

Received: May 22, 1985; accepted: June 18, 1985

ÜBER DIE EINWIRKUNG ENERGIEREICHER STRAHLUNG AUF PERFLUORCARBONE
UNTERSCHIEDLICHER MOLEKULARGEWICHTE UND AGGREGATZUSTÄNDE

U. CROB

Zentralinstitut für Anorganische Chemie der Akademie der
Wissenschaften der DDR, 1199 Berlin, Rudower Chaussee (DDR)

K. LUNKWITZ

Institut für Technologie der Polymere der Akademie der
Wissenschaften der DDR, 8010 Dresden, Hohe Straße (DDR)

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Einwirkung beschleunigter Elektronen auf Polytetrafluorethylen (PTFE) sowie auf flüssige und gasförmige Perfluorcarbone (PFC) werden neben Perfluoralkanen in gleicher Größenordnung Perfluoralkene durch Disproportionierungsreaktionen gebildet. Außerhalb des Käfigs finden Rekombinationsreaktionen statt, die diffusionskontrolliert und demzufolge von der Viskosität des Reaktionsmediums abhängig sind. Der Viskositätsfluß wird an Hand der Bildung verzweigter Perfluorcarbone und ihrer kinetischen Kettenlängen diskutiert.

SUMMARY

The action of accelerated electrons on PTFE as well as liquid and gaseous perfluorocarbons yields perfluorinated alkanes and in nearly the same quantity perfluorinated alkenes by disproportionation. Out of cage recombinations take place, which are diffusion controlled and therefore depending on viscosity of the reaction medium. The formation of branched molecules and their kinetic chain length is discussed according to the influence of viscosity.

EINLEITUNG

Der strahlenchemische Abbau von PTFE ist in umfangreicher Weise als ein neuartiges Verfahrensprinzip zur Herstellung perfluorierter reaktiver organischer Grundkörper untersucht worden. Unter inerten Bedingungen lassen sich auf einfachem Wege und in großen Ausbeuten perfluorierte Alkene mit end- bzw. innenständiger Doppelbindung neben Perfluoralkanen herstellen [1]. Der Mechanismus der strahleninduzierten Reaktion des Abbaus von PTFE ist experimentell und modellmäßig untersucht worden [2]. Im Gegensatz zu den grundlegenden Untersuchungen von Wall und Mitarbeitem [3] wurde experimentell die Bildung von perfluorierten Alkenen durch eine bislang nicht in die kinetischen Modelle eingebrachte Disproportionierungsreaktion nachgewiesen. Dieser Umstand verlangt eine Überprüfung der von L. Wall quantitativ ausgeführten kinetischen Ansätze, insbesondere für die Reaktionsbereiche Propagation und Termination sowie damit verbundener Parameter wie z.B. der kinetischen Kettenlänge. Außerdem erscheint der G-Wert der Spaltung von 3,0 im Vergleich zu dem von uns bestimmten Wert von 0,45 [4] als zu hoch.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die mechanistische Beschreibung des strahlenchemischen Abbaus von PTFE zeigt den Zusammenhang zwischen der Kinetik der molekularen Prozesse in der Polymerschmelze und der Spezifik der Abbauprodukte [2]. Mit weiteren strahlenchemischen Experimenten an flüssigen und gasförmigen Perfluorcarbonen [5] [6] konnten wir das für den PTFE-Abbau propagierte Modell bestätigen. Diese experimentellen Untersuchungen sind auf Grund der sehr komplexen Reaktionsabläufe qualitativer Art und beziehen sich vor allem auf die Struktur der Abbauprodukte. Eine entscheidende Reaktion bei der strahlenchemischen Einwirkung auf Perfluorcarbone ist die Termination, die neben der Rekombination auch durch Disproportionierung erfolgt. Die zentrale makroskopische Größe der Kinetik dieser bimolekularen Kombination ist die Geschwindigkeitskonstante k mit der Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius:

$$k(T) = A(T) e^{-E_A/kT}$$

A - preexponentieller Faktor (Häufigkeitsfaktor)

E_A - Aktivierungsenergie

Die Aktivierungsenergien für die Terminationsreaktionen sind im allgemeinen niedrig; für kleine Radikale annähernd Null. (Die Aktivierungsenergie der Diffusion langkettiger Radikale aus dem Käfig dagegen ist groß.)

Die spezifischen Bedingungen der Strahlenchemie führen damit zu

$$k(T) \approx A(T)$$

d. h., die Geschwindigkeitskonstante der bimolekularen Elementarreaktion erhält somit das Aussehen eines Transportkoeffizienten, z. B. eines Diffusionskoeffizienten.

Diese diffusionskontrollierten Prozesse sind abhängig von der Viskosität des Reaktionsmediums [7]. Die Variation der Viskosität bei den Bestrahlungsexperimenten und die sich dabei ergebenden Produkte waren das Ziel verschiedener von uns durchgeführter strahlenchemischer Untersuchungen.

Während beim Abbau von PTFE die Rekombination zu Alkanen und die konkurrierende Disproportionierung als Übertragung eines β -Fluoratoms im Käfig der hochviskosen Schmelze ablaufen können, sind für Verzweigungsreaktionen weitere Diffusionsvorgänge nötig. Wie aus den ^{19}F -NMR-Untersuchungen an den Bestrahlungsprodukten in Abbildung 1 und Tabelle 1 hervorgeht, ist der Verzweigungsgrad für die Produkte des strahlenchemischen PTFE-Abbaus gering*. Geht man über zur strahlenchemischen Behandlung eines wenig viskosen flüssigen Perfluoralkangemisches der Kettenlänge $\text{C}_8 - \text{C}_{12}$ [5], so findet man auf Grund der besseren Beweglichkeit der Radikale mit 0,256 einen doppelt so hohen Verzweigungsgrad n. In der Gasphase ist die Viskositätsabhängigkeit der bimolekularen Rekombination und des Kettenwachstums vernachlässigbar.

* Der Verzweigungsgrad ist relativ und gibt das Verhältnis von die Verzweigung bewirkenden CF_3 -Gruppen (18,78 bis 14,81 ppm; 6,23 bis 3,60 ppm) zur Gesamtintensität aller Fluorsignale im ^{19}F -NMR-Spektrum an.

Hohe Stoßzahlen gemäß des preexponentiellen Häufigkeitsfaktors* haben bei der Bestrahlung gasförmiger Perfluorcarbone mit beschleunigten Elektronen vollständig verzweigte Moleküle zur Folge [6].

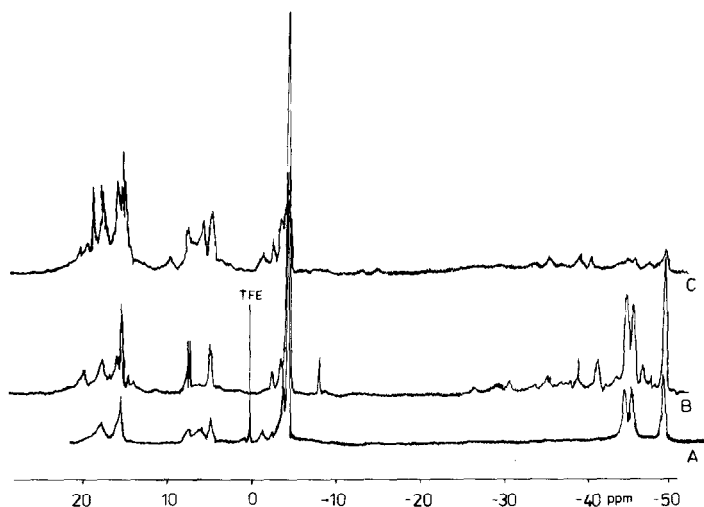


Abb. 1. ^{19}F -NMR-Spektren der Abbauprodukte der Bestrahlung flüssiger (A) und gasförmiger (C) PFC sowie von PTFE (B)

TABELLE 1

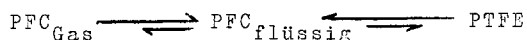
Konzentrationen charakteristischer Strukturelemente in % und Verzweigungsgrad n der Abbauprodukte bei der Bestrahlung flüssiger (A) und gasförmiger (C) PFC sowie von PTFE (B)

Versuch	$\frac{\text{CF}_3}{\text{CF}_3} > \text{CF}-$	CF_3-	$-\text{CF}_2-$	n
A	33,1	29,4	37,5	0,256
B	25,9	18,9	55,2	0,136
C	60,5	19,9	17,6	1,000

* Bei der Kombination in der Gasphase wurden Geschwindigkeits-, konstanten bestimmt, die um den Faktor 10^5 über der in der Polymerschmelze liegen, z.B. für $2 \cdot \text{CF}_3 \xrightarrow{146^\circ\text{C}} \text{C}_2\text{F}_6$ $k = 10^{9,7}$ [8].

Diese durch Kernresonanzuntersuchungen gefundene Aussage läßt sich auch IR-spektroskopisch für die Verzweigung des Alkenanteils durch die Absorptionsbande bei $1680 - 1690 \text{ cm}^{-1}$ bestätigen.

Unabhängig vom Aggregatzustand des bestrahlten Perfluorcarbons ist die effektive kinetische Kettenlänge* der gebildeten Endprodukte in erster Näherung in der gleichen Größenordnung. Das bedeutet Depolymerisation im Falle des PTFE-Abbaus, jedoch Kettenwachstum bei der Bestrahlung der gasförmigen Produkte gemäß



Die kinetischen Kettenlängen der bei der Bestrahlung gebildeten Perfluorcarbone entsprechen in der Molekulargewichtsverteilung der des $\text{PFC}_{\text{flüssig}}$.

Während der Prozeß der Initiierung nur von der absorbierten Bestrahlungsdosis abhängt [2], gibt es einen Diffusions- bzw. Viskositätseffekt für das Kettenwachstum. Die damit verbundenen geringeren Stoßzahlen führen deshalb in der Polymerschmelze zur Depolymerisation. Bei der Bestrahlung gasförmiger Perfluorcarbone erfolgt demgegenüber viskositätsunabhängiges Kettenwachstum in der Gasphase. Bei den flüssigen Perfluorcarbonen stellt sich beim Bestrahlungsprozeß ein stationärer Zustand von Initiation und Kettenwachstum ein, der nahezu der Ausgangsmolekulargewichtsverteilung entspricht.

EXPERIMENTELLES

Wegen weiterer experimenteller Einzelheiten zur Bestrahlung der flüssigen und gasförmigen Perfluorcarbone sei auf [5], [6] verwiesen. Die ^{19}F -NMR-Untersuchungen wurden mit dem hochauflösenden Spektrometer BS 567 der Firma Tesla/CSSR bei $94,1 \text{ MHz}$ mit der PFT-Technik durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen sind bezogen auf Trifluoressigsäure als internem Standard. Die Konzentrationen der verschiedenen chemischen Gruppierungen wurden aus den Integralen der Spektren bestimmt. Die verzweigten Verbindungen sind repräsentiert durch NMR-Signale im Bereich von

* Quotient aus Kettenwachstum und Initiierung

18,78 bis 14,81 ppm und von 6,23 bis 3,60 ppm, die CF_3 -Gruppen aliphatischer Ketten im Bereich von -3,80 bis -5,85 ppm und CF_2 -Gruppen zur Charakterisierung unverzweigter Abbauprodukte im Bereich von -42,36 bis -50,30 ppm. Zur ^{19}F -NMR-spektroskopischen Untersuchung wurden unter identischen Bedingungen erhaltene Fraktionen im Siedepunktbereich von 95 - 135 °C (Kettenlänge C 8/9) der Bestrahlungsversuche A, B und C verwendet.

LITERATUR

- 1 K. Lunkwitz, A. Ferse, P. Dietrich, G. Engler, U. Groß, D. Prescher und J. Schulze, Plaste u. Kautschuk 26 (1979) 318.
- 2 U. Groß, P. Dietrich, G. Engler, D. Prescher, J. Schulze, K. Lunkwitz und A. Ferse, J. Fluorine Chem. 20 (1982) 33.
- 3 R.E. Florin, M.S. Parker und L.A. Wall, J. Res. Natl. Bur. Standards 70A (1966) 115.
- 4 A. Ferse und K. Lunkwitz, Faserforschung u. Textiltechnik, Z. f. Polymerforschung 29 (1978) 206.
- 5 K. Lunkwitz, A. Ferse, U. Groß und D. Prescher, Acta Polymerica 34 (1983) 76.
- 6 K. Lunkwitz und U. Groß, Acta Polymerica, zur Veröffentl. eingereicht.
- 7 R. Hiatt und S.W. Benson, J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 6886.
- 8 W.A. Pryor und K. Smith, J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 1741, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 5403.