

УДК 541(64+15):547.538

**О МЕХАНИЗМЕ  
РАДИАЦИОННОЙ ПРИВИВКИ МЕТИЛ- $\alpha$ -ФТОРАКРИЛАТА  
И  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -ТРИФТОРСТИРОЛА НА ПЕРФТОРИРОВАННЫЙ  
СОПОЛИМЕР**

*Иванкин А. Н., Тевлина А. С., Загорец П. А.*

Изучена кинетика радиационной привитой сополимеризации метил- $\alpha$ -фторакрилата и  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -трифторстирола на перфторированном сополимере гексафторпропилене с тетрафторэтиленом. Определены частные порядки реакции прививки по мономеру и мощности дозы облучения, значения констант скоростей радиационной прививки при различных температурах, вычислена эффективная энергия активации прививки. Рассмотрена кинетическая схема элементарных актов радиационной привитой сополимеризации.

Фторсодержащие полимерные материалы обладают рядом уникальных свойств, которые позволяют использовать фторопласти в разнообразных направлениях [1, 2].

Привитая сополимеризация на фторсополимеры — наиболее легкий путь модификации свойств существующих материалов. Задача настоящей работы — рассмотрение механизма радиационной прививки фторомономеров на фторсополимер, поскольку радиационная прививка является практически единственным методом, позволяющим осуществлять химические реакции на перфторированных сополимерах.

**Исходные вещества.** Перфторированный сополимер гексафторпропилене с тетрафторэтиленом (ГФПТЭ) представляет собой сополимер, содержащий 14 мол. % звеньев гексафторпропилене. Соотношение звеньев тетрафторэтилена и гексафторпропилене в сополимере 9 : 1. Нерастворимый сополимер ГФПТЭ имел разрушающее напряжение 23 МПа, относительное удлинение при разрыве 810%.

Метил- $\alpha$ -фторакрилат (МФАК) очищали вакуумной перегонкой под аргоном после отмыки технического продукта 5%-ным раствором KOH в воде при 5° и дистиллированной водой и сушили над безводным сульфатом магния в течение 24 ч. Отбирали фракцию с т. кип. 42°/10<sup>4</sup> Па,  $n_D^{20}$  1,3895 и  $d_4^{20}$  1,112 г/см<sup>3</sup>.

$\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -Трифторстирол (ТФС) очищали двукратной переконденсацией осущеного хлоридом кальция мономера в змеевиковую ловушку, погруженную в жидкий азот под давлением 10<sup>2</sup> Па. Отбирали фракцию с  $n_D^{20}$  1,4731 и  $d_4^{20}$  1,23 г/см<sup>3</sup>. Во избежание образования димера мономер ТФС сохраняли при -78°.

Радиационную прививку осуществляли с использованием источника  $\gamma$ -излучения <sup>60</sup>Со мощностью 0,1–0,3 Вт/кг. Для этого исходный ГФПТЭ в виде пленки толщиной 10 мкм помещали в раствор мономеров в растворителе (хлороформе) и проводили облучение в течение необходимого времени. Полученный привитой сополимер подвергали 100-часовой экстракции хлороформом в аппарате Сокслетта, высушивали до постоянного веса и взвешивали. Степень радиационной прививки рассчитывали по формуле  $g-g_0/g_0 \cdot 100$ , где  $g_0$  — исходный вес фторсополимера ГФПТЭ,  $g$  — вес привитого сополимера.

Радиационную прививку осуществляли на пленочный перфторированный сополимер ГФПТЭ. На рис. 1 приведены зависимости степени радиационной прививки от времени облучения. Как видно из рисунка, ТФС образует привитые сополимеры с очень низким выходом.

Ранее в литературе указывалось, что ТФС склонен образовывать димер перфторцикlobутанового типа. Эта реакция конкурирует по скорости с образованием полимерной цепи ТФС [3]. В условиях облучения ГФПТЭ в среде мономера происходит образование привитого сополимера. ИК-спектр экстрагированного привитого сополимера в отличие от ИК-спектра ГФПТЭ содержит полосы 700, 720 см<sup>-1</sup>, характерные для валентных колебаний арила, что подтверждает образование привитых сополимеров.

ТФС. ММ привитой ветви ТФС, определенная косвенным путем по сопоставлению с ММ гомополимера ТФС (2500), показывает, что в этих условиях образуется низкомолекулярная цепь ПТФС, содержащая 15–20 звеньев ТФС. В реакционной массе выделяется много димера. Эти причины обусловливают низкий выход привитого сополимера ТФС на перфторсополимер ГФПТЭ.

Увеличение времени облучения до 5–6 сут при мощности дозы 15 рад/с повышает выход привитого сополимера до 35–45%. Механические свойства пленок из привитых сополимеров при этом ухудшаются, очевидно, за счет радиационной деструкции полимера.

Метил- $\alpha$ -фторакрилат при облучении легко образует привитой сополимер с ГФПТЭ с очень высоким выходом (рис. 1). Скорость этого процесса зависит от концентрации мономера и мощности дозы облучения и практически не зависит от количества исходного фторсополимера.

Построение зависимости скорости радиационной прививки от концентрации мономера (рис. 2) и мощности дозы (рис. 3) в логарифмических координатах позволило определить частные порядки реакции по мономеру ( $3,20 \pm 0,15$ ) и по мощности дозы ( $0,80 \pm 0,10$ ). Кинетическое уравнение скорости радиационной прививки МФАК и его смеси с ТФС может быть записано в виде

$$w_{\text{пр}} = k[M]^{3,2} I^{0,8}, \quad (1)$$

где  $I$  – мощность дозы  $\gamma$ -излучения,  $[M]$  – концентрация фтормономера,  $k$  – константа скорости радиационной прививки.

Первый порядок по мощности дозы при радиационной прививке, по-видимому, связан с мономолекулярным обрывом привитых цепей вследствие низкой молекулярной подвижности цепей фторполимеров [4].

Весьма своеобразным является полученный частный порядок по мономеру. Возможной причиной этого можно было бы считать протекание прививки по ионному механизму с вовлечением сильно полярного мономера МФАК в сольватацию при ионном инициировании, кроме обычного инициирования и роста цепи. Однако прививка ТФС и МФАК с хорошим вы-

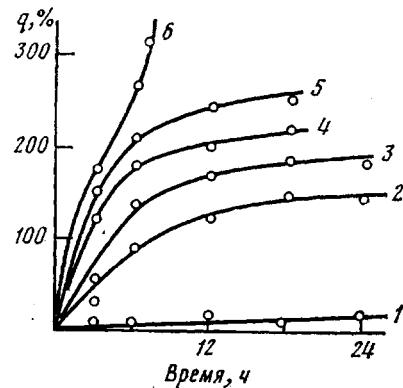


Рис. 1. Зависимость степени радиационной прививки  $q$  к фторсополимеру ГФПТЭ от времени облучения (0,185 Вт/кг, 298 К): 1 – ТФС; 2 – ТФС : МФАК = 2 : 1; 3 – ТФС : МФАК = 1 : 1; 4 – ТФС : МФАК = 1 : 2; 5 – [МФАК] = 1; 6 – [МФАК] = 5 моль/л

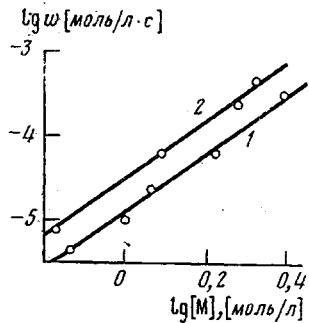


Рис. 2

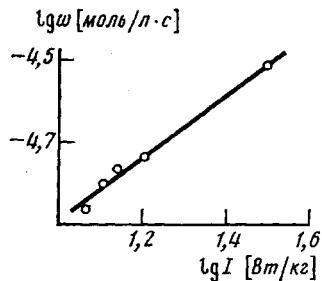


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость логарифма скорости радиационной прививки от логарифма концентрации (0,117 Вт/кг, 298 К): 1 – МФАК, 2 – эквимольная смесь ТФС с МФАК

Рис. 3. Влияние мощности дозы  $\gamma$ -излучения на скорость радиационной прививки к ГФПТЭ (1,78 моль/л МФАК в хлороформе, 298 К)

ходом протекает в различных по полярности растворителях: этаноле, бензole, хлороформе, ДМФ+вода при  $20\text{--}60^\circ$  и практически полностью подавляется в присутствии ингибитора свободнорадикальных процессов гидрохинона ( $5\cdot10^{-4}$  моль/л), что исключает возможность ионного механизма.

В качестве возможной причины отклонения порядка по мономеру являются реакции обрыва первичных радикалов и участие мономера в реакциях передачи цепи [5, 6]. В случае радиационной полимеризации активных мономеров в разбавленных растворах существует также возможность снижения эффективности инициирования за счет диссипации энергии на растворитель и полимер [6]. Порядок реакции по мономеру во всех случаях завышается по сравнению с теоретическим порядком, равным единице. Дальнейшие детальные исследования этого вопроса будут способствовать лучшему пониманию наблюдаемых отклонений порядка по мономеру от 1,5 до 5 в реакциях радиационной полимеризации [5–7].

Исходный ГФПТЭ практически не оказывает влияния на скорость радиационной прививки (уравнение (1)). Значительное увеличение степени прививки с ростом времени облучения, по-видимому, связано с возможной передачей цепи на звенья образующегося при прививке гомополимера, т. е. за счет дополнительного «подшивания» ПМФАК к привитому сополимеру в условиях значительного накопления гомополимера. Очевидно, именно этим можно объяснить наблюдаемые высокие степени радиационной прививки МФАК и его смеси с ТФС на ГФПТЭ.

Возможность дополнительной передачи цепи на образующийся параллельно гомополимер, а также вторично на боковые ответвления привитого сополимера, содержащие МФАК, обусловлена наличием метиленовых звеньев. При концентрациях МФАК в исходной смеси более 5 моль/л этот эффект резко усиливается (рис. 1, кривая 6), поэтому, очевидно, и наблюдается существенная зависимость скорости накопления радиационно привитого сополимера от концентрации мономера. Поэтому кинетические измерения проводили для концентраций МФАК менее 5 моль/л при конверсиях до 10%, что обеспечивает высокую точность измерений.

В случае химической прививки под воздействием инициаторов радиальной полимеризации эффективность прививки (соотношение количества мономера, пошедшего на образование привитого сополимера и образующегося параллельно гомополимера в объеме пленки) обычно составляет 40–60% [8], т. е. мономер примерно в равной степени участвует в образовании привитой цепи и цепи гомополимера, который можно выделить экстракцией подходящим растворителем.

Результаты длительной экстракции хлороформом радиационно привитых сополимеров МФАК с ТФС к ГФПТЭ (степень прививки  $>100\%$ ) показывают, что количество выделенного таким образом гомополимера составляет 10–20% от общей степени прививки. Экстракция набухшего в растворе гомополимера и облученного в течение 24 ч привитого сополимера не позволяет удалить весь гомополимер, что указывает на дополнительное подшивание ПМФАК при значительных конверсиях. Привитой сополимер и гомополимер, полученные в начале радиационной прививки, легко разделяются вследствие высокой растворимости гомополимера в хлороформе. 100-часовая экстракция привитых сополимеров с малыми степенями прививки, как это было подтверждено экспериментальными исследованиями [6, 10, 11], позволяет практически полностью выделять привитой сополимер. В рассмотренной системе прививка осуществлялась на сверхтонкие пленки ГФПТЭ, для которых результаты выделения привитых сополимеров являются еще более надежными.

Скорость радиационной прививки на фторсополимер зависит от температуры (таблица). Найденное с учетом уравнения (1) значение эффективной энергии активации прививки МФАК на ГФПТЭ оказалось равным 20,6 кДж/моль, что указывает на протекание радиационной прививки по радикальному механизму.

Известно, что скорость радиационного инициирования не зависит от температуры [9]. Для рассматриваемой системы характерно значитель-

ное увеличение степени радиационной прививки с ростом температуры. При радиационной прививке на перфторированный сополимер вначале происходит образование поверхностно-привитых сополимеров [10], а распределение прививаемого компонента по объему фторсополимера протекает во времени и связано с диффузией мономера к реакционным радикалам, образовавшимся в полимере при облучении. Исходный перфторированный сополимер не набухает ни в мономерах, ни в растворителях. Привитой сополимер МФАК-ГФПТЭ способен набухать в растворах исходного мономера.

#### Влияние температуры на скорость радиационной прививки МФАК к ГФПТЭ \*

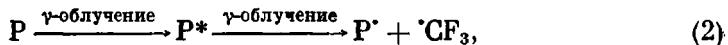
T, K	$w \cdot 10^4$ , моль/л·с	$k \cdot 10^4$ , л <sup>3</sup> /моль <sup>2</sup> ·с
298	0,116	1,718
303	0,125	1,862
313	0,154	2,281
318	0,185	2,754
326	0,203	3,020

\* Энергия активации 20,6±1,4 кДж/моль.

Степень равновесного набухания привитого сополимера МФАК-ГФПТЭ в мономере МФАК при 20 и 50° составляет соответственно 24 и 85%. Увеличение степени набухания привитого сополимера и доступности мономера при прививке, очевидно, приводит к росту степени радиационной прививки при повышении температуры.

В общем случае радиационная привитая сополимеризация фторсодержащего винилового мономера на перфторсополимер ГФПТЭ протекает следующим образом.

#### 1. Образование радикалов на ГФПТЭ



где P – исходный фторсополимер, P<sup>\*</sup> – радикал из исходного фторсополимера.

При облучении полимеров, содержащих связи С–Н (ПЭ, сополимеры винилиденфторида), имеет место реакция [11]

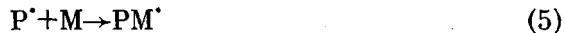


или передача цепи



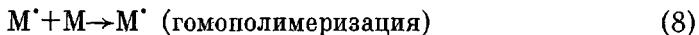
В обоих случаях (реакции (3) и (4)) радикал полимера P<sup>\*</sup> в растворе или в условиях набухания сополимера способен в присутствии мономера образовывать в дальнейшем привитой сополимер. При облучении перфторированного сополимера ГФПТЭ принципиально возможен разрыв связей С–С главной полимерной цепи с последующим образованием блок-сополимера, или отрыв трифторметильных групп с образованием ·CF<sub>3</sub>-радикала (реакция (2)). Гомолитический разрыв связей С–F при облучении маловероятен из-за высокой энергии разрыва связи С–F (435 кДж/моль) по сравнению с энергией разрыва связи С–С (262 кДж/моль) [12]. Реакция (2) является наиболее вероятной, поскольку при прочих равных условиях прививка МФАК на тетрафторэтилен (0,5 Мрад) несоизмеримо меньше, чем на ГФПТЭ. Кроме того, при облучении ГФПТЭ разрушающее напряжение увеличивается, а не уменьшается, что должно иметь место в случае интенсивного разрыва связей С–С главной фторполимерной цепи.

#### 2. Инициирование

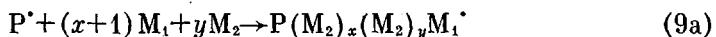
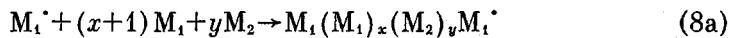


По реакциям (6) и (7) образуется гомополимер, а по реакции (5) — привитой сополимер.

### 3. Рост цепи



В случае совместной привитой сополимеризации МФАК с ТФС реакции (8) и (9) представляют собой реакции со copолимеризации МФАК с ТФС в соответствии с константами их относительной активности ( $r_1=1,8\pm 0,3$ ;  $r_2=0,2\pm 0,1$ ), количество звеньев ТФС в составе такого сополимера не более 35 мол. %.



При эквимольной смеси МФАК с ТФС  $x:y=3:1$ , где  $M_1$  — МФАК,  $M_2$  — ТФС.

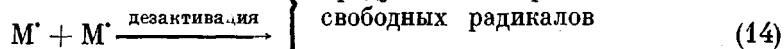
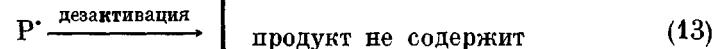
4. Передача и рост цепи. На перфторированную цепь ГФПТЭ передача цепи от растущих макрорадикалов, образующихся по реакциям (8) и (9) либо (8a) и (9a), не происходит, так как в случае инициирования в присутствии перекиси бензоила и ГФПТЭ эти радикалы превращаются в гомополимер, а образование привитых сополимеров не наблюдается



где радикал  $R^{\cdot}$  — может быть  $M^{\cdot}$  или  $P^{\cdot}$ ,  $\Pi$  — гомополимер (сополимер) МФАК, либо боковое ответвление привитого сополимера. Вероятность реакции (10) мала в начале процесса и увеличивается при достижении больших конверсий



### 5. Обрыв цепи



Полученный порядок по мощности дозы (0,8) указывает на преимущественное протекание реакций (12) и (13) и на принципиальную вероятность осуществления реакций (14) и (15). Выражение брутто-скорости радиационной прививки по схеме (2) — (15) может быть представлено уравнением (1). Окончательно образующийся привитой сополимер представляет собой пространственно-спиральный привитой сополимер, в котором в качестве спивающего агента выступают цепи полимера, получаемые за счет многократной передачи цепи.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласти. Л.: Химия, 1978, с. 96.
2. Уолл Л. Фторополимеры. М.: Мир, 1975, с. 291.
3. Ходжемирова Л. К., Никитина Т. С., Дастан А. Г., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 6, с. 1304.
4. Махлис Ф. А. Радиационная химия эластомеров. М.: Атомиздат, 1976, с. 51.
5. Тевлина А. С., Фрейдлин Ю. Г., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1428.
6. Odian G., Rabie A. Radiat. Phys. Chem., 1977, v. 9, № 4—6, p. 495.
7. Власов А. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1965.
8. Smets G. Pure and Appl. Chem., 1962, v. 4, № 1, p. 287.
9. Иванов В. С. Радиационная полимеризация. Л.: Химия, 1967.
10. Chapiro A. Radiat. Phys. Chem., 1977, v. 9, № 1, p. 55.

11. Rabie A., Odian G. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1977, v. 15, № 2, p. 469.  
12. Никольский Б. П. Справочник химика. Т. 1. Л.: Химия, 1968, с. 902.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
26.XI.1984

ON MECHANISM OF RADIATION-INDUCED GRAFTING  
OF METHYL- $\alpha$ -FLUOROACRYLATE  
AND  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -TRIFLUOROSTYRENE TO PERFLUORINATED  
COPOLYMER

*Ivankin A. N., Tevlina A. S., Zagorets P. A.*

S u m m a r y

The kinetics of radiation-induced graft copolymerization of methyl- $\alpha$ -fluoroacrylate and  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -trifluorostyrene to perfluorinated copolymer of hexafluoropropylene with tetrafluoroethylene has been studied. The orders of the grafting reaction towards the monomer and power of the irradiation dose as well as the values of rate constants of radiation-induced grafting at various temperatures were determined, the effective activation energy of grafting was calculated. The kinetic scheme of elementary acts of radiation-induced graft copolymerization is discussed.