

- высокая химическая и термостойкость сополимера;
- средняя молекулярная масса сополимера, определяющая механические характеристики изделий из Ф-4СФ.

Свойства Ф-4СФ и изделий из него зависят от условий получения сополимера и условий его переработки. Состав сополимера определяется соотношением концентраций сомономеров в жидкой фазе реакционной смеси. Мономер ФС-141 ($T_{кип}=133,5^{\circ}\text{C}$) в условиях полимеризации (температура ниже 100°C) является жидким и его содержание в реакционной смеси определяется количеством его загрузки в реактор. ТФЭ – газообразный мономер ($T_{кип}=-76,5^{\circ}\text{C}$), концентрация его в жидкой фазе реакционной смеси определяется парциальным давлением ТФЭ в реакторе, температурой и составом реакционной смеси. Нами определена растворимость ТФЭ в ФС-141 и во фторуглеродных растворителях: 1,1,2-трифтортрихлорэтан (R-113), 1,2-дихлоргексафторциклобутан (RC-316), перфтор(метилдиэтил)амин (МД-46) в рабочем диапазоне температур. (Рис. 2 и 3)

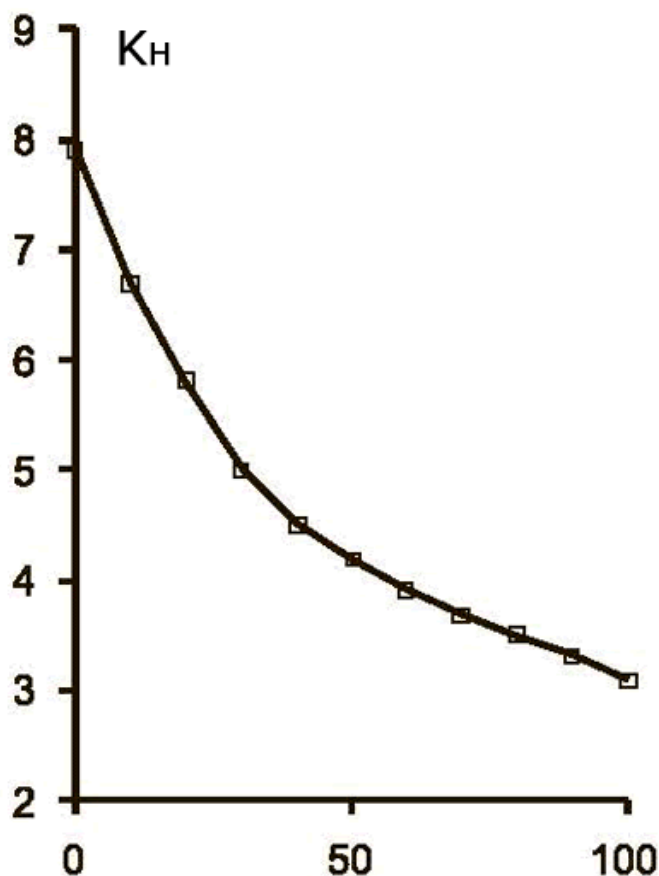


Рис.2. Растворимость ТФЭ в ФС-141. K_H – константа Генри, T – температура ($^{\circ}\text{C}$)

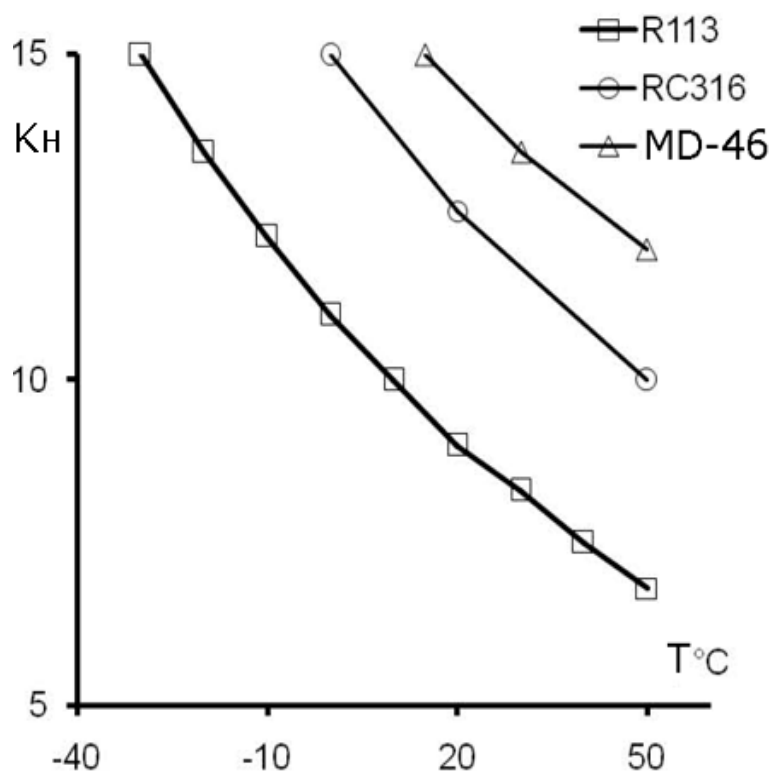


Рис.3. Растворимость ТФЭ в X-113, RC-316 (1,2-дихлоргексафторциклобутан) и фторированном амине МД-46. K_H – константа Генри, T – температура ($^{\circ}\text{C}$)

Растворимость оценивают по величине константы Генри:

$$K_H = C_L / C_G,$$

где C_L – концентрация ТФЭ в жидкой фазе (моль·л⁻¹),

$C_G = P/22,4$ – концентрация ТФЭ в газовой фазе (моль·л⁻¹),

P – давление ТФЭ (атм).

Концентрацию ТФЭ в жидкой фазе реакционной смеси рассчитывают по формуле Кричевского [19]:

$$C_L = K_H^{-1} * C_G \text{ (моль·л}^{-1}\text{)}, \text{ где } C_G \text{ -- концентрация ТФЭ в газовой фазе (моль·л}^{-1}\text{)},$$

K_H^{-1} – константа Генри для смеси ФС-141 и растворителя:

$\ln K_H^{-1} = x_1 \cdot \ln K_{H1} + x_2 \cdot \ln K_{H2}$, где x_1 и x_2 – мольные доли ФС-141 и растворителя в реакционной смеси, определялись хроматографически, K_{H1} и K_{H2} – константы Генри для ФС-141 и растворителя при рабочей температуре, определялись по Рис.2 и Рис.3.

Во фторуглеродных растворителях ТФЭ растворяется лучше чем в ФС-141, что позволяет проводить растворную сополимеризацию при более низком давлении, чем сополимеризацию в массе ФС-141 и водоземulsionным способом.

Это является преимуществом растворного метода получения Ф-4СФ, так как снижается взрывоопасность процесса. С ростом относительного содержания фтора в растворителе увеличивается растворимость в нем ТФЭ (рис. 3), и соответственно снижается давление ТФЭ при получении сополимера того же состава (табл. 1), а также растет показатель текучести расплава (ПТР), характеризующий среднюю молекулярную массу сополимера.

Таблица 1. Синтез Ф-4СФ в среде различных растворителей. Соотношение (растворитель):(ФС-141)=2:1 (масс.). Концентрация инициатора бис(перфторциклогексаноил)пероксид, ДАПЦ) $6,7 \cdot 10^{-4}$ моль/литр. Температура 50°C.

N опыта	Растворитель	Давление, атм	Время, часы	Расход ТФЭ, г	Выход полимера, г	ЭМ	ПТР, г/10мин при 270°C
1	R113	5,5	3,2	17	28	1000	21
2	RC316	4,5	3,3	17	30	1000	15
3	МД-46	3,5	3,0	16	27	1000	9
4	R113	4,5	4,3	16	26	950	30
5	RC316	3,5	5,5	14	28	950	20
6	МД-46	2,7	4,0	13	26	950	13
7	R113	4,0	5,3	14	27	900	35
8	RC316	2,5	5,0	14	25	900	31
9	МД-46	2,0	5,0	13,5	24	900	22

Оптимальный состав сополимера Ф-4СФ определяется его назначением. Для производства ионообменных мембран хлорщелочного электролиза используют Ф-4СФ с ЭМ 1200 и 1100, для ионообменных мембран топливных элементов – Ф-4СФ с ЭМ 950-1000, для гетерогенных кислотных катализаторов - с ЭМ 850-950. Варьированием температуры и давления процесса сополимеризации ТФЭ с ФС-141 подбираются условия получения сополимера Ф-4СФ любого состава (рис. 4 и 5).

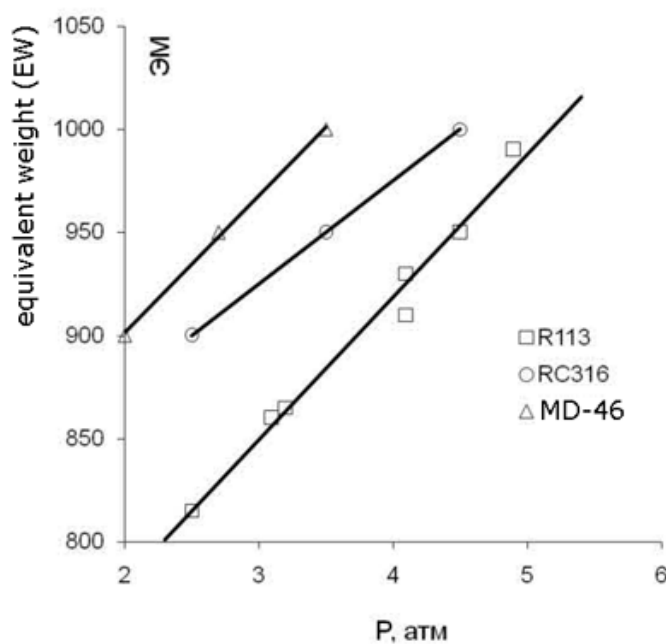


Рис.4. Зависимость состава (ЭМ) сополимера Ф-4СФ от давления в реакторе (P, атм) при 50°C и соотношении растворитель/ФС-141 = 2/1 (масс.), Концентрация инициатора $25 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

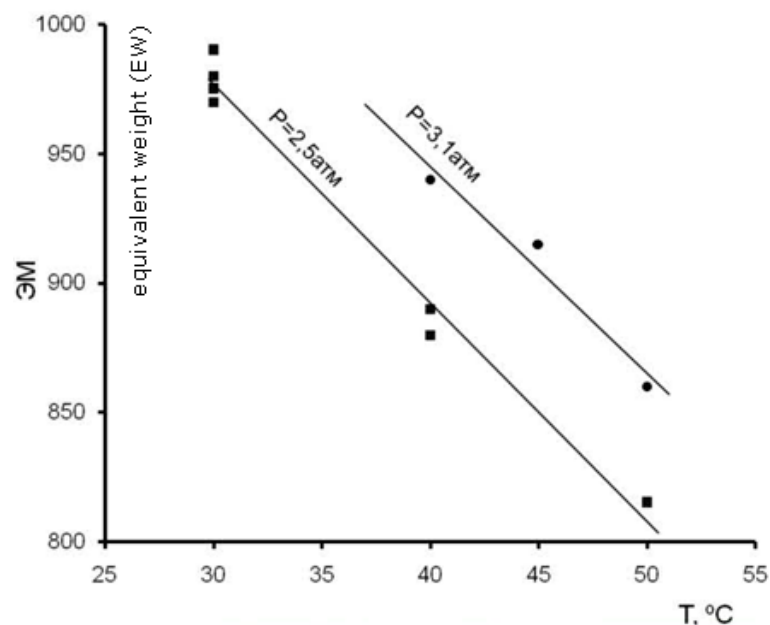


Рис.5. Зависимость состава (ЭМ) сополимера Ф-4СФ от температуры сополимеризации. Соотношение R113/ФС-141 = 2/1 (масс.), Концентрация инициатора $30 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Нами определены константы сополимеризации ТФЭ и ФС-141 [18]:

$$r_{\text{ТФЭ}}=9,0; \quad r_{\text{ФС-141}}=0,04,$$

значения которых позволяют оценить скорость сополимеризации, среднюю молекулярную массу сополимера, характер чередования звеньев в полимерной цепи. Значения констант сополимеризации ($r_{\text{ТФЭ}} \gg 1$, $r_{\text{ФС-141}} \rightarrow 0$) свидетельствуют что сополимер состоит из блоков ТФЭ, между которыми включены единичные звенья ФС-141. Скорость сополимеризации экспоненциально растет с увеличением содержания активного мономера (ТФЭ) в реакционной смеси [18, рис. 4]. Сополимер обогащен звеньями ТФЭ относительно состава мономерной смеси [18, рис. 3], с ростом количества звеньев ФС-141 в сополимере снижается не только ЭМ, но и молекулярная масса и увеличивается гидрофильность сополимера, что отрицательно сказывается на механических свойствах изделий из Ф-4СФ – мембран и катализаторов.

Так Ф-4СФ с ЭМ 1000-1100 с сульфокислотными группами (после гидролиза) при комнатной температуре набухает в воде на 10-20%. С ростом температуры гидрофильность сополимера растет и при $\sim 150^\circ\text{C}$ он растворяется в водно-спиртовой среде, в диметилформамиде, в диметилацетамиде и т.д. В следствии этого гетерогенный катализатор из Ф-4СФ не пригоден для использования в жидкой полярной среде при температуре выше 100°C так как сильно набухает и растворяется.

Молекулярная масса Ф-4СФ, полученного водоземulsionным методом, значительно выше чем у Ф-4СФ того же состава, полученного растворным методом. Показатель текучести расплава (ПТР) для образцов Ф-4СФ с ЭМ порядка 1150, полученных растворным методом имеет значение 30-50 при 240°C , а для образцов, полученных водоземulsionным методом 20-30 при 270°C . ПТР определялся на приборе ИИРТ-3 при нагрузке 2,16 кг, диаметр фильеры 2,07 мм.

Это важное преимущество водоземulsionного способа получения Ф-4СФ. Однако синтез Ф-4СФ водоземulsionным способом приводит к образованию карбоксильных концевых групп в полимере, поскольку инициирование осуществляется радикалами $\bullet\text{SO}_4$ и $\bullet\text{OH}$ и, образующиеся сульфатные и спиртовые группы, гидролизуются до карбоксильных [20].

В условиях водоземulsionной полимеризации возможен также частичный гидролиз сульфонидных групп сополимера Ф-4СФ до сульфокислотных [16]. Присутствие в полимере карбоксильных, сульфатных и сульфокислотных групп существенно повышает температуру плавления этих участков полимера, что приводит к образованию неоднородностей, геликов в экструзионной пленке, т.е. является недостатком водоземulsionного способа получения Ф-4СФ. Этот недостаток устраняется, если полимер Ф-4СФ после получения подвергается гидролизу, растворению и используется для получения поливных мембран или нанесенного на носитель катализатора.

Экструзия является наиболее эффективным способом получения пленок из пластмасс, ее обычно осуществляют при вязкости расплава полимера в пределах 10^3 - 10^4 Па·с [21, с.127] и при отсутствии зависимости вязкости расплава от напряжения сдвига (ньютоновское течение). Оптимальные условия экструзии подбирают варьированием температуры. Однако подбор оптимальных условий экструзии Ф-4СФ связан с определенными трудностями. Фторопласт Ф-4СФ выше температуры плавления сохраняет остатки надмолекулярной структуры до критической температуры $T_{\text{крит}}$. В области температур ($T < T_{\text{крит}}$) течение расплава не является ньютоновским, возникают значительные колебания вязкости расплава при экструзии, что приводит к разнотолщинности, различиям надмолекулярной структуры и свойств получаемой пленки. Экструзию Ф-4СФ следует проводить при температуре выше $T_{\text{крит}}$, но при этом для образцов с низкой ЭМ вязкость расплава сополимера становится слишком низкой (рис.6 и 7).

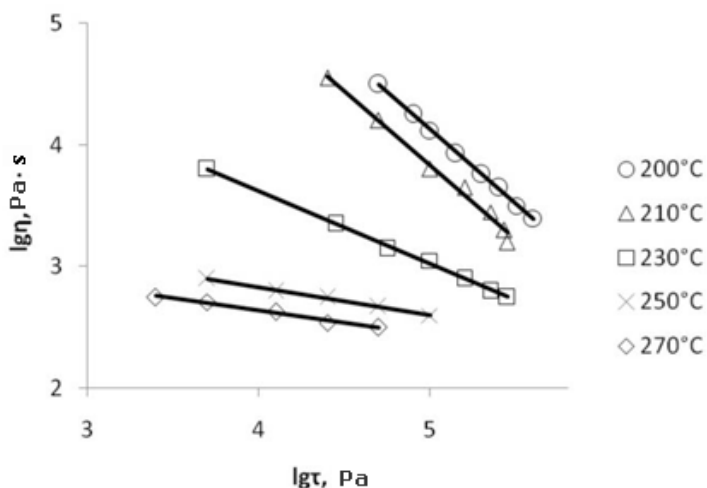


Рис.6. Зависимость в логарифмических координатах кажущейся вязкости расплава (η , Па·с) от напряжения сдвига (τ , Па) при различных температурах для образца Ф-4СФ с ЭМ 1140

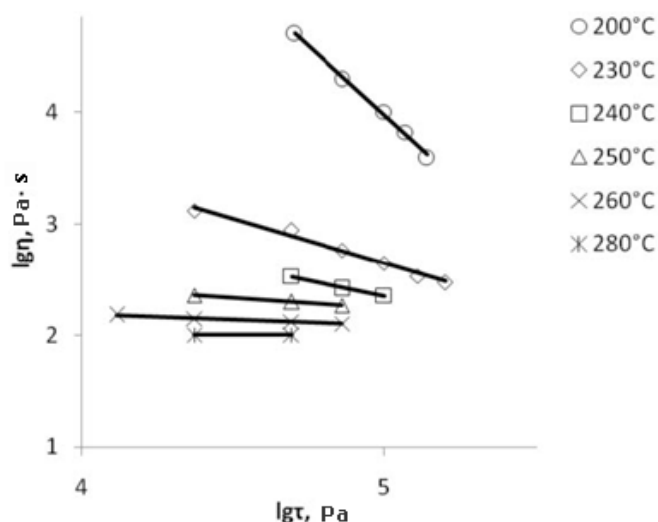


Рис.7. Зависимость в логарифмических координатах кажущейся вязкости расплава (η , Па·с) от напряжения сдвига (τ , Па) при различных температурах для образца Ф-4СФ с ЭМ 1140

Список литературы

1. Pat. 3282875 US, US CI 524/795. Fluorocarbon vinyl ether polymers.
2. Pat. 3528954 US, US CI 526/206. Process for homopolymerization of tetrafluoroethylene and copolymerization of same with fluoro co-monomers in the solvent 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane.
3. Pat. 5281680 US, US CI 526/243. Polymerization of fluorinated copolymers
4. Pat. 4116888 US, US CI 521/28. Process for producing fluorinated copolymer having ion-exchange groups.
5. Pat. 4349650 US, US CI 526/243. Polyfluoroallyloxy compounds, their preparation and copolymers therefrom.
6. Пат. 62-288614 Япония, МКИ С 08 J 214/26. Способ получения перфторкарбонового сополимера, содержащего сульфогруппы.
7. Пат. 62-288615 Япония, МКИ С 08 J 214/26. Способ получения перфторкарбонового сополимера, содержащего сульфогруппы.
8. Пат. 62-288616 Япония, МКИ С 08 J 214/26. Способ получения перфторкарбонового сополимера, содержащего сульфогруппы.
9. Пат. 62-288617 Япония, МКИ С 08 F 214/26. Способ получения перфторуглеродного полимера, содержащего сульфокислотные группы.
10. Pat. 4329435 US, US CI 521/38. Novel fluorinated copolymer with tridihydrofluorosulfonol fluoride pendant groups and preparation thereof.
11. Pat. 4330654 US, US CI 526/243. Novel polymers having acid functionality.
12. Pat. 4536352 US, US CI 260/543F. Perfluoro vinyl ethers.
13. Пат. 2267498 РФ, МПК С 08 F 214/26. Линейный статистический терполимер тетрафторэтилена с функциональными перфторированными сомономерами и способ его получения.
14. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978. 230с.
15. Ямабэ М. Новое в технологии соединений фтора. М.: Мир, 1984. с. 336-354.
16. Кирш Ю. Э., Смирнов С. А., Попков Ю. М., Тимашев С. Ф.// Успехи химии. 1990. т.59. вып. 6. с. 970-994.
17. Уоллер Ф. Дж.// "Полимерные реагенты и катализаторы". М.: Химия, 1991. с. 46-63.
18. Одиноков А. С., Базанова О. С., Соколов Л. Ф., Барабанов В. Г., Тимофеев С. В.// ЖПХ. 2009. т.82. вып. 1. с.113-116.
19. Кричевский В. П.//ЖФХ. 1937. т. 9. вып. 1 с. 41-47.
20. Мадорская Л. Я., Логинова Н. Н., Паншин Ю. А., Лобанов А. М. Высокомолекулярные соединения. 1983. т.А25, вып.10 с.2144-2149.
21. Хан Ч. Д. Реология в процессах переработки полимеров. М. Химия, 1979. 366с.

Материал рекомендован к публикации членом редколлегии В.В. Корниловым