

УДК 541(127+64):546.21:547.321

**КИНЕТИКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЖИДКОФАЗНОЙ
ИНИЦИРОВАННОЙ СВЕТОМ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА И КИСЛОРОДА**

Баранова Н. М., Полуэктов В. А., Верескунов В. Г.

Изучена зависимость скорости образования продуктов сополимеризации гексафторпропилена и кислорода от давления кислорода, скорости инициирования начальных центров реакции и температуры. В интервале 228–268 К скорость реакции линейно зависит от интенсивности поглощенного света, выше 268 К пропорциональна корню квадратному из интенсивности поглощенного света. Определены эффективные энергии активации образования перфторполиэфирополициски и окиси гексафторпропилена, имеющие в указанных температурных интервалах различные значения. Предложен механизм реакции сополимеризации.

При окислении галогенолефинов, атомы галогенов в которых располагаются непосредственно у двойной связи, наряду с низкомолекулярными продуктами реакции, такими, как дигалогенкарбонилы, галогенангидриды галогензамещенных кислот, окиси галогенолефинов, образуются олигомерные или полимерные вещества – сополимеры олефина с кислородом. Сополимеризация с кислородом характерна для органических соединений с сопряженными двойными связями; именно такими соединениями являются галогенолефины, атомы галогенов которых располагаются непосредственно у двойной связи. При низкотемпературном окислении галогенолефинов, например перфторолефинов, имеет место специфическая сополимеризация, когда не сохраняется ММ вступающих в реакцию мономеров в звеньях образуемого полимера (олигомера).

При низкотемпературном окислении галогензамещенных олефинов макрокинетические закономерности в значительной степени сходны с закономерностями окисления органических соединений до гидроперекисей, когда вырожденное разветвление цепей отсутствует. При малых концентрациях кислорода скорость реакции прямо пропорциональна концентрации кислорода и не зависит от концентрации галогенолефина, а при больших концентрациях кислорода скорость реакции не зависит от концентрации кислорода и прямо пропорциональна концентрации галогенолефина. Последняя зависимость иногда нарушается. Между этими двумя областями существует промежуточная область не всегда четко проявляющаяся, когда скорость реакции одновременно зависит как от концентрации кислорода, так и от концентрации галогенолефина.

При окислении галогенолефинов, не содержащих добавок посторонних веществ, как правило, наблюдается квадратичный обрыв цепей, однако при низких температурах встречается линейный обрыв цепей, например при низкотемпературном окислении гексафторпропилена (ГФП). Повышение температуры окисления приводит к появлению вырожденного разветвления цепей, как, например, при окислении трихлорэтилена, ГФП и других галогенолефинов. Вырожденное разветвление цепей обусловлено ускорением реакции за счет термического распада олигомерного продукта по перекисной связи.

Анализ литературных данных приводит к следующей общей закономерности при окислении галогенолефинов: понижение температуры реакции, достигаемое ускорением зарождения начальных центров реакции (НЦР), приводит к увеличению доли олигомерных продуктов при одновременном уменьшении доли низкомолекулярных продуктов реакции, а увеличение температуры (иногда приходится повышать давление реагентов) приводит к уменьшению выхода олигомерных соединений при одновременном увеличении выхода низкомолекулярных продуктов реакции [1]. При окислении перфторолефинов полимерным веществом является перфторполиэфирополициски, в которой наряду с перекисными связями $-C-O-O-C-$ имеются простые эфирные связи $-C-O-C-$, причем преобладают последние.

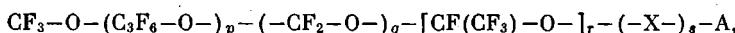
Например, основными продуктами жидкофазного окисления тетрафторэтилена ниже 273 К в инертном растворителе, насыщенном кислородом, являются карбонилдифторид, окись тетрафторэтилена и полимер, содержащий эфирные и перекисные звенья с $M=10^4-10^5$ [2]. При 233 К на образование этого полимера расходуется бо-

лее 40% вступившего в реакцию тетрафторэтилена. Примерная структура полимера

$$(-C_2F_4-O-)_a - (-CF_2-O-)_b - (-CF_2CF_2-O-O-)_c - (-CF_2-O-O-)_d$$

Отношение звеньев $-CF_2-O-$ к $-CF_2CF_2O-$ и содержание перекисных групп может изменяться в широких пределах в зависимости от условий реакции. В интервале температур 273–243 К основным продуктом реакции является окись тетрафторэтилена и довольно значительное количество карбонилдифторида. При температурах выше 343 К основным продуктом является карбонилдифторид.

При жидкотвердом фотоокислении ГФП в интервале 213–243 К образуется небольшое количество низкомолекулярных веществ – карбонилдифторид, фторангидрид трифтормасличной кислоты и окись гексафторпропилена; более 95% олефина превращается в вязкую смесь олигомеров типа



где сумма $(p+q+r)$ имеет интервал значений 1–50. Символ X означает перекисную группировку C_3F_6-O-O- , CF_2-O-O- или $CF(CF_3)-O-O-$. А – является концевой группой $-COF$, $-CF_2-COF$, $-CF(CF_3)-COF$, $-CF_2-O-COF$. Если окисление проводить при температурах ниже 258 К, то звенья CF_2-O- и $CF(CF_3)-O-$ образуются мало; примерно на 20 гексафторпропиленоксидных звеньев приходится одно метоксильное звено. При достаточно больших временах реакции средняя ММ ~4000. Количество перекисных групп в молекуле олигомера зависит от температуры и скорости инициирования НЦР. При сравнительно больших скоростях инициирования НЦР на 20 эфирных звеньев приходится ~1 перекисное звено, а при малых скоростях инициирования НЦР на 20 эфирных звеньев приходится 3–4 перекисных звена.

В настоящей работе нами исследовано низкотемпературное жидкотвердое фотоокисление ГФП. Реакцию проводили в статических условиях в реакторе из стали 1Х18Н10Т объемом 300 см³ цилиндрической формы с навинчивающейся сверху головкой, в которую вставляли кварцевое стекло диаметром 6 и толщиной 1 см для ввода пучка УФ-света от ртутно-кварцевой лампы ДРТ-400. Реактор охлаждали испаренным азотом – температуру поддерживали с точностью ±1°. Реагенты – жидкий ГФП и газообразный кислород перемешивали магнитной мешалкой. Анализ низкомолекулярных продуктов реакции проводили хроматографически на приборе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности. Количество образовавшейся перфторполиэфирополиперекиси (ПФПП) определяли взвешиванием после испарения исходных и летучих продуктов реакции. Молекулярную массу ПФПП определяли методом газожидкостной осмометрии на приборе фирмы «Кнауэр». Содержание активного кислорода в ПФПП определяли иодометрически.

На рис. 1 приведены типичные кинетические кривые расходования исходного ГФП и образования продуктов реакции. Окисление проводили при 248 К, давлении кислорода $4,04 \cdot 10^5$ Н/м² и скорости инициирования НЦР $7,0 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с. Из рисунка следует, что продукты реакции образуются независимо друг от друга. Окисление сопровождается небольшим периодом индукции, связанным с тем, что инициирование НЦР происходит в начале реакции за счет фотолиза ГФП, плохо поглощающего свет, а по мере накопления продуктов реакции (ПФПП) инициирование начинается за счет фотолиза продуктов реакции, намного лучше поглощающих свет. Коэффициент поглощения света жидким ГФП при комнатной температуре составляет на длине волны 240 нм 0,017 л/моль·см. Коэффициент поглощения света ПФПП на длине волны 250 нм составляет 2,0 л/моль·см. Были проведены измерения квантового выхода НЦР. Оказалось, что он составляет величину 0,1.

Зависимость скорости образования продуктов окисления от давления кислорода при 258 К и скорости инициирования НЦР $7,0 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с представлена на рис. 2. Эта зависимость напоминает классическую зависимость скорости окисления углеводородов от концентрации кислорода [3], за исключением небольшого вогнутого участка, хорошо заметного для карбонилдифторида и окиси ГФП при повороте кривых. Наличие вогнутого участка на кривой обусловлено не усложнением радикально-цепного механизма реакции, а изменением скорости инициирования НЦР по мере изменения состава смеси исходных реагентов [4]. Олефины с кислородом могут образовать донорно-акцепторные комплексы, влияющие на скорость инициирования НЦР [5].

Была изучена зависимость скорости окисления ГФП от температуры в интервале 228–298 К при давлении кислорода $7,07 \cdot 10^5$ Н/м² и скорости инициирования НЦР $7,0 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с (рис. 3). Из рис. 3 следует, что прямые имеют излом ~268 К. Аналогичные изломы имеются для скорости

C, моль/л

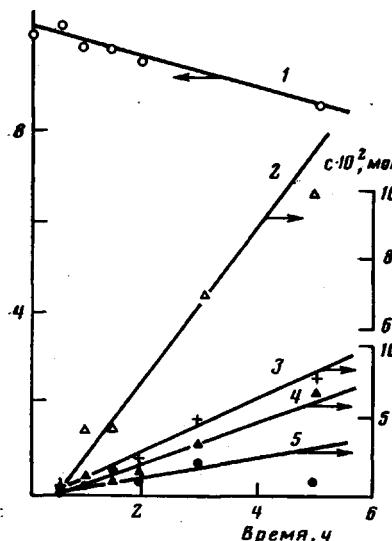


Рис. 1

ω · 10⁶, моль/л·с

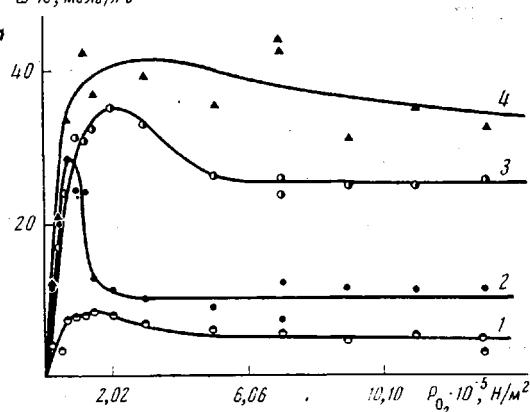


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые убыли ГФП и образования продуктов окисления: 1 – ГФП, 2 – ПФПП, 3 – трифторацетилфторид, 4 – карбонилдифторид, 5 – окись ГФП

Рис. 2. Зависимость скорости образования продуктов окисления ГФП от давления кислорода: 1 – ПФПП, 2 – окись ГФП, 3 – карбонилдифторид, 4 – трифторацетилфторид

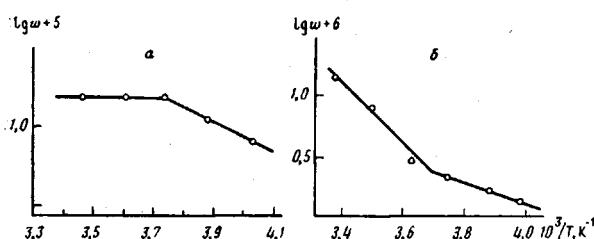


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость логарифма скорости образования ПФПП (а) и окиси ГФП (б) от обратной температуры

Рис. 4. Зависимость логарифма скорости убыли ГФП от логарифма интенсивности поглощенного света при 288 (1) и 258 К (2)

образования трифторацетилфторида и карбонилдифторида. Эффективная энергия активации образования ПФПП в интервале 228–268 К составляет 18,4 кДж/моль, а выше 268 К около нуля или меньше. Эффективная энергия активации образования окиси в интервале 228–268 К составляет 13,0 кДж/моль, а выше 268 К составляет 52,8 кДж/моль. Из этих данных следует, что ниже 263 К увеличение температуры приводит к ускорению, а выше 263 К к замедлению образования ПФПП. Для окиси ГФП выше 263 К увеличение температуры ведет к существенному ускорению ее образования. Из приведенных данных следует, что условно окисление ГФП ниже 263 К можно назвать низкотемпературным, а выше 263 К высокотемпературным.

Зависимость скорости убыли ГФП от интенсивности поглощенного света (I , квант/см³·с), или иначе скорости инициирования НЦР при давлении кислорода $7,07 \cdot 10^5$ Н/м² и температурах 258 и 288 К в логарифмических координатах приведена на рис. 4. Из рисунка следует, что показатель степени n , в которой скорость инициирования входит в урав-

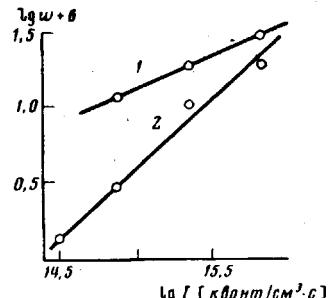
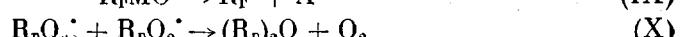
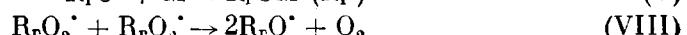
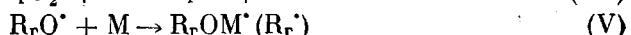


Рис. 4

нение для скорости реакции, для низкотемпературной области равен единице, а в высокотемпературной 0,5.

Механизм окисления галогенолефинов рассмотрен в работе [1]. Основной чертой механизма их окисления является образование олигомерного радикала в качестве промежуточной активной частицы путем со-полимеризации исходного олефина с кислородом и других реакций, ведущих к образованию перекисных и эфирных связей и алкиленовых звеньев с ММ, равной или меньшей исходного олефина. По природе концевой группы в реакции участвуют три типа олигомерных галоген-полиэфирполиперекисных (ГПП) радикалов: ГПП-алкильный, ГПП-аллоксильный и ГПП-перекисный. Наиболее прост механизм низкотемпературного окисления. Олигомер здесь прост по структуре и состоит практически из звеньев ($-C_3F_6O-$). Наиболее важны для нашего случая элементарные реакции



Здесь R_r — стабильная часть ГПП-радикала; $R_r \cdot$ — ГПП-алкильный радикал; $M = C_3F_6$; MO — окись; $A' = CF_3O$ или CF_3CO .

В нашем случае имеется три типа ГПП-радикалов с различными концевыми группами, поэтому должно иметь место шесть элементарных реакций обрыва цепей, приведенных на схеме. Для цепных реакций характерно, что в некотором интервале соотношений между концентрациями исходных реагентов при заданной температуре преобладает, как правило, один тип обрыва цепей. Каждому типу обрыва цепей соответствует свое уравнение для скорости реакции, справедливое для заданного интервала значений мольной доли одного из реагентов. Изображая концентрацию исходного реагента через мольную долю, можно пройти полный диапазон соотношений между концентрациями исходных реагентов, если изменять мольную долю реагента от нуля до единицы.

В простейшем случае при окислении насыщенных углеводородов и олефинов в реакциях продолжения цепей в отличие от нашего случая часто участвуют только два типа радикалов — перекисный и алкильный [3], и все характерные зависимости скорости реакции от концентраций исходных реагентов в диапазоне мольной доли 0—1 обусловлены тремя типами обрыва цепей: рекомбинацией перекисных радикалов, перекрестным обрывом цепей и рекомбинацией алкильных радикалов. В нашем случае можно для начала попытаться характерные зависимости скорости окисления ГФП от концентраций исходных реагентов объяснить этими же тремя типами обрыва цепей, которые на схеме, приведенной в работе [1], записаны под номерами X, XI и XII. Обрывы цепей на аллоксильных радикалах по реакциям XIII, XIV и XV [1] можно учитывать, если это будет необходимо, по мере накопления экспериментальных результатов. В нашем случае, как следует из рис. 2, интервал мольной доли одного из исходных реагентов, когда скорость реакции зависит только от концентрации исходного мономера ГФП и не зависит от концентрации кислорода, очень большой. Поэтому в этом интервале для начала такую зависимость можно объяснить, предполагая, что происходит только один тип обрыва цепей — путем рекомбинации перекисных радикалов. Обоснование участия той или иной элементарных реакций в процессе окисления галогенолефинов, записанных выше на схеме, приведено в работах [1, 6, 7].

При выводе уравнения для скорости реакции низкотемпературного окисления реакцию передачи цепи мы можем не рассматривать, так как количество образуемого олигомера пропорционально количеству вступив-

шего в реакцию ГФП, поскольку количеством образовавшихся низкомолекулярных продуктов реакции можно пренебречь. По этой причине реакции III и IX в низкотемпературной области не рассматривались. Обозначая скорость инициирования НЦР w_i , константу скорости соответствующей элементарной реакции k_i , уравнения изменения концентраций активных частиц можно записать

$$\begin{aligned}\frac{d[R_f^\cdot]}{dt} &= -k_1[O_2][R_f^\cdot] + k_2[M][R_fO_2^\cdot] + k_5[M][R_fO^\cdot] \\ \frac{d[R_fO_2^\cdot]}{dt} &= w_i + k_1[O_2][R_f^\cdot] - k_2[M][R_fO_2^\cdot] - 2k_8[R_fO_2^\cdot]^2 - 2k_{10}[R_fO_2^\cdot]^2 \\ \frac{d[R_fO^\cdot]}{dt} &= -k_5[M][R_fO^\cdot] + 2k_8[R_fO_2^\cdot]^2 \\ -\frac{d[M]}{dt} &= k_2[M][R_fO_2^\cdot] + k_5[M][R_fO^\cdot]\end{aligned}$$

Применяя принцип квазистационарных концентраций, имеем

$$w_i = 2k_{10}[R_fO_2^\cdot]^2 \quad (1)$$

Второй принцип, которым мы можем воспользоваться, — сумма скоростей образования и убыли каждого сорта активных частиц, участвующих в реакциях продолжения цепей, равна нулю [8, 9]

$$k_5[M][R_fO^\cdot] = 2k_8[R_fO_2^\cdot]^2 = k_1[O_2][R_f^\cdot] - k_2[M][R_fO_2^\cdot] \quad (2)$$

Используя выражения (1) и (2), находим

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_2[M] \sqrt{\frac{w_i}{2k_{10}}} + \frac{k_8}{k_{10}} w_i \quad (3)$$

Из этого выражения следует, что скорость реакции не зависит от концентрации кислорода, что соответствует рассматриваемому диапазону соотношений между концентрациями исходных реагентов и находится в согласии с экспериментальными данными. Поскольку перекисных связей в ПФП меньше, чем эфирных, то первый член меньше второго, отсюда становится понятным, что показатель степени, в которой входит скорость инициирования НЦР в уравнение для скорости окисления, больше 0,5 для низкотемпературной области, как это следует из нашего эксперимента. Уравнение (3) при небольшом первом члене указывает на слабую зависимость скорости реакции от концентрации ГФП. Уравнение (3) хорошо подтверждается данными, полученными в работе [2] для жидкофазного фотоокисления ГФП при 223 К, где показано, что скорость окисления при увеличении концентрации ГФП от 5 до 11 моль/л крайне слабо зависит от концентрации ГФП. Кроме того, в работе [2] было получено эмпирическое уравнение для скорости окисления ГФП, которое полностью совпадает с уравнением (3), полученным здесь. Таким образом, уравнение (3), полученное в предположении обрыва цепей на перекрестных радикалах, достаточно хорошо согласуется с кинетикой реакции в области температур 220–263 К для диапазона соотношений между концентрациями исходных реагентов, в котором скорость реакции не зависит от концентрации кислорода.

С повышением температуры заметную роль начинают играть реакции III и IX: увеличивается выход окиси, а также карбонилдифторида и трифорацетилдифторида. Учитывая эти реакции для скорости окисления, получаем уравнение

$$-\frac{d[M]}{dt} = [k_2[M] + k_3[M]] \sqrt{\frac{w_i}{2k_{10}}} + k_5[M] \frac{k_3[M] \sqrt{\frac{w_i}{2k_{10}}} + k_3 \frac{w_i}{k_{10}}}{[k_9 + k_5[M]]}$$

Заметим, что если $k_5[M] \gg k_9$, то

$$-\frac{d[M]}{dt} \approx (k_2[M] + 2k_3[M]) \sqrt{\frac{w_u}{2k_{10}}} + \frac{k_8}{k_{10}} w_u$$

Получаем двучленную формулу, аналогичную формуле для низких температур с тем отличием, что первый член будет больше второго и скорость реакции теперь будет пропорциональна $\sim w_u^{0.5}$, что подтверждается нашим экспериментом. Скорость реакции теперь почти линейно зависит от концентрации ГФП и не зависит от концентрации кислорода. В высокотемпературной области

$$\frac{d[M_0]}{dt} = k_3[M] \sqrt{\frac{w_u}{2k_{10}}}, \quad \frac{d[A']}{dt} = k_9 \frac{\frac{k_8}{k_{10}} w_u + k_3[M] \sqrt{\frac{w_u}{2k_{10}}}}{k_5[M] + k_9}$$

Из этого уравнения следует слабая зависимость скорости образования суммы COF_2 и CF_3CO от концентрации ГФП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полуэктов В. А., Черняевский А. И. // Нефтехимия. 1978. Т. 18. № 4. С. 558.
2. Sianesi D., Pasetti A., Fontanelli R., Bernardi G., Caporiccio G. // Chimica industria. 1973. V. 55. № 2. Р. 208.
3. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., 1965. С. 20.
4. Полуэктов В. А., Бегишев И. Р., Подзальгин А. Т., Бабкина Э. И., Морозов В. А., Шаповалов В. В. // Докл. АН ССР. 1976. Т. 228. № 2. С. 401.
5. Полуэктов В. А., Бегишев И. Р., Мезенцев А. И., Шаповалов В. В. // Докл. АН ССР. 1979. Т. 245. № 1. С. 148.
6. Шаповалов В. В., Полуэктов В. А., Рябинин Н. А. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 3. С. 603.
7. Шаповалов В. В., Полуэктов В. А., Рябинин Н. А. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 3. С. 540.
8. Полуэктов В. А. // Теорет. и эксперим. химия. 1979. Т. 15. № 3. С. 281.
9. Полуэктов В. А. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 8. С. 2163.

Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
10.I.1986

KINETICS OF LOW-TEMPERATURE LIQUID-PHASE LIGHT-INITIATED COPOLYMERIZATION OF HEXAFLUOROPROPYLENE AND OXYGEN

Baranova N. M., Poluektov V. A., Vereskunov V. G.

Summary

The dependence of the rate of formation of products of copolymerization of hexafluoropropylene and oxygen on the oxygen pressure, rate of initiation and temperature has been studied. In the 228-268 K range the rate of the reaction depends linearly on the intensity of absorbed light, while above 268 K is proportional to its square root. The effective energies of activation of formation of perfluoropolyester polyperoxide and hexafluoropropylene oxide are determined having the different values in the ranges mentioned above. The copolymerization mechanism is proposed.