

Прямое фторирование полимерных изделий — от фундаментальных исследований к практическому использованию

А.П. Харитонов, Б.А. Логинов

*АЛЕКСАНДР ПАВЛОВИЧ ХАРИТОНОВ — доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник филиала Института энергетических проблем химической физики РАН. Область научных интересов: прямое фторирование полимеров, свойства модифицированных полимеров, полимерные композиты.
E-mail khariton@biner.ac.ru*

*БОРИС АНАТОЛЬЕВИЧ ЛОГИНОВ — специалист по НИР и новой технике ООО «ДЕВЯТЫЙ элемент». Область научных интересов: прямое фторирование полимеров, барьерные свойства, химическая стойкость полимеров, полимерные композиты.
E-mail login42@mail.ru*

142432 Черногоровка, Московская область, просп. Семёнова, д. 1/10, филиал Института энергетических проблем химической физики РАН.

129626 Москва, ул. Староалексеевская, д. 7, ООО «ДЕВЯТЫЙ элемент».

Введение

Свойства полимерных изделий, такие, как адгезионная способность, окрашиваемость, барьерные свойства, химическая стойкость, разделительные свойства полимерных мембран, определяются поверхностным слоем толщиной от ~10 нм до нескольких микрометров. Поэтому экономически выгодно производить изделия из недорогого доступного полимера, а затем модифицировать только его поверхностный слой. В качестве такого способа поверхностного модифицирования весьма эффективным может быть метод прямого фторирования [1—6].

Под термином «прямое фторирование полимеров» обычно понимается процесс гетерогенного взаимодействия газообразного молекулярного фтора или его газовых смесей (с N_2 , He, Ar, O_2 и др.) с поверхностью полимера. Прямое фторирование полимеров обладает рядом важных с точки зрения практического его приложения особенностей. Процесс протекает спонтанно при комнатной температуре с приемлемой скоростью и не требует ни нагрева, ни дополнительного инициирования в виде УФ-света или γ -излучения, ни катализаторов. Этот процесс составляет основу «сухой» технологии поверхностного модифицирования полимеров. Экологическую безопасность технологии обеспечивают существующие надежные и хорошо отработанные методы нейтрализации оставшегося количества F_2 и продукта реакции HF. Применение прямого фторирования позволяет улучшить ряд эксплуатационных характеристик полимерных изделий, в частности, их барьерные свойства, газоразделительные свойства, адгезионную спо-

собность и др. [1—8]. При этом модифицируется только тонкий поверхностный слой изделия толщиной от ~0,01 до 10 мкм, а объемные свойства изделия не изменяются.

Начиная с 80-х годов прошлого века, процесс прямого фторирования широко применяется в промышленном масштабе для улучшения барьерных свойств полимерных топливных автомобильных баков, однако о фундаментальных особенностях процесса имеются лишь отрывочные и неполные данные. Возрастающие требования к качеству полимерных изделий привели к необходимости улучшения технологии прямого фторирования [3—8]. Поэтому в России в течение последних 20 лет были иницированы фундаментальные исследования процесса прямого фторирования полимеров, позволившие усовершенствовать технологию этого процесса на лабораторном уровне и сформулировать рекомендации по практическому применению.

В первой части данной статьи изложены основные результаты фундаментальных исследований процесса прямого фторирования, а во второй части продемонстрированы достижения по улучшению коммерческих свойств полимерных изделий, полученные путем поверхностного фторирования.

Фундаментальные характеристики процесса прямого фторирования полимеров

Фторированию подвергались следующие полимеры: полиэтилен низкой плотности (два типа), полиэтилен высокой плотности (шесть типов), поливинилфторид, поливинилиденфторид, полистирол, полиметилметакрилат, полифениленоксид (два типа), полиимид (Matrimid® 5218), полипропилен, блоксополимер сульфона и бута-

диена (Серагель®), поликарбонатсилоксан (Карбосил®), поливинилтриметилсилан, полисульфон (Udel 3500), поли-4-метилпентен-1, эпоксидная смола (компоненты: ЭН6, ДДС и Э05М), поливиниловый спирт. Фторирующим агентом служил фтор с содержанием примесей менее 0,1% (в основном кислород). Применялись стандартные методы исследования поверхностей: ИК-фурье-спектроскопия, спектроскопия в видимой и ближней УФ областях спектра, рефрактометрия, электронная микроскопия, газохроматографическое измерение транспортных свойств полимерных мембран, измерение поверхностной энергии полимеров и измерение проницаемости бензина через полимерные пленки [5]. Для измерения кинетики роста толщины фторированного слоя *in situ* (процесс фторирования не прерывается для проведения единичного измерения) была разработана оригинальная неразрушающая интерференционная методика [5, 9, 10], позволяющая регистрировать толщины фторированного слоя δ_F от ~0,1 мкм и вплоть до нескольких десятков микрометров. Измерение плотности фторированных полимерных слоев малой толщины (от 0,5 до 10 мкм) проводили также по разработанной оригинальной неразрушающей методике [5, 11].

При фторировании полимеров происходит разрыв связей С–Н и раскрытие двойных (сопряженных) С=C связей с присоединением по ним фтора, разрыв значительной части связей С–N и С–Si (при наличии таковых в полимере) с последующим присоединением атома фтора к углероду. За исключением полиэтилена низкой и высокой плотности и поливинилфторида в полимерных слоях толщиной более нескольких микрометров степень фторирования близка к единице. При наличии кислорода во фторирующей смеси образуется контролируемое количество С=О-содержащих групп, в том числе –СОF, трансформирующихся при контакте с атмосферной влагой в –СООН [1, 3, 4–7, 11, 14–17]. Показано, что концентрация С=О-содержащих групп во фторированном слое постоянна по толщине слоя и увеличивается с ростом концентрации кислорода во фторирующей смеси. Для ряда полимеров величина $N_{C=O}$, определяемая как отношение общего количества С=О-содержащих групп к общему количеству мономерных звеньев внутри фторированного слоя, может достигать значений ~1 [5, 17].

Спектры пропускания в видимой спектральной области всех исследованных фторированных полимерных пленок имеют четко выраженные интерференционные особенности, которые наблюдаются как для односторонне фторированных пленок, так и для фторированных с двух сторон. Подобная картина может иметь место в том случае, если: а) фторированный слой и область немодифицированного полимера разделены узкой переходной зоной толщиной $\ll 0,1$ мкм; б) $n_F < n_V$, где n_F и n_V — показатели преломления фторированного и исходного полимера (что имеет место в действительности); в) поверхность исходной полимерной пленки достаточно плоская с размерами неоднородностей $\ll 0,1$

мкм, а неоднородность толщины фторированного слоя на протяжении всей поверхности пленки не превышает ~0,1 мкм.

Принимая во внимание интерференционный характер спектров пропускания фторированных полимерных пленок и корневую зависимость толщины фторированного слоя δ_F от продолжительности фторирования t ($\delta_F \sim t^{0,5}$, см. ниже), можно сделать вывод о том, что поверхность фторированный слой и область исходного полимера разделены узкой переходной зоной толщиной $\ll 0,1$ мкм. Основные химические превращения происходят главным образом внутри этой переходной зоны, а лимитирующая стадия процесса фторирования — проникновение фтора через фторированный слой к немодифицированной области полимера. Подтверждением существования узкой границы между фторированным слоем и областью исходного полимера может служить также тот факт, что на электронно-микроскопических снимках срезов фторированных не на всю толщину пленок поливинилтриметилсилана и Серагеля® [4, 5, 18] можно различить слои фторированного и немодифицированного полимеров.

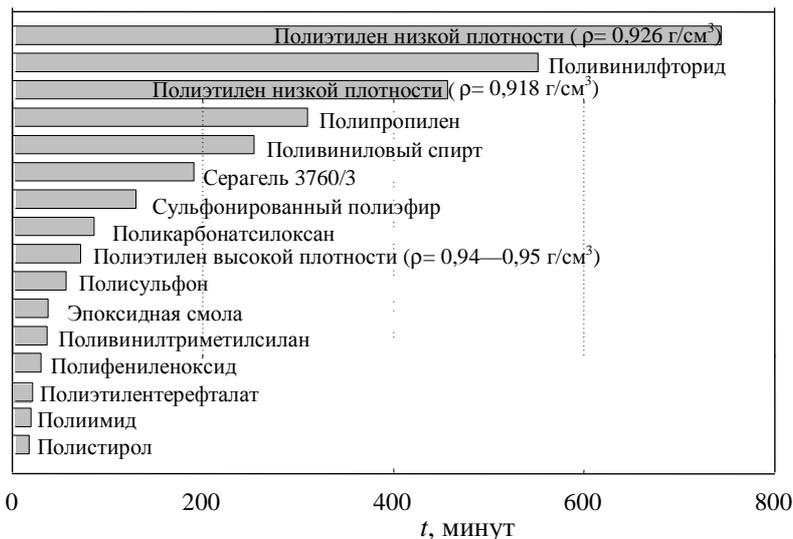
Для исследования *in situ* кинетики роста толщины фторированного слоя был использован упомянутый выше интерференционный метод [4, 5, 9, 10]. С целью удаления фтористого водорода (продукта реакции) из газовой фазы (HF ингибирует процесс фторирования) во всех экспериментах (если специально не оговорено) в реакционную зону вводили прессованную таблетку фторида натрия: $NaF + HF = NaHF_2$ (тв.). Для всех исследованных полимеров (за исключением композиционных мембран на основе поликарбонатсилоксана [19]) и всех использованных для фторирования смесей наблюдалась корневая зависимость толщины фторированного слоя δ_F от времени обработки t :

$$\delta_F = A \cdot t^{0,5} + \text{const} = B \cdot (p_F)^k \cdot t^{0,5} + \text{const} \quad (1)$$

где величина A зависит от парциальных давлений F_2 , O_2 , He , N_2 и HF (p_F , p_O , p_{He} , p_N , и p_{HF}) и температуры проведения процесса. Величиной постоянного члена (const) можно пренебречь для большинства полимеров, за исключением полиэтилена низкой и высокой плотности и поливинилфторида. Значения величин B и k для различных полимеров приведены в [4–6].

Как видно из рисунка, демонстрирующего продолжительность формирования фторированного слоя толщиной 1 мкм при давлении фтора 0,1 бар при комнатной температуре, в зависимости от природы полимера это время варьируется в пределах от 20 мин до 12 ч.

Показано, что наличие гелия, азота, аргона и диоксида углерода в обычно применяемой в промышленности фторирующей смеси слабо влияет на скорость фторирования при неизменном парциальном давлении фтора вплоть до смесей с содержанием фтора 2% (об.). Для некоторых полимеров зависимость δ_F от p_F близка к корневой (см. формулу 1), соответствующей идеально-



Время, необходимое для формирования фторированного слоя толщиной 1 мкм на различных полимерах при давлении фтора 0,1 бар при комнатной температуре

му случаю, когда газопроницаемость модифицированного полимера не зависит от толщины фторированного слоя [5]. Однако в большинстве случаев наблюдаются отклонения зависимости δ_F — p_F от корневой, что может свидетельствовать о протекании во фторированном слое полимера реакций «догорания», т.е. сначала происходит процесс превращения основной массы полимерного слоя в не полностью фторированный полимер, а затем протекают более медленные процессы, как фторирования, так и с участием долгоживущих радикалов.

Кислород оказывает ингибирующее влияние на скорость формирования фторированного слоя. Степень ингибирования зависит от природы полимера [3—6]. Фтористый водород также замедляет скорость фторирования. Так, например, при фторировании полиэтилентерефталата добавление всего лишь 3% (об.) фтористого водорода ко фтору приводит к уменьшению коэффициента A (см. формулу 1) в 1,4 раза [4, 5].

Скорость роста толщины фторированного слоя возрастает с повышением температуры. Если зависимость величины A от температуры представить в виде зависимости $A \sim A_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$, то энергия активации E_a составит 13,4 кДж/моль для полиэтилена низкой плотности (0,918 г/см³), 28,1 и 34,2 кДж/моль для полиэтилена высокой плотности (0,945 и 0,949 г/см³) [5, 6].

Средняя плотность фторированного слоя поливинилтриметилсилана, полистирола, полиэтилентерефталата, полифениленоксида не зависит от его толщины в интервале 0,5—10 мкм и существенно превышает плотность исходного полимера (см. таблицу). Плотность фторированного слоя полиимида зависит от его толщины и возрастает до ~1,9 г/см³ при увеличении δ_F до 5—8 мкм [5, 16]. Для сравнения: плотность политетрафторэтилена составляет 2,12—2,28 г/см³ [20].

Во фторированных при комнатной температуре и выше полиэтилене, полистироле, полифениленоксиде,

поливинилтриметилсилане обнаружены долгоживущие пероксидные RO_2^{\cdot} и фторсодержащие радикалы, концентрация которых уменьшается в два раза за несколько часов в зависимости от природы полимера [4—6, 16, 17, 21]. Пероксидные радикалы образуются за счет кислорода во фторизирующей смеси, адсорбированного полимером и стенками реактора, и воды. При фторировании полиэтилена низкой плотности и полистирола радикалы начинают образовываться уже при температуре 77 К, однако в случае полиэтилена низкой плотности их количество через несколько минут выходит на стационарный уровень, что, очевидно, связано с наличием активационного барьера в реакциях продолжения цепи [5, 22].

Кинетика гибели радикалов во фторированных полимерах исследовалась при комнатной температуре, а для различных типов полиэтилена низкой плотности также при температуре 55—65 °С. Для процесса фторирования исследованных полимеров на период первых 5—10 ч его протекания при температуре 295±2 К скорость гибели радикалов может быть аппроксимирована зависимостью

$$[R]/[R_0]=1/(1+\alpha t) \quad (2)$$

где $[R]$ и $[R_0]$ — концентрация радикалов в момент времени t и в начальный момент времени, соответственно; α — расчетный коэффициент.

В предположении механизма бимолекулярной реакции гибели радикалов $R^{\cdot} + R^{\cdot} \rightarrow R_2$ скорость гибели радикалов будет иметь выражение

$$[R]/[R_0]=(1+2k_2[R_0]t)^{-1} \quad (3)$$

где k_2 — константа скорости процесса. Значения k_2 для различных полимеров приведены в [5].

На основе вышеприведенных данных можно сделать вывод о том, что процесс фторирования полиэтилена

Таблица

Плотность (ρ_V и ρ_F) и показатель преломления (n_V^D и n_F^D) исходных и фторированных полимеров

Полимер	ρ_V , г/см ³	ρ_F , г/см ³	n_V^D	n_F^D
Полиэтилентерефталат	1,46	1,75		
Полистирол	1,05	2,05	1,59	1,366
Поливинилтриметилсилан	0,85	1,73	1,4915	1,376
Полифениленоксид мол. масса 34000	1,07	1,72		1,3730
мол. масса 244000				1,3808
Полиимид			1,614	1,41

низкой и высокой плотности, полиимида, полифениленоксида и поливинилтриметилсилана протекает по радикально-цепному механизму. Обычно в качестве реакции инициирования предлагается диссоциация молекулярного фтора $F_2 \rightarrow F^{\cdot} + F^{\cdot}$ [1—3], однако эта реакция эндотермична (163,4 кДж/моль при 298 К) [1]. Вместе с тем есть ряд экзотермических реакций с участием фтора, которые вполне могут быть ответственными за процесс инициирования фторирования полимеров. Среди них можно выделить экзотермические реакции между молекулярным фтором и мономерными звеньями полимера, например со звеньями $-CH_2-$ в случае полиэтилена, и реакции между молекулярным фтором и двойными (сопряженными) $C=C$ связями, присутствующими, например, в бензольных кольцах в полистироле и полифениленоксиде, либо входящими в молекулы технологических примесей. Поэтому реакция термической диссоциации фтора едва ли является основной реакцией, ответственной за иницирование цепного процесса прямого фторирования полимеров.

По отношению к образующимся во фторированном слое долгоживущим радикалам можно провести прививочную полимеризацию мономеров, содержащих двойные связи. Таким образом, возможно дополнительное модифицирование поверхности полимера, причем в этом случае свойства поверхности будут определяться уже не свойствами фторированного слоя, а свойствами привитого полимера [6].

Практические приложения метода прямого фторирования полимеров

Улучшение барьерных свойств

Прямое фторирование используется в промышленном масштабе для улучшения барьерных свойств полимерных изделий, в частности, автомобильных топливных баков, изготовленных из полиэтилена высокой плотности, и бутылей для хранения летучих и токсичных жидкостей. Благодаря защитному поверхностному слою загрязнение окружающей среды вследствие диффузии бензина и других видов топлива через стенки полимерных топливных баков снижается в десятки раз [2—6]. При фторировании существенно уменьшаются коэффициенты диффузии и проницаемости многоатомных неполярных молекул, однако непереносимое наличие примеси кислорода во фторированной смеси и растворенного в полимере кислорода приводит к образованию полярных групп типа $-COF$ и $-COOH$ на поверхности полимерных изделий. Кроме того, во фторированном слое генерируются долгоживущие пероксидные радикалы, которые участвуют в реакциях, вызывающих разрыв полимерных цепей и образование полярных групп. Все эти факторы приводят к ухудшению барьерных свойств полимерных емкостей в случае использования смесей бензина со спиртом (спирты вводят в бензин для повышения степени сгорания топлива). Следовательно, необходимо найти способ нейтрализации радикалов, участ-

ствующих в процессах, протекающих по окончании фторирования.

Способ обработки фторированных топливных баков должен удовлетворять следующим требованиям: рабочая температура 55—65 °С (такая температура имеет место в конце фторирования поверхности баков); время, необходимое для уничтожения радикалов, не должно превышать 15—20 мин; технология должна быть «сухой». Для такой обработки пригоден триэтиламин. Обработка фторированного полиэтилена высокой плотности парами триэтиламина приводит к увеличению скорости гибели радикалов: уже через 15—20 мин содержание радикалов снижается на порядок, в то время как в отсутствие триэтиламина — всего лишь в ~2 раза за тот же промежуток времени. Еще более эффективным антиоксидантом оказался монооксид азота NO : даже при комнатной температуре обработка фторированного полиэтилена высокой плотности монооксидом азота при давлении 0,1 бар в течение 10 мин приводит к полному исчезновению пероксидных радикалов. Экспериментально показано, что подбором оптимальных параметров процесса обработки можно полностью устранить негативное влияние спирта в бензине на барьерные свойства полиэтилена, т.е. проницаемость обработанных триэтиламином либо монооксидом азота свежесфторированных полиэтиленовых пленок не зависит от наличия спирта в бензине. Более того, преимуществом улучшенной методики фторирования является то, что в отличие от стандартной методики фторирования нет необходимости тщательно удалять следы кислорода и влаги из реактора для фторирования. По результатам проведенных исследований была зарегистрирована заявка на европейский патент [21].

Улучшение газоразделительных свойств полимерных мембран

Как известно, полимерные мембраны широко применяются для разделения газовых смесей. Идеальной в практическом смысле будет такая полимерная мембрана, которая обладает одновременно высокой производительностью (проницаемостью) по одному из компонентов и высокой селективностью разделения газов. Однако реальные полимерные мембраны с высокой селективностью имеют невысокую производительность, и, наоборот, полимерные мембраны с высокой производительностью обладают недостаточной селективностью.

Один из возможных выходов из этой ситуации — фторирование газоразделительных мембран с высокой производительностью и недостаточно высокой селективностью. Прямое фторирование полимерных мембран приводит к более существенному уменьшению проницаемости молекул большого размера (CH_4 , C_2H_4 и т.д.) по сравнению с молекулами малого размера (H_2 , He) и, соответственно, к увеличению селективности газоразделения при незначительном снижении производительности мембраны по H_2 или He .

В качестве объектов исследования в данной работе были выбраны коммерчески доступные полимеры: полиимид Матримид® 5218 и поливинилтриметилсилан. Исследовались плоские пленки из поливинилтриметилсилана и полуволоконные полиимидные модули [4, 5, 24, 25]. Установлено, что фторирование газоразделительных модулей на основе полых полиимидных волокон обеспечивает существенное возрастание селективности разделения смесей CO_2/CH_4 и He/CH_4 — до 7 и до 47 раз, соответственно. При этом наряду с весьма существенным ростом селективности разделения смесей He/CH_4 и He/N_2 практически не снижается производительность мембран по гелию. Вследствие этого прямое фторирование поливинилтриметилсилана и полиимида дает возможность «перескочить» так называемую границу Робесона, определяющую максимальное соотношение проницаемости (производительности) и селективности для большинства исследованных гомополимеров, включая и полиимиды.

Как и в случае полиимидных модулей, в результате фторирования плоских мембран из поливинилтриметилсилана существенно увеличивается селективность разделения смесей He/CH_4 (до 138 раз), CO_2/CH_4 и He/N_2 (в 19 раз) при незначительном (менее чем в два раза) снижении проницаемости по He.

В нефтехимической, химической и энергетической отраслях промышленности обработанные фтором полимерные мембраны могут быть использованы для очистки природного газа от примесей CO_2 , что удешевляет процесс очистки, для коррекции соотношения H_2/CO в синтез-газе, выделения H_2 и He из природного газа, выделения H_2 из отходящих газов нефтехимических предприятий и при синтезе этилена, для очистки H_2 от CO (при использовании водорода в топливных ячейках), для разделения компонентов биогаза. Внедрение фторированных полимерных мембран в металлургическую промышленность позволит удешевить процесс выделения неона из отходящих газов.

Улучшение адгезионных свойств и окрашиваемости. Упрочнение полимерных композиционных материалов

При действии смесей фтора с кислородом на поверхность полимера (если давление фтора и продолжительность обработки не превышают определенного уровня) образуются как полярные группы типа $-\text{CHF}-$, так и высокополярные группы $-\text{FC}(=\text{O})$, которые при контакте с атмосферной влагой быстро превращаются в еще более полярные группы $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$. Вследствие этого значительно увеличивается поверхностная энергия (в случае полиэтилена свыше 72 мДж/м^2) [7, 8] и, соответственно, значительно возрастает адгезионная способность полимера, а также восприимчивость к красителям. Отметим, что фторирование полимерных пленок для улучшения их восприимчивости к красителям осуществляют в промышленном масштабе компании

«Alkor GmbH Kunststoffe» (Германия), «Fluoro Pack (Pty) Ltd» (Южно-Африканская Республика) и ООО «Интерфтор» (Россия).

Метод прямого фторирования кевларовых волокон был использован для повышения термостабильности и упрочнения композиционных материалов на основе сополимера этилен-пропилен с добавлением 1,6% волокна из кевлара (*n*-фенилентерефталамид, Kevlar®) диаметром 10 мкм: термостабильность композита увеличивается на $36 \text{ }^\circ\text{C}$, одновременно возрастают на 22% прочность на разрыв и на 89% модуль растяжения [33].

Улучшение химической стойкости полимерных трубопроводов

При определенных условиях фторирования на поверхности полимерного изделия образуется слой фторполимера, аналогичного по свойствам политетрафторэтилену, а именно этот слой обладает повышенными барьерными свойствами и химической стойкостью к агрессивным жидкостям, таким, как кислоты, щелочи и растворители. Кроме того, обеспечивается повышенная гидрофобность поверхности, что может быть очень важно для производственных процессов.

В филиале Института энергетических проблем химической физики РАН совместно с ООО «ДЕВЯТЫЙ элемент» был разработан способ придания повышенной химической стойкости полимерным трубопроводам. По этому способу можно модифицировать как отдельные элементы трубопровода, так и весь трубопровод в целом. Технология не требует больших затрат и будет доведена до создания мобильной установки, которая позволит проводить обработку трубопроводов в полевых условиях. В результате такой обработки существенно увеличивается срок их службы, уменьшается налипание загрязнений на стенки трубопровода. В том случае, где это позволяют температурные режимы, можно заменить дорогостоящие фторопластовые трубопроводы на более дешевые полиэтиленовые, полипропиленовые, полистирольные и другие с фторированием их внутренней поверхности уже после монтажа трубопровода.

Заключение

Суммируем основные результаты исследований метода прямого фторирования полимеров и вытекающие из них перспективы практического использования этого метода.

Процесс прямого фторирования поверхности полимеров является диффузионно-контролируемым. Скорость роста толщины фторированного слоя лимитируется скоростью проникновения фтора через этот слой к слоям исходного полимера. Толщина фторированного слоя зависит от парциального давления фтора, продолжительности обработки, природы полимера и от состава фторирующей смеси. Наличие He, N_2 и Ag во фторирующей смеси слабо влияет на скорость фторирования; O_2 и HF ингибируют процесс. Скорость фторирования увеличивается с повышением температуры.

Фторирование приводит к возрастанию плотности и уменьшению показателя преломления фторированного слоя по сравнению с исходным полимером. В результате прямого фторирования полимерных мембран значительно улучшаются их газоразделительные свойства.

Метод прямого фторирования полимерных изделий может быть использован для улучшения барьерных свойств, усиления адгезии и восприимчивости к красителям, упрочнения полимерных композиционных материалов, повышения химической стойкости.

* * *

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке International Science Foundation (грант NJG000, 1994-1995 г.г.), INTAS (грант 96-1277, 1997—1999 г.г.), NWO (грант 047.007.006, 1999—2001 г.г.), компании «Air Products Plc» (UK) (1999—2005 г.г.), РФФИ (грант 06-03-96931-р_офи, 2007—2008), Программы Президиума РАН «Поддержка инноваций и разработок» (проект 29-026, 2008—2009 г.г.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Lagow R.J., Margrave J.L. Progr. in Inorg. Chem., 1979, v. 26, p. 162—210.
2. Anand M., Hobbs J.P., Brass I.J. Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications. Eds R.E. Banks, B.E. Smart, J.C. Tatlow. N.Y.: Plenum Press, 1994, p.469—481.
3. Tressaud A., Durand E., Labrue're C., Kharitonov A.P., Kharitonova L.N. J. Fluor. Chem., 2007, v. 128, p. 378—391.
4. Kharitonov A.P., Taege R., Ferrier G., Teplyakov V.V., Syrsova D.A., Koops G.H. Ibid., 2005, v. 126, p. 251—263.
5. Харитонов А.П. Дисс.... докт. физ.-мат. наук. Черноголовка, 2005, 278 с.
6. Kharitonov A.P., Kharitonova L.N., Taege R., Ferrier G., Durand E., Tressaud A. Actualite Chimique, 2006, № 301-302, p. 130—134.
7. Taege R., Ferrier G. Eur. Coatings J., 2006, № 5-6, p. 36—40.
8. Hruska Z. Int. Conf. «Fluorine in Coatings-IV», Brussels, Belgium, 5-7 March 2001. Conf. papers, Pap. 34, 5 p.
9. Харитонов А.П., Москвин Ю.Л., Колпаков Г.А. Высокомолек. соед., 1985, т. 27А, с. 658—661.
10. Харитонов А.П., Москвин Ю.Л., Харитонова Л.Н., Котенко А.А., Тульский М.Н. Там же, 1995, т. 37А, с. 1080—1083.
11. Kharitonov A.P., Moskvin Yu.L., Teplyakov V.V., Le Roux J.D. J. Fluor. Chem., 1999, v. 93, p. 129—137.
12. Krimm S. Fortschr. Hochpolym.-Forsch., 1960, Bd. 2, S. 51—172.
13. Socrates G. Infrared Characteristic Group Frequences. 2nd ed. Chichester, N.Y., Brisbane, Toronto: John Wiley & Sons, 1994.
14. Харитонов А.П., Москвин Ю.Л. Хим. физика, 1994, т. 13, с. 44—52.
15. Kharitonov A.P., Moskvin Yu.L. J. Fluor. Chem., 1998, v. 91, p. 87—93.
16. Kharitonov A.P., Moskvin Yu.L., Syrsova D.A., Starov V.M., Teplyakov V.V. J. Appl. Polym. Sci., 2004, v. 92, p. 6—17.
17. Kharitonov A.P., Taege R., Ferrier G., Piven N.P. Surface Coat. Int., 2005, v. 88, pt B3, p. 201—212.
18. Котенко А.А. Дисс...канд. хим. наук. Москва, 1995.
19. Kharitonov A.P., Moskvin Yu.L., Kharitonova L.N., Kotenko A.A., Tulskaa M.N. Mendeleev Commun., 1994, № 3, p. 91—92.
20. Лунатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Физико-химические свойства высокомолекулярных соединений. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова Думка, 1971, с. 289—294.
21. Taege R., Ferrier G., Kharitonov A.P. Eur. Patent Appl. EP1609815 A1. Publ. Dec. 28, 2005.
22. Кузина С.И., Харитонов А.П., Москвин Ю.Л., Михайлов А.И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1995, № 76, с. 1714—1718.
23. Hobbs J.P., Henderson P.B., Pascolini M.R. J. Fluor. Chem., 2000, v. 104, p. 87—95.
24. Сырцова Д.А. Дисс....канд. хим. наук. Москва, 2001.
25. Kharitonov A.P., Teplyakov V.V., Syrsova D.A., Koops G.-H., Kemperman A.J.B. Int. symp. on application of nanotechnologies for separation and recovery of volatile organic compounds from waste air streams. Istanbul, Turkey, 30 May-1 June, 2005. Proc., p. 155—162.
26. Langsa M., Anand M., Karwacki E. J. Gas Separ. Purif., 1988, v. 2, 162—170.
27. Патент США № 4657564, 14.04.1987.
28. Bos A. High pressure CO₂/CH₄ separation with glassy polymer membranes. PhD., Enschede, The Netherlands: FEBODRUK B.V., 1996, p 9.
29. Sridhar S., Smitha B., Ramakrishna M., Aminabhavi Tejraj M. J. Membrane Sci., 2006, v. 280, p. 202—209.
30. Tremblay P., Savard M.M., Vermette J., Paquin R'eal. Ibid., 2006, v. 282, p. 245—256.
31. Патент США № 4828585, Publ. 09.05.1989.
32. Патент США № 5112941, Publ. 12.05.1992.
33. Mukherjee M., Das C.K., Kharitonov A.P. Polym. Compos., 2006, v. 27, p. 205—212.