

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

1979

№ 10

УДК 541(64+24) : 547.321

ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С 3,7-ДИОКСАПЕРФТОР-1-ОКТЕНОМ

Эренбург Е. Г., Павлова Л. В., Осипчук Е. О.,
Долгопольский И. М., Коншин А. И., Грейс А. М.,
Поддубный И. Я.

Методом элюиентного фракционирования в колонке исследовано молекулярно-массовое распределение эмульсионных сополимеров винилиденфторида с 3,7-диоксаперфтор-1-октеном. Установлено уравнение зависимости характеристической вязкости от молекулярной массы. Показано, что ММР сополимеров бимодально. Исследовано влияние на характер ММР соотношения сомономеров в исходной полимеризационной смеси, концентрации эмульгатора, степени конверсии сомономеров. Установлено, что полимеризация исследованных сомономеров протекает параллельно в двух фазах — микроэмulsion мономера и латексных частицах на основе мицелл эмульгатора.

Среди фторсодержащих эластомеров важное место занимают сополимеры винилиденфторида с перфторалкилвиниловыми эфирами.

Между тем сведения о молекулярной структуре этой группы эластомеров практически отсутствуют. Это объясняется в значительной степени плохой растворимостью фторсодержащих полимеров в обычно используемых органических растворителях, в связи с чем разработка методик их фракционирования и определения молекулярных масс выливается в каждом отдельном случае в специальное исследование.

Ранее нами [1] были исследованы ММР и гибкость сополимера винилиденфторида с перфторметилвиниловым эфиром. Исследованные сополимеры обладали ММР, типичным для классической схемы эмульсионной полимеризации — близким к наиболее вероятному на начальной стадии процесса (по крайней мере до 20% конверсии) и более широким, обогащенным высокомолекулярными фракциями при высоких степенях конверсии.

Настоящая работа посвящена изучению ММР эмульсионных сополимеров винилиденфторида с другим перфторалкилвиниловым эфиром — 3,7-диоксаперфтор-1-октеном.

Полимеризацию проводили в металлической аппаратуре, позволяющей производить отбор проб при разных конверсиях. Фракционирование осуществляли методом элюирирования в стеклянной колонке на измельченном кварцевом стекле с размером частиц 0,1–0,2 мм в системе гексафторбензол — гексан. Полимер наносили на насадку методом испарения растворителя при непрерывном перемешивании в струе воздуха. Предварительным исследованием условий осаждения сополимеров различного состава было установлено, что в указанной системе имеет место фракционирование только по молекулярным массам.

В качестве оптимальных условий фракционирования были выбраны следующие: ступенчатый градиент концентрации растворителя от 35 до 100% гексафторбензола; температура элюирирования 60°; нагрузка 1 г полимера на 75 мл насадки; скорость элюирирования 50 мл/50 мин с некоторым варьированием в ходе эксперимента в зависимости от характеристической вязкости исходного образца.

Образцы предварительно отмывали горячим этиловым спиртом в аппарате Сокслета для удаления поверхностно-активных веществ, что оказывало принципиальное влияние на качество разделения. Кроме того, растворы перед фракционированием подвергали центрифугированию в течение 1 часа со скоростью 25 000 об/мин для удаления незначительного количества коллоидной взвеси.

В этих условиях наблюдали хорошую воспроизводимость результатов и выполнение обычных критериев эффективности фракционирования в колонке — выход полимера составлял в среднем 96%, концентрация на выходе с из колонки <0,4 г/100 мл; $\eta_{\text{ макс}}^{M_{w}}$ < 400 [2, 3]; характеристическая вязкость образца, рассчитанная по результатам фракционирования, в пределах погрешности совпадала с вязкостью исходного полимера.

С целью установления зависимости характеристической вязкости от молекулярной массы в условиях, аналогичных описанным, было проведено препаративное фракционирование 8 г одного из исследованных образцов. Молекулярные массы ряда фракций были определены осмотическим методом в гексафторбензоле. Характеристика качества фракций сравнением средневесовых M_w и среднечисленных M_n молекулярных масс систематически не производилась, так как сополимер растворяется только в очень ограниченном круге перфторированных растворителей, в которых инкремент показателя прецессии чрезвычайно мал. Кроме того, измерения методом светорассеяния затруднены тем, что в растворах, как правило, содержится незначительное количество агрегатов надмолекулярных размеров, образование которых связано скорее всего с наличием в молекулярных цепях сополимера блоков легко кристаллизующегося винилиденфторида.

Очевидно, именно наличием таких блоков объясняется и тот факт, что некоторые образцы исследованного сополимера растворяются только при нагревании, хотя при последующем снижении температуры не выпадают из раствора.

Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости сополимера винилиденфторида с 3,7-диоксаперфтор-1-октеном

При повторном фракционировании двух высокомолекулярных фракций в условиях более тонкого изменения составов элюирующих смесей из них было выделено 80% полимера с характеристической вязкостью, равной средней вязкости соответствующей фракции в пределах $\pm 10\%$. Однако кривые ММР этих фракций имели специфическую форму — фракции содержали длинный низкомолекулярный «хвост», что делало их непригодными для осмотических измерений*. Поэтому при построении зависимости $[\eta] = f(M)$ из фракций, полученных элюентным фракционированием, были использованы только фракции с $M < 350 \cdot 10^3$; высокомолекулярная фракция ($M \sim 600 \cdot 10^3$) была выделена из образца с узким ММР с помощью комбинации методов дробного осаждения и элюирования в колонке. Для этой фракции была тщательно измерена величина M_w методом светорассеяния в гексафторбензоле ($d_n/dc = 0,0185$) и получено отношение $M_w/M_n = 1,3$.

Зависимость $[\eta] = f(M)$, представленная на рис. 1, может быть выражена уравнениями: $[\eta] = 3,24 \cdot 10^{-5} M^{0,77}$; $\lg M = 1,3 \lg [\eta] + 5,83$.

Полученное уравнение было использовано для определения молекулярных масс всех выделенных фракций.

На рис. 2—4 представлены кривые ММР, рассчитанные по результатам фракционирования образцов, полученных в различных условиях.

Как видно из рисунков, кривые имеют два четко выраженных максимума в области достаточно высоких молекулярных масс. Бимодальным распределением обладали все исследованные образцы независимо от таких условий полимеризации, как чистота мономеров, их соотношение в исходной смеси (рис. 2), степень конверсии мономеров (рис. 3).

Необходимо отметить, что бимодальность ММР исследованных сополимеров проявляется при самых низких конверсиях (<3%, рис. 3, a), сохраняясь на протяжении всего процесса полимеризации. Следовательно, наблюдаемая бимодальность не может быть результатом последовательной реализации различных механизмов полимеризации. По-видимому, ее мож-

* Необычная форма кривых ММР высокомолекулярных фракций, по-видимому, связана с большой шириной и бимодальностью исходного распределения.

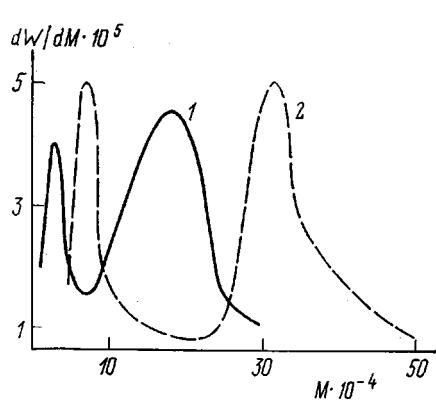


Рис. 2

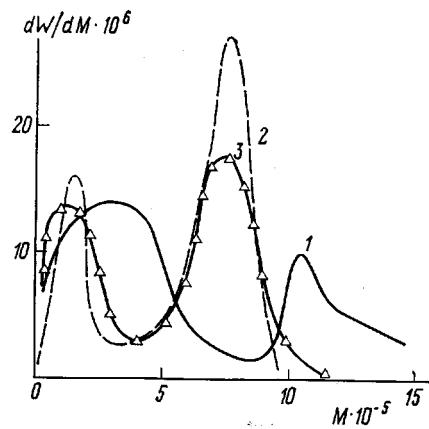


Рис. 4

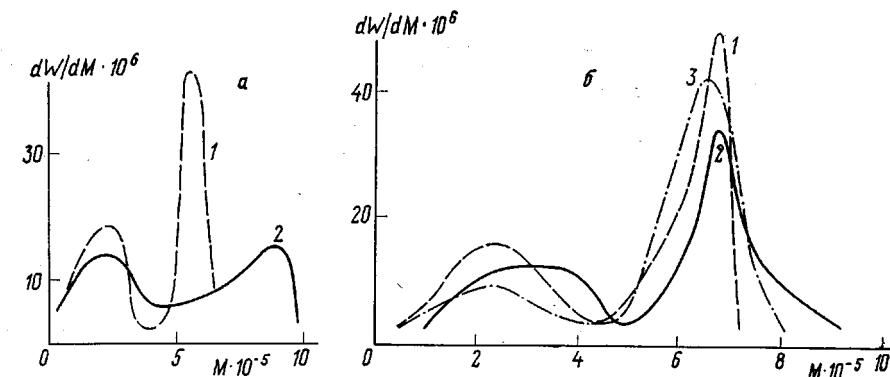


Рис. 3

Рис. 2. ММР сополимеров, полученных при содержании 52 (1) и 83% (2) винилиден-фторида в исходной смеси

Рис. 3. ММР образцов, полученных при разных конверсиях:

a — 3 (1) и 33% (2); образцы получены из разных опытов при одинаковых условиях; *б* — 21 (1); 75 (2) и 100% (3); образцы получены из одного опыта с отбором проб

Рис. 4. Зависимость ММР сополимеров от концентрации эмульгатора 1 (1), 3 (2) и 10% (3)

но рассматривать как следствие бифазности процесса, т. е. протекания полимеризации в двух разных фазах с различными кинетическими параметрами.

Вопросу топохимии эмульсионной полимеризации в литературе в последнее время уделяется большое внимание. Параллельно с работами, описывающими эмульсионную полимеризацию по классической схеме, появились работы, доказывающие, что в определенных условиях в эмульсионной системе образуется устойчивая микроэмульсия мономера, в каплях которой осуществляется полимеризация. Такой процесс первоначально наблюдали при использовании неионогенных эмульгаторов или их смесей с ионогенными эмульгаторами [4—9], а также в системах с мономерами, ограниченно растворимыми в воде [10, 11].

В последнее время, однако, выводы о самопроизвольном эмульгировании и образовании полимерно-мономерных частиц на основе капель мономера были сделаны и для полимеризации стирола с использованием в качестве эмульгатора $C_{15}H_{31}SO_3Na$ [12].

В отдельных случаях в указанных работах наблюдали бимодальное распределение [4], объясняемое одновременным протеканием полимеризации в двух фазах — латексных частицах и сплошной фазе мономера.

В системах с мономерами, ограниченно растворимыми в воде, наблюдали мультимодальные распределения, которые были связаны авторами [13] с осуществлением полимеризации в водном растворе и латексных частицах.

Следует отметить, однако, что для одного из этих мономеров (в системе винилацетат — вода) позднее было установлено наличие коллоидной растворимости с образованием капель радиуса 500 Å даже в отсутствие эмульгатора [11].

В исследованной нами системе применяли ионогенные эмульгаторы. Что касается растворимости используемых мономеров в воде, то она не была исследована в условиях полимеризации. В обычных условиях винилиденфторид в воде нерастворим [14], а растворимость второго сомономера при нормальном давлении и температуре полимеризации как в присутствии, так и в отсутствие эмульгатора по хроматографическим данным составляет $\approx 0,1\%$. Тем не менее полученные нами данные заставляют предположить бифазность изучаемого процесса. Это предположение помимо бимодальности кривых ММР подтверждается тем фактом, что сополимеры, соответствующие двум максимумам на кривой ММР, как правило, заметно различаются по составу. Данные по составам некоторых исследованных полимеров, полученные методом ЯМР на приборе «Брукер-спектроспин НХ-90» [15], приведены ниже.

Содержание винилиденфторида, %

	I _{макс}	63	74	69	60	67	64
	II _{макс}	76	83	83	65	75	79

С целью подтверждения того, что и в нашем случае второй фазой является микроэмульсия мономера, было изучено ММР сополимеров, полученных с разным количеством эмульгатора.

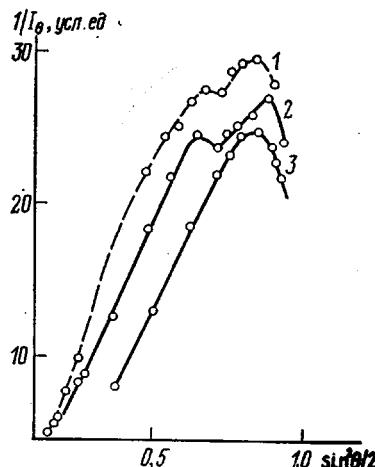


Рис. 5. Угловая зависимость обратной интенсивности рассеянного света для латексов сополимера винилиденфторида с 3,7-диоксанперфтор-1-октеном (1, 2) и сополимера винилиденфторида с перфторалкилвиниловым эфирем (3)

Как видно из рис. 4, при снижении концентрации эмульгатора с 3% до концентрации, близкой к критической концентрации мицеллообразования (ККМ) ($\sim 1\%$), площадь, ограниченная высокомолекулярным максимумом кривой ММР, резко уменьшается. Соотношение площадей, соответствующих двум максимумам кривой, становится равным 35 : 65 вместо 60 : 40, характерного для ММР полимеров, полученных с концентрацией эмульгатора 3%. Уменьшение количества полимера, соответствующего высокомолекулярному максимуму кривой ММР, в условиях резкого снижения числа мицелл в системе (вблизи ККМ), по нашему мнению, является подтверждением предположения об одновременном протекании полимеризации в каплях мономера и в латексных частицах на основе мицелл эмульгатора. То обстоятельство, что с повышением концентрации эмульгатора до 10% (рис. 4, кривая 3) не наблюдается обратной зависимости, может быть, связано с существованием так называемой второй ККМ [16], при которой скачкообразно изменяются размеры (а также форма) мицелл, в результате чего дальнейшее повышение концентрации эмульгатора не приводит к увеличению числа мицелл и, следовательно, к увеличению доли полимера, образующегося по эмульсионному механизму.

Системы с мономерами, ограниченно растворимыми в воде, наблюдали мультимодальные распределения, которые были связаны авторами [13] с осуществлением полимеризации в водном растворе и латексных частицах.

Высказанное предположение о параллельном протекании полимеризации в частицах различных типов подтверждается также результатами измерений размеров латексных частиц, полученными нами методом минимальной интенсивности светорассеяния [17, 18]. Как видно из рис. 5, на кривых 1 и 2 угловой зависимости обратной интенсивности рассеяния света для латексов исследованных сополимеров намечается два дискретных максимума в отличие от аналогичной зависимости (рис. 5, кривая 3) для латекса сополимера винилиденфторида с перфторметилвиниловым эфирам, для которого характерно унимодальное ММР [1].

Таким образом, в исследованной системе (рис. 5, кривые 1, 2) имеются латексные частицы двух различных, хотя и весьма близких размеров.

Обращает на себя внимание специфическая форма высокомолекулярного максимума кривой ММР. Для большинства исследованных сополимеров этот максимум практически симметричен. Приблизительная оценка его полидисперсности дала величину отношения \bar{M}_w/\bar{M}_n , близкую к единице (такая же оценка ширины ММР низкомолекулярного максимума дает значение коэффициента полидисперсности 1,4—1,9). Такое ММР характерно для макромолекул, растущих по механизму «живых» цепей. Однако смещение высокомолекулярного максимума на кривой ММР в более высокомолекулярную область наблюдается только при чрезвычайно низких конверсиях (рис. 3). Начиная с конверсии по крайней мере 20%, кривые ММР практически остаются неизменными (рис. 4).

Таким образом, наблюдаемая форма высокомолекулярного максимума кривой ММР не связана с полимеризацией по механизму «живых» цепей, а может быть, по-видимому, объяснена только специфическим характером реакций обрыва, проявляющихся на определенной стадии роста молекулярных цепей.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт
синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
18 VIII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Г. Эренбург, Л. В. Павлова, Е. О. Осипчук, И. М. Долгопольский, А. И. Коншин, Р. Л. Рабинович, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., A20, 382, 1978.
2. D. C. Pepper, P. R. Rutherford, J. Appl. Polymer Sci., 2, 100, 1959.
3. K. Iamaguchi, Makromolek. Chem., 132, 143, 1970.
4. В. В. Дудукин, Кандидатская диссертация, Москва, МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1967.
5. И. А. Грицкова, С. С. Медведев, М. Ф. Маргаритова, Колloidн. ж., 26, 168, 1964.
6. И. А. Грицкова, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 6, 1880, 1964.
7. В. В. Дудукин, С. С. Медведев, И. А. Грицкова, Докл. АН СССР, 172, 1125, 1967.
8. В. В. Дудукин, Н. К. Назар, И. А. Грицкова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 49, 188, 1967.
9. J. Ugelstad, F. K. Hansen, Rubber Chem. and Technol., 49, 536, 1976.
10. В. А. Спиридонова, С. А. Никитина, А. Б. Таубман, Докл. АН СССР, 182, 640, 1968.
11. О. А. Сморган, Н. П. Шпензер, С. Л. Талмуд, Колloidн. ж., 40, 376, 1978.
12. И. А. Грицкова, Л. И. Седакова, Д. С. Мурадян, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, 238, 607, 1978.
13. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965.
14. Энциклопедия полимеров, т. 1. «Советская энциклопедия», 1972, стр. 393.
15. В. П. Сасс, А. С. Шашков, А. И. Коншин, Р. Л. Рабинович, И. М. Долгопольский, С. В. Соколов, Высокомолек. соед., A17, 1086, 1975.
16. К. Шинода, Т. Накачава, Б. Татагуси, Т. Исемура, Коллоидные поверхности-активные вещества, «Мир», 1966.
17. G. Mie, Ann. Phys., 25, 377, 1908.
18. H. Samuel, Maron, E. Max, Elder, J. Colloid Sci., 18, 107, 1963.

THE PECULIARITIES OF THE MOLECULAR-MASS DISTRIBUTION
OF COPOLYMERS OF VINYLIDENE FLUORIDE
WITH 3,7-DIOXAPERFLUORO-1-OCTENE

*Erenburg E. G., Pavlova L. V., Osipchuk E. O., Dolgopol'skii I. M.,
Konshin A. I., Greis A. M., Poddubny I. Ya.*

S u m m a r y

The molecular-mass distribution of emulsion copolymers of vinylidene fluoride with 3,7-dioxaperfluoro-1-octene has been investigated using the method of eluent column fractionation. The equation for the relationship between intrinsic viscosity and molecular mass has been found. It is shown that the molecular-mass distribution of the copolymers is bimodal. The effect of the ratio of comonomers in the initial polymerizable mixture, emulsifier concentration and the degree of conversion of comonomers on the character of molecular-mass distribution is investigated. It is found that the polymerization of the comonomers investigated carries out in parallel in two phases — monomer microemulsion and latex particles based on emulsifier micellae.
