

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА СОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ИНИЦИАТОРА

Якубов Илхам Юлдашевич

доцент кафедры химии Ферганского государственного университета

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

Установлено, что с увеличением температуры, концентрации инициатора и продолжительности реакции выход политетрафторэтилена (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.

Ключевые слова: *Тетрафторэтилен, гексафторпропилен, мономер, полимеризatsiya, сополимеризatsiya, инициатор, концентраtsiya, скорость полимеризatsii, критическая температура, рекомбинаtsiya, свободные радикалы, сополимер, политетрафторэтилен, фторполимер, степень кристалличности и термостойкость.*

POLITETRAFTORETILENNI TETRAFTORETILENNING PAST TEMPERATURALI INITSIIATOR ISHTIROKIDA SOPOLIMERLANISHI BILAN MODIFIKATSIYALASH

Annotatsiya: *Tetraftoretilen (TFE) ning polimerlanishi va uning geksafторpropilen (GFP) bilan sopolimerlanish kinetikasiga temperatura, past temperaturali initsiator – diizopropilperoksidikarbonat konsentratsiyasi, reaksiya davomiyligi, sistemadagi monomerlar miqdorining o'zaro nisbati hamda organik suyukliklarning ta'siri o'rganildi.*

Temperatura, initsiator miqdori va reaksiya vaqtining ortirilishi bilan politetraftoretilen (PTFE) va TFE ning GFP li sopolimerlarining unumi ko'payadi. PTFE va TFE ning GFP li sopolimerlari qaynash temperaturasidagi dimetilformamid, dimetilsulfoksid va boshqa shu kabi organik suyukliklar ta'siriga chidamlidir. Rentgenografik tadqiqotlar sopolimerlar tarkibida GFP miqdorining ortishi bilan ularning

kristallik darajasi kamayishini ko'rsatdi. Ta'kidlash lozimki, sopolimer tarkibiga GFP bo'laklarining kiritilishi uning issiqlikka bardoshini biroz susaytiradi.

Kalit so'zlar: *Tetraftoretlen, geksaftorpropilen, monomer, polimerizatsiya, sopolimerizatsiya, initsiator, kontsentratsiya, skorost polimerizatsii, kriticheskaya temperatura, rekombinatsiya, svobodnye radikaly, sopolimer, politetraftoretlen, ftorpolimer, stepen kristallichnosti va termostoykost.*

MODIFICATION OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE BY COPOLYMERIZATION OF TETRAFLUOROETHYLENE IN THE PRESENCE OF A LOW TEMPERATURE INITIATOR

Abstract: *The research influence on the kinetics of polymerization and copolymerization of tetrafluoroethylene (TFE) with hexafluoropropylene (HFP) of temperature, the concentration of a low-temperature initiator - diisopropylperoxydicarbonate, the reaction time, the ratio of monomers in the initial mixture, and the presence of organic liquids in the system has been studied. It has been established that with an increase in temperature, initiator concentration and reaction time, the yield of polytetrafluoroethylene (PTFE) and TFE copolymers with HFP increase.*

It has been shown that PTFE and copolymers of TFE with HFP are resistant to the action of such organic liquids as dimethylformamide, dimethylsulfoxide and etc. at their boiling point.

Based on X-ray studies, it was found that with an increase in the content of HFP, the degree of crystallinity of TFE copolymers with HFP decreases. It should be noted that the introduction of HFP units into the composition of the copolymer leads to a slight decrease in its thermal stability.

Key words: *Tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene, monomer, polymerization, copolymerization, initiator, concentration, polymerization rate, critical temperature, recombination, free radicals, copolymer, polytetrafluoroethylene, fluoropolymer, degree of crystallinity and heat resistance*

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время 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.

Превосходные свойства фторполимеров как высокая термо-, хемо-, светостойкость, негорючесть, физиологическая нейтральность, высокие диэлектрические свойства и др. являются мощным стимулом для развития исследований в этой отрасли химии полимеров.

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) является одним из основных промышленных фторполимеров, 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, связанная 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 распространённым методом модификации свойств ПТФЭ является метод сополимеризации тетрафторэтилена(ТФЭ) с различными мономерами[3, 4].

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1.Исходные вещества, их очистка и характеристика.

ТФЭ и ГФП в обычных условиях представляют собой газообразные мономеры и характеризуются физико-химическими свойствами, представленными в табл.1.

Таблица 1

Физико-химические константы использованных фторсодержащих мономеров

Наименование физико-химических констант	ТФЭ [5,6]	ГФП [7]
Молекулярная масса	100,02	150,03
Температура плавления, °С	-142,5	-156,2
Температура кипения, °С	-76,3	-29,4
Плотность, г/см ³	1,519 (-76,3°С)	1,583 (-40°С)
Критическая температура, °С	33,3	105,0
Критическое давление, Мпа	4,071	3,254
Критическая плотность, г/см ³	0,58	0,6

ТФЭ синтезировался из дибромида тетрафторэтана - Ф-114-В₂[8]. Для этого в круглодонную колбу, снабжённую обратным холодильником, капельной воронкой и мешалкой, насыпали 25 г. цинкового порошка, приливали на него 35 мл изопрропилового спирта и при перемешивании прикапывали из капельной воронки смесь 70 г дибромида тетрафторэтана с 35 мл изопрропилового спирта. Выделяющийся ТФЭ пропускали через ряд ловушек, охлаждаемых смесью ацетона с жидким азотом. Чистый ТФЭ конденсируется в ловушке, охлаждаемой жидким азотом.

ГФП представлял собой промышленный продукт, который с целью дополнительной очистки подвергался низкотемпературной ректификации и отбиралась фракция с температурой кипения -29°C . Чистота мономеров оценивалась с помощью хроматографа "Вырухром-А-1". Содержание примесей в них не превышало $1 \cdot 10^{-4}$ масс. %.

2. Методика синтеза и исследования свойств полимеров и сополимеров ТФЭ.

2.1. Методика синтеза образцов

Полимеризация и сополимеризация ТФЭ с ГФП проводились в ампулах из молибденового стекла. Выход полимера и сополимера определялся гравиметрически. Тщательно очищенные мономеры обезгаживались на вакуумно-дозировующей установке путем многократного замораживания их жидким азотом и откачкой до остаточного давления $1 \cdot 10^{-2}$ мм.рт.ст(тор), с последующим размораживанием. Обезгаженные мономеры хранились в фобаллонах, из которых они дозировались в ампулы. Количество дозируемого мономера определялось по изменению давления в фобаллонах при помощи ртутного манометра.

Точное количество отдозированного мономера определялось по разности массы ампулы, которые взвешивались на аналитических весах с точностью до плюс-минус 0,0002 г.

Полимеризация и сополимеризация ТФЭ, инициированная низкотемпературным инициатором - ДИПДК, осуществлялись следующим образом: определенное количество инициатора в капилляре вводилось в ампулу и обезгаживалось в вакуумно-дозировующей установке двукратным замораживанием с последующей откачкой до остаточного давления $1 \cdot 10^{-2}$ тор.

Замораживание ампулы проводилось для предотвращения распада и потери инициатора, после чего дозировали мономер - ТФЭ или в случае сополимеризации последовательно мономеры - ТФЭ и ГФП в ампулу. Ампула оттаивалась, размораживалась и помещалась в термостат.

После проведения реакции ампула вскрывалась и ее содержимое полностью очищалось от непрореагировавшего инициатора. Выход полимера и сополимера определялся по формуле:

$$W = \frac{G_2 \cdot 100}{G_1}$$

где, W-выход полимера или сополимера, %

G_1 - масса исходного мономера или смеси мономеров, г;

G_2 - масса полученного полимера или сополимера, г.

2.2. Анализ и методика исследования свойств синтезированных полимеров

ИК спектры снимались на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре UR-20 в области $3500-400 \text{ см}^{-1}$. Интерпретация новых полос поглощения в спектрах сополимеров проводилась путем сравнения их с ИК спектрами ПТФЭ[9].

Рентгеновские дифрактограммы полимеров получены на дифрактометре УРС-50 ИМ с использованием монохроматизированного Cu K_α -излучения при ускоряющем напряжении 35 кВ и силе тока 10 ма при скорости 4°/мин и 1000 имп/сек.

Образцы сополимеров готовили прессованием в виде пластин с толщиной 1,2 мм на специальной прессформе под давлением 5000 кг/см²

Степень кристалличности К рассчитывалась по формуле[10-12]:

$$K = \frac{I_K}{I_K + k \cdot I_A}$$

где, К - степень кристалличности образца, %;

I_K -интенсивность кристаллического пика на дифрактограмме($2\Theta = 17^\circ 80'$);

I_A -интенсивность аморфного гала($2\Theta = 16^\circ 20'$);

k- поправочный коэффициент, равный 0,556.

Дериватографическое исследование полимеров и сополимеров проводили на дериватографе системы Ф.Паулик, Я.Паулик и А. Эрдей в интервале температур 200-1000°С при скорости нагрева 5 град/мин и чувствительности ДТА 1/5 и ДТГ 1/10. В качестве инертного эталона применяли Al_2O_3 .

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. 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 изучалось при концентрациях ДИПДК [$I_{\text{ин}}$] $1,02 \cdot 10^{-2}$, $2,05 \cdot 10^{-2}$ 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°С(табл.2). Увеличение выхода ПТФЭ с повышением температуры обусловлено возрастанием числа свободных радикалов, способствующих увеличению скорости инициирования. Учитывая критическую температуру ТФЭ(33,3°), полимеризация выше 30°С 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%.

Таблица 2

Данные по полимеризации ТФЭ в присутствии ДИПДК при 30°С

Время полимеризации, мин.	Выход полимера, %	Ср. скорость полимеризации, %/мин.
---------------------------	-------------------	------------------------------------

Концентрация инициатора $1,02 \cdot 10^{-2}$ моль/л		
15	0,9	0,06
30	2,8	0,09
60	10,2	0,17
120	44,2	0,37
240	80,5	0,34
360	91,7	0,26
Концентрация инициатора $2,05 \cdot 10^{-2}$ моль/л		
15	1,5	0,10
30	4,6	0,15
60	18,1	0,30
120	68,9	0,57
240	90,4	0,33
360	97,2	0,27
Концентрация инициатора $3,07 \cdot 10^{-2}$ моль/л		
15	2,9	0,19
30	10,1	0,34
60	46,3	0,77
120	87,6	0,73
240	97,3	0,41
360	97,7	0,27

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 иницирования ТФЭ.

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

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 СС1₄.

Из данных, представленных в таблице 3 видно, что с увеличением концентрации ТФЭ в СС1₄ возрастает скорость полимеризации.

Уменьшение концентрации ТФЭ в единичном объеме является причиной снижения скорости полимеризации ТФЭ в присутствии СС1₄.

Таблица 3

Данные по полимеризации ТФЭ в присутствии СС1₄ при 30°C, [I_{ин}]=2, 05·10² моль/л. и [t]=360 мин

Содержание ТФЭ в растворе,	Выход полимера, %	Ср. 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

3. 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 4.

Таблица 4

Данные по сополимеризации ТФЭ с ГФП под действием ДИПДК при T=30°C и [I_{ин}]=2, 05·10² моль/л.

Время сополимеризации, мин.	Выход сополимера, %	Ср. скорость сополимеризации, %/мин.
Мольное соотношение ТФЭ:ГФП=0,3:0,7		
60	3,7	0,06
120	9,2	0,09
240	14,1	0,06
360	16,0	0,04
Мольное соотношение ТФЭ:ГФП=0,5:0,5		
60	12,3	0,16
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

Как видно из данных таблицы 4, с увеличением содержания ТФЭ в мономерной смеси и времени сополимеризации возрастает как скорость процесса, так и выход сополимера.

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.

Данные дериватографических исследований сополимеров указывают на то, 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
5. Энциклопедия полимеров, т.1. “Советская энциклопедия”, 1972.
6. Краткая химическая энциклопедия. “Советская энциклопедия”, М., 1967.
7. Краткая химическая энциклопедия, т.3, “Советская энциклопедия”, 1964.
8. Пат. США 240 897,1946.
9. Инфракрасная спектроскопия полимеров, М., Химия, 1976, 190 с.
10. М.А.Мартынов, К.А. Вылегжанина. Рентгенография полимеров, “Химия”, 1972.
11. W.M. Peffly, V.R. Honnold, O.Binder, J. Polym. Sci., A-I, 1966. p.977-980.
12. Е.Л.Гальперин, Б.П.Косминин, В.К.Смирнов. Высоколек. соед., А-12, 1970, 1880-1885 с.