

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ЭТИЛЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ
ЭМУЛЬГАТОРА

Панин Ю. А., Бронов М. В., Логинова Н. Н.,
Подлесская Н. К., Шадрина Н. Е.

Исследование сополимеризации фторомономеров интересно в теоретическом плане, так как наличие фтора обусловливает их своеобразное поведение. Кроме того, фторсодержащие сополимеры представляют собой, как правило, технически ценные продукты. В настоящее время в литературе мало работ, посвященных исследованию сополимеризации фторсодержащих мономеров; приводятся лишь значения относительной активности ряда мономеров [1, 2].

В данной работе изучали сополимеризацию тетрафторэтилена (ТФЭ) с этиленом в водной среде в присутствии перфторированного эмульгатора и водорастворимого радикального инициатора — β -оксиэтил-*трет*-бутилпероксида (ОЭТБП).

Сополимеризацию проводили по описанным в литературе методам [3, 4] под давлением 2,8–3,0 МПа в автоклаве из нержавеющей стали емкостью 1 л, снабженном мешалкой и рубашкой для обогревания. Температуру процесса поддерживали в интервале 95–97°. В работе использовали ТФЭ с содержанием основного вещества не менее 99,9 вес. %, этилена – 99,5 вес. %. Состав смеси мономеров определяли газохроматографическим методом [5], состав сополимера ТФЭ методами элементного химического анализа и ИК-спектроскопии [6]. Контроль за реакцией осуществляли по уменьшению давления в автоклаве. Синтезированные образцы сополимера ТФЭ – этилен со степенью превращения 3–5 вес. % содержали этилена от 40 до 70 мол. %.

В процессе сополимеризации ТФЭ с этиленом в указанных условиях при интенсивном перемешивании реакционная система представляла собой сложную смесь, состоящую из мономеров, растворенных в воде, из мономеров, находящихся в газовой фазе, и растущих полимерных частиц. В рассматриваемой системе возможно протекание реакции роста цепи с участием мономеров, растворенных в воде, или мономеров, находящихся в газовой фазе. Возможность реакции в мицеллах эмульгатора, на наш взгляд, исключается, поскольку концентрация эмульгатора в исследуемой системе примерно на порядок ниже известного значения ККМ [7].

Для выяснения, какая из возможных реакций роста цепи является преобладающей при сополимеризации ТФЭ – этилен, изучали зависимости состава сополимера от состава исходных смесей в разных фазах реакционной системы. Для расчета состава смеси мономеров в водном растворе были определены растворимости этилена и ТФЭ в реакционной среде (вода + эмульгатор), величины которых оказались равными соответственно $8 \cdot 10^{-3}$ и 10^{-3} моль/л. Допустив, что в условиях исследуемой реакции растворимость мономеров подчиняется закону Генри, рассчитывали состав смесей мономеров, растворенных в воде и в газовой фазе для каждого состава исходной смеси. Вследствие более высокой растворимости в воде этилена по сравнению с ТФЭ водная фаза обогащена этиленом. Состав газовой фазы из-за малой абсолютной растворимости ТФЭ и этилена в воде практически соответствовал составу исходных загрузочных смесей.

На рис. 1 приведены зависимости состава сополимера ТФЭ – этилен от состава загрузочной смеси мономеров в газовой фазе (кривая 1) и в водной фазе (кривая 2).

Исходя из данных зависимостей, были рассчитаны численные значения эффективных констант относительной активности этилена r_3 и ТФЭ $r_{\text{ТФЭ}}$.

при сополимеризации. Расчет проводили методом Файнемана – Росса по комплексу программ на ЭВМ. Значения констант сополимеризации, рассчитанные из соотношений мономеров для газовой фазы (кривая 1), составили: $r_{\text{Э}}=0,26 \pm 0,09$; $r_{\text{ТФЭ}}=0,05 \pm 0,04$. Эти величины близки к приведенным в литературе [2] значениям $r_{\text{Э}}=0,38$ и $r_{\text{ТФЭ}}=0,10$, определенным в реакции радикальной сополимеризации ТФЭ с этиленом в газовой фазе, ини-

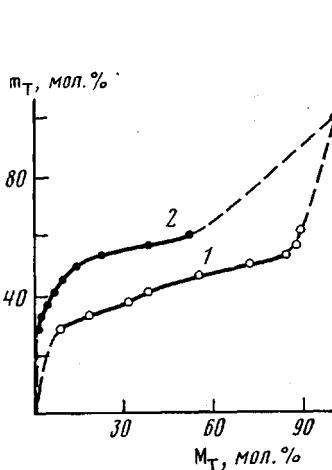


Рис. 1

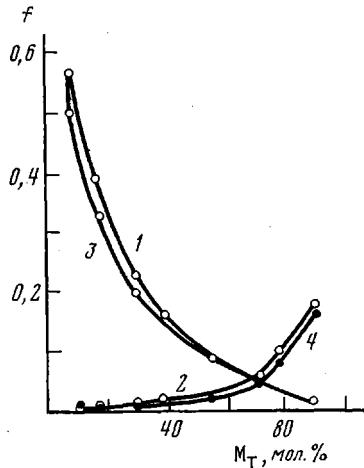


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость состава сополимера ТФЭ – этилен от состава мономерной смеси: 1 – полимеризация с участием смеси мономеров из газовой фазы, 2 – полимеризация в водном растворе

Рис. 2. Вероятность образования «блоков» одноименных звеньев в цепи сополимера в зависимости от концентрации мономеров в смеси: 1, 2 – вероятность образования «блоков» этилена и ТФЭ соответственно при сополимеризации с участием мономеров из газовой фазы; 3, 4 – вероятность образования «блоков» этилена и ТФЭ соответственно при сополимеризации в водном растворе

Рис. 3. Зависимость содержания q «блоков» ТФЭ (1) и этилена (2) от состава сополимера ТФЭ – этилен

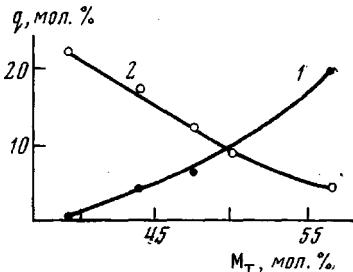


Рис. 3

цированной фотохимически. Аналогично были получены значения $r_{\text{ТФЭ}}=0,32$ и $r_{\text{Э}}=0,03$ при использовании зависимости состава сополимера от состава загрузочных смесей мономеров, растворенных в водной фазе. Отличия в величинах констант относительной активности для приведенных фаз реакционной системы, очевидно, должны влиять на регулярность строения сополимера ТФЭ – этилен.

Согласно теории сополимеризации вероятность образования блоков в макромолекуле сополимера, состоящих из звеньев этилена $f_{\text{Э}}$ и ТФЭ $f_{\text{ТФЭ}}$, можно рассчитать по формулам

$$f_{\text{Э}} = \frac{r_{\text{Э}} \frac{M_{\text{Э}}}{M_{\text{T}}}}{r_{\text{Э}} \left(\frac{M_{\text{Э}}}{M_{\text{T}}} \right)^2 + 2 \frac{M_{\text{Э}}}{M_{\text{T}}} + r_{\text{ТФЭ}}}$$

$$f_{tt} = \frac{r_{T\Phi\Theta}}{r_3 \left(\frac{M_3}{M_t} \right)^2 + 2 \frac{M_3}{M_t} + r_{T\Phi\Theta}},$$

где M_3 , M_t — концентрация этилена и ТФЭ в загрузочных смесях мономеров соответственно (мол. %).

На рис. 2 приведены зависимости f_{Θ} и f_{tt} от состава загрузочных смесей в газовой фазе (кривые 1, 2) и в водной фазе (кривые 3, 4). Как видно из рис. 1 и 2, для данной пары мономеров наблюдалась тенденция к образованию структуры макромолекулы с регулярным чередованием мономерных звеньев. Вероятность образования «блоков» этилена (f_{Θ}), согласно данным рис. 2, при $M_t < 70$ мол. % превышала вероятность образования «блоков» ТФЭ (f_{tt}), и в целом наблюдалась тенденция к образованию «блоков» этилена в интервале загрузочных смесей, содержащих 10–70 мол. % ТФЭ.

Минимальная вероятность образования «блоков» этилена и ТФЭ наблюдалась при концентрации этилена в реагирующей смеси 65–75 мол. %. Фактическое содержание «блоков» одноименных звеньев в исследуемых образцах (в расчете на 100 звеньев сополимера) определено методом ИК-спектроскопии, и результаты представлены на рис. 3.

Сопоставление данных рис. 2 и 3 с зависимостью состава сополимера от состава исходных смесей (рис. 1) позволяет оценить вероятность протекания сополимеризации с участием смеси мономеров, находящихся в разных фазах системы.

Как следует из рис. 1 (кривая 2), сополимеру ТФЭ с содержанием 55 мол. % ТФЭ и соответствующему случаю сополимеризации мономеров, растворенных в воде, отвечает содержание ТФЭ в исходной смеси, равное 40 мол. %. В соответствии с рис. 2 при содержании 40 мол. % ТФЭ в исходной смеси вероятность образования «блоков» этилена равна 0,13 (кривая 3), т. е. можно ожидать, что в сополимере будет значительное содержание «блоков» этилена.

По известным литературным сведениям [8] сополимер ТФЭ – этилен, содержащий более 55 мол. % ТФЭ, практически не содержит «блоков» этилена. Эти данные подтверждаются также результатами ИК-спектроскопии полученных нами сополимеров (рис. 3), по которым в сополимере ТФЭ – этилен, содержащем 55 мол. % ТФЭ, определено менее 5 мол. % «блоков» этилена (при содержании «блоков» ТФЭ в количестве 18 мол. %).

Если считать, что рост цепи сополимера происходит с участием смеси мономеров состава, аналогичного составу газовой фазы (рис. 1, кривая 1), то в сополимере, содержащем 55 мол. % ТФЭ, полученном при концентрации ТФЭ в смеси мономеров, равной 85 мол. %, в соответствии с рис. 2 (кривая 1) вероятность образования «блоков» этилена равна 0,02, т. е. сополимер практически не содержит «блоков» этилена. Это полностью согласуется с вышеуказанными экспериментальными и литературными данными и позволяет сделать вывод о том, что действующие концентрации ТФЭ и этилена, обеспечивающие рост цепи сополимера, соответствуют соотношению мономеров в газовой фазе.

Можно предположить, что реакция сополимеризации происходит при непосредственном контакте мономеров в виде газовых пузырьков с активным радикалом. Но наиболее вероятно, что реакции роста цепи предшествует процесс адсорбции смеси мономеров на растущих полимерных частицах.

Доказательством адсорбции мономеров служит экспериментально подтвержденное увеличение количества поглощенных ТФЭ и этилена в реакционной массе, содержащей сополимер, по сравнению с водой без сополимера.

Нами также установлено, что в отсутствие эмульгатора в указанной системе реакция сополимеризации практически не идет, но с увеличением концентрации эмульгатора (в пределах ниже ККМ) скорость сополимеризации возрастает. Эмульгатор стабилизирует растущие полимерные частицы, предотвращая их слипание, а в данном конкретном случае создает в реакционной смеси высокоразвитую поверхность контакта между указанными частицами и смесью мономеров, что обеспечивает, несмотря на кратковременность контакта, протекание сополимеризации с достаточно высокой скоростью.

Таким образом, представленные данные по составу и «блочности» сополимера ТФЭ и этилена, а также зависимость скорости сополимеризации от концентрации эмульгатора убеждает в том, что в реакции роста основным источником является смесь мономеров, адсорбированных на растущих полимерных частицах в соотношении, близком составу газовой фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ragazzini M., Modena M., Carcano D.* Copolimeri tetrafluoretilene — etilene. Sintezi e caratterizzazione.— *Chimica e Industria*, 1973, v. 55, № 3, p. 265.
2. *Кабанкин А. С., Балабанова С. А., Маркевич А. М.* Радикальная сополимеризация тетрафторэтилена с этиленом и гексафторпропиленом.— Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 2, с. 267.
3. Пат. 1988/65 (Япония). Способ получения полимеров / *Сумаго М.*— Опубл. в РЖХим, 1968, № 4С 186.
4. Пат. 1312036 (Великобритания). Фторсодержащие полимеры / *Стевенс Г.*— Опубл. в РЖХим, 1973, № 20С 287.
5. *Клещева М. С., Шадрина Н. Е., Коржова И. Т., Шувалова Н. Б.* Некоторые особенности газохроматографического анализа фторорганических соединений.— Ж. анализ. химии, 1980, т. 35, № 1, с. 128.
6. *Малкевич С. Г., Таругина Л. И., Черешкевич Л. В.* Влияние чередования мономерных звеньев сополимера тетрафторэтилена на его термостабильность.— Ж. прикл. спектроскопии, 1968, № 9, с. 404.
7. *Lin J. I.* The Hydrophile — Liophile Balance (HLB) of Fluorocarbon Surfactants and Its Relations to the Critical Micelle Concentrations (CMC).— *J. Phys. Chem.*, 1972, v. 76, № 14, p. 2019.
8. *Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Д. С.* Фторопласти.— Л.: Химия, 1978, с. 116.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
5.VI.1980

УДК 541.64:547(565+39)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ ДИВИНИЛОВОГО ЭФИРА ГИДРОХИНОНА И АКРИЛОНИТРИЛА

*Вокшина О. Г., Царик Л. Я., Жданова К. П.,
Калабина А. В.*

Метод получения сополимеров дивинилового эфира гидрохинона (ДВЭГ) и акрилонитрила (АН) сусpenзионной сополимеризацией мономеров в присутствии изоамилового спирта был описан ранее [1]. Было показано также, что эти сополимеры могут быть использованы в качестве насадок для жидкостной хроматографии олигомеров и полимеров [2]. В настоящей работе представлены результаты исследования пористой структуры сополимеров ДВЭГ и АН, полученных в присутствии изоамилового спирта.