Том (А) XII ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1970 № 2

УДК 66.095.26:678.(742+743)-13

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ЭТИЛЕНОМ И ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНОМ

А. С. Кабанкин, С. А. Балабанова, А. М. Маркевич

В настоящее время в литературе имеется немного работ, посвященных кинетическим исследованиям сополимеризации с участием фторированных виниловых мономеров. Такое положение обусловлено, с одной стороны, трудностями исследования подобных процессов из-за плохой растворимости продукта реакции, с другой — отсутствием строго разработанной теории сополимеризации в гетерогенных условиях. Если проводить реакцию при малых давлениях, ограничиваясь начальной стадией, можно свести гетерофазные процессы к минимуму. Такой путь дает возможность определить истинные константы относительной активности мономеров, представляющие несомненный теоретический интерес. В то же время, знание только лишь таких констант без привлечения дополнительных данных может оказаться недостаточным для описания реального гетерогенного процесса, протекающего при повышенном давлении.

С практической точки зрения, ввиду отсутствия строгой теории, наиболее простой подход к количественному описанию таких гетерогенных процессов заключается, по-видимому, в использовании моделей гомогенной сополимеризации. В таком случае константы сополимеризации, определяющие процесс в гетерогенных условиях, будут отличаться от «истинных» величин и являться лишь эмпирическими параметрами, зависящими от всей суммы условий реакции (природа растворителя, концентрации компонентов, температура, глубина превращения и др.).

В данной работе изучены радикальные реакции сополимеризации тетрафтоэтилена (ТФЭ) с этиленом или гексафторпропиленом, протекающие в газовой фазе. Сополимеризацию с этиленом исследовали также в растворителе — перфтортриэтиламине. Выбор этого соединения в качестве растворителя определялся высокой растворимостью в нем газообразных мономеров, которая подчиняется в исследованных интервалах концентраций закону Генри.

Опыты проводили на стеклянной вакуумной установке при давлениях ниже атмосферного. Методика работы и схема установки описаны ранее [1].

Реакцию инициировали фотохимически, для чего в реакционный сосуд вводили небольшие добавки 1,2-дибромтетрафторэтана. Убыль мономеров в реакционном сосуде в ходе каждого опыта компенсировали непрерывной подачей исходной смеси мономеров определенного состава таким образом, чтобы суммарное давление мономеров сохранялось постоянным. Контроль за реакцией осуществляли по убыли давления в расходном объеме и по данным хроматографического анализа газовой фазы реакционного сосуда. В качестве источника ультрафиолетового света применяли ртутную лампу ПРК-2, которую располагали в термостате параллельно реакционному сосуду, изготовленному из плавленого оптического кварца.

В работе использовали: ТФЭ (чистота не менее 99,8%), этилен (99,5%), гексафторпропилен (99,94%). Дибромтетрафторэтан и перфтортриэтиламин подвергали двойной ректификации на колонке со стеклянной насадкой. При проведении реакции в растворителе или в газовой фазе образующийся сополимер выпадал в виде осадка, частично покрывая стенки реакционного сосуда, что уменьшало во времени скорость инициирования и искажало характер кинетических зависимостей.

Расчет констант сополимеризации был основан на данных, связывающих состав смеси мономеров в реакционном сосуде с количеством свежей израсходованной в реакции смеси мономеров. Эти данные представлены на рис. 1.

Как было показано в [2], связь между концентрацией одного из мономеров в газовой фазе (a) и количеством смеси мономеров (Q) состава α, поступившей в реакционный сосуд в ходе опыта, при выбранных условиях эксперимента описывается уравнением

$$\frac{k_1 a}{k_2(P-a)} \cdot \frac{r_1 k_1 a + k_2(P-a)}{r_2 k_2 (P-a) + k_1 a} = \frac{\alpha - (1+\alpha)(V_1 + k_1 V_2)\, da/dQ}{1 + (1+\alpha)(V_1 + k_2 V_2)\, da/dQ}, \quad (1)$$

где P — суммарное давление мономеров над раствором; r_1 и r_2 — константы относительной активности мономеров; k_1 и k_2 — константы растворимости мономеров; V_1 — объем газовой фазы; V_2 — объем растворителя.

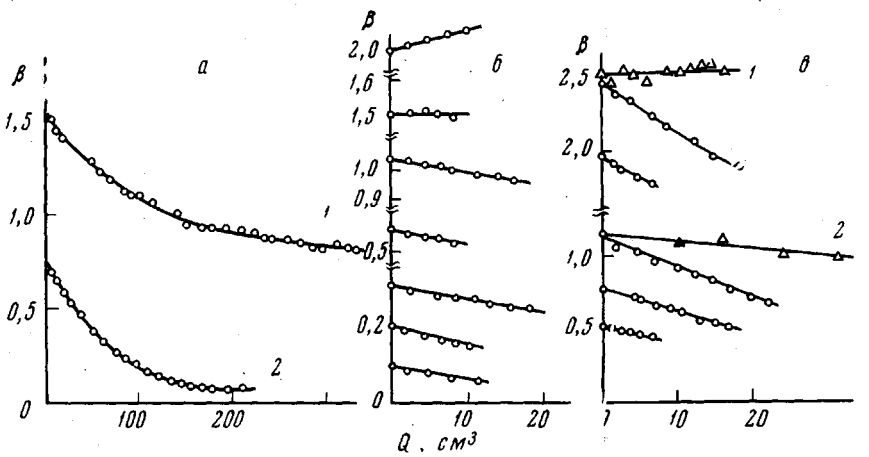

Рис. 1. Изменение состава смеси мономеров (β) в зависимости от ее расхода (Q) при сополимеризации ТФЭ с этиленом (*а*, *б*) и гексафторпропиленом (*в*). $\beta = P_{C_2H_4}/P_{C_2F_4}$ (*а*, *б*) и $P_{C_2F_4}/P_{C_3F_6}$ (*в*). Среда: *а* — растворитель; *б* и *в* — газовая фаза. Температура сополимеризации; *а*, *б* — 25; *в* — 21°. Суммарное давление мономеров (P, *мм*): *1а* — 256, *2а* — 304, *б* — 430—445; *в* — 390. Значения состава подпиточной смеси (α): *1а* — 0,97 (V_2 — 20 *см*³); *2а* — 0,5 (V_2 — 15 *см*³); *б* и *в* — $\alpha = \beta$ при $Q = 0$. Значения состава мономеров в газовой фазе (α), составов загрузочной (γ) и подпиточной (n_0) смесей: *1а*: α — 0,97, V_2 — 20 *см*³; *2а*: α — 0,5, V_2 — 15 *см*³; *1в*: γ — 2,5, n_0 — 9,8; *2в*: γ — 1,13, n_0 — 4,85. Значение Q (*см*³) приведено для нормальных условий

В изучаемом случае было удобно использовать это уравнение в следующем виде:

$$\frac{k_1}{k_2}\beta \frac{r_1 \frac{k_1}{k_2}\beta + 1}{r_2 + \frac{k_1}{k_2}\beta} = \frac{\alpha - (1+\alpha)(V_1 + k_1 V_2)\frac{P}{(1+\beta)^2}\frac{d\beta}{dQ}}{1 + (1+\alpha)(V_1 + k_2 V_2)\frac{P}{(1+\beta)^2}\frac{d\beta}{dQ}}, \quad (2)$$

где $\beta = \frac{a}{P-a}$ — состав мономерной смеси в газовой фазе над раствором.

Можно показать, что сополимеризация в газовой фазе (в отсутствие растворителя) описывается аналогичным уравнением

$$\beta \frac{r_1\beta + 1}{r_2 + \beta} = \frac{\alpha - (1+\alpha) V \frac{P}{(1+\beta)^2}\frac{d\beta}{dQ}}{1 + (1+\alpha) V \frac{P}{(1+\beta)^2}\frac{d\beta}{dQ}}, \quad (3)$$

где V — объем реакционного сосуда. Строго говоря, уравнение (3) справедливо лишь в начальный момент реакции, когда отсутствует продукт

полимеризации, влияющий на дальнейшее течение реакции из-за гетерогенности процесса.

Правая часть уравнений (1) и (3) представляет собой мгновенный состав сополимера, образующегося при данном составе мономерной смеси $\left(\frac{k_1}{k_2}\beta\right)$ в зоне реакции. Эта величина, как можно видеть, определяется из экспериментальных данных по уравнениям материального баланса (из зависимости β от Q) и не зависит от конкретного механизма сополимеризации. На рис. 2 приведены найденные указанным способом зависимости состав сополимера — состав мономерной смеси. Разброс точек, главным образом, связан с недостаточной точностью хроматографического анализа и погрешностями графического дифференцирования кривых рис. 1.

Если принять, что состав образующегося сополимера подчиняется известному уравнению Майо-Льюиса

$$n = \frac{k_1}{k_2}\beta \frac{r_1 \frac{k_1}{k_2}\beta + 1}{r_2 + \frac{k_1}{k_2}\beta}, \qquad (4)$$

то можно приравнять правые и левые части уравнений (1) — (3) и определить константы относительной активности. Для этого представим уравнение (4) в виде:

$$\frac{k_1}{k_2}\beta\left(\frac{n-1}{n}\right) = \left(\frac{k_1}{k_2}\beta\right)^2 \frac{r_1}{n} - r_2. \qquad (5)$$

Из соответствующих прямых на рис. 3, *а* найдены константы относительной активности этилена (r_1) и ТФЭ (r_2) при проведении реакции в перфтортриэтиламине ($r_1 = 0{,}61$ и $r_2 = 0{,}024$) и для реакции в газовой фазе ($r_1 = 0{,}38$—$0{,}46$ и $r_2 = 0{,}10$—$0{,}25$). Как будет показано далее, предпочтительными значениями в последнем случае являются нижние пределы указанных интервалов изменения констант относительных активностей. Найденные величины свидетельствуют о склонности этилена и ТФЭ к чередованию в сополимере. Преимущественное взаимодействие полимерного радикала с чужим мономером, оче-

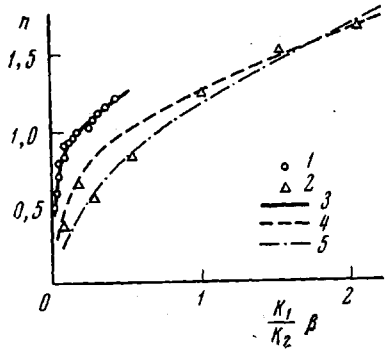

Рис. 2. Зависимость состава сополимера этилена (M_1) с ТФЭ (M_2) от состава мономерной смеси ($k_1/k_2\beta$): *1* и *2* — экспериментальные данные для реакции в перфтортриэтиламине ($k_1 = 1{,}6$, $k_2 = 5{,}6$) и в газовой фазе ($k_1 = k_2 = 1$) соответственно; кривые — теоретически рассчитанные зависимости для: $r_1 = 0{,}61$ и $r_2 = 0{,}024$ (*3*), $r_1 = 0{,}38$ и $r_2 = 0{,}10$ (*4*), $r_1 = 0{,}46$ и $r_2 = 0{,}25$ (*5*)

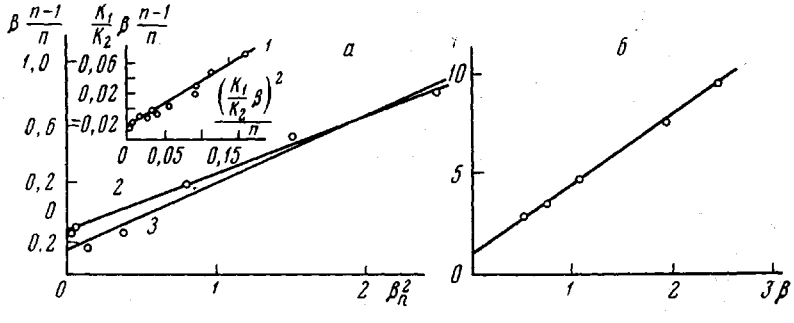

Рис. 3. Определение относительных активностей:
а — сополимеризация этилена (r_1) и тетрафторэтилена (r_2) в перфтортриэтиламине (*1*) и в газовой фазе (*2*, *3*); *б* — сополимеризация тетрафторэтилена (r_1) и гексафторпропилена (r_2)

видно, обусловлено понижением уровня переходного состояния вследствие донорно-акцепторного эффекта, поскольку стерические затруднения при взаимодействии этилена и ТФЭ отсутствуют [3].

В работе [4], где суммированы данные по константам относительной активности для более чем 800 пар мономеров, приведены соответствующие значения для пары этилен — ТФЭ в водной фазе при 80°: r_1(этилен) = 0,15 и r_2 = 0,85. Эти величины вычислены на основании данных, содержащихся в [5], где описан процесс получения различных сополимеров ТФЭ. Никаких подробностей определения r_1 и r_2 в [4] не приведено. Однако, как это следует из рассмотрения данных, приведенные в [4] значения констант получены для глубоких стадий превращения и, по указанным в начале данной статьи причинам, не могут быть сопоставлены с величинами, найденными в настоящей работе.

В случае, если один из мономеров не способен к гомополимеризации ($r_2 = 0$), уравнение (5) сводится к выражению

$$n = \frac{k_1}{k_2}\beta r_1 + 1 \qquad (6)$$

Данные по сополимеризации ТФЭ с гексафторпропиленом хорошо укладываются на прямую в координатах $n - \beta$ (рис. 3, *б*) в соответствии с уравнением (6). Состав сополимера определяли, как и прежде, по уравнению

$$n = \frac{\alpha - (1+\alpha)V\dfrac{P}{(1+\beta)^2}\dfrac{d\beta}{dQ}}{1 + (1+\alpha)V\dfrac{P}{(1+\beta)^2}\dfrac{d\beta}{dQ}}$$

из данных рис. 1, *в* при $Q = 0$. Относительные активности ТФЭ и гексафторпропилена равны 3,5 и 0 соответственно.

Ряд авторов [6—9] отмечает, что изменение относительных активностей мономеров для одной и той же бинарной системы при переходе к различным средам связано с особенностями гетерогенной реакции. Именно этот эффект наблюдается при сополимеризации этилена с ТФЭ. Это различие может быть лишь кажущимся и должно сниматься при введении соответствующих поправок на концентрации реагентов, связанных с изменением состава смеси вблизи активных центров, за счет преимущественной адсорбции одного из мономеров на границе раздела фаз. Кроме того, следует также ожидать изменения самих констант элементарных реакций, которые в общем случае являются функцией степени окклюзии радикала в полимере.

При расчете констант r_1 и r_2 по уравнению (4) за отношение действующих концентраций мономеров вблизи активного центра было принято отношение их концентраций в растворе или в газе соответственно. В действительности для расчета следовало бы взять отношение концентраций этих же мономеров в адсорбированном слое. Поэтому вопрос о применимости найденных в данной работе значений связан с правомерностью такого приближения, что может быть проверено только экспериментально.

Как было показано в [2], знание относительных активностей мономеров дает возможность рассчитать такие условия проведения реакции, при которых образуется сополимер постоянного состава. Если взять загрузочную смесь состава γ, то состав мономерной смеси β_0 в газовой фазе реакционного сосуда в начале реакции будет иным за счет различной растворимости мономеров в растворителе

$$\beta_0 = \gamma\frac{V_1 + k_2V_2}{V_1 + k_1V_2} \qquad (7)$$

и состав образующегося сополимера окажется равным

$$n_0 = \frac{k_1}{k_2}\beta_0 \frac{r_1 \frac{k_1}{k_2}\beta_0 + 1}{r_2 + \frac{k_1}{k_2}\beta_0}$$

Таким образом, если использовать для первоначальной загрузки реакционного сосуда смесь состава γ и в ходе реакции производить подпитку смесью состава n_0, состав мономерной смеси будет оставаться постоянным. Результаты таких опытов показаны на рис. 1, *в* (прямые *1* и *2*) и рис. 4. Для сополимеризации этилена с ТФЭ в газовой фазе ожидаемое постоянство наблюдается лишь в том случае, если исходить из значений r_1 (этилен) = 0,38 и r_2 = 0,10 (рис. 4).

Использование найденных значений относительных активностей ТФЭ и гексафторпропилена не всегда приводит к получению сополимера строго постоянного состава (кривые *1* и *2* на рис. 1, *в*). Тем не менее, проведенные опыты показывают, что поведение гетерогенных систем в ряде случаев может быть описано в рамках классической модели гомогенной сополимеризации с той разницей, что константы сополимеризации носят эффективный характер и справедливы лишь в определенной области концентраций мономеров.

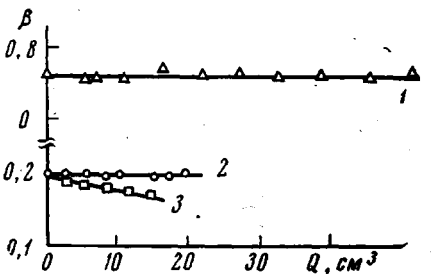

Рис. 4. Получение сополимера постоянного состава из этилена и тетрафторэтилена в перфтортриэтиламине (*1*) и в газовой фазе (*2* и *3*)

Состав загрузочной смеси (γ): *1* — 0,5; *2* — 0,2; *3* — 0,2. Состав подпиточной смеси (n_0): *1* — 1,02; *2* — 0,72 (для r_1 = 0,38 и r_2 = 0,10); *3* — 0,48 (для r_1 = 0,46 и r_2 = 0,25), V_2 = = 15 см³ (*1*)

Выводы

1. Определены эффективные константы относительной активности этилена (r_1) и тетрафторэтилена (ТФЭ) (r_2) в реакции радикальной сополимеризации, инициированной фотохимически, при давлении ниже атмосферного. Опыты проводили в газовой фазе (r_1 = 0,38 и r_2 = 0,10) и в растворе перфтортриэтиламина (r_1 = 0,61, r_2 = 0,024).

2. Найдены константы относительной активности ТФЭ (r_1 = 3,5) и гексафторпропилена (r_2 = 0) при проведении реакции в газовой фазе.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
14 VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Кабанкин, А. М. Маркевич, Высокомолек. соед., Б9, 179, 1967.
2. А. М. Маркевич, Высокомолек. соед., А9, 502, 1967.
3. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 201.
4. L. J. Young, J. Polymer Sci., 54, 411, 1961.
5. Англ. пат. 594249, 1947, Chem. Abstrs, 42, 2473i, 1948.
6. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Т. И. Патрикеева, Высокомолек. соед., 6, 2040, 1964.
7. Z. Izumi, H. Kiuchi, F. M. Watanabe, J. Polymer Sci., A3, 2965, 1965.
8. Н. Н. Славницкая, Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, Высокомолек. соед., Б9, 887, 1967.
9. Z. Izumi, H. Kitagawa, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1967, 1967.

RADICAL COPOLYMERIZATION OF TETRAFLUOROETHYLENE WITH ETHYLENE AND HEXAFLUOROPROPYLENE

A. S. Kabankin, S. A. Balabanova, A. M. Markevich

Summary

Relative reactivities of ethylene (r_1) and tetrafluoropropylene (r_2) in photoinitiated radical copolymerization are equal to 0,38 and 0,10 in gas phase and 0.61 and 0.024 in perfluorotriethylamine. The difference is attributed to the heterogeneity of the reaction medium. Relative reactivities of tetrafluoroethylene (r_1) and hexafluoropropylene (r_2) are equal to 3,5 and 0 in gas phase. The found values are used for preparation of the copolymer of constant composition.