

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Ингам, С. Розенберг, Г. Гильман, Ф. Рикенс, Оловоорганические и германий-органические соединения, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 157.
2. М. А. Аскаров, А. С. Банк, Химическая стабилизация полимеров, ФАН, 1974, стр. 78.
3. Ю. Г. Кряжев, А. С. Упорова, Е. А. Сорокина, В. Н. Салауров, Каучук и резина, 1975, № 9, 26.
4. Л. К. Лунева, А. М. Сладков, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., 7, 427, 1965.
5. Т. G. Noltes, G. I. Kerk, Recueil trav. chim., 81, 41, 1962.
6. M. le Quan, P. Cadiot, Bull. Soc. chim. France, 1965, 35.
7. W. P. Neumann, H. Nirnmann, Liebigs Ann. Chem., 653, 164, 1962.
8. А. М. Торопцева, К. В. Белогородская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, «Химия», 1972.

УДК 541.64 : 547.321

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПРИВИВОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Т. И. Невельская, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов,
В. И. Гольданский

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) обладает ценным комплексом физических и химических свойств и, несмотря на высокую стоимость, производство его неуклонно возрастает [1]. Однако в процессе синтеза этого полимера встречаются значительные трудности. Полимеризация тетрафторэтилена (ТФЭ) является сильно экзотермическим процессом (теплота полимеризации составляет до 400 кал/г [1, 2]). Для осуществления эффективного теплоотвода полимеризацию ТФЭ обычно проводят в присутствии воды или некоторых аprotонных растворителей [3], что, естественно, влечет за собой увеличение объема реактора. Воду предлагается использовать также и при радиационном способе инициирования полимеризации ТФЭ [3].

Нами было предложено для инициирования полимеризации использовать ТФЭ, облученный ПТФЭ, а в качестве теплоносителя — жидкий мономер [4]. В настоящей статье сообщаются результаты исследования кинетики этого процесса.

В стеклянные ампулы помещали навеску порошка ПТФЭ, дегазировали его до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ тор, а затем туда же намораживали газообразный мономер, предварительно очищенный промыванием 20%-ным раствором H_2SO_4 и пропусканием через колонку с активированным углем, после чего ампулы запаивали. Вес мономера в 10–15 раз превышал навеску ПТФЭ. Серию таких ампул облучали γ -излучением Co^{60} при 77° К. Облучение проводили на установке К-150 000. После облучения образцы медленно разогревали до комнатной температуры, ампулы вскрывали и выход полимера определяли гравиметрически после удаления непрореагировавшего мономера.

В ходе размораживания облученных при 77° К ампул протекает эффективная реакция полимеризации, так что выход ПТФЭ достигает 1000% в расчете на взятую навеску полимера (рис. 1). Следует подчеркнуть, что такие высокие степени конверсии были достигнуты при дозе всего 50 крад (это отвечает радиационному выходу $\sim 10^5$ молекул/100 эв). Поскольку выход гомополимера в таких условиях не превышает 1–5% [5], то столь высокие выходы следует отнести к полимеризации, инициируемой активными центрами, образующимися при низкотемпературном радиолизе ПТФЭ. Действительно, если облученный образец полимера разогреть до комнатной температуры, а затем привести его в контакт с мономером, то прививка при дозах облучения 50 крад не наблюдается.

При рассмотрении механизма такой низкотемпературной полимеризации следует выделить два основных конкурирующих процесса. С одной

стороны, протекает гибель термически нестабильных активных центров, с другой – диффузия мономера к растущему активному центру и дальнейший рост цепи. При этом надо учитывать, что для встречи двух активных центров, приводящей к их гибели, необходимо смещение на 10–100 Å, тогда как мономеру нужно продиффундировать с поверхности в глубь образца на расстояния в десятки и сотни раз больше. Отсюда следует, что для облегчения процесса инициирования необходимо обеспечить возможно более тесный контакт мономера с активными центрами. Для этого перед облучением ПТФЭ выдерживали в жидким мономере при давлении 15–20 ат, что обеспечивает заполнение мономером микропор и дефектов в полимерной матрице.

Для выявления оптимальных условий предварительного выдерживания в жидким мономере был проведен следующий эксперимент. Приготовленную описаным выше способом серию ампул перед облучением медленно

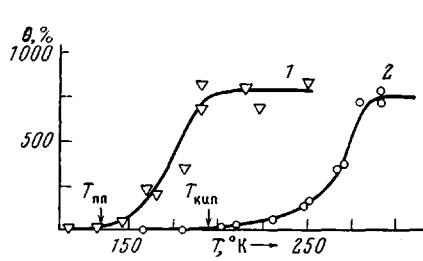


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость выхода ПТФЭ от температуры выдерживания ампул перед облучением (1) и температуры, до которой разогревались облученные образцы (2)

Доза облучения 50 крад, температура облучения 77° К. Скорость разогрева ~0,5 град/мин. Навеска исходного ПТФЭ ~0,05 г

Рис. 2. Зависимость выхода ПТФЭ от времени выдерживания при постоянной температуре:

1 — 256, 2, 3 — 273, 4 — образцы, выдержаные 90 мин. при 256° К, переносили в термостат при 273° К. Условия облучения и разогрева такие же, как на рис. 1 (объяснение пунктирной кривой см. в тексте)

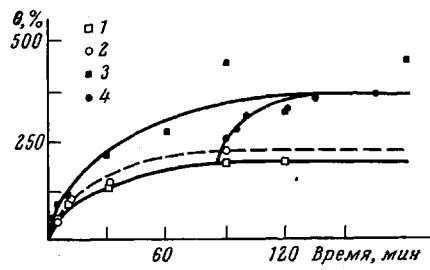


Рис. 2

размораживали до различных температур, а затем вновь охлаждали до температуры жидкого азота, при которой проводили облучение (доза 50 крад). Затем все ампулы медленно разогревали до комнатной температуры и анализировали. На рис. 1 (кривая 1) представлены результаты этих экспериментов. Видно, что для наиболее эффективного протекания реакции выдерживание смеси необходимо проводить при температурах выше 190° К, т. е. выше температуры кипения мономера и, следовательно, при повышенном давлении. Если не проводить такой операции предварительного выдерживания реакционной смеси, то, как показали контрольные эксперименты, выход полимера составляет всего 3–5%.

Далее была установлена температурная область, в которой наиболее эффективно протекает прививочная полимеризация. Для этого серию ампул, предварительно выдержанных при 230° К, облучали при температуре жидкого азота. Затем ампулы медленно размораживали до различных температур, после чего реакцию прекращали, ампулы вскрывали и определяли выход полимера.

Из рис. 1 (кривая 2) видно, что полимеризация эффективно протекает в температурной области 260–280° К. Интересно отметить, что предварительное выдерживание в жидким ТФЭ можно проводить со сравнительно небольшим количеством мономера, порядка 30% от начального веса ПТФЭ. Этого оказывается достаточно, чтобы обеспечить эффективное инициирование. Остальной мономер можно подавать в систему даже непосредственно во время проведения полимеризации.

Кинетические кривые полимеризации при фиксированных температурах в пределах вышеуказанного интервала представлены на рис. 2. Видно, что полимеризация в этих условиях довольно быстро прекращается, причем при более высоких температурах достигается большая предельная конверсия. Интересно отметить, что остановка полимеризации в этих условиях носит чисто кинетический характер. После достижения предельного выхода при 256° К реакцию можно возобновить, повысив температуру. Это явление типично для бимолекулярных реакций в твердой фазе [6].

На рис. 2 иллюстрируется еще одна интересная особенность этой реакции. Размораживание реакционной системы до температуры реакции необходимо проводить с достаточно медленной скоростью, примерно 0,5 град/мин. В противном случае, если реакционную смесь разогреть быстро, выход полимера заметно падает (ср. сплошную и пунктирную кривые на рис. 2). Эта особенность связана, по-видимому, с конкуренцией процессов роста и обрыва цепи и свидетельствует об увеличении времени жизни активных центров в ходе прививочной полимеризации. Действительно, если полимеризацию прервать при 260–270° К, удалив мономер, то активные центры остаются стабильными при этой температуре в течение длительного времени (~10 час.). При повторном добавлении мономера реакция возобновляется практически с той же скоростью.

Как известно, при низкотемпературном радиолизе ПТФЭ, кроме изолированных радикалов, стабилизируются ионно-радикальные пары, образующиеся при гетеролитическом разрыве полимерной цепи и состоящие, по-видимому, из концевого фторалкильного радикала и его заряженной модификации ($\sim\text{CF}_2\cdots\cdots^+\text{CF}_2\sim$) [7]. При повышении температуры до ~200° К такие пары рекомбинируют. В нашем случае низкотемпературной прививочной полимеризации ТФЭ фрагменты таких пар, по-видимому, являются активными центрами, ответственными за зарождение привитой полимерной цепи. При этом легко объясняется как сильная конкуренция между реакциями зарождения и обрыва, так и стабилизация активных центров в процессе полимеризации (перемещение активного центра в результате роста цепи переводит его из «парного» состояния в практически изолированное).

Жидкий мономер в рассматриваемом процессе сам играет роль теплотводящего тела, и необходимость в использовании воды для теплосъема отпадает. Это позволяет увеличить выход полимера с единицы реакционного объема. Кроме того, по данным, приведенным в [4], порошок ПТФЭ, получаемый в таких условиях, тонкосперсный и может непосредственно использоваться для прессования изделий. Именно эти преимущества позволили авторам [4] рекомендовать этот процесс как способ синтеза ПТФЭ.

Отделение Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
4 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. «Фторполимеры», под ред. Л. Уолл, «Мир», 1975.
2. Ю. С. Липатов, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971.
3. Англ. пат. 1199312, 1970.
4. А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Авт. свид. 439159, 1973.
5. М. А. Брук, В. Ф. Громов, И. В. Черных, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., 8, 961, 1966.
6. А. И. Михайлов, А. И. Большаков, Я. С. Лебедев, В. И. Гольданский, Физика твердого тела, 14, 1172, 1972.
7. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Химия высоких энергий, 1, 242, 1967.