

УДК 541(64+127):547.321

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ  
ЭМУЛЬСИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА  
С ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНОМ**

**Иванчев С. С., Будтов В. П., Андреева А. И.,  
Отрадина Г. А., Зайченко Ю. А.**

Изучены кинетические особенности эмульсионной сополимеризации винилиденфторида с гексафторпропиленом, проводимой в отсутствие и в присутствии эмульгатора в реакционной среде. Показано, что в случае безэмульгаторной сополимеризации при небольшом содержании сополимера в латексе процесс протекает по механизму радикальной полимеризации, осуществляющейся в квазигомогенных условиях. Введение в реакционную среду эмульгатора, не изменяя существенным образом механизма процесса, позволяет в то же время реализовать преимущества эмульсионной полимеризации. Кинетические особенности реакции в основном обусловлены гетерофазностью процесса, дисперсностью системы, величиной межфазной поверхности. Использование эмульгатора дает возможность проводить сополимеризацию с большой скоростью, получать сополимер большей ММ, не изменения его полидисперсности. Увеличение количества израсходованного сомономера ведет не столько к увеличению ММ продукта, сколько к расширению его ММР за счет высокомолекулярных фракций.

Сополимеры винилиденфторида (ВДФ) и гексафторпропилена (ГФП) с различным соотношением мономерных звеньев (от каучукоподобных продуктов до эластичных пластиков) представляют большой интерес для разных областей техники и производятся в промышленном масштабе сравнительно давно [1, 2]. При их получении предпочтительной считается эмульсионная сополимеризация [2]. Тем не менее в литературе нет сведений о кинетических особенностях сополимеризации ВДФ и ГФП в эмульсии с учетом дисперсности образующихся латексов и молекулярных характеристик сополимера.

В настоящей работе исследована кинетика сополимеризации ВДФ с ГФП в эмульсии в присутствии и в отсутствие эмульгатора, определена дисперсность образующихся латексов и молекулярные характеристики сополимеров в зависимости от условий сополимеризации.

Сополимеризацию ВДФ с ГФП проводили в водной среде в присутствии персульфата аммония (ПА) и перфторированного эмульгатора — перфторонаноата аммония по описанному в литературе методу [3, 4] под давлением 0,9 Па в автоклаве из нержавеющей стали вместимостью 1 л при перемешивании. Концентрацию инициатора варировали от  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $40 \cdot 10^{-3}$  моль/л, количество эмульгатора — от 0 до  $45 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Содержание основного вещества в ВДФ не менее 99,9 об.%, в ГФП — не менее 99,5 об.%; мольный состав реакционной смеси ВДФ : ГФП = 1,2 : 1.

Состав сополимера ВДФ с ГФП контролировали методом элементного анализа и ЯМР. Размер частиц латекса определяли с помощью электронного микроскопа УЭМБ-100 при увеличении 20000.

ММР сополимера ВДФ с ГФП определяли с помощью гель-хроматографического анализа [5]. Анализ ММР выполнен на хроматографе GPC-501 фирмы «Waters» на четырех колонках длиной 600 и диаметром 6 мм, заполненных жестким гелем «Korrasil» типа Б. В качестве элюента использовали ТГФ, скорость элюирования 1 мл/мин, температура 25°, концентрация исследуемых растворов не более 0,32 г/дл. Гель-хроматографический анализ показал, что кривые ММР сополимеров ВДФ с ГФП, полученных как с использованием эмульгатора, так и без него, являются унимодальными. Для расчета величины ММ и ММР сополимера ВДФ с ГФП использовали универсальную калибровку, полученную с помощью восьми полистирольных стандартов фирмы «Waters». Соотношение Марка — Куна — Хаувинка для фракций ВДФ с ГФП в ТГФ

при 25°, определенное в данной работе, выражается уравнением

$$[\eta] = 1,17 \cdot 10^{-3} M^{0.53}$$

ММ фракций сополимера ВДФ с ГФП определяли с помощью осмометра типа Фуосса — Мида.

**Безэмульгаторная эмульсионная сополимеризация ВДФ с ГФП.** На рис. 1 представлены кинетические кривые безэмульгаторной сополимеризации ВДФ с ГФП при различных температурах. Для сведения к минимуму влияния накопления сополимера в реакционной среде на данном этапе исследований сополимеризацию проводили до стадий получения латекса с содержанием в нем сополимера 4–5 вес. %. Видно, что в иссле-

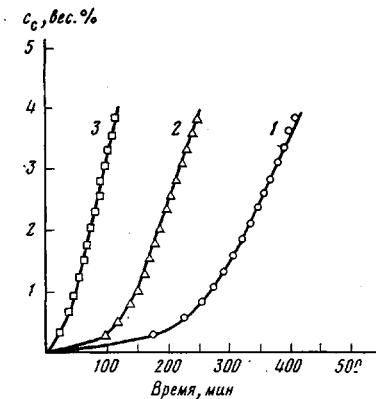


Рис. 1. Кинетические кривые сополимеризации ВДФ с ГФП при 55° (1), 60° (2) и 75° (3).  $[ПА] = 5,25 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $c_s$  — содержание сополимера

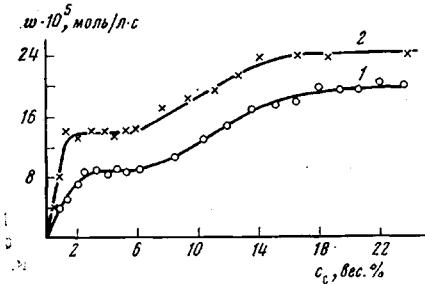


Рис. 2. Зависимость скорости процесса от накопления сополимера ВДФ с ГФП в реакционной среде. Концентрация эмульгатора 0 (1) и  $12,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л (2)

дованном температурном интервале скорость процесса становится стационарной тем раньше, чем выше температура. Общая энергия активации сополимеризации ВДФ с ГФП, определенная из этих кинетических кривых, составляет  $38 \pm 8$  кДж/моль. Увеличение концентрации персульфата аммония в пределах от  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $40 \cdot 10^{-3}$  моль/л способствует более быстрому достижению стационарной скорости процесса. Из зависимости этой скорости от  $[ПА]$  установлено, что порядок реакции по инициатору равен  $0,5 \pm 0,05$ . На основании данных по скорости распада персульфата аммония в водных растворах [6], полагая эффективность инициирования ПА равной единице, было рассчитано условное значение отношения  $k_p/k_o^{0,5}$  для случая сополимеризации ВДФ с ГФП. При расчете этой величины концентрацию мономера принимали равной концентрации смеси сомономеров в газовой фазе. Величина  $k_p/k_o^{0,5}$  при 60° оказалась равной  $3,5 \cdot 10^{-2}$ .

Электронографические исследования показывают, что при безэмульгаторной сополимеризации ВДФ с ГФП на невысоких степенях превращения сомономеров наблюдается образование латексных частиц, характеризующихся малой дисперсностью по размерам. Диаметр частиц равен  $0,25 \pm 0,03$  мкм.

Гель-хроматографический анализ сополимеров, полученных в таких условиях, свидетельствует о том, что сополимеры ВДФ с ГФП характеризуются широким унимодальным ММР с величиной отношения  $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 7$  и  $\bar{M}_z/\bar{M}_w \approx 4,5$ . С ростом температуры ММ сополимера уменьшается. Так, при 55°  $\bar{M}_n = 150 \cdot 10^3$ , а при 75° —  $54 \cdot 10^3$ .

Изучение кинетических особенностей сополимеризации ВДФ с ГФП на глубоких степенях превращения сомономеров (до образования латекса с содержанием в нем сополимера до 25 вес. %) показало, что скорость сополимеризации ВДФ с ГПФ остается постоянной лишь до определенной глубины превращения сомономеров (до ~6 вес. %), после чего наблюда-

ется увеличение скорости процесса (рис. 2, кривая 1). При этом размер латексных частиц увеличивается от 0,25 мкм (при концентрации 5 вес.%) до 0,42 мкм (при концентрации 25 вес.%).

При анализе указанных закономерностей следует учитывать постоянство концентрации сомономеров во время полимеризации, плохую растворимость сомономеров в воде [7], возникновение первичных радикалов из персульфата в водной фазе. Используя для безэмulsionаторной полимеризации известные представления о механизме пулькации частиц [8], можно принять, что процесс идет по следующей схеме. Первичные радикалы, образующиеся в воде, присоединяя молекулы мономера, превращаются в олигомерные растущие радикалы, которые при достижении критиче-

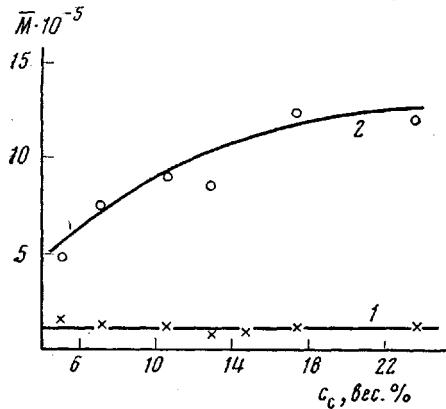


Рис. 3. Зависимость величины ММ сополимера ВДФ с ГФП от степени накопления его в реакционной среде: 1 —  $M_n$ , 2 —  $M_w$

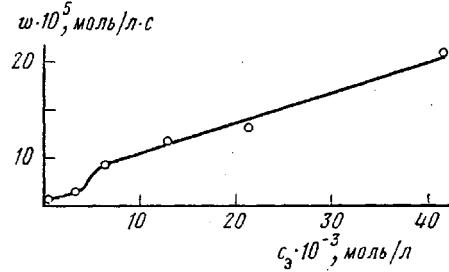


Рис. 4. Зависимость скорости процесса от концентрации эмульгатора

ских размеров в силу нерастворимости слипаются и выпадают из раствора с образованием полимерных частиц. В дальнейшем по мере накопления этих частиц наряду с образованием новых частиц олигомерные радикалы захватываются поверхностью этих частиц, где и сосредоточивается полимеризация.

Нестационарность скорости на начальном участке кинетической кривой накопления сополимера (концентрация сополимера в латексе не более 2 вес.%) следует связывать с появлением новых частиц и со значительным ростом поверхности, где идет сополимеризация.

Стационарный участок процесса указывает на замедление или полное прекращение возникновения новых частиц, когда все образующиеся в водной фазе олигомерные радикалы захватываются уже сформировавшимися частицами. Повышение скорости реакции при дальнейшем росте концентрации сополимера в латексе ( $>6\%$ ) обусловлено увеличением поверхности частиц.

На рис. 3 представлена зависимость величины ММ сополимера ВДФ с ГФП от степени накопления сополимера при безэмulsionаторной сополимеризации. Видно, что по мере протекания реакции не наблюдается увеличения среднечисленной ММ, что свидетельствует о постоянстве вероятности обрыва кинетической цепи. В то же время значение  $\bar{M}_w$  возрастает более чем в 3 раза. Рост полидисперсности сополимера, связанный с увеличением содержания высокомолекулярных фракций, по-видимому, обусловлен тем, что с повышением степени накопления сополимера в растущей полимер-мономерной частице возрастает вероятность передачи цепи на полимер, что может привести к появлению и росту разветвленности макромолекулярных цепей сополимера ВДФ с ГФП. В литературе имеются сведения о наличии разветвленности в цепях поливинилфторида [9] и сополимера ВДФ с тетрафторэтиленом [10]. О возможности появления разветвленности в цепях сополимера ВДФ с ГФП свидетельствуют и данные о способности к вулканизации данного фторкаучука [11], а также

данные о возможности прививки к этому сополимеру акрилатов или винильных производных в присутствии перекисей [12]. Однако для установления истинных причин роста полидисперсности ВДФ с ГФП при увеличении степени накопления сополимера в реакционной среде требуется привлечение добавочных методов исследования свойств его разбавленных растворов [5].

**Сополимеризация ВДФ с ГФП в присутствии фторэмульгатора.** На рис. 4 представлена зависимость стационарной скорости процесса от концентрации эмульгатора, изменяющейся от 0 до  $45 \cdot 10^{-3}$  моль/л (концентрация сополимера в латексе 5 вес. %). В области концентрации эмульгатора, близкой к  $6,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л, являющейся критической концентрацией мицеллообразования, наблюдается некоторое (в пределах погрешности) увеличение скорости процесса, обычно свидетельствующее о мицеллярном механизме образования и роста частиц. Такое незначительное изменение в случае сополимеризации мономеров ВДФ и ГФП, которые являются полярными и частично водорастворимыми мономерами, вероятно, определяется тем, что роль мицелл эмульгатора сводится в значительной степени к роли стабилизатора первоначальных зародышей и растущих частиц. Действительно, в мицелле эмульгатора при сополимеризации образуется нерастворимый в мономере полимер, и реакция проходит в гетерофазных условиях внутри мицеллы. Такая частица фактически идентична частице латекса в случае безэмульгаторной сополимеризации, различие заключается лишь в концентрации мономера на поверхности частицы. Подтверждением этого служит и ход кривой, отражающей зависимость скорости реакции от степени накопления сополимера в реакционной среде (рис. 2, кривая 2) в присутствии эмульгатора. Мы видим, что характер зависимости  $w$  от содержания сополимера как без эмульгатора (кривая 1), так и в его присутствии в системе (кривая 2) практически одинаков, за исключением меньшей протяженности первоначального участка (до концентрации сополимера в латексе 2–3 вес. %). Как уже отмечалось, нарастание скорости на этом участке связано с рождением и стабилизацией растущих частиц. Скорость этого первоначального процесса в присутствии фторэмульгатора значительно выше, чем в его отсутствие.

Тот факт, что эмульгатор ускоряет процесс формирования растущих частиц, увеличивает их стабильность, подтверждается и электронографическими исследованиями зависимости размеров частиц латекса от концентрации эмульгатора (рис. 5). Как видно, молекулы эмульгатора активно воздействуют на стабилизацию латексных частиц: с ростом концентрации эмульгатора от 0 до  $40 \cdot 10^{-3}$  моль/л размер частиц уменьшается от 0,25 до 0,05 мкм.

Интересно отметить, что сопоставление изменения стационарной скорости реакции и размера латексных частиц в зависимости от изменения концентрации эмульгатора позволяет решить вопрос о месте протекания сополимеризации. На рис. 6 представлена взаимосвязь скорости процесса  $w$  и величины  $1/R$ , представляющей собой отношение поверхности латексной частицы к ее объему. Наличие прямой пропорциональной зависимости между этими величинами свидетельствует о том, что скорость реакции пропорциональна поверхности частиц.

Все перечисленные выше факты (пропорциональная зависимость между скоростью процесса  $w$  и поверхностью частиц, одинаковый характер зависимости скорости процесса от степени превращения сомономеров при безэмульгаторной сополимеризации и при  $c_e = 12,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) говорят о том, что кинетические закономерности реакции обусловлены в основном дисперсностью системы, величиной межфазной поверхности, гетерофазностью процесса.

На рис. 7 представлена зависимость ММ от концентрации эмульгатора при постоянной величине накопления сополимера в реакционной среде, равной 5 вес. %. Как и следовало ожидать, при малом значении  $c_e$  вообще не наблюдается роста ММ; дальнейшее ее увеличение приводит к незначительному повышению  $\bar{M}_n$  и  $\bar{M}_w$  образцов, не изменяя при этом ширины

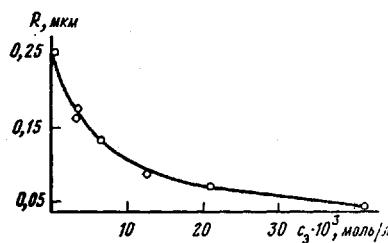


Рис. 5

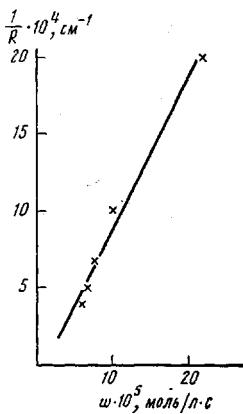


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость среднего радиуса латексных частиц от концентрации эмульгатора

Рис. 6. Зависимость скорости процесса от величины  $1/R$

Рис. 7. Зависимость величины ММ сополимера ВДФ с ГФП от концентрации эмульгатора: 1 –  $M_n$ , 2 –  $M_w$

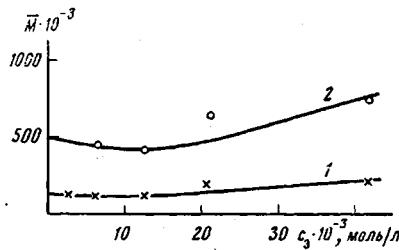


Рис. 7

их ММР, несмотря на возрастание скорости процесса. При увеличении концентрации эмульгатора от  $10 \cdot 10^{-3}$  до  $40 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $M_n$  и  $M_w$  увеличиваются не более чем в 1,5 раза.

Таким образом, в данной работе изучены кинетические особенности эмульсионной сополимеризации ВДФ и ГФП, проводимой как без эмульгатора, так и в его присутствии. Показано, что в случае безэмульгаторной сополимеризации при небольшом содержании сополимера в латексе реакция протекает по механизму радикальной полимеризации, осуществляющейся в квазигомогенных условиях. Введение в реакционную среду фторэмульгатора, не изменяя существенным образом механизм процесса, позволяет в то же время реализовать преимущества эмульсионной полимеризации. Использование эмульгатора дает возможность проводить сополимеризацию с большой скоростью, получать сополимер ВДФ с ГФП большей ММ, не изменяя его полидисперсности, что в некоторых случаях является важным при решении той или иной технологической проблемы.

Кинетические особенности эмульсионной полимеризации ВДФ с ГФП в основном обусловлены гетерофазностью процесса, дисперсностью системы, величиной межфазной поверхности. Мицеллярный механизм не вносит существенного вклада, хотя и может быть причиной некоторого увеличения ММ. По мере накопления в реакционной среде сополимера наблюдается эффект самоускорения, связанный с возрастанием поверхности образующихся частиц. Увеличение количества израсходованного сомономера ведет не столько к повышению ММ продукта, сколько к расширению его ММР за счет высокомолекулярных, возможно и разветвленных фракций. Параллельное проведение анализа кинетических особенностей сополимеризации ВДФ с ГФП в сочетании с ГПХ-анализом получаемого сополимера позволяет направленно изменять ММ и ММР.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фторполимеры/Под ред. Л. Уолла. М.: Мир, 1975, с. 22.
2. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласти. Л.: Химия, 1978, с. 182.
3. Пат. 3051677 (США), 1962.

4. Пат. 3178399 (США), 1965.
5. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физико-химию полимеров. М.: Наука, 1978, с. 328.
6. Носов Э. Ф. Ж. физ. химии, 1966, т. 40, № 11, с. 2921.
7. Волохонович И. Е., Носов Э. Ф., Зорина Л. Б. Ж. физ. химии, 1966, т. 40, № 1, с. 268.
8. Елисеева В. И., Иванчев С. С., Кучанов С. И. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. М.: Химия, 1976.
9. Wallach M. L., Kawashita M. A. J. Polymer Sci., 1966, v. 4, № 10, p. 2667.
10. Ограйдина Г. А., Будтов В. П., Домничева Н. А., Веселовская Л. Н., Малкевич С. Г., Макеенко Т. Г. Высокомолек. соед. Б., 1979, т. 11, № 8, с. 572.
11. Галил-Оглы Ф. А., Новиков А. С., Нудельман З. Н. Фторкаучуки и резины на их основе. М.: Химия, 1966, с. 114.
12. Pat. 1137555 (USA).— Printed in Chem. Abstrs. 1963, v. 58, p. 811.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
1.VI.1982

## STUDY OF KINETIC FEATURES OF EMULSION COPOLYMERIZATION OF VINYLIDENE FLUORIDE WITH HEXAFLUOROPROPYLENE

*Ivanchev S. S., Budtov V. P., Andreeva A. I.,  
Otradina G. A., Zaichenko Yu. A.*

### Summary

Kinetic features of emulsion copolymerization of vinylidene fluoride with hexafluoropropylene proceeding in the absence and in the presence of emulsifier have been studied. Without emulsifier at small content of copolymer in latex the reaction is shown to proceed following the mechanism of radical polymerization in quasi-homogeneous conditions. Kinetic features of the process of emulsion polymerization are mainly the results of heterophase character of the process, dispersity of the system, the area of interphase surface. Using of emulsifier results in higher rate of copolymerization and higher MM of copolymer with the same polymolecularity. An increase of the amount of introduced comonomer leads not to enhancing of MM of the product, but to widening of MMD at the expense of high-molecular fractions.