

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

1968

№ 11

УДК 66.095.26:678.743

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА
В ПРИСУТСТВИИ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Э. Ф. Носов, А. М. Маркевич

В патентной литературе имеются указания [1, 2], что при полимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) в присутствии H_2 , CH_4 , C_2H_6 , CFH_3 , CF_2H_2 , CF_3H наблюдается уменьшение скорости реакции, причем полученный полимер обладает повышенной плотностью, что свидетельствует о понижении его молекулярного веса.

Целью настоящей работы является исследование кинетики полимеризации ТФЭ в воде в присутствии этана, пропана и изобутана и определение констант скорости передачи цепи через эти углеводороды.

Опыты проводили в стеклянной вакуумной установке при 40—70° и давлениях ниже 760 мм рт. ст. Схема установки и подробная методика проведения эксперимента приведены в статье [3]. В реакционный сосуд, содержащий $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, термостатированный при заданной температуре, подавали смесь ТФЭ с углеводородом. Давление смеси в ходе опыта автоматически поддерживалось постоянным. Падение давления компенсировалось подачей ТФЭ, не содержащего примеси углеводорода. Периодически из газовой фазы реакционного сосуда отбирали пробы на хроматографический анализ.

По уменьшению концентрации углеводорода можно рассчитать скорость его реакции с радикалами (w_{π}), а по расходу ТФЭ и изменению его концентрации в реакционной зоне — скорость вступления мономера в реакцию роста цепи (w_p). Поделив выражение $w_p = k_p[\text{R}][\text{M}]$ на $w_{\pi} = k_{\pi}[\text{R}][\text{S}]$, получим:

$$\frac{w_p}{w_{\pi}} = \frac{k_p}{k_{\pi}} \frac{[\text{M}]}{[\text{S}]} \quad (1)$$

где k_p и k_{π} — константы скоростей роста и передачи цепи, $[\text{R}]$, $[\text{M}]$ и $[\text{S}]$ — концентрации соответственно полимерных радикалов, ТФЭ и углеводорода. Уравнение (1) позволяет рассчитать отношение элементарных констант. Поскольку выражение для k_p нами было ранее определено [4], можно также найти абсолютные значения k_{π} .

Уменьшение $[\text{S}]$ в ходе одного опыта не превышало 10% и происходило практически с постоянной скоростью. При расчетах принимали среднее значение концентрации углеводорода для данного опыта. Данные о растворимости ТФЭ, этана, пропана и изобутана взяты соответственно из [5—8].

В работе использовали: ТФЭ, полученный пиrolизом фторопласта-4 (чистота не менее 99,8%), этан, полученный электролизом уксусно-кислого натрия (чистота 99,9%), пропан с чистотой 99,5% и изобутан с чистотой 99,0% (основная примесь — *n*-бутан), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ — реагент марки ч., дважды перекристаллизованный из бидистиллированной воды, H_2O — бидистиллат.

Опыты проводились при различных концентрациях $[\text{M}]$, $[\text{S}]$ и инициатора ($c_{\text{ин}}$). Экспериментальные данные о влиянии примеси углеводорода на

скорость полимеризации ТФЭ при 60° представлена на рисунке в координатах $w_a / w_t - [S] / [M]$, где w_a — экспериментально определенная скорость полимеризации ТФЭ в присутствии углеводорода, равная w_p , w_t — скорость полимеризации ТФЭ в отсутствие углеводородов, рассчитанная по уравнению $w_t = 4,58 \cdot 10^{12} \exp(-17300 / RT) [M]^{1/2}$ моль/л·мин [3]. Из рисунка видно, что углеводороды (особенно изобутан) резко понижают скорость полимеризации. Образующиеся при передаче цепи радикалы CH_3CH_2 , $(\dot{\text{C}}\text{H}_3)_2\text{C}$ и $(\dot{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{C}$ менее активны, чем перфторуглеродные, при достаточно большой концентрации углеводорода полностью определяют скорость процесса (кривая 3 на рисунке).

Необходимые экспериментальные данные для расчета константы скорости передачи цепи приведены в табл. 1. Для значений $k_{\text{п}}$, представленных в табл. 1, получены следующие общие выражения:

$$\begin{aligned} \text{этан} \quad k_{\text{п}} &= 6,9 \cdot 10^3 \exp(-5300 / RT); \\ \text{пропан} \quad k_{\text{п}} &= 1,6 \cdot 10^4 \exp(-4300 / RT); \\ \text{изобутан} \quad k_{\text{п}} &= 6,2 \cdot 10^3 \exp(-2850 / RT) \\ &\text{л/моль·мин.} \end{aligned}$$

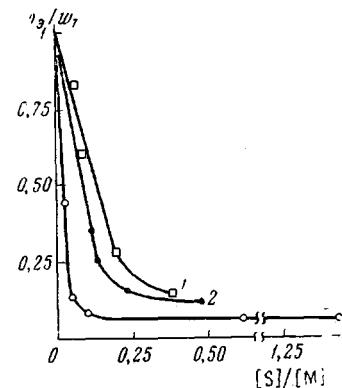
Найденные значения энергий активации экзотермической реакции полимерных радикалов $\sim \dot{\text{C}}\text{F}_2 + \text{RH} \rightarrow \sim \text{CF}_2\text{H} + \text{R}$ позволяют с помощью правила Поляни — Семенова оценить энергию образующейся связи C—H в перфторированной полимерной молекуле $\sim \text{CF}_2\text{H}$.

Как известно, коэффициенты A и α в уравнении Поляни — Семенова $E = A - \alpha |\Delta U|$ для радикалов различной природы несколько варьируют вокруг среднего значения 11,5 и 0,25, соответственно. Нами приняты значения этих коэффициентов по данным [9], найденным для реакции радикалов CF_3 с низшими парабиновыми углеводородами и равными 10,5 и 0,32. Результаты расчета представлены в табл. 2.

Теплота реакции \bar{Q} найдена по уравнению Поляни — Семенова; данные для величины энергии связи C—H в концевой группе $\sim \text{CF}_2\text{H}$ найдены как сумма теплового эффекта реакции и энергии связи C—H в углеводороде. Результаты расчета показывают хорошее совпадение найденной энергии связи для трех рассмотренных реакций. Обращает на себя внимание тот факт, что, по сравнению с энергией связи C—H в трифторметане (103 ккал/моль [10]), энергия этой же связи в макромолекуле возрастает на 10 ккал/моль. Таким образом, замена атома фтора на перфторированный алкильный радикал приводит к значительному упрочнению связи C—H в концевой группе.

Этот вывод согласуется с известными фактами о малой подвижности водорода в ω -идроперфторсоединениях. В частности, по нашим наблюдениям, при эмульсионной полимеризации ТФЭ замена эмульгатора $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COONa}$ на $\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_6\text{COONa}$ не оказывала никакого влияния на кинетику процесса и свойства образующегося полимера. В то же время применение в качестве эмульгатора стеарата натрия приводило в результате передачи цепи через эмульгатор к резкому снижению скорости полимеризации ТФЭ и ухудшению качества продукта.

Исследование термостабильности полимеров, полученных в присутствии углеводородов, показало значительное ухудшение свойств, особенно в присутствии изобутана. Содержание 2% изобутана в газовой смеси приводило к образованию низкомолекулярного полимера, который не выпадал из раствора и для его выделения была необходима добавка электролита. Для ис-



Зависимость скорости полимеризации тетрафторэтилена от содержания этана (1), пропана (2) и изобутана (3) в растворе при 60°

Таблица 1

Полимеризация ТФЭ в присутствии этана, пропана и изобутина

Температура, °C	$c_{\text{ин}} \cdot 10^4$, моль/л	$[S]_{\text{ср}} \cdot 10^4$, моль/л	$[M]_{\text{ср}} \cdot 10^4$, моль/л	$w_p \cdot 10^4$, моль/л·мин.	$w_{\text{п}} \cdot 10^4$, моль/л·мин	$\frac{k_p}{k_{\text{п}}} \cdot 10^{-2}$	$k_{\text{и}} \cdot 10^4$, л/моль·мин
Эт а н							
40	16,2	2,06	3,70	1,46	1,06	76,2	2,40
50	11,4	4,25	1,67	0,76	1,47	131,6	1,30
50	11,2	2,70	2,87	2,40	1,86	121,3	1,43
60	7,2	1,28	3,14	3,54	1,75	82,8	2,20
70	5,9	1,64	1,40	0,72	1,42	59,3	3,24
70	5,7	1,17	2,06	1,32	0,91	82,6	2,33
70	5,8	1,43	2,11	1,97	2,08	50,7	3,79
70	5,4	0,66	2,41	4,14	1,48	77,0	2,50
Пропан							
40	16,3	7,16	6,07	0,44	5,1	10,10	15,9
50	10,5	5,09	4,15	0,93	13,0	8,76	19,6
60	7,5	13,63	2,91	0,60	32,4	9,00	20,2
60	7,2	8,57	3,72	0,97	28,5	7,85	23,2
60	6,8	5,22	4,01	1,69	28,1	7,83	23,2
70	6,0	12,91	2,52	0,84	70,0	6,15	31,3
70	6,0	12,44	2,58	0,67	53,9	6,02	31,9
70	6,0	11,97	2,63	0,57	37,6	6,95	27,7
70	6,0	11,68	2,66	0,50	30,6	7,13	27,0
70	5,8	7,33	3,16	1,57	55,1	6,60	29,1
70	5,4	4,20	3,36	2,16	36,4	7,43	25,9
И з о б у т а н							
40	16,8	14,57	5,58	0,01	11,3	2,48	64,6
50	11,4	41,15	2,86	0,11	55,0	2,84	60,4
50	11,3	10,50	4,79	0,30	29,8	2,17	79,0
60	6,6	33,1	2,31	0,19	98,9	2,80	65,0
60	6,6	20,2	3,28	0,33	110,0	1,83	99,5
60	6,6	18,3	3,41	0,17	43,5	2,13	85,5
60	7,2	6,85	4,23	0,52	42,6	1,96	92,8
70	6,1	4,55	3,63	0,96	54,2	2,22	86,7

Таблица 2

Энергия активации, теплоты реакции и энергии связи при передаче цепи через углеводороды

Углеводород	E , ккал/моль	Q , ккал/моль	$D(C-H)$ [10], в углеводороде, ккал/моль	$D(C-H)$ в ~CF ₂ H, ккал/моль
C ₂ H ₅ -H	5,3	16,2	97	113,2
(CH ₃) ₂ CH-H	4,3	19,4	94	113,4
(CH ₃) ₃ C-H	2,85	23,9	89	112,9

Таблица 3

Термостабильность полимеров ТФЭ, полученных в присутствии этана, пропана и изобутина

Температура полимеризации, °C	Содержание углеводорода в реакционной газовой смеси, об. %	Концентрация инициатора, $c_{\text{ин}} \cdot 10^4$, моль/л	Потеря веса образца полимера за 2 часа при 400°, вес. %
Эт а н			
40		33,5	16,2
50		33,5	11,4
60		33,5	7,2
70		33,5	5,4
Пропан			
40	13,9	16,3	44,6 (3,7) *
50	13,9	10,5	48,7 (13,4)
60	13,9	6,8	56,3 (22,6)
70	13,9	5,4	59,8 (33,1)
И з о б у т а н			
60	3,7	7,2	85,7
60	2,0	7,1	63,7

* В скобках указана глубина разложения (в %) полимера, полученного в аналогичных условиях, но без примеси углеводорода.

пытания образцы полимера помещали на термовесы и выдерживали при 400—405° в течение 2 час. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Результаты настоящей работы указывают на необходимость тщательной очистки ТФЭ от водородсодержащих примесей, присутствие которых приводит к уменьшению скорости полимеризации и резкому ухудшению свойств полимера.

Авторы выражают искреннюю признательность В. И. Веденееву за обсуждение результатов данной работы.

Выводы

- Изучалась полимеризация тетрафторэтилена в присутствии этана, пропана и изобутана в водных растворах, инициированная персульфатом калия, при 40—70° и давлениях ниже атмосферного.
- Определены константы скорости передачи цепи через указанные углеводороды.
- Показано, что присутствие водородсодержащих соединений уменьшает скорость полимеризации тетрафторэтилена и ухудшает свойства полимера.
- Найдена величина энергии связи С—Н в полимерной ω -гидроперфорированной молекуле $\sim \text{CF}_2\text{H}$.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
21 XII 1967

ЛИТЕРАТУРА

- Пат. США, 2965595, 1960; РЖХим, 1962, 10П164.
- Пат. США, 3066122, 1962; РЖХим, 1964, 19С160П.
- Э. Ф. Носов, Н. А. Клейменов, А. М. Маркевич, Высокомолек. соед., 8, 1330, 1966.
- Э. Ф. Носов, Кинетика и катализ, 8, 680, 1967.
- И. Е. Волохонович, Э. Ф. Носов, Л. Б. Зорина, Ж. физ. химии, 40, 268, 1966.
- L. W. Winkler, Ber., 34, 1409, 1901.
- A. Azagloosh, J. J. Mackett, Petr. Refiner, 37, 275, 1958.
- Э. Ф. Носов, Е. В. Барлыев, Ж. общ. химии, 38, 211, 1968.
- P. B. Ayfcough, W. R. Steacie, Canad. J. Chem., 34, 103, 1956.
- В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 70—71.

POLYMERIZATION OF TETRAFLUOROETHYLENE IN PRESENCE OF SATURATED HYDROCARBONS

E. F. Nosov, A. M. Markevich

Summary

Polymerization of tetrafluoroethylene at 40—70° C and pressures below 760 mm Hg initiated with $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in presence of ethane, propane and isobutane has been studied. Hydrocarbons decrease polymerization rate and worsen quality of the polymer. Chain transfer constants through ethane, propane and isobutane are $4.2 \times 10^3 \exp(-5300/RT)$, $1.6 \times 10^4 \exp(-4300/RT)$ and $6.2 \times 10^3 \exp(-2850/RT)$ 1/mol. mm. Using Polanyi-Semenov's rule energy of C—H bond in terminal CF_2H group of the polymer has been calculated. Found value of 113 kcal/mol is more than in CF_3H (103 kcal/mol) that indicates strengthening C—H bond at increase of length of perfluororadical.