

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 11

УДК 541.64:542.912:547.321

ГЕТЕРОГЕННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

*А. М. Маркевич, И. Е. Волохонович, Н. А. Клейменов,
Э. Ф. Носов, В. П. Мельников, Ал. Ал. Берлин*

Предложена модель гетерогенной полимеризации тетрафторэтилена, предполагающая, что обрыв цепи осуществляется рекомбинацией радикалов, перемещающихся только за счет присоединения мономера в актах роста цепи. Выведены уравнения, описывающие кинетику процесса в режиме пост-полимеризации. Показано, что процесс может быть описан единственной константой – константой скорости роста цепи. Проведена экспериментальная проверка модели.

Тетрафторэтилен (ТФЭ) легко вступает в реакцию радикальной полимеризации, образуя твердый, практически ни в чем не растворимый полимер. Независимо от того, протекает ли эта реакция в жидкой или газовой фазе и независимо от природы инициирования уже на начальной стадии роста макрорадикала формируется твердая фаза, и в дальнейшем процессносит ярко выраженный гетерогенный характер. Таким образом, для синтеза этого полимера характерна именно гетерогенная полимеризация, что определяет многие особенности кинетики процесса, в частности длительную, измеряемую часами и сутками стадию реакции в режиме пост-полимеризации [1, 2].

Нами обнаружено методом ЭПР, что ПТФЭ, полученный радикальной полимеризацией, содержит значительные количества свободных радикалов, которые при обычной температуре, во всяком случае до 100°, могут сохраняться долгое время. При контакте с воздухом эти радикалы быстро переходят в перекисные и в таком виде остаются стабильными. Воздействие на ПТФЭ проникающей радиации также приводит к образованию стабильных радикалов, количество которых может достигать 10^{19} г^{-1} . Если такие алкильные или перекисные радикалы внести в среду ТФЭ, то на них, как на активных центрах, начинается полимеризация, в ходе которой имеет место гибель радикалов путем рекомбинации.

Эти экспериментальные факты позволяют заключить, что в области температур до 100° активные центры макрорадикалов находятся в фиксированном положении и они приобретают подвижность, а тем самым и способность к рекомбинации только в ходе полимеризации за счет передвижения активного центра при присоединении молекул мономера. Если предположить, что все радикалы имеют одинаковую реакционную способность (что представляется достаточно обоснованным) и что реакция протекает в кинетической области, т. е. не лимитируется диффузией мономера к активному центру (это является определенной идеализацией процесса), то с помощью такой модели можно описать процесс полимеризации ТФЭ в гетерогенных условиях.

Поскольку рекомбинация активных центров не требует энергии активации и протекает быстро, то лимитирующей стадией является именно диффузия активного центра за счет присоединения мономера, когда при каждом присоединении активный центр перемещается на длину λ , равную

удвоенной длине С—С-связи в ПТФЭ, что составляет 2,64 Å [3]. Согласно уравнению Смолуховского [4], для числа столкновений одинаковых частиц скорость гибели активных центров описывается выражением

$$-dR/dt = 8\pi D r [R]^2, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии активного центра, r — радиус клетки, в которой осуществляется реакция рекомбинации, и $[R]$ — концентрация активных центров в полимере, определяемая как

$$[R] = n/V, \quad (2)$$

где n — полное число активных центров в полимере, объем которого равен V .

Пользуясь далее уравнением Эйштейна [5], связывающим коэффициент диффузии и квадрат перемещения активного центра при каждом акте роста цепи, имеем

$$D = \lambda^2/2\tau, \quad (3)$$

где τ — время роста одного звена полимера, равное

$$\tau = 1/k_p[M], \quad (4)$$

где k_p — константа скорости роста цепи и $[M]$ — концентрация мономера. С учетом уравнений (3) и (4) скорость рекомбинации активных центров описывается выражением

$$-dR/dt = 4\pi k_p [M] \lambda^2 r [R]^2 \quad (5)$$

Однако концентрация активных центров меняется не только за счет их гибели. В ходе полимеризации концентрация активных центров падает также и за счет роста объема полимера. Это особенно заметно при постполимеризации, когда инициирование отсутствует. Скорость уменьшения концентрации радикала за счет увеличения объема полимера определяется дифференцированием уравнения (2) при $n=\text{const}$:

$$-dR/dt = n dV/V^2 dt = R dV/V dt \quad (6)$$

Далее производную dV/dt можно выразить через количество заполимеризовавшихся мономерных частиц q , поскольку объем каждой частицы ω_0 равен

$$\omega_0 = \lambda a, \quad (7)$$

где a — сечение молекулы ТФЭ в полимере. Если плотность ПТФЭ принять 2,2 г/см³, то $a=28,6$ Å². Таким образом, объем полимера может быть выражен как

$$V = q \lambda a \quad (8)$$

С другой стороны, скорость накопления полимера равна

$$dq/dt = k_p [M]_n \quad (9)$$

С учетом (2) и (8) приходим к выражению

$$dV/dt = k_p [M] \lambda a [R] V, \quad (10)$$

и выражение (6) соответственно преобразуется к виду

$$-d[R]/dt = k_p [M] a \lambda [R]^2 \quad (11)$$

Нельзя не обратить внимание на то, что оба выражения (5) и (11), несмотря на совершенно различную природу изменения концентрации активных центров, что было положено в основу при выводе этих уравнений, описываются одним и тем же законом второго порядка. Поэтому фор-

мально, независимо от соотношения скоростей каждого из этих процессов, суммарный закон гибели сохранится единым.

Для режима пост-полимеризации выражение скорости изменения концентрации активных центров можно получить, суммируя выражения (5) и (11)

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_p[M]\lambda a(1+4\pi\lambda r/a)[R]^2 = \kappa[R]^2, \quad (12)$$

где

$$\kappa = k_p[M]\lambda a(1+4\pi\lambda r/a). \quad (13)$$

Выражение (12) позволяет сделать вывод, что κ , которая играет роль кажущейся константы скорости квадратичного обрыва цепи, не является постоянной, а линейно зависит от концентрации мономера и представляет собой величину, пропорциональную объемной скорости $k_p[M]\lambda a$ блуждания активного центра. Как следует из уравнения (13), энергия активации κ определяется температурными зависимостями k_p и r и, следовательно, энергия активации скорости обрыва цепи выше скорости роста цепи. Именно поэтому при прочих равных условиях и низкой температуре будет образовываться ПТФЭ с большой молекулярной массой.

Пользуясь выражениями (2) и (8), выражение (9) легко преобразовать к виду

$$dq/dt = k_p[M]\lambda a q[R], \quad (14)$$

которое вместе с уравнением (12) позволяет описать кинетику процесса пост-полимеризации. Решая эти два уравнения при начальных условиях $t=0$, $q=q_0$, $[R]=[R]_0$ и полагая $[M]=\text{const}$, приходим к исходному выражению

$$q = q_0(1+\beta t)^\alpha, \quad (15)$$

где

$$\alpha = 1 / \left(1 + \frac{4\pi\lambda}{a} r \right) \quad (16)$$

и

$$\beta = k_p[M]\lambda a R_0(1+4\pi\lambda r/a) = k_p[M]\lambda a R_0/\alpha \quad (17)$$

Таким образом, оказалось возможным описать процесс полимеризации ТФЭ в режиме пост-эффекта, пользуясь лишь одной кинетической константой — константой скорости роста цепи, — поскольку в рассматриваемой модели константа скорости обрыва цепи не имеет самостоятельного значения.

Провести экспериментальную проверку найденных соотношений оказалось трудной задачей прежде всего из-за недостаточно хорошей воспроизводимости данных. Исследования проводили в различных условиях. В большой серии опытов полимеризацию проводили в воде и инициировали термическим или фотохимическим распадом солей надсерной кислоты или окислительно-восстановительной системой $\text{FeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. В другой серии реакцию исследовали в режиме пост-полимеризации и инициировали навеской ($\sim 0,01$ г) порошка облученного ПТФЭ с размером частиц 2–3 μm , содержащего $4,5 \cdot 10^{17}$ – $4,5 \cdot 10^{18}$ активных радикалов в 1 г полимера. Эти опыты выполнены в вакуумной установке в газовой фазе. За кинетикой процесса следили по показаниям весов Мак-Бена. Такие же опыты проводили в воде при давлениях ниже 760 тор. Отдельные опыты проведены в установке высокого

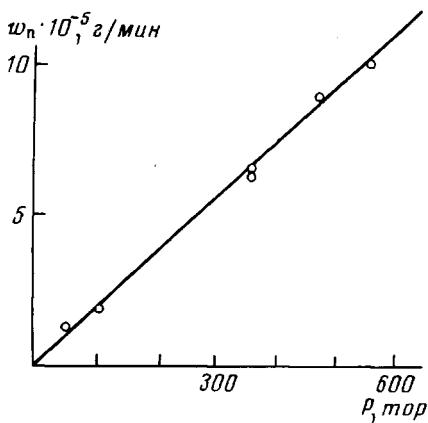


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от давления ТФЭ (навеска γ -облученного ПТФЭ 0,01 г, $[R]=4,5 \cdot 10^{17}$ г⁻¹, 10°)

с полимеризации ТФЭ в режиме пост-эффекта, пользуясь лишь одной кинетической константой — константой скорости роста цепи, — поскольку в рассматриваемой модели константа скорости обрыва цепи не имеет самостоятельного значения.

давления с реактором из нержавеющей стали, при давлении ТФЭ 10–18 бар. Во всех случаях опыты проводили, поддерживая давление ТФЭ постоянным, и использовали ТФЭ с чистотой не менее 99,8%. Целью опытов было определение значений k_p и r .

Прежде чем перейти к рассмотрению полученных экспериментальных данных, следует рассмотреть два обстоятельства. В настоящее время не ясно, происходит ли рост цепи ПТФЭ непосредственным присоединением молекулы ТФЭ к активному центру из газовой фазы или через стадию

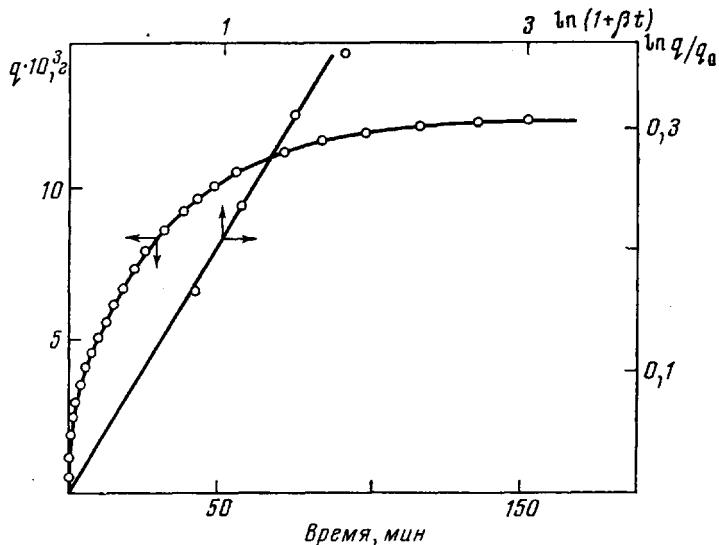


Рис. 2. Кинетика полимеризации ТФЭ на γ -облученном ПТФЭ (навеска ПТФЭ 0,01 г, $[R] = 4,5 \cdot 10^{17}$ г $^{-1}$, давление ТФЭ 418 тор, 102°)

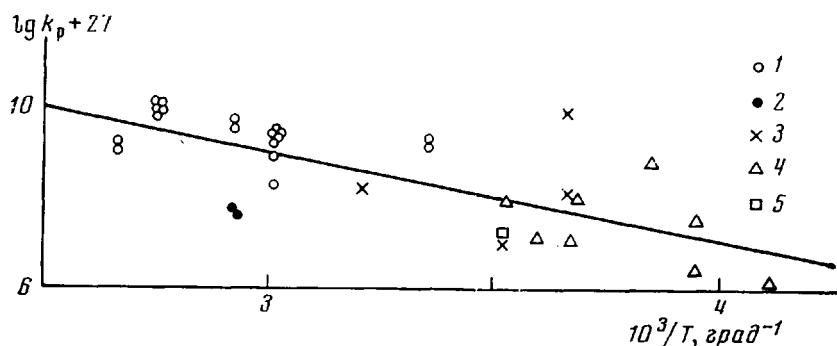


Рис. 3. Зависимость константы скорости роста цепи k_p ($\text{см}^3/\text{сек}$) от температуры

Метод расчета k_p : 1–3 — по уравнению (15), 4 — по уравнению $w_n = k_p[M][R]$ (для стационарной скорости), 1 — опыты выполнены на весах Мак-Бена; 2 — полимеризация в присутствии воды при давлениях < 760 тор, 3 — при давлениях 10–18 бар, 4 — инициирование γ -облученным ПТФЭ при низких температурах, 5 — инициирование системой $\text{FeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в воде

адсорбции мономера на полимере. При расчете значения константы скорости роста цепи принимали, что концентрация M равна концентрации мономера в газовой фазе. Затруднительным также оказался вопрос об истинной концентрации действующих радикалов в облученном ПТФЭ. Прямые измерения концентрации радикалов в ходе пост-полимеризации методом ЭПР показали, что в системе длительное время сохраняются перекисные радикалы, которые не принимают участия в реакции, хотя в расчетах они учитывались как действующие. Это, безусловно, вносит определенную ошибку в результаты расчета. Анализ всей совокупности экспе-

риментальных данных говорит о том, что в опытах по полимеризации ТФЭ на облученных образцах удалось определить лишь нижний предел k_p и верхний предел энергии активации роста цепи.

Полученные экспериментальные данные позволили установить (рис. 1), что скорость реакции при давлениях до 760 тор линейно зависит от давления ТФЭ. Эту зависимость удалось найти для относительно низких температур (ниже 20°), когда скорость процесса мало меняется на протяжении нескольких минут и даже часов. Для этой же области относительно стационарного режима полимеризации с помощью выражения (14) найдены значения k_p . Для опытов в режиме пост-полимеризации значения k_p и r найдены и для более высоких температур, когда процесс протекает нестационарно. Данные всех опытов хорошо отвечают выражению (15). Результаты одного из опытов представлены на рис. 2, где кривая 2 иллюстрирует применимость выражения (15). Сводные данные представлены на рис. 3 и 4. На рис. 3 показаны значения k_p , найденные различными методами, в большинстве случаев описанными выше

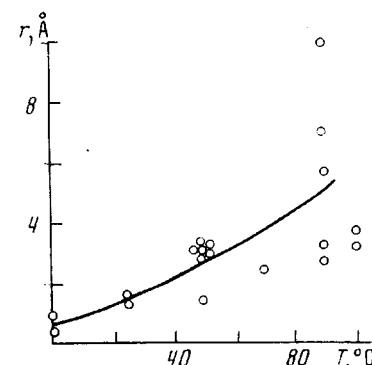


Рис. 4. Изменение радиуса клетки с температурой (по экспериментальным данным рис. 3)

по экспериментальным данным, полученным при давлениях 0,15—15 бар. Здесь же помещены опубликованные ранее значения k_p , найденные по методу начальной нестационарной кинетики [6], а также рассчитанные по данным полимеризации ТФЭ при инициировании окислительно-восстановительной системой, в которой полное количество радикалов определялось концентрацией компонентов этой системы и найдено с достаточной точностью. Из рис. 3 видно, что результаты вычислений различными методами можно описать единой зависимостью в координатах $\lg k_p - 1/T$. Из рисунка найдено, что энергия активации роста цепи при полимеризации ТФЭ в гетерогенных условиях близка к 9—3 ккал/моль. На рис. 4 представлены значения радиуса клетки r , найденные по соответствующим значениям α из выражения (16). Хотя воспроизводимость полученных значений невелика, достаточно ясно, что радиус действия активного центра растет в интервале температур 0—100° приблизительно от 1 до 5 Å. По порядку значений эти числа вполне разумны.

Предложенная модель, в основу которой положено передвижение активного центра только за счет реакции роста цепи, является попыткой количественного подхода к описанию сложного процесса гетерогенной полимеризации ТФЭ.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
29 XI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Волкова, А. Д. Фокин, П. В. Зимаков, В. М. Беликов, Труды 2-го Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 465.
2. И. Е. Волохонович, А. С. Кабанкин, Н. А. Клейменов, А. М. Маркевич, Доклады юбилейной сессии по высокомолекулярным соединениям, ИХФ АН СССР, 1970, стр. 158.
3. У. Шенпард, К. Шартс, Органическая химия фтора, «Мир», 1972.
4. Х. С. Бадасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
5. Физический энциклопедический словарь, т. 1, «Советская энциклопедия», 1960, стр. 212.
6. Э. Ф. Носов, Кинетика и катализ, 8, 680, 1967.