

УДК 541.64:547.321

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА РАСТВОРОВ СОПОЛИМЕРА ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С СУЛЬФОНИЛФТОРИДОМ

Будтов В. П., Беляев В. М., Отрадина Г. А.,
Домничева Н. А.

Разработана методика приготовления растворов сополимера тетрафторэтилена с сульфонилфторидом, определены ММ и исследована структура макромолекул этого сополимера. Исследованный сополимер в растворе DMAA ведет себя как полиэлектролит. Обнаружены макромолекулярные агрегаты, не распадающиеся даже при температуре кипения растворителя. Проведено фракционирование сополимера, определена взаимосвязь между коэффициентом седиментации, вязкостью и ММ. Рассчитана степень разветвленности высокомолекулярных фракций.

Широкое развитие мембранных технологий предопределяет повышенный интерес к исследованию используемых для этой цели иономерных материалов. Особый интерес привлекает сополимер тетрафторэтилена с сульфонилфторидными мономерами (ФСФ) благодаря высокой химической и термической стойкости [1, 2]. Структуру этого материала в твердом состоянии исследовали в работах [3, 4]. Однако растворы этого полимера и его ММ не были изучены, хотя именно эти характеристики определяют перерабатываемость полимера в изделия, а также могут служить основой для анализа и управления процессами его получения.

Существенными осложнениями обстоятельствами здесь явились, во-первых, плохая растворимость полимера, во-вторых, наличие агрегатов в растворе, в-третьих, полиэлектролитное набухание макромолекул, в-четвертых, разветвленность макромолекул. Естественно, что в методическом плане все это создавало значительные трудности, преодоление которых само по себе важная задача.

Способ получения ФСФ описан в работе [5]. Были исследованы два образца ФСФ с эквивалентной массой, равной ~ 1030 ММ мономера 449.

ФСФ растворяется лишь в некоторых фторированных растворителях при высокой температуре [6]. В то же время в гидролизованной форме (ниже пойдет речь только об этой форме ФСФ) он становится частично растворимым в ряде сильно полярных растворителей: DMAO, DMFA и DMAA. Наилучшее растворение наблюдается в DMAA с добавлением 1% воды. Такой эффект лучшего растворения при добавлении перастворителя известен в литературе. Поскольку, как было обнаружено нами, в таком растворителе не для всех образцов наблюдается полное растворение, важно было стандартизировать условие приготовления растворов. ФСФ растворяли при кипячении в указанном растворителе при 164° , 1,5–2 ч в колбе с обратным ходильником.

Вязкость разбавленных растворов измеряли в вискозиметре с подвешенным уровнем, время истечения DMAA 100 с. В связи с плохой растворимостью полимера и обнаружением агрегатов (см. ниже) свойства растворов в некоторой степени зависят от концентрации, при которой происходит растворение полимера. Мы выбрали исходную концентрацию раствора 8,8 кг/м³.

Беличина приведенной вязкости η_{sp}/c увеличивается при уменьшении концентрации полимера в растворе (рис. 1), что типично для водных растворов полиэлектролитов. Подобные эффекты наблюдали и в ионизированных растворителях типа DMAA [7]. Добавление одновалентной соли (NaI или LiBr) подавляет эффект полиэлектролитного набухания, и наиболее эффективно – в случае LiBr. В дальнейших исследованиях использовали растворы ФСФ в DMAA в присутствии 0,01 м. LiBr.

На рис. 2 показана температурная зависимость приведенной вязкости η_{sp}/c раствора ФСФ в DMAA, исходная концентрация которого $c_0 = 3,0$ кг/м³. Обычно зависимость η_{sp}/c от T выражается плавникою кривой с насыщением (переход от плохо-го к хорошему растворителю [8]). В нашем случае наблюдается резкое увеличение

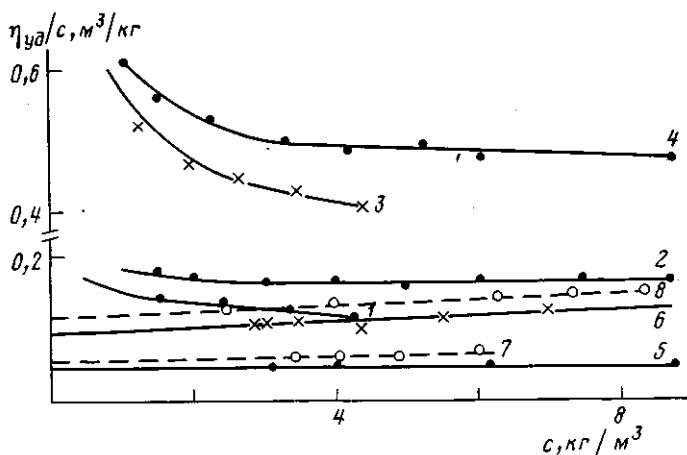


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора ФСФ в DMAA для 25° (1, 2, 5, 7) или 135° (3, 4, 6, 8) при исходной концентрации $c=4,3$ (1, 3) или $8,8$ кг/м³ (2, 4), а также для DMAA с добавкой 0,01 м. LiBr в раствор образца 1 (5, 6) или образца 2 (7, 8)

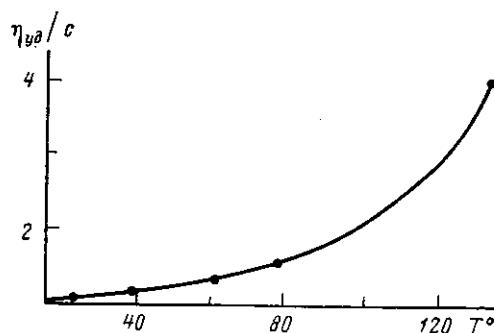


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости от температуры раствора ФСФ в DMAA. $c_0=3,0$ кг/м³

η_{sp}/c с ростом T , что свидетельствует о разрушении надмолекулярных образований. В связи с этим был привлечен метод ДЛП в потоке для оценки молекулярной дисперсности растворов. На рис. 3 приведены зависимости величины ДЛП Δn от напряжения сдвига $g(\eta - \eta_0)$, где g — градиент скорости, η_0 — вязкость растворителя.

С целью получения молекулярно-дисперсного раствора проведено центрифугирование приготовленных растворов. Обнаружено, что в растворах некоторых исходных образцов содержится гелеобразная, не переходящая в раствор фракция в количестве до 20%. Образцы фракционировались при различных температурах в центробежном поле центрифуги. При центрифугировании 5%-ного раствора в препаративном роторе центрифуги Г-170 наименее растворимая фракция 1 выделяется при 70° и угловой скорости вращения 10^4 об/мин. Фракции 2 и 3 выделяются при 50 и 20° и скоростях вращения $2 \cdot 10^4$ и $3 \cdot 10^4$ об/мин. Фракции полимера высушивали под вакуумом при 60° до постоянного веса.

Седиментационные измерения проводили на ультрацентрифуге Г-120 (фирма МОМ, Венгрия) при 120° и скорости вращения ротора $3 \cdot 10^4$ об/мин. Концентрационные эффекты коэффициентов седиментации S учитывали обычным образом [8].

ГПХ-анализ растворов ФСФ выполняли на отечественном хроматографе ХЖ-1303. Подробно методика ГПХ-анализа и характеристики колонок даны в работе [9]. Хроматограммы растворимой части образца 2 ФСФ и отдельных фракций этого образца представлены на рис. 4. В табл. 1 суммированы молекулярные характеристики исследованных образцов ФСФ.

Структура растворов. Приведенные на рис. 3 зависимости Δn от $g(\eta - \eta_0)$ для исходных образцов показывают четко выраженную нелинейность зависимости Δn от $g(\eta - \eta_0)$. Это свидетельствует о наличии коллоидных анизотропных структур в растворе ФСФ. Интересно отметить, что для образца 1 получена единая зависимость $\Delta n \sim g(\eta - \eta_0)$ для растворов разной ионной силы. Это свидетельствует о том, что добавление соли не меняет структуру частиц [10]. Используя теорию гидродинамического поведения

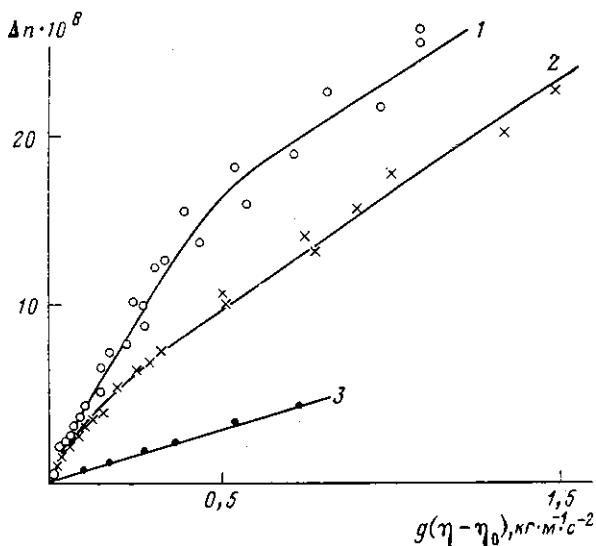


Рис. 3. Зависимость величины ДЛП от напряжения сдвига $g(\eta - \eta_0)$ для образцов 1 (1), 2 (2) и 3, фракция 3 (3)

анизодиаметрических частиц [10], можно оценить [11] ММ таких образований по степени искривления зависимости Δn от g . Для этого рассчитывается начальный наклон кривой $\left[1 - \Delta n(g) / \left(\frac{\Delta n}{g}\right)_{g \rightarrow 0} g\right]$ от g^2 . Зная это, можно рассчитать время релаксации частиц τ

$$\tau^2 = 2 \left(\frac{1 - \Delta n(g) / (\Delta n/g)_{g \rightarrow 0} g}{g^2} \right)_{g \rightarrow 0} \quad (1)$$

Величина τ связана с ММ соотношением

$$\tau \approx \frac{M(\eta - \eta_0)}{RTc} \quad (2)$$

Отсюда рассчитывается ММ анизодиаметрических частиц M_τ . Эта величина приведена в табл. 1. Здесь необходимо отметить, что определенная таким образом ММ является ММ самых крупных частиц в растворе, т. е. агрегатов.

Для наиболее низкомолекулярных фракций этого образца зависимость Δn от g прямолинейна, что свидетельствует о молекулярной дисперсности растворов.

В табл. 1 приведены значения оптической анизотропии $\Delta\gamma$ изученных растворов. Ее величина очень велика, в $\sim 10-100$ раз больше этой величины для гибкоцепных полимеров, например для сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом [12].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о коллоидной дисперсности растворов ФСФ. С помощью специальных приемов фрак-

Таблица 1
Молекулярные характеристики образцов ФСФ

Образец №	[η] · 10², м³/кг		$\Delta\gamma \cdot 10^{20}$, м³	$M_\tau \cdot 10^{-6}$
	25°	135°		
1	4,4	8,6	30	30
2	5,1	11,2	20	7
2, фракция 3	2,4	6,6	5	-

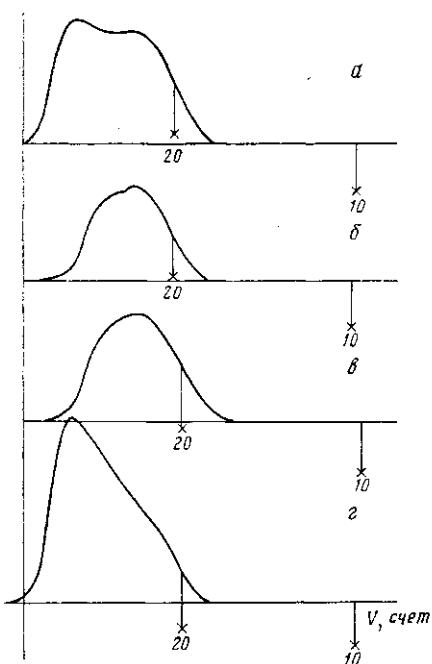


Рис. 4

Рис. 4. Кривые распределения по злюационному объему V для растворимой части образца 2 (а) и его фракций 1 (б), 2 (в) и 3 (г)

Рис. 5. Зависимость величины $[\eta]$ от $c_s^{-0,5}$ для образца 1, растворенного в ДМАА с добавкой NaI (1) или LiBr (2)

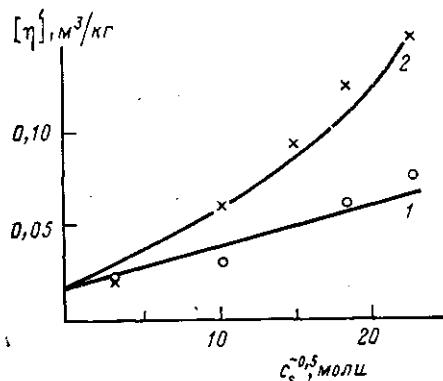


Рис. 5

ционирования (температура+центробежное поле) удается получить фракции ФСФ, образующие молекулярно-дисперсные растворы.

Полиэлектролитное набухание. Как следует из данных, представленных на рис. 1, величина $\eta_{уд}/c$ увеличивается при уменьшении концентрации раствора. Были проведены измерения зависимостей $\eta_{уд}/c$ от c при различных концентрациях соли c_s , добавляемой в раствор ФСФ в ДМАА. Само по себе определение $[\eta]$ в случае полиэлектролитного набухания — не всегда четко решаемая задача, так как экстраполяция к $c \rightarrow 0$, как правило, в случае большого электростатического набухания не очень надежна. В связи с этим для анализа зависимости $[\eta]$ от c_s использовали зависимость $\eta_{уд}/c$ от c при минимальной концентрации исследуемого раствора 0,5 кг/м³.

На рис. 5 приведена зависимость $[\eta]$ от $c_s^{-0,5}$. Подобные зависимости $\eta_{уд}/c$ от c и $[\eta]$ от c_s типичны для цепных полиэлектролитов [13].

Действительно, известно, что характеристическая вязкость $[\eta] = [\eta]_0 \alpha^3$, где $[\eta]_0$ — значение характеристической вязкости в θ -растворителе; α — коэффициент набухания макромолекул. Величина α^3 связана с параметром исключенного объема z соотношением Фиксмана

$$\alpha^3 = 1 + 2z \quad (3)$$

В данном случае не делается различий между α , определенным по размерам макромолекул и по $[\eta]$.

Для полиполиэлектролитов современные теории [14, 15] дают

$$z = C_M M^{1/2} \left(\beta_0 + \frac{A}{\sqrt{c_s}} \right), \quad (4)$$

где C_M — константа; β_0 — исключенный объем сегмента, определяемый обычными взаимодействиями полимер — растворитель.

Из приведенных на рис. 5 зависимостей $[\eta]$ от $c_s^{-0,5}$ видно, что для соли LiBr достаточно хорошо соблюдается линейная зависимость между указанными величинами. Для раствора с NaI наблюдается более сильная зависимость $[\eta]$ от $c_s^{-0,5}$. Это связано с меньшей эффективностью NaI в экранировании взаимодействий по цепи зарядов. Как следствие более

сильного полиэлектролитного набухания возможно изменение величины сегмента Куна при вариации соли [14, 15], что и должно приводить к наблюдаемым закономерностям. Таким образом, анализ этих данных показывает, что макромолекулы ФСФ — достаточно гибкие и высокомолекулярные полиэлектролиты.

Экстраполированная на $c_s \rightarrow 0$ величина $[\eta]$ имеет сравнительно малое значение: $(1,5-2,5) \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{кг}$. Это свидетельствует о том, что ДМАА — плохой растворитель.

Определение ММ и степени разветвленности. ММ фракций определяли методом приближения к седиментационному равновесию [8]. Измерения проводили в шестисекторной ячейке капиллярного типа. Архимедов множитель, равный $(1-v\rho_0)=0,1$, определяли пикнометрически (v — удельный парциальный объем, ρ_0 — плотность растворителя). Угловая скорость при измерении равнялась $1 \cdot 10^4$ об/мин. Гидродинамические характеристики и измеренные величины среднечисленной M_n , средневесовой M_w , z-средней M_z ММ приведены в табл. 2. Видно, что величина M_z исследованных фракций лежит в пределах $0,8-5,0 \cdot 10^6$, что близко к минимальным значениям величины M_n , определенным методом ДЛП. Это свидетельствует об определенной согласованности данных, полученных разными методами, и о существовании непрерывного перехода по ММ от молекулярно-дисперсного раствора к коллоидному.

Выше было показано, что с ростом концентрации соли величина $[\eta]$ уменьшается, и при большом содержании ее полимер выпадает в осадок. В связи с этим можно предположить, что применяемый растворитель идеальный для данной системы. По данным о гидродинамических характеристиках и ММ для третьей (молекулярно-дисперсной) фракции можно установить традиционное соотношение Марка — Куна — Хаувинка для S и $[\eta]$

$$S = 2,5 \cdot 10^{-2} M^{0,5}, \quad [\eta] = 6,8 \cdot 10^{-4} M^{0,5} \quad (5)$$

Полученные значения коэффициентов типичны для гибкоцепных полимеров в θ-растворителе. Величина сегмента Куна составляет 60 \AA при полученном коэффициенте K_η .

С целью количественной оценки разветвленности использовали методику сочетания двух «фракционирующих параметров» [8, 16] — седиментации и ГПХ. В соответствии с этой методикой, взяв интегральное распределение по S и элюационному объему V , можно построить зависимость $\lg S$ от V , используя значения S и V при одних и тех же интегральных долях распределения. Для разветвленных образцов эта зависимость $\lg S$ от V должна описываться соотношением (при постоянном числе веток m)

$$\lg S = K_{sv} (1-b) C_2 V - \lg B_{sv}, \quad (6)$$

где K_{sv} — константа для данной системы, b и C_2 — коэффициенты в соотношениях

$$S = K_s M^{1-b}, \quad \lg M = C_1 - C_2 V$$

Таблица 2

Гидродинамические и молекулярные характеристики растворимой части и фракций образца 2 ФСФ

Фракция, №	$[\eta] \cdot 10^2, \text{ м}^3/\text{кг}$		S , ед. Сведенберга	$M_w^{**} \cdot 10^{-5}$	$M_z^{**} \cdot 10^{-5}$	$M_{SV} \cdot 10^{-5}$	$M_n \cdot 10^{-5}$	$M_w^{***} \cdot 10^{-5}$	$M_z^{***} \cdot 10^{-5}$	$\frac{M_w}{M_n}$	m
	25°	135°									
- *	5,1	11,9	28,7	—	—	6,0	1,9	9,0	50,0	4,7	40
3	2,4	6,6	8,6	8,0	8,0	1,2	0,4	1,7	6,0	4,2	0
2	8,0	12,8	33,8	10,0	50,0	7,0	3,1	11,0	30,0	3,5	30
1	6,4	12,6	44,0	—	—	12,0	7,5	16,0	45,0	2,1	70

* Растворимая часть.

** Измерены методом приближения к седиментационному равновесию.

*** Рассчитаны из кривых распределения по константам седиментации, исправлены на разветвленность макромолекул.

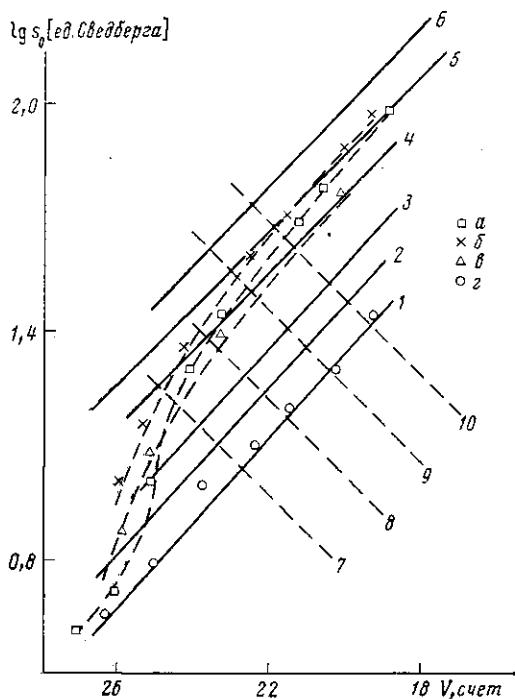


Рис. 6. Зависимость $\lg S$ от V для растворимой части образца 2 и его фракций в ДМАА при значениях $m=0$ (1), 10 (2), 20 (3), 40 (4), 70 (5) и 100 (6) или при значениях $M \cdot 10^{-6}=2$ (7); 4,1 (8); 6,9 (9) и 11,9 (10). Точки относятся к растворимой части в целом (a) и к фракциям 1 (б), 2 (в) и 3 (г)

(K_s , C_1 и C_2 — константы). Величина B_{sv} зависит от степени разветвленности, с ростом числа ветвлений m величина B_{sv} уменьшается. Величина $B_{sv}=hG^{(1-b)/3b}$, где h и G — факторы разветвленности [8], учитывающие увеличение S и уменьшение $[\eta]$ с ростом m при одной и той же ММ. При постоянном значении ММ и переменном m между S и V существует зависимость

$$\lg S = K_{sv} + 3bC_2 \frac{\lg h}{\lg G} V \quad (7)$$

Учитывая, что мы приняли $b=0,5$ и $h=G^{1/6}$ [8], коэффициент пропорциональности между $\lg S$ и V в уравнениях (6) и (7) равен $0,5C_2$. Величину h рассчитали по формуле

$$h^{-1} = 0,385 (1 + 2m)^{0,25} \left\{ 1 + \frac{1,6}{\sqrt{1 + 1,3m}} \right\} \quad (8)$$

На рис. 6 приведена зависимость $\lg S$ от V для растворов фракций и растворимой части исходного образца 2. Получили, что для фракции 3 (линейные макромолекулы) $C_2=9,22$; $C_1=10,58$, что близко к ожидаемым величинам. Были рассчитаны величины B_{sv} для трифункциональных узлов ветвления при различных ММ. Для средних значений S фракций 1 и 2 рассчитаны величины M_{sv} , исправленные с учетом разветвленности. Полученные значения приведены в табл. 2. Эти значения M_{sv} близки к значениям M_s , полученным абсолютным методом. Следовательно, высказанные раньше предположения справедливы для растворов ФСФ. Для макромолекул фракций 1 и 2 получаем $m=70$ и 30 веток соответственно. Плотность ветвления (число веток на единицу степени полимеризации) равна $4 \cdot 10^{-3}$, что близко к соответствующим значениям для сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом [12, 17].

Использованная методика позволила оценить и истинное, исправленное на разветвленность макромолекул распределение по ММ. Рассчитан-

ные из этих кривых величины средних ММ представлены в табл. 2. Значения M_w и M_z , определенные независимыми методами, достаточно согласуются с расчетными значениями. Полидисперсность растворимой части образца 2 равна пяти.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласти. М., 1978. 180 с.
2. Ионообменные фторполимерные мембранны, применяемые в процессе хлорщелочного электролиза. Сер. Производство и применение полимеризационных пластмасс: Обзор. Информация. М., 1983. 42 с.
3. Hsu William J., Gierke Timothy D. // J. Membr. Sci. 1983. V. 13. № 3. P. 307.
4. Starkweather H. W. // Macromolecules. 1982. V. 15. P. 320.
5. Глажких С. Н., Тимашев С. Ф., Чуцилева Г. Г., Андреева А. И., Дрейман Н. А. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 6. № 4. С. 916.
6. Cain G. H., Covitch M. J. // J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. № 6. P. 1350.
7. Harwood D., Fellers J. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 4. P. 693.
8. Рафиков С. Р., Будтов В. В., Монаков Ю. Е. Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. С. 328.
9. Мадорская Л. Я., Будтов В. Н., Оградина Г. А., Харчева Е. Ю., Логинова Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 952.
10. Peterlin A., Stuart H. // J. Phys. 1939. V. 112. P. 129; V. 113. P. 663.
11. Будтов В. П., Домничева Н. А., Явшина Н. Е. // Коллоид. журн. 1973. Т. 35. № 3. С. 451.
12. Оградина Г. А., Будтов В. П., Домничева Н. Н., Веселовская Л. Н., Малкевич Т. Г., Макеенко Т. Г. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 572.
13. Skolnick J., Fixman M. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 5. P. 944.
14. Noda J., Tsuga T., Nagasawa M. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 740.
15. Odijk T., Houwink A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1978. V. 16. № 3. P. 627.
16. Будтов В. П., Пономарева Е. Л., Беляев В. М. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2152.
17. Коган С. И., Оградина Г. А., Будтов В. П., Беляев В. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1170.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
2.X.1987

STRUCTURE AND PROPERTIES OF SOLUTIONS OF COPOLYMER OF TETRAFLUOROETHYLENE WITH SULFOHYL FLUORIDE

Budtov V. P., Belyaev V. M., Otradina G. A., Domnicheva N. A.

Summary

The technique of preparation of solutions of copolymer of tetrafluoroethylene with sulfonyl fluoride has been worked out, MM have been determined and the structure of copolymer macromolecules has been studied. In DMAA this copolymer behaves as a polyelectrolyte. Molecular aggregates are formed being stable even at the solvent boiling point. Copolymer is fractionated and the correlation between the coefficient of sedimentation, viscosity and MM is found. The degree of branching of high-molecular fractions has been calculated.