

全氟甲基乙烯基醚和其它含氟单体乳液共聚合的竞聚率测定*

袁才根 胡春圃**

徐旭东 张勤来 胡庆华

(华东理工大学材料科学与工程研究所 上海 200237) (上海有机氟材料研究所 上海 200241)

摘 要 分别通过气相色谱法测定了全氟甲基乙烯基醚(PMVE)与偏氟乙烯(VDF)以及 PMVE 与四氟乙烯(TFE)二元乳液共聚反应中的气相单体组成和共聚物组成,然后用非线性回归法(RREVM)计算得 TFE/PMVE 及 VDF/PMVE 乳液共聚合反应的表现竞聚率分别为 $\gamma_{\text{TFE}} = 3.89$ 和 $\gamma_{\text{PMVE}} = 0.05$ 以及 $\gamma_{\text{VDF}} = 1.06$ 和 $\gamma_{\text{PMVE}} = 0.11$. 结合已经测定的 TFE/VDF 二元乳液共聚的表现竞聚率,计算了由 VDF/TFE/PMVE 三元乳液共聚合反应合成的共聚物组成,后者与由 ^{19}F -NMR 实测的共聚物组成吻合.

关键词 乳液共聚, 表现竞聚率, 偏氟乙烯, 四氟乙烯, 全氟甲基乙烯基醚

含氟材料由于具有优异的性能而被广泛应用,同时对含氟材料的研究亦受到普遍重视,有关新产品的开发^[1-4]及结构与性能^[5-8]的研究报道不断出现. Pianca^[8]等采用乳液聚合的方法合成了偏氟乙烯(VDF)/六氟丙烯(HFP)二元共聚物和偏氟乙烯(VDF)/六氟丙烯(HFP)/四氟乙烯(TFE)三元共聚物,并对聚合物的结构和性能进行了较详细的研究. 关于含氟单体共聚竞聚率的研究亦有报道, Murray 等^[9]研究了三氟氯乙烯与乙酸乙烯酯乳液共聚反应和三氟氯乙烯与乙酸丙烯酯的乳液共聚反应,用核磁共振对共聚物的结构进行了分析,并根据单体组成和共聚物组成采用 Kelen-Tudos 方法计算了单体的竞聚率. 马敬骥等^[10]研究了两种新的全氟烷基乙烯基醚与四氟乙烯的溶液共聚和乳液共聚,并采用不同的方法计算了溶液聚合反应中单体的竞聚率. 对于气相单体的乳液共聚反应,气相组成与液相浓度存在差别,前文^[11]首次采用亨利定律关联气相分压与液相浓度间的关系,并推导了适合气相乳液聚合的共聚物组成方程,本文在此基础上进一步测定了 VDF/PMVE 和 TFE/PMVE 二元乳液共聚反应的表现竞聚率,并结合前文报道的 TFE/VDF 乳液共聚的表现竞聚率测定值,计算了 VDF/TFE/PMVE 三元乳液共聚时所形成的共聚物组成,并与由 ^{19}F -NMR 实测的组成相对比.

1 实验部分

1.1 原料

四氟乙烯(纯度 99.9%)、偏氟乙烯(纯度

99.9%)、全氟甲基乙烯基醚(纯度 99.9%)和全氟辛酸(分析纯)由三爱富新材料股份有限公司生产,其它原料均为分析纯.

1.2 聚合反应

将一定量的磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、亚硫酸钠和乳化剂全氟辛酸钠水溶液加入 2 L 不锈钢反应釜中,密闭后用 VDF/PMVE 或 TFE/PMVE 的混合气相单体置换两次,开动搅拌,升温至反应温度 60℃,然后压入混合反应气体至一定压力,稳定 10 min 后取样进行气相色谱(GC)分析. 用输液泵压入引发剂过硫酸铵水溶液,并准确读取反应釜压力. 当反应进行至体系压力下降 8% 时取样进行 GC 分析,停止搅拌,冷却出料. 所得乳液用 5% CaCl_2 水溶液凝聚,凝聚后的共聚物用去离子水洗涤至水的电导率小于 $5 \mu\text{S}/\text{m}$ 为止,并在 100℃ 真空烘箱中干燥至恒重.

VDF/TFE/PMVE 三元乳液共聚反应的基本步骤同上. 当反应开始后,反应体系的压力每下降 0.1 MPa 时即补加单体至原压力,并使反应系统中的单体组成与初始单体组成相同,以保证乳液共聚反应在单体组成几乎不变的条件下进行.

1.3 样品测试

反应开始和结束时的单体组成用 102 G 气相色谱仪(上海分析仪器厂生产)测定. 洗涤共聚物后的水的电导率用 DDL-2A 电导率仪(上海雷氏仪器厂生产)测定. 共聚物的 ^{19}F -NMR 图谱用 300 MHz Bruker 核磁共振仪进行分析.

* 2000-06-01 收稿, 2000-08-15 修稿; ** 通讯联系人

2 结果与讨论

2.1 TFE/PMVE 乳液共聚表观竞聚率的测定

由过硫酸铵引发的 TFE(M_1)/PMVE(M_2)的乳液共聚合为自由基共聚合反应,可用 Mayo-Lewis 共聚物组成方程式表示共聚物瞬时组成与单体摩尔浓度间的关系.前文已报道^[11],在压力不太高的共聚反应体系中,可由 Henry 定律关联液相浓度和气相分压间的关系,得到由气相摩尔分数代替单体浓度后的共聚物组成方程式(1):

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\gamma_1 \gamma_{1,app} \gamma_1 + \gamma_2}{\gamma_2 \gamma_1 + \gamma_{2,app} \gamma_2} \quad (1)$$

式中, $d[M_1]$ 和 $d[M_2]$ 分别为瞬间进入共聚物的单体的摩尔浓度, γ_1 和 γ_2 分别为两种单体在气相中的摩尔分数, $\gamma_{1,app}$ 和 $\gamma_{2,app}$ 分别为两种单体在上述乳液共聚反应体系中的表观竞聚率.

TFE/PMVE 乳液共聚反应单体的初始组成采用敏感点法确定^[12],即当 $\gamma_1 \geq \gamma_2$ 时:

$$(f_1)'_0 = 2/(2 + \gamma_1) \quad (f_1)''_0 = \gamma_2/(2 + \gamma_2) \quad (2)$$

式中 $(f_1)'_0$ 和 $(f_1)''_0$ 分别为最适宜的初始共聚组成, γ_1 和 γ_2 分别为单体 M_1 和 M_2 的竞聚率初始估计值.以化学文摘(CA100:175356f)报道的 TFE/PMVE 共聚反应竞聚率 $\gamma_{TFE} = 1.73$ 和 $\gamma_{PMVE} = 0.09$ 为初值,由式(2)计算得初始反应组成为 $(f_{TFE})'_0 = 0.536$ 和 $(f_{TFE})''_0 = 0.043$.由于 $(f_{TFE})''_0 = 0.043$ 的 PMVE 组成过高(0.957),在实验中适当降低 PMVE 的初始组成至 0.853 左右.它们和相应共聚物的组成如表 1 所示.

Table 1 Monomer feed versus copolymer composition for the emulsion copolymerization of tetrafluoroethylene with perfluoromethyl vinyl ether

Reaction no	γ_{TFE}	f_{TFE} from GC	Reaction no	γ_{TFE}	f_{TFE} from GC
1	0.145	0.514	5	0.576	0.893
2	0.147	0.548	6	0.575	0.828
3	0.146	0.584	7	0.576	0.819
4	0.149	0.605	8	0.575	0.886

将表 1 中的 TFE/PMVE 初始组成和共聚物组成数据用非线性回归方法(RREVM)进行处理,代入 RREVM 竞聚率计算程序,得到 TFE/PMVE 乳液共聚合反应的表观竞聚率分别为 $\gamma_{TFE} = 3.89$ 和 $\gamma_{PMVE} = 0.05$,表观竞聚率计算结果的 95% 概率置信区间如图 1 所示.

2.2 VDF/PMVE 乳液共聚合的表观竞聚率测定

VDF/PMVE 乳液共聚合反应的表观竞聚率测定

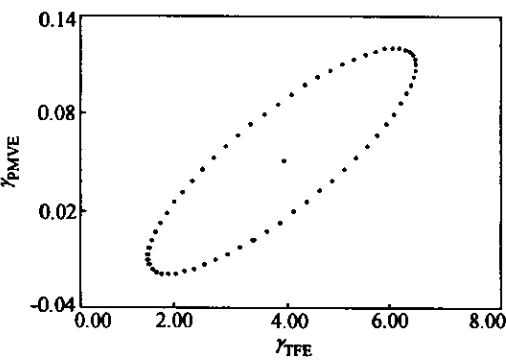


Fig. 1 The point estimated and 95% probability contour for the values of $\gamma_{TFE,app}$ and $\gamma_{PMVE,app}$ calculated

采用类似的方法进行,由于没有合适的竞聚率初始值,故在不同初始组成下进行实验.初始组成和相应共聚物的组成如表 2 所示.

Table 2 Monomer feed versus copolymer composition for the emulsion copolymerization of vinylidene fluoride with perfluoromethyl vinyl ether

Reaction no	γ_{VDF}	f_{VDF} from GC	Reaction no	γ_{VDF}	f_{VDF} from GC
9	0.231	0.478	12	0.582	0.693
10	0.396	0.617	13	0.743	0.793
11	0.506	0.649			

根据 Fineman-Ross 方法^[13]:

$$(\gamma - 1) \frac{x}{y} = \gamma_1 \left(\frac{x^2}{y} \right) - \gamma_2 \quad (3)$$

其中, $x = [M_1]/[M_2]$ 为共聚反应中两种单体的摩尔比, $y = d[M_1]/d[M_2]$ 为进入共聚物中的两种单体摩尔比.将表 2 中的数据按式(3)作图,可得到如图 2 所示的直线.

由图 2 中直线的截距和斜率可分别求得 VDF 与 PMVE 乳液共聚的表观竞聚率为 $\gamma_{VDF} = 1.02$ 和

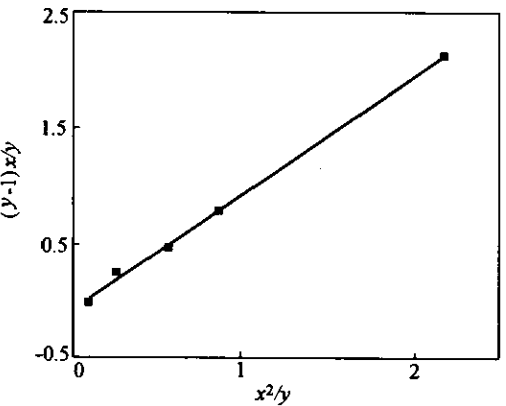


Fig. 2 $(\gamma - 1)x/y$ versus x^2/y for emulsion copolymerization of vinylidene fluoride with perfluoromethyl vinyl ether

$\gamma_{\text{PMVE}} = 0.09$. 由这一方法求算的上述竞聚率作为初值, 再将表 2 中的 VDF/PMVE 初始组成和共聚物组成数据用非线性回归方法 (RREVM) 进行处理, 代入 RREVM 竞聚率计算程序, 得到 VDF/PMVE 乳液共聚合反应的表观竞聚率分别为 $\gamma_{\text{VDF}} = 1.06$ 和 $\gamma_{\text{PMVE}} = 0.11$, 表观竞聚率计算结果的 95% 概率置信区间如图 3 所示.

2.3 VDF/TFE/PMVE 三元乳液共聚物的组成

三元共聚物的组成可以通过 3 组二元共聚体系的竞聚率, 按下述三元共聚物组成方程式计算^[13]:

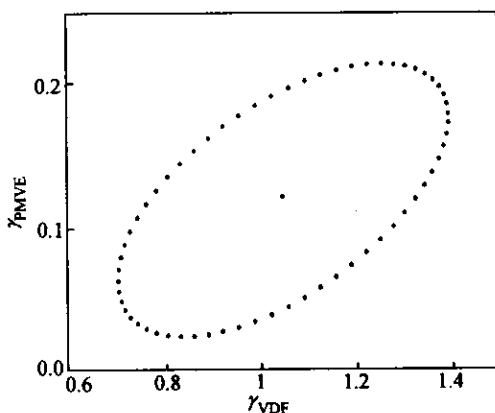


Fig. 3 The point estimated and 95% probability contour for the values of $\gamma_{\text{VDF}, \text{app}}$ and $\gamma_{\text{PMVE}, \text{app}}$ calculated

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] \left(\frac{[M_1]}{\gamma_{21}\gamma_{31}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{32}\gamma_{21}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{23}\gamma_{31}} \right) \left(\frac{[M_1]}{\gamma_{12}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{31}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{23}} \right)}{[M_2] \left(\frac{[M_1]}{\gamma_{31}\gamma_{12}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{12}\gamma_{32}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{13}\gamma_{32}} \right) \left(\frac{[M_1]}{\gamma_{21}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{23}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{32}} \right)} \quad (4)$$

$$\frac{d[M_2]}{d[M_3]} = \frac{[M_2] \left(\frac{[M_1]}{\gamma_{31}\gamma_{12}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{12}\gamma_{32}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{13}\gamma_{32}} \right) \left(\frac{[M_1]}{\gamma_{21}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{23}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{32}} \right)}{[M_3] \left(\frac{[M_1]}{\gamma_{21}\gamma_{13}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{12}\gamma_{23}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{13}\gamma_{23}} \right) \left(\frac{[M_1]}{\gamma_{31}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{32}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{23}} \right)} \quad (5)$$

将上述测定的 TFE/PMVE 和 VDF/PMVE 二元乳液共聚表观竞聚率以及前文报道的 TFE/VDF 二元乳液共聚表观竞聚率 $\gamma_{\text{TFE}} = 0.35$ 和 $\gamma_{\text{VDF}} = 0.63$ ^[11] 代入式(4)和(5), 计算得三元乳液共聚初试单体组成为 $[M_{\text{TFE}}]/[M_{\text{VDF}}]/[M_{\text{PMVE}}] = 10.3/66.4/23.3$ 时得到的共聚物组成为 $d[M_{\text{TFE}}]/d[M_{\text{VDF}}]/d[M_{\text{PMVE}}]$

$= 15.2/69.5/15.3$. 由 ^{19}F -NMR 测得的三元共聚物的组成为 $d[M_{\text{TFE}}]/d[M_{\text{VDF}}]/d[M_{\text{PMVE}}] = 16.7/67.7/15.7$, 两者非常接近, 说明实测的三组二元聚合反应的表观竞聚率能较好地反映这些气相含氟单体在乳液共聚反应体系中的共聚合活性.

REFERENCES

- 1 Apotheker D, Krusic P J. US Patent, 4214060. 1980-07-22
- 2 Shaffer A A, Cochoy R E. J Appl Polym Sci, 1981, 26: 3965 ~ 3975
- 3 Morgan R A, Stewart C W, Thomas E W, Stahl W M. Rubber World, 1991, 5: 25 ~ 28
- 4 Stevens D D, Thomas E W, Brown J H, Revolta N K. Rubber World, 1991, 10: 38 ~ 42
- 5 Zhou Renmo (周仁沫), Wu Wenchao (伍文超), Lu Meili (鲁玫丽), Zhu Zhenhao (朱振豪). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1987, (1): 56 ~ 62
- 6 Ferguson R C, Brame E G. J Phys Chem, 1979, 83(11): 1397 ~ 1401
- 7 Maeda K, Yamauchi T, Tsutsumi K. Polymer Journal, 1990, 22(8): 681 ~ 687
- 8 Fianca M, Bonardelli P, Tato M, Cirillo G, Moggi G. Polymer, 1987, 28: 224 ~ 230
- 9 Murray D L, Harward H J, Shendy S M, Pürma I. Polymer, 1995, 36(20): 3841 ~ 3848
- 10 Ma Jingji (马敬骥), Zhang Linchang (张林昌), Huang Haoqiang (黄浩强), Li Shaowei (李绍伟), Cheng Weihong (成伟宏), Dai Xingyi (戴行义). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1989, (5): 566 ~ 571
- 11 Yuan Caigen (袁才根), Hu Chunpu (胡春圃), Xu Xudong (徐旭东), Hou Jiemin (侯结民), Shi Zhiqing (施志清). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2000, (5): 604 ~ 607

12 Tidwell P W, Mortimer G A. J Polym Sci: Polym Chem Ed, 1965(3): 369 ~ 387

13 Yin S K(应圣康), Yu F N(余丰年). Principle of Copolymerization(共聚合原理). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1984. 163; 65 ~ 66

MONOMER REACTIVITY RATIO MEASUREMENT OF PERFLUOROMETHYL VINYL ETHER WITH SOME VINYL MONOMERS CONTAINING FLUORINE IN EMULSION COPOLYMERIZATION

YUAN Caigen, HU Chunpu

(Institute of Material Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

XU Xudong, ZHANG Qinlai, HU Qinghua

(Shanghai Institute of Organo-Fluorine Materials, Shanghai 200241)

Abstract The monomer reactivity ratios of emulsion copolymerization for some fluorine containing gaseous monomers, i. e. perfluoromethyl vinyl ether (PMVE) with TFE and PMVE with vinylidene fluoride (VDF) were measured and studied. At relatively low pressure, the copolymer composition equation could be kept in the same way as Mayo-Lewis equation after replacing the monomer concentration with gaseous mole fraction, and the monomer reactivity ratios with apparent monomer reactivity ratios. The initial and the end monomer mole fractions existing in the copolymerization systems were determined with gas chromatography (GC) and the copolymer compositions were calculated from the GC experimental data. The apparent monomer reactivity ratios estimated from reactivity ratio error-in variables model (RREVM) were $\gamma_{\text{TFE}} = 3.89$, $\gamma_{\text{PMVE}} = 0.05$ and $\gamma_{\text{VDF}} = 1.06$, $\gamma_{\text{PMVE}} = 0.11$ for these two copolymerization systems respectively. The composition of ternary copolymer composed of TFE/VDF/PMVE made from emulsion copolymerization was calculated according to the ternary copolymer composition equation with these apparent monomer reactivity ratios measured. It was found that the composition of such a ternary copolymer was in good agreement with that measured by means of ^{19}F -NMR.

Key words Monomer reactivity ratio, Emulsion copolymerization, Tetrafluoroethene, Vinylidene fluoride, Perfluoromethyl vinyl ether