

УДК 541.64:547.321

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, ИНИЦИИРОВАННАЯ ФТОРИРОВАННЫМ НЕФТЯНЫМ КОКСОМ

© 2008 г. Л. Б. Зорина, В. П. Мельников

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 05.10.2007 г.  
Принята в печать 26.02.2008 г.

Исследована полимеризация тетрафторэтилена, в которой в качестве инициирующей системы выступает неорганический полимерный фторуглеродный материал формулы  $\text{CF}_{0.95}$ , полученный высокотемпературным фторированием нефтяного кокса. Рассмотрены кинетические закономерности и зависимости скорости полимеризации и выхода полимера от давления мономера и температуры. Методом ЭПР установлен радикальный механизм процесса. Обсуждены особенности кинетики инициирования и полимеризации, приводящие к экспоненциальному нарастанию скорости на начальном нестационарном участке.

Способность фторуглеродных материалов, получаемых фторированием различных форм углерода (графита, кокса, сажи, углеродных волокон и т.д.) инициировать полимеризацию тетрафторэтилена (ТФЭ) и ряда других виниловых мономеров впервые описана в патенте [1]. Эта способность явила еще одним полезным свойством класса соединений, уже нашедших широкое применение в качестве активного компонента химических источников тока, уникальных антифрикционных материалов и в ряде других областей [2–4]. Данные о кинетике и механизме полимеризационных процессов, инициируемых фторуглеродными материалами, в литературе отсутствуют. Первые результаты по кинетике полимеризации ТФЭ были представлены в работе [5], где использован фторированный графит, синтезированный в начале 80-х годов XX века. Эта работа показала, что способность инициировать полимеризацию сохраняется у фторуглеродных материалов долгое время, но не дала ответа на вопрос о механизме полимеризации, хотя факт полимеризации ТФЭ из газовой фазы на твердой поверхности частиц фторированного углерода с большой вероятностью свидетельствует в пользу радикального механизма.

Изучению парамагнитных состояний во фторуглеродных материалах методом ЭПР посвящен

E-mail: melnikov@center.chph.ras.ru (Мельников Валерий Павлович).

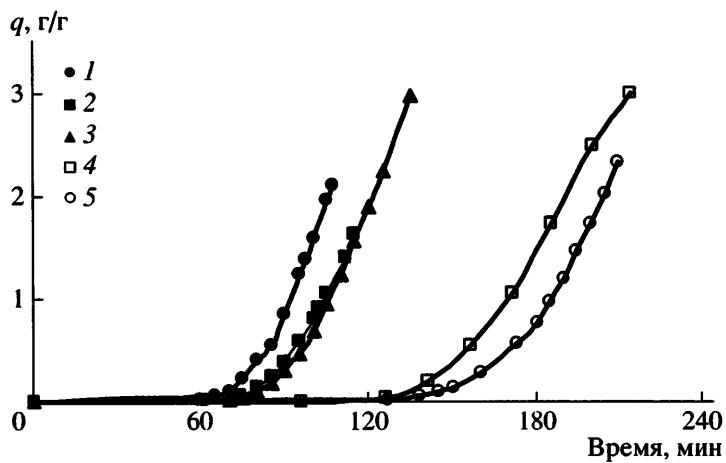
ряд работ [6–8], в которых показано, что в процессе фторирования углеродных материалов происходит образование и накопление парамагнитных центров до высоких концентраций. Однако интерпретация спектров и отнесение их к определенным структурам парамагнитных центров до настоящего времени отсутствует. Неясна также и роль этих центров в инициировании полимеризации.

Настоящая работа посвящена изучению механизма и кинетики полимеризации ТФЭ, инициированной одним из представителей фторированных углеродов, полученным высокотемпературным фторированием нефтяного кокса.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Материалы

В качестве фторуглеродного материала в работе использовали образец фторированного кокса, синтезированный во ВНИИ электроугольных изделий. Это мелкодисперсный порошок серовато-белого цвета. Массовое содержание фтора в образце близко к 60%, что соответствует формуле  $\text{CF}_{0.95}$ . Температуры его разложения на воздухе и в аргоне составляют по данным изготовителя соответственно 760 и 810 К. ТФЭ получали пиролитическим разложением ПТФЭ и подвергали низкотемпературной ректификации. Чистота мономера – не менее 99.9%.



**Рис. 1.** Зависимость выхода полимера  $q$  от времени при полимеризации ТФЭ, инициированной фторированным коксом. Давление мономера 39.8 (1), 62.5 (2), 40.6 (3), 27.3 (4) и 53.9 (5) кПа;  $T = 346$  (1), 293 (2), 324 (3), 353 (4) и 273 К (5).

### Кинетические измерения

Полимеризацию проводили при постоянном давлении мономера в интервале 4.0–86.5 кПа и температуре 273–353 К. Кинетическая установка состояла из реакционной и питающей частей, разделенных автоматическим клапаном. При падении давления мономера в реакционной части в результате полимеризации клапан срабатывал, и порция мономера восстанавливала заданное постоянное давление. Кинетику регистрировали по падению давления в питающей части. Уменьшению давления на 133 Па (1 мм рт. ст.) соответствовало образование  $8 \times 10^{-4}$  г полимера. Первичные кинетические данные, полученные в виде зависимости от времени расхода мономера, для удобства сравнения результатов пересчитывали в зависимости  $q(t)$ , где  $q$  – выход полимера в граммах на грамм исходного фторуглеродного материала. Кинетику полимеризации на начальной стадии (до первой подпитки) регистрировали по падению давления в реакционной части при помощи сильфонного дифференциального датчика давления, более чем на порядок увеличивающего чувствительность регистрирующей системы. Эта методика позволила также измерять мгновенные скорости полимеризации.

Образец фторированного кокса (около 0.1 г) распределяли тонким (1–2 мм) слоем в реакторе, чтобы избежать возможной неизотермичности, связанной с высокой теплотой полимеризации ТФЭ. После вакуумирования образца в течение 30–60 мин при комнатной температуре и давле-

нии ниже 0.133 Па реактор заполняли мономером.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре ЭПР-В, X-диапазон, с высокочастотной модуляцией 100 кГц. Максимальная мощность СВЧ в резонаторе составляла менее 30 мВт. При полимеризации в резонаторе ЭПР-спектрометра использовали образцы массой 0.03–0.05 г, помещенные в стеклянную ампулу диаметром 4–5 мм.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена зависимость выхода полимера от времени. Полимеризация в присутствии фторированного кокса характеризуется длительными индукционными периодами с последующим взрывным нарастанием скорости. Далее процесс протекает стационарно, и его скорость практически не меняется долгое время до достижения относительно высоких значений  $q$ .

Количественными характеристиками кинетического процесса могут быть выбраны время задержки  $\tau$ , определяемое как точка пересечения экстраполированного участка постоянной скорости с временной осью, и скорость на стационарном участке  $w_s$ . Качественно вид кинетических кривых похож на протекание радикальной полимеризации в присутствии сильного ингибитора. Однако это лишь кажущееся сходство. Спрямление нестационарных участков кинетических кривых  $q(t)$  в полулогарифмических координатах  $\ln(q)-t$  показывает, что на нестационарных участ-

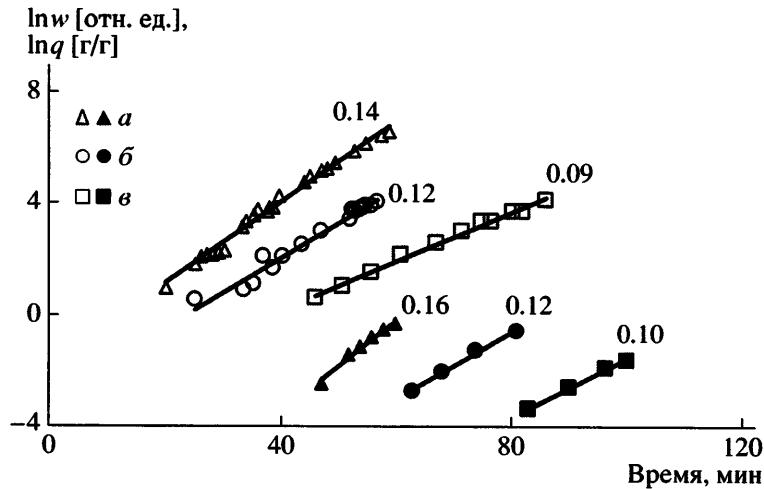


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации (светлые точки) и выхода полимера (темные) от времени на нестационарном участке кинетики полимеризации в логарифмических координатах.  $T = 293$  К, давление ТФЭ 70.5 (а), 55.1 (б) и 40.8 кПа (в). Цифры у кривых – значения показателя экспоненты.

ках выход полимера во времени нарастает по экспонциальному закону  $q = A \exp(\varphi t)$  (рис. 2). Поскольку выход полимера является интегралом по времени скорости полимеризации, по экспонциальному же закону нарастет и скорость полимеризации  $w = dq/dt = w(0)\exp(\varphi t)$ , причем  $A = w(0)/\varphi$ . Это подтверждается данными, приведенными на том же рисунке, где представлены логарифмические зависимости скорости от времени на участке, соответствующем задержке полимеризации. Нарастание скорости наблюдается задолго до появления возможности регистрации кинетики по расходу мономера в питающем объеме. Иными словами, полимеризационная система эволюционирует с момента приведения порошка фторированного кокса в контакт с мономером, и кинетика может быть описана такими параметрами, как показатель экспоненты  $\varphi$  и соответствующие предэкспоненциальные множители.

Экспоненциальное нарастание скорости на начальном этапе свидетельствует о необычном механизме инициирования полимеризации под действием фторуглеродных материалов. Как правило, экспоненциальное ускорение химической реакции присуще цепным разветвленным процессам. Обсуждение возможных физических и химических факторов, приводящих к разветвлению, будет дано ниже.

Стационарное течение полимеризации характеризуется постоянством скорости полимеризации в течение длительного времени вплоть до

значений  $q \approx 10$ . Такое течение полимеризации может реализоваться в двух случаях – истиной стационарности, когда скорости инициирования и обрыва равны, либо при отсутствии инициирования, и обрыва. При дальнейшей полимеризации медленное падение скорости все же имеет место.

Хотя для ТФЭ наиболее вероятен радикальный механизм полимеризации, прямые доказательства этого были бы весьма ценные, особенно в связи с необычным кинетическим поведением полимеризационной системы. ЭПР-спектр фторированного кокса близок к спектрам фторированного углеродного волокна и кокса, описанным в работах [6–8], и состоит из семи широких плохо разрешенных линий с расстоянием между наиболее удаленными линиями 310 Гц. Присвоить данный спектр определенной структуре или структурам парамагнитных центров не представляется возможным. Это может составить предмет самостоятельного исследования, нас же интересовала эволюция системы парамагнитных центров в образце фторуглеродного материала при контакте с ТФЭ и его последующей полимеризацией.

При вакуумировании образца фторированного кокса в ходе подготовки к полимеризации было отмечено, что интенсивность его спектра ЭПР уменьшается без изменения формы, что, вероятно, свидетельствует об участии кислорода воздуха в релаксационных процессах парамагнитных центров. На протяжении периода, когда нет заметного поглощения мономера, в спектрах ЭПР

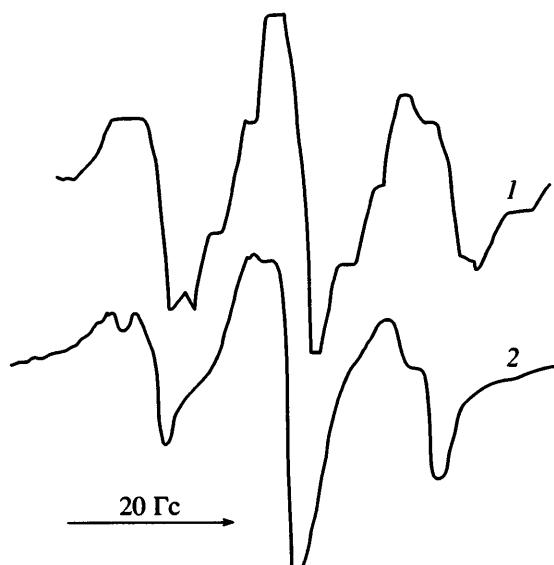


Рис. 3. Спектр ЭПР радикалов, образующихся во фторированном коксе при полимеризации ТФЭ (1), и центральная часть спектра радикалов  $\sim\text{CF}_2\text{C}^*\text{F}_2$  в облученном ПТФЭ (2).

не происходит никаких изменений. Однако за короткое время после начала полимеризации в центральной части спектра проявляются три дополнительные линии. Их появление не сопровождается сколько-нибудь заметным изменением формы и интенсивности остальной части исходного спектра, поэтому даже простое вычитание соответствующих спектров позволяет выделить образующийся триплет с расщеплением около 17 Гс (рис. 3). Его спектроскопические параметры совпадают с параметрами растущего концевого фторалкильного радикала  $\sim\text{CF}_2\text{C}^*\text{F}_2$ , характеризующегося константами сверхтонкого взаимодействия  $a(2F_\alpha) = 90$  Гс,  $a(2F_\beta) = 17$  Гс [9, 10]. Это лишь центральная часть полного спектра фторалкильных концевых радикалов, состоящего из триплета триплетов. Боковые триплеты уширены за счет сильной анизотропии сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с двумя атомами фтора в  $\alpha$ -положении. При комнатной температуре они имеют интенсивность в ~20 раз более низкую, чем центральные линии, что не позволяет наблюдать их на фоне исходного спектра фторированного кокса. Для сравнения на рис. 3 представлена центральная часть спектра растущего радикала в матрице облученного ПТФЭ.

Регистрацию спектра растущего радикала в момент развития полимерационного процесса

можно считать прямым свидетельством в пользу радикального механизма полимеризации. Более детальное изучение начальной и дальнейшей эволюции парамагнитной системы при полимеризации затруднено, поскольку быстрое, почти взрывное, нарастание скорости полимеризации приводит к нарушению условий настройки спектрометра. Увеличение объема образца в свою очередь способствует его уплотнению и нарушению условий полимеризации. Однако, несмотря на обнаружение растущих радикалов ПТФЭ в ходе полимеризации, вопрос о природе инициирующих ее центров остается открытым.

Очевидно, что скорость на стационарном участке, время задержки, показатель экспоненты и множители ( $A$  и  $w(0)$ ) являются параметрами, которые зависят от стартовых условий проведения полимеризации (температуры, давления мономера, предварительной подготовки образца). Они являются производными величинами и зависят от соотношения процессов инициирования, роста и обрыва цепей.

Первичные данные о зависимости скорости полимеризации от давления мономера и температуры были получены путем скачкообразного изменения этих параметров на стационарном участке. Основанием для использования такого подхода явилась поразительная стабильность полимерационной системы. После удаления мономера на часы, и даже десятки часов, полимеризация восстанавливалась с той же скоростью при введении новых порций мономера.

На рис. 4 (прямая *a*) в аррениусовых координатах представлена зависимость скорости полимеризации от температуры при постоянном давлении мономера. Найденная из этих экспериментов энергия активации составила 12.1 кДж/моль, что согласуется с известными литературными данными для константы скорости роста полимерной цепи ПТФЭ.

Изменение давления мономера в области до 40–50 кПа показало, что скорость полимеризации пропорциональна давлению мономера. При более высоких давлениях происходит отклонение от линейности в сторону более сильного повышения скорости. По-видимому, это обусловлено нарушением изотермичности процесса, связанным с высокой теплотой полимеризации (175 кДж/моль [11]) и чрезвычайно низкой теплопроводностью ПТФЭ и

фторированного кокса (около  $4 \times 10^{-3}$  Дж/с см К). При характерных значениях скорости полимеризации  $w \sim 0.05\text{--}0.13$  г/г мин тепловая мощность полимеризации составляет 42–105 Дж/мин г. Столь высокое тепловыделение может приводить к разогреву образца и протеканию полимеризации при температуре, более высокой, чем окружающая среда. В таких условиях не исключено проявление эффекта “горячих” радикалов [12].

При проведении полимеризации при различных стартовых давлениях в условиях, близких к изотермическим, в температурном интервале 273–353 К обнаружено, что как показатель экспоненты, так и значения скорости полимеризации, устанавливающиеся после завершения нестационарного участка, пропорциональны давлению мономера. На рис. 4 представлены зависимости от температуры приведенных к давлению стационарной скорости  $w_s/p$  (прямая  $\delta$ ) и показателя экспоненты  $\phi/p$  (прямая  $\sigma$ ). Видно, что их зависимости от температуры описываются близкими к энергии активации роста цепи значениями – 10.1 и 9.8 кДж/моль.

Анализ зависимости времени задержки  $\tau$  от давления и температуры показал, что этот параметр слабо зависит от температуры, а его порядок по мономеру лежит в области  $-1.2\ldots-1.4$ . Указанный параметр не может рассматриваться как основной, поскольку зависит от экспоненциального ускорения на начальном участке и завершенности выхода на стационарный режим. При затянутых начальных участках в области низких давлений мономера его определение сопряжено с большими ошибками.

Порядок параметра  $w(0)$  по мономеру в соответствии с полученными данными значительно выше единицы и по оценкам лежит в интервале 2.5–3.0. Следует отметить, что точность определения предэкспоненциального множителя невелика, и для более надежного вывода о порядке  $w(0)$  по мономеру требуются дополнительные экспериментальные данные.

На основании представленных результатов можно сформулировать основные черты кинетики полимеризации ТФЭ, инициированной фторированным коксом. Это радикальный процесс, характеризующийся необычным кинетическим поведением, которое проявляется в экспоненциальном ускорении на начальной стадии полимеризации,

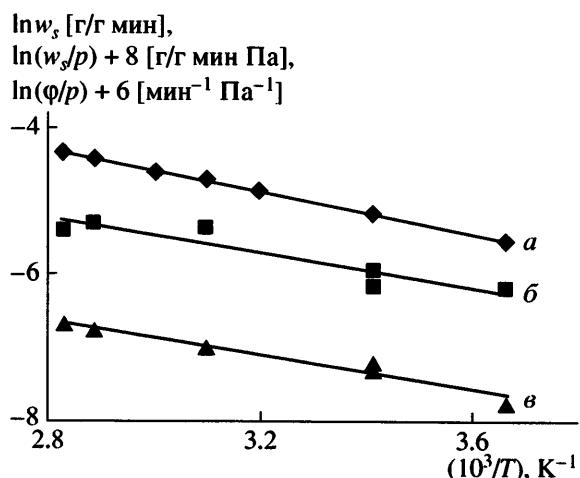


Рис. 4. Зависимость  $w_s$  (a),  $w_s/p$  (б) и  $\phi/p$  (в) от температуры в аррениусовых координатах  $a - \ln w_s$  (при постоянном давлении мономера 10.5 кПа),  $b - \ln(w_s/p)$ ,  $v - \ln(\phi/p)$ .

выходе на постоянную скорость и ее сохранении в течение длительного времени. Линейная зависимость показателя экспоненты  $\phi$  от давления, его зависимость от температуры с характерным для реакции роста цепи значением энергии активации свидетельствуют об участии образующегося полимера в увеличении числа растущих полимерных цепей за счет образования новых центров или вовлечения уже имеющихся.

Экспоненциальное повышение скорости полимеризации постепенно замедляется, и процесс переходит в стационарный режим. Очевидно, что экспоненциально рост числа активных центров не компенсируется квадратичным или линейным обрывом цепи. Вероятно, это связано с прекращением генерации новых центров (т.е. своеобразного инициирования) и с переходом в режим постполимеризации с крайне низкой константой скорости обрыва. Такое развитие полимеризации может означать исчерпание “агента ветвления” или вовлечение всех потенциально заложенных во фторуглеродном материале активных центров в растущие цепи. Другой возможный вариант – прекращение разветвленного процесса, но стационарное течение с инициированием и обрывом. Вопрос о наличии или отсутствии инициирования на данном участке развития процесса весьма важен в связи с анализом молекулярно-массового распределения образующегося ПТФЭ.

Близкие значения приведенной стационарной скорости, полученные при различных стартовых

условиях полимеризации, по-видимому, могут свидетельствовать о предпочтительности первого из рассмотренных сценариев в качестве рабочей модели. Более конкретно она состоит в следующем. В слоистой структуре исходного фторированного кокса присутствует определенное количество центров, способных при взаимодействии с ТФЭ инициировать растущие цепи. Полимеризация начинается с участием небольшого числа таких центров, находящихся в доступных для мономера местах или в таком окружении, когда реакция с мономером облегчена. Начавшийся рост полимерных цепей и их воздействие на структуры слоистого фторуглеродного материала приводят к деформированию или эксфолиации частиц и обеспечению вовлечения других, до этого "спящих" центров в инициирование полимеризации. Это может выражаться в снятии диффузионных ограничений, стерических затруднений, а возможно, и в разрыве связей во фторуглеродном материале с образованием активных радикалов. Увеличение количества растущих цепей лавинообразно интенсифицирует их воздействие на структуры фторуглеродного материала, что и вызывает экспоненциальное ускорение полимеризации до тех пор, пока не будут исчерпаны "спящие" центры. Далее процесс переходит в режим постполимеризации, а крайне низкая скорость обрыва цепей, скорее всего, обусловлена высокой дисперсностью системы, приводящей к пространственному разделению растущих радикалов.

Эксперименты показывают, что с начала полимеризации до выхода на стационарное состояние скорость процесса увеличивается в  $10^4$ – $10^5$  раз. Проведем оценку количества растущих радикалов на стационарном участке полимеризации с использованием значения приведенной к давлению частоты присоединения молекул ТФЭ к растущему радикалу,  $v \sim 2.2 \times 10^{-2} \text{ Па}^{-1} \text{ с}^{-1}$  [13]. При характеристическом значении приведенной стационарной скорости полимеризации  $w_s \sim 9 \times 10^{-7} \text{ г/г мин Па}$ , что соответствует суммарной частоте присоединения  $9 \times 10^{13} \text{ г}^{-1} \text{ с}^{-1} \text{ Па}^{-1}$ , получим величину порядка  $4 \times 10^{15}$  растущих цепей на грамм исходного фторированного кокса. Соответственно количество активных центров, с которых стартует полимеризационный процесс, составит около  $10^{10}$ – $10^{11}$  на грамм фторированного кокса, или  $10^{-12}$ – $10^{-13}$  моль/г.

Вопрос об инициирующих центрах и механизме инициирования радикальной полимеризации ТФЭ фторированными углеродами остается одним из главных для понимания процесса. Известно, например, что в их структуре может присутствовать некоторое количество интеркалированного фтора, который может быть источником зарождения полимеризации. Однако также известно, что фтор, находящийся в межслоевом пространстве, легко удаляется помещением образца в вакуум при умеренном прогревании. Эксперименты показывают, что вакуумирование фторуглеродных материалов при температуре около 570 К практически не влияет на полимеризационный процесс. Фторуглеродные материалы не являются индивидуальными соединениями и в соответствии с множеством форм углеродных материалов, на основе которых они получены, и множеством технологий фторирования, представляют целый спектр продуктов даже при одинаковой глубине фторирования. Сравнительный анализ результатов, полученных с использованием более широкой гаммы фторуглеродов, по-видимому, дает возможность более подробно обсудить механизмы инициирования полимеризации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе на примере одного из представителей класса фторуглеродных материалов и ТФЭ рассмотрено их принципиально новое качество – способность инициировать радикальную полимеризацию. Эта способность, возможно, не кажется такой уж неожиданной теперь, когда она известна, поскольку подход к созданию инициирующих радикальных центров на поверхности материалов с использованием сильнейшего окислителя, которым является фтор, оправдан.

Представленные в работе экспериментальные результаты по кинетике полимеризации ТФЭ, инициированной фторированным коксом, и их обсуждение демонстрируют сложность кинетического поведения системы, связанную, с одной стороны, с необычностью механизмов инициирования и обрыва цепи, и, с другой стороны, – возможными влияниями неизотермичности. Поиски новых кинетических подходов и проведение подобных исследований на других фторированных углеродах, по-видимому, позволят более глубоко понять механизм и кинетические особенности процесса полимеризации.

Важным является изучение структуры и свойств образующегося полимерного композиционного материала. Экспоненциальное нарастание скорости полимеризации может быть напрямую связано с эксфолиацией, частичной или полной, слоистого материала, каковым является фторированный кокс. Длительные периоды задержки полимеризации, вероятно, связаны с проникновением мономера в межслоевое пространство и затрудненностью первых актов присоединения к инициирующим активным центрам. Появление полимера в межслоевом пространстве и его расклинивающее действие создают более благоприятные условия для зарождения и роста цепей, в конечном счете приводя к взрывному нарастанию скорости. Хорошо известные антифрикционные свойства фторированных углеродов принято связывать с легкостью скольжения отдельных слоев указанных материалов относительно друг друга. Слабая связанность слоев фторированных углеродов и существенно большие по сравнению с графитами межслоевые расстояния (~0.7 против 0.3–0.4 нм) явным образом способствует этому.

Авторы выражают благодарность Н. В. Поляковой за образцы фторированного нефтяного кокса.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krespan C.G., Petrov V.A. Pat. 5459212 USA. 1995.

2. Новое в технологии соединений фтора / Под ред. Н. Исикава. М.: Мир, 1984. С. 123.
3. Мит'кин В.Н. // Журн. структур. химии. 2003. Т. 44. № 1. С. 99.
4. Фиалков А.С. // Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект-Пресс, 1997. С. 377.
5. Мельников В.П. // Тез. докл. 2 Междунар. конф. "Химия, технология и применение фторированных соединений". СПб, 1997. С. 87.
6. Фиалков А.С., Тян Л.С., Михайлов Е.С., Хорхорин А.В., Полякова Н.В. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 6. С. 1522.
7. Panich M., Shames A.I., Nakajimab T. // J. Phys. Chem. Solids. 2001. V. 62. P. 959.
8. Dubois M., Guerin K., Pinheiro J.P., Fawal Z., Massin F., Hamwi A. // Carbon. 2004. V. 42. P. 1931.
9. Siegel B., Hedpath H. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 10. 3904.
10. Гуляева Л.С., Мельников В.П., Радциг В.А. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 10. С. 1405.
11. Савада Х. // Термодинамика полимеризации. М.: Химия, 1979.
12. Тюдеш Ф. // Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов. М.: Мир, 1966.
13. Мельников В.П., Гуляева Л.С., Маркевич А.М. // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 11. С. 1528.

#### Polymerization of Tetrafluoroethylene Initiated by Fluorinated Petroleum Coke

L. B. Zorina and V. P. Mel'nikov

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

e-mail: melnikov@center.chph.ras.ru

**Abstract**—The polymerization of tetrafluoroethylene initiated by the inorganic polymer fluorocarbon material  $\text{CF}_{0.95}$  prepared by the high-temperature fluorination of petroleum coke has been studied. The kinetics of the process has been examined, and the dependences of the rate of polymerization and the yield of polymer on monomer pressure and temperature have been considered. The free-radical mechanism of the process is established by ESR. The kinetic features of initiation and polymerization leading to an exponential growth in rate in the initial non-steady-state portion of kinetic curves are discussed.