

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1982

УДК 541(64+15):547.321

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  
ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В СТЕКЛООБРАЗНОЙ  
МАТРИЦЕ ПЕРФТОРАЛКАНОВ**

*Аллаяров С.Р., Кирюхин Д.П., Асамов М.К.,  
Баркалов И.М.*

Калориметрическим методом проведен анализ фазового состояния системы тетрафторэтилен (ТФЭ) – перфторалканы (ПФА) при различных температурах и исследована радиационная полимеризация ТФЭ в матрице ПФА. При весовом соотношении ТФЭ:ПФА  $\leq 0,25$  ТФЭ практически полностью переходит в стеклообразную фазу при охлаждении до 77К. Постполимеризация в таких образцах,  $\gamma$ -облученных при 77К, протекает в широком температурном диапазоне, и конверсия ТФЭ достигает 90–100% при дозе предварительного облучения 50–100 кДж/кг. С увеличением содержания ТФЭ в системе все большая часть ТФЭ переходит в кристаллическую фазу при 77К и процесс постполимеризации протекает менее эффективно. Небольшие количества полимера в исследуемой системе образуются непосредственно в ходе радиолиза при 77К. В состав полимера, полученного после размораживания до комнатной температуры  $\gamma$ -облученных образцов, входит ПФА.

Полимеризация тетрафторэтилена (ТФЭ) в кристаллическом состоянии протекает с малыми скоростями. Так, при облучении мономера  $\gamma$ -лучами при 77К дозой 100–200 кДж/кг и последующем размораживании до комнатной температуры образуется всего 1–2% полимера [1, 2]. Сильные ограничения молекулярной подвижности, накладываемые кристаллической решеткой, препятствуют развитию длинных кинетических цепей. Значительно больших скоростей полимеризации удается достичь в том же температурном диапазоне в случае, когда ТФЭ не образует собственной решетки, а находится в сорбированном состоянии на поверхности раздела кристаллитов силиконовых каучуков [3, 4].

Таким образом, полимеризационная способность ТФЭ существенным образом зависит от фазового состояния, в котором находится этот мономер. Цель настоящей работы – исследование кинетики радиационной полимеризации ТФЭ в стеклообразной матрице перфторалканов.

Жидкую фракцию перфторалканов (ПФА), представляющую собой смесь полностью фторированных углеводородов общей формулой  $C_nF_{2n+2}$ , где  $n=10–20$ , сушили прокаленным  $CaCl_2$  и перегоняли на вакуумной ректификационной колонке, отбирая фракцию с т. кип. 365К при давлении 20 Н/м<sup>2</sup>.

Газообразный ТФЭ очищали от ингибитора, пропуская его через раствор  $H_2SO_4$  и колонку с активированным углем.

Анализ фазового состояния системы ТФЭ – ПФА при различных температурах, а также измерения скорости полимеризации проводили с помощью калориметрической методики [5].

Определенную навеску ПФА помещали в стеклянную калориметрическую кювету, освобождали ее от растворенного воздуха, затем намораживали туда же требуемое количество ТФЭ и кювету запаивали. Приготовленную таким образом кювету нагревали до комнатной температуры, при этом образовывался гомогенный прозрачный раствор ТФЭ в ПФА. Полученный раствор замораживали до 77К и облучали  $\gamma$ -лучами  $Co^{60}$ , мощность дозы 8,3 Вт/кг. Далее образец помещали в калориметр и следили за кинетикой тепловыделения, обусловленного полимеризацией ТФЭ, в ходе размораживания. После проведения калориметрического эксперимента кювету вскрывали, удаляли непрореагировавший ТФЭ при комнатной температуре, остаток взвешивали и определяли глубину превращения мономера  $\theta_{T\Phi\Theta}$

$$\theta_{T\Phi\Theta} = \frac{P_0 - P_{PFA}}{P_{T\Phi\Theta}},$$

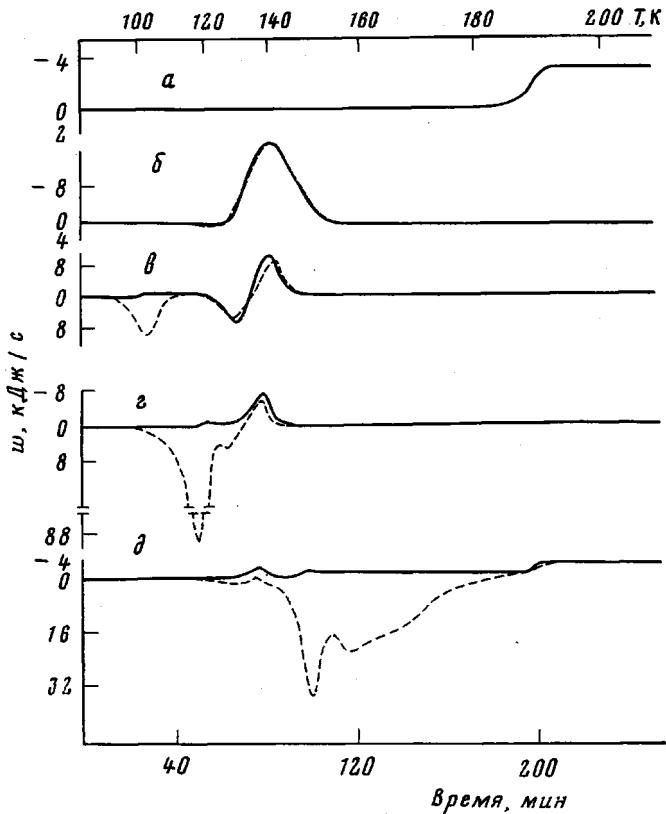


Рис. 1. Калориметрические кривые размораживания: *а* – ПФА (3,45 г); *б* – ТФЭ (0,25 г) + ПФА (0,25 г); *в* – ТФЭ (0,38 г) + ПФА (1,01 г); *г* – ТФЭ (0,27 г) + ПФА (0,89 г); *д* – ТФЭ (0,15 г) + ПФА (1,09). Штриховые линии – образцы, облученные  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Сo}$  при 77 К дозами 40, 83, 120. 5 кДж/кг для *б*–*д* соответственно. Скорость размораживания 0,5 град/мин

где  $P_{\text{TFE}}$  и  $P_{\text{PFA}}$  – исходные навески ТФЭ и ПФА, а  $P_0 = P_{\text{PFA}} + P_{\text{PTFE}}$  – вес остатка после удаления непрореагировавшего мономера ( $P_{\text{PTFE}}$  – вес мономера, образовавшего полимер). Далее кювету с оставшимся ПФА и политетрафторэтиленом (ПТФЭ) нагревали до 373К и длительное время вакуумировали для удаления несвязанного с полимером ПФА. После доведения остатка до постоянного веса определяли выход полимера  $\theta_0$

$$\theta_0 = P_0 / P_{\text{TFE}},$$

где  $P_0 = P_{\text{PTFE}} + P'_{\text{PFA}}$  – вес полимера после удаления непрореагировавшего ТФЭ и ПФА ( $P'_{\text{PFA}}$  – вес ПФА, связанного с образовавшимся полимером). Доля ПФА, вошедшего в полимер, определяется как  $\theta_0 - \theta_{\text{PTFE}}$ .

Поскольку полимеризационная способность мономера существенным образом зависит от фазового состояния системы, первоначально был проведен подробный калориметрический анализ системы ТФЭ – ПФА при различных соотношениях компонент.

При охлаждении до 77К ПФА переходит в стеклообразное состояние. На калориметрической кривой размораживания такого образца наблюдается только изменение теплоемкости («ступенька») в области  $\sim 190\text{K}$ , связанное с размягчением ПФА (рис. 1, *а*). В твердом ТФЭ, как было показано ранее [2], отсутствуют какие-либо фазовые превращения; он плавится при 142К.

При весовом соотношении ТФЭ : ПФА  $\geq 0,6$  система при 77К представляет собой смесь кристаллического ТФЭ и стеклообразного ПФА. На калориметрической кривой размораживания такого образца наблюдается эндотермический пик плавления ТФЭ, однако «ступенька» размягчения ПФА не регистрируется, что связано с растворением ПФА в жидким ТФЭ (рис. 1, *б*).

С уменьшением содержания ТФЭ в системе ТФЭ : ПФА < 0,6 некоторая часть ТФЭ, растворенная в ПФА, переходит в стеклообразную фазу; оставшаяся же часть мономера образует собственную кристаллическую фазу. В этом случае на калориметрической кривой размораживания (рис. 1, в) регистрируется «ступенька» размягчения раствора ТФЭ в ПФА при ~106К. Далее с повышением температуры из переохлажденного жидкого раствора происходит кристаллизация растворенной части ТФЭ (экзотермический пик при 120К), а затем его плавление (эндотермический пик при 142К).

При весовом соотношении ТФЭ : ПФА ≤ 0,25 образец при температуре жидкого азота представляет собой прозрачное однородное стекло. При размораживании таких образцов в калориметре пик плавления ТФЭ практически не наблюдается (рис. 1, д) (в кристаллическом состоянии находится 3–5% ТФЭ). На калориметрической кривой фиксируется лишь «ступенька», отвечающая размягчению стеклообразного раствора ТФЭ в ПФА. Отметим, что для получения таких растворов охлаждение образца следует проводить достаточно медленно.

Температура размягчения  $T_c$  стеклообразных растворов ТФЭ в ПФА с уменьшением содержания ТФЭ в системе монотонно смещается в область более высоких температур (рис. 2). Калориметрические измерения величин кристаллизации и плавления мономера позволяют количественно определить долю ТФЭ, составляющую собственную кристаллическую фазу, и долю ТФЭ, находящуюся в стеклообразном растворе при 77К. На рис. 3 (кривая 1) видно, что в диапазоне весовых соотношений  $0 < \text{TФЭ} : \text{ПФА} \leq 0,25$  практически весь мономер удается перевести в стеклообразное состояние.

Для получения кинетической информации из калориметрических измерений была первоначально определена удельная теплота полимеризации ТФЭ в матрице ПФА. В серии экспериментов было проведено определение интегрального тепловыделения, связанного с полимеризацией, и конверсии ТФЭ  $\theta_{\text{ПФА}}$ . Среднее значение теплоты полимеризации ТФЭ составило  $-\Delta H = 150 \pm 20$  кДж/моль. Это значение близко к величинам  $-\Delta H$  для полимеризации жидкого ТФЭ [6, 7].

Калориметрические измерения, проведенные в поле  $\gamma$ -излучения при различных соотношениях ТФЭ : ПФА при 77К, показали, что радиационно-химический выход полимеризации  $G(M)$  не превышает 100 молекул на 100 эВ. При размораживании радиолизованных при 77К образцов наблюдается постполимеризация. При этом выход полимера в таких экспериментах существенно зависит от скорости размораживания образца. Так, увеличение скорости размораживания образцов с одинаковым весовым соотношением ТФЭ : ПФА и одинаковой дозой предварительного облучения приводит к подавлению постполимеризации (рис. 4).

На рис. 3 (кривая 2) приведена зависимость глубины превращения ТФЭ, определенной из калориметрических измерений, от весового соотношения ТФЭ : ПФА при одинаковой дозе предварительного облучения при 77К и скорости размораживания. Сопоставление кривых 1 и 2 рис. 3 показывает, что эффективность процесса постполимеризации резко возрастает, когда ТФЭ находится в основном в стеклообразном состоянии (при соотношении ТФЭ : ПФА ≤ 0,25, в образцах содержится менее 5% кристаллической фазы мономера). При увеличении содержания ТФЭ в системе (ТФЭ : ПФА > 0,25) все большая его часть выделяется в собственную кристаллическую фазу и постполимеризация подавляется.

При большом содержании ТФЭ в образцах (ТФЭ : ПФА ≥ 0,6) постполимеризация протекает практически лишь в кристаллической фазе ТФЭ (штриховая линия на рис. 1, б). Выход полимера при дозах предварительного облучения 100–200 кДж/кг составляет 1–2%, как и в кристаллическом мономере [2].

Калориметрические измерения показывают, что в образцах с соотношением ТФЭ : ПФА = 0,30–0,5 постполимеризация протекает в температурной области размягчения стеклообразного раствора (штриховая линия на рис. 1, в). Именно в этой области реализуется достаточная молекуляр-

Рис. 2. Зависимость температуры размягчения ТФЭ от весового соотношения ТФЭ : ПФА в системе

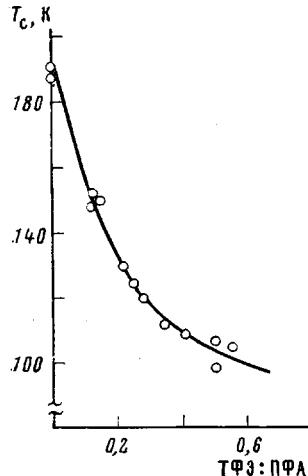


Рис. 2

Рис. 3. Зависимость кристаллической доли ТФЭ  $\alpha$  при 77 К (1), выхода ПТФЭ  $\theta_{\text{ПТФЭ}}$  (2) и эффективной энергии активации  $E_{\text{акт}}$  (3) от весового соотношения ТФЭ : ПФА. Скорость размораживания 0,3 град/мин, доза облучения при 77 К 85 кДж/кг

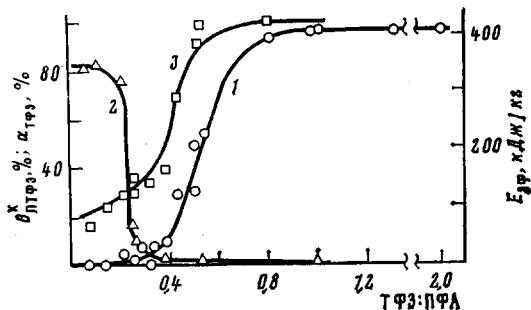


Рис. 3

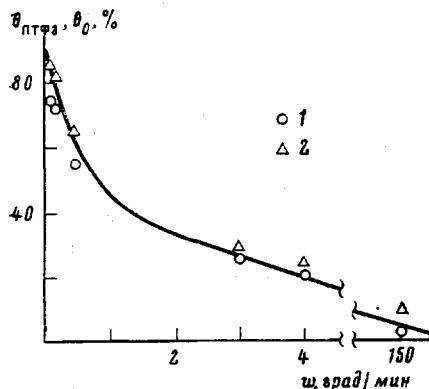


Рис. 4

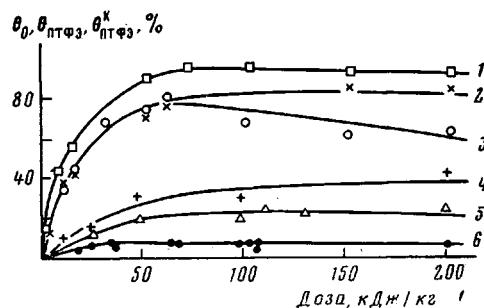


Рис. 5

Рис. 4. Изменение выхода ПТФЭ  $\theta_{\text{ПТФЭ}}$  (1) и общего выхода полимера  $\theta_0$  (2) от скорости размораживания образца ТФЭ (0,15 г)+ПФА (1,00 г).  $\gamma$ -облученного при 77 К дозой 15 кДж/кг и 0,1 град/мин (4, 5)

Рис. 5. Зависимость от дозы предварительного облучения при 77 К общего выхода полимера  $\theta_0$  (1, 4); выхода ПТФЭ  $\theta_{\text{ПТФЭ}}$  (2); а также выхода ПТФЭ, рассчитанного из калориметрических кривых постполимеризации  $\theta_{\text{постп.}}$  (3, 5, 6). Весовое соотношение ТФЭ : ПФА=0,15 (1-3) и 0,27 – (4-6). Скорость размораживания 0,5 (1-3, 6)

ная подвижность для развития полимерной цепи [8]. При дальнейшем повышении температуры происходит кристаллизация мономера, подвижность мономерных молекул резко понижается и постполимеризация практически прекращается. При плавлении активные центры гибнут, и дальнейшее повышение температуры не приводит к возобновлению процесса.

В случае малого содержания ТФЭ (ТФЭ : ПФА $\leqslant$ 0,25) постполимеризация протекает более эффективно и наблюдается в широком интервале температур. При ТФЭ : ПФА=0,15, когда уже практически отсутствует кристаллическая фаза ТФЭ, постполимеризация наблюдается вплоть до 190К и достигается большая глубина превращения (штриховые линии на рис. 1, δ).

Начальные участки калориметрических кривых постполимеризации (штриховые линии на рис. 1) хорошо спрямляются в аррениусовских координатах  $\lg w=f(1/T)$ , что позволяет определить эффективную энергию активации постполимеризации  $E_{\text{акт}}$ . На рис. 3 (кривая 3) представлена зависимость  $E_{\text{акт}}$  от содержания ТФЭ в образцах для одинаковых параметров

проведения реакции. Видно, что при малом содержании ТФЭ в образцах, когда процесс постполимеризации протекает при размягчении стеклообразного раствора,  $E_{\text{оф}}=84-126$  кДж/кг. С увеличением содержания ТФЭ в системе  $E_{\text{оф}}$  возрастает, достигая значения 419 кДж/кг, характерного для постполимеризации кристаллического ТФЭ. Малые значения энергии активации для образцов при ТФЭ : ПФА = 0,1–0,2, по-видимому, свидетельствуют об отсутствии диффузионных затруднений в ходе процесса при расстекловывании матрицы. Отметим также, что низкие значения энергии активации наблюдались в интервале 90–130К также при постполимеризации ТФЭ, сорбированного в матрице силиконового каучука [3].

При малых отношениях ТФЭ : ПФА мономер, полностью растворенный в ПФА, при замораживании переходит в стеклообразное состояние, и мономерные молекулы, окруженные ПФА, образуют небольшие агрегаты.

**Значения выхода ПТФЭ**  
(Соотношение ТФЭ:ПФА=0,15, скорость размораживания  
0,5 град/мин)

| Доза, кДж/кг | $\theta_{\text{ПТФЭ}}$<br>(гравиметрия), % | $\theta_{\text{ПТФЭ}}^{\text{к}}$<br>(калориметрия), % |
|--------------|--|--|
| 60           | 79   | 81   |
| 150          | 90   | 65   |
| 200          | 90   | 68   |
| 1000         | 99   | 64   |

В таком состоянии трансляционная подача мономерных молекул к растущему активному центру облегчена и постполимеризация протекает эффективно.

Увеличение содержания ТФЭ в ПФА приводит к тому, что при замораживании образуется достаточно рыхлая матрица, состоящая из более крупных агрегатов молекул ТФЭ, образующих собственную кристаллическую решетку, а переохлажденный раствор ТФЭ в ПФА, возникающий при расстекловывании, способен к кристаллизации (рис. 1, в). При переходе от переохлажденного раствора к кристаллической матрице резко понижается молекулярная подвижность и постполимеризация практически прекращается.

При еще больших концентрациях ТФЭ в исходном растворе матрица при охлаждении настолько разрыхляется, что практически весь мономер переходит в кристаллическую фазу, и постполимеризация протекает в собственной кристаллической решетке ТФЭ, т. е. весьма неэффективно.

При малом содержании ТФЭ (ТФЭ : ПФА=0,15) весь мономер находится в стеклообразном состоянии. Температура размягчения стекла, в области которой наблюдается наиболее интенсивная полимеризация, находится выше температуры плавления мономера. В результате этого рост полимерных цепей происходит в широком диапазоне температур и суммарный выход полимера достигает 90–100% (рис. 5, кривая 1).

В том случае, когда в системе часть ТФЭ образует собственную кристаллическую фазу (ТФЭ : ПФА>0,25), постполимеризация протекает лишь до момента плавления кристаллической фазы ТФЭ (рис. 1, г), где все растущие активные центры гибнут. В результате этого суммарный выход полимера мал и достигает предельного значения 10% при дозе 50 кДж/кг (рис. 5, кривая 6).

При малых дозах предварительного облучения выходы полимера  $\theta_{\text{ПТФЭ}}$ , определенные гравиметрически и по измеренной теплоте постполимеризации  $\theta_{\text{ПТФЭ}}^{\text{к}}$ , практически совпадают (рис. 5, кривые 2 и 3), но с увеличением дозы наблюдается заметное различие в этих величинах (таблица). Причину этого расхождения можно понять, если учесть возможность образования полимера во время облучения образцов при 77К. Действительно, из прямых калориметрических измерений, проведенных при 77К, следует, что в ходе облучения при дозе 1 Мрад может образоваться не больше ~1% полимера.

Из сравнения общего выхода полимера  $\theta_0$  и выхода ПТФЭ  $\theta_{\text{ПТФЭ}}$  следует, что некоторая часть ПФА остается связанный в полимерной цепи (рис. 5, кривые 1, 2 и 4, 5). Вхождение ПФА в полимерную цепь может происходить на стадиях инициирования, обрыва, а также передачи цепи на ПФА, т. е. молекулы ПФА присоединены к концам цепи ПТФЭ. Для соотношения ТФЭ : ПФА  $\approx 0,30$  предельные значения  $\theta_0 \approx 40\%$ , а  $\theta_{\text{ПТФЭ}} \approx \theta_{\text{ПТФЭ}} \approx 28\%$  (рис. 5, кривые 4 и 5). Если принять среднюю молекулярную массу ПФА, равную  $\approx 800$ , и считать, что в макромолекуле полимера содержится две молекулы ПФА, то принимая во внимание величины  $\theta_0$  и  $\theta_{\text{ПТФЭ}}$ , можно показать, что макромолекула полимера содержит 40 звеньев ТФЭ. При меньшем исходном содержании ТФЭ в смеси (ТФЭ : ПФА = 0,15)  $\theta_0 \approx 99\%$ , а  $\theta_{\text{ПТФЭ}} \approx 90\%$  (рис. 5, кривые 1 и 2) содержание звеньев ТФЭ в макромолекуле полимера по аналогичным оценкам возрастает до  $\sim 160$ . Следовательно, для образцов с малой величиной ТФЭ : ПФА = 0,15, когда весь ТФЭ находится в стеклообразном состоянии, при постполимеризации получаются гораздо более длинные полимерные цепи, чем в случае образцов с ТФЭ : ПФА > 0,25, когда часть ТФЭ образует собственную фазу. С этим связано и возрастание общего выхода полимера.

Отметим в заключение, что хотя ПФА входит в макромолекулу полимера, по-видимому, инициируя и обрывая полимерные цепи, образующийся полимер по составу и строению идентичен ПТФЭ.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Брук М. А., Чуйко К. К., Ерошина Л. В., Аулов В. А., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 4, с. 794.
- Аллаяров С. Р., Кирюхин Д. П., Асамов М. К., Баркалов И. М. Химия высоких энергий, 1980, т. 14, № 6, с. 509.
- Мудинов М. Р., Кирюхин Д. П., Асамов М. К., Баркалов И. М. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 745.
- Аллаяров С. Р., Кирюхин Д. П., Асамов М. К., Баркалов И. М. Химия и химич. технология, 1981, т. 24, вып. 5, с. 627.
- Баркалов И. М., Кирюхин Д. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 723.
- Полимеризация виниловых мономеров/Под редакцией Хема Д. М. М.: Химия, 1973, с. 263.
- Волохонович И. Г., Пирогов О. Н., Клейменов Н. А., Маркевич А. М. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 4, с. 253.
- Баркалов И. М. Успехи химии, 1980, т. 49, вып. 2, с. 362.

Отделение Института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
12.IX.1980

#### LOW-TEMPERATURE RADIATION-INDUCED POLYMERIZATION OF TETRAFLUOROETHYLENE IN GLASSY PERFLUOROALKANES MATRIX

*Allayarov S. R., Kiryukhin D. P., Asamov M. K., Barkalov I. M.*

#### S u m m a r y

The phase state of the system: tetrafluoroethylene (TFE) — perfluoroalkanes (PFA) at various temperatures has been analysed by calorimetric method, and the radiation-induced polymerization of TFE in PFA matrix has been studied. At the weight ratio TFE: PFA  $\leq 0.25$  the cooling down to 77K results in the practically complete transfer of TFE into glassy phase. The postpolymerization of TFE in such samples  $\gamma$ -irradiated at 77K proceeds in the wide temperature range with conversion attaining 90-100% for the dose of preliminary irradiation 50-100 kJ/kg. The increase of TFE content in the system is accompanied by increasing of the TFE fraction being transformed into crystalline phase at 77 K with decreasing of the efficiency of the postpolymerization process. The small amount of a polymer in this system is formed immediately during radiolysis at 77K. Polymer obtained after defrosting of  $\gamma$ -irradiated samples up to room temperature contains some amount of PFA.