

УДК 541(64+515):547.321

**ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ТРЕТИЧНЫХ ПЕРЕКИСНЫХ
РАДИКАЛОВ В СОПОЛИМЕРЕ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА
С ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНОМ**

Гапонова И. С., Парицкий Г. Б., Топтыгин Д. Я.

Методом ЭПР исследована термическая устойчивость третичных перекисных макрорадикалов в сополимере тетрафторэтилена с гексафторпропиленом при 25–55°. Обнаружен распад этих радикалов с разрывом связи С–О. Измерена эффективная константа равновесия реакции

$$R_{\text{трет}}O_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R_{\text{трет}} + O_2, \text{ равная } K_{\text{эфф}} = \frac{k_1}{k_2 k_p} = 2,4 \cdot 10^{13} e^{-74500/RT} \text{ мм}$$

рт. ст. O_2 , где k_p – константа растворимости O_2 в полимере. При комнатной температуре оценены константы скорости прямой и обратной реакции.

Анализ кинетических закономерностей газофазного окисления углеводородов при высокой ($T \geq 250^\circ$) температуре привел Бенсона [1] к заключению, что в этих условиях становится существенным распад перекисных радикалов на алкильные радикалы и O_2 . Проведя термохимические расчеты стандартных теплот диссоциации связей $R-O_2^{\cdot}$, он получил, что их значения равны для алкильного, аллильного и бензильного перекисных радикалов 117 ± 8 , 63 и 54 кДж/моль соответственно. Предэкспоненциальный множитель константы скорости распада алкилперекисных радикалов составляет $10^{14,5} \text{ с}^{-1}$ [2]. В насыщенных углеводородах экспериментально обнаружить такой процесс трудно из-за конкурирующей с распадом RO_2^{\cdot} реакции замещения $RO_2^{\cdot} + RH \rightarrow ROOH + R^{\cdot}$.

В работе [3] методом ЭПР наблюдали термический распад трифенилметилперекисных радикалов, стабилизованных в матрицах Ph_3CCOOH , Ph_3CCl и Ph_3CBr при 25–90°. Для этой системы, в которой отсутствует реакция замещения, авторам удалось установить, что распад радикала $Ph_3CO_2^{\cdot}$ с отщеплением O_2 происходит с энергией активации 42,7 кДж/моль. Низкую величину энергии связи $R-O_2^{\cdot}$ авторы объясняют стабилизацией образующегося Ph_3C^{\cdot} радикала за счет делокализации плотности неспаренного электрона по бензольным кольцам.

Реакцию распада концевых и срединных перекисных макрорадикалов в ПТФЭ при 25–250° исследовали методом ЭПР в работах [4–6]. Для срединных радикалов RO_2^{\cdot} было получено значение константы скорости распада, равное $10^7 e^{-83700/RT} \text{ с}^{-1}$ [4]. Для концевых RO_2^{\cdot} количественных данных получено не было, но отмечено [5, 6], что их распад протекает при более высокой температуре. Масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов, образующихся при нагревании до 200° образцов ПТФЭ, содержащих перекисные радикалы, показал отсутствие молекулярного кислорода [7, 8], что вызвало сомнения в существовании распада перекисных радикалов по связи С–О с выделением O_2 . Следует отметить, однако, что при 200° в ПТФЭ происходит гибель перекисных радикалов, которой, по-видимому, предшествует их изомеризация, приводящая к разрыву основной цепи, образованию низкомолекулярных продуктов и частичному превращению срединных радикалов RO_2^{\cdot} в концевые алкильные. На фоне этих реакций обнаружить O_2 , выделяющийся при распаде перекисных радикалов по связи С–О, по-видимому, невозможно, поскольку он может взаимодействовать с образующимися алкильными ра-

дикалами, давая концевые RO_2^\cdot , превращение которых, в свою очередь, приводит к образованию фторсодержащих низкомолекулярных продуктов и перемещению свободной валентности в полимере, необходимой для гибели радикалов.

В настоящей работе были исследованы превращения перекисных радикалов в сополимере ТФЭ с гексафторпропиленом (ГФП). В этом полимере кроме срединных вторичных и концевых перекисных радикалов RO_2^\cdot

образуются третичные перекисные радикалы $\sim\text{CF}_2-\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2\sim$, для которых в исследованной области температур (25–55°) распад радикалов RO_2^\cdot по связи С–О – единственный путь превращения перекисных радикалов. Поэтому оказалось возможным определить константу равновесия процесса $\text{RO}_2^\cdot \rightarrow \text{R}^\cdot + \text{O}_2$.

В работе использовали порошкообразный сополимер ТФЭ с ГФП с содержанием последнего 16 мол.% и удельной поверхностью 11 м²/г. Образцы облучали при комнатной температуре в присутствии воздуха на γ -источнике ^{60}Co дозой 10^5 Дж/кг. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре типа РА-100 при 25–55° и давлении O_2 в образцах 0,01–12 мм рт. ст. В результате радиолиза в сополимере образуется смесь различных перекисных радикалов: вторичные и третичные срединные, а также концевые RO_2^\cdot . Была исследована термостабильность третичных RO_2^\cdot .

Для получения образцов, содержащих только третичные перекисные радикалы, поступали следующим образом. В ампулы с сополимером, γ -облученным при комнатной температуре в вакууме, впускали окись азота ($p_{\text{NO}} \sim 400$ –500 мм рт. ст.). Это приводило к гибели радикалов и образованию различных нитрозосоединений. Далее эти образцы прогревали при 70° постоянно откачивая газовые продукты. При этой температуре первичные и вторичные нитрозосоединения стабильны, а третичные распадаются с образованием радикала $\sim\text{CF}_2-\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2\sim$. Последующее окисление этих радикалов кислородом приводило к образованию третичных радикалов RO_2^\cdot , термостабильность которых исследовали в данной работе. Оказалось, что экспериментально проще проводить исследование на образцах, содержащих смесь различных перекисных радикалов.

Как будет описано дальше, в исследованном диапазоне температур нестабильны только третичные перекисные радикалы, которые при удалении кислорода превращаются в соответствующие алкильные радикалы $\sim\text{CF}_2-\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2\sim$. Концентрацию последних определяли по высокополевым компонентам их спектра ЭПР, на которые не накладывается сигнал от перекисных радикалов, так как спектр ЭПР последнихмещен в низкие поля по отношению к спектрам алкильных радикалов. Кроме того, этот способ не требовал прогревания образцов до 70°, которое могло привести к изменению свойств полимера. Оба способа обработки образцов давали практически совпадающие результаты, поэтому основные количественные данные были получены вторым методом.

При изучении окисления срединных вторичных радикалов сополимер, γ -облученный на воздухе и содержащий смесь RO_2^\cdot , откачивали и прогревали 40 мин при 120°. После этого в образце оставались только радикалы $\sim\text{CF}_2-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{CF}_2\sim$, изменение концентрации которых в ходе окисления определяли по крайним компонентам их спектров ЭПР.

Было установлено, что третичные перекисные радикалы нестабильны в вакууме уже при комнатной температуре. «Скачивание» воздуха из образцов сополимера, содержащих только третичные радикалы RO_2^\cdot , приводило к полному исчезновению спектра перекисного радикала и появлению многокомпонентного сигнала ЭПР, принадлежащего, как было показано в работе [9], радикалу $\sim\text{CF}_2-\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2\sim$ (рис. 1). Впуск воздуха в образцы вновь приводил к образованию третичных перекисных радикалов. Такую процедуру можно было повторять многократно, причем концентрация радикалов при этих переходах не менялась. Полная обратимость процесса однозначно свидетельствует о наличии равновесия

$\text{RO}_2^\cdot \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{R}^\cdot + \text{O}_2$, поскольку только распад третичных радикалов RO_2^\cdot по связи С–О может привести к появлению третичного алкильного радикала. Превращение $\text{R}_{\text{трет}}\text{O}_2^\cdot$ в алкильный происходит очень быстро и лимитируется скоростью удаления кислорода из образца.

Равновесный процесс $\text{R}_{\text{трет}}\text{O}_2^\cdot \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{R}_{\text{трет}}^\cdot + \text{O}_2$ в отсутствие гибели радикалов можно описать простым соотношением $[\text{R}^\cdot]_0 / [\text{R}^\cdot] = 1 + k_2 [\text{O}_2]_{\text{раст}} / k_1$, где $[\text{R}^\cdot]_0$ – концентрация алкильных радикалов в вакууме; $[\text{R}^\cdot]$ – кон-

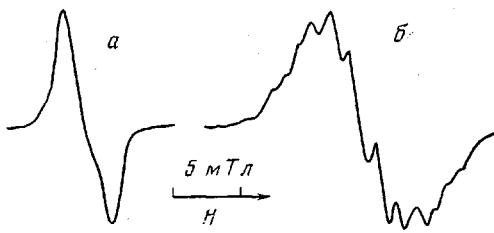


Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов $\sim\text{CF}_2-\text{C}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2\sim$ (а) и $\sim\text{CF}_2-\text{C}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2\sim$ (б) в γ -облученном сополимере ТФЭ с ГФП при комнатной температуре

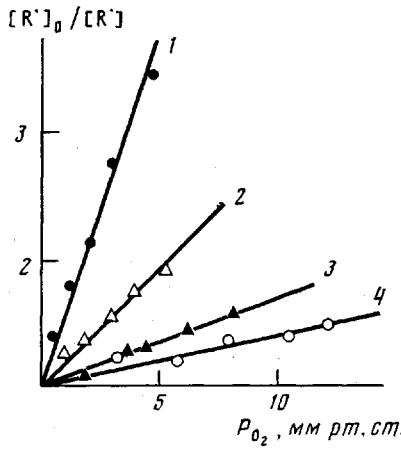


Рис. 2

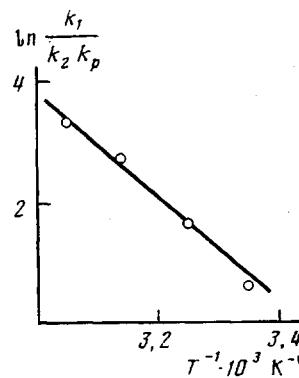


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость равновесной величины $[R']_0/[R']$ от давления O_2 для радикалов $\sim\text{CF}_2-\text{C}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2\sim$ при 25 (1), 35 (2), 45 (3) и 55° (4)

Рис. 3. Зависимость эффективной константы равновесия в координатах уравнения Аррениуса

центрация этих радикалов при определенной концентрации растворенного кислорода $[\text{O}_2]_{\text{раств}}$, причем соотношение $[\text{O}_2]_{\text{раств}}=k_p p_{\text{O}_2}$ выполнялось в исследованном диапазоне давления O_2 . Экспериментальная зависимость величины $[R']_0/[R']$ от давления кислорода при 25–55° представлена на рис. 2. По углу наклона этих прямых были определены эффективные константы равновесия $K_{\text{эф}}=\frac{k_1}{k_2 k_p}$. Обработка полученных данных в координатах уравнения Аррениуса (рис. 3) дает $K_{\text{эф}}=2,4 \cdot 10^{13} e^{-74,500/RT}$ мм рт.ст.

О₂. Эту величину можно сопоставить с эффективной константой равновесия реакции $\text{RO}_2 \rightleftharpoons \text{R}^+ + \text{O}_2$ срединных перекисных радикалов в ПТФЭ, для которых было получено значение $2 \cdot 10^{10} e^{-83,700/RT}$ мм рт. ст. О₂ [4]. Экстраполяция этих данных к 25° показывает, что константа равновесия для третичных радикалов в сополимере на 4–5 порядков больше, чем для срединных радикалов в ПТФЭ.

Для определения истинной константы равновесия $K=k_1/k_2$ мы использовали значение проницаемости и коэффициента диффузии О₂ в сополимере ТФЭ с ГФП, полученные в работе [10]. По этим данным константа растворимости кислорода $k_p=3,8 \cdot 10^{-7} e^{8790/RT}$ моль/л·мм рт. ст. Подставив эту величину в $K_{\text{эф}}$, получим $K=k_1/k_2=9 \cdot 10^6 e^{-65,700/RT}$ моль/л. Из-за худшей воспроизводимости данных нам не удалось количественно исследовать в сополимере аналогичное равновесие для срединных вторичных радикалов, однако качественно было показано, что распад радикалов

$\sim\text{CF}_2-\text{CF}-\text{CF}_2\sim$ становился заметным при температуре выше 70°, а при

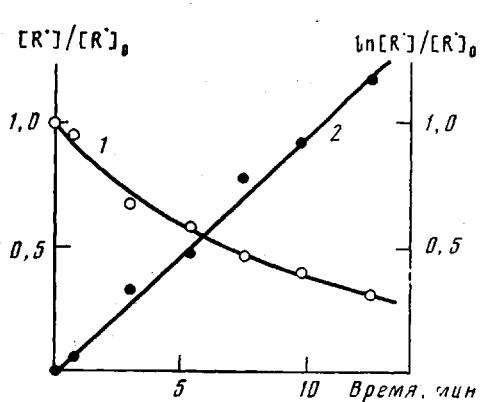


Рис. 4

Рис. 4. Кинетическая кривая окисления радикалов $\sim\text{CF}_2-\cdot\text{CF}-\text{CF}_2\sim$ при 25° и $P_{\text{O}_2} = 0,02$ мм рт. ст. (1) и ее полулогарифмическая анаморфоза (2)

Рис. 5. Зависимость эффективной константы скорости окисления радикалов $\sim\text{CF}_2-\cdot\text{CF}-\text{CF}_2\sim$ от давления O_2 при 25°

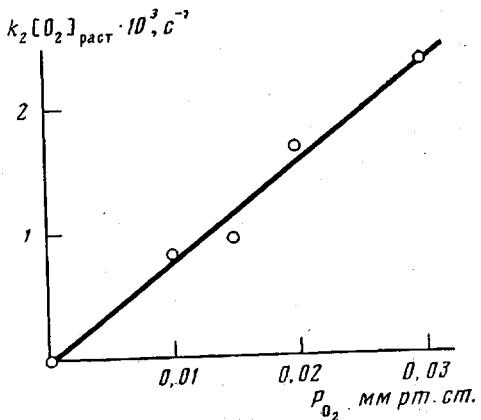


Рис. 5

120° в вакууме они полностью распадались за 40 мин. Эти данные свидетельствуют о том, что действительно распад третичных радикалов RO_2^\cdot происходит гораздо легче, чем вторичных.

Определить константу скорости распада перекисного третичного радикала можно было бы по кинетике подхода системы к равновесию, однако, равновесное состояние в реакции $\text{RO}_2^\cdot \rightleftharpoons \text{R}^\cdot + \text{O}_2$ для третичных радикалов даже при комнатной температуре достигалось настолько быстро, что определить k_1 оказалось невозможным. Проведение экспериментов при более низкой температуре не дало результатов, поскольку в таких условиях было трудно измерить интенсивность сигнала фторалкильного радикала из-за его уширения. Если бы нам удалось определить скорость окисления третичных фторалкильных радикалов при низких давлениях O_2 , то величину k_1 можно было бы рассчитать, исходя из определенной константы равновесия K . Однако, из-за сильного смещения равновесия в сторону образования фторалкильного радикала, зафиксировать изменение концентрации R^\cdot в этих условиях также не удалось, мы смогли произвести всего лишь оценку константы скорости распада перекисного третичного радикала.

Полученные к настоящему времени экспериментальные данные по окислению радикалов в твердых полимерах показывают, что скорость окисления не зависит от строения радикалов, а определяется скоростью перемещения растворенного в полимере кислорода [11]; сама же реакция окисления в «клетке» происходит очень быстро. Поэтому мы предположили, что скорости окисления третичных и вторичных срединных радикалов примерно одинаковы, и измерили скорость окисления радикалов $\sim\text{CF}_2-\cdot\text{CF}-\text{CF}_2\sim$ в сополимере при комнатной температуре, когда реакцией распада вторичных перекисных радикалов можно пренебречь. Процесс окисления срединных радикалов при постоянном давлении O_2 описывается уравнением первого порядка относительно их концентрации (рис. 4), а эффективная константа скорости окисления пропорциональна давлению O_2 в газовой фазе (рис. 5).

По этим данным определили величину произведения $k_2 k_p$, равную при 25° $0,11 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}$ Так как величина k_p при 25° , согласно [10], равна $1,34 \cdot 10^{-5}$ моль/л·мм рт. ст., получаем $k_2 \sim 10^4$ л/моль·с. Используя ее, можно показать, что если поверхность исходных порошков составляет $11 \text{ м}^2/\text{г}$, окисление макрорадикалов должно происходить в кинетическом режиме [12]. Этот режим характеризуется тем, что процесс окисления радикалов осуществляется при равновесной концентрации растворенного кислорода, при этом лимитирующей стадией может быть, как отмечалось выше, микродиффузия O_2 к месту стабилизации радикалов. Расчет микро-

диффузионной константы скорости окисления k_2 по коэффициенту диффузии кислорода в сополимере, измеренному в работе [10], дает верхнюю границу этой величины $\sim 10^7$ л/моль. Не исключено, что более низкая, по сравнению с микродиффузионной, величина k_2 , определенная в данной работе, обусловлена переходом реакции из кинетического режима в мембранный из-за возможного частичного спекания порошка при его прогревании до 120°. Поэтому определенное значение константы скорости окисления k_2 является ее нижней границей. Подставляя величину $k_2 k_p$ в эффективную константу равновесия, получаем нижнюю границу константы k_1 при комнатной температуре 0,2 с⁻¹.

Таким образом, процесс распада третичных перекисных радикалов с разрывом связи С—О очень эффективен. Определяемая константа скорости распада на несколько порядков выше аналогичной константы для срединных перекисных радикалов в ПТФЭ и трифенилметилперекисных радикалов в твердой фазе [3], хотя в последнем случае лимитирующей стадией, по-видимому, был выход кислорода из образца в газовую fazу, а не распад перекисных радикалов, как считали авторы. С другой стороны, полученная нами константа k_1 сравнима с константой скорости распада кумилперекисного радикала в жидкой фазе при 30°, равной 2 с⁻¹ [13].

Итак, из работы следует, что при исследовании радикальных процессов, происходящих в присутствии кислорода, по крайней мере во фторированных полимерах необходимо учитывать возможность распада перекисных радикалов по связи С—О. Вопрос о причинах различной устойчивости первичных, вторичных и третичных перекисных макрорадикалов во фторированных полимерах требует проведения квантово-механических расчетов электронного строения этих радикалов и влияния на их устойчивость различных заместителей. Можно предположить, что замена электроноакцепторного атома фтора CF₃ группой приводит к уменьшению полярности связи С—О и облегчению ее гомолитического разрыва.

ЛИТЕРАТУРА

1. Benson S. W. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, № 5, p. 972.
2. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Наука, 1971, с. 219.
3. Janzen E. G., Johnston F. J., Ayers C. L. J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, № 5.
4. Цветков Ю. Д., Лебедев Я. С., Воеводский В. В. Высокомол. соед., 1959, т. 1, № 11, с. 1634.
5. Matsugashita T., Shinohara K. J. Chem. Phys., 1960, v. 32, № 3, p. 954.
6. Matsugashita T., Shinohara K. J. Chem. Phys., 1961, v. 35, № 5, p. 1652.
7. Tagawa T., Amemiya H., Shinohara I., Hagiwara M., Kagiya T. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1975, v. 13, № 12, p. 2843.
8. Hagiwara M., Tagawa T., Amemiya H., Araki K., Shinohara I., Kagiya T. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, № 9, p. 2167.
9. Гапонова И. С., Парицкий Г. Б., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 2, с. 129.
10. Koros W. J., Wang J., Felder R. M. J. Appl. Polymer Sci., 1981, v. 26, № 8, p. 2805.
11. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982, с. 71, 86.
12. Лебедев Я. С. Кинетика и катализ, 1965, т. 6, № 3, с. 522.
13. Howard J. A., Bennett J. E., Brunton G. Canad. J. Chem., 1981, v. 59, № 15, p. 2253.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
15.XI.1984

THERMAL STABILITY OF TERTIARY PEROXIDE RADICALS IN COPOLYMER OF TETRAFLUOROETHYLENE WITH HEXAFLUOROPROPYLENE

Gaponova I. S., Pariiskii G. B., Toptygin D. Ya.

Summary

The thermal stability of tertiary peroxide macroradicals in the copolymer of tetrafluoroethylene with hexafluoropropylene at 25–55° has been studied by ESR method. The decay of these radicals accompanied by the rupture of C—O bond was observed. The effective equilibrium constant of the $R_{\text{tert}} \text{O}_2 \cdot \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R_{\text{tert}} + \text{O}_2$ reaction was measured being equal to $K_{\text{ef}} = k_1 / (k_2 \cdot k_s) = 2.4 \cdot 10^{13} \exp(-74500/RT)$ mm Hg of O₂, where k_s is a constant of solubility of O₂ in the polymer. For room temperature the rate constants of the forward and reverse reactions were evaluated.