

УДК 541 (515+64):547.321

© 1990 г. С. Р. Аллаяров, И. П. Ким, И. М. Баркалов,  
А. Н. Ильин

## РОЛЬ ДОЛГОЖИВУЩИХ В ЖИДКОСТИ РАДИКАЛОВ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФТОРОЛЕФИНОВ

На примере полимеризации тетрафторэтилена в среде разветвленных перфторолефинов (гексафторпропилен, его димер и тример) показано, что гексафторпропилен и его димер являются эффективными ловушками для растущих полимерных радикалов. При этом образуются малоактивные, не способные к взаимной рекомбинации долгоживущие радикалы, приводящие к обрыву цепи и затрудняющие гомо- и сополимеризацию гексафторпропилена. Тример гексафторпропиленена не способен присоединять какой-либо радикал, кроме атомарного фтора и поэтому является практически инертной средой в рассматривавшихся радикальных процессах.

Долгоживущие в жидкости фторуглеродные радикалы (ДР) играют важную роль в механизме и кинетике радикальных процессов синтеза и превращений фторорганических соединений и полимеров. Образование ДР обнаружено при радиолизе, фторировании, полимеризации фторолефинов и во фторорганическом синтезе [1, 2]. Аномально большие времена жизни таких радикализованных состояний обусловлены чрезвычайной затрудненностью процесса их взаимной рекомбинации. ДР могут подвергаться внутримолекулярной трансформации и вступать в различные реакции [3], что дает возможность целенаправленного использования их в различных химических процессах, например для инициирования радикальной полимеризации.

В настоящем сообщении рассматривается роль ДР при полимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) в среде разветвленных перфторолефинов — гексафторпропилен (ГФП), его димера (ДГФП) и тримера (ТГФП).

Газообразные продукты ТФЭ и ГФП подвергали очистке пропусканием через активированный уголь и 20%-ный раствор серной кислоты. Жидкости ДГФП и ТГФП очищали перегонкой. Для изготовления образцов смеси продуктов в стеклянных ампулах дегазировали до  $10^{-3}$  мм рт. ст. на вакуумной установке и запаивали. Фотополимеризацию проводили при 300 К в кварцевых ампулах с использованием света лампы ДРШ-1000. Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре РЭ-1306 при 300 К. Радиолиз проводили на  $\gamma$ -источнике  $^{60}\text{Co}$  при мощностях доз 10–100 кГр/ч. За кинетикой полимеризации следили с помощью калориметрической методики и гравиметрически.

Замена атома фтора в молекуле ТФЭ на трифторметильную группу (молекула ГФП) приводит к полному вырождению цепного механизма полимеризации. ГФП, как известно [4], не образует гомополимера, что сильно отличает его от других фторолефинов. Так же трудно он вступает в реакции сополимеризации, например, с ТФЭ: независимо от концентрации мономеров содержание ГФП в сополимере не превышает 20 мол. %. Для объяснения такого поведения было предложено немало различных схем. Одни связывают это с электростатическими свойствами трифторметильной группы, приводящими к понижению реакционной способности двойной связи молекулы ГФП в радикальных реакциях; другие — со стericеским экранированием боковыми группами двойной связи, препятствующим сближению молекул ГФП. Однако подобные рассуждения не могут описать всего комплекса проблем, возникающих в радикальных реак-

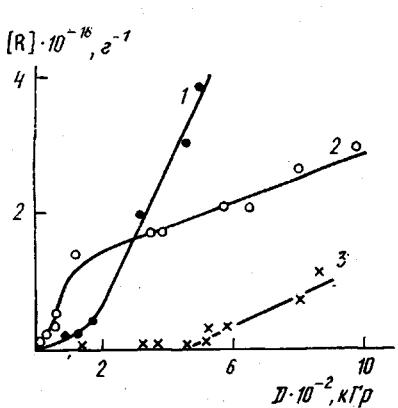


Рис. 1

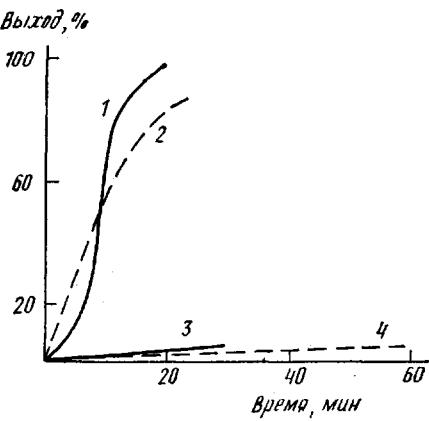


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика накопления ДР в ходе радиолиза ГФП при 77 (1), 300 (2) и 194 К (3)

Рис. 2. Скорость образования полимера в поле  $\gamma$ -излучения (300 К, 30 кГр/ч): 1 - чистый ТФЭ, 2 - ТФЭ (17 мол.%) в ТГФП, 3 - ТФЭ (17 мол.%) в ДГФП, 4 - ТФЭ (17 мол.%) в ГФП

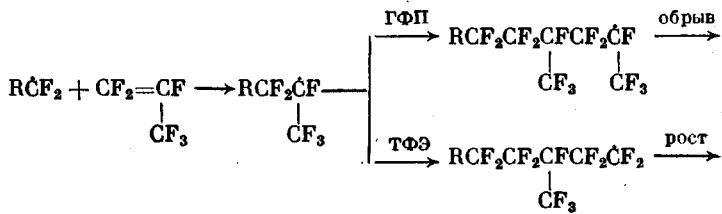
циях с участием этого мономера. На основании наших экспериментальных данных мы предложили другое объяснение, сущность которого состоит в образовании малоактивного радикала на стадии получения олигомера ГФП, неспособного к дальнейшему продолжению цепи.

Наиболее наглядно указанное явление прослеживается в случае радиолиза ГФП. Известно, что при этом образуются лишь его олигомеры — димер и тример [4]. Нами обнаружено образование ДР в ходе данного процесса, спектр ЭПР которых представляет собой дублет с расщеплением 6,5 мТл [5]. На рис. 1 представлена кинетика накопления таких радикалов в ходе радиолиза ГФП при различных температурах. Наблюдаемое в спектре ЭПР этих ДР расщепление характерно для взаимодействия неспаренного электрона с одним  $\alpha$ -атомом фтора, находящимся у вторичного атома углерода и соответствует радикалу роста полимерной цепи

$R_FCF_2CFCF_3$  (P-1)

Анализ спектров ЭПР показал, что радикальные центры, возникающие при радиолизе ГФП, совпадают со спектрами радиолизованных ДГФП и ТГФП [5], т. е. рост цепи ГФП прекращается на стадии димеризации и тримеризации за счет образования малоактивного растущего радикала ДР-1 с большим временем жизни, чем и объясняется неспособность ГФП к гомополимеризации по радикальному механизму.

При сополимеризации ГФП с ТФЭ скорость полимеризации резко падает, и цепной процесс, характерный для гомополимеризации ТФЭ, полностью подавляется (рис. 2, кривая 4), при этом существенно уменьшается выход полимера. Вырождение цепного процесса полимеризации ТФЭ в присутствии молекул ГФП можно представить следующим образом:



Видно, что с увеличением концентрации ГФП в смеси возрастает вероятность присоединения двух молекул ГФП к растущему радикалу с образованием малоактивного радикала типа ДР-1, приводящему к отрыву полимерной цепи.

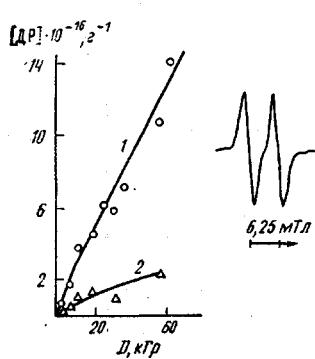


Рис. 3

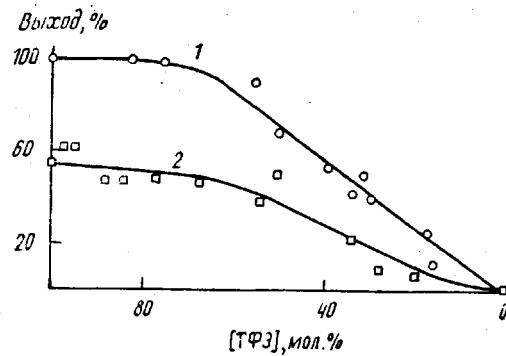


Рис. 4

Рис. 3. Спектр ЭПР радикалов, образующихся при радиолизе раствора ТФЭ в ДГФП и кинетика их накопления при 300 К: 1 - 30, 2 - 50 мол.% ТФЭ

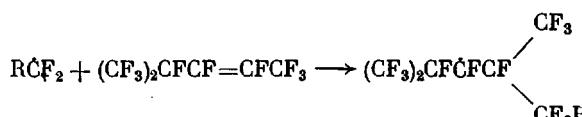
Рис. 4. Зависимость выхода полимера от концентрации ТФЭ в растворе: 1 - ТФЭ в ГФП, фотополимеризация в присутствии *изо*-C<sub>8</sub>F<sub>7</sub>I и *n*-C<sub>8</sub>F<sub>18</sub> ( $\lambda \geq 300$  нм, 300 К); 2 - ТФЭ с ДГФП, радиационная полимеризация при 300 К, доза 60 кГр

Таким образом, полагаем, что по крайней мере для сополимеризации ТФЭ с ГФП определяющей стадией является образование в процессе роста долгоживущих, не способных к взаимной рекомбинации и продолжению цепи димерного или тримерного радикала на конце цепи.

Для подтверждения такого предположения рассматривали процесс полимеризации ТФЭ в растворе жидкого ДГФП и ТГФП. Оказалось, что ДГФП, как и ГФП, является эффективной «ловушкой» для растущего радикала, но уже ТГФП является практически инертной средой для растущей цепи. Это хорошо видно на рис. 2, где представлена кинетика радиационной полимеризации ТФЭ в поле  $\gamma$ -излучения. Скорость полимеризации в растворе ТГФП соизмерима с таковой для гомополимеризации ТФЭ (рис. 2, кривые 1 и 2), в то время как в растворах ГФП и ДГФП она значительно ниже (рис. 2, кривые 3 и 4). Подобное влияние наблюдается и при фотополимеризации: за 20 мин освещения светом с 350 нм в растворе ТГФП образуется 30% полимера, а в растворе ГФП и ДГФП — не более 2%.

Различное поведение димера и тримера ГФП в radicalных реакциях связано, по-видимому, с разной реакционной способностью двойных связей в этих соединениях: в молекуле тримера они более экранированы объемными боковыми группами. По двойной связи ТГФП может присоединяться только атомарный фтор [2], в то время как к молекуле ГФП и ДГФП присоединяются и более объемные радикалы CF<sub>3</sub>, CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [6].

Таким образом, ДГФП, как и ГФП, эффективно присоединяет растущий полимерный радикал с образованием малоактивного ДР. На рис. 3 показана кинетика накопления таких радикалов в ходе полимеризации ТФЭ в растворе ДГФП. Спектр ЭПР таких радикалов представляет собой дублет с эффективным расщеплением 6,25 мТл. Образование ДР, приводящее к обрыву растущей цепи, можно представить следующим образом:



Следует отметить, что при наличии ТФЭ более 50 мол.% в растворе ГФП и димере ингибирующее действие растворителя сказывается в меньшей степени и почти не сказывается на выходе полимера (рис. 4). Концентрация ДР уменьшается с увеличением содержания ТФЭ от 30 до 50 моль.-% (рис. 3), а при 80% ДР практически не образуются. Возможно, это объясняется тем, что с повышением концентрации ТФЭ в растворе полимеризация переходит из кинетической области в диффузионную,

Зависимость параметров полимеризации ТФЭ в среде фторорганических соединений

Соединение	Выход полимера, %		[A] *, мол. %	
	после радиолиза дозой 9 кГр	после фотолиза при 300 К в течение 30 мин	при радиолизе	при фотолизе
CF <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub> (ТФЭ)	98	—	—	—
CF <sub>2</sub> =CFCF <sub>3</sub> (ГФП)	3	2	70	60
CF <sub>2</sub> =CFOCF <sub>3</sub>	—	1,5	20	—
CF <sub>3</sub> CF=CFCF(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (ДГФП)	4	2,5	65	—
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CFCF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> (изомер ДГФП)	80	25	—	—
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CCF(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	82	30	— **	— **
 C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>				
(тетрамер ГФП)				
CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CF <sub>3</sub>	100	50	— **	— **
CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CF <sub>3</sub>	100	50	— **	— **
C <sub>n</sub> F <sub>2n+2</sub> (n=10–15)	—	50	— **	— **

\* Мольная концентрация фторорганического соединения, необходимая для уменьшения выхода полимера в 2 раза.

\*\* При добавлении фторорганического соединения до 96 мол.% выход полимера не уменьшается.

т. е. возрастание вероятности образования длинных полимерных цепей сопровождается прогрессирующим ростом диффузионных затруднений при подходе молекул ГФП и димера к реакционному центру.

В таблице представлены данные по влиянию фторорганических соединений на полимеризацию ТФЭ, в частности, приведена мольная концентрация, необходимая для уменьшения выхода полимера в 2 раза под действием γ-излучения дозой 9 кГр или УФ-света с  $\lambda \geq 300$  нм. Как следует из таблицы, параметры полимеризации ТФЭ во многом зависят от природы фторорганического соединения. ГФП и его димер, а также перфторметилвиниловый эфир сильно подавляют процесс полимеризации ТФЭ, в то время как ТГФП и соединения, не содержащие двойных связей (*n*-C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>, *n*-C<sub>8</sub>F<sub>18</sub>) или имеющие разветвленную структуру (C<sub>n</sub>F<sub>2n+2</sub>, где *n*=10–15), практически не влияют на кинетику полимеризации. Изомер ДГФП в отличие от исследованного димера практически так же инертен, как и ТГФП. По-видимому, это объясняется тем, что двойная связь в молекуле изомера расположена у третичного атома углерода и более экранирована боковой группой.

Таким образом, в процессах радикальной полимеризации фторолефинов важную роль играет стадия образования ДР. Она увеличивает вероятность обрыва цепи, в результате чего подавляется цепной процесс и образуются низкомолекулярные продукты.

В заключение следует отметить, что возникающие в процессе полимеризации не способные к взаимной рекомбинации ДР отнюдь не являются устойчивой консервативной структурой. Они способны к фото- и термической трансформации, резко повышающей их активность. Например, ДР, образующийся в ТГФП, под действием УФ-света с длиной волны менее 300 нм или при нагревании выше 100° распадается с образованием реакционноспособного трифторметильного радикала [2].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аллаяров С. Р., Сумина И. В., Михайлов А. И., Баркалов И. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 12. С. 2693.
2. Scherer K. V., Ono T., Yamanouchi K., Fernandez R., Henderson P., Goldwhite H. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 3. P. 718.
3. Аллаяров С. Р., Сумина И. В., Баркалов И. М., Михайлов А. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 12. С. 2698.
4. Скобина А. И., Волкова Е. В. // Радиационная химия полимеров. М., 1966. С. 126.

5. *Аллаяров С. Р., Баркалов И. М., Лебедева М. Ю., Логинова Н. Н., Михайлов А. И.* //  
Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 2. С. 462.  
6. *Аллаяров С. Р., Гордон Д. А., Сумина И. В., Баркалов И. М., Михайлов А. И.* //  
Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 1. С. 184.

Отделение Института химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию:  
26.12.88.

S. R. Allayarov, I. P. Kim, I. M. Barkalov, A. N. Il'in

ROLE OF LONG-LIVED IN A LIQUID RADICALS  
IN POLYMERIZATION OF FLUOROOLEFINES

S u m m a r y

It has been shown for polymerization of tetrafluoroethylene in the branched perfluoroolefines medium (hexafluoropropylene, its dimer and trimer) that hexafluoroethylene and its dimer are effective traps for growing polymer radicals. As a result of their interaction with them inactive long-lived radicals incapable to mutual recombination, leading to chain termination and preventing homo- and copolymerization of hexafluoropropylene are formed. Hexafluoropropylene trimer is not capable to add any radical besides atomary fluorine and is the practically inert medium in radical processes under study.