

УДК 541.64:532.954:547.321

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ
ЭМУЛЬСИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛФТОРИДА
С ТРИФТОРЭТИЛЕНОМ**

Гафуров А. Х., Якубов Н. И., Асамов М. К.

Изучены кинетические закономерности эмульсионной сополимеризации винилфторида с трифтотрэтиленом, инициированной системой персульфат калия – аскорбиновая кислота, в присутствии эмульгатора – натриевой соли перфторпеларгоновой кислоты. Показано, что относительные активности мономеров с глубиной превращения не меняются и более активным является винилфторид.

Благодаря ряду преимущественных факторов эмульсионная сополимеризация является одним из широко применяемых способов получения полимеров. Инициирование этого процесса окислительно-восстановительными системами позволяет проводить сополимеризацию при пониженных температурах [1], что немаловажно в случае фторорефинов, характеризующихся низкими критическими температурами (для винилфторида и трифтотрэтилена эта температура равна 55,4 и 54,5° соответственно [2]).

Перспективность использования аскорбиновой кислоты (АК) в качестве активатора реакции полимеризации основана на высокой восстановительной способности в широкой области рН среды [1, 3, 4].

Учитывая большую практическую значимость синтеза модифицированного поливинилфторида, представлялось целесообразным исследование эмульсионной сополимеризации винилфторида M_1 с трифтотрэтиленом M_2 . До настоящего времени закономерности эмульсионной сополимеризации этих мономеров практически не изучены, хотя трифтотрэтилен является хорошим модификатором для поливинилфторида [5], способствующим улучшению его термостабильности и растворимости.

Сополимеризацию проводили в присутствии натриевой соли перфторпеларгоновой кислоты (Na-ПФПК), инициированной окислительно-восстановительной системой персульфат калия (ПК) – АК. M_1 и M_2 синтезировали по методикам [6, 7] и очищали по методике [8]. После очистки содержание примесей в мономерах, по данным газохроматографического анализа, не превышало 0,01 вес. %. Na-ПФПК синтезировали по методике [9], высушивали сначала на воздухе, затем в вакууме до постоянного веса. ПК дважды перекристаллизовывали из водного раствора, промывали метанолом и сушили в вакууме. Использовали АК квалификации ч.

Эмульсионную сополимеризацию проводили в стеклянных ампулах. В охлажденную жидким азотом ампулу последовательно дозировали обезгаженные до остаточного давления 0,133 Па водные растворы эмульгатора, ПК, АК и мономеры. Ампулу отпаивали, размораживали и помещали в термостатированную вибромешалку с амплитудой 6 см и частотой вибрации 450 цикл/мин. Точность термостатирования $\pm 0,1^\circ$. Давление в ампуле в начале реакции находилось в пределах 2,60–3,45 МПа.

Кинетику сополимеризации изучали гравиметрически. Состав сополимеров определяли по содержанию фтора, используя методику Шенигера [10] и по газохроматографическому анализу состава непрореагировавшей части мономерной смеси [11] на хроматографе ЛХМ-72 с интегратором ИЦ-26.

При сополимеризации низкокипящих мономеров реакционная среда представляет собой сложную систему, содержащую капли смеси мономеров, а также мономеров, растворенных в воде и находящихся в паровой фазе. Содержание растворенного M_1 в воде значительно превышает содержание M_2 (растворимость первого в воде при 27° составляет 1,1 г/100 мл [12], а второго при 20° – 0,04 г/100 мл [2]). Следует отметить, что в эмульсионных системах с участием водорастворимых инициаторов процесс инициирования и инициации олигомерных частиц протекает в водной фазе и исключается возможность сополимеризации в газовой фазе.

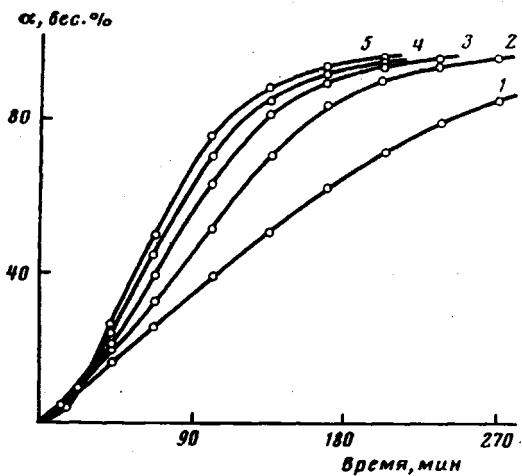


Рис. 1. Кинетические кривые сополимеризации при мольных соотношениях в исходной смеси $M_1 : M_2 = 9 : 1$ (1), $7 : 3$ (2), $5 : 5$ (3), $3 : 7$ (4) и $1 : 9$ (5). $T = 30^\circ$. Здесь и на рис. 2–4 $[ПК] = 0,25$ вес. % от смеси мономеров при $ПК : АК = 2 : 1$, $[эмультгатор] = 20,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л водной фазы, скорость перемешивания 450 цикл/мин, α – степень превращения

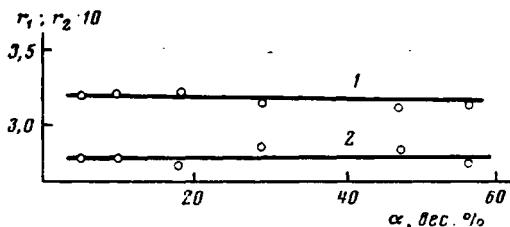


Рис. 2. Зависимость относительной активности M_1 (1) и M_2 (2) от глубины превращения сомономеров

На рис. 1 представлены кинетические кривые сополимеризации. Видно, что увеличение $[M_2]$ в исходной смеси мономеров приводит к повышению скорости сополимеризации на стационарном участке. Скорости гомополимеризации M_1 и M_2 в идентичных условиях равны 0,27 и 1,01 вес. %/мин. Однако значения констант сополимеризации, определенные графическим методом Файнемана – Росса [13] при конверсии сомономеров 5 вес. %, свидетельствуют о большей активности M_1 в реакции сополимеризации. Причем с глубиной превращения сомономеров константы сополимеризации, определенные по методу Келена – Тюдеша [14], не изменяются в пределах погрешности опытов и M_1 остается более реакционноспособным мономером (рис. 2).

Аномальное возрастание скорости сополимеризации с увеличением $[M_2]$ в исходной мономерной смеси, очевидно, объясняется высокой активностью образующегося радикала $-\text{CHF}-\dot{\text{C}}\text{H}_2(-\dot{M}_2)$. На основании полученных результатов можно предположить, что скорость присоединения сомономеров к растущему радикалу убывает в ряду: $-\dot{M}_2 + M_1 > -\dot{M}_2 + M_2 > -\dot{M}_1 + M_1 > -\dot{M}_1 + M_2$.

Температурная зависимость скорости сополимеризации изучалась для эквимольной смеси мономеров. Из приведенных на рис. 3 кинетических данных следует, что с повышением температуры начальная скорость процесса возрастает от $9,17 \cdot 10^{-4}$ до $23,30 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с, что обусловлено ускорением формирования полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) в водной фазе. Зависимость скорости сополимеризации от температуры в исследованном интервале описывается уравнением Аррениуса. Вычисленное значение суммарной энергии активации процесса составляет $46,8 \pm 4,0$ кДж/моль.

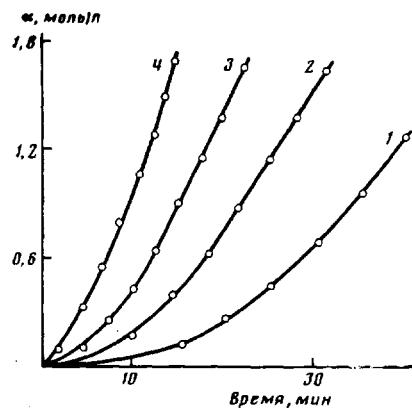


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые сополимеризации эквимольной (концентрация сомономеров 3,1 моль/л) смеси M_1 с M_2 при 20 (1), 25 (2), 30 (3) и 35° (4)

Рис. 4. Зависимость скорости сополимеризации эквимольной смеси M_1 с M_2 от мольного соотношения инициирующей системы (1) и объемного соотношения водной фазы и смеси мономеров (2)

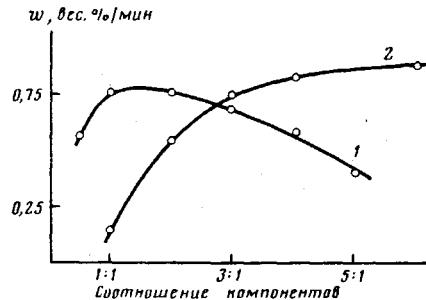
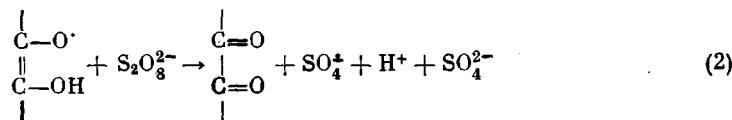
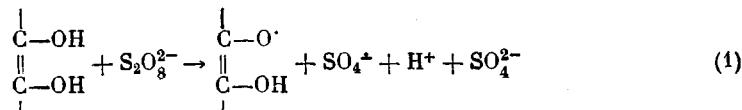


Рис. 4

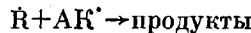
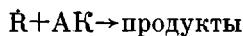
Высокая скорость сополимеризации при 20–35° в присутствии выбранной инициирующей системы обусловлена активированием процесса за счет диенольной группы АК, которая обеспечивает гомолитический распад ПК с большой скоростью при более низких температурах. В соответствии с этим можно предположить, что ускорение распада ПК в водной фазе под действием АК осуществляется за счет донорно-акцепторного взаимодействия в системе по схеме



При протекании этих реакций 1 моль АК восстанавливает 2 моля ПК. Одновременно протекает окисление молекулы воды сульфатным анион-радикалом $\text{SO}_4^{\cdot-}$ с образованием радикала OH^{\cdot} [15]. Таким образом, в водной фазе одновременно могут существовать радикалы OH^{\cdot} , $\text{SO}_4^{\cdot-}$ и $\text{C}=\text{C}^{\cdot}$.

Однако участие в реакции инициирования аскорбинатного радикала мало вероятно из-за его низкой активности.

При одинаковой концентрации ПК по отношению к смеси мономеров увеличение содержания АК в водной фазе от $2,0 \cdot 10^{-3}$ (соответствует соотношению ПК : АК = 5 : 1 (рис. 4, кривая 1)) до $12,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (ПК : АК = 1 : 1) приводит к повышению скорости процесса от 0,41 до 0,76 вес. %/мин, что обусловлено ускорением распада ПК с образованием анион-радикала $\text{SO}_4^{\cdot-}$. Понижение скорости сополимеризации при дальнейшем увеличении содержания АК в системе (ПК : АК = 1 : 2) связано, по-видимому, с уменьшением концентрации активных радикалов за счет их рекомбинации или восстановления с молекулами АК и аскорбинатным радикалом.



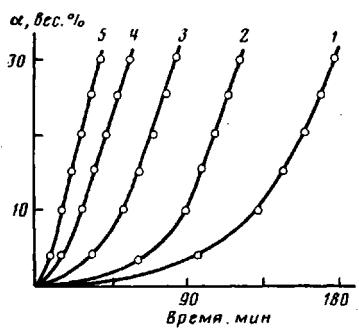


Рис. 5

Рис. 5. Влияние концентрации ПК на кинетику сополимеризации эквимольной смеси M_1 с M_2 . $[ПК]=0,031$ (1); $0,062$ (2); $0,125$ (3); $0,25$ (4) и $0,50$ мол.% (5); $[Эмульгатор]=20,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л водной фазы. Здесь и на рис. 6 скорость перемешивания 450 цикл/мин, α – степень превращения

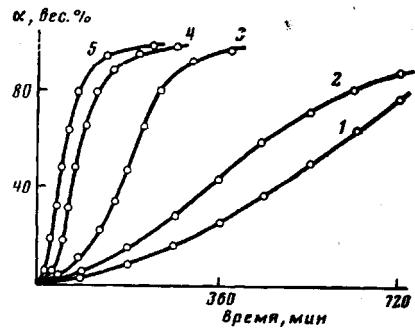


Рис. 6

Рис. 6. Кинетические кривые сополимеризации эквимольной смеси M_1 с M_2 . $[Эмульгатор] \cdot 10^{-3}=0$ (1); $2,05$ (2), $7,0$ (3); $10,0$ (4) и $20,5$ моль/л водной фазы (5). $[ПК]=0,25$ вес.% от смеси мономеров при $ПК : АК = 2 : 1$

Хотя наибольшая скорость сополимеризации наблюдается при эквимольном соотношении $ПК : АК$, из-за быстрого расходования ПК превращение сомономеров до предельного значения не наблюдается. Поэтому наиболее оптимальным для проведения процесса является соотношение $ПК : АК$, равное $2 : 1$.

На рис. 5 представлены кривые накопления сополимера в зависимости от концентрации ПК при постоянном мольном соотношении $ПК : АК$, равном $2 : 1$. Видно, что с увеличением концентрации ПК индукционный период, связанный с формированием ПМЧ, уменьшается. Порядок реакции по ПК, рассчитанный по начальной стационарной скорости сополимеризации в интервале степеней превращения $5–10$ вес.% и равный $0,50 \pm 0,05$, указывает на протекание процесса с бимолекулярным обрывом растворящих цепей.

При глубине превращения сомономеров ~ 15 вес.%, соответствующей завершению формирования ПМЧ, скорость сополимеризации на стационарном участке практически не зависит от концентрации инициатора. Порядок реакции по ПК в этой стадии приближается к нулевому значению ($0,06$). Полученные результаты подтверждают, что в процессе сополимеризации концентрация инициатора в основном влияет на скорость инициирования, и после завершения стадии нуклеации скорость инициирования влияет лишь на частоту актов превращения ПМЧ из «мертвой» в активную мицеллу и наоборот [16].

С практической точки зрения, определенный интерес представляет изучение зависимости скорости сополимеризации от соотношения смеси мономеров и водной фазы. На основании полученных результатов установлено, что увеличение объема водной фазы в реакционной среде приводит к возрастанию скорости процесса (рис. 4, кривая 2), причем более линейный характер этой зависимости наблюдается при уменьшении концентрации сомономеров в эмульсионной системе от $12,5$ до $4,0$ моль/л, соответствующее увеличению объемного соотношения водной фазы и смеси мономеров от $1 : 1$ до $3 : 1$. Это обусловлено прежде всего увеличением растворенных сомономеров в водной фазе, приводящим к повышению как скорости инициирования и образования ПМЧ, так и суммарной поверхности частиц, обеспечивающей повышение массопереноса из капли в эти частицы.

На рис. 6 представлены кривые накопления сополимера во времени при концентрации эмульгатора в водной фазе от 0 до $20,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Согласно развиваемой теории гомогенной нуклеации [15, 16], протекание безэмульгаторной сополимеризации M_1 с M_2 , являющихся гидрофобными мономерами, очевидно, обусловлено образованием макрорадикалов дифильной природы, характеризующихся высокой поверхностной активностью,

а низкая скорость данного процесса связана с длительностью формирования ПМЧ.

Кинетические кривые накопления сополимера показывают нелинейную зависимость скорости сополимеризации от концентрации Na-ПФПК. При относительно невысоких концентрациях эмульгатора увеличение его содержания в водной фазе от 0 до $2,05 \cdot 10^{-3}$ моль/л приводит к возрастанию скорости процесса на стационарном участке от 0,10 до 0,12 вес.%/мин соответственно. Если учесть, что критическая концентрация мицеллообразования Na-ПФПК при 25° равна $3,92 \cdot 10^{-3}$ моль/л [9], то резкое увеличение скорости реакции в этой области концентрации эмульгатора (кривая 3) свидетельствует о мицеллярном механизме образования и роста ПМЧ. Порядки реакции по эмульгатору ниже и выше критической концентрации мицеллообразования соответственно составляют 0,60 и 0,27.

Результаты настоящего исследования позволяют сделать вывод о том, что выбранная инициирующая система способствует проведению эмульсионной сополимеризации изученных мономеров при низких температурах с высокой скоростью. Сравнение полученных данных с результатами работы [17] указывает на общность закономерностей протекания эмульсионной сополимеризации фторолефинов в присутствии водорастворимых инициаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Долгоплоск В. И., Тинякова Е. И. Окислительно-восстановительные системы как источники радикалов. М.: Химия, 1972, с. 63.
2. Фторогенные продукты. Каталог. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1982, с. 10.
3. Shukla J. S., Misra D. C. J. Polymer Sci. Polym Chem. Ed., 1973, v. 11, № 3, p. 751.
4. Ухнагат М., Сикорски Р., Ворошило Л. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2420.
5. Ютака Кометани, Цунео Фузи. Пат. 3547859 (США).—Опубл. в РЖХим., 1971, № 15, 15C250.
6. Усманов Х. У., Юльчибаев А. А., Дорджин Г. С., Патенко А. А., Асамов М. К. А. с. 174622 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1965, № 12, с. 143.
7. Haszeldine R. N., Steele B. R. J. Chem. Soc., 1954, p. 3747.
8. Усманов Х. У., Юльчибаев А. А., Дорджин Г. С. Журн. прикл. химии, 1968, т. 41, с. 218.
9. Гафуров А. Х., Эшчанов Р. А., Асамов М. К. Коллоид. журн., 1985, т. 47, № 1, с. 129.
10. Кастерина Т. Н., Калинина Л. С. Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс. М.: Госхимиздат, 1963, с. 55.
11. Ольшанова К. М., Потапова М. К., Морозова Н. М. Практикум по хроматографическому анализу. М.: Химия и школа, 1970, с. 66.
12. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунавская Ц. С. Фторопласти. Л.: Химия, 1978, с. 10.
13. Fineman M., Ross S. D. J. Polymer Sci., 1950, v. 5, № 2, p. 259.
14. Kelen T., Tudos F., Turesanyi B., Kennedy J. P. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1977, v. 15, № 12, p. 3047.
15. Елисеева В. И., Иванчев С. С., Кучанов С. И. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. М.: Химия, 1976, с. 47.
16. Павлюченко В. И., Иванчев С. С. Успехи химии, 1981, т. 50, № 4, с. 715.
17. Иванчев С. С., Будтов В. П., Андреева А. И., Отрадина Г. А., Зайченко Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2335.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
8.VII.1985

STUDY OF KINETIC REGULARITIES OF EMULSION COPOLYMERIZATION OF VINYL FLUORIDE WITH TRIFLUOROETHYLENE

Gafurov A. Kh., Yakubov N. I., Asamov M. K.

Summary

The kinetic regularities of emulsion copolymerization of vinyl fluoride with trifluoroethylene initiated with potassium persulfate – ascorbic acid system in the presence and in the absence of emulsifier (sodium salt of perfluoropelargonic acid) have been studied. The relative activities of monomers are not changed with conversion. Vinyl fluoride is shown to be more active.