

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА СОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ИНИЦИАТОРА

Якубов Илхам Юлдашевич

Доцент кафедры химии Ферганского государственного университета.

<https://doi.org/10.5281/zenodo.19440252>

Аннотация. Исследовано влияние на кинетику полимеризации и сополимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) с гексафторпропиленом (ГФП) температуры, концентрации низкотемпературного инициатора – диизопропилпероксидикарбоната, 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, полимеризация, сополимеризация, инициатор, концентрация, скорость полимеризации, критическая температура, рекомбинация, свободные радикалы, сополимер, политетрафторэтилен, фторполимер, степень кристалличности и термостойкость.

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

Превосходные показатели технических характеристик фторполимеров всегда привлекали и продолжают привлекать к себе особое внимание учёных мира и широкой общественности в целом. 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 широким применением фторсодержащих полимеров.

Уникальные 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[3-7].

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

Методы и литературный обзор

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

Таблица I

Физико-химические константы использованных фторсодержащих мономеров

Наименование физико-химических констант	ТФЭ [8,9]	ГФП [10]
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 дибромид тетрафторэтана - Ф-114-Br₂[11]. Для этого в круглодонную колбу, снабжённую обратным холодильником, капельной воронкой и

мешалкой, насыпали 25 г. цинкового порошка, приливали на него 35 мл изопропилового спирта и при перемешивании прикапывали из капельной воронки смесь 70 г дибромиды тетрафторэтана с 35 мл изопропилового 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. %.

Полимеризация и сополимеризация ТФЭ с ГФП проводились в ампулах из молибденового стекла. Для этого тщательно очищенные мономеры обезгаживались на вакуумно-дозировочной 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 форбаллонах, из которых они дозировались в ампулы. Количество дозируемого мономера определялось по изменению давления в форбаллонах 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.

Сополимеризация ТФЭ, инициированная низкотемпературным инициатором - ДИПДК, осуществлялись следующим образом: определенное количество инициатора в капилляре вводилось в ампулу и обезгаживалось в вакуумно-дозировочной установке двухкратным 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 отпаивалась, размораживалась и помещалась в термостат.

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

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

где, W-выход сополимера, %;

G_1 - масса исходного мономера или смеси мономеров, г;

G_2 - масса полученного сополимера, г.

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 [12].

Рентгеновские дифрактограммы полимеров получены на дифрактометре УРС-50 ИМ с использованием монохроматизированного $\text{Cu K}\alpha$ - излучения при ускоряющем напряжении 35 кВ и силе тока 10 ма при скорости $4^{\circ}/\text{мин}$ и 1000 имп/сек.

Образцы сополимеров готовили прессованием в виде пластин с толщиной 1,2 мм на специальной прессформе под давлением $5000 \text{ кг}/\text{см}^2$

Степень кристалличности K рассчитывалась по формуле [13-15]:

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

где, K - 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°C при скорости нагрева 5 град/мин и чувствительности ДТА 1/5 и ДТГ 1/10. В качестве инертного эталона применяли Al_2O_3 .

Результаты и их обсуждение

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 повышается и достигает максимальной величины при 30°C(табл.2). Увеличение выхода ПТФЭ с повышением температуры обусловлено возрастанием числа свободных радикалов, способствующих увеличению скорости иницирования. Учитывая критическую температуру ТФЭ ($33,3^{\circ}$), 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 полимеризация 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°C

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 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 3 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 .

Таблица 3

Данные по полимеризации ТФЭ в присутствии CCl_4 при $30^{\circ}C$, $[I_{ин}] = 2,05 \cdot 10^{-2}$ 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

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 $T = 30^{\circ}\text{C}$ и $[I_{\text{ин}}] = 2,05 \cdot 10^{-2}$ 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.

Заключение

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.

Список использованной литературы

1. М.Лазар, Р.Радо, Н.Климан. Фторопласты. М-Л., 1965, с. 198.
2. <https://matins.ru/obzor> teflon ptfе.php

3. C.G.Kinnear., пат. ФРГ, 2238573, 1973.
4. https://www.mkt-rti.ru/stati/material_ptfe
5. М.К. Асамов, И.Ю.Якубов. Материалы межд. научно-техн. конф, “Современные проблемы биоорганической химии”, ФерГУ, 23.11.2021 г., с. 552-557.
6. И.Ю.Якубов . Научно-методич. журнал “Творческий учитель”, №24, Т.,05.12.2022 г., с. 491-495.
7. И.Ю.Якубов. Научно-методич. журнал “Творческий учитель” №29, Т., 05.05.2023 г., с. 377-384.
8. Энциклопедия полимеров, т.1., “Советская энциклопедия”, 1972, с. 235.
9. Краткая химическая энциклопедия, т.5, “Советская энциклопедия”, М., 1967, с. 121.
10. Химическая энциклопедия, т.1, “Советская энциклопедия”, М., 1988, с. 994.
11. Инфракрасная спектроскопия полимеров, М., Химия, 1976, с. 190.