

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Лайус, Е. В. Кувшинский, Механика полимеров, 1967, 455.
2. Н. И. Шишкин, М. Ф. Милагин, А. Д. Гарбарова, Механика полимеров, 1967, 1048.
3. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Курс физики полимеров, под ред. С. Ф. Френкеля, «Химия», 1976, стр. 187, 191.
4. Р. Н. Hermans, A. Weidinger, Makromolek. Chem., 64, 135, 1963.
5. Е. И. Эдельштейн, Сб. Исследования по упругости и пластичности, Изд-во МГУ, 1963, стр. 153.
6. Г. Н. Афанасьев, М. И. Бессонов, Л. А. Вольф, А. И. Мес, С. Я. Френкель, Ж. прикл. химии, 37, 1349, 1964.

УДК 541.64:547.321

ГОМОГЕННАЯ СТАДИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Левашев В. Н., Маркевич А. М.

В настоящей работе приводятся экспериментальные данные, подтверждающие высказанное ранее [1] предположение о существовании двух стадий роста фторалкильного радикала при полимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) — гомогенной и гетерогенной.

Реакцию проводили в водном растворе при концентрациях ТФЭ порядка 10^{-5} – 10^{-4} моль/л. Инициирование осуществляли фотолизом персульфата калия стабилизированной ртутной лампой ПРК-2М. Концентрация инициатора составляла $1,5\cdot10^{-3}$ моль/л. Опыты проводили при 18°. Высокое значение константы эффективности перемешивания [2], равное $9,6\cdot10^{-2}$ сек⁻¹, обеспечивало постоянство концентрации растворенного ТФЭ, близкой к насыщению. Это позволило для определения действующей концентрации ТФЭ в растворе пользоваться данными работы [3]. Кинетику процесса контролировали по изменению давления над водным раствором. Методика эксперимента описана в работе [4]. В работе применяли: ТФЭ (чистота не менее 99,7%), персульфат калия марки ч.д.а. после двойной перекристаллизации в дистилляте.

Экспериментальные данные представлены на рис. 1, на котором отчетливо видны два участка кинетической кривой 1. Первый — линейный участок — соответствует постоянной скорости, второй — нелинейный участок кривой — отвечает увеличению скорости реакции. С увеличением концентрации мономера продолжительность линейного участка сокращается (кривая 2), тогда как с уменьшением концентрации ТФЭ продолжительность линейного участка растет, а при концентрации ТФЭ ниже $0,8\cdot10^{-4}$ моль/л ускорение процесса вообще не наблюдается (кривая 3). Прекращение инициирования в любой момент времени, отвечающий линейному участку кривой (например, в точке А) приводит к мгновенной остановке процесса. Если же прекратить инициирование на более поздней стадии (точка В), то всегда наблюдается постполимеризация, что характерно для гетерогенной полимеризации ТФЭ. Масштаб постполимеризации зависит от глубины процесса [5]. Если же на стадиях постполимеризации вновь включить инициирование, то реакция продолжается с высокой скоростью, как и в момент прекращения инициирования.

Приведенные экспериментальные данные дают возможность сделать заключение, что выбранные условия опытов позволили увидеть две стадии реакции — гомогенную, которая отвечает линейному участку кривой, и сле-

дующую за ней стадию, характеризующуюся возникновением зародышей твердой фазы полимера.

Мы связываем линейный участок кривой с реакцией, протекающей в растворе, когда при постоянной скорости гомогенного инициирования в системе устанавливается постоянная концентрация растворенных в воде фторалкильных радикалов. Концентрация последних определяется всей суммой условий опыта. В наших условиях опыта не удалось зафиксировать начальный нестационарный период, что говорит об очень малом времени жизни фторалкильных радикалов в растворе. Одновременно с установлением стационарной концентрации радикалов устанавливается также и стационарное ММР продуктов реакции, которые образуются при рекомбинации радикалов. В то время как средняя степень полимеризации продуктов реакции на линейном участке сохраняется постоянной, их концентрация в ходе процесса линейно растет. Растворимость этих продуктов зависит от степени полимеризации и температуры [6]. Очевидно, что при достижении некоторого пересыщения раствора продуктами реакции возникают процессы образования зародышей новой фазы, в структуру которых из раствора вовлекаются также и ведущие реакцию фторалкильные радикалы. Это приводит к увеличению суммарного количества активных центров в системе и соответственно к увеличению скорости реакции. Именно этот процесс наблюдается в моменты времени t_1 и t_2 (рис. 1). При этом в растворе концентрация растворимых фторалкильных радикалов сохраняется постоянной.

Очевидно, что гомогенная полимеризация будет всегда иметь место на всем протяжении гомогенного инициирования. Заметим, что подобные представления о механизме возникновения новой фазы при полимеризации винилхлорида и винилиденхлорида в массе были высказаны ранее в работах [7].

Таким образом, появляется возможность исследования гомогенной составляющей процесса полимеризации ТФЭ, не осложненной особенностями гетерогенной полимеризации, что представляется весьма важным, так как именно эта стадия процесса определяет условия образования новой фазы. Последние неизбежно будут оказывать влияние на кинетику гетерогенной стадии и свойства продукта. В связи с вышеизложенным была поставлена серия опытов с целью исследования кинетических характеристик гомогенной стадии развития фторалкильного радикала.

Для определения константы скорости обрыва цепи был применен метод ингибиторов. Нами использовался стабильный иминоксильный радикал 2,2,6,6-тетра-метил-4-оксипиперидин-1-оксил (рис. 2), который, как было показано в работе [8], не реагирует с первичным сульфатным ион-радикалом.

Из этих данных получено, что скорость инициирования в наших опытах составляла $6,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л·мин. Пользуясь условием стационарности $w_{in} = k_0[R]^2$, находим, что отношение $k_0/k_p^2 = 4,8 \cdot 10^{-4}$ моль·мин/л. Если воспользоваться значением константы скорости роста цепи, найденной для гетерогенной стадии полимеризации ТФЭ [1] *, получим, что для комнатной температуры значение константы скорости обрыва цепи путем

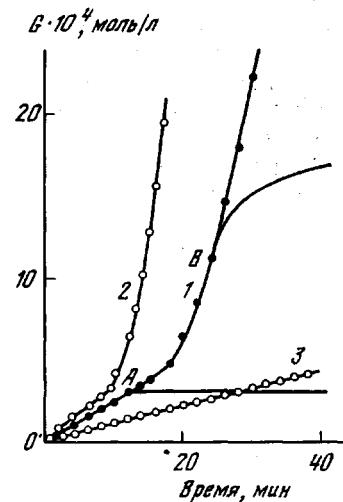


Рис. 1. Кинетика полимеризации ТФЭ; $[T\Phi E] \cdot 10^4$ моль/л: 1 – 1,94; 2 – 2,4 и 3 – 0,5; G – расход ТФЭ

* В формуле (7) работы [1] показатель предэкспоненциального множителя вместо указанного – 6 в действительности равен 16.

рекомбинации фторалкильных радикалов на рассматриваемой гомогенной стадии составляет $k_0 = 8,1 \cdot 10^5$ л/моль·мин. Сопоставление этой величины с единственными имеющимися в литературе данными для фторалкильных радикалов (трифторметильного радикала), найденных для реакций, протекающих в газовой фазе [9], так же как и для алкильных радикалов (C_2H_5) [10] в растворе, показывает, что полученная нами величина на 5–6 порядков ниже.

Найденное значение константы скорости k_0 позволяет вычислить стационарную концентрацию и время жизни фторалкильных радикалов, которые в условиях наших опытов составляли $2,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л и 0,5 мин.

В другой серии опытов исследовали зависимость скорости гомогенной стадии реакции от концентрации мономера (рис. 3). Из рисунка видно,

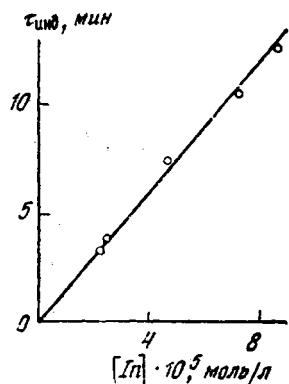


Рис. 2. Зависимость времени задержки начала реакции от концентрации ингибитора; $[ТФЭ] = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л

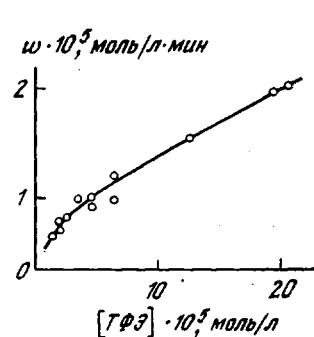


Рис. 3. Зависимость скорости гомогенной стадии реакции от концентрации мономера в водном растворе

что линейная зависимость устанавливается только при концентрациях ТФЭ, больших $5-6 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Такой ход кривой мы объясняем тем, что в наших условиях проявляется зависимость константы скорости роста от степени полимеризации. Это обычно имеет место на самой начальной стадии роста цепи. Оценка средней степени полимеризации, выполненная нами, показывает, что линейная зависимость устанавливается при средней длине цепи продуктов реакции в 5–6 мономерных звеньев, что согласуется с данными работы [11].

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
9 XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Маркевич, Н. А. Клейменов, И. Е. Волохонович, В. П. Мельников, В. Н. Левашев, Докл. АН СССР, 227, 1397, 1976.
2. А. М. Маркевич, Н. А. Клейменов, А. В. Вахрушев, Е. И. Романов, В. В. Уткин, Химическая промышленность, 1976, № 3, 238.
3. И. Е. Волохонович, Э. Ф. Носов, Л. Б. Зорина, Ж. физ. химии, 40, 268, 1966.
4. Э. Ф. Носов, Н. А. Клейменов, А. М. Маркевич, Высокомолек. соед., 8, 1330, 1966.
5. И. Е. Волохонович, А. С. Кабанкин, Н. А. Клейменов, А. М. Маркевич, Доклады юбилейной сессии по высокомолекулярным соединениям, Сб. препринтов, «Наука», 1970, стр. 158.
6. K. Shinoda, M. Hatō, T. Hayashi, J. Phys. Chem., 76, 909, 1972; Л. А. Шиц, Н. А. Сафонова, П. А. Ребиндер, Б. Н. Максимов, Докл. АН СССР, 180, 416, 1968.
7. Д. Н. Борт, Е. Е. Рылов, Н. А. Окладнов, В. П. Штаркман, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 50, 1965; Д. Н. Борт, Е. Е. Рылов, Н. А. Окладнов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 19, 303, 1967; Д. Н. Борт, В. Г. Маринин, А. Н. Калинин, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 2574, 1968; Д. Н. Борт, И. Н. Вишневская Высокомолек. соед., A13, 1950, 1971.

8. A. H. Плюсин, Н. М. Чирков, Ж. эксперим. и теорет. химии, 2, 777, 1966.
9. T. Ogawa, G. A. Carlson, G. C. Pimentel, J. Phys. Chem., 74, 2090, 1970; N. Basco, F. G. Hothorn, Chem. Phys. Letters, 8, 291, 1971.
10. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971.
11. D. S. Ashton, J. M. Tedder, J. C. Walton, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1, 299, 1974; И. Б. Афанасьев, Е. Д. Сафоненко, А. С. Беэр, Высокомолек. соед., Б9, 802, 1967.

УДК 541(64+14+15)

ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЦЕНТРЫ В γ -ОБЛУЧЕННОМ ПОЛИСТИРОЛЕ

Осипов В. П., Жданов Г. С., Миличук В. К.

В полистироле после облучения ионизирующими излучениями при низкой температуре наряду со свободными радикалами [1, 2] стабилизируются фоточувствительные центры, исследования которых проводили методами ЭПР [2–5] и радиотермолюминесценции [6, 7]. Показано, что в облученном ПС при действии ИК-света ($\lambda \geq 800$ нм) протекают фотохимические реакции, приводящие к значительным изменениям в спектрах ЭПР и исчезновению радиотермолюминесценции. Однако в этих работах не проведено определение природы и не изучены реакции фоточувствительных центров. Поскольку фоточувствительные частицы, стабилизирующиеся в полимерах при низкой температуре, могут играть значительную роль в фоторадиационных процессах [8], то для выяснения механизма фоторадиационных процессов необходимо выяснить природу и свойства фоточувствительных центров. Для установления промежуточных стадий радиационно-химических процессов и определения роли ионных процессов в твердой фазе эти сведения также представляют интерес, так как в литературе данные о спектрах поглощения и реакциях заряженных фоточувствительных частиц в радиолизованных полимерах практически отсутствуют. В настоящей работе методами ЭПР, радиотермолюминесценции и электронной спектроскопии изучены промежуточные активные частицы, стабилизирующиеся в ПС при облучении его ионизирующим излучением при 77° К.

Опыты проводили в основном на пленках промышленного атактического ПС, а также на пленках высокомолекулярного ($M=10^7$) ПС, полученного эмульсионной радиационной полимеризацией. Полимеры очищали от примесей и мономера многократным пересаждением в гептане метиловым спиртом. Пленки получали из раствора полимера в толуоле. Толуол испаряли сначала на воздухе, затем пленки выдерживали в вакууме при давлении 10^{-3} тор в течение 12 суток при комнатной температуре. Окончательное удаление растворителя из пленок проводили при давлении 10^{-3} тор в течение 3 суток при температуре 50°. В работе использовали пленки толщиной 0,8–1,0 м.м.

При исследовании методом ЭПР образцы ПС помещали в тонкостенные кварцевые ампулы, вакуумировали до 10^{-5} тор и заполняли гелием высокой чистоты до давления ~400 тор. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре типа «Сибирь». В исследованиях методом радиотермолюминесценции применяли образцы стандартных размеров, вырезанные из пленок полимера. Спектры радиотермолюминесценции регистрировали по методике, описанной в [9]. Оптические спектры поглощения ПС записывали на автоматическом спектрофотометре SP-700. Образцы ПС облучали на γ -источнике Co^{60} с интенсивностью ~700 рад/сек. Источником видимого и ИК-света служила ртутная лампа высокого давления ДРШ-1000. В качестве светофильтров использовали стандартные оптические стекла (ГОСТ 9411-60).

Все измерения и облучение образцов проводили в темноте при 77° К.