

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ИНИЦИАТОРА

И.Ю.Якубов

доцент, Ферганский государственный университет

Аннотация: *Тетрафторэтилен (ТФЭ)нинг полимерланиши ва унинг гексафторпропилен (ГФП) билан сополимерланиши кинетикаси температура, паст температурали инициатор – диизопропилпероксидикарбонат (ДИПДК) концентрацияси, реакция давомийлиги, системадаги мономерлар микдорининг узаро нисбати ҳамда органик суюкликлар булишига ҳам боғликлиги урганилди.*

Синтез килинган гомополимер ва сополимерлар кайнаш температурасидаги диметилформамид, диметилсульфоксид ва бошқа органик суюкликлар таъсирига ҳам чидамлилиги курсатилди.

Аннотация: *Исследовано влияние на кинетику полимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) и его сополимеризации с гексафторпропиленом (ГФП) температуры, концентрации низкотемпературного инициатора – диизопропилпероксидикарбоната (ДИПДК), продолжительности реакции, соотношения мономеров, а также наличие в системе органических жидкостей.*

Показано, что ПТФЭ и сополимеры ТФЭ с ГФП являются стойкими к действию таких органических жидкостей, как диметилформамид, диметилсульфоксид и др. при температуре их кипения.

Калит сузлар: *Тетрафторэтилен, гексафторпропилен, мономер, полимеризация, сополимеризация, инициатор, концентрация, полимеризация тезлиги, критик температура, рекомбинация, эркин радикалар, гомополимер, сополимер, политетрафторэтилен, фторполимер.*

Ключевые слова: *Тетрафторэтилен, гексафторпропилен, мономер, полимеризация, сополимеризация, инициатор, концентрация, скорость полимеризации, критическая температура, рекомбинация, свободные радикалы, гомополимер, сополимер, политетрафторэтилен, фторполимер, степень кристалличности, термостойкость.*

Современный научно-технический прогресс в развитии таких важнейших отраслей промышленности как ракетной, космической, авиационной и атомной техники, радиотехники и радиоэлектроники, машиностроения и медицины связан с применением фторполимеров.

Уникальные свойства фторполимеров как высокая термо-, хемо-, светостойкость, высокие диэлектрические свойства и др. являются мощным стимулом для развития исследований в этой отрасли химии высокомолекулярных соединений.

Одним из основных промышленных фторполимеров является политетрафторэтилен (ПТФЭ), который характеризуется наибольшей

термостойкостью среди всех карбоцепных полимеров , а по своей стойкости к растворителям и агрессивным реагентам превосходит даже такие “благородные” металлы как золото, платина, вольфрам и др/1-2/. Однако, ещё большее расширение производства и применения ПТФЭ сдерживается его такими недостатками как трудная перерабатываемость, обусловленная высокой вязкостью расплава, нерастворимостью в известных растворителях, хладотекучестью, низкой механической прочностью при высоких температурах, обусловленные слабыми межмолекулярными взаимодействиями и жёсткостью его макромолекул.

Известные методы модификации свойств ПТФЭ не позволяют устранить вышеуказанные недостатки при сохранении его исключительно важных свойств. В настоящее время наиболее распространенным методом модификации свойств ПТФЭ является метод сополимеризации тетрафторэтилена(ТФЭ) с различными моно-мерами/3-4/.

Целью данной работы являлось изучение кинетических закономерностей гомополимеризации ТФЭ и его сополимеризации с гексафторпропиленом(ГФП) в присутствии низкотемпературного инициатора – диизопрропилпероксидикарбоната (ДИПДК), а также исследование некоторых физико-химических свойств синтезированных полимеров и сополиметров.

Полимеризация ТФЭ. Нами исследовано влияние на кинетику полимеризации и сополимеризации ТФЭ температуры, концентрации инициатора, продолжительности реакции, соотношения мономеров, а также наличие в системе органических жидкостей.

Полимеризация ТФЭ изучалась при концентрациях ДИПДК [$I_{ин}$] $1,02 \cdot 10^{-2}$, $2,05 \cdot 10^{-2}$ и $3,07 \cdot 10^{-2}$ моль/л. и продолжительности реакции [t] от 15 до 360 мин.

Установлено, что с повышением температуры скорость полимеризации увеличивается и достигает максимальной величины при 30°C/табл.1/. Увеличение выхода ПТФЭ с повышением температуры обусловлено возрастанием числа свободных радикалов, способствующих увеличению скорости иницирования. Учитывая критическую температуру ТФЭ /33,3°C/, полимеризация выше 30°C нами не проводилась.

Кроме температуры, существенное влияние на выход полимера оказывает время полимеризации и концентрация инициатора. В связи с этим нами была подробно изучена полимеризации ТФЭ при различных концентрациях ДИПДК и времени полимеризации. Установлено, что при постоянной концентрации инициатора с увеличением времени полимеризации выход ПТФЭ возрастает. Например, при концентрации ДИПДК $1,02 \cdot 10^{-2}$ моль/л. и времени полимеризации 30, 60 и 120 мин. выход ПТФЭ составляет соответственно 2,8, 10,2 и 44,2%.

**Зависимость выхода ПТФЭ от температуры
при $[I_{ин}] = 1, 02 \cdot 10^2$ моль/л. и $[t] = 120$ мин.**

Температура, °С	Выход ПТФЭ, %	Ср. скорость полиме- ризации, %/мин
20	11,6	0,10
25	22,5	0,19
30	44,2	0,37

Повышение выхода ПТФЭ с увеличением времени полимеризации обусловлено непрерывным протеканием полимеризации во времени.

В идентичных условиях полимеризации увеличение концентрации инициатора способствует повышению её скорости. Например, при времени полимеризации 60 мин. и концентрациях ДИПДК $1,02 \cdot 10^2$, $2,05 \cdot 10^2$ и $3,07 \cdot 10^2$ моль/л. скорость полимеризации ТФЭ составляет соответственно 0,17, 0,30 и 0,77 %/мин.

Увеличение скорости полимеризации с повышением концентрации инициатора обусловлено с ростом концентрации свободных радикалов, образующихся при распаде инициатора, что приводит к повышению скорости инициирования ТФЭ.

Дальнейшее увеличение концентрации инициатора более $3,07 \cdot 10^2$ моль/л. не приводит к существенному возрастанию скорости полимеризации за счет снижения эффективности инициирования, что обусловлено образованием низкомолекулярных соединений при рекомбинации избытка свободных радикалов, не участвующих в дальнейшем процессе инициирования.

Логарифмическая зависимость начальной скорости полимеризации ТФЭ от концентрации инициатора выражается прямой линией. Вычисленное значение n - тангенса угла наклона прямой к оси абсцисс равно 0,7. Наблюдаемое отклонение порядка реакции от обычного 0,5 обусловлено затруднением бимолекулярного обрыва растущих цепей ПТФЭ, т.к. он не растворим в собственном мономере.

С целью изучения влияния органических растворителей на скорость полимеризации ТФЭ реакция проводилась в присутствии различных количеств CCl_4 .

Из данных, представленных в таблице 2 видно, что с увеличением концентрации ТФЭ в CCl_4 возрастает скорость полимеризации.

Уменьшение концентрации ТФЭ в единичном объеме является причиной снижения скорости полимеризации ТФЭ в присутствии CCl_4 .

**Данные по полимеризации ТФЭ в присутствии
СС1, при 30С, $[I_{ин}] = 2, 05 \cdot 10^2$ моль/л.
и $[t] = 360$ мин**

Содержание ТФЭ в растворе,	Выход полимера, %	Скорость полимеризации, %/мин
20	12,1	0,03
40	19,8	0,05
60	45,2	0,12
80	76,0	0,21
100	79,2	0,27

Сополимеризация ТФЭ с ГФП. В наших исследованиях для выяснения влияния соотношения исходной смеси на кинетику сополимеризации мольное соотношение ТФЭ:ГФП варьировалось от 0,3:0,7 до 0,7:0,3. Полученные данные приведены в таблице 3.

**Данные по сополимеризации ТФЭ с ГФП
под действием ДИПДК при 30С и $[I_{ин}] = 2, 05 \cdot 10^2$ моль/л.**

Время сополи- меризации, мин.	Выход сополимера, %	Ср. скорость сопо- лимеризации, %/мин
Мольное соотношение ТФЭ:ГФП=0,3:0,7		
60	3,7	0,06
120	9,2	0,08
240	14,1	0,06
360	16,0	0,04
Мольное соотношение ТФЭ:ГФП=0,5:0,5		
60	12,3	0,21
120	25,0	0,21
240	34,9	0,15
360	37,4	0,10
Мольное соотношение ТФЭ:ГФП=0,7:0,3		
60	15,7	0,26
120	41,1	0,34
240	56,3	0,23
360	59,8	0,17

Таким образом, нами изучена гомополимеризация ТФЭ и его сополимеризация с ГФП в присутствии низкотемпературного инициатора – ДИПДК.

Установлено , что с увеличением температуры , концентрации инициатора и продолжительности реакции выход ПТФЭ и сополимеров ТФЭ с ГФП повышаются.

Показано , что ПТФЭ и сополимеры ТФЭ с ГФП являются стойкими к действию таких органических жидкостей , как диметилформамид, диметилсульфоксид и др. при температуре их кипения.

На основе рентгенографических исследований установлено , что с увеличением содержания ГФП степень кристалличности сополимеров ТФЭ с ГФП уменьшается. Следует отметить, что введение ГФП звеньев в состав сополимера приводит к незначительному снижению его термостойкости.

ЛИТЕРАТУРА:

1. М.Лазар, Р.Радо, Н.Климан. Фторопласты. М-Л., 1965, 198 с.
2. https://matins.ru/obzor_teflon_ptfe.php
3. С.С.Киннеар., пат.ФРГ, 2238573, 1973.
4. [.https://www.mkt-rti.ru/stati/material_ptfe/](https://www.mkt-rti.ru/stati/material_ptfe/)