

УДК 541.64

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. М. МАРКЕВИЧ, Н. А. КЛЕЙМЕНОВ, И. Е. ВОЛОХОНОВИЧ,
В. П. МЕЛЬНИКОВ, В. Н. ЛЕВАШОВ

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 8 I 1976)

Настоящее сообщение посвящено исследованию кинетики и механизма суспензионной полимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) в воде, под действием инициаторов радикальной природы. В такой системе образуются только линейные молекулы политетрафторэтилена (ПТФЭ), так как высокое значение энергии связи С—F в ПТФЭ практически исключает отрыв атома фтора от этих соединений. Исключается также возможность передачи цепи на растворитель. Поэтому ниже будут учитываться только три элементарных реакции — иницирование, рост и обрыв цепи.

Иницирование процесса осуществляется в растворе, и образовавшийся первичный радикал взаимодействует в гомогенной среде с растворенным в воде мономером, давая начало росту цепи. По мере увеличения степени полимеризации, растущий радикал либо самостоятельно, либо при взаимодействии с другими подобными частицами формирует кристаллическую решетку ПТФЭ. Именно этот термодинамически выгодный процесс следует считать началом образования зародышей твердой фазы, которая с самого начала своего образования состоит из радикалов и продуктов их рекомбинации — неактивных молекул низкой степени полимеризации. Такой зародыш, в свою очередь, становится центром кристаллизации других низкомолекулярных растущих радикалов и продуктов их рекомбинации, что способствует переходу этих частиц в твердую фазу. Дальнейший рост радикала, вовлеченного в структуру твердого тела, будет протекать уже гетерофазно.

Таким образом, в развитии каждого радикала можно отчетливо проследить две стадии — гомогенную, или начальную, стадию и гетерогенную, или основную, стадию развития полимерной молекулы. Очевидно, что первая стадия очень непродолжительна и составляет только секунды или доли секунд, тогда как вторая стадия роста макромолекулы, что подтверждено прямым экспериментом, может протекать многие сутки.

В кинетическом аспекте рассмотренные выше две стадии роста макромолекулы принципиально различны. Если на первой стадии подвижность активного центра характеризуется подвижностью находящейся в растворе молекулы, то на второй стадии, когда радикал вовлечен в структуру твердого тела, подвижность активного центра как такового фактически потеряна, и его перемещение в полимере осуществляется только при актах роста цепи. При этом каждое присоединение молекулы мономера вызывает перемещение активного центра на расстояние λ , равное удвоенной длине связи С—С в полимере, т. е. на $2,6 \cdot 10^{-8}$ см ⁽¹⁾. В отсутствие мономера активные центры фиксированы в твердом теле, и при температуре до 100° С, как показывают наши измерения, проведенные методом э.п.р., могут сохраняться неопределенное время.

Переход радикала из раствора в твердую фазу определяет различные скорости обрыва цепи на различных стадиях роста макромолекулы. На обеих стадиях развития радикала обрыв кинетической и материальной цепи следует связывать только с реакцией рекомбинации радикалов, так

как именно эта реакция есть единственный путь образования макромолекул полимера.

В литературе нет прямых данных о скорости рекомбинации низкомолекулярных фторалкильных радикалов в растворе. Величину константы скорости рекомбинации таких частиц можно, по аналогии с водородсодержащими радикалами близкого строения ⁽²⁾, оценить как 10^{-13} см³/сек. Поэтому скорость гибели активных центров на гомогенной стадии развития радикалов по сравнению с гетерогенной стадией, которая будет рассмотрена ниже, очень велика. Соответственно количество радикалов, сохранившихся к началу второй стадии, может быть относительно невелико и определяется в каждом отдельном случае конкретными условиями опыта.

Вернемся к рассмотрению гомогенной стадии развития радикала. Если инициирование осуществляется растворимыми в воде перекисью водорода или солями надсерной кислоты, или окислительно-восстановительными системами на их основе, то очевидно, что на начальной стадии своего развития каждый радикал обладает дифильными свойствами, так как состоит из гидрофильной и гидрофобной групп, что придает этим частицам поверхностно-активные свойства. Возникающий при этом эффект флотации способствует агрегации микроскопических зародышей в более крупные образования. Полимер ТФЭ водой не смачивается. Поэтому на определенной стадии рыхлые полимерные образования всплывают на поверхность. При этом активные центры входят в прямой контакт с газовой фазой мономера, где концентрация последнего в десятки раз выше, чем в воде ⁽³⁾, что приводит к увеличению скорости полимеризации.

Рассмотренные представления о стадийном характере роста макромолекулы и соответственно различной природе подвижности активного центра и различном механизме роста и обрыва полимерной цепи могут быть положены в основу описания процесса полимеризации ТФЭ. Действительно, скорость накопления ПТФЭ dq/dt , в соответствии с законом действующих масс, описывается выражением

$$dq/dt = k_p MN, \quad (1)$$

где k_p — константа скорости роста цепи, M — концентрация мономера и N — функция, описывающая изменение числа активных центров в системе. Поэтому описание процесса полимеризации ТФЭ сводится к нахождению вида функции N .

С этой целью рассмотрим реакцию гетерогенной рекомбинации радикалов. Очевидно, что этот процесс состоит из двух последовательных стадий — сближения активных центров и собственно реакции рекомбинации, которая осуществляется при уменьшении расстояния между центрами до некоторой величины r , измеряющей размеры «клетки».

Обычно лимитирующей стадией рекомбинации радикалов в полимерах является именно процесс сближения, скорость которого пропорциональна скорости роста цепи, т. е. концентрации мономера. Согласно уравнению Смолуховского, число столкновений активных центров в единицу времени, а следовательно, и скорость гибели dR/dt этих центров, равна:

$$-dR/dt = 8\pi D r R^2, \quad (2)$$

где R — концентрация активных центров в ПТФЭ, и D — коэффициент диффузии, который в соответствии с законом Эйнштейна определяется выражением:

$$D = \frac{\lambda^2}{2T} = \frac{\lambda^2 k_p M}{2}, \quad (3)$$

где T — время между двумя последовательными присоединениями молекулы ТФЭ к активному центру.

Однако концентрация активных центров падает не только за счет гибели по выражению (2). В ходе полимеризации эта величина уменьшается также за счет увеличения объема полимера. Не трудно показать, что при $N = \text{const}$ скорость этого процесса выражается как

$$-\frac{dR}{dt} = \frac{N}{V^2} \frac{dV}{dt} = \frac{R}{V} \frac{dV}{dt} = k_p M \sigma \lambda R^2, \quad (4)$$

где V — объем полимера и σ — сечение молекулы ТФЭ. Полное выражение для скорости изменения активных центров есть сумма (2) и (4), которая с учетом (3) принимает вид:

$$-\frac{dR}{dt} = k_p M \sigma \lambda \left(\frac{4\pi\lambda r}{\sigma} + 1 \right) R^2 = \kappa R^2, \quad (5)$$

где κ — играет роль «константы» скорости обрыва цепи, хотя в действительности, как это видно из (5), она линейно зависит от концентрации ТФЭ. Этот не обычный и важный для понимания механизма полимеризации ТФЭ вывод о линейной зависимости константы скорости обрыва цепи от концентрации мономера был подтвержден экспериментом путем прямого измерения концентрации фторалкильных радикалов методом э.п.р. в ходе полимеризации. Таким образом, оказалось, что полимеризацию ТФЭ можно описать с помощью только двух кинетических величин — констант скоростей инициирования и роста цепи, а в режиме постполимеризации, который играет важную роль в этом процессе, только с помощью единственной константы скорости роста цепи.

Если, наряду с гибелью активных центров, имеет место так же и их образование, то, очевидно, что выражение (5) должно быть дополнено членом, описывающим скорость W инициирования. Таким образом приходим к выражению:

$$-dR/dt = W - \kappa R^2. \quad (6)$$

Если, далее, вид функции W известен, то уравнения (1) и (6) являются математической моделью полимеризации ТФЭ и позволяют описать процесс в целом.

Наши исследования кинетики постполимеризации ТФЭ позволили найти значение константы скорости роста цепи и размер «клетки», который оказался близким одному ангстрему. Если за действующую концентрацию мономера, как это было сделано нами, принять содержание ТФЭ в газовой фазе, то константа скорости роста цепи дается выражением:

$$k_p = 3,3 \cdot 10^{-6} \exp[-3000/RT] \text{ см}^3/\text{сек}. \quad (7)$$

При вычислении приведенного значения константы в качестве действующей концентрации мономера было взято его содержание в газовой фазе, что и определило величину предэкспоненциального члена. По сравнению с нормальным значением константы скорости бимолекулярных процессов, найденное значение на пять порядков ниже, что может быть связано с большой величиной стерического фактора, на что имеются указания в литературе (*).

Выше, при описании гибели активных центров, рассматривались только процессы, протекающие в твердой фазе. В действительности, как упоминалось, активные центры на гомогенной стадии своего развития способны энергично вступать в реакцию обрыва цепи, так что, строго говоря, выражение (6) следует дополнить двумя квадратичными членами, учитывающими обрыв цепи на гомогенной стадии, а также реакцию между радикалами, находящимися в равновесии, и в твердом ПТФЭ.

Второе, сделанное выше допущение, состоит в том, что все активные центры, независимо от их положения в твердой матрице, идентичны и равнодоступны для мономера, и что рост цепи не затруднен диффузией моно-

мера. Косвенным доказательством этого могут служить данные о температурной зависимости коэффициента диффузии мономера в ПТФЭ, энергия активации которого равна 9,1 ккал/моль (⁵), что значительно отличается от найденного нами значения, равного 3 ккал/моль.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
8 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. W. Bunn, E. R. Howells, *Nature*, v. 174, 549 (1954). ² Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, М., «Наука», 1971. ³ И. Е. Волохонич, Э. Ф. Носов, Л. Б. Зорина, *ЖФХ*, т. 40, № 1, 268 (1966). ⁴ В. В. Восводский, *Физика и химия элементарных химических процессов*, М., «Наука», 1969. ⁵ В. Н. Точин, Н. А. Клейменов и др., *Сб. Карбоцепные полимеры*, 1976.