

УДК 66.095.26:678.743

**ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
ПЕРСУЛЬФАТОВ**

A. Н. Плюснин, Н. М. Чирков

Из ранее опубликованных сообщений [1, 2, 3], а также из результатов, приведенных в данной работе, можно заключить, что полимеризация тетрафторэтилена (ТФЭ) в водных растворах персульфата аммония характеризуется некоторыми особенностями, ранее не наблюдавшимися в процессах радикальной полимеризации. Эти особенности заключаются в следующем.

1. В двух различных диапазонах концентраций инициатора (c_i) наблюдается различный характер кинетических кривых. При низких концентрациях инициатора (примерно до $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) полимеризация ТФЭ протекает с постоянной скоростью от начала процесса (рис. 1, кривая 1) *. При больших значениях c_i , (от $2 \cdot 10^{-3}$ до $4,12 \cdot 10^{-2}$ моль/л) кинетические кривые характеризуются наличием нестационарного участка в начальной стадии, после которого скорость полимеризации практически постоянна (рис. 1, кривые 2, 3) [1, 2]. Продолжительность нестационарного периода, как показано в работах [2, 4], соизмерима со временем развития цепей. Характер кинетических кривых, таким образом, определяется величиной c_i .

2. В двух указанных диапазонах c_i (область низких и высоких концентраций) различен также вид зависимости стационарной скорости полимеризации w_p от концентрации мономера c_m (рис. 2). Порядок (n) реакции полимеризации ТФЭ в зависимости от c_m при высоких значениях c_i изменяется от 1 до $3/2$ (рис. 2, кривая 1). Однако при небольших c_i n увеличивается до 3,6 (рис. 2, кривая 2).

3. Закон $w_p = k/c_i$ справедлив при больших значениях c_i во всем исследованном диапазоне c_m . Следовательно, при высоких концентрациях инициатора и при любых исследованных величинах c_m справедливо уравнение

$$w_p = \frac{k_p}{k_o^{1/2}} \cdot w_i^{1/2} c_m, \quad (1)$$

где k_p и k_o — константы скоростей роста и обрыва полимерной цепи. Наблюдаемое изменение n от 1 до $3/2$ при высоких c_m обусловлено влиянием мономера на скорость разложения инициатора [1].

Как видно из сравнения кривых 1 и 2 рис. 2 при c_m больше $9 \cdot 10^{-3}$ моль/л (точка пересечения кривых) в определенном интервале c_i (область низких концентраций) должен наблюдаться рост w_p с уменьшением концентрации персульфата аммония. Действительно, в последнем случае w проходит че-

* Давление в ходе опыта поддерживали постоянным.

рез максимум и в интервале $c_{ii} = (1,5 \div 27) \cdot 10^{-4}$ моль/л наблюдается возрастание скорости полимеризации с уменьшением концентрации инициатора [3], что является важнейшей особенностью данного процесса. Наблюданная скорость полимеризации в максимуме (35°) в 16 раз превышает w_n , рассчитанную из уравнения (1). В области низких c_{ii} (например, при $c_{ii} = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л) разность наблюдаемой и рассчитанной из (1) скоростей полимеризации описывается уравнением

$$w_n - w_{\text{расч}} = k_1 c_m^3 \quad (2)$$

Зависимость $w_n - w_{\text{расч}}$ с уче-

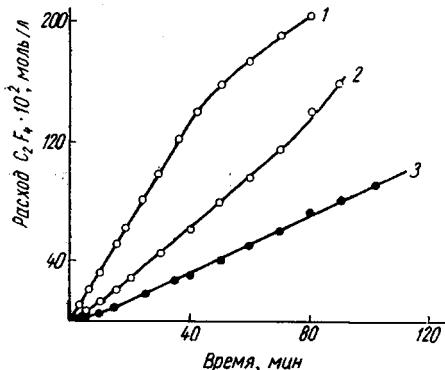


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации C_2F_4 при 35° .
 c_{ii} (моль/л): 1 — $3,01 \cdot 10^{-4}$; 2,3 — $5,48 \cdot 10^{-4}$. Концентрация C_2F_4 (моль/л): 1,2 — $1,15 \cdot 10^{-2}$; 3 — $0,68 \cdot 10^{-2}$.

Рис. 2. Зависимость стационарной скорости полимеризации w_n C_2F_4 при 35° от концентрации мономера (c_m).
 c_{ii} (моль/л): 1 — $5,48 \cdot 10^{-4}$; 2 — $3,01 \cdot 10^{-4}$

том закона (2) от концентрации мономера и инициатора в исследованных диапазонах описывается эмпирическим уравнением

$$w_n - w_{\text{расч}} = \frac{ac_{ii}c_m^3}{c_{ii}^2 + b}, \quad (3)$$

где a и b — эмпирические параметры, которые рассчитываются соответственно по наклону прямой, получающейся при графическом изображении зависимости $c_{ii} / (w_n - w_{\text{расч}}) = \frac{1}{a \cdot c_m^3} \cdot (c_{ii}^2 + b)$, и по отрезку, отсекаемому на оси ординат.

Как следует из уравнения (3), приближенно скорость полимеризации обратно пропорциональна концентрации инициатора в достаточно широком диапазоне (от $1,5 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Таким образом, в двух различных диапазонах c_{ii} процесс полимеризации ТФЭ кинетически различен. Можно предположить, что полимеризация ТФЭ в присутствии персульфатов складывается из двух параллельно протекающих процессов, один из которых описывается уравнением (1) и является превалирующим при высоких концентрациях инициатора. Наблюданное изменение порядка реакции от концентрации мономера с 1 до $3/2$ при высоких значениях c_{ii} обусловлено наложением второго процесса.

Чем же определяются наблюдаемые сложные зависимости w_n от c_{ii} и c_m ?

Как уже отмечено, при условиях, в которых уравнение (1) справедливо, изменение n от 1 до $3/2$ обусловлено влиянием ТФЭ на скорость инициирования w_{ii} , измеренную с помощью стабильного иминоксильного радика-

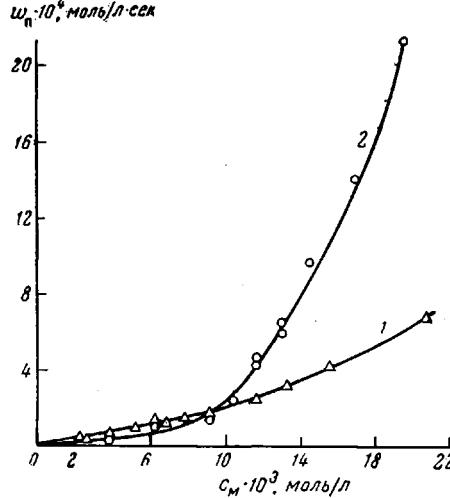


Рис. 2

ла, так как отношение $k_p / k_o^{1/2}$, рассчитанное из (1) при использовании полученных значений w_{ii} и w_{ii} при высоких c_i , остается постоянным во всем исследованном диапазоне c_m [1]. В данном случае наблюдается также удовлетворительное соответствие между среднечисловыми молекулярными весами полимеров, рассчитанными из w_{ii} и w_{ii} в предположении преобладания квадратичного обрыва, и определенными путем измерения плотностей в стандартных условиях [5].

При изменении концентрации инициатора (область низких значений c_i) и w_{ii} и w_{ii} изменяются симбатно (табл. 1). Аналогичная зависимость

Таблица 1

Зависимость скорости инициирования и суммарной скорости разложения от концентраций $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и C_2F_4
(Температура 40°)

$c_{ii} \cdot 10^4$, моль/л	$c_m \cdot 10^4$, моль/л	$w_{ii} \cdot 10^4$, моль/л·сек	$w_{расп} \cdot 10^4$, моль/л·сек	$c_{ii} \cdot 10^4$, моль/л	$c_m \cdot 10^4$, моль/л	$w_{ii} \cdot 10^4$, моль/л·сек	$w_{расп} \cdot 10^4$, моль/л·сек
1,56	0,97	10,48	—	68,50	0	—	0,3
3,01	0,97	7,58	3,3	68,50	0,22	2,68	0,4
3,01	1,44	14,70	9,6	68,50	0,40	2,74	0,6
3,01	1,78	32,40	—	68,50	0,55	2,74	0,8
3,01	2,27	77,90	—	68,50	0,78	2,78	1,4
4,38	0,97	6,32	—	68,50	0,97	4,00	1,7
8,47	0,97	4,40	—	68,50	1,10	4,60	2,2
11,30	0,97	3,62	—	68,50	1,44	5,85	2,9
17,55	0,97	3,10	1,5	137,20	0,97	7,57	4,2
34,20	0,97	1,44	0,8	412,00	0,97	21,83	—
54,80	0,97	3,50	1,4				

наблюдается между w_{ii} и суммарной скоростью расходования персульфата аммония ($w_{расп}$), рассчитанной из данных иодометрического титрования. Однако при высоких c_m ($1,15 \cdot 10^{-2}$ моль/л) w_{ii} и $w_{расп}$ различаются ($w_{расп}$ больше w_{ii} примерно в 5 раз), но совпадают при низких c_m . При небольших c_i наблюдается также более резковыраженное влияние c_m на w_{ii} и $w_{расп}$ (табл. 1).

По-видимому, зарождение первичных радикалов складывается из двух параллельно протекающих процессов:

$$w_{ii} = w_{ic} + w_{ik}$$

Скорость первого процесса (w_{ic}) определяется спонтанным гомолитическим распадом инициатора, количественное выражение для которого дано в работе [2]. Скорость второго процесса w_{ik} — реакциями между мономером и инициатором.

При низких c_i ($3 \cdot 10^{-4}$ моль/л) зависимость w_{ik} от c_m описывается функцией (40°):

$$w_{ik} = 6,63 \cdot 10^{-4} c_m^{2,5} \quad (4)$$

Тот факт, что при высоких значениях c_m $w_{расп} > w_{ii}$, свидетельствует либо о наличии также гетеролитических реакций между мономером и инициатором, либо о малой доле первичных радикалов, участвующих в акте инициирования и образующихся в результате катализируемого разложения персульфата аммония.

Из сравнения уравнений (2) и (4) вытекает, что в области низких концентраций инициатора преобладает линейный обрыв полимерной цепи.

Указанная особенность процесса вытекает также из сравнения характера зависимостей $w_{\text{п}} - w_{\text{расч}}$ и $w_{\text{и}} - w_{\text{ис}}$ от $c_{\text{и}}$ (как видно из рис. 3, кривые трансформируются в области низких концентраций инициатора). Измерение молекулярных весов полимеров в зависимости от концентраций компонентов и температуры также подтверждает этот вывод.

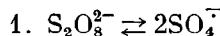
Результаты исследования кинетики полимеризации во всех изученных диапазонах концентраций ТФЭ и инициатора могут быть интерпретированы с точки зрения процессов переноса заряда. Наличие четырех электроотрицательных атомов фтора, обладающих очень высоким сродством к электрону (3,6 эв), способствует уменьшению электронной плотности π-связи, что обусловливает высокие электроноакцепторные свойства молекулы ТФЭ. Результатом уменьшения электронной плотности является ослабление двойной связи (97–105 ккал/моль против 140 ккал/моль у этилена) [6]. По этой причине ТФЭ очень легко полимеризуется, например, под действием ионизирующих излучений и является самым активным в ряду фторсодержащих олефинов [7].

Высокие электроноакцепторные свойства ТФЭ могут приводить к тому, что многие соединения при взаимодействии с ним будут вести себя как доноры электронов. Такие взаимодействия часто протекают через комплексы с переносом заряда, при реализации которого образуются два иона, содержащие по одному неспаренному электрону.

Электроноакцепторные свойства ТФЭ не изучены. Однако известно, что при взаимодействии тетрацианэтилена (ТЦЭ), являющегося одним из самых сильных акцепторов электронов (сродство к электрону 2,8 эв [8]), с аминами, щелочными металлами, галогенами, неорганическими анионами (фосфатами, ортофосфатами, сульфитами и т. д.) [9–11] процессы переноса заряда протекают интенсивно, приводя к образованию анион-радикала ТЦЭ. Так как CN-группа и атом фтора имеют почти равное сродство к электрону (3,7 и 3,6 эв) и величины электроотрицательностей (3,4 и 4,0) [12, 13], то в химическом поведении ТЦЭ и ТФЭ можно ожидать многих аналогий.

В таком полярном растворителе, как вода, кроме того, возможно существование сольватационных взаимодействий, которые, как показано в работах [14, 15], играют большую роль в процессах переноса электрона. Наконец, следует заметить, что в процессах переноса заряда вода может участвовать не только как среда, но и непосредственно выступать либо в качестве донора электронов [16], либо ускорять перенос электрона от других доноров [17].

Учитывая высокие электроноакцепторные свойства ТФЭ и вышеизложенные замечания, мы предполагаем, что зарождение первичных радикалов, помимо реакции



протекает через стадию образования донорно-акцепторного комплекса, распадающегося по двум направлениям (3, 4):

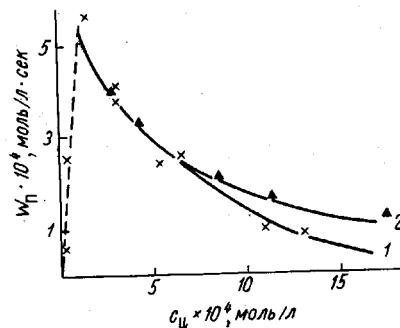
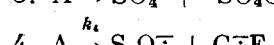
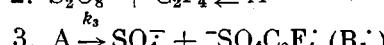
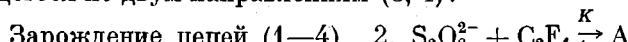
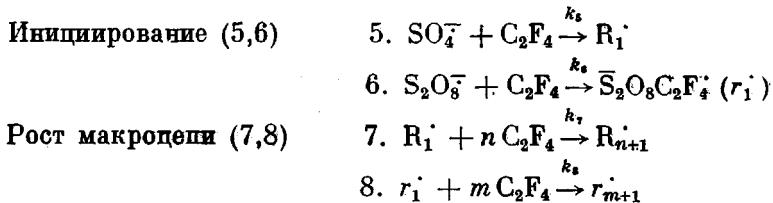
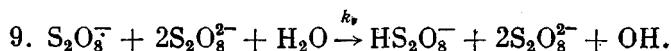


Рис. 3. Зависимость стационарной скорости полимеризации (1) и скорости инициирования (2) от концентрации инициатора.

Коэффициент трансформации 1,82; температура полимеризации: 1 – 35°; 2 – 40°; $c_{\text{И}}$ (моль/л): 1 – $1,15 \cdot 10^{-2}$; 2 – $9,7 \cdot 10^{-3}$

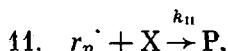
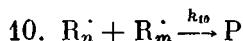


Следовательно, предполагается, что в реакциях инициирования участвуют анион-радикалы SO_4^- и S_2O_8^- , различающиеся по свойствам. Предположение о различии в свойствах первичных анион-радикалов вызвано тем, что для количественного описания результатов по измерению w_i и $w_{\text{раск}}$ необходимо допустить гибель одного из первичных радикалов в результате сложной реакции с регенерацией дополнительного иона персульфата



В реакции 9 рассматривается гибель $\text{S}_2\text{O}_8^\cdot$, а не SO_4^\cdot , так как в последнем случае не соблюдалось бы уравнение (1) при высоких значениях c_i .

Можно представить разные варианты обрыва полимерной цепи. Однако, эксперименту удовлетворяют лишь две возможные реакции:



где X — либо продукты гетеролитического разложения инициатора, либо C_2F_4 или другие соединения.

Стационарное течение полимеризации с самого начала процесса в области низких c_i свидетельствует о том, что взаимодействия между мономером и инициатором протекают быстро. Последнее подтверждается также тем фактом, что при введении высоких концентраций инициатора в ходе опыта, при которых справедлив закон (1), наблюдается резкое замедление процесса (рис. 4). Скорость полимеризации после дополнительного введения инициатора совпадает со скоростью, наблюдавшейся при использовании таких же количеств персульфата в начале опыта.

Учитывая указанные замечания и пользуясь методом стационарных концентраций, выражение для скорости инициирования на основе предложенного механизма (реакции 1—11) можно записать в виде суммы трех слагаемых:

$$w_i = 2k_{d_f}c_i + 2k_3Kc_ic_m + \frac{k_4k_6Kc_ic_m^2}{k_6c_m + k_9'c_i^2} \quad (5)$$

где $k_9' = k_9[\text{H}_2\text{O}]$.

В уравнение (5) подставлены текущие концентрации инициатора, т. е. допускается, что $K \cdot c_m \ll 1$.

Если наблюдаемое увеличение w_i с возрастанием c_m при высоких c_i [1] обусловлено вторым членом уравнения (5), то $k_m = 2k_3K$. При графическом изображении экспериментальных данных по измерению w_i при $c_m = 9,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л и при низких концентрациях инициатора (до $1,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в координатах $\frac{c_i}{w_i - w_{ic} - 2k_3Kc_ic_m}$ от c_i^2 получается прямая линия (рис. 5), по наклону которой и отрезку, отсекаемому на оси ординат, могут быть рассчитаны k_4K и k_9'/k_6 ; так при 40° $k_4 \cdot k = 1,1 \cdot 10^{-2}$ л/моль·сек, а $k_9'/k_0 = 3,0 \cdot 10^5$ л/моль.

Следовательно, последний член уравнения (5) является превалирующим при низких c_{ii} , при высоких c_{ii} разность $w_{ii} - w_{iic} - 2k_{ii}Kc_{ii}c_m$ близка к нулю.

Выражение для скорости полимеризации на основе рассмотренного механизма можно записать в виде:

$$w_{ii} = \frac{k_7}{k_{10}} \sqrt{w_{iic} + 2k_3Kc_{ii}c_m} \cdot c_m + \frac{k_4k_6k_8Kc_{ii}c_m^3}{k_{11}[X](k_6c_m + k'_6c_{ii}^2)} \quad (6)$$

Уравнение (6) является общим уравнением процесса полимеризации ТФЭ в водных растворах персульфатов. Однако данное уравнение содер-

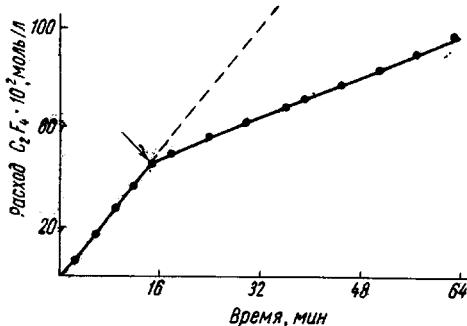


Рис. 4

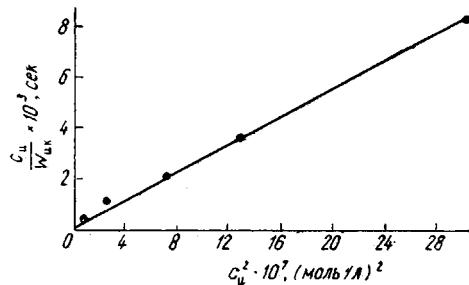


Рис. 5

Рис. 4. Изменение хода кинетической кривой при подаче инициатора в процессе полимеризации

Начальная концентрация инициатора $1,865 \cdot 10^{-4}$ моль/л, после введения в ходе процесса $5,48 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $c_m = 1,15 \cdot 10^{-2}$ моль/л, температура 35°

Рис. 5. Зависимость скорости инициирования при 40° от концентрации инициатора в пределах до $1,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л в координатах $c_{ii}/w_{iic} - c_{ii}^2$

жит неизвестную величину концентрации обрывателя полимерной цепи. В условиях, при которых преобладает линейный обрыв растущих радикалов, можно пренебречь первыми двумя членами в уравнениях (5) и (6). В этом случае среднечисловой коэффициент полимеризации будет равен:

$$\bar{P}_n = \frac{w_{ii}}{w_{iic}} = \frac{k_8c_m}{k_{11}[X]}$$

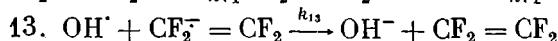
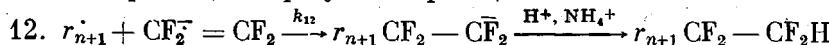
Как следует из данных табл. 2, среднечисловой молекулярный вес полимера остается практически постоянным в диапазоне c_{ii} ($1,5-8,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л). При использовании полученных значений w и w_{ii} также можно убедиться в справедливости данного вывода. Это означает, что одновременно с увеличением w_{ii} в области низких концентраций инициатора увеличивается концентрация агента обрыва [X] при условии постоянства k_8 и k_{11} . Причем изменение концентрации X в зависимости от концентрации инициатора должно происходить примерно по такому же закону, по какому изменяется $[S_2O_8^-]$. Из рассмотрения совокупности реакций 1—11 вытекает, что это условие будет выполнено, если допустить, что гибель анион-ра-

Таблица 2

Зависимость среднечислового молекулярного веса политетрафторэтилена от концентрации инициатора в области аномального эффекта
(Температура 35° , $c_m = 1,15 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

$c_{ii} \cdot 10^4$, моль/л	d , г/см ³	$\bar{M}_n \cdot 10^{-2}$	$c_{ii} \cdot 10^4$, моль/л	d , г/см ³	$\bar{M}_n \cdot 10^{-2}$
1,51	2,1862	2,2	3,01	2,1873	2,1
2,92	2,1877	2,1	8,94	2,1811	2,7

дикала $C_2\cdot F_4$ происходит в результате реакций:



Таким образом, предложенная гипотеза о наличии дополнительных новых стадий количественно объясняет особенности процесса, наблюдавшиеся при низких концентрациях инициатора: высокий порядок от концентрации мономера, увеличение скорости полимеризации с уменьшением концентрации персульфата аммония и линейный закон ограничения роста полимерной цепи.

Выводы

1. Обобщены результаты исследования кинетики полимеризации тетрафторэтилена в водных растворах персульфата аммония при парциальных давлениях мономера выше атмосферного.

2. Показано, что в области низких концентраций (до $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и в области более высоких концентраций инициатора процесс кинетически различен. Это различие вытекает из сравнения характера зависимостей скоростей полимеризации от концентраций мономера, инициатора в двух указанных диапазонах концентраций последнего.

3. Показано, что скорость зарождения первичных радикалов определяется двумя параллельно протекающими процессами: самопроизвольным гомолитическим распадом инициатора и реакциями между мономером и инициатором. Первый процесс преобладает при высоких, второй — при низких содержаниях персульфата аммония.

4. Рассмотрен возможный механизм реакций инициирования полимеризации тетрафторэтилена.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
31 V 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Плюснин, Н. М. Чирков, А. М. Мирохин, Высокомолек. соед., A9, 1597, 1967.
2. А. Н. Плюснин, Н. М. Чирков, Ж. теорет. и эксперим. химии, 2, 777, 1966.
3. А. Н. Плюснин, Н. М. Чирков, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 771.
4. Э. Ф. Носов, Кинетика и катализ, 8, 681, 1967.
5. R. C. Doban, A. S. Knight et al., Amer. Chem. Soc. Meeting, 9S, 1956.
6. C. R. Patrick, Tetrahedron, 4, 26, 1958.
7. Е. В. Волкова, П. В. Зимаков, А. В. Фокин, Докл. АН СССР, 167, 1057, 1966.
8. A. Briegleb, J. Czekalla, Angew. Chem., 72, 401, 1960.
9. Б. И. Сухоруков, Н. П. Кирпичникова, Л. А. Блюменфельд, С. В. Зенин, Биофизика, 11, 526, 1966.
10. F. Stewart, J. Chem. phys., 44, 2866, 1966.
11. O. W. Webster, W. Mahler, R. E. Benson, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3678, 1962.
12. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергия разрыва химических связей, Справочник, Изд-во АН СССР, 1962.
13. С. С. Бацанов, Электроотрицательность элементов и химическая связь, Изд-во СО АН СССР, 1962.
14. В. А. Лишневский, Докл. АН СССР, 172, 641, 1967.
15. I. Isenberg, L. Baird, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3803, 1962.
16. Г. В. Фомин, Л. А. Блюменфельд, Б. И. Сухоруков, Докл. АН СССР, 157, 1199, 1964.
17. А. Г. Четвериков, Л. А. Блюменфельд, Г. В. Фомин, Биофизика, 10, 476, 1965.

PECULIARITIES OF KINETICS OF TETRAFLUOROETHYLENE POLYMERIZATION IN AQUEOUS PERSULPHATE SOLUTIONS

A. N. Plusnin, N. M. Chirkov

Summary

Kinetics of tetrafluoroethylene polymerization in aqueous persulphate solutions is considered. Basing on the data on polymerization and initiation rates inference about two parallel reactions of primary radicals rising one of them dominating at low concentrations of ammonium persulphate (to $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l) the other at higher concentrations has been made. The conclusion is based on dependence of polymerization and initiation rates, molecular weights on monomers and initiator concentrations at two ranges of concentration of the latter. The possible mechanism is considered.