

УДК 541.(64+15+127):547.321

**О КИНЕТИКЕ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, АДСОРБИРОВАННОГО
НА СИЛИКАГЕЛЕ ПРИ 196К**

Крицкая Д.А., Пономарев А.Н.

Методом кинетической калориметрии определены величины констант скорости роста и обрыва полимерной цепи, теплот полимеризации и адсорбции при радиационной полимеризации тетрафторэтилена, адсорбированного на силикагеле при 196 К в количестве от долей по заполненному монослою. Показано, что константа скорости роста близка по величине соответствующему значению константы для полимеризации тетрафторэтилена в массе. Обнаружено увеличение скорости полимеризации тетрафторэтилена с ростом концентрации политетрафторэтилена, привитого на поверхность силикагеля. На основании проведенного кинетического анализа этот эффект объяснен передачей энергии от силикагеля на молекулы привитого политетрафторэтилена с образованием активных центров.

Механизм и кинетика радиационной полимеризации мономеров, адсорбированных на твердых неорганических подложках, в частности на силикагеле (СГ), характеризуются рядом особенностей. При концентрации мономера на поверхности в пределах одного монослоя наблюдается необычная зависимость скорости радиационной полимеризации от концентрации σ

$$w=k\sigma^n,$$

где $n > 1$ и может достигать значений $n=4-6$. Такая зависимость, как было объяснено нами ранее, связана с зависимостью энергии связи адсорбированных молекул с поверхностью от σ . Величина энергии связи молекул с подложкой определяет их подвижность на поверхности и, следовательно, влияет на кинетические параметры процесса полимеризации [1]. Экспериментально была установлена корреляция между величинами средней энергии адсорбции молекул мономера и энергией активации радиационной полимеризации [2].

При облучении твердых неорганических систем, содержащих адсорбированные на поверхности молекулы мономера, наблюдали эффективную передачу поглощенной силикагелем энергии ионизирующего излучения к молекулам мономера. Это проявляется в необычно высоких радиационных выходах радикалов, образующихся из адсорбированных молекул, если считать радиационный выход на энергию, поглощенную самим мономером [3].

При включении облучения скорость радиационной полимеризации w для систем метилметакрилат — СГ [4] и акрилонитрил — СГ [2] сначала увеличивается во времени, стремясь к некоторому постоянному значению, а после выключения ($w_{пост}$) снижается до нуля. Отмеченные рост и спад скорости полимеризации описываются экспоненциальными уравнениями вида

$$w=w_{пред}[1-\exp(-t/\tau_0)]$$

$$w_{пост}=w_b \exp(-t/\tau_{пост}),$$

где w_b — скорость в момент выключения облучения, τ_0 и $\tau_{пост}$ — характеристические времена обрыва цепи в процессе облучения и после его выключения. Обрыв растущих на силикагеле кинетических цепей является линейным по активным центрам и объясняется либо захватом этих центров в образующемся полимере, либо взаимодействием их с гидроксильными группами силикагеля [3].

Цель данной работы — изучение кинетики радиационной полимеризации системы тетрафторэтилен (ТФЭ) — СГ, для которой наблюдаемые зависимости скорости от условий проведения процесса оказались иными.

Экспериментальная методика была такой же, как в работе [5]. В опытах измеряли количество ТФЭ, адсорбированного на СГ $m_{\text{ТФЭ}}$, скорость тепловыделения в системе СГ — ТФЭ в процессе облучения и после его прекращения $\dot{q}(t)$, количество полимера, образовавшегося в результате облучения. Количество привитого ПТФЭ определяли как

$$m_{\text{ПТФЭ}} = m_{\text{ТФЭ}} - m_d,$$

где m_d — количество непрореагированного мономера, десорбируемого перемораживанием его из реакционного сосуда (196К) в азотную ловушку [5]. Относительная ошибка измерения $m_{\text{ПТФЭ}}$ менее 10%.

Полимеризацию адсорбированного на СГ ТФЭ проводили в поле γ -излучения при мощности дозы $I=3$ рад/с и температуре 196К.

Таблица 1

Зависимость времени развития полимерных цепей τ_0 и ускорения удельной скорости $w_{\text{уд}}$ от концентрации адсорбированного ТФЭ σ при 196К, $I=3$ рад/с

σ , вес.%	τ_0 , мин	$w_{\text{уд}} \cdot 10^3$, мин $^{-2}$
0,9	8,5	1,2
2,9	7,0	1,2
3,9	7,5	1,5
13,1	4,2	1,0
20,4	2,4	1,7
24,6	2,0	1,0

Таблица 2

Зависимость τ_0 , $E_{\text{адс}}$ и $Q_{\text{эфф}}$ от $\sigma_{\text{ПТФЭ}}$ в серии последовательных экспериментов по накоплению ПТФЭ на СГ ($\sigma_{\text{ТФЭ}}=2,7$ вес.%, 196К, $I=3$ рад/с)

$\sigma_{\text{ПТФЭ}}$, вес.%	τ_0 , мин	$E_{\text{адс}}$, кДж/моль	$Q_{\text{эфф}}$, кДж/моль
1,25	5,6	30	40,0
2,6	3,5	33	47,4
4,65	5,4	—	46,2
6,7	4,6	—	48,2
—	5,4	—	—
—	4,1	—	—
9,5	5,4	38	43,7
—	5,4	—	—

На рис. 1 представлена зависимость от времени скорости тепловыделения \dot{q} для системы СГ — ТФЭ в поле γ -излучения и после прекращения облучения. Как видно, в течение облучения при постоянной мощности дозы происходит непрерывный рост \dot{q} . При этом на всех экспериментальных кривых, полученных при различных σ (σ — концентрация адсорбированного ТФЭ в вес.% по отношению к СГ; монослою соответствует 11,5 вес.%), наблюдали две области: область быстрого увеличения скорости в начале облучения и область значительно более медленного линейного нарастания в ходе дальнейшего облучения.

После прекращения облучения в течение 10–15 мин происходит тепловыделение, обусловленное протеканием процесса постполимеризации ТФЭ. Вклад его в общий тепловой эффект не превышает в среднем 10%. Спад \dot{q} в постэффекте происходит по экспоненциальному закону, характеризующему мономолекулярный обрыв цепи. При этом характеристическое время обрыва τ_0 существенно зависит от концентрации мономера. Как видно из табл. 1, при увеличении σ от 1 до 24 вес.% τ_0 уменьшается в 4 раза.

На рис. 2 приведены зависимости от времени удельной скорости полимеризации $w_{\text{уд}} = \dot{q}/Q_{\text{эфф}} m_{\text{ТФЭ}}$, где $Q_{\text{эфф}}$ — наблюдаемая эффективная теплота полимеризации адсорбированного ТФЭ [5]. Как видно, зависимости $w_{\text{уд}}$ при разных σ заметно отличаются по длительности начального участка. Наблюдали симбатность длительности начального участка и времени жизни полимерной цепи, определенного по спаду скорости в постэффекте: большими τ_0 соответствуют более длительные начальные участки. Можно полагать, что и в поле γ -излучения основным является линейный по активным центрам обрыв полимерной цепи, а константа обрыва совпадает с константой, определяемой в постэффекте. При $\sigma > 15$ вес.% $w_{\text{уд}}$ становятся совпадающими для разных σ .

Обращает на себя внимание также тот факт, что на начальных участках углы наклона кривых $w_{\text{уд}}$ одинаковы. Как видно из данных табл. 1,

Рис. 1. Зависимость скорости тепловыделения от времени при радиационной полимеризации ТФЭ, адсорбированного на СГ. $\sigma_{\text{ТФЭ}}=8,4$ вес. %. I и II — моменты включения и выключения облучения соответственно

Рис. 2. Зависимость удельной скорости полимеризации от времени при различных концентрациях адсорбированного ТФЭ: 1 — 2,2; 2 — 3,9; 3 — 14—30 вес. %

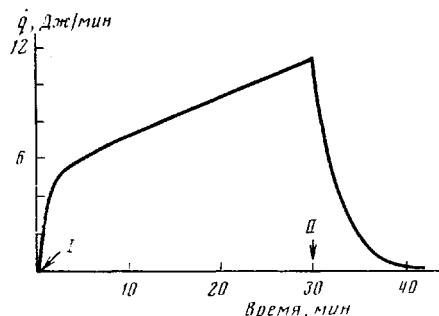


Рис. 1

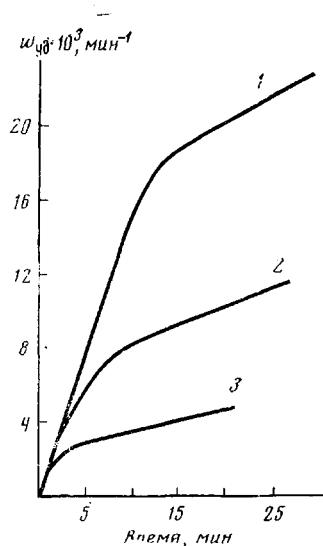


Рис. 2

изменение σ в 10–20 раз не приводит к заметному изменению $\dot{w}_{\text{уд}}$. Так как $\dot{w}_{\text{уд}} = (k_p G I)_0$ (k_p — константа скорости роста, G — радиационный выход активных центров, ведущих полимеризацию, I — мощность дозы облучения), а G не меняется с изменением σ [4, 3], можно заключить, что в системе СГ — ТФЭ константа скорости роста практически не меняется при изменении σ и соответственном изменении энергии связи молекул с подложкой. Полагая $G=1/100$ эВ энергии, поглощенной СГ, можно оценить значение величины k_p . Оказалось, что $k_p \approx 5 \cdot 10^{-13}$ см²/с, а в пересчете на объемные единицы (толщина реакционного слоя получена как отношение объема ТФЭ в монослое к сорбирующей поверхности и составляет $\sim 0,74$ нм) получается значение $k_p \approx 3,7 \cdot 10^{-20}$ см³/с, что весьма близко по величине к значению константы скорости роста цепи в жидком ТФЭ ($k_p = 1,3 \cdot 10^{-20}$ см³/с, если исходить из того, что при 300 К $k_p = 4,6 \cdot 10^3$ л/моль·мин [6], а энергия активации составляет 11,3 кДж/моль [7]). Это позволяет сделать вывод, что полимеризация ТФЭ, адсорбированного на СГ при 196 К, протекает в кинетическом режиме во всем изученном диапазоне концентраций.

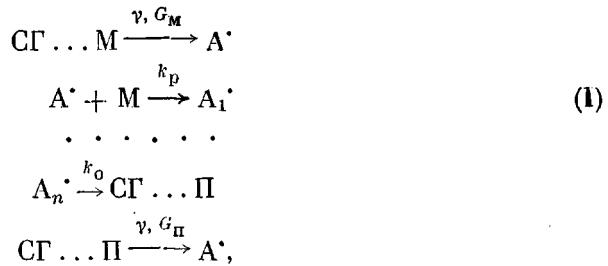
Из сравнения кривых на рис. 2 видно, что нарастание $w_{\text{уд}}$ на медленном участке протекает с большей скоростью в экспериментах с меньшими σ , в которых обычно достигались более высокие степени превращения ($\eta = m_{\text{ПТФЭ}}/m_{\text{ТФЭ}} = 0,2—0,4$) по сравнению с экспериментами при высоких σ ($\eta < 0,1$ при $\sigma > 15$ вес. %). Постоянный медленный рост $w_{\text{уд}}$ в процессе облучения, в принципе, может быть связан либо с увеличением времени жизни полимерной цепи, либо с ростом скорости образования активных центров при накоплении привитого ПТФЭ.

Для изучения влияния количества привитого ПТФЭ на величину τ_0 были проведены эксперименты по измерению τ_0 при различных концентрациях привитого ПТФЭ, но одной и той же концентрации ТФЭ. Для этого на поверхности СГ накапливали ПТФЭ путем неоднократного облучения образца с адсорбированным ТФЭ. Определяли количество образовавшегося полимера, теплоту адсорбции, теплоту полимеризации, время жизни полимерной цепи в постэффеце. Между периодами облучения систему нагревали до комнатной температуры.

Результаты этой серии экспериментов приведены в табл. 2. Общее время облучения при 196 К и $I=3$ рад/с составило 4 ч, средний радиационный выход полимеризации $\sim 2 \cdot 10^4$ молекул/100 эВ. Как показали эксперименты, τ_0 заметно не меняется при накоплении ПТФЭ в количестве до одного монослоя (в расчете на мономерные молекулы) и при повышении степени превращения до 0,5. Следовательно, можно считать установ-

ленным, что константа скорости обрыва ($k_c = 1/\tau_o$) определяется только исходной концентрацией адсорбированного ТФЭ (табл. 1), не зависит от количества привитого ПТФЭ и поэтому не может меняться при облучении.

Таким образом, рост w_{yd} в ходе облучения связан, очевидно, с ростом скорости образования активных центров по мере накопления в системе ПТФЭ. Влияние полимерной фазы на рост и обрыв растущей цепи при полимеризации ТФЭ в жидком состоянии (при химическом, радиационном и фотохимическом инициировании) наблюдали в ряде работ [8, 9], в том числе при низких температурах. Для изучаемой системы может быть представлена следующая схема протекающих процессов:



где М и П – адсорбированные молекулы мономера и полимера, A^\cdot и A_n^\cdot – активные центры полимеризации, G_m и G_n – выходы активных центров при радиолизе СГ с адсорбированным на нем мономером и привитым полимером соответственно.

Особенностью приведенной схемы процессов является то, что в ней предполагаются два пути образования активных центров, ведущих полимеризацию, – из СГ и привитого ПТФЭ с адсорбированным на них ТФЭ. Факт эффективной передачи энергии ионизирующего излучения, поглощенного в объеме СГ, к его поверхности и к молекулам адсорбированных веществ известен [3, 10, 11]. Обнаруженные особенности полимеризации системы СГ – ТФЭ могут быть объяснены большей эффективностью процесса передачи энергии к привитым полимерным молекулам. Скорость полимеризации адсорбированного ТФЭ можно найти в соответствии со схемой (1), решая следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned}
 [\text{A}^\cdot]' &= IG_m \frac{[\text{M}]}{[\text{M}] + [\Pi]} + IG_n \frac{[\Pi]}{[\text{M}] + [\Pi]} - k_o [\text{A}^\cdot] \\
 w &= k_p [\text{A}^\cdot] [\text{M}] = -[\text{M}]' = [\Pi]' \\
 [\text{M}] + [\Pi] &= [\text{M}]_0
 \end{aligned} \tag{1}$$

В предположении, что $[\text{M}]$ практически не меняется в течение опыта ($\eta < 0,1$), решение для w имеет вид

$$w = \frac{2}{k_o} \dot{w}_0 F(T),$$

где $F(T) = \exp(-T) \frac{\sinh(T\sqrt{1+p})}{\sqrt{1+p}}$, $T = \frac{k_o t}{2}$ – безразмерная величина,

$$p = \frac{4\dot{w}_0 \eta}{k_o^2} (G_n/G_m - 1) – \text{безразмерный параметр.}$$

На рис. 3 приведены зависимости расчетной функции F (при разных параметрах p) и экспериментально измеряемой скорости полимеризации w (в условных единицах) от безразмерной величины T . При построении зависимости w от T использовали экспериментально определяемое значение k_o ($\sigma = 20,5$ вес. %, $k_o = 0,143$ мин⁻¹, $\eta = 0,07$). Видно, что при $p = 0,2$ (кривая 2) зависимости F и w хорошо совмещаются, что служит подтверждением правильности схемы (1).

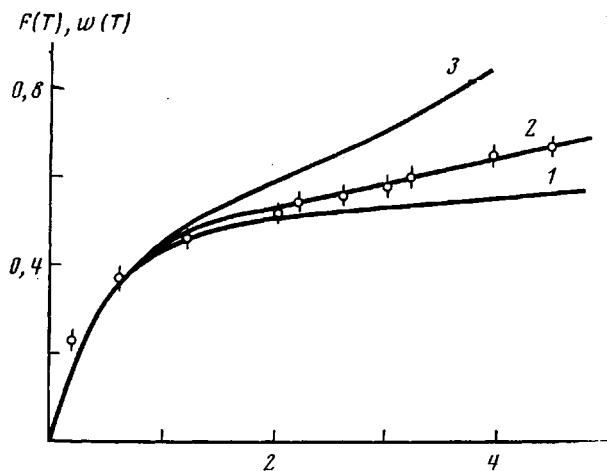


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации (точки) и расчетной функции F (сплошные линии) от безразмерной величины T . $p=0,1$ (1), $0,2$ (2), $0,4$ (3) (экспериментальные точки: $\sigma=20,5$ вес. %, $\eta=0,07$)

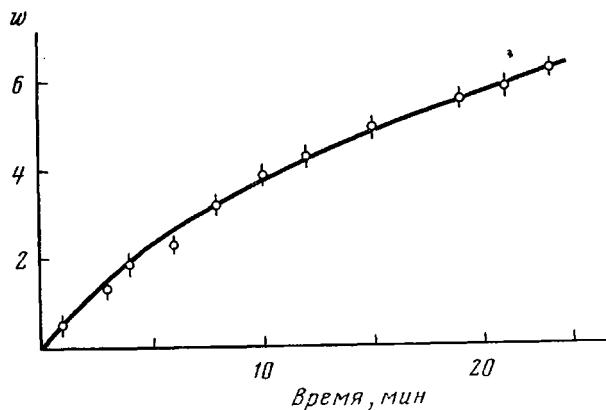


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации ТФЭ, адсорбированного на СГ, от времени. Сплошная линия – численное решение уравнений (1); точки – скорость полимеризации в условных единицах при $\sigma=2,9$ вес. % и $\eta=0,4$

дением правильности принятой схемы процессов (I) и позволяет оценить соотношение G_n/G_m , оказавшееся равным 6,3.

Таким образом, радиационно-химический выход активных центров, ведущих полимеризацию ТФЭ, заметно повышается при образовании на поверхности СГ привитого полимера. Интересно подчеркнуть, что такое соотношение наблюдали лишь в том случае, когда система не нагревалась до комнатной температуры. При «отжиге» системы до 300 К и последующих экспериментах с вновь адсорбированным ТФЭ при 196 К соотношение G_n/G_m становится равным 1,4. Другими словами, нагревание системы, уже содержащей привитой полимер, приводит к заметному снижению передачи поглощенной энергии к молекулам полимера. Очевидно, это связано с уменьшением связи полимерных молекул с подложкой в процессе отжига.

Следует отметить, что рассматриваемый механизм хорошо объясняет наблюдаемые экспериментальные зависимости w от t и в тех случаях, когда степень превращения высока ($\eta>0,1$) и изменением $[M]$ во времени пренебречь нельзя. Зависимость w от t , полученная при численном решении системы уравнений (1) с использованием экспериментально измеряемых величин $w_{уд}$ и k_o , хорошо совпадает с экспериментально наблюдавшейся для случая, когда степень превращения к концу облучения

достигает 0,4 (рис. 4). В этом расчете использована определенная ранее величина G_p/G_m .

Хорошее совпадение экспериментальных и расчетных кривых (рис. 3 и 4) служит подтверждением предлагаемого механизма радиационной полимеризации ТФЭ, адсорбированного на поверхности СГ (схема I).

Полученные в настоящей работе данные свидетельствуют о том, что некоторые закономерности радиационной полимеризации ТФЭ в растворе и массе сохраняются и для ТФЭ, адсорбированного на СГ при 196 К: высокий радиационный выход полимеризации, линейный характер обрыва цепи при низких температурах, рост скорости в ходе полимеризации, зависимость времени жизни цепи от условий эксперимента. По сравнению с радиационной полимеризацией других мономеров, адсорбированных на СГ, особенностью в случае ТФЭ является отсутствие зависимости k_p от концентрации мономера, протекание процесса в кинетическом режиме, зависимость константы обрыва от концентрации мономера и средней теплоты адсорбции, эффективное участие привитого полимера в инициировании полимеризации в процессе облучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крицкая Д. А., Пономарев А. Н., Талърозе В. Л. Докл. АН СССР, 1977, т. 236, с. 1148.
2. Пилюгин В. В., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с.
3. Пилюгин В. В., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н. Химия высоких энергий, 1981, т. 15, № 6, с. 493.
4. Крицкая Д. А., Пономарев А. Н. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 1, с. 67.
5. Крицкая Д. А., Пономарев А. Н. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 4, с. 807.
6. Волохонович И. Е., Клейменов И. А., Маркевич А. М. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 11, с. 2544.
7. Tabata Y., Ito W., Oshima K., Takagi J. J. Macromolec. Sci. A, 1970, v. 4, № 4, p. 815.
8. Левашов В. И., Маркевич А. М. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 24, № 1, с. 14.
9. Tabata Y., Shibano H., Oshima K. J. Polymer Sci. C, 1967, v. 16, p. 2403.
10. Топчиев А. В., Колбановский Ю. А., Полак Л. С., Хант Ю. Л., Шлихтер Э. Б. Нефтехимия, 1961, т. 1, № 1, с. 105.
11. Любимова О. И., Когов А. Т. Химия высоких энергий, 1970, т. 4, № 1, с. 62.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
21.VII.1980

ON THE KINETICS OF RADIATION-INDUCED POLYMERIZATION OF TETRAFLUOROETHYLENE ADSORBED ON SILICA GEL AT 196K

Kritskaya D. A., Ponomarev A. N.

Summary

The values of rate constants of chain propagation and termination as well as heats of the polymerization and adsorption for radiation-induced polymerization of tetrafluoroethylene (TFE) adsorbed on silica gel at 196K in the amount of parts of the monolayer up to the full monolayer have been determined by kinetic calorimetry method. It was shown that the rate constant of the chain propagation is close to the value of corresponding constant for the TFE polymerization in bulk. An increase of the rate of TFE polymerization with increasing of the concentration of TFE grafted to the silica gel surface was found. On the basis of kinetic analysis this effect is explained by the energy transfer from silica gel to molecules of grafted PTFE accompanied by the formation of active centers.