

О ВЛИЯНИИ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА КИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Э. Ф. Носов, А. М. Маркевич

В работах [1, 2] сообщалось, что скорость полимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) в водных растворах при иницировании персульфатом аммония имеет максимальное значение при рН 4—5 (рис. 1, кривая 1*) и уменьшается в несколько раз при понижении рН до 1 или увеличении до 8. В то же время в [2] мы сообщали, что при изменении рН в ходе одного опыта от ~4 до 2 скорость реакции остается постоянной. Нам представлялось интересным более подробно изучить влияние кислотности среды в процессе полимеризации ТФЭ.

Опыты проводили по методике, описанной в [2]. Применяли ТФЭ, полученный пиролизом фторопласта-4 и ректифицированный на колонке Подбельяка (чистота не менее 99,8%, основные примеси CF_4 и C_2F_6); $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ — реактив марки ч., дважды перекристаллизованный из водных растворов; KCl , KOH и HCl — реактивы марки х.ч.; H_2O — бидистиллят. Значения рН определяли, используя стеклянный и каломельный электроды. Все опыты проводили при 60° , концентрации ТФЭ $= 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, что соответствует парциальному давлению 400 тор и концентрации инициатора — персульфата аммония — $1,58 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Для подтверждения влияния кислотности среды на скорость полимеризации ТФЭ было проведено два опыта, по ходу которых после установления стационарной скорости в реакционный сосуд вводили 2 мл 1 н. KOH (изменение рН от ~2,5 до 10,2) или 5 мл 0,2 н. HCl (изменение рН от ~2,5 до 1,6). В обоих случаях скорость реакции резко падала до значений, которые приблизительно согласовывались со значениями скорости при соответствующих рН среды, полученными в [2].

В то же время имеются факты, противоречащие зависимости, приведенной на рис. 1 (кривая 1). В одном из опытов до начала полимеризации ТФЭ с помощью 0,1 н. раствора KOH в реакционной смеси был установлен рН 7,1. Через 0,5 часа после начала полимеризации установилась стационарная скорость, которая не изменялась в течение ~2 час. В специальном эксперименте путем отбора проб реакционной смеси установлено, что через 0,5 часа после начала опыта рН стал равным 6,7; через 1 час — 6,2; 1,5 часа — 5,6; 2 часа — 4,6 и через 2,5 часа — 2,6. Таким образом, изменение концентрации водородных ионов на 4,5 порядка не сказалось на величине скорости полимеризации.

Определение констант скорости распада персульфата аммония в тех же буферных смесях, которые использовались в [2] для поддержания определенного рН среды, показало, что влияние рН на скорость полимеризации ТФЭ нельзя объяснить изменением скорости распада инициатора (рис. 1, кривая 2**) и, следовательно, влиянием рН на скорость иницирования.

Следует отметить, что в работе [1] максимальная скорость полимеризации ТФЭ была получена при рН ~4. Это же значение рН имеют водные растворы персульфата аммония для использованных в работе концентраций. Для увеличения или уменьшения рН в раствор вводили KOH или HCl , т. е. зависимость скорости реакции полимеризации ТФЭ от рН среды изучали, не сохраняя постоянной ионную силу раствора I . В нашей работе [2], где рН фиксировали буферными растворами разного состава, опыты также проходили при различных значениях I .

* Кривая 1 взята из работы [2].

** Увеличение константы скорости распада при рН ~2,5 происходит в результате катализированного H^+ нерадикального распада $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Поэтому специальная серия опытов была посвящена исследованию влияния I на скорость полимеризации ТФЭ. В реакционную среду вводили КОН (рН 10 и 13) или HCl (рН 1,8 и 3,2) и измеряли скорость полимеризации, которую принимали за w_0 . В следующих опытах в систему, кроме того, вводили различные количества KCl и измеряли скорость w при данной ионной силе I_{KCl} .

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 2, показывают, что ионная сила раствора оказывает заметное влияние на скорость полимеризации.

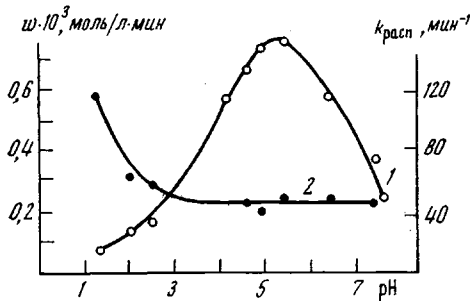


Рис. 1

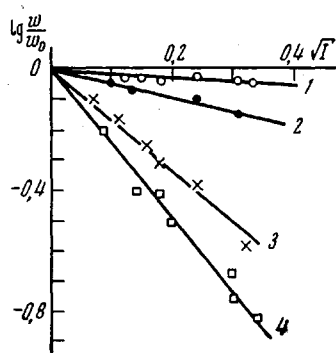


Рис. 2

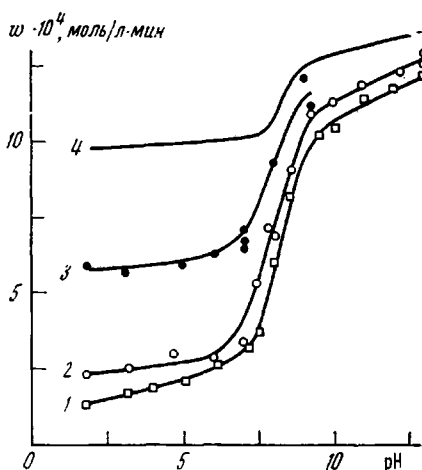


Рис. 3

Рис. 1. Зависимости скорости полимеризации ТФЭ (1) и константы скорости распада персульфата аммония (2) от рН среды

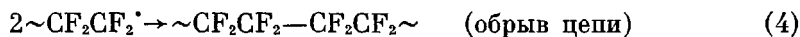
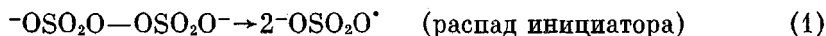
Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации ТФЭ от ионной силы раствора при рН 13 (1); 10 (2); 3,2 (3) и 1,8 (4)

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации ТФЭ от рН среды при $I=0,2$ (1), 0,1 (2), 0,0245 (3) и 0 (экстраполяция) (4)

зации ТФЭ — оно увеличивается с уменьшением рН. Учитывая этот факт, исследование влияния рН на скорость полимеризации ТФЭ проводили при постоянной I .

На рис. 3 показано изменение скорости реакции при изменении рН и сохранении постоянной I . Видно, что зависимость носит S-образный, а не колоколообразный характер, как было найдено в работах [1, 2]. Видно также, что диапазон увеличения скорости в области рН 7—9 понижается с уменьшением ионной силы раствора. В области рН 2—7 скорость реакции меняется незначительно. Этим можно объяснить тот факт, что скорость реакции остается постоянной при довольно значительных изменениях рН в ходе одного опыта, как указывалось выше. Заметное уменьшение скорости реакции при добавлении в реакционную систему КОН или HCl, о чем упоминалось выше, теперь можно объяснить не столько изменением рН, сколько изменением ионной силы раствора.

В исследованной системе протекают следующие реакции:



Как видно из рис. 2, общая скорость полимеризации ТФЭ падает с увеличением I . Как известно из теории, ионная сила раствора не должна влиять на скорость реакций (1) (рис. 1, кривая 2), (2) и (3). По нашему мнению, влияние I можно объяснить первичным солевым эффектом на реакцию (4).

В ряде работ (см., например, [3, 4]) обращается внимание на ярко выраженный электрофильный характер перфторалкильных радикалов. За счет оттяжки электронов атомами F на радикальном конце цепи возникает некоторый положительный заряд. Можно предположить, что при увеличении I скорость реакции рекомбинации одноименно поляризованных радикалов возрастает, что и приводит к снижению общей скорости полимеризации ТФЭ. С увеличением рН эффект ионной силы падает, вероятно, из-за нейтрализации положительно поляризованных радикалов ионами OH^- , причем эта нейтрализация может носить и специфический характер за счет образования водородных связей с атомами F.

Экстраполяция данных, приведенных на рис. 3 (кривые 1—3), к $I=0$ (кривая 4) показывает, что влияние кислотности среды на скорость полимеризации ТФЭ невелико: при изменении рН от 2 до 13 скорость реакции возрастает не более чем на 40%, что, по-видимому, можно объяснить упомянутыми сольватационными эффектами.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
11 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Кудрявцева, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 6, 1717, 1964.
2. Э. Ф. Носов, Н. А. Клейменов, А. М. Маркевич, Высокомолек. соед., 8, 1330, 1966.
3. А. Р. Stefani, L. Herk, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 83, 4732, 1961.
4. Э. Ф. Носов, Диссертация, 1968.

УДК 541.64 : 535

ПОЛИМЕРЫ СО СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

**Г. А. Воскобойник, Ю. И. Федоров, Т. Г. Бирюкова,
М. В. Бузюев, Э. В. Соболева, А. В. Рябов**

В последнее время опубликован ряд работ японских авторов, посвященных получению светочувствительных полимеров, содержащих сопряженные связи $\text{C}=\text{C}$ в боковой цепи [1—3]. Однако опубликованные данные не дают полного представления о синтезированных соединениях.

Цель данной работы — проведение синтеза светочувствительных полимеров прямой полимеризацией винильных мономеров, содержащих ненасыщенные группы, с целью отработки методики получения, проведения идентификации и оценки направления процессов, происходящих при фотохимическом воздействии на полимеры.

Если подвергнуть полимеризации только винильную группу в мономере, содержащих циннамоильную и стирилакрилатную группы, то можно получить линейный полимер, сохраняющий светочувствительную структуру.

Хорошо известно, что бифункциональные винильные мономеры обычно подвергаются радикальной полимеризации с образованием спитых нера-