

**УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК ИНСТИТУТ
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО РАН**

на правах рукописи

УДК: 547.221:66.095.263

Гузяева Ирина Александровна

**Исследование радикальной полимеризации и олигомеризации
гексафторпропилена при высоких давлениях**

Специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

02.00.04 – физическая химия

Автореферат

Диссертации на соискание ученой степени

Кандидата химических наук

Москва - 2010

Работа выполнена в лаборатории химии высоких и сверхвысоких давлений (№4) Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
А. А. Жаров

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Э. В. Прут
доктор химических наук, профессор
С. П. Круковский

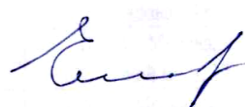
Ведущая организация: Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН

Защита состоится « 3 » ноября 2010 г. в 10 час. 00 мин. на заседании Диссертационного Совета Д 002.222.02 в Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН) по адресу: 117913, Москва Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН.

Автореферат разослан « 1 » октября 2010 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
Д 002.222.02



к.х.н. О. Л. Елисеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

Среди большого числа фторсодержащих и, в особенности, полностью фторированных мономеров есть целая группа мономеров, которые не вступают в реакции гомополимеризации или образуют полимеры с трудом. Сюда, прежде всего, относятся перфторированные мономеры: перфторпропилен, перфторбутен, перфторбутадиен, перфторвиниловые эфиры, и др. Очевидно, что решение проблемы гомополимеризации этих неполимеризующихся в обычных условиях мономеров и исследование механизма полимерного процесса должно приводить к созданию новых материалов и технологий их получения.

Проблему синтеза полимеров из «пассивных» фтормономеров, как это сделано в диссертационной работе, предложено решить путем проведения полимеризации при высоких давлениях (ВД). Поскольку воздействие давления на процесс полимеризации происходит путем влияния на отдельные стадии реакции полимеризации, то одной из главных задач представленной работы является детальное изучение механизма полимеризации и олигомеризации гексафторпропилена (ГФП).

Цель работы. Основными задачами работы являлись: 1) исследование при ВД кинетики и механизма термической полимеризации ГФП; 2) нахождение методов синтеза олигомеров из «пассивных» перфтормономеров; 3) изучение возможности синтеза блоксополимеров методом «живой» радикальной полимеризации; 4) изучение свойств полимера ГФП, в частности, его термостойкости.

Научная новизна. Впервые установлены кинетические параметры термической полимеризации ГФП при ВД. Определены активационный объем и энергия активации этой реакции. Установлено, что реакция инициирования ГФП протекает по бирадикальному механизму. Изучены химическая и термическая стойкость полигексафторпропилена (ПГФП).

Реакцией ГФП с иодперфторалкилами при ВД синтезирован широкий круг иодсодержащих олигомеров со степенью полимеризацией (DP) от 2-3

до 500. Такие соединения практически невозможно синтезировать при обычных условиях. Определены кинетические параметры реакции олигомеризации ГФП. Методом «живой» радикальной олигомеризации впервые синтезирован ряд блоксополимеров из «пассивных» мономеров. Доказано, что олигомеризация ГФП в присутствии перфторалкилиодидов при ВД протекает по механизму «живой» радикальной полимеризации.

Практическая ценность работы.

В области давлений 4-12 кбар и температурах 240-280 °С ГФП полимеризуется термически. Найдены оптимальные условия для проведения термической полимеризации ГФП. Рассчитаны условия длительной эксплуатации изделий из ПГФП. Сделан вывод о перспективности синтеза полимера гексафторпропилена при ВД для производства ПГФП в промышленных масштабах.

Иодсодержащие олигомеры гексафторпропилена (ГФП), перфторметилвинилового эфира (ПФМВЭ) и перфторпропилвинилового эфира (ПФПВЭ) с M_n до 70000 а.е., синтезированные в работе, представляют собой ценные исходные соединения для получения разнообразных производных. Олигомеры с двумя концевыми атомами иода в молекуле весьма перспективны, как реакционноспособные блоки для синтеза методом «живой» радикальной полимеризации блоксополимеров уникальной архитектуры с регулярно расположенными в молекулярной цепи блоками различных мономеров. Естественно ожидать, что такие фторопласты будут обладать неожиданными, весьма интересными и полезными свойствами.

Публикации и апробация работы.

Основное содержание диссертации изложено в 6 публикациях. Результаты диссертационной работы были описаны в статье Жарова А. А., Гузевой И. А. «Кинетика и механизм термической полимеризации гексафторпропилена при высоких давлениях», Изв. Ак. Наук.сер.хим.,2010, №6, с.1199-1205 и представлены на Международной конференции по химии «Основные тенденции развития химии в начале XXI века» (Санкт-Петербург, 2009 г.), III молодежной конференции ИОХ РАН посвященной

75-летию со дня основания ИОХ РАН (Москва, 2009 г.), 5-ой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2009 г.), VIII всероссийской конференции «Химия фтора», посвященной 80-летию академика Ю. А. Буслаева (Черноголовка, 2009 г.), 6-ой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2010 г.).

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 125 стр., содержит 17 табл., 14 схем, 44 рис. и состоит из введения, 3-х глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы из 97 наименований.

1. Экспериментальная часть.

Опыты при ВД проводились на созданной в Лаборатории химии высоких и сверхвысоких давлений ИОХ РАН установке баростат (рис. 1), рассчитанной на давления до 15 кбар и температуры до 300 °С. Реакторы из фторопласта (1.5 и 20 см³) размещались в блоке высокого давления с надетой на него электропечью. Нагрев печи регулировался электронным терморегулятором и термопарой хромель-копель. Герметичность реакционного объема обеспечивалась уплотнителями, состоящими из стального кольца треугольного сечения и дисков из отожженной красной меди и фторопласта-4. (Рис. 1).

Давление P внутри блока рассчитывалось по формуле :

$P = P_{\text{ман}} * S_{\text{пор}} / S_{\text{шт}}$, где $P_{\text{ман}}$ и P - давление в цилиндре пресса и в блоке высокого давления, $S_{\text{пор}}$ и $S_{\text{шт}}$ - площади поршня пресса и штока высокого давления, соответственно. При движении штока внутрь блока давление в реакторе $P_{\text{ист}} < P$, а при обратном перемещении поршня (сброс давления) $P_{\text{ист}} > P$.

Температура внутри реакционной ампулы $T_{\text{ист}}$ также не соответствует температуре внешнего обогревателя. Для нахождения $P_{\text{ист}}$ и $T_{\text{ист}}$ были выполнены калибровки: $P_{\text{ист}}$ определяясь по известному давлению плавления ацетона, (при 20 °С $P_{\text{пл}} = 8.8$ кбар). Момент фазового перехода фиксировался по излому кривой $P_{\text{ман}} - H$, где H - смещение поршня, которое

измерялось с точностью до 0.01 мм. $T_{ист}$ определялась с помощью термопары, помещаемой в центр реакционного сосуда. В итоге калибровок найдено: $P_{ист} = 0.88 P$, $T_{ист} = 0.95 T_{печи}$

Ошибка воспроизведения давления составляла при 10 кбар ± 0.2 кбар и при 4 кбар ± 0.1 кбар. Температура в реакторе поддерживалась с точностью при 100 °C ± 1 °C и при 200 °C ± 1.5 °C.

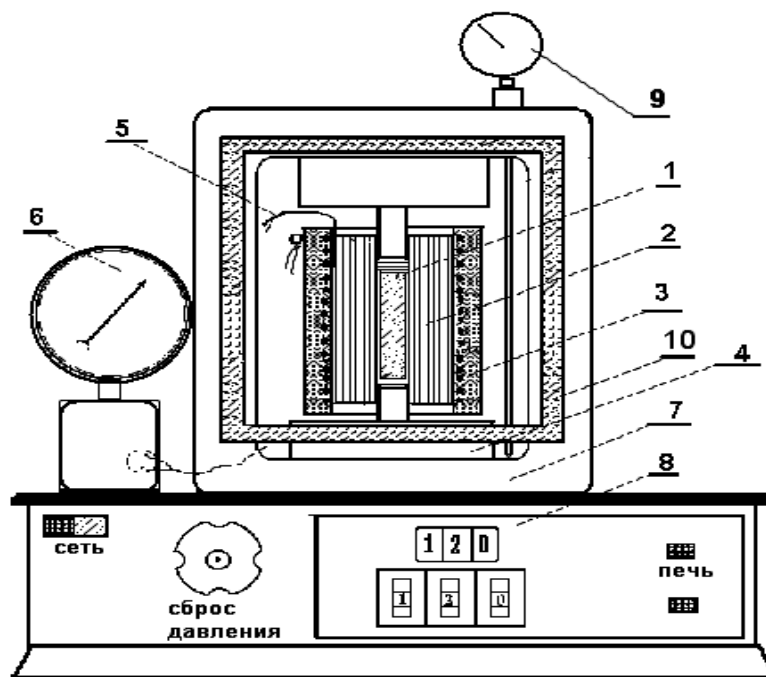


Рис. 1. Установка "Баростат" для изучения химических реакций при высоких давлениях.

1 - фторопластовая ампула с реакционной смесью; 2 - блок высокого давления со вставленными штоками; 3 - электропечь; 4 - поршень пресса; 5 - термопара; 6 - образцовый манометр; 7 - рама баростата; 8 - электронный блок регулирования температуры; 9 - микрометр для измерения перемещения поршня с точностью ± 0.01 мм; 10 - защитный экран из оргстекла, толщиной 25 мм.

Дозировка гексафторпропилена (фирма «Галоген») производилась на вакуумной установке из калиброванного стеклянного баллона в стеклянную ампулу (контроль по манометру) охлаждаемую жидким азотом. Ампула затем отпаивалась. Перед опытом содержимое ампулы в атмосфере аргона переводилось в тефлоновую ампулу размещенной в блоке высокого давления, охлажденном до -60 °C. Блок в собранном виде переносился в баростат (рис. 1).

Продолжительность опытов составляла от 1 часа до 24 часов. Кинетика реакции снималась путем измерения смещения поршня с точностью 0.01 мм.

После опыта блок охлаждался до $-30(-50\text{ }^{\circ}\text{C})$, реакционная смесь выгружалась и откачивалась на вакуумной установке ($10^{-3}-10^{-4}$ тор) при 100°C . Продукты анализировались методами ГЖХ, ИК-, ЯМР ^{19}F -спектроскопии и рентгеноסקопии.

Характеристическая вязкость $[\eta]$ полимера измерялась в растворителе FC-75 при $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. ММ полимеров рассчитывались по формуле:

$[\eta] = 3.8 \cdot 10^{-4} (150 DP_v)^{0.55}$ где $[\eta]$ - в (дл/г), DP_v - средневязкостная степень полимеризации. Среднечисловая M_n олигомеров определялась по содержанию иода, находящегося на концах полимерных молекул.

2. Кинетика и механизм термической полимеризации гексафторпропилена при высоких давлениях.

Ранее лабораторные исследования показали, что ГФП при ВД может полимеризоваться термически, что делало возможным внедрение этого полимера в практику. В развитие этой идеи были выполнены исследования кинетических закономерностей и механизма термической полимеризации гексафторпропилена (ГФП) при ВД.

Полимер ГФП анализировался методами ИК-, УФ-, ^{19}F ЯМР-спектроскопии и рентгеноסקопии.

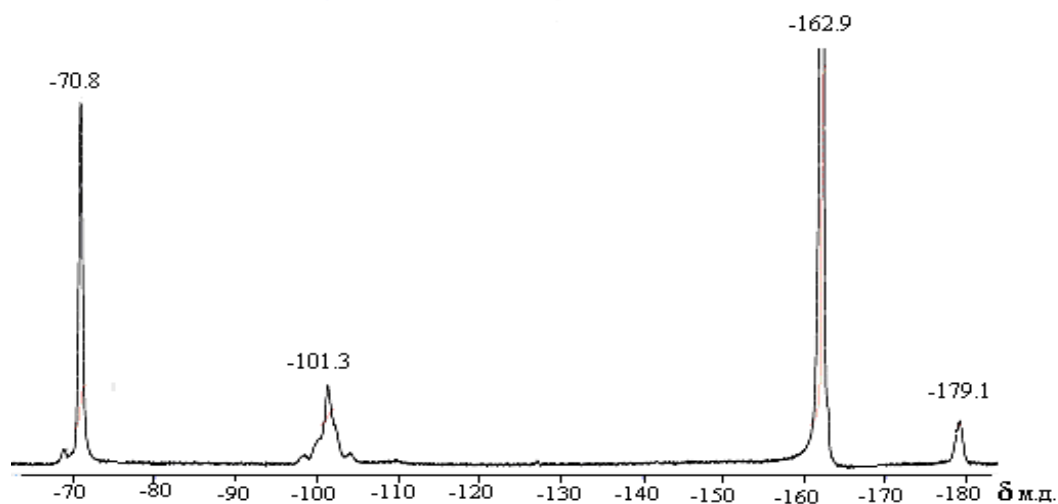


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{19}F ПГФП (эталон - CFCl_3 , растворитель - перфторбензол, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$). Полимер получен термически при 7 кбар и $265\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полимер после опыта был пересажен из раствора перфторбензола четыреххлористым углеродом.

70.8 м.д. - область CF_3 - групп, 101.3 м.д. - область CF_2 - групп и 179.1 м.д. - область CF - групп. Пик 162.9 м.д. относится к перфторбензолу. Площади пиков в этих областях соотносятся между собой как 3:2:1 и

соответствуют формуле мономерного звена – $[-CF_2-CF(CF_3)-]$. Сигналы в области $\delta_F = 104-106$ м.д. отнесенные к группе - $CF(CF_3)-CF_2-CF_2-CF(CF_3)-$, указывают на присоединение мономера к полимерному радикалу по типу "голова к голове" - "хвост к хвосту".

В ИК-спекре ПГФП наблюдалось поглощение в области $1200-1350\text{ см}^{-1}$ и $1000-1100\text{ см}^{-1}$, что соответствует валентным колебаниям CF_2 , CF_3 -групп и колебаниям С-Ф связям, соответственно. В спектре полимера, синтезированного при 2 кбар и $290\text{ }^\circ\text{C}$, было отмечено появление слабой полосы 1780 см^{-1} , характерной для $CF_2=CF$ - групп. С увеличением давления эта полоса исчезает.

Спектры полимера ГФП в УФ, видимой и ближней ИК-областях не имеют рефлексов поглощения, т.е. полимер ГФП прозрачен в интервале 200-2000нм. Данные рентгенографии свидетельствуют о рентгеноаморфном строении ПГФП.

Кинетические исследования термической полимеризации ГФП проводились при давлениях от 3 кбар до 12 кбар и температурах $230-290\text{ }^\circ\text{C}$. Часть полученных результатов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Выходы и характеристические вязкости ПГФП, полученного при разных температурах и давлениях.

T, °C	P, кбар	t, час	Выход, %	[η], дл/г	DP
266	3.52	14.5	73.5	0.35	1650
266	4.84	9.5	78	0.5	3170
266	5.28	10.7	87	0.57	4020
266	6.16	6.9	82	0.72	6150
266	7.92	9.3	89	0.83	7970
266	8.8	6.7	87	1.08	12870
266	10.56	6.4	86	1.51	23680
237.5	8.8	24	61.1	1.26	17040
247	8.8	12.8	89.7	1.3	18030
256	8.8	8.8	91	1.19	15350
266	8.8	6.6	88.6	1	11190
275.5	8.8	5	90	1	11190

Можно видеть, что выходы полимера ГФП могут достигать 90 %, а степени полимеризации (DP) до 23000.

Помимо полимера наблюдалось образование циклического димера ГФП, количество которого, как правило, не превышало 3 % от веса полимера и при кинетических расчетах не учитывались.

Найдено, что характер кинетических кривых меняется в зависимости от условий опыта, так при температурах ~ 235 °С порядок по ходу реакции близок к нулевому, при ~ 265 °С к закону 1-го порядка, а при ~ 290 °С к закону 2-го порядка. Эти факты можно объяснить явлением гель-эффекта: реакция обрыва полимерных цепей контролируется диффузией полимерных радикалов и зависит от вязкости среды, которая изменяется с температурой и глубиной превращения.

Основным, определяемым в экспериментах параметром, была начальная скорость полимеризации (W_0), которая находилась при нулевом времени по значению производной полинома 2-й степени, описывающего экспериментальные данные по методу наименьших квадратов (программа EXCEL). Рис. 3 демонстрирует способ нахождения W_0 . В подписи к нему приведено уравнение, описывающее кинетическую кривую.

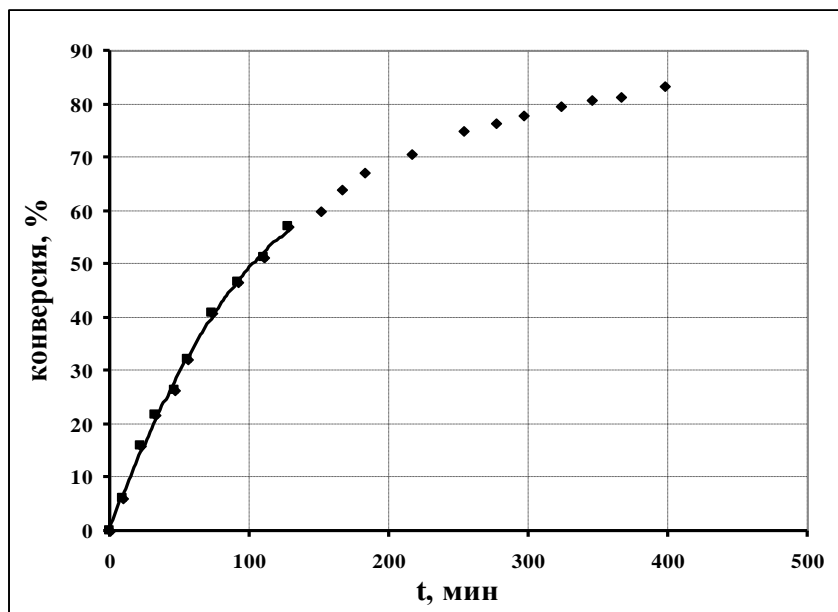
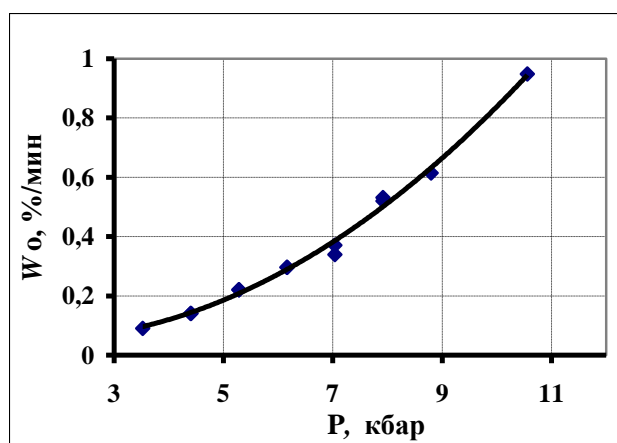


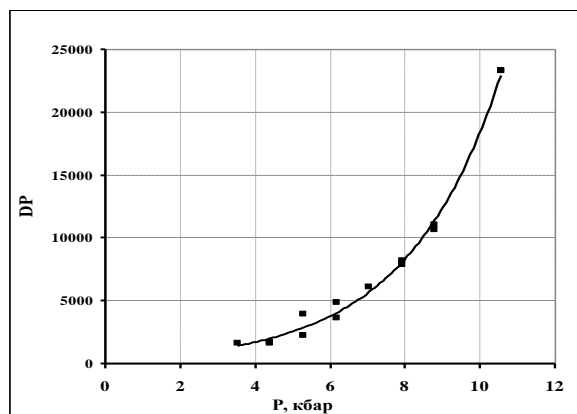
Рис. 3. Общий вид зависимости выхода полимера от времени реакции.

($P = 8.8$ кбар, 266 °С). Сплошная линия построена по уравнению $Q = -0.0019t^2 + 0.6788t + 0.4741$ (программа EXCEL); t - время, мин.

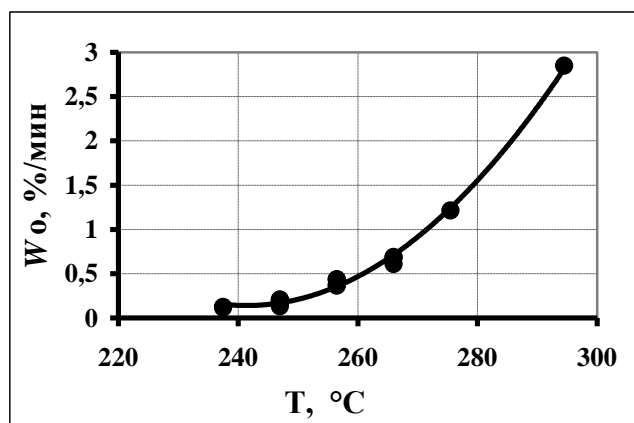
Влияние давления и температуры на скорость полимеризации и ММ полимера ГФП иллюстрируется данными, приведенными на рис. 4.



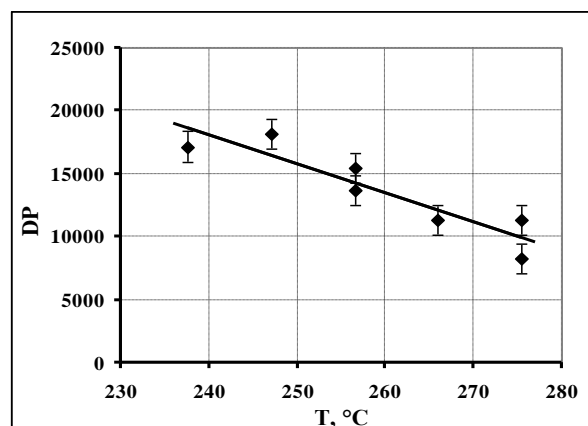
А



Б



В



Г

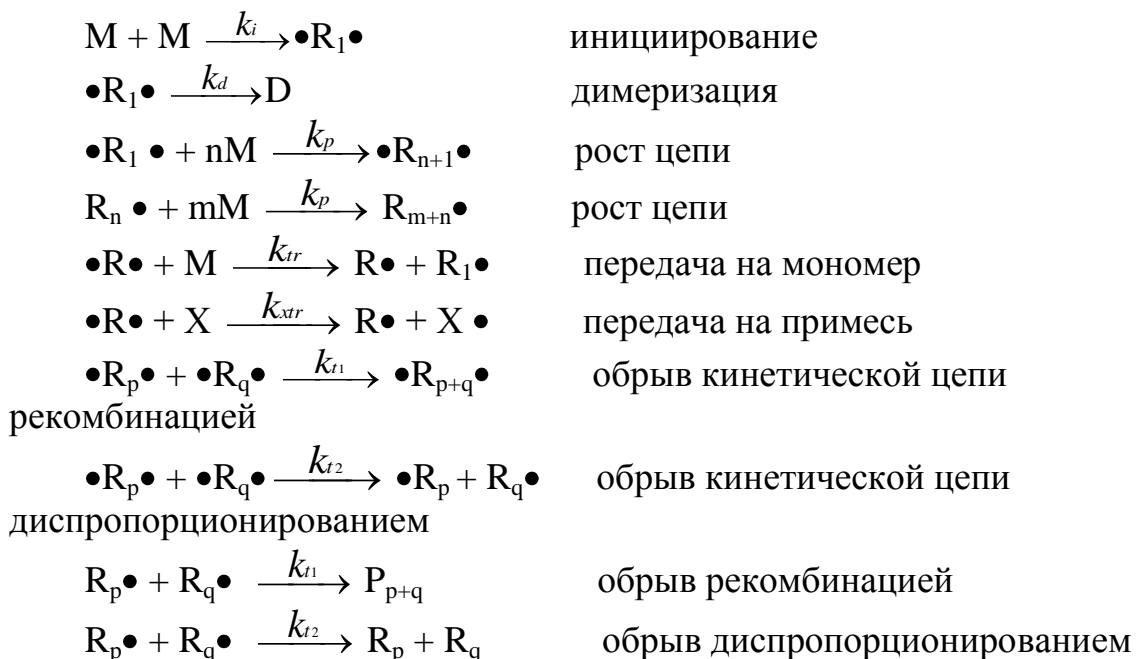
Рис. 4. Зависимости начальной скорости полимеризации (А) и степени полимеризации (Б) от давления при 265 °С, и зависимости начальной скорости полимеризации (В) и степени полимеризации (Г) от температуры при 8.8 кбар.

Из рис. 4А и 4В можно видеть, что скорость полимеризации возрастает с давлением с коэффициентом 1.6 – 1.7 на 1 кбар, а с температурой в ~ 2 раза на каждые 10 °С. Степень полимеризации (рис. 4Б и 4Г) растет с давлением по кривой напоминающей экспоненту и падает с температурой.

Из экспериментально полученной зависимости логарифма начальной скорости ($\ln W_0$) от логарифма начальной концентрации мономера ($\ln M_0$), было найдено, что порядок скорости реакции по мономеру равен 2.

На основании полученных результатов: подчинение скорости полимеризации закону второго порядка и существование параллельно реакции полимеризации реакции образования циклического димера, было предположено, что инициаторами термической полимеризации ГФП являются бирадикалы, образующиеся при взаимодействии двух молекул ГФП.

Механизм термической полимеризации может быть представлен схемой:



После решения этих уравнений с применением принципа стационарности общая скорость термической полимеризации ГФП может быть описана уравнением:

$$-\frac{dM}{dt} = k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} M^2 \quad (1)$$

где M - концентрация мономера в мол/л, k_i , k_p и k_t – константы скорости инициирования, роста и обрыва полимерных цепей в л/(мол*мин), соответственно.

Влияние давления на константу общей скорости полимеризации K иллюстрируется данными приведенными на рис. 5.

Для сравнения эффектов давления на скорости химических превращений, а также для оценки строения активированного комплекса реакций обычно используется величина активационного объема реакции $\Delta V_0^\ddagger = V_{akt} - V_r$, где (V_r) и (V_{akt}) - объемы реагентов в исходном и активированном состоянии при $P = 0$.

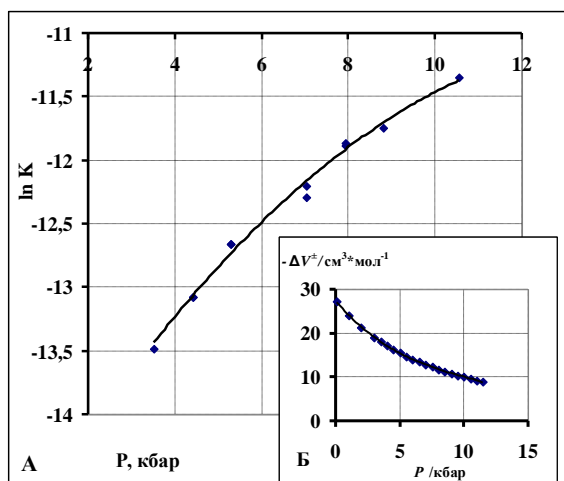


Рис. 5. Зависимость логарифма константы общей скорости термической полимеризации ГФП от давления (рис. 5А) и зависимость ΔV^\ddagger - активационного объема полимеризации от давления (рис. 5Б), $T = 266^\circ \text{C}$.

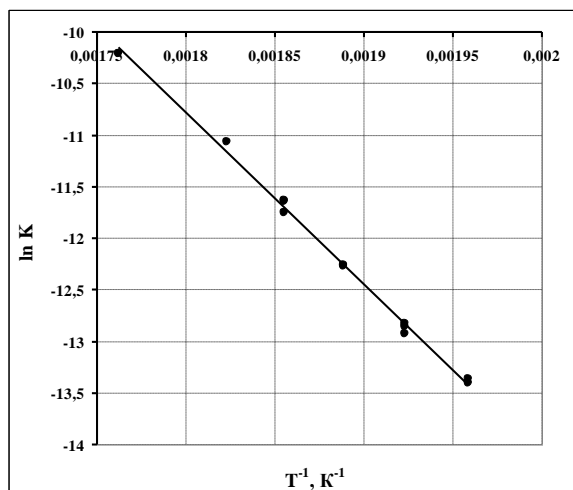


Рис. 6. Зависимость логарифма константы скорости полимеризации ГФП от температуры в К, $P = 8.8$ кбар.

Методы расчета величины ΔV_0^\ddagger основаны на использовании известного

уравнения Эванса-Поляни:

$$\frac{\partial \ln k}{\partial P} = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (2)$$

где k - константа скорости реакции, P - давление, T - температура в К, R - газовая постоянная, ΔV^\ddagger - объем активации.

Поскольку ΔV^\ddagger зависит от давления, то для нахождения ΔV_0^\ddagger необходимо экстраполировать зависимость $\ln K - P$ на нулевое давление.

Оценка величины ΔV_0^\ddagger была сделана с применением уравнения (3), которое с высокой точностью описывает влияние давления на скорость полимеризации, если принять $\beta = 0.065$ (P в кбар).

$$\ln\left(\frac{K_p}{K_0}\right) = \frac{-\Delta V_0^\ddagger P}{RT(1 + \beta P)} \quad (3)$$

где K_p и K_0 - константы общей скорости полимеризации при высоком и нулевом (обычно при 1 атм) давлениях.

Обработка экспериментальных данных по этому уравнению дает величину активационного объема $\Delta V_0^\ddagger = -27.4 \pm 1 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Производная уравнения (3) $d \ln K / dP = \frac{\Delta V_0^\pm}{RT(1 + \beta P)^2}$ позволяет по уравнению (2) рассчитать величину ΔV^\ddagger при разных давлениях. Полученные величины представлены на рис. 5Б. Уменьшение величины ΔV^\ddagger с ростом давления имеет такой же характер, как и изменение сжимаемости мономера.

Зависимость логарифма константы скорости полимеризации ГФП от температуры представлена на рис. 6 в форме уравнения Аррениуса:

$$\ln K = \ln A + \left(-\frac{E_{\text{акт}}}{RT} \right). \text{ Из результатов, приведенных на рис. 6 для}$$

давления 8.8 кбар, рассчитаны энергия активации и предэкспонент:

$$E_{\text{акт}} = 132.3 \pm 4 \text{ кДж/мол (31.6} \pm 1 \text{ ккал/мол), } \ln A = 17.88$$

Отсюда значение константы общей скорости полимеризации K :

$$K = 5.8 \cdot 10^7 \exp(-132.3/RT) \text{ л/(мол} \cdot \text{сек)}$$

Привлекая результаты исследования γ -инициированной полимеризации ГФП при ВД (Brown R. E. J. Polymer Science: Part A-1, v.4, 1966, p. 2229), можно оценить энергию активации скорости термического инициирования. С этой целью формула (1) преобразовывалась:

$$\begin{aligned} d \ln W / dT &= d \ln k_p / dT + 1/2 d \ln k_i / dT - 1/2 d \ln k_t / dT \text{ и} \\ E_w^\ddagger &= E_p^\ddagger + 1/2 E_i^\ddagger - 1/2 E_t^\ddagger \end{aligned} \quad (4)$$

Для термической полимеризации $E_w^\ddagger = 31.6 \pm 1$ ккал/моль, для γ -инициированной полимеризации $E_p^\ddagger - 1/2 E_t^\ddagger = 9.6$ ккал/моль. Следовательно $1/2 E_i^\ddagger = E_w^\ddagger - (E_p^\ddagger - 1/2 E_t^\ddagger) = 31.6 - 9.6 = 22$ ккал/моль и

$$E_i^\ddagger = 184 \text{ кДж/мол (44 ккал/мол)}$$

Энергия активации термической полимеризации ГФП $E_{\text{акт}} = 132.3$ кДж/мол ± 4 (31.6 ± 1 ккал/мол), предэкспоненциальный множитель $\ln A = 17.88$ и объем активации $\Delta V_0^\ddagger = -27.4 \pm 1$ см³/моль находятся в ряду величин, характеризующих влияние температуры и давления на скорость термической полимеризации соединений с двойной связью. Рассчитанная энергия активации термического инициирования $E_{\text{ин}} = 184$ кДж/мол

(44 ± 4 ккал/мол) велика и выходит за рамки известных величин для термического инициирования, причина этого пока неясна.

3. Синтез иодсодержащих олигомеров из «пассивных» перфтормономеров радикальной полимеризацией при высоких давлениях.

Перфторированные иодсодержащие алкилы, как известно, являются удобными исходными соединениями для получения самых разнообразных фторпроизводных из-за способности иодной группы замещаться на различные функциональные группы.

Перфторалкилиодиды достаточно широко используются в полимерной химии как передатчики цепи для снижения ММ полимеров и как инициаторы для получения теломеров в реакциях теломеризации. Как было продемонстрировано в ряде сообщений, в частности, на примере тетрафторэтилена, иодсодержащие олигомеры способны к дальнейшей олигомеризации и носят название «живых» олигомеров. Как известно из литературных источников, в случае с «пассивными» мономерами, не вступающими в реакцию гомополимеризации, олигомерные алкилиодиды получают с трудом (время синтеза несколько суток) и, как правило, образуя тримеры и тетрамеры. Олигомеры со степенью полимеризации свыше 5-7 практически невозможно синтезировать при обычных условиях. Применение ВД решает проблему синтеза олигомеров из этих мономеров.

Задачами, решаемыми в настоящей главе, были: во-первых, изучение при ВД реакций получения иодсодержащих олигомеров гексафторпропилена (ГФП), перфторметилвинилового эфира (ПФМВЭ) и перфторпропилвинилового эфира (ПФПВЭ), во-вторых, исследование закономерностей реакции олигомеризации, и, наконец, изучение олигомеризации в режиме радикальной «живой» полимеризации с последующим синтезом блоксополимеров на базе перфтормономеров.

Синтез олигомерных иодалкилов, содержащих на одном или на обоих концах молекулы иод, проводился при давлении 6-10 кбар в присутствии трифториодметана, пентафториодэтана, гептафториодпропана и перфтор-

1,4-дииодбутана. Полученные иодсодержащие олигомеры анализировались с помощью ИК- и ЯМР ^{19}F -спектроскопии.

При высоких давлениях из «пассивных» при обычных условиях мономеров были синтезированы 28 олигомеров различной ММ, содержащих на концах цепи одну или две С-И группы. В таблице 2 приведены примеры этих синтезов.

Таблица 2. Синтез иодсодержащих олигомеров.

Предполагаемая формула иодида	C_{RI} , моль/л	T, °C	P, атм	t, ч	n, k+1	Выход, %
ГФП/С₂F₅I						
CF ₃ CF ₂ [C ₃ F ₆] _n I	3.25	220	1000	10.5	8	27.2
CF ₃ CF ₂ [C ₃ F ₆] _n I	0.39	230	1000	6.5	130	70.5
ГФП/CF₃I						
CF ₃ [C ₃ F ₆] _n I	3.25	220	800	12	7	51.7
ГФП/С₃F₇I						
CF ₃ CF ₂ CF ₂ [C ₃ F ₆] _n I	0.65	230	1000	7	13	84.1
ГФП/И(CF₂)₂I						
I-[C ₃ F ₆] _k C ₄ F ₈ [C ₃ F ₆] _l -I	2.6	230	1000	5.	14	64
I-[C ₃ F ₆] _k C ₄ F ₈ [C ₃ F ₆] _l -I	0.26	230	1000	6.5	82	71
ПФМВЭ/С₂F₅I						
CF ₃ CF ₂ [C ₃ F ₆ O] _n I	0.13	130	1000	23	48	35
CF ₃ CF ₂ [C ₃ F ₆ O] _n I	0.39	130	1000	22	93	42.2
ПФМВЭ/CF₃I						
CF ₃ [C ₃ F ₆ O] _n I	2.6	180	800	7	12	67.6
ПФМВЭ/И(CF₂)₂I						
I-[C ₃ F ₆ O] _k C ₄ F ₈ [C ₃ F ₆ O] _l -I	0.13	130	1000	5	56	61.3
I-[C ₃ F ₆ O] _k C ₄ F ₈ [C ₃ F ₆ O] _l -I	2.6	130	1000	3	6	42.2
ПФПВЭ/ И(CF₂)₂I						
I-[C ₅ F ₁₀ O] _k C ₄ F ₈ [C ₅ F ₁₀ O] _l -I	2.6	130	1000	7	7	63.8
I-[C ₅ F ₁₀ O] _k C ₄ F ₈ [C ₅ F ₁₀ O] _l -I	2.6	130	1000	5	4	57.8

T, P, t – температура, давление, время опыта, C_{RI} - концентрация исходного иодалкила в реакционной смеси, DP - степень полимеризации, для моноидидов n, а для дииодидов k+1. l и k могут иметь значения от 0 до l+k

Из приведенных в таблице 2 данных следует, что при высоких давлениях успешно осуществляется синтез олигомеров из «пассивных» перфторомономеров в присутствии различных низкомолекулярных перфторалкилиодидов.

Как можно видеть, для синтеза олигомеров использовались реакции двух типов. 1) Теломеризация ПФМВЭ, сопровождаемая интенсивной реакцией передачи, где в качестве передатчика цепи применялись перфторалкилиодиды, а инициирование происходит бирадикалами, образующимися термически из мономера. 2) Олигомеризация ГФП, где

иницирование реакции и передача цепи осуществляется перфторалкилиодидами как введенных в реакционную смесь, так и образующимися в процессе получения олигомерных молекул («живая» радикальная олигомеризация). Возможность многократного повторения наращивания полимерной цепи с необходимостью приводит к олигомерам с узким распределением ММ. Это явление известно из литературных источников и показано на примере олигомеров терафторэтилена.

Таблица 3. Синтез блоксополимеров по методу «живой» радикальной полимеризации.

T, °C/P, бар/t, ч	Этапы наращи вания	Строение олигомера	k+1	ММ
	исх. диодид	I-[C₃F₆O]_kC₄F₈[C₃F₆O]_l-I		
230/10/5.2	1-й этап	I-[C ₃ F ₆ O] _n [C ₃ F ₆ O] _k C ₄ F ₈ [C ₃ F ₆ O] _l [C ₃ F ₆ O] _m -I	10	3530
	исх. диодид	I-[C₃F₆O]_kC₄F₈[C₃F₆O]_l-I		
230/10/4.2	1-й этап	I-[C ₃ F ₆ O] _n [C ₃ F ₆ O] _k C ₄ F ₈ [C ₃ F ₆ O] _l [C ₃ F ₆ O] _m -I	5	3130
	исх. диодид	I-[C₅F₁₀O]_kC₄F₈[C₅F₁₀O]_l-I		
230/10/3.3	1-й этап	I-[C ₃ F ₆ O] _n [C ₅ F ₁₀ O] _k C ₄ F ₈ [C ₅ F ₁₀ O] _l [C ₃ F ₆ O] _m -I	7	4680
230/10/4.2	2-й этап	I-[C ₃ F ₆ O] _p [C ₅ F ₁₀ O] _k C ₄ F ₈ [C ₅ F ₁₀ O] _l [C ₃ F ₆ O] _q -I		13354
	исх. диодид	I-[C₃F₆O]_kC₄F₈[C₃F₆O]_l-I		
230/10/4.2	1-й этап	I-[C ₃ F ₆ O] _n [C ₃ F ₆ O] _k C ₄ F ₈ [C ₃ F ₆ O] _l [C ₃ F ₆ O] _m -I	23	9620
230/10/3	2-й этап	I-[C ₃ F ₆ O] _p [C ₃ F ₆ O] _k C ₄ F ₈ [C ₃ F ₆ O] _l [C ₃ F ₆ O] _q -I		14450
	исх. диодид	I-[C₃F₆O]_kC₄F₈[C₃F₆O]_l-I		
230/10/5.5	1-й этап	I-[C ₃ F ₆ O] _n [C ₃ F ₆ O] _k C ₄ F ₈ [C ₃ F ₆ O] _l [C ₃ F ₆ O] _m -I	16	12300
230/10/1.9	2-й этап	I-[C ₃ F ₆ O] _p [C ₃ F ₆ O] _k C ₄ F ₈ [C ₃ F ₆ O] _l [C ₃ F ₆ O] _q -I		14730
	исх. диодид	I-[C₃F₆O]_kC₄F₈[C₃F₆O]_l-I		
230/10/3.2	1-й этап	I-[C ₃ F ₆ O] _n [C ₃ F ₆ O] _k C ₄ F ₈ [C ₃ F ₆ O] _l [C ₃ F ₆ O] _m -I	5	2740
230/10/3.1	2-этап	I-[C ₃ F ₆ O] _p [C ₃ F ₆ O] _k C ₄ F ₈ [C ₃ F ₆ O] _l [C ₃ F ₆ O] _q -I		5112
	исх. диодид	I-[C₃F₆O]_kC₄F₈[C₃F₆O]_l-I		
230/10/6.5	1-й этап	I-[C ₃ F ₆ O] _n [C ₃ F ₆ O] _k C ₄ F ₈ [C ₃ F ₆ O] _l [C ₃ F ₆ O] _m -I	18	8290
230/10/18	2-й этап	I-[C ₃ F ₆ O] _p [C ₃ F ₆ O] _k C ₄ F ₈ [C ₃ F ₆ O] _l [C ₃ F ₆ O] _q -I		37350
230/10/21	3-й этап	I-[C ₃ F ₆ O] _h [C ₃ F ₆ O] _k C ₄ F ₈ [C ₃ F ₆ O] _l [C ₃ F ₆ O] _o -I		77270

Результаты, приведенные в таблице 3, иллюстрируют возможности метода «живой» радикальной сополимеризации для синтеза блоксополимеров. В качестве исходных диодидов для синтеза блоксополимеров использовались диодиды ПФМВЭ и ПФПВЭ разной ММ.

Формулы исходных диодидов имеют индексы l и k , а у остальных олигомеров число новых звеньев ГФП определяется индексами n и m .

Критерием образования на каждом этапе «живого» олигомера является линейная зависимость между ростом выхода олигомера и его ММ. Рис. 7 демонстрирует эту зависимость. Следует заметить, что поскольку с каждым этапом МВР сужается, то это должно происходить и с коэффициентами n и m , т.е. их числовые значения сближаются.

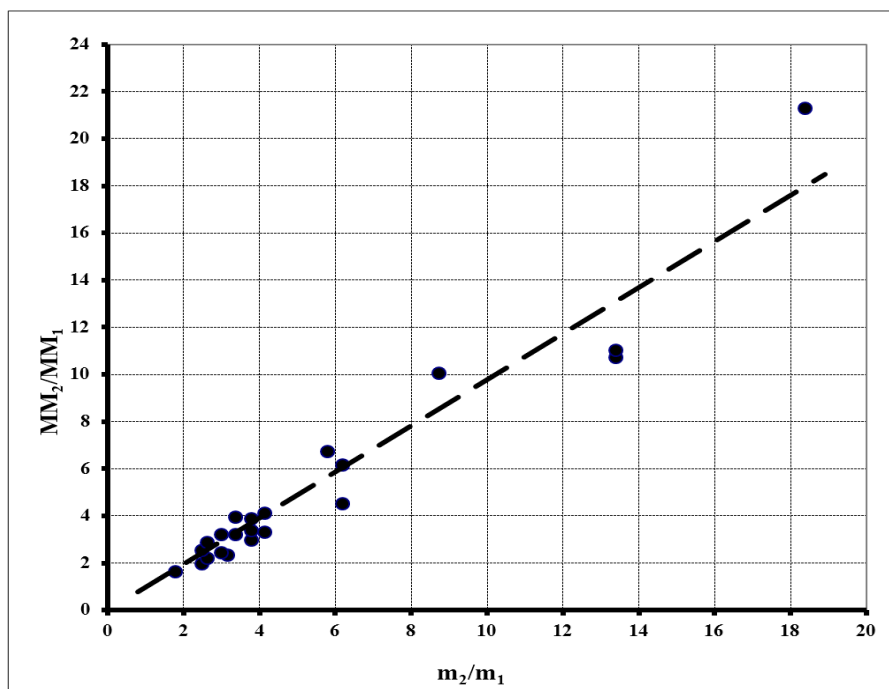


Рис. 7. Зависимость степени полимеризации от выхода блоксополимера. MM_1 и MM_2 – молекулярная масса исходного и полученного олигомеров, m_1 и m_2 – вес исходного и полученного олигомеров.

Величина тангенса угла наклона равная 0.98 практически соответствует теоретическому значению равному 1. Близость значения tg к 1 позволяет заключить, что примесь молекул, не содержащих иода (такие молекулы должны образовываться в результате квадратичного обрыва цепей) в массе полученного полимера невелика. Поэтому, даже после 3-го этапа наращивания ММ, их присутствие не проявляет себя, если бы это было не так, то величина tg должна быть меньше 1.

На рис.8 приведен ^{19}F ЯМР спектр олигомера ГФП.

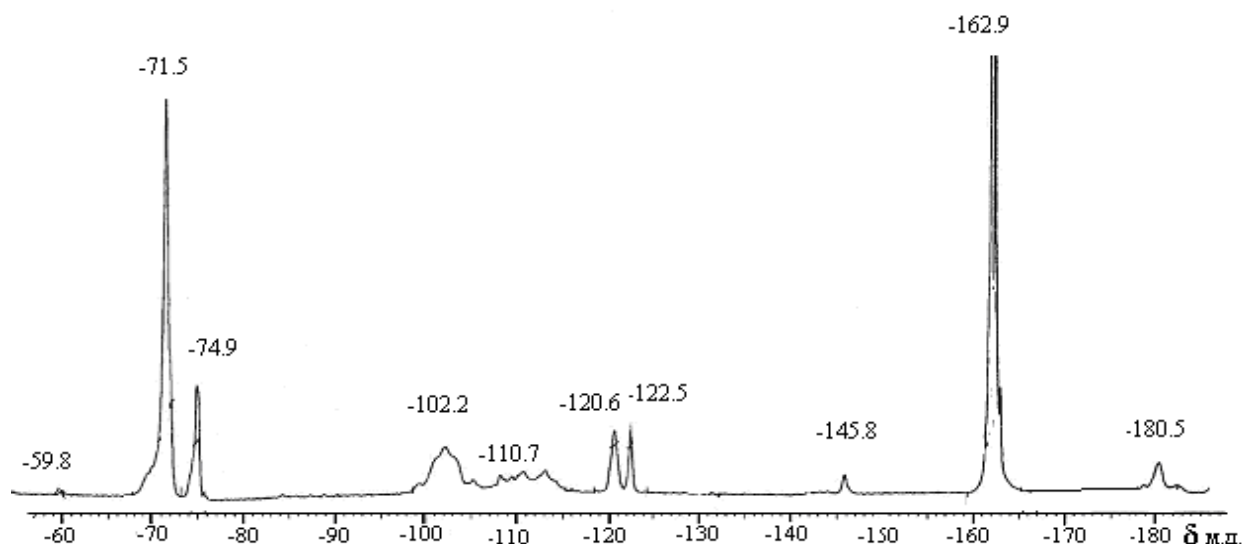


Рис. 8. Спектр ЯМР ^{19}F олигомера ГФП (эталон - CFCl_3 , растворитель - перфторбензол). Олигомер получен в присутствии 1,4-диодперфторбутана при 10 кбар и 230°C , $[\text{I}(\text{CF}_2)_2\text{I}] = 2.6$ мол/л. $\text{DP} = 10$.

В спектре ^{19}F ЯМР олигомера, пики находятся в областях 71.5 м.д. (область пропиленовых CF_3 -групп), 100-116 м.д. (область пропиленовых CF_2 -групп) и 180.5 м.д. (область пропиленовых CF -групп), 120.6 м.д. и 122.5 м.д. (область бутановых $\text{CF}_2\text{-CF}_2$ -групп), 74.9 м.д. (область концевой CF_3 -группы), 145.8 м.д. и 59.8 м.д. (области концевой $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{-I}$ и $\text{CF}_2\text{-I}$ -групп). Пик 162.9 м.д. относится к перфторбензолу. Из спектра следует, что наращивание звеньев ГФП идет с обоих концов исходного диодида.

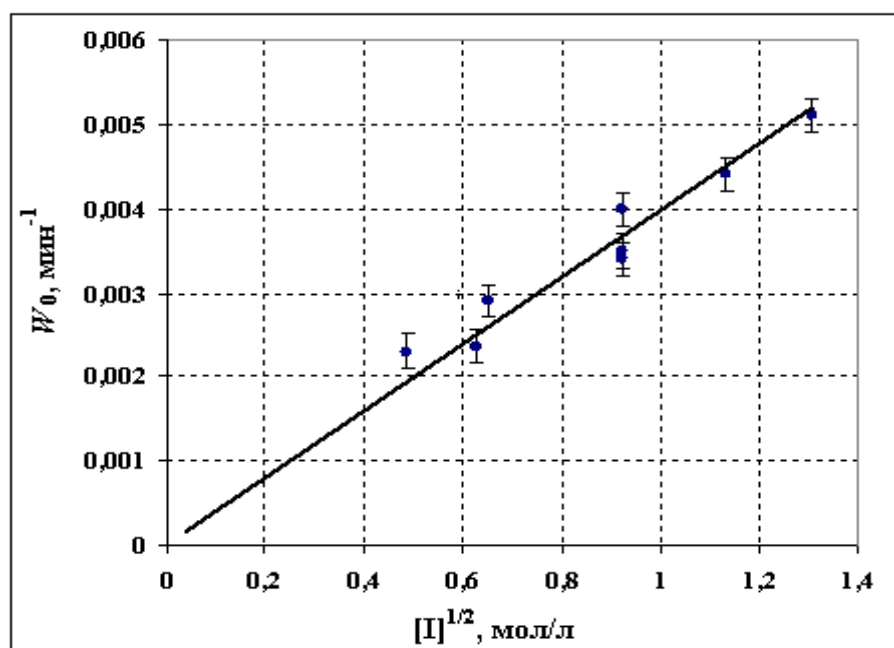


Рис. 9. Зависимость начальной скорости олигомеризации ГФП от концентрации перфторалкилдиодида в степени $1/2$, при $T = 230^\circ\text{C}$ и $P = 10$ кбар. Тангенс угла наклона прямой равен величине $k_p(k_i/k_t)^{1/2} = 0.004$.

Было найдено, что скорость олигомеризации ГФП при всех выбранных концентрациях перфторалкилиодидов подчиняется закону 1-го порядка, а начальная скорость олигомеризации зависит от концентрации С-І-групп, содержащихся в алкилдиоидах, в степени $1/2$.

На основании полученных результатов, механизм синтеза полимерных иодалкилов может быть представлен следующей схемой:

- 1) $R_1I \leftrightarrow R_1\cdot + I$ инициирование
- 2) $R_nI \leftrightarrow R_n\cdot + I$ инициирование
- 3) $R_1\cdot + nM \rightarrow R_{n+1}\cdot$ рост цепи
- 4) $R_n\cdot + R_m\cdot \rightarrow P_{n+m}$ обрыв цепи рекомбинацией
- 5) $I + I \rightarrow I_2$ образование молекулярного иода
- 6) $R_n\cdot + R_m\cdot \rightarrow P_n + P_m$ обрыв цепи диспропорционированием
- 7) $R_n\cdot + R_mI \rightarrow R_nI + R_m\cdot$ передача цепи

Исходя из предложенной схемы, уравнение для скорости олигомеризации можно описать хорошо известными уравнениями для

радикальной полимеризации: $-dM/dt = k_p (k_i/k_t)^{1/2} I^{1/2} R$ и $\ln \frac{M}{M_0} = -k_p \left(\frac{k_i I}{k_t} \right)^{1/2} t$

где k_p , k_i , k_t – константы скорости роста, инициирования и обрыва полимерной цепи, соответственно, M , R – концентрация мономера и радикалов, I – концентрация инициатора.

Были выполнены исследования по определению зависимости степени полимеризации олигомера ГФП (DP) от концентрации С-І-групп [I] взятого 1,4-дииодперфторбутана.

Уравнение, описывающее мгновенную степень полимеризации, где источник радикалов и передатчик цепи один и тот же, следующее:

$$DP = \frac{k_p MR}{2k_t R^2 + k_{tr} IR} \quad (5)$$

Поскольку степень полимеризации олигомера определялась при разных степенях превращения мономера, то уравнение (5) следует заменить интегральным уравнением: $DP = \frac{G}{\int_0^t k_i Idt + \int_0^t k_{tr} IRdt}$, где G – глубина

превращения. В результате интегрирования, это уравнение принимает вид:

$$DP = \frac{G}{k_i I t + k_{tr} I R t} \text{ и преобразуя: } \frac{G}{DP \ln(M_0 / M_0 - G)} = \frac{1}{k_p} \sqrt{k_i k_t} \sqrt{I} + \frac{k_{tr}}{k_p} I$$

График зависимости величины $\frac{G}{DP \ln(M_0 / M_0 - G)}$ от концентрации $[I]^{1/2}$

показан на рис. 10. Обработка по методу наименьших квадратов данных

рис. 10 (программа EXCEL) приводит к уравнению:

$$\frac{G}{DP \ln(M_0 / M_0 - G)} = 0.1923 \sqrt{I} + 0.0497 I, \text{ коэффициенты которого при } [I]^{1/2} \text{ и}$$

$[I]$ являются относительной константой передачи цепи $\frac{k_{tr}}{k_p} = 0.2$ и величиной

$$\sqrt{k_i k_t} / k_p = 0.05, \text{ соответственно.}$$

Привлекая данные рис. 9, где $k_p (k_i / k_t)^{1/2} = 0.004$, можно рассчитать константу иницирования $k_i = 2 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$.

На рис. 11 представлена экспериментально полученная зависимость DP полимера перфторметилвинилового эфира (ПФМВЭ) от соотношения концентраций мономера и иода. Эти данные иллюстрируют в пределах ошибок линейную связь между величиной $1/DP$ и концентрацией перфторалкилиодида в реакционной смеси.

Из результатов исследования олигомеризации ГФП, ПФМВЭ и ПФПВЭ следует, что выделенные полимерные продукты вновь могут вступать в реакцию с мономерами. Таким образом, ГФП в присутствии перфторалкилиодидов реагирует по механизму «живой» радикальной полимеризации. По такому же механизму взаимодействуют с ГФП и другие синтезированные олигомеры, образуя блоксополимеры. Следует заметить, что для синтеза блоксополимеров в качестве исходных иодидов целесообразно применять α, ω - перфторалкилидиодиды. В этом случае рост цепи происходит с двух сторон и, кроме того, в процессе полимеризации уменьшается вероятность образования неактивных, не содержащих иода молекул.

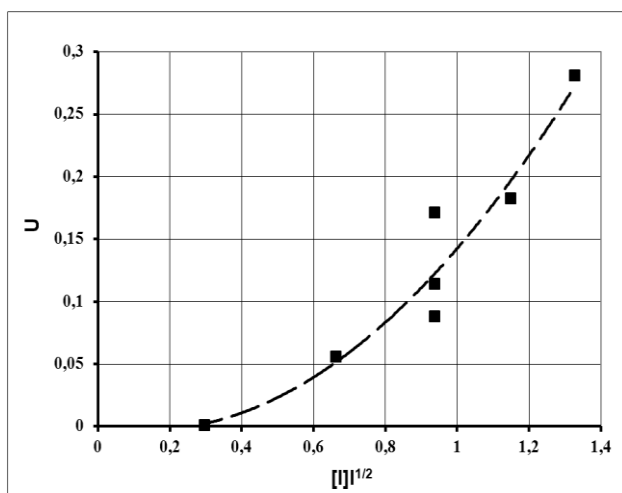


Рис. 10. Зависимость величины U от концентрации перфторалкиниодида в степени $1/2$. Штриховая линия соответствует уравнению: $U = \frac{G}{DP \ln(M_0 / M_0 - G)} = 0.1923\sqrt{I} + 0.0497I$

$T = 130^\circ\text{C}$, $P = 10$ кбар.

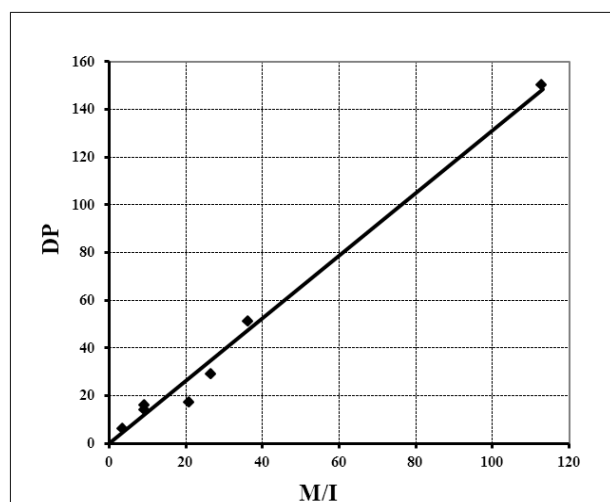


Рис. 11. Эмпирическая зависимость степени полимеризации олигомеров ПФМВЭ от соотношения концентрации мономера и иода в реакционной смеси. $T = 130^\circ\text{C}$, $P = 10$ кбар.

4. Термические и физические свойства полигексафторпропилена.

Целью настоящих экспериментов стало исследование термической устойчивости и других свойств ПГФП.

Термостойкость ПГФП изучалась методом дериватографии.

На рис. 12 представлена дериватограмма образца ПГФП: выдержанного при 100°C на вакуумной установке, а на рис. 13 пересажженного полимера и полимера термообработанного при 200°C .

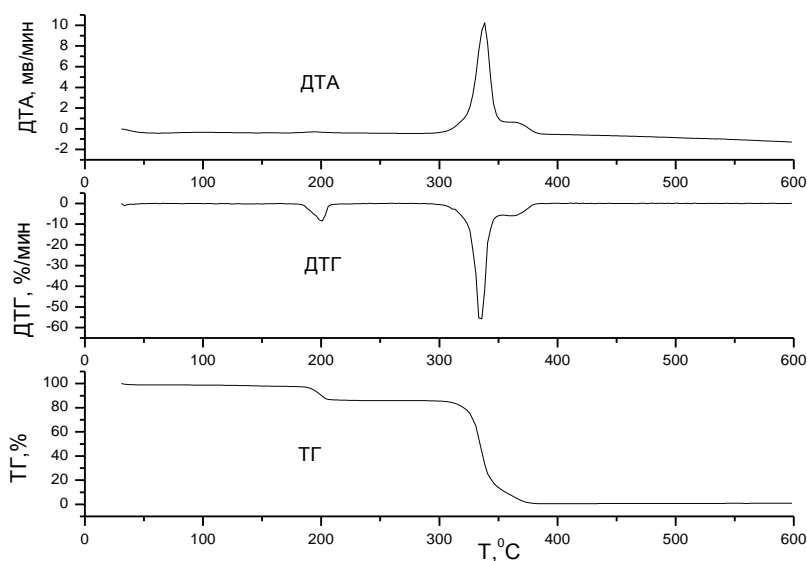


Рис. 12. Дериватограмма ПГФП, полученного при 7 кбар и 265°C . Полимер выдерживался на вакуумной установке при 100°C . ТГ – термогравиметрическая кривая; ДТГ – дифференциальная термогравиметрическая кривая; ДТА – кривая

дифференциального термического анализа. Дериватограмма регистрировалась на приборе STA 449F3, на воздухе (скорость потока 30 мл/мин), с линейной скоростью нагрева 10 °С/мин.

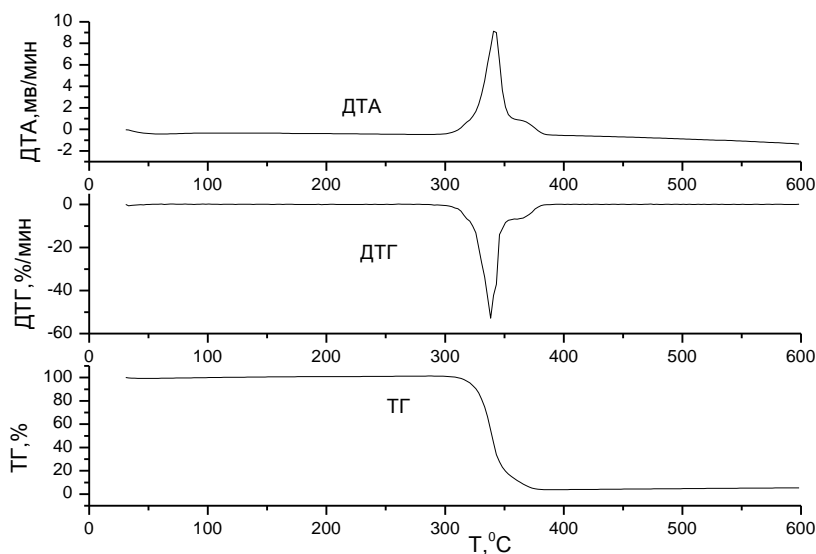


Рис. 13. Дериватограмма ПГФП, полученного при 7 кбар и 265 °С. Полимер после опыта был переосажден из раствора в перфторбензоле четыреххлористым углеродом.

При сравнении дериватограмм можно видеть, что в процессе полимеризации образуется сравнительно узкая фракция, которая испаряется при 190-210 °С, при этом отсутствует заметный тепловой эффект. Эта фракция удаляется при переосаждении полимера. Можно предположить, что летучая часть представляет собой циклические макромолекулы. Образование летучих соединений на ранних стадиях роста цепи постулируется и, в ряде случаев, доказывается при термополимеризации других мономеров.

Дериватограмма обработанного при 200 °С полимера практически совпадает с дериватограммой рис. 13. Из данных рис. 13 следует, что начало разложения (~0.1 % вес.) ПГФП начинается с температуры 300 °С.

Для определения эксплуатационной способности полученного полимера была выполнена экспериментальная проверка, которая показала, что образец ПГФП, выдержанный при 160 °С в течение 3-х месяцев на воздухе, остался бесцветен, прозрачен и не претерпел изменения в весе.

Свойства ПГФП. 1. ПГФП не растворим в подавляющем большинстве растворителей. Растворим в некоторых фторсодержащих растворителях, таких как перфторбензол, FC-75, карбогал и т.п.

2. При испарении раствора ПГФП образуются пленки. Пленка 5-7 мкм защищает металлы от действия сильных минеральных кислот HCl , H_2SO_4 , HClO_4 , а алюминий от действия 30 % NaOH .

3. Пленки ПГФП обладают весьма высокими антиадгезионными свойствами, что обусловлено присутствием фторметильных групп в молекуле полимера. Любые жидкости, кроме фторсодержащих, и даже нефть легко стекают с такой поверхности.

4. При нагревании полимер переходит в вязкотекучее состояние при 230-250 °С и может перерабатываться литьем под давлением.

В таблице 4 представлены данные о некоторых свойствах ПГФП и других перфторированных полимеров.

Таблица 4. Свойства ПГФП и родственных полимеров.

	ПГФП	Тефлон AF 1600	Сутор	Фторопласт-4 МБ (сополимер ГФП и ТФЭ)
Морфология	Аморф.	Аморф.	Аморф.	Полукрист.
*Плотность, г/см³	2.08	1.78	1.84	2.14-1.16
*Температура стеклования, °С	162.5	160	108	-90
*Напряжение растяжения, кг/см²	250-280	270	32	160-310
Диэлектрическая проницаемость	2.1	1.93	2.1-2.1	2.1
Объемное сопротивление, Ом/см	>10¹⁷			>10¹⁷
**Показатель преломления n_D^{20}	1.325-1.33	1.31	1.34	1.341-1.349
**Контактный краевой угол по воде, градус	117	105	110	100
**Пропускание в УФ-диапазоне, нм	с 200 и выше	с 200 и выше	с 200 и выше	

* - измерения, сделанные в настоящей работе и совпадающие с опубликованными.

** - измерения, сделанные в настоящей работе.

Как можно видеть из данных, приведенных в таблице 4, наиболее близким по эксплуатационным свойствам к ПГФП является тефлон AF1600.

В заключение можно сказать, что свойства ПГФП близки к тефлону AF1600, но отличаются по углу смачивания и прозрачности от других полимеров.

Выводы

1. Показано, что при давлениях 4-12 кбар и температурах 230-300 °С протекает термическая гомополимеризация ГФП с образованием высокомолекулярного ($DP = 23000$) полигексафторпропилена.

2. Установлены кинетические параметры реакции полимеризации ГФП. Зависимость начальной скорости реакции от концентрации мономера подчиняется закону второго порядка. Активационный объем полимеризации $\Delta V_0^\ddagger = -27.4 \pm 1 \text{ см}^3/\text{моль}$ (при 266 °С). Энергия активации $E_{\text{акт}} = 132.3 \text{ кДж/мол} \pm 4$ ($31.6 \pm 1 \text{ ккал/мол}$) (при 8.8 кбар). Константа скорости полимеризации при 8.8 кбар $K = 5.8 \cdot 10^7 \exp(-132.3/RT) \text{ л}/(\text{мол} \cdot \text{сек})$.

3. Получены доказательства, что инициирование реакции полимеризации ГФП происходит по бирадикальному механизму. Предложена схема элементарных реакций термической полимеризации ГФП.

4. При высоких давлениях разработаны методы и выполнены синтезы иодсодержащих олигомеров перфторметилвинилового эфира, гексафторпропилена, перфторпропилвинилового эфира заданной ММ.

5. Разработан метод определения ММ олигомеров путем измерения концентрации концевых С-І-групп.

6. Доказано, что олигомеризация ГФП в присутствии 1,4-дииодперфторбутана при давлениях 4÷9 кбар и 180÷240 °С протекает по механизму «живой» радикальной полимеризации.

7. Найдены кинетические параметры реакции олигомеризации ГФП. Сделана оценка относительной константы передачи цепи $\frac{k_{tr}}{k_p} = 0.2$ и константы скорости инициирования $k_i = 2 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$.

8. На основе синтезированных иодалкилов разной ММ методом «живой» радикальной полимеризации из мономеров ГФП, ПФВЭ и ПФПВЭ синтезированы блоксополимеры различной ММ и состава.

9. Изучены химическая и термическая стойкость полимера ГФП. Определены эксплуатационные характеристики ПГФП.

Список публикаций по теме диссертации

1. Жаров А. А., Гузьева И. А. «Кинетика и механизм термической полимеризации гексафторпропилена при высоких давлениях», Изв. Ак. Наук.сер.хим.,2010, №6, с.1199-1205.
2. Гузьева И. А., Жаров А. А., Москвин Д. И. «Исследование радикальной теломеризации инициированной перфторалкилиодидами при высоких давлениях», Международная конференция по химии «Основные тенденции развития химии в начале XXI века», Санкт-Петербург, 21-24 апреля 2009 г., тез. докл., с.255
3. Гузьева И. А., Жаров А. А. «Синтез высокомолекулярных перфторалкилиодидов при высоких давлениях», III молодежная конференция ИОХ РАН посвященная 75-летию со дня основания ИОХ РАН, Москва, 23-24 апреля 2009 г., тез. докл., с.134
4. Гузьева И. А., Жаров А. А «Исследование кинетики и механизма термической полимеризации гексафторпропилена при высоких давлениях», 5-я Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, 19-22 октября 2009 г., тез. докл., 1-Р-55.
5. Жаров А. А., Гузьева И. А., Николаева О. К. «Синтез и закономерности получения новых фторсодержащих полимеров при высоких давлениях», VIII всероссийская конференция «Химия фтора», посвященная 80-летию академика Ю. А. Буслаева, Черноголовка, Моск. обл., 22-25 ноября 2009 г., устн. докл., с. 123.
6. Гузьева И. А., Жаров А. А. «Синтез гексафторпропилена и его производных при высоких давлениях», 6-я Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, 18-21 октября 2010 г., тез. докл.