

5. С. В. Виноградова, И. П. Антонова-Антилова, Сб. Прогресс полимерной химии, «Наука», 1969, стр. 375.
 6. А. А. Берлин, В. Е. Басин, Основы адгезии полимеров, «Химия», 1969.
 7. В. И. Галибей, А. И. Юрченко, С. С. Иванчев, Укр. химич. ж., 24, 1282, 1963.
 8. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 34.
 9. С. С. Иванчев, Диссертация, 1968.
 10. В. И. Галибей, Диссертация, 1965.
 11. W. Cooper, J. Chem. Soc., 1951, 3106; W. Y. Bentruide, J. C. Martin, J. Amer. Chem. Soc., 84, 1561, 1962; Ю. А. Ольдекоп, Г. С. Былина, Высокомолек. соед., 6, 1617, 1964.
 12. А. Н. Севченко, И. П. Вяльков, М. М. Зубарева, Вестн. Белорусского ун-та, 1970, серия 1, вып. 3., стр. 31.
-

УДК 541.64:543.422.27:547.321

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АДСОРБИРОВАННОГО ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Н. Ф. Шамонина, А. Г. Котов

В [1] показано, что в инициировании катионной радиационной полимеризации изобутилена, адсорбированного на силикагелях, принимают участие дырочные и бренстедовские протонные центры поверхности, образующиеся под действием γ -облучения.

В настоящей работе исследована возможность участия электронных центров поверхности в инициировании анионных реакций. Вопрос рассмотрен на примере тетрафторэтилена (ТФЭ), адсорбированного на силикагелях и цеолитах CaA и NaY. Можно предполагать, что молекула ТФЭ из-за большой электроотрицательности фтора имеет существенное сродство к электрону, что может оказаться при проведении реакции полимеризации на адсорбентах, где под действием облучения образуются поверхностные электроноизбыточные центры.

Ранее нами были получены спектры ЭПР концевых радикалов $-\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}_2$, которые образуются при облучении в жидким азоте ТФЭ, адсорбированного на силикагелях и цеолитах [2].

Для выяснения механизма образования этих радикалов исследовали зависимости параметров спектров ЭПР, количество образующихся радикалов от типа сорбента, дозы облучения и числа адсорбированных молекул.

Экспериментальная часть

Цеолиты (CaA и NaY) — без связующего, Горьковской опытной базы использовали без дальнейшей очистки.

Силикагели — поверхность 400 и 600 $\text{m}^2/\text{г}$. Количество примесей приведено в [3]. ТФЭ — содержание примесей по данным хроматографического анализа менее 0,01 %.

Адсорбенты прокаливали на воздухе при 400°, после чего откачивали до давления 10^{-5} тор и при этом давлении и при 400° прогревали 6 час. ТФЭ адсорбировался из газовой фазы. Образцы облучали на γ -источнике Co^{60} . Спектры регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1301 при 77° К.

Результаты и их обсуждение

После облучения при 77° К цеолитов CaA, NaY и силикагеля (поверхность $S=600 \text{ m}^2/\text{г}$) с адсорбированным ТФЭ наблюдаются спектры ЭПР концевых фторалкильных радикалов $-\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}_2$ с заторможенным вращением (рис. 1). Измеренные спектроскопические константы спектров ЭПР этих радикалов равны: на CaA — $A_{\parallel\perp}=235\pm 3 \text{ Гц}$, $a^b=40\pm 3 \text{ Гц}$; на

$\text{NaY} - A_{\parallel}^{\alpha} = 265 \pm 3 \text{ Гц}$, $A^{\beta} = 40 \pm 3 \text{ Гц}$; на SiO_2 ($S=600 \text{ м}^2/\text{г}$) — $A_{\parallel}^{\alpha} = 215 \pm 3 \text{ Гц}$, $A^{\beta} = 34 \pm 3 \text{ Гц}$.

В спектре ЭПР силикагеля ($S=600 \text{ м}^2/\text{г}$), облученного с ТФЭ, помимо радикалов $-\text{CF}_2-\bar{\text{C}}\text{F}_2$, присутствует узкий синглет с $g=2,0013$ и шириной 2–5 Гц, характерный для парамагнитных центров силикагеля. Аналогичный синглет наблюдается и при облучении силикагеля с $S=400 \text{ м}^2/\text{г}$ с адсорбированным на нем ТФЭ. Однако обнаружить радикал $-\text{CF}_2-\bar{\text{C}}\text{F}_2$ в последнем случае не удалось.

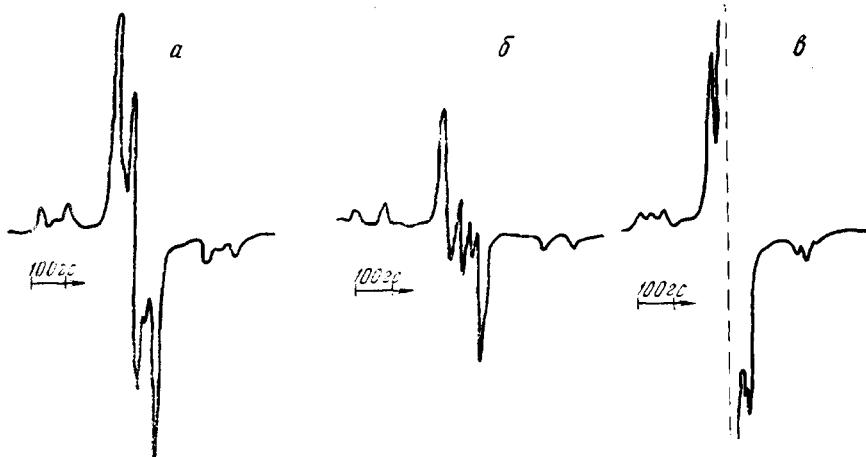


Рис. 1. Спектры ЭПР γ -облученных при 77°K цеолитов CaA (а); NaY (б) и силикагеля с $S=600 \text{ м}^2/\text{г}$ (в) с адсорбированным ТФЭ

Сигналы ЭПР цеолитов CaA и NaY с адсорбированным ТФЭ при малых степенях заполнения поверхности цеолитов молекулами ТФЭ (или при малых дозах облучения) представляют собой наложение спектров ЭПР парамагнитных центров сорбента и радикалов $-\text{CF}_2-\bar{\text{C}}\text{F}_2$. С увеличением количества ТФЭ на поверхности (или ростом дозы облучения) происходит уменьшение сигнала ЭПР электронных центров сорбента, сопровождающееся увеличением концентрации радикалов $-\text{CF}_2-\bar{\text{C}}\text{F}_2$.

Из рис. 2 видно, что выход G радикалов $-\text{CF}_2-\bar{\text{C}}\text{F}_2$ для степеней заполнения больше 10 вес. % не зависит от количества ТФЭ в порах цеолита, а предельный выход радикалов $-\text{CF}_2-\bar{\text{C}}\text{F}_2$ примерно равен выходу электронных центров в γ -облученном чистом цеолите ($G_{\text{CaA}}=0,7$; $G_{\text{CaA+CF}_2}=0,65$). При заполнении от 2 до 5 вес. % суммарный выход парамагнитных частиц в шесть раз меньше. Суммируя кривые, отражающие изменение выходов радикалов $\text{CF}_2-\bar{\text{C}}\text{F}_2$ и парамагнитных центров цеолита CaA (рис. 2), можно получить зависимость общего выхода парамагнитных частиц от степени заполнения поверхности ТФЭ. Эта кривая имеет минимум в области заполнений 2–5 вес. %. Для цеолита NaY получена аналогичная зависимость с той разницей, что минимум на этой кривой выражен менее отчетливо.

Для системы силикагель – ТФЭ выход радикалов зависит от сорбента. Исследованы два типа силикагелей, отличающихся способом приготовления. Как показано в [3], эти силикагели отличаются еще и тем, что после γ -облучения при 77°K на силикагеле с $S=600 \text{ м}^2/\text{г}$ адсорбция кислорода сопровождается образованием молекулярного иона O_2^- . На силикагеле с $S=400 \text{ м}^2/\text{г}$ этот ион не образуется, а только изменяется амплитуда электронных центров. Облучение первого силикагеля с адсорбированным ТФЭ, как говорилось выше, приводит к образованию фторалкильных радикалов, а второго – нет.

Некоторые различия наблюдаются и в накоплении электронных центров для этих двух силикагелей. Как видно из рис. 3, на силикагеле с $S=400 \text{ м}^2/\text{г}$ электронных центров стабилизируется значительно больше, и они не участвуют в образовании фторуглеродных радикалов.

Следует отметить, что количество концевых радикалов, образующихся на силикагеле с $S=600 \text{ м}^2/\text{г}$, примерно на порядок меньше, чем образуется на цеолитах.

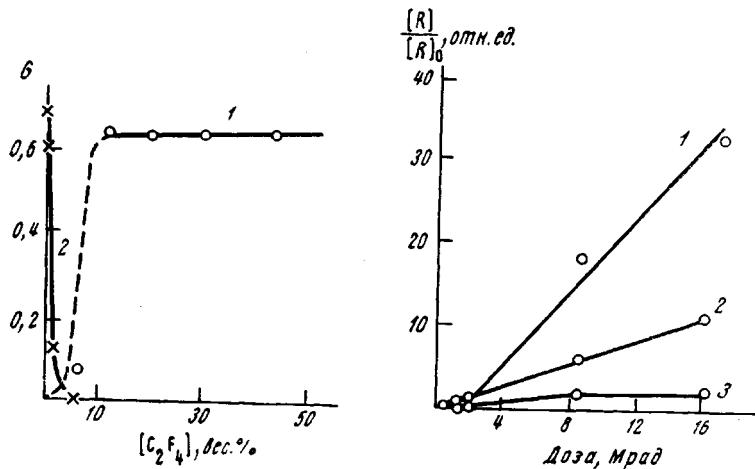


Рис. 2. Зависимость выхода радикалов $-\text{CF}_2-\text{CF}_2$ (1) и парамагнитных центров (2) от степени заполнения ТФЭ поверхности цеолита СаА при $T_{\text{обл}}=77^\circ\text{K}$

Рис. 3. Зависимость концентрации парамагнитных центров силикагеля с $S=400$ (1) и $600 \text{ м}^2/\text{г}$ (2) и радикалов $-\text{CF}_2-\text{CF}_2$ на силикагеле с $S=600 \text{ м}^2/\text{г}$ (3) от дозы облучения при 77°K

Таким образом: 1) спектр ЭПР радикалов, образующихся при облучении адсорбированного ТФЭ, хорошо интерпретируется как спектр фторуглеродных радикалов вида CF_2-CF_2 ; 2) наибольшее из главных значений тензора сверхтонкого взаимодействия изменяется в зависимости от типа сорбента; 3) выход концевых радикалов при малых степенях заполнения превосходит те значения, которые следует ожидать, исходя из известного ($G=1,0$) выхода радикалов в твердом облученном ТФЭ и его электронной доли в смеси с сорбентом; 4) концентрация концевых радикалов зависит от количества и глубины ловушек электронных центров. Так, для силикагеля с $S=400 \text{ м}^2/\text{г}$ значение выхода парамагнитных центров намного меньше, чем в других сорбентах и равно 0,08. Для силикагеля с $S=600 \text{ м}^2/\text{г}$ и цеолита СаА эта величина равна 0,26 и 0,7, соответственно. Концентрация концевых радикалов также минимальна для силикагеля с $S=400 \text{ м}^2/\text{г}$ и растет при переходе к силикагелю с $S=600 \text{ м}^2/\text{г}$ и, особенно, цеолитам СаА и NaY.

Из этих данных следует, что механизм образования концевых радикалов CF_2-CF_2 связан с электронными парамагнитными центрами сорбента.

Разумно предположить два механизма образования концевых радикалов.

1. Под действием облучения вблизи адсорбированной молекулы ТФЭ локализуется электрон и образуется система электронный центр – молекула ТФЭ. Двойная связь в молекуле разрывается, один из электронов образует связь с электроном парамагнитного центра, а другой остается свободным. Присоединение к такой системе одной или нескольких молекул ТФЭ приводит к образованию радикала $-\text{CF}_2-\text{CF}_2$.

2. Электрон поверхности полностью локализуется при облучении на молекуле ТФЭ. Образующийся отрицательный ион инициирует полимеризацию.

Так как вид спектра ЭПР радикала $\text{CF}_2\text{-}\bar{\text{C}}\text{F}_2$ не зависит от количества ТФЭ на поверхности и одинаков для NaY , например, как для заполнения 0,3 молекулы на полость, так и для 10 молекул на полость, это дает основания считать, что радикалы $\text{CF}_2\text{-}\bar{\text{C}}\text{F}_2$ образуются по механизму радиационной хемосорбции. Кроме того, определенные из спектров значения кон-

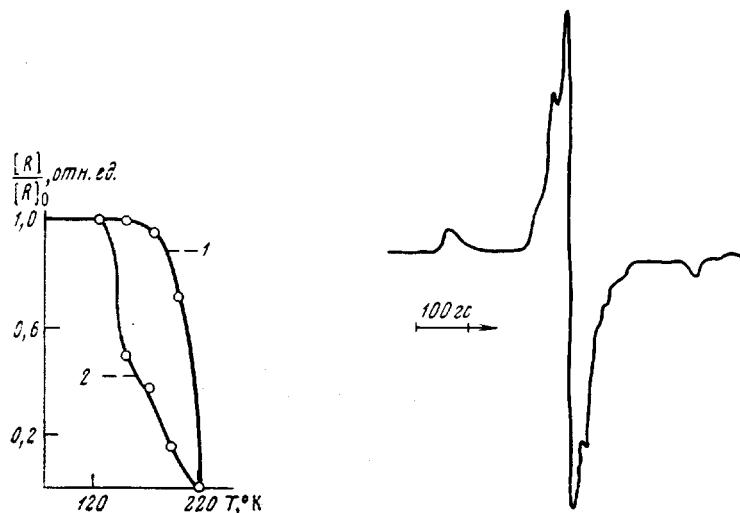


Рис. 4

Рис. 5

Рис. 4. Зависимость концентрации радикалов $-\text{CF}_2\text{-}\bar{\text{C}}\text{F}_2$ при разогреве системы $\text{CaA} - \text{ТФЭ}$, содержащей 4,7 (1) и 45 вес.% ТФЭ (2)

Рис. 5. Спектр ЭПР радикала $-\text{CF}_2\text{-}\bar{\text{C}}\text{F}_2$, адсорбированного на цеолитах CaA и NaY

станты A_{\parallel}^{α} отличаются от известной (240 Gc) величины для этих радикалов в гомогенном состоянии. Далее, в области заполнений меньше одной молекулы в полости для цеолитов измеряемый выход парамагнитных частиц проходит через минимум. Эти данные можно объяснить перераспределением спиновой плотности в радикале $-\text{CF}_2\text{-}\bar{\text{C}}\text{F}_2$ за счет взаимодействия хемосорбированного радикала с электроном F-центра или с имеющимися в полости положительными ионами (Na^+ , Ca^{2+}), вблизи которых предполагается [4] образование электронных центров. Если к такой хемосорбированной частице присоединяется одна или несколько молекул ТФЭ, то неспаренный электрон удаляется от первоначального положения и спектр ЭПР становится наблюдаемым.

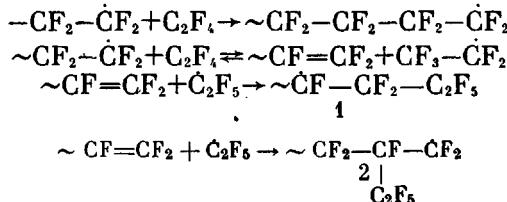
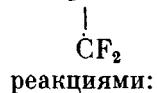
Таким образом можно сказать, что при малых степенях заполнения поверхности ТФЭ наиболее вероятным механизмом образования концевых радикалов является радиационная хемосорбция. При больших степенях не исключается и димеризация или полимеризация, инициируемая отрицательно заряженным ионом.

Реакции концевых радикалов $\text{CF}_2\text{-}\bar{\text{C}}\text{F}_2$ с молекулами ТФЭ. В [5] показано, что при γ -облучении ТФЭ при 173°K и выше протекает радикальная полимеризация. Методом ЭПР за этим процессом можно следить по изменению формы спектра первоначального радикала.

С целью регистрации этого процесса в адсорбированном слое исследовалось изменение спектра ЭПР и концентрации радикалов $-\text{CF}_2\text{-}\bar{\text{C}}\text{F}_2$ при прогреве образцов от температуры жидкого азота до комнатной

(рис. 4). При величине заполнения 4,7 вес.% на одну большую полость цеолита приходится в среднем одна молекула мономера. В этом случае падение концентрации радикалов происходит без изменения спектра ЭПР, и при 220° К спектр полностью исчезает. В случае заполнения ~45 вес.% (10 молекул в большой полости) при 170° К происходит изменение спектра ЭПР (рис. 4, кривая 2). Наблюдаемый в этом температурном интервале спектр показан на рис. 5.

В области температур 200–220° К в γ -облученном цеолите CaA наблюдается рекомбинация его парамагнитных центров [6]. При малых количествах ТФЭ в порах цеолита гибель центров может сопровождаться десорбией радикала $\sim\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}_2$ в объем с последующей рекомбинацией. При больших степенях заполнения пор цеолита мономером этому процессу предшествует реакция фторалкильного концевого радикала с молекулой ТФЭ. Сопоставление параметров полученного спектра с данными работы [7] показало, что прогрев γ -облученного при 77° К ТФЭ, адсорбированного на цеолитах CaA и NaY, приводит к образованию радикалов $\sim\text{CF}_2\text{CF}-\dot{\text{C}}\text{F}_2\sim$. Образование этих радикалов можно описать следующими



При равных концентрациях радикалов 1 и 2 компоненты радикала 2 будут более интенсивными, так как у радикала 1 они уширены взаимодействием с четырьмя β -фторами. Поэтому в сигнале ЭПР наблюдаются концевые радикалы 2.

Эти же радикалы образуются, если облучение цеолитов с адсорбированным ТФЭ проводить при 195 или 273° К. Выход радикалов в этом случае не зависит от температуры и степени заполнения (при степенях, больших 5 вес. %) поверхности ТФЭ и равен 2,3, т. е. величина выхода близка к предельному выходу пар носителей заряда.

Таким образом, инициирование полимеризации ТФЭ, адсорбированного на цеолитах СаА, NaY и силикагеле, осуществляется или за счет радиационной хемосорбции на электронном центре или за счет локализации электрона на молекуле мономера. При разогреве или облучении при 195 и 273° К протекает радикальная полимеризация.

Авторы выражают благодарность С. Я. Пшежецкому за обсуждение данной работы.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
30 X 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Ф. Шамонина, А. Г. Котов, С. Я. Пшежецкий, Химия высоких энергий, 5, 63, 1971.
 2. Н. Ф. Шамонина, А. Г. Котов, Химия высоких энергий, 3, 377, 1969.
 3. О. И. Любимова, А. Г. Котов, Химия высоких энергий, 4, 62, 1970.
 4. D. N. Stamires, J. Turkevich, J. Amer. Chem. Soc., 86, 757, 1964; А. Г. Котов, Ю. А. Сорокин, С. Я. Пшежецкий, Докл. АН СССР, 166, 1386, 1966.
 5. М. А. Брук, Диссертация, 1967.
 6. Ю. А. Сорокин, Диссертация, 1967.
 7. M. Iwasaki, K. Toriumi, J. Chem. Phys., 47, 559, 1967.