

УДК 66.095.26:678.743

**ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ И УСЛОВИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА НА ЗНАЧЕНИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ  
ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ**

*И. Е. Волохонович, Н. А. Клейменов, А. М. Маркевич*

Среди других мономеров тетрафторэтилен (ТФЭ) занимает особое место. Эта особенность заключается в том, что ТФЭ, обладая сравнительно высокой реакционной способностью и легко вступая в реакцию радикальной полимеризации, образует практически ни в чем не растворимые полимеры. Поэтому реакция полимеризации ТФЭ всегда (за исключением особых условий, о которых будет сказано ниже) протекает гетерогенно, что, естественно, определяет всю кинетику процесса. В то же время сама реакция в силу высокой энергии связи C—F, равной 118–120 ккал/моль, не осложнена побочными процессами передачи цепи и определяется только тремя элементарными актами — зарождения, роста и обрыва цепи. Поэтому реакцию полимеризации ТФЭ можно рассматривать как модельную для процессов гетерогенной полимеризации.

В настоящей работе исследовалась кинетика полимеризации и пост-полимеризации ТФЭ в растворителях — перфтортриэтиламине и фторированном масле линейной структуры. В обеих указанных жидкостях ТФЭ хорошо растворим, и его растворимость при изученном давлении до 1 ат подчиняется закону Генри.

Реакцию полимеризации проводили в кварцевом сосуде, снабженном мешалкой и системой поддержания постоянного давления. Реактор помещали в выносную баню термостата, где находилась ртутная лампа ПРК-2М, светом которой инициировалась реакция. При проведении реакции в среде масла в качестве инициатора добавляли до 0,31 моль/л дифторметатетрафторэтана. Порядок проведения опытов в реакционном соусде с подпиткой был описан ранее [1]. Применение фотоинициирования позволило изучить кинетику пост-полимеризации.

В работе применяли ТФЭ, полученный пиролизом фторопласта-4 с последующей ректификацией (чистота 99,8–99,9%) и перфтортриэтиламин с содержанием основного вещества 96–97%; основная примесь к последнему —  $(CF_3)_x(C_2F_5)_{3-x}N$ . Фторированное масло — смесь низкомолекулярных углеводородов с т. кип. 150–180°.

Кинетические кривые накопления полимера представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что при работе с перфтортриэтиламином наблюдается начальный нестационарный участок. Во фторированном масле реакция начинается практически сразу. В обоих случаях процесс характеризуется длительным участком постоянной скорости.

Однако принципиальное отличие протекания реакции в этих двух растворителях различной природы заключается прежде всего в различной растворимости в них полимера. При работе с перфтортриэтиламином, в котором полимер вовсе нерастворим, последний сразу же выпадает в виде белого порошка, который смачивается растворителем. Сам растворитель остается прозрачным и его вязкость не меняется. В этом случае имеет место типичный гетерогенный процесс. В среде фторированного масла полимер, образующийся на ранних стадиях реакции, остается растворенным и соответственно вязкость раствора растет с глубиной полимеризации. В этих условиях реакция полимеризации протекает гомогенно. Заметим, что если испарить растворитель и выделить полимер, то последний в этом же растворителе вторично не растворяется.

Для реакции полимеризации ТФЭ характерно наличие пост-полимеризации, величина которой существенно зависит от природы растворителя (рис. 2, кривые 1 и 2). На оси ординат нанесено количество образовавшегося полимера при пост-эффекте. Анализ этих кривых показывает, что они хорошо сгружаются в координатах  $w^{-1} - t$ , где  $w$  — скорость реакции пост-полимеризации,  $t$  — время, т. е. скорость реакции меняется во времени по закону второго порядка

$$\frac{1}{w} = \frac{k_0}{k_p M} t + \frac{1}{w_0} \quad (1)$$

Здесь  $k_0$  и  $k_p$  — константы скорости обрыва и роста цепи,  $M$  — концентрация мономера и  $w_0$  — стационарная скорость реакции при облучении светом (см. кривые 1, а и 2, а). Отрезок на оси ординат соответствует величине  $1/w_0$ .

Уравнение (1) легко может быть получено при интегрировании выражения:

$$-\frac{dR}{dt} = k_0 R^2 \quad (2)$$

при начальных условиях ( $t = 0$ ,  $R = R_0$ ) и учите того, что

$$-\frac{dM}{dt} = w = k_p M R \quad (3)$$

где  $R_0$  и  $R$  — начальная и текущая концентрации радикалов. Тангенс угла наклона кривых 1, а и 2, а, равный  $k_0 / k_p M$ , позволяет найти отношение  $k_0 / k_p$ , которое для данных, представленных на рис. 2, соответственно равно 3,45 и 62.

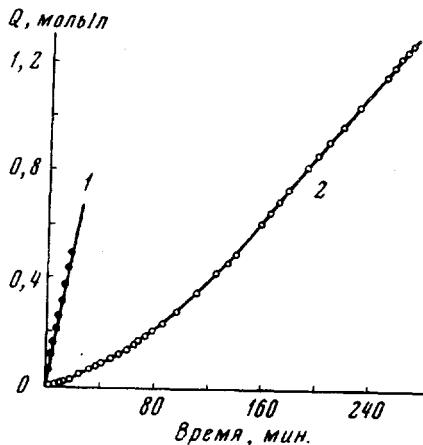


Рис. 1. Кинетические кривые реакции полимеризации ТФЭ во фторированном масле (1) и в перфортриэтиламине (2). Опыты проведены при условиях:

1 —  $[C_2F_4] = 0,348$  моль/л,  $w_0 = 2,6 \cdot 10^{-2}$  моль/л·мин, 11°,  $[C_2F_4Br_2] = 0,31$  моль/л; 2 —  $[C_2F_4] = 0,094$  моль/л,  $w_0 = 5,81 \cdot 10^{-3}$  моль/л·мин, 25°.  $Q$  — Количество образовавшегося полимера в пересчете на литр раствора

Таблица 1

Изменение величины  $k_0/k_p$  при полимеризации ТФЭ в перфортриэтиламине (25°, определено по данным пост-эффекта)

$M$ моль/л	$Q$ , моль/л	$w_0 \cdot 10^3$ , моль/л·мин	$k_0/k_p$	$M$ моль/л	$Q$ , моль/л	$w_0 \cdot 10^3$ , моль/л·мин	$k_0/k_p$
0,094	1,26	5,81	3,72	0,134	0,35	6,4	10,0
0,094	1,04	5,24	6,2	0,125	0,35	4,55	10,1
0,094	0,91	1,9	5,65	0,094	0,32	5,8	17,7
0,094	0,73	7,9	4,7	0,094	0,26	7,54	14,5
0,102	0,73	7,7	8,7	0,094	0,17	3,2	30,2
0,123	0,71	13,2	7,6	0,094	0,17	7,0	20,3
0,055	0,70	3,9	4,82	0,094	0,14	6,7	24,5
0,151	0,68	1,1	4,7	0,094	0,10	3,7	26,2
0,042	0,61	2,2	11,5	0,094	0,09	4,4	31,2
0,094	0,61	3,9	13,1	0,094	0,09	1,8	23,6
0,151	0,52	10,3	13,8	0,094	0,07	2,7	17,6
0,094	0,43	6,7	6,3				

Таким образом, данные кинетики пост-полимеризации позволяют сделать два важных заключения: обрыв цепей происходит рекомбинацией радикалов и описывается уравнением второго порядка; следовательно,  $k_0$  есть константа скорости квадратичной рекомбинации радикалов. Вто-

Таблица 2  
Значения  $k_o/k_p$ , найденные для различных стадий реакции полимеризации ТФЭ, проводимой во фторированном масле при  $11^\circ$

M моль/л	Q, моль/л	$w_0 \cdot 10^3$ , моль/л	$k_o/k_p$
0,118	1,17	17	54
0,118	0,90	17,3	63
0,175	0,87	107	70
0,118	0,76	18	53
0,175	0,73	126	58
0,175	0,60	138	75
0,175	0,46	135	70
0,175	0,33	112	56
0,175	0,21	99	86
0,175	0,12	73	82

$k_o/k_p$  меняется от 30 до 4, т. е. примерно в 7–8 раз, падая с количеством образовавшегося в реакции полимера ( $Q$ ).

Аналогичные исследования при работе со фторированным маслом показали, что в этом случае отношение  $k_o/k_p$  не зависит от  $Q$ , и его величина с точностью около 15% остается близкой к 70 (табл. 2), что находится на уровне точности данных измерений.

Если воспользоваться логарифмическим масштабом и по оси ординат нанести значения  $\lg(k_o/k_p)$  (рис. 3, кривая 2), то становится возможным

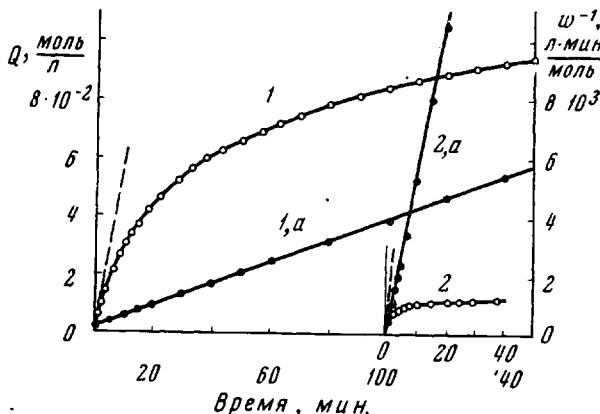


Рис. 2. Кинетика пост-полимеризации ТФЭ в различных растворителях:

1 — в перфортриэтиламине при  $25^\circ$ ,  $[C_2F_5] = 0,094$  моль/л;  
2 — во фторированном масле при  $11,5^\circ$ ,  $[C_2F_5] = 0,117$  моль/л.  
Скорость накопления полимера до момента выключения освещения  $w_0$  (при  $t = 0$ ) показана пунктирной линией. Кривые 1, а и 2, а построены в координатах  $w^{-1} - t$ .

сопоставить данные различных серий опытов, проведенных с различными растворителями. Экстраполяция кривой 2, построенной по данным, полученным при работе с перфортриэтиламином, показывает, что при  $Q = 0$  этой зависимости хорошо отвечают также данные, полученные при полимеризации в среде фторированного масла.

Таким образом, удается объединить данные, относящиеся к этим двум растворителям, поскольку оказывается, что значение  $k_o/k_p$ , характерное для гомогенных условий, соответствует начальной стадии гетерогенной реакции, т. е. при  $Q$ , близком или равном нулю.

рой вывод состоит в том, что отношение констант  $k_o/k_p$  сильно меняется с природой растворителя.

Для выяснения закономерности изменения величины  $k_o/k_p$  исследовали кинетику пост-полимеризации на различных стадиях процесса и по этим данным рассчитывали отношение констант скоростей. Для каждого растворителя была проведена серия таких опытов.

Данные, полученные при работе с перфортриэтиламином представлены в табл. 1 и на рис. 3. Хотя воспроизведимость отдельных измерений сравнительно невелика, общая тенденция изменения  $k_o/k_p$  проявляется достаточно отчетливо. Из рисунка видно (кривая 1), что в исследованной области отношение

В то же время отношение  $k_o / k_p$  при полимеризации ТФЭ, проводимой в воде, вычисленное для 20° по данным начальной нестационарной стадии реакции, равно 0,05 [2]. Таким образом, величина  $k_o / k_p$  в зависимости от условий проведения одной и той же реакции может меняться более чем на три порядка, что связано, несомненно, с гетерогенным характером процесса.

Столь сильное изменение величины  $k_o / k_p$  связано, по-видимому, с изменением константы скорости обрыва, что проявляется в различной величине и продолжительности пост-эффекта реакции и определяется различ-

ной структурой образовавшегося полимера, на поверхности или в толще которого протекают реакции роста и обрыва цепи. Поэтому на разных ста-

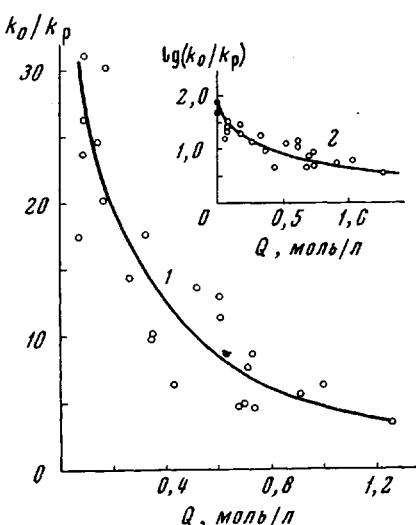


Рис. 3

Рис. 3. Изменение отношения  $k_o / k_p$  (1) или  $\lg(k_o / k_p)$  (2) в зависимости от накопления полимера. Получено по данным кинетики пост-полимеризации в перфтортриэтиламине. Чёрные точки на кривой 2 указывают пределы значений отношения  $\lg(k_o / k_p)$  при работе во фторированном масле. Опыты проведены при условиях: в перфтортриэтиламине —  $[C_2F_4] = 0,042$  до  $0,115$  моль/л, 25°; во фторированном масле —  $[C_2F_4]$  от  $0,118$  до  $0,175$  моль/л, 12°

Рис. 4. Зависимость времени задержки реакции от количества ингибитора — 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидон-1-оксила. Получено при проведении реакции в перфтортриэтиламине  $[C_2F_4] = 0,094$  моль/л,  $w_o = 7 \cdot 10^{-3}$  моль/л·мин, 25°

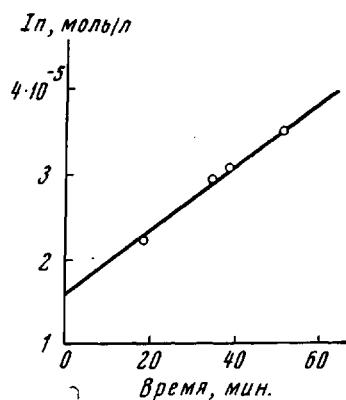


Рис. 4

диях реакции образовавшийся полимер различен по своей структуре и имеет различный молекулярный вес, величина которого определяется не только количеством образовавшегося продукта, но и природой растворителя. Судя по величине  $k_o / k_p$ , именно вода является, по-видимому, наилучшей средой с точки зрения возможностей получения полимера с наиболее высоким молекулярным весом.

С помощью метода ингибиторов [3, 4] при проведении полимеризации в перфтортриэтиламине нам удалось определить значения элементарных констант скоростей роста и обрыва цепи. Для этой цели применяли стабильный свободный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидон-1-оксил [5], который хорошо растворим во фторированном масле. Добавкой различных количеств раствора ингибитора  $I_p$  в реакционный сосуд на стадии стационарной скорости реакции и соответствующих измерений времени задержки реакции нетрудно было найти отвечающую этой стадии реакции стационарную концентрацию радикалов  $R_0$ . Результаты этих опытов представлены на рис. 4.

Стационарная концентрация радикалов  $R_0$  определяется величиной отрезка, отсекаемого на оси ординат, и равна в данном случае  $1,6 \cdot$

$\cdot 10^{-5}$  моль/л. Зная стационарную скорость  $w_0$  для данных условий, равную  $7 \cdot 10^{-3}$  моль/л·мин, и концентрацию мономера ( $9,4 \cdot 10^{-2}$  моль/л), с помощью выражения (3) нетрудно определить константу скорости роста, которая для условий опыта, представленных на рис. 4, равна  $4,6 \cdot 10^3$  л/моль·мин. Это значение примерно в 4 раза меньше величины, найденной при проведении реакции полимеризации ТФЭ в воде [2]. Возникает вопрос о причинах столь сильного изменения отношения констант для различных растворителей. Логично считать, что в условиях гетерогенного процесса константа скорости обрыва по сравнению с константой скорости роста должна сильнее меняться при изменении всей суммы условий опыта. Об этом говорит сравнение значений констант скорости роста и обрыва цепи, полученных при полимеризации ТФЭ с аналогичными величинами для других винильных мономеров. Это сравнение показывает, что в то время как значения констант скорости роста для этого ряда, включая ТФЭ, близки между собой, значения констант скорости обрыва отличаются на несколько порядков. Если считать, что константа скорости роста не меняется и, следовательно, изменение  $k_o / k_p$  связано только с изменением  $k_o$ , то легко видеть, что значения  $k_o$  при проведении реакции в перфтортриэтиламине в 180—20 раз выше по сравнению с величиной, найденной при проведении реакции в воде ( $k_o$  для воды при  $20^\circ$  равно  $7,8 \cdot 10^2$  л/моль·мин).

### Выводы

- Изучена кинетика реакции полимеризации и пост-полимеризации тетрафторэтилена во фторированном масле, в котором образующийся в ходе реакции полимер растворим, и в перфтортриэтиламине, в котором полимер нерастворим и выпадает в виде осадка. Различная природа растворителей позволила исследовать эту реакцию в гомогенных и гетерогенных условиях.

- Установлено, что обрыв цепей осуществляется путем квадратичной рекомбинации радикалов.

- Показано, что отношение констант скоростей роста и обрыва цепи при гетерогенной полимеризации сильно меняется в зависимости от природы растворителя и накопления полимера.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
20 XI 1968

### ЛИТЕРАТУРА

- Э. Ф. Носов, Н. А. Клейменов, А. М. Маркевич, Высокомолек. соед., 8, 1330, 1966.
- Э. Ф. Носов, Кинетика и катализ, 8, 680, 1967.
- Ф. Тюдеш, Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов, изд-во «Мир», 1966.
- А. Н. Плюсни и, Н. М. Чирков, Теоретич. и эксперимент. химия, 2, 777, 1966.
- Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 2187.

---

### EFFECTS OF MEDIUM AND POLYMERIZATION CONDITIONS ON ELEMENTARY RATE CONSTANTS FOR TETRAFLUOROETHYLENE

*I. E. Volokhonovich, N. A. Klejmenov, A. M. Markevich*

#### Summary

Kinetics of polymerization and post-polymerization of tetrafluoroethylene in fluorinated solvents (fluorinated oil and perfluoroethylamine) have been studied. The reaction is initiated photochemically in homogeneous or in heterogeneous conditions depending on the solvent. As shown by post-polymerization studies, ratio of  $k_t / k_p$  strongly depends on the solvent and on the presence of the polymer. However the initial value of  $k_t / k_p$  for heterogeneous polymerization is close to that for homogeneous conditions.