

УДК 541.64:541.952

**ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА
В ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ**

*Андреева Н.Ю., Панишин Ю.А., Андреева М.А.,
Пирожная Л.Н., Шадрина Н.Е., Тарутина Л.И.*

Исследованы закономерности образования низкомолекулярного политетрафторэтилена. Определены кинетические параметры, характеризующие процесс полимеризации тетрафторэтилена в среде 1,2,2-трифтортрихлорэтана и предложен механизм реакции полимеризации. Показано увеличение реакционной способности растворителя в присутствии агентов передачи цепи.

Полимеризацию тетрафторэтилена (ТФЭ) в основном изучали для случая сусpenзионной полимеризации в воде [1].

Закономерности реакции полимеризации ТФЭ в органических средах под действием радикальных инициаторов не изучены. Такие исследования представляют практический интерес, так как полимеризацией ТФЭ в галогенсодержащих растворителях получают низкомолекулярные ПТФЭ [2]. Исследование этой реакции представляет и теоретический интерес, поскольку позволяет глубже изучить элементарные стадии (акты обрыва и передачи цепи).

Настоящая статья посвящена исследованию кинетики и механизма радикальной полимеризации ТФЭ, инициированной перекисью дитретичного бутила (ПДТБ) в среде 1,2,2-трифтортрихлорэтана (ТФТХЭ) в присутствии агентов передачи цепи.

ТФЭ использовали с содержанием основного вещества 99,97 об.%. ТФТХЭ с содержанием примесей не более 0,2 вес.% сушили от влаги едким калием и перегоняли на ректификационной колонке. Диэтиловый эфир (ДЭЭ) очищали от перекисных соединений раствором сернокислого железа с последующей перегонкой над смесью $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и NaOH в эквимольном соотношении компонентов. Четыреххлористый углерод, циклогексанон, гексан использовали свежеперегнанными.

Опыты по полимеризации ТФЭ при конверсии до 10% проводили в автоклаве из нержавеющей стали объемом $1,67 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Термостатирование осуществляли при помощи ультратермостата с точностью $\pm 0,2^\circ$. Полимеризацию проводили при постоянном давлении подачей ТФЭ из калиброванной расходной емкости объемом $2,02 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. О скорости процесса судили по изменению давления в расходной емкости с помощью образцового манометра с точностью 8 кПа. Молекулярную массу ПТФЭ рассчитывали по уравнению, приведенному в работе [3]. Температуру плавления определяли методом ДТА.

Концентрацию ТФЭ в растворе ТФТХЭ рассчитывали по давлению мономера в газовой фазе на основании закона Генри с учетом поправки на неидеальность газа [4]. Константу Генри K_r , характеризующую растворимость ТФЭ в среде ТФТХЭ, находили из соотношений концентраций мономера в жидкой и газовой фазах.

Зависимость K_r от температуры (рис. 1) свидетельствует о лучшей растворимости ТФЭ в ТФТХЭ (на 2 порядка выше) по сравнению с водой. Следовательно, в реакции полимеризации будет участвовать мономер, растворенный в ТФТХЭ, и гетерогенность системы будет оказывать мень-

шее влияние, чем при полимеризации в воде, когда рост макрорадикала происходит на поверхности раздела фаз.

Кинетические исследования полимеризации ТФЭ в среде ТФТХЭ проводили в пределах концентраций инициатора $(2,28-9,12) \cdot 10^{-3}$ кмоль/м³ и мономера 0,14—0,8 кмоль/м³. Порядок реакции полимеризации ТФЭ по концентрации инициатора зависит от концентрации мономера в системе. Так, при концентрации ТФЭ в растворе ТФТХЭ до 0,25 моль/м³ порядок реакции по инициатору равен 0,5. При концентрациях ТФЭ более 0,25 кмоль/м³ порядок реакции становится равным 0,8, что свидетельствует о нарушении бимолекулярного обрыва цепей, которое может быть

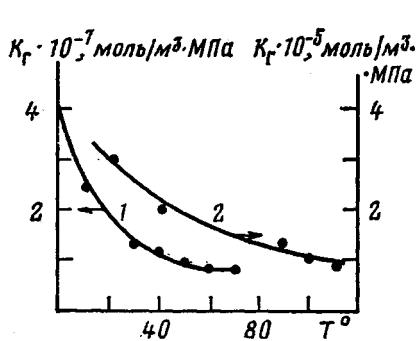


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость константы Генри от температуры для растворимости ТФЭ в воде (1) [5] и ТФТХЭ (2)

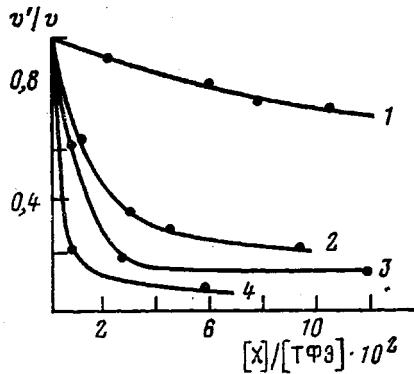


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость степени замедления (v'/v) скорости полимеризации ТФЭ от концентрации агента передачи цепи при 100°: 1 — ДЭЭ, 2 — циклогексанон, 3 — CCl_4 , 4 — гексан

связано с ухудшением растворимости образующегося полимера. Порядок реакции полимеризации по инициатору становится равным 0,5 при введении в полимеризационную среду активного агента передачи цепи ($[\text{ДЭЭ}] = 3,6 \cdot 10^{-2}$ кмоль/м³).

Следовательно, уменьшением молекулярной массы ПТФЭ путем введения агентов передачи цепи или снижением концентрации мономера можно добиться того, что данная реакция полимеризации на начальной стадии будет полностью проходить в гомогенных условиях.

На основании полученных экспериментальных данных при $[\text{ТФЭ}] = 0,53$, $[\text{ПДТБ}] = 9,12 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м³, $[\text{ДЭЭ}] = 0$ рассчитаны эффективные константы скорости реакции полимеризации ТФЭ в среде ТФТХЭ и суммарная энергия активации данной реакции, равная 84 ± 12 кДж/моль.

T°	$k_p \cdot 10^3, \text{м}^3/\text{кмоль}\cdot\text{с}$	90	95	100	105	110
		$0,74 \pm 0,04$	$1,07 \pm 0,05$	$1,58 \pm 0,07$	$1,95 \pm 0,09$	$2,84 \pm 0,17$

Полученное значение суммарной энергии активации практически не отличается от соответствующей величины в случае полимеризации ТФЭ в водной среде [6].

Для начальных условий полимеризации (конверсия не превышает 10%) путем сопоставления длины полимерных цепей со скоростью полимеризации вычислено отношение $k_p/k_0^{0,5}$ при концентрации мономера меньше 0,25 кмоль/м³.

Полученное значение $k_p/k_0^{0,5}$ практически совпадает с найденным нами ранее значением указанной величины из данных по распаду ПДТБ в условиях полимеризации ТФЭ (табл. 1), относительная погрешность в определении $k_p/k_0^{0,5}$ не превышает 7% в первом случае и 5% — во втором.

Значения $k_p/k_0^{0.5}$ соответствуют подобному отношению данных констант, полученных в гомогенных условиях полимеризации других виниловых мономеров [7], и резко отличаются (на 2–3 порядка) от соответствующих величин в случае полимеризации ТФЭ в водной среде, протекающей в гетерогенных условиях.

Методом ЭПР не обнаружены «живые» радикалы в полимере, полученном в среде ТФТХЭ, что также свидетельствует об увеличении доли реакций обрыва цепи в данной системе.

Так как k_p характеризует природу мономера и не зависит от условий

Таблица 1

Кинетические параметры реакции разложения ПДТБ и полимеризации ТФЭ ([ПДТБ]=0,0138 кмоль/м³)

T°	[ТФЭ], кмоль/м ³	Константа распада ПДТБ $k \cdot 10^6$, с ⁻¹	Скорость иницирования $v \cdot 10^7$, кмоль/м ³ ·с	Скорость полимеризации $v \cdot 10^6$, кмоль/м ³ ·с	$k_p/k_0^{0.5}$, (м ³) ^{1/2} · (кмоль·с) ^{-1/2}
90	0,603	0,266	0,625	1,25	0,0828
95	0,570	0,537	1,260	1,82	0,0900
100	0,532	1,010	2,370	2,67	0,1030
105	0,500	1,820	4,270	3,32	0,1100
110	0,476	3,000	7,050	4,80	0,1260

проведения реакции и степени полимеризации [8], то уменьшение величины $k_p/k_0^{0.5}$ обусловлено, по-видимому, увеличением k_0 . Происходит закономерное увеличение k_0 при переходе от водной среды к растворителю. Поскольку ТФЭ растворим в ТФТХЭ, инициирование и начало роста цепи проходят в гомогенных условиях и образующиеся макрорадикалы обладают достаточной подвижностью для рекомбинации в отличие от гетерогенной полимеризации ТФЭ в водной среде.

Получение ПТФЭ в среде ТФТХЭ с молекулярной массой ниже $3 \cdot 10^4$ невозможно, так как ТФТХЭ не является активным агентом передачи цепи в исследуемом диапазоне температур и относительная константа передачи цепи для него имеет довольно низкое значение

$$k_{n(s)}/k_p = (1,6 \pm 0,4) \cdot 10^6 \exp(-85500/RT)$$

Образование более низкомолекулярного ПТФЭ возможно при введении в полимеризационную среду активных агентов передачи цепи, но при этом в зависимости от их строения и концентрации уменьшается скорость полимеризации (рис. 2).

Наименьшее замедление скорости полимеризации вызывает ДЭЭ. Одновременно он является и наилучшим регулятором молекулярной массы ПТФЭ (рис. 3). Относительная константа передачи цепи для ДЭЭ, найденная из данных по изменению его концентрации в реакционной среде, а также скорости роста цепи, равна 0,34 при температуре 100°.

Довольно большое значение указанной величины обусловлено высокой реакционной способностью фторалкильного радикала. Кроме того, наличие наиболее электроотрицательных атомов фтора приводит к появлению у фторалкильного радикала электроноакцепторных свойств, благодаря чему он хуже присоединяет электроноакцепторные соединения и легко — электронодонорные. Этим, по всей вероятности, можно объяснить его столь активное взаимодействие с ДЭЭ, хотя последний не является хорошим переносчиком цепи в реакции полимеризации других виниловых мономеров [7].

Подобное полярное взаимодействие подтверждается существованием молекулярного комплекса между ТФЭ и ДЭЭ. Об этом свидетельствуют данные об увеличении растворимости ТФЭ в ТФТХЭ почти в 1,5 раза в присутствии даже небольших добавок ДЭЭ (0,2–0,8 кмоль/м³). Факт образования молекулярного комплекса ДЭЭ с ТФЭ находится в согласии

с известными данными о существовании комплекса ДЭЭ с тетрацианэтilenом (ТЦЭ); поскольку CN-группа и атом F имеют почти равное сродство к электрону и равные величины электроотрицательности [9, 10], то в химическом поведении ТЦЭ и ТФЭ можно ожидать многих аналогий. Наличием указанного полярного взаимодействия можно объяснить тот факт, что только ДЭЭ позволяет значительно снижать молекулярную массу ПТФЭ (т. пл. 190°) при незначительном уменьшении скорости процесса.

Вследствие реакции передачи цепи на ДЭЭ и ТФХЭ образующийся полимер должен включать эфирные или водородсодержащие группы в не-

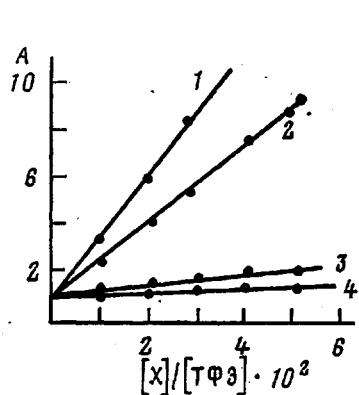


Рис. 3

Рис. 3. Влияние агентов передачи цепи $A = [(1/\bar{P}_n) - (k_0 v' / k_p^2 [M]^2)] \cdot 10^2$ на молекулярную массу ПТФЭ при 100°: 1 – ДЭЭ, 2 – циклогексанон, 3 – гексан, 4 – CCl_4

Рис. 4. Теоретическая (1) и экспериментальная (2) зависимости между суммой мольных долей $\left(\sum_n x_n \right)$ концевых групп $-\text{CF}_2\text{Cl}$ и $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ и температурой плавления низкомолекулярного ПТФЭ

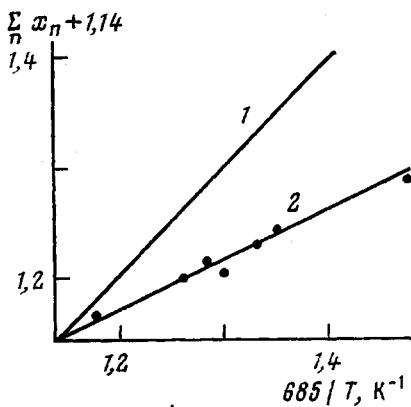


Рис. 4

сколько раз больше, чем хлорсодержащие. Были исследованы ИК-спектры поглощения образцов низкомолекулярного ПТФЭ, полученные в присутствии различных агентов передачи цепи.

В спектрах образцов наряду с полосами поглощения CF_2 -групп найдены полосы в области 2800–3000 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$), при 960 cm^{-1} (колебания группы CF_2Cl), а также полоса 1402 cm^{-1} , принадлежащая колебаниям CH_2 -групп, соседних с CF_2 -группами.

В спектрах наиболее низкомолекулярных полимеров (т. пл. 190°) исчезает полоса 780 cm^{-1} , что свидетельствует об очень высокой кристалличности образцов.

Наиболее подробно рассмотрены спектры серии образцов, полученных с использованием ДЭЭ в качестве агента передачи цепи.

В области валентных колебаний С – Н имеется сложная полоса поглощения, характерная только для образцов, полученных в присутствии ДЭЭ. Поглощение состоит из узкой полосы 2970 cm^{-1} и широкого низкочастотного крыла.

Интенсивность поглощения увеличивается с возрастанием количества ДЭЭ, введенного в полимеризационную систему. Полоса 2970 cm^{-1} совпадает по частоте и полуширине с наиболее высокочастотной полосой $\nu_{\text{C-H}}$ в спектре чистого ДЭЭ.

Можно предположить, что молекула ДЭЭ присоединена к перфторированной цепи в виде группы $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_4 -$, причем у метильных групп сохраняются частота и интенсивность валентных колебаний. Приняв та-

кое допущение, рассчитали двумя способами содержание в образцах концевых групп типа алкилэфира, приходящихся на 100 звеньев ТФЭ: 1) с использованием коэффициента поглощения при 2970 см^{-1} , найденного для растворов ДЭЭ в CCl_4 ($K_{2970}=520 \text{ м}^3/\text{кмоль}\cdot\text{см}$); 2) по соотношению между величиной оптической плотности $v_{\text{c}-\text{n}}$ и процентным содержанием водорода, найденным методом элементного анализа.

Оба способа дали хорошо совпадающие результаты: 6,00 и 6,08 групп $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4^-$ на 100 звеньев ТФЭ.

Содержание хлора определяли по полосе 960 см^{-1} с использованием данных элементного анализа.

Найдены коэффициенты пропорциональности для определения весового содержания Н и Cl по ИК-спектру низкомолекулярного ПТФЭ для агента передачи цепи ДЭЭ

$$\text{H (вес. \%)} = \frac{1}{2} \frac{D_{2970}}{D_{2350}}; \quad \text{Cl (вес. \%)} = 0,74 \frac{D_{960}}{D_{2350}},$$

где D_{2350} — оптическая плотность поглощения первого обертона валентных колебаний групп CF_2 .

Среднечисленная молекулярная масса для неразветвленных молекул низкомолекулярного ПТФЭ

$$\bar{M}_n = \frac{2 \cdot 100}{\sum_n x_n}, \quad (1)$$

где x_n — мольные доли концевых групп различного типа. Среднечисленная молекулярная масса связана с температурой плавления (К) следующим соотношением:

$$\bar{M}_n = \frac{200}{685 \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{600} \right]} \quad (2)$$

Из сравнения уравнений (1) и (2) следует

$$\sum_n x_n = 685 \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{600} \right] \quad (3)$$

или

$$\sum_n x_n + 1,14 = 685/T,$$

т. е. величина, обратная температуре плавления низкомолекулярного ПТФЭ, линейно зависит от суммы мольных долей концевых групп. Эта зависимость удобна для проверки правильности подсчета числа концевых групп.

На рис. 4 представлен теоретический график зависимости и экспериментальные точки, определенные для суммы мольных долей концевых групп $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4^-$ и CF_2Cl^- . Через экспериментальные точки можно провести прямую, имеющую угол наклона, приблизительно вдвое меньший, чем у теоретической прямой. Следовательно, истинное число концевых групп в образцах низкомолекулярного ПТФЭ вдвое превышает определенное нами.

В отношении водородсодержащих концевых групп этот результат легко объясним: одна молекула ДЭЭ может участвовать в образовании двух концевых групп полимера. Сначала растущий полимерный радикал отрывает атом водорода от молекулы ДЭЭ. При этом возникают концевая группа $-\text{CF}_2\text{H}$ и радикал $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4^-$, который начинает новую цепь. Сла-

бые полосы поглощения групп CF_2H не удается наблюдать на фоне поглощения групп второго типа.

Рассуждая таким же образом, мы должны получить две концевые группы из одной молекулы ТФХЭ.

Данные ИК-спектроскопии (табл. 2) показывают, что по мере возрастания содержания ДЭЭ в реакционной среде происходит увеличение доли эфирных и хлорсодержащих групп в полимере, причем молекулярная масса полимера закономерно снижается.

Следует отметить, что с повышением доли ДЭЭ в полимеризационной системе монотонно изменяются температура плавления и сумма мольных долей концевых групп, полученных из ДЭЭ и из ТФХЭ.

Таблица 2

Содержание эфирных и хлорсодержащих групп в образцах низкомолекулярного ПТФЭ при различных соотношениях агента передачи цепи (A) и мономера

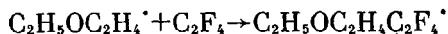
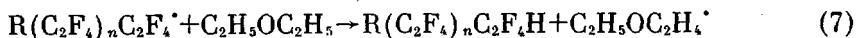
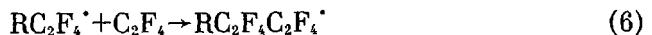
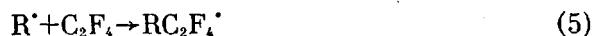
$\frac{[A]}{\text{TФЭ}} \cdot 10^2$	$T_{\text{пл.}}, \text{K}$	Данные ИК-спектроскопии	
		эфирные группы, мол. %	Cl, мол. %
Диэтиловый эфир			
—	595	—	0,11
0,45	582	1,6	0,73
0,70	569	2,0	1,0
1,81	532	2,8	3,1
3,10	516	3,4	4,0
4,56	506	5,0	4,3
6,74	463	12,0	10,2
Гексан			
1,0	582	0,31 *	0,17
10,0	572	0,41 *	0,38

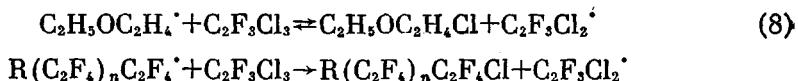
* Водородсодержащие группы.

ТФХЭ принимает участие в передаче цепи в большей степени в присутствии агента передачи цепи. Чем активнее агент передачи цепи, тем активнее и ТФХЭ в процессе передачи и тем больше атомов хлора содержится в полимере.

Указанный синергический эффект не наблюдается при полимеризации ТФЭ в инертных перфторированных растворителях (перфторгексан, перфторциклогексан), так как передача цепи через радикал агента передачи цепи на молекулу растворителя не происходит вследствие высокой энергии связи групп C—F. Увеличение содержания ДЭЭ в среде перфторгексана от 0,01 до 0,1 мол. % по отношению к ТФЭ увеличивает только количество водородсодержащих групп в цепи полимера от 0,01 до 0,065 мол. %.

На основании полученных данных ИК-спектроскопии и расчета констант элементарных стадий механизм суммарной реакции полимеризации ТФЭ в среде ТФХЭ в присутствии агентов передачи цепи можно представить следующим образом:





Реакции (4)–(6) – реакции инициирования и роста цепи, характерные для процесса радикальной полимеризации. Растущий полимерный радикал отрывает атом водорода от ДЭЭ, передавая кинетическую цепь на ДЭЭ (7). Образованный из агента передачи цепи радикал может начинать новую полимерную цепь или взаимодействует по реакции (8) с ТФХЭ, давая радикал $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2^{\cdot}$. Передача цепи на растворитель также приводит к образованию радикала $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2^{\cdot}$. Таким образом, в реакционной системе увеличивается количество радикалов, содержащих по 2 атома хлора, и этим, возможно, объясняется увеличение содержания хлора в цепи полимера в присутствии агентов передачи цепи.

Высказанное предположение о механизме образования низкомолекулярного ПТФЭ подтверждено хроматографическим анализом реакционной среды после отделения полимера, которое показало наличие хлорэтилового эфира, образовавшегося, вероятно, в соответствии с уравнением (8) схемы полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

- Маркевич А. М., Клейменов Н. А., Волохонович И. Е., Мельников В. П., Левашов В. Н. Радикальная полимеризация тетрафторэтилена. – Докл. АН СССР, 1976, т. 227, № 6, с. 1397.
- Теломеры тетрафторэтилена. Полимеризационные пластмассы: Обзорная информация. М.: НИИТЭХим, 1974, с. 15.
- Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell University Press, 1953, chap. XIII.
- Плюснин А. Н. Кинетика полимеризации тетрафторэтилена, инициированная персульфатом аммония. Константы скорости элементарных актов и специфика процесса при повышенных давлениях: Дис. на соискание уч. ст. канд. химич. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1967, с. 46.
- Волохонович И. Е., Носов Э. Ф., Зорина Л. Б. Растворимость тетрафторэтилена в воде. – Ж. физ. химии, 1966, т. 40, № 1, с. 268.
- Носов Э. Ф., Клейменов Н. А., Маркевич А. М. Полимеризация тетрафторэтилена в водных растворах. – Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 8, с. 1330.
- Багдасарьян ջ. Ը. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Наука, 1966, с. 116.
- Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974, с. 200.
- Гурвич Л. В., Каракацев Г. В., Кондратьев В. Н. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974, с. 351.
- Бацанов С. С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962, с. 51.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
20.VIII.1980

FEATURES OF THE CHAIN TRANSFER REACTION IN THE PROCESS OF TETRAFLUOROETHYLENE POLYMERIZATION IN ORGANIC MEDIA

*Andreeva N. Yu., Panshin Yu. A., Andreeva M. A.,
Pirozhnaya L. N., Shadrina N. Ye., Tarutina L. I.*

Summary

The regularities of the formation of low-molecular polytetrafluoroethylene have been studied. The kinetic parameters of tetrafluoroethylene polymerization in 1,2,2-trifluorotrichloroethane medium were found. The mechanism of polymerization is proposed, and an increase of reactivity of the solvent in the presence of chain transfer agents is shown.