

四氯乙烯/偏氟乙烯乳液共聚反应的竞聚率测定*

袁才根 胡春圃**

(华东理工大学材料科学与工程研究所 上海 200237)

徐旭东 侯结民 施志清

(上海有机氟材料研究所 上海 200241)

摘 要 用亨利定律关联了四氯乙烯(TFE)/偏氟乙烯(VDF)乳液共聚合体系中的单体气相分压与其对应液相浓度间的关系,推导了用气相摩尔分数表示的共聚合物组成方程式.通过气相色谱和 ^{19}F -NMR 分别测定了共聚反应前后气相单体组成和共聚合物组成,用非线性回归法(RREVM)计算 TFE/VDF 乳液共聚合反应表观竞聚率分别为 $\gamma_{\text{TFE}}=0.35$ 和 $\gamma_{\text{VDF}}=0.63$.将实测的表观竞聚率代入共聚合物组成方程计算共聚合物组成与由 ^{19}F -NMR 测定的结果一致,为进一步的工业放大试验提供科学依据.

关键词 竞聚率,乳液共聚合,四氯乙烯,偏氟乙烯,含氟共聚合物

竞聚率是共聚合反应的重要参数,通常可由单体初始组成和低转化率下的共聚合物组成代入 Mayo-Lewis 共聚合物组成方程式计算测定.然而对于乳液共聚合反应,由于液相单体浓度和胶束反应区单体浓度有所差异,若直接用单体投料比代替实际的单体初始组成计算竞聚率,往往导致较大的误差,所以有关乳液共聚合反应竞聚率的报道较少^[1~4].Wall^[5]等通过引入分配系数解决了液相单体浓度和胶束反应区单体浓度的差别问题,并对乳液共聚合反应的机理进行了研究.对于气相单体间进行的乳液共聚合反应,由于不同气体单体在乳液介质中的溶解度常难以测定,使得单体初始组成亦难以确定,故实际生产中往往只能凭经验确定单体的初始组成.本文通过亨利定律关联了气相单体组成与其在乳液介质中的浓度,解决了单体初始组成难于测定的问题,得到了用气相摩尔分数和表观竞聚率表示的共聚合物组成方程式,并测定了四氯乙烯/偏氟乙烯乳液共聚合反应的表观竞聚率,所得结果可用于进一步的工业放大试验.

1 实验部分

1.1 原料

四氯乙烯(纯度 99.9%)、偏氟乙烯(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 2L 不锈钢反应釜中,密闭后用四氯乙烯(TFE)/偏氟乙烯(VDF)混合反应气体置换两次,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 10min 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,当反应进行至反应釜压力下降 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,凝聚后的共聚合物用去离子水洗涤至水的电导率小于 $5\mu\text{S}/\text{m}$,共聚合物在真空烘箱中干燥至恒重.

1.3 样品测试

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

2 结果和讨论

2.1 共聚合物组成的表达式

由过硫酸铵引发的 TFE 与 VDF 乳液共聚合为自由基共聚合反应,故可用 Mayo-Lewis 共聚合物组成方程式(1)表示共聚合物瞬时组成与单体摩尔浓度间的关系^[6]:

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

式中 $d[M_1]$ 和 $d[M_2]$ 分别为瞬间进入共聚物的单体 TFE(M_1) 和 VDF(M_2) 的量, γ_1 和 γ_2 为单体 M_1 和 M_2 的竞聚率, $[M_1]$ 和 $[M_2]$ 为某瞬间两种单体的浓度. 对于乳液聚合反应, $[M_1]$ 和 $[M_2]$ 应为胶束反应区单体的浓度, 与液相单体浓度有差异. Wall^[5] 等通过引入分配系数的方法, 得到了由液相单体浓度表示的共聚物组成方程(1), 只是其中的竞聚率应为表观竞聚率. 对于气相单体间的乳液共聚反应, 单体的气相摩尔分数容易确定而其在液相中的浓度较难测定, 而且由于溶解度的差异两种单体在液相中的浓度不同于对应的气相摩尔分数. 然而根据相平衡原理, 对于压力不太高的气液平衡体系, 可由 Henry 定律关联液相浓度和气相分压间的关系^[7], 如式(2)、(3)所示:

$$P_1 = k_{H1(m)}[M_1] \quad [M_1] = P_1/k_{H1(m)} \quad (2)$$

$$P_2 = k_{H2(m)}[M_2] \quad [M_2] = P_2/k_{H2(m)} \quad (3)$$

式中 P_1 和 P_2 分别为两种单体在气相中的分压, $k_{H1(m)}$ 和 $k_{H2(m)}$ 分别为两种单体的亨利常数. 又假定气相压力符合分压定律, 即 $P_1 = P y_1$ 、 $P_2 = P y_2$ (y_1 和 y_2 分别为两种单体在气相中的摩尔分数), 代入式(2)、(3)可得:

$$[M_1] = \frac{P}{k_{H1(m)}} y_1 \quad (4)$$

$$[M_2] = \frac{P}{k_{H2(m)}} y_2 \quad (5)$$

将式(4)、(5)代入 Mayo-Lewis 共聚物组成方程式(1)得:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{y_1}{y_2} \frac{\gamma_1 \frac{k_{H2(m)}}{k_{H1(m)}} y_1 + y_2}{y_1 + \gamma_2 \frac{k_{H1(m)}}{k_{H2(m)}} y_2} \quad (6)$$

令:

$$\gamma_{1,app} = \gamma_1 \frac{k_{H2(m)}}{k_{H1(m)}}; \gamma_{2,app} = \gamma_2 \frac{k_{H1(m)}}{k_{H2(m)}} \quad (7)$$

代入公式(6)得:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{y_1}{y_2} \frac{\gamma_{1,app} y_1 + y_2}{y_1 + \gamma_{2,app} y_2} \quad (8)$$

公式(8)与 Mayo-Lewis 共聚物组成方程式(1)类似, 只是其中的单体浓度被气相摩尔分数代替, 相应的竞聚率则为表观竞聚率, 其物理意义如式(7)所示. 公式(8)还可转变成如下形式:

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} = \frac{\gamma_{1,app} y_1^2 + y_1 y_2}{\gamma_{1,app} y_1^2 + 2 y_1 y_2 + \gamma_{2,app} y_2^2} \quad (9)$$

式中 F_1 和 F_2 分别为两种单体 M_1 和 M_2 瞬间进入共聚物的摩尔分数. 因此, 若测得在低转化率下共聚物的组成, 结合两种单体在气相的起始摩尔分数, 由式(9)就可求得共聚反应的表观竞聚率.

2.2 四氟乙烯和偏氟乙烯乳液共聚反应的单体竞聚率测定

2.2.1 不同压力下的乳液共聚反应

对于气相单体间的乳液共聚反应体系, 压力是很重要的影响因素. 付晓泰等^[7]对气体在水中溶解机理的研究显示, 压力在 10MPa 以下, 气体在水中的溶解度与压力的关系曲线近似为直线, 即可用 Henry 定律近似描述气体压力与其液相中溶解度间的关系. 我们实验的压力均在 1.53MPa 以下, 可以认为液相溶解度与气相压力成线性关系, 即 Henry 定律成立. 由公式(9)可知, 共聚反应的瞬间共聚物组成只与单体的气相组成和表观竞聚率有关, 而与气体的总压力无关. 表 1 列出了在 y_{TFE} 大致相同而反应总压力改变时 TFE/VDF 乳液共聚反应的实验结果, 其中共聚物的瞬间组成 F_{TFE} 由 ^{19}F -NMR 测定. 由表 1 可知, 在 y_{TFE} 基本相同的条件下, 体系的总压力从 0.63MPa 增加到 1.53MPa 时, 实验测得的 F_{TFE} 差别并不显著, 说明在上述压力范围内, 共聚物组成与系统总压力无关, 即可以用 Henry 定律关联气相单体组成与其在液相中的浓度.

Table 1 Relationship between the monomer feed and copolymer composition for the emulsion copolymerization of tetrafluoroethylene with vinylene fluoride at different pressures

Reaction No.	y_{TFE}	Reaction pressure(MPa)	F_{TFE}
1	0.286	1.53	0.309
2	0.289	1.22	0.323
3	0.288	0.96	0.316
4	0.292	0.63	0.328

2.2.2 四氟乙烯和偏氟乙烯竞聚率的确定

由于 γ_1 、 γ_2 对共聚物组成曲线各部分的影响不同, Tidwell 和 Mortimer^[8]建议由下式给出的适宜共聚单体组成进行实验, 即当 $\gamma_1 \geq \gamma_2$ 时,

$$(f_1)_0 = 2/(2 + \gamma_1) \quad (f_1)_0 = \gamma_2/(2 + \gamma_2) \quad (10)$$

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, 可用文献报道的不同聚合方法测定的竞聚率或通过 Q-e 参数估算^[6]. 以俄罗斯列别捷夫合成橡胶研究院提供的 TFE/VDF 溶液共聚时测得的竞聚率值 $\gamma_{\text{TFE}} = 0.73$ 和 $\gamma_{\text{VDF}} = 0.58$ 为初值, 按式 (10) 计算得适宜的初始 TFE 组成为 $(f_1)'_0 = 0.773$ 和 $(f_1)''_0 = 0.225$. 为此采用初始组成分别为 $y_{\text{TFE}} = 0.738$ 和 0.192 进行四次重复实验, 结果如表 2 所示. 由于 TFE/VDF 共聚物中 TFE 含量高于 30% 时没有合适的溶剂, 所以表 2 中 $y_{\text{TFE}} = 0.738$ 左右合成的共聚物无法用 ^{19}F -NMR 进行分析. 表 2 的结果表明, $y_{\text{TFE}} = 0.193$ 左右的共聚反应由 GC 和 ^{19}F -NMR 测定的共聚物组成 F_{TFE} 非常接近. 将表 2 中的 TFE/VDF 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/VDF 乳液共聚反应的表观竞聚率分别为 $\gamma_{\text{TFE}} = 0.35$ 和 $\gamma_{\text{VDF}} = 0.63$, 上述表观竞聚率计算结果的 95% 概率置信区间如图 1 所示. 图 1 显示出, 实验测得的表观竞聚率具有较

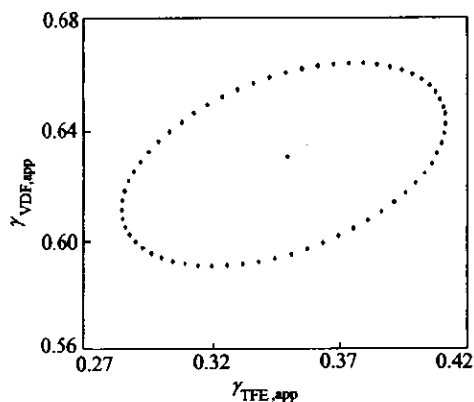


Fig. 1 The point estimated and 95% probability contour for the values of $\gamma_{\text{TFE,app}}$ and $\gamma_{\text{VDF,app}}$ calculated

Table 2 Monomer feed versus copolymer composition for the emulsion copolymerization of tetrafluoroethylene with vinylene fluoride^a

Reaction No.	y_{TFE}	F_{TFE} from GC	F_{TFE} from ^{19}F -NMR
5	0.737	0.618	—
6	0.737	0.584	—
7	0.740	0.620	—
8	0.737	0.641	—
9	0.192	0.225	0.235
10	0.191	0.227	0.249
11	0.192	0.248	0.231
12	0.191	0.227	0.238

^a The pressure of system is at 1.00MPa.

Table 3 The copolymer composition measured from ^{19}F -NMR and calculated from copolymer composition equation

Reaction No.	y_{TFE}	F_{TFE} from ^{19}F -NMR	F_{TFE} calculated from e. q. (9)
1	0.286	0.309	0.307
2	0.289	0.323	0.309
3	0.288	0.316	0.308
4	0.292	0.328	0.313

液共聚体系中不同单体进入共聚物的机率, 可进一步用于 TFE/VDF 乳液共聚的工业放大试验, 以确定单体起始投料比与共聚物组成的关系. 必须指出, 在乳液共聚反应条件下测定的表观竞聚率与通过溶液共聚测定得的竞聚率有较大的差异, 这主要归因于乳液聚合反应过程中不同的单体在乳液介质中的溶解度及液相单体浓度与胶束反应区单体浓度间的差异. 我们在实验中发现, 混合气体进入反应釜并达平衡后气相中的偏氟乙烯组成有所下降, 偏氟乙烯含量越高下降的幅度越大, 说明偏氟乙烯在水相中的溶解度大于四氟乙烯, 即偏氟乙烯的亨利常数 $K_{\text{H2(m)}}$ 较小. 由式 (7) 可知, 在此情况下必将导致四氟乙烯的表观竞聚率 γ_{TFE} 下降而偏氟乙烯的表观竞聚率 γ_{VDF} 升高. 与在溶液共聚反应中测得的竞聚率 $\gamma_{\text{TFE}} = 0.73$ 和 $\gamma_{\text{VDF}} = 0.58$ 相比, 本文测得的 γ_{TFE} 确有较大幅度的下降, 而 γ_{VDF} 有一定程度的升高, 和预期结果一致.

好的可信度. 为了进一步验证实测的竞聚率, 对表 1 中实验 1~4 的单体组成和表观竞聚率代入共聚物组成方程式 (9) 计算共聚物组成, 结果如表 3 所示. 表 3 的数据显示, 计算结果与实验结果较为吻合, 说明我们测定的表观竞聚率反映了乳

REFERENCES

- 1 Moggi G, Bonardelli P. *J Polym Sci: Polym Phys Ed*, 1984, (22): 357~365
- 2 Bonardelli P, Moggi G. *Polymer*, 1986, 27(6): 905~909
- 3 Zoldivar C, Sol O D, Iglesias G D. *Polymer*, 1997, 39(1): 245~246
- 4 Xu X, Ge X, Zhang Z, Zhang M. *Polymer*, 1998, 39(22): 5321~5325
- 5 Wall F T, Powders R W, Sands C D, Delbecq C J. *J Am Chem Soc*, 1948, (70): 1031~1037
- 6 Yin S K(应圣康), Yu F N(余丰年). *Principle of Copolymerization*, Beijing: Chemical Industry Press, 1984. 8
- 7 Fu X T(付晓泰), Wang Z P(王振平), Lu S H(卢双航). *Science in China(series B)*, 1996, 26(2): 124~130
- 8 Tidwell P W, Mortimer G A. *J Polym Sci: Polym Chem Ed*, 1965, (3): 369~387

MONOMER REACTIVITY RATIO MEASUREMENT OF TETRAFLUOROETHENE/ VINYLIDENE FLUORIDE IN EMULSION COPOLYMERIZATION

YUAN Caigen, HU Chunpu

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

XU Xudong, HOU Jiemin, SHI Zhiqing

(*Shanghai Institute of Organo-fluorine Materials, Shanghai 200241*)

Abstract The monomer reactivity ratio (mrr) of emulsion copolymerization of tetrafluoroethene (TFE) with vinylidene fluoride (VDF) was examined and studied at relatively low pressure. In this study with the general pressure less than 1.53MPa, Henry's law was applied well to relate the monomer concentration in the liquid phase and the mole fraction in the gas phase. In this case, 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 mrr with apparent mrr. The initial and the end monomer mole fractions were determined with gas chromatograph (GC) and the copolymer compositions were calculated from GC experimental data as well as from the data measured by using ^{19}F -NMR. The apparent monomer reactivity ratio estimated from reactivity ratio error-in variables model (RREVM) are 0.35 (γ_{TFE}) and 0.63 (γ_{VDF}) for TFE and VDF respectively. 95% probability contour shows the experiment results of apparent mrr is accurate and the compositions of such copolymers (F_{TFE}) calculated from the copolymer composition equation produced are in good agreement with those measured by means of ^{19}F -NMR.

Key words Monomer reactivity ratio, Emulsion copolymerization, Tetrafluoroethene, Vinylidene fluoride, Fluoropolymer