

ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ НИЗКО-ТЕМПЕРАТУРНОГО ИНИЦИАТОРА - ДИИЗОПРОПИЛПЕРОКСИДИКАРБОНАТА

Якубов И.Ю

доцент Ферганского государственного университета

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

Одним из основных промышленных фторполимеров является политetraфторэтилен (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. 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 распространённым методом модификации свойств ПТФЭ является метод сополимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) с различными мономерами.

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 сополимеров.

Гомополимеризация 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] $1,02 \cdot 10^{-2}$, $2,05 \cdot 10^{-2}$ 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 инициирования. 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 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 1

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

Температура, °C	Выход ПТФЭ, %	Ср. скорость полимеризации, %/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

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

Таблица 3
Данные по сополимеризации ТФЭ с ГФП
под действием ДИПДК при $30^{\circ}C$ и $[I]=2,05 \cdot 10^{-2}$ 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	0,03
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 диметилформаид, 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.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., 552-557 с.
6. И.Ю.Якубов. Научно-методич. журнал “Творческий учитель”, №24, Т.,05.12.2022 г., 491-495 с.
7. И.Ю.Якубов. Научно-методич. журнал “Творческий учитель” №29, Т., 05.05.2023 г., 377-384 с.