

Н. Н. Логинова, Н. К. Подлесская, Л. Г. Кочкина,
Ю. А. Смирнова, Ю. Н. Чиркова

ОСОБЕННОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ОЛЕФИНОВ

Ключевые слова: фторполимеры, сополимеризация фторолефинов.

В работе обобщены особенности сополимеризации фторсодержащих олефинов. Исследована зависимость состава смеси мономеров в процессе эмульсионной полимеризации при различных степенях превращения. Определены условия сополимеризации тетрафторэтилена и гексафторпропилена необходимые для получения сополимера постоянного состава.

Keywords: fluoropolymers, copolymerization of fluorinated olefins.

This paper summarizes the features of the copolymerization of fluorinated olefins. The dependence of the composition of the mixture of monomers in the emulsion polymerization at different degrees of conversion. The conditions for the copolymerization of tetrafluoroethylene and hexafluoropropylene copolymer required to obtain permanent membership.

Введение

Проблема увеличения долговечности резиновых изделий непосредственно связана с повышением сопротивления резни различным видам старения [1-3]. Фторсодержащие пластики и эластомеры представляют класс полимерных материалов, не имеющих природных аналогов и обладающих уникальными свойствами: высокой химической стойкостью, прекрасной гидрофобностью, широким температурным диапазоном эксплуатации, низким коэффициентом трения, биосовместимостью, климатической стойкостью и стойкостью к старению и др.

Основная часть промышленных фторполимеров (ФП) представляет собой сополимеры (СП) на основе тетрафторэтилена (ТФЭ), винилиденфторида, гексафторпропилена (ГФП), перфторалкил виниловых эфиров и др. Их свойства зависят прежде всего от соотношения сомономеров, которое, как известно, определяется их относительной активностью при сополимеризации.

Основной целью настоящего исследования является изучение активности фторолефинов в условиях гетерофазной полимеризации до глубоких конверсий.

Объекты и методы исследования

Объектами служили СП ТФЭ с ГФП и СП ТФЭ с этиленом (Э). Методика эксперимента заключалась в проведении полимеризации по способу [4] при различном соотношении указанных мономеров. Состав газовых смесей мономеров определяли методом ГЖХ [5], состав сополимера методом ИК-спектроскопии. Графическое определение констант сополимеризации уравнения Майо-Льюиса проведено по методу Файнманна-Росса [6].

Результаты и их обсуждение

Зависимость состава сополимера ТФЭ с ГФП для газофазной и суспензионной полимеризации описана в работе [7]. Для каждого процесса были получены различные величины констант сополимеризации в уравнении сополимеризации Майо-Льюиса. Полученные данные указывают на эффективный характер констант и необходимость их определения для процессов, протекающих при других условиях.

В настоящее время разработаны методы получения сополимера ТФЭ с ГФП эмульсионной полимеризацией [4, 8, 9], с помощью которых получают сополимер, отличающийся высокой термостойкостью и ударной прочностью.

Реакция роста цепи в большинстве случаев считается [10] менее подверженной диффузионному контролю по сравнению с реакцией обрыва цепи. Это позволяет применять константы сополимеризации фторолефинов (рассчитанные по известному уравнению Майо-Льюиса) для получения в среде трифтортрихлорэтана (ФХЭ) сополимеров постоянного, заданного состава до высокого содержания их в реакционной массе. На примере сополимеризации ТФЭ с ГФП в среде ФХЭ или ГФП видно (рис. 1, кривая 1), что соотношение звеньев мономеров в сополимере, рассчитанное по константам сополимеризации, остается постоянным до содержания сополимера > 300 г/л. Сополимеризация в воде протекает иначе.

Как видно из рис. 1, использование рассчитанных по уравнению состава сополимера констант сополимеризации не обеспечивает постоянство состава смеси мономеров в ходе процесса, что приводит к изменению состава СП.

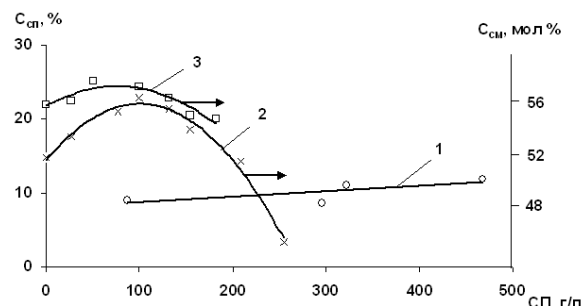


Рис. 1 - Зависимость содержания ГФП в СП ($C_{сп}$) и в реакционной смеси ($C_{см}$) при сополимеризации ТФЭ с ГФП в массе мономеров (1) и в эмульсии (2, 3) от степени превращения: 1 – подпитка смесью, содержащей 10 мол % ГФП; 2 – 12 мол % ГФП; 3 – 14 мол % ГФП

При сополимеризации фторолефинов в воде реакционная масса представляет собой сложную гетерогенную систему, состоящую из мономеров,

растворенных в воде и находящихся в газовой фазе, а также из твердых полимерных растущих частиц. Для выяснения причин в качестве модельной системы была исследована сополимеризация ТФЭ с этиленом в воде в присутствии эмульгатора. Изучали зависимость состава сополимера от состава исходных смесей мономеров в различных фазах реакционной массы при сополимеризации до степени превращения, равной 5-7% [11].

Константы сополимеризации (относительные активности ТФЭ и Э при сополимеризации), рассчитанные с использованием соотношения сомономеров в газовой фазе (гф) и растворенных в воде (рв), равны соответственно: $r_{\text{Э}}^{\text{гф}} = 0,26 \pm 0,08$; $r_{\text{ТФЭ}}^{\text{гф}} = 0,05 \pm 0,04$; $r_{\text{Э}}^{\text{рв}} = 0,03 \pm 0,04$; $r_{\text{ТФЭ}}^{\text{рв}} = 0,32 \pm 0,09$. Это свидетельствует о регулярном чередовании мономерных звеньев в макромолекуле. Для расчета степени нарушения чередования мономерных звеньев с вероятным образованием блоков одноименных звеньев использовали уравнения:

$$f_{\text{ЭЭ}} = \frac{r_{\text{Э}} \left[\frac{M_{\text{Э}}}{M_{\text{ТФЭ}}} \right]}{r_{\text{Э}} \left(\left[\frac{M_{\text{Э}}}{M_{\text{ТФЭ}}} \right]^2 + 2 \left[\frac{M_{\text{Э}}}{M_{\text{ТФЭ}}} \right] + r_{\text{ТФЭ}}}$$

$$f_{\text{ТТ}} = \frac{r_{\text{ТФЭ}} \left[\frac{M_{\text{ТФЭ}}}{M_{\text{Э}}} \right]}{r_{\text{Э}} \left(\left[\frac{M_{\text{Э}}}{M_{\text{ТФЭ}}} \right]^2 + 2 \left[\frac{M_{\text{Э}}}{M_{\text{ТФЭ}}} \right] + r_{\text{ТФЭ}}}$$

где $f_{\text{ЭЭ}}$, $f_{\text{ТТ}}$ — вероятность образования блоков этилена и ТФЭ соответственно.

Установлено, что вероятность образования блоков зависит от соотношения мономеров в исходной смеси (рис. 2).

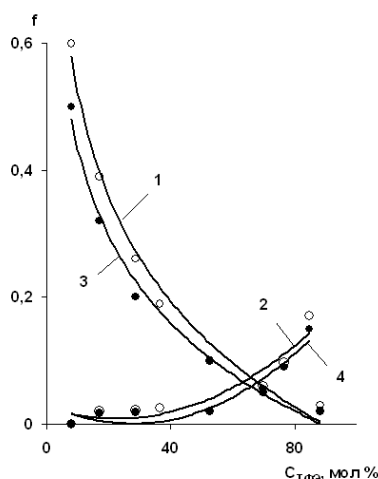


Рис. 2 - Зависимость вероятности образования «блоков» этилена (1, 3) и ТФЭ (2, 4) в сополимере ТФЭ с этиленом от содержания ТФЭ в газовой фазе (1, 2) и в водном растворе (3, 4)

Наименьшая вероятность образования блоков этилена и ТФЭ соответствует содержанию ТФЭ в исходной смеси, равной 65-75 мол.%, что подтверждается экспериментальными результатами,

полученными с помощью ИК-спектроскопии при анализе количества блоков в синтезированных образцах. Путем сопоставления данных расчета вероятности образования блоков ТФЭ и этилена в сополимере в зависимости от соотношения мономеров в исходной смеси с экспериментальными данными было установлено, что действующие концентрации ТФЭ и этилена, обеспечивающие рост цепи сополимера, соответствуют соотношению мономеров в газовой фазе. Следовательно, реакция роста цепи при сополимеризации ТФЭ и этилена в описанных условиях происходит в основном с участием мономеров из газовой фазы.

Непосредственному взаимодействию мономера с макрорадикалом предшествует, по-видимому, процесс сорбции газообразных мономеров растущими полимерными частицами. Присутствующий в системе эмульгатор стабилизирует частицы, обеспечивая образование высокоразвитой поверхности контакта со смесью мономеров.

Можно предположить, что при сополимеризации в водной среде других фторолефинов, менее отличающихся друг от друга по химическому составу и строению, чем ТФЭ и этилен, и, следовательно, имеющих большее подобие физических свойств, реакция роста цепи также будет происходить в основном через сорбцию мономеров из газовой фазы. При изменении содержания твердого полимера в системе параметры процесса сорбции будут изменяться, что может быть одной из причин наблюдаемого нарушения соотношения сомономеров в ходе процесса сополимеризации при увеличении содержания СП. Подобное явление наблюдалось при изучении эмульсионной сополимеризации ТФЭ с ГФП.

Исследовалась зависимость состава смеси мономеров в процессе эмульсионной полимеризации при различных степенях превращения. Результаты экспериментов, проведенных с малой конверсией реагирующих мономеров, представлены на (рис. 3, кривая 1).

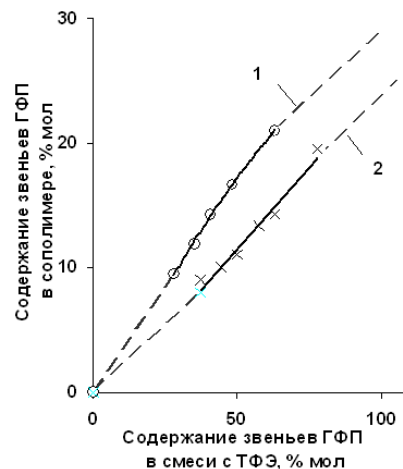


Рис. 3 - Зависимость состава сополимера ТФЭ с ГФП от реакционной смеси мономеров: 1 - полимеризация с малой конверсией, 2 - полимеризация с подпиткой мономерами

Константа сополимеризации $\Gamma_{\text{ТФЭ}}$ (относительная активность ТФЭ при полимеризации с ГФП) равна 5,65, а константа $\Gamma_{\text{ГФП}}$, как и следовало ожидать, равна 0, поскольку известно, что ГФП не гомополимеризуется.

Для увеличения выхода сополимера при полимеризации широко используется компенсационный метод, заключающийся в периодической подаче (подпитке) в реакционный сосуд смеси мономеров взамен прореагировавших. Для получения полимера постоянного состава подаваемая смесь должна соответствовать по составу образующемуся сополимеру, т.к. эта смесь восполняет расход сомономеров при сополимеризации, обеспечивая постоянство состава смеси мономеров в системе на протяжении всего процесса.

Составы исходной и подпиточной смеси рассчитывают с использованием уравнения Майо-Льюиса, поскольку при этом формально соблюдаются условия его применимости.

Однако при проведении эмульсионной полимеризации ТФЭ с ГФП по такому способу с использованием указанных выше $\Gamma_{\text{ТФЭ}}$ и $\Gamma_{\text{ГФП}}$ оказалось, что соотношение мономеров в процессе сополимеризации изменяется с увеличением времени сополимеризации и, соответственно, с увеличением количества образовавшегося сополимера (рис. 4).

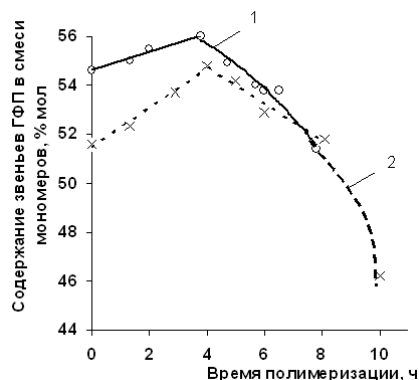


Рис. 4 - Изменение состава реакционной смеси ТФЭ с ГФП при эмульсионной сополимеризации: 1 - подпитка смесью, содержащей 12 мол % ГФП, 2 - подпитка смесью, содержащей 14 мол % ГФП

Факт увеличения концентрации ГФП в реакционной смеси указывает, что количество ГФП, расходуемого на образование сополимера меньше, чем количество вновь подводимого, т.к. масса подпиточной смеси практически равна массе образующегося сополимера, и к тому же скорость сополимеризации примерно одинакова в течение всего процесса, за исключением последних двух часов, когда она увеличивается на 20-30 % по сравнению со средней.

Таким образом, в первой половине процесса образуются макромолекулы сополимера, в составе которых содержится ГФП меньше расчетного значения. В частности, в экспериментах (рис. 4) содержание ГФП в сополимере составляет менее 7,4 и 7,5 мол %, хотя по расчету из кривой состава (рис. 3), образующийся сополимер должен содержать 12-14 мол % ГФП.

Соответственно, вторая половина процесса протекает с образованием сополимера, содержащего ГФП больше расчетного, и таким образом, сополимер получается композиционно неоднородным. Это явление, очевидно, связано с влиянием образующегося полимера на ход реакции сополимеризации.

Расчет значений констант эмульсионной сополимеризации ТФЭ и ГФП с использованием данных работы по опытам с подпитками (рис. 3, кривая 2) приводит к получению значений $\Gamma_{\text{ТФЭ}} = 6,5$ и $\Gamma_{\text{ГФП}} = 0,15$. Это различие является дополнительным свидетельством того, что в процессе эмульсионной сополимеризации ТФЭ с ГФП при накоплении сополимера в реакционной смеси происходит нарушение постоянства состава смеси мономеров, в отличие от сополимеризации с малой конверсией.

Для объяснения полученных результатов можно высказать предположения, что, во-первых, по мере роста полимерно-мономерной частицы (ПМЧ) могут изменяться ее сорбционные свойства, и аналогично данным работы [12] при этом могут изменяться скорости диффузии мономеров в ПМЧ, что приводит к изменению соотношений в них концентраций реагирующих мономеров. Во-вторых, в соответствии с [13] можно считать, что изменение концентраций мономеров в реакционной зоне может быть вызвано изменением плотности макромолекулярных клубков сополимера по мере изменения его молекулярной массы в ходе реакции.

Таким образом, при накоплении полимера фактическое соотношение мономеров в реакционной зоне не соответствует измеряемому соотношению в системе и поэтому провести точный расчет состава получаемого сополимера с использованием уравнения Майо-Льюиса не представляется возможным.

Заключение

Проведенные исследования позволили выявить и объяснить особенности сополимеризации фторолефинов в различных условиях. На практике для получения фторсодержащих СП заданного состава с высоким выходом целесообразно использовать эмпирические зависимости, установленные экспериментально для отдельных сополимеров в конкретных условиях процесса.

Литература

1. Ю.Н. Дорофеева, Д.Н. Земский, Н.И. Ионова. *Вестник КГТУ*, №3, Ч.1, 52-56 (2009)
2. Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский. *Вестник КГТУ*, №7, 37-41 (2011)
3. Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский. *Вестник КГТУ*, №11, 146-149 (2011)
4. Пат. США 4105716 (1978)
5. М.С. Клещева, Н.Е. Шадрин, Н.Т. Коржова, Н.Б. Шуваева *Журнал аналит. химии*, Т.35, №1, С.128 (1980)
6. M. Fainmann, S. Ross *J. Polym. Sci.*, №5, p.259 (1950)
7. Ю.А. Паншин, С.Г. Малкевич, Ц.С. Дунаевская. *Фторопласты*. Химия, Москва, 1978. 97 с.
8. Заявка ФРГ 2639109 (1978)

9. Пат. Японии 57-40847 (1982)
10. В.Н. Левашев, А.М. Маркевич. Хим. физика, 1988 т. 7, №6, с. 788.
11. Н.Н. Логинова, Н.К. Подлесская. *Высокомолек. соед.*, т. Б23, № 9, с. 658 (1981)
12. В.Н. Павлюченко, С.С. Иванчев *Успехи химии*, Т.50, С. 715 (1981)
13. Ю.Д. Семчиков, Т.Е. Князева, Л.А. Смирнова *Высокомолек. соед.* Т.23, Б. №7, С. 483 (1981)

© **Н. Н. Логинова** – д.т.н., зав. лабораторией фторполимеров ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург; **Н. К. Подлесская** – к.х.н., ст. научн. сотрудник ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург; **Л. Г. Кочкина** – к.х.н., ст. научн. сотрудник ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург; **Ю. А. Смирнова** – к.х.н., ст. научн. сотрудник ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург; **Ю. Н. Чиркова** – к.т.н., доц. каф. химической технологии органических веществ НХТИ КНИТУ, ju.chirkova@mail.ru.