

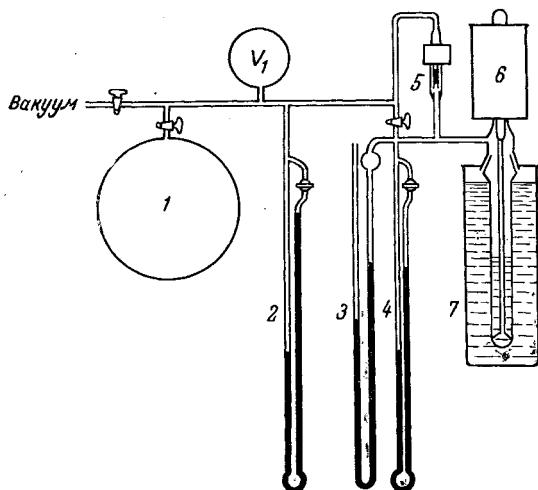
УДК 66.095.26+678.743

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА  
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

**Э. Ф. Носов, Н. А. Клейменов, А. М. Маркевич**

В настоящее время в литературе имеется очень мало сведений о полимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) в водных растворах [1, 2]. Целью настоящей работы было более подробное исследование кинетики полимеризации ТФЭ при давлениях ниже 1 ат и влияния кислорода на этот процесс. В качестве инициатора применяли персульфат аммония.

Опыты проводили в стеклянной вакуумной установке (рис. 1). Реакционным сосудом служила широкая пробирка диаметром  $\sim 30$  мм, снабженная магнитной мешалкой поршневого типа [3], которая обеспечивала интенсивное перемешивание и быстрое насыщение раствора мономером. Поэтому концентрация ТФЭ в жидкой фазе определялась по закону Генри. Значения констант Генри были взяты из [4]. Давление ТФЭ в реакторе автоматически поддерживалось постоянным, что позволяло измерять скорость реакции по убыли мономера в расходном объеме  $V_1$ . В реактор помещали 50–150 мл раствора персульфата, реактор тщательно вакуумировали для удаления воздуха, термостатировали с точностью до 0,1° и заполняли ТФЭ. После нестационарного периода, продолжительность которого зависела от условий опыта, устанавливалась стационар-



**Рис. 1. Схема установки:**

1 — колба с ТФЭ; 2, 3, 4 — манометры расходного объема, клапаны постоянного давления и реакционного сосуда; 5 — клапан постоянного давления; 6 — соленоид мешалки; 7 — реактор с мешалкой и термостатом

ная скорость расхода ТФЭ, которая и использовалась в расчетах. При полимеризации ТФЭ в присутствии кислорода заранее готовили смесь этих газов, которой заполняли реактор перед опытом и производили подпитку для поддержания постоянного давления в реакторе. Кроме регистрации расхода смеси газов из объема  $V_1$ , производили также хроматографический анализ изменения концентраций ТФЭ и  $O_2$  в газовой фазе реактора в ходе опыта. Часть опытов проводили при повышенном давлении в реакторе из стали марки IX18Н9Т емкостью 1450 мл, в кото-

рый помещали 800 мл раствора. Испытание образцов полимеров на термостойкость проводили нагреванием их в атмосфере воздуха с постоянной скоростью 1,45 град/мин на автоматических термовесах с записью на ленте самописца изменения веса образца и температуры. В работе применяли: ТФЭ, полученный пиролизом фторопласта-4 и ректифицированный на колонке Подбельняка (чистота не менее 99,7%),  $O_2$ , полученный термическим разложением  $KMnO_4$  [5],  $(NH_4)_2S_2O_8$  — реагент марки «чистый»,  $KCl$ ,  $HCl$ ,  $Na_2HPO_4$  и  $KH_2PO_4$  — реагенты марки х.ч.,  $H_2O$  — бидистиллат.

На рис. 2, 3 и 4 представлены основные кинетические зависимости полимеризации ТФЭ. Из рисунков видно, что общая скорость реакции ( $w$ ) линейно зависит от концентрации мономера ( $c_m$ ) во всей исследованной области. Линейная

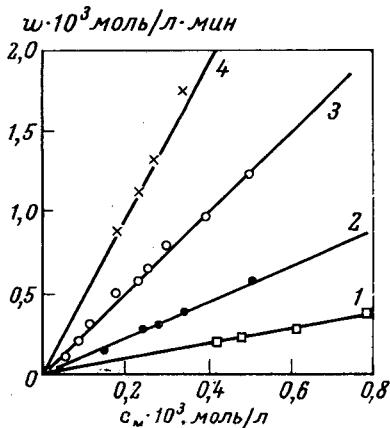


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от концентрации ТФЭ в растворе:

1 —  $40^\circ$ , 2 —  $50^\circ$ , 3 —  $60^\circ$ , 4 —  $70^\circ$ ;  
 $c_{ин} = 1,58 \cdot 10^{-2}$  моль/л

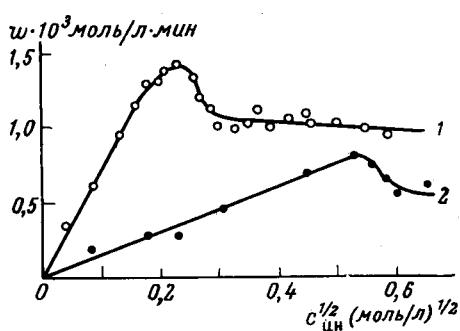


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации ТФЭ от концентрации инициатора:

1 —  $60^\circ$ , 2 —  $40^\circ$ ;  $c_m = 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л

зависимость  $w$  от корня квадратного из концентрации инициатора ( $c_{ин}$ ) соблюдается лишь до определенных концентраций персульфата, выше которых наблюдается резкое отклонение от линейной зависимости. Так как в ходе опыта происходит изменение pH раствора от 4—4,5 до 2—2,5 вследствие распада  $(NH_4)_2S_2O_8$ , была проведена серия опытов в буферных растворах  $KCl + HCl$  (pH 1,3—2,5) и  $Na_2HPO_4 + KH_2PO_4$  (pH 4,6—7,6) [6]. Полученная зависимость аналогична наблюдавшейся авторами работы [1]. Однако она не позволяет объяснить причины постоянства скорости реакции в ходе одного опыта, когда pH меняется на 1,5—2,5 единицы. По данным рис. 2 и 3 для малых концентраций инициатора получено выражение для общей скорости реакции полимеризации ТФЭ в водных растворах:

$$w = 4,58 \cdot 10^{12} \exp(-17300/RT) c_m c_{ин}^{1/2} \text{ (моль/л·мин).} \quad (1)$$

При полимеризации ТФЭ в исследовавшихся пределах реакциями передачи цепи можно пренебречь из-за высокой энергии связей во всех компонентах системы (100—120 ккал/моль). Поэтому скорость реакции можно описать простым кинетическим уравнением:

$$w = w_{ин}^{1/2} k_p k_o^{-1/2} c_m, \quad (2)$$

где  $w_{ин}$  — скорость инициирования,  $k_p$  и  $k_o$  — константы скоростей роста и обрыва цепи. Полагая, что в наших условиях эффективность инициирования близка к единице,  $w_{ин}$  можно выразить уравнением:

$$w_{ин} = 2k_{расп}c_{ин}, \quad (3)$$

где  $k_{\text{расп}}$  — константа скорости распада персульфата. Поскольку в литературных данных о распаде персульфатов имеются расхождения, нами было проведено соответствующее исследование в условиях, близких к тем, в которых изучалась полимеризация ТФЭ, и найдено, что

$$k_{\text{расп}} = 6,76 \cdot 10^{17} \exp(-32200/RT) \text{ (мин.}^{-1}\text{).} \quad (4)$$

Комбинируя уравнения (1) — (4), приходим к выражению

$$k_p / k_0^{1/2} = 3,9 \cdot 10^3 \exp(-1200/RT) \text{ (л}^{1/2}\text{моль}^{-1/2}\text{мин}^{-1/2}\text{).} \quad (5)$$

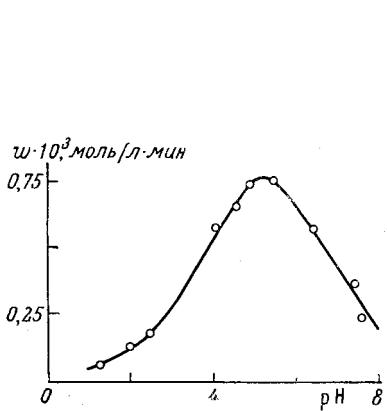


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации ТФЭ от кислотности среды:

60°,  $c_m = 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $c_{\text{ин}} = 1,58 \cdot 10^{-2}$  моль/л

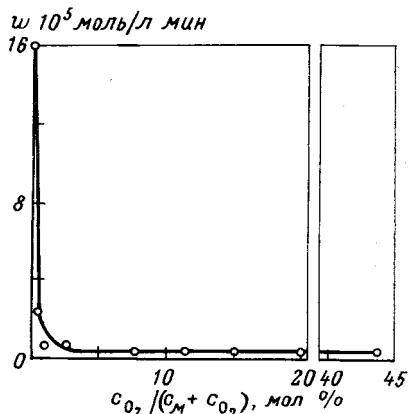


Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации ТФЭ от содержания  $O_2$  в растворе:

40°,  $c_{\text{ин}} = 1,58 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $c_m = 3,73 \cdot 10^{-4}$  моль/л

Для 60° это выражение в указанных единицах составляет  $\sim 650$ , т. е. на 2—3 порядка превышает известные в литературе значения для других мономеров (винилацетат, стирол, метилметакрилат и др.).

Предполагая, что обрыв цепей происходит путем рекомбинации, можно рассчитать средний коэффициент полимеризации ( $\bar{P}$ ) как  $\bar{P} = 2w / w_{\text{ин}}$ . Подставив сюда выражения (1) и (3) с учетом (4), имеем

$$\bar{P} = 6,77 \cdot 10^{-6} \exp(-14900/RT) c_m c_{\text{ин}}^{-1/2}. \quad (6)$$

Расчет, проведенный при 60°,  $c_m = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л и  $c_{\text{ин}} = 1,58 \cdot 10^{-2}$  моль/л, дает  $\bar{P} = 170$  — величину, достаточно большую, если учесть весьма малую концентрацию ТФЭ в растворе. Действительно, во всех случаях мы получали твердый полимер, термически стойкий до температур не менее 300°.

Значительное количество опытов было проведено для изучения влияния кислорода на скорость полимеризации ТФЭ, состав продуктов и их термостойкость.

Рис. 5 показывает, что уже 2—3% примеси  $O_2$  к ТФЭ понижает  $w$  в 40 раз. При дальнейшем увеличении содержания  $O_2$   $w$  практически не меняется. В полученном полимере йодометрическим способом установлено наличие перекисных связей. Так как полимер не растворяется ни в одном из обычных растворителей, точное содержание перекисных групп в полимере определить затруднительно. Образование полимерной перекиси при полимеризации ТФЭ отмечено также в работе [2]. Кроме полимера в качестве продуктов реакции нами были обнаружены также  $CO_2$  и  $NF$ . Исследование термостойкости полимера (рис. 6, кривая 6), полученного в присутствии  $O_2$ , показывает, что он содержит большую фракцию, разложе-

ние которой начинается при  $160-170^\circ$ , т. е. в пределах температур, при которых разлагается полиперекись ТФЭ [7, 8].

На основании этих данных можно объяснить отклонения от линейной зависимости  $w$  от  $c_{\text{ин}}^{1/2}$  (рис. 3), наблюдавшиеся при больших концентрациях персульфата, ингибирующим действием кислорода, который образуется при распаде персульфатов в отсутствие мономеров [9] и был нами обнаружен хроматографически при полимеризации ТФЭ при  $c_{\text{ин}} = 0,2 \text{ моль/л}$  при  $60^\circ$ . Прямолинейные участки кривых на рис. 3, по-видимому, характеризуют такие условия, в которых все образующиеся ион-

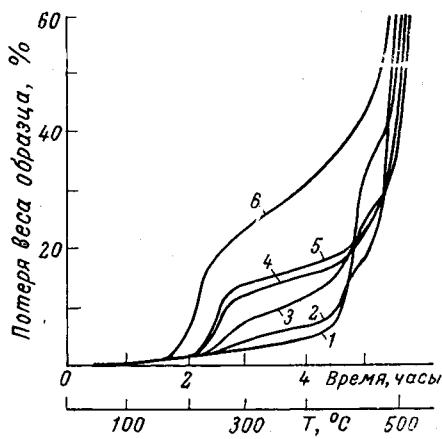


Рис. 6. Кривые термораспада полимеров ТФЭ получены при  $c_{\text{ин}}$  (моль/л): 1 -  $1,58 \cdot 10^{-2}$ , 2 -  $3,0 \cdot 10^{-2}$ , 3 -  $7,0 \cdot 10^{-2}$ , 4 -  $15 \cdot 10^{-2}$ , 5 -  $27 \cdot 10^{-2}$ , 6 - сополимер ТФЭ и  $O_2$ , полученный при  $40^\circ$ , давлении 10 ат, составе исходной смеси 70% ТФЭ +  $+30\%$   $O_2$ .

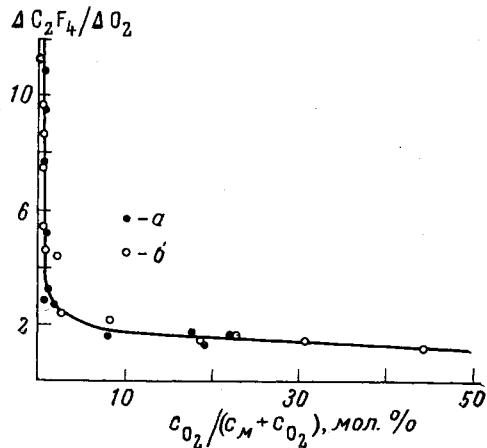


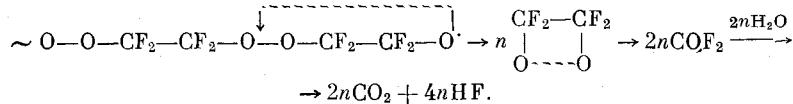
Рис. 7. Отношение  $(\Delta C_2F_4 / \Delta O_2)$  вступивших в реакцию ТФЭ и  $O_2$  в зависимости от концентрации  $O_2$  в растворе:  
 $c_{\text{ин}} = 1,58 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $a = 40^\circ$ ,  $b = 60^\circ$

радикалы  $SO_4^-$  инициируют полимеризацию, и образования  $O_2$  не происходит. Представления об ингибирующей роли  $O_2$  подтверждаются данными о термическом распаде образцов полимеров, полученных при различных концентрациях персульфата (рис. 6, кривые 1-5).

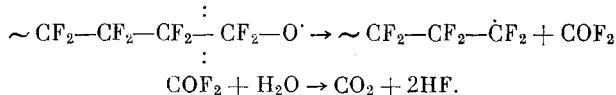
Описанные выше экспериментальные факты позволяют считать, что в присутствии  $O_2$  возникает реакция сополимеризации его с ТФЭ. Скорость сополимеризации, очевидно, будет определяться скоростью реакции  $ROO^\cdot + C_2F_4$ , так как  $O_2$  реагирует с алкильными радикалами с чрезвычайно высокой скоростью. Зная изменение концентраций ТФЭ и  $O_2$  в реакторе в ходе опыта и расход исходной смеси на поддержание постоянного давления, можно рассчитать соотношение между вступившими в реакцию ТФЭ и  $O_2$  (рис. 7). Из рисунка видно, что уже при концентрации  $O_2$  10% образуется сополимер практически постоянного состава, чем и объясняется (рис. 5) постоянство скорости реакции при концентрациях кислорода в ТФЭ большие 3%.

Появление в качестве продуктов реакции  $CO_2$  и  $NF$  происходит, вероятно, в результате постепенного разложения полиперекиси в ходе опыта. Можно предположить две схемы дальнейших превращений алко-ксильных радикалов, образовавшихся при разрыве связи  $O-O$ .

1. Для полимерных цепей, содержащих чередующиеся звенья ТФЭ и кислорода:



2. Для полимерных цепей с редкими включениями групп  $-O-O-$ :



Суммарное уравнение процесса образования  $CO_2$  и  $HF$



показывает, что если весь  $O_2$ , вступивший в реакцию, расходуется на образование  $CO_2$ , то на 1 моль  $O_2$  должно выделяться 2 моля  $CO_2$ .

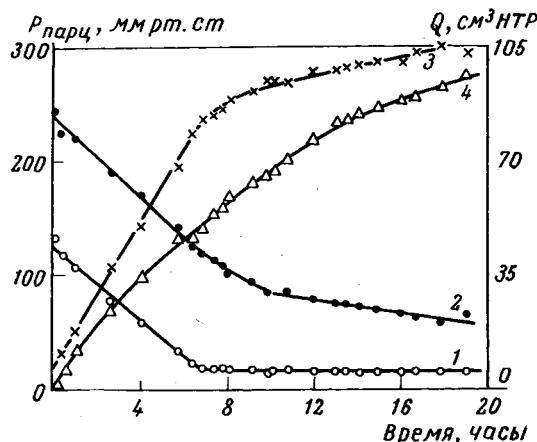


Рис. 8. Кинетика полимеризации ТФЭ в присутствии  $O_2$ :

60°, син.  $= 1,58 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Изменение парциальных давлений: 1 —  $O_2$ , 2 —  $C_2F_4$ , 3 —  $CO_2$ , 4 — расход ( $Q$ ) исходной смеси на поддержание постоянного давления в реакционном сосуде

На рис. 8 представлены результаты одного из опытов, выполненных в вакуумной установке со смесью, содержащей 36%  $O_2$ . Суммарное давление в реакторе поддерживалось равным 522 мм рт. ст. (из них 149 мм рт. ст.  $H_2O$ ). Расчет материального баланса по  $O_2$  и  $CO_2$  показал, что в ходе всего опыта соотношение между количествами образовавшегося  $CO_2$  и израсходованного  $O_2$  составляет  $1,27 \pm 0,08$ , т. е. при 60° приблизительно  $\frac{1}{3}$  вступившего в реакцию кислорода остается в сополимере. Провести подобный расчет для 40° оказалось невозможным, так как количество выделяющегося  $CO_2$  очень мало и находилось на грани чувствительности хроматографа.

### Выводы

1. Изучалась реакция полимеризации тетрафторэтилена в водных растворах, инициированная персульфатом аммония. Реакция исследовалась при 40—70° и давлениях ниже атмосферного.

2. Найдено выражение для общей скорости реакции и установлены аномально большие значения  $k_p / k_o^{1/2}$  и среднего коэффициента полимеризации.

3. Показано, что при больших концентрациях инициатора, так же, как и при полимеризации в присутствии  $O_2$ , в полимере появляются фракции, разлагающиеся при 160—180°.

4. Установлено, что в присутствии  $O_2$  возникает сополимеризация его с тетрафторэтиленом. Скорость сополимеризации примерно в 40 раз меньше скорости гомополимеризации тетрафторэтилена.

## 5. Предложен механизм образования CO<sub>2</sub> и HF при сополимеризации тетрафторэтилена с O<sub>2</sub>.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
16 IV 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Кудрявцева, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., **6**, 1717, 1964.
2. ЧжАО Ли-тунп, Цзян Чэн-дэ, Ян Цай-юнь и др., Гаофэнъцзы тунсянъ (Geofonzi tongxun. Polymer Communis), **6**, 350, 1964; РЖХим., 15C168, 1965.
3. Я. Пинкава, Лабораторная техника непрерывных химических процессов, Изд. иностр. лит., 1961, стр. 282.
4. И. Е. Волохонович, Э. Ф. Носов, Л. Б. Зорина, Ж. физ. химии, **40**, 268, 1966.
5. Ю. В. Каракин, И. И. Ангелов, Чистые химические реагенты, Госхимиздат, 1955, стр. 236.
6. И. Т. Гороповский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч, Краткий справочник по химии, Изд. АН УССР, 1962, стр. 455.
7. A. Pojaczkowski, I. W. Spoors, Chem. and Industry, **1964**, 659.
8. F. Gozzo, G. Carraro, Nature, **206**, 507, 1965.
9. I. M. Kolthoff, I. K. Miller, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 3055, 1951.

### TETRAFLUOROETHYLENE POLYMERIZATION IN AQUEOUS SOLUTIONS

*E. F. Nosov, N. A. Kleimenov, A. M. Markevich*

#### Summary

It was studied kinetics of tetrafluoroethylene (TFE) polymerization in aqueous solutions initiated by (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> at 40–70°C and pressures below 1 atm. and the effect of O<sub>2</sub> on the reaction. The reaction rate is proportional to TFE concentration and to the square root of the initiator concentration (at its low concentrations). The activation energy is 47.3 kcal/mol. The rate of polymerization depends on pH and has maximum at pH = 5–5.5. It was calculated the ratio of the propagation constants to the square root of the termination constant and the average polymerization degree and their anomalously big value was pointed. The 2–3% admixtures O<sub>2</sub> to TFE decrease polymerization rate by 40 times. The higher O<sub>2</sub> concentrations do not influence the rate. At more than 10% of O<sub>2</sub> the ratio of TFE to O<sub>2</sub> entered the reaction is close to 1:1. In parallel with TFE = O<sub>2</sub> copolymer CO<sub>2</sub> and HF are formed and the mechanism of their formation is proposed. As copolymer as TFE polymer obtained at high initiator concentration contain fraction thermally unstable at 160–180°C.