

УДК 541.64:539.2:543.51

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ФТОРПОЛИМЕРОВ
МЕТОДОМ ВТОРИЧНО-ЭМИССИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

***Г. Д. Танцырев, Н. А. Клейменов, М. И. Поволоцкая,
Н. М. Бравая***

Показана возможность использования вторично-эмиссионной масс-спектрометрии для определения микроструктуры фторполимеров. Установлено, что молекула политетрафторхлорэтилена преимущественно имеет упорядоченную структуру и построена по типу «голова к хвосту». Полифторвинилиден имеет смешанную структуру с преобладанием (60–70%) структуры типа «голова к хвосту»; в сополимере тетрафторэтилена с этиленом при эквимольном соотношении мономеров имеет место чередование мономерных звеньев. Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных подтверждает правильность предлагаемого механизма образования ионов типа CX_3^+ и метода расчета интенсивностей линий, соответствующих этим ионам.

В настоящее время микроструктура полимеров определяется химическим анализом продуктов деструкции макромолекул или методами ИК-спектроскопии и ЯМР. Указанные методы, как правило, являются трудоемкими и не всегда дают однозначные результаты. Применение этих методов для анализа фторполимеров представляет особые трудности из-за их высокой химической стойкости и ограниченной растворимости.

Ранее [1–3] нами было показано, что вторично-эмиссионная масс-спектрометрия дает возможность идентифицировать тип полимерного материала и в некоторых случаях проводить количественное определение состава сополимеров. Цель настоящей работы — выяснение возможности применения вторично-эмиссионной масс-спектрометрии для определения микроструктуры фторполимеров.

Исследования проводили на политетрафторхлорэтилене (Ф-3), полифторвинилидене (Ф-2) и сополимере тетрафторэтилена и этилена (Ф-40) с одинаковым содержанием этилена и тетрафторэтилена.

Измерения проводили на масс-спектральной установке, созданной на основе прибора МИ 1309, которая аналогична установке, описанной в [1]. Бомбардировку мишени производили атомами аргона с энергией 2,5 кэВ. Плотность бомбардирующе-

го пучка составляла $10^{11} \frac{\text{1}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек}}$. Приготовление и очистку полимерных мишней

производили так же, как это описано в [3]; температура мишени составляла $\sim 250^\circ$.

В табл. 1 приведены вторично-эмиссионные масс-спектры полимеров, нормированные по полному току. В них включены только те ионы, интенсивность которых превышает 1 %. Воспроизведимость масс-спектров составляла 5–6 %. Ранее [3] нами был предложен механизм образования вторичных ионов и было установлено, что в случае фторсодержащих полимеров ионно-молекулярные реакции не играют существенной роли в процессе образования вторичных ионов, т. е. все атомы, входящие в ион, принадлежат одной и той же молекуле. Поэтому вторичные ионы, являясь осколками полимерной молекулы, могут нести информацию о ее структуре, например, о порядке чередования групп CH_2 и CF_2 .

Таблица 1

Масс-спектры Ф-3, Ф-2 и Ф-40

<i>m/e</i>	Ионы	Ф-3	<i>m/e</i>	Ионы	Ф-40	Ф-2
12	C ⁺	10,6	12	C ⁺	10,5	10,8
31	CF ⁺	22,5	13	CH ⁺	8,3	8,6
47	CCl ⁺	3,9	14	CH ₂ ⁺	8,2	9,4
49	CCl ⁺	1,2	15	CH ₃ ⁺	3,1	5,2
50	CF ₂ ⁺	0,9	26	C ₂ H ₂ ⁺	5,6	5,2
66	CFCl ⁺	1,6	27	C ₂ H ₃ ⁺	12,6	12,2
69	CF ₃ ⁺	10,0	31	CF ⁺	12,1	8,2
74	C ₃ F ₂ ⁺	1,4	32	CFH ⁺	1,3	0,9
85	CF ₂ Cl ⁺	11,2	33	CFH ₂ ⁺	3,1	1,9
87	CF ₂ Cl ⁺	4,2	39	C ₃ H ₃ ⁺	7,6	10,1
93	C ₃ F ₃ ⁺	5,3	41	C ₃ H ₄ ⁺	3,1	6,2
101	CFCl ₂ ⁺	2,1	45	C ₂ FH ₂ ⁺	2,2	2,3
103	CFCl ₂ ⁺	1,4	50	CF ₂ ⁺	1,3	1,4
105	CFCl ₂ ⁺	0,5	51	CF ₂ H ⁺	6,0	3,8
109	C ₃ F ₂ Cl ⁺	2,8	57	C ₃ FH ₂ ⁺	2,2	1,6
111	C ₃ F ₂ Cl ⁺	0,9	64	C ₂ F ₂ H ₂ ⁺	1,9	1,9
116	C ₂ F ₂ Cl ⁺	2,6	65	C ₂ F ₂ H ₃ ⁺	1,1	1,8
117	C ₅ F ₃ ⁺	1,2	69	CF ₃ ⁺	2,1	2,4
131	C ₃ F ₅ ⁺	5,9	75	C ₃ F ₂ H ⁺	1,4	1,0
135	C ₂ F ₄ Cl ⁺	2,5	77	C ₃ F ₂ H ₃ ⁺	3,0	1,4
147	C ₃ F ₄ Cl ⁺	5,6	95	C ₃ F ₃ H ₂ ⁺	1,2	0,8
149	C ₃ F ₄ Cl ⁺	2,1	127	C ₅ F ₃	—	1,1

Рассмотрим, каким образом микроструктура полимера отражается в полученных масс-спектрах. По нашему мнению, наиболее интересными с этой точки зрения являются ионы типа CX₃⁺, где C – атом углерода, X – атомы F, H или Cl. Для Ф-2 и Ф-40 это – ионы CF₃⁺, CF₂H⁺ и CFH₂⁺, для Ф-3 – ионы CF₃⁺, CF₂Cl⁺, и CFCl₂⁺. Исходя из принятого механизма вторично-ионной эмиссии, мы полагаем, что ионы такого типа образуются за счет перегруппировки путем присоединения к ионизованной группе CX₂⁺ атома X из соседних групп CX₂. Формально этот процесс можно записать в следующем виде:



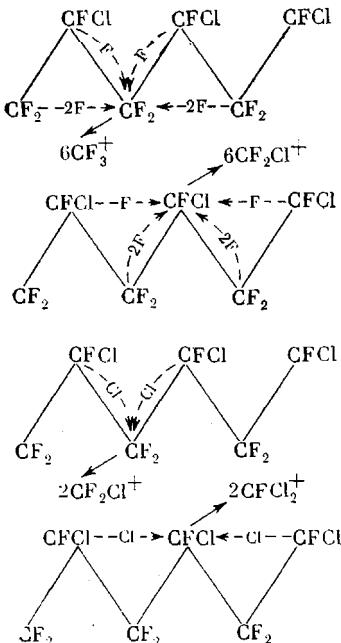
В силу того что молекулы всех исследованных полимеров имеют зигзагообразную форму, было сделано предположение, что переход атомов X может осуществляться не только из групп, находящихся в α -положении, но и из групп, находящихся в β -положении. В первом приближении было также предположено, что вероятность протекания процесса (1) не зависит от типа атомов X, участвующих в нем.

Произведем расчет относительных выходов ионов CX₃⁺ для полимера Ф-3. В этом полимере могут быть две упорядоченные структуры «голова к голове» и «голова к хвосту», а также их смесь. Интересующие нас ионы образуются в результате следующих процессов:



*Ионы CH₃⁺ не рассматривались, так как интенсивность масс-спектральной линии J_{CH₃} может сильно меняться даже при незначительном загрязнении поверхности мишени.

Если, как было принято, все эти процессы равновероятны, то относительное количество ионов каждого типа будет пропорционально числу возможных путей осуществления соответствующих процессов в молекуле с выбранной структурой. Ниже приведена схема подсчета числа возможных путей для процессов (2)–(5) для полимера Ф-3 с микроструктурой «голова к хвосту».



Видно, что в выбранных единицах интенсивности масс-спектральных линий, соответствующих ионам CX_3^+ , должны быть равны: $J_{\text{CF}_3}=6$, $J_{\text{CF}_2\text{Cl}}=8$, $J_{\text{CFCl}_2}=2$. Аналогичным образом был проведен расчет для микроструктуры «голова к голове». В табл. 2 приведены нормированные по сум-

Таблица 2
Относительные интенсивности ионов CX_3^+

Ионы	Расчет		Эксперимент
	структуре «голова к хвосту»	структуре «голова к голове»	
Ф-3			
CF_3^+	37,5	31,2	$37,5 \pm 0,9$
CF_2Cl^+	50,0	62,5	$49,2 \pm 1,2$
CFCl_2^+	12,5	6,3	$13,2 \pm 0,7$
Ф-2			
CF_3^+	40	18,3	$29,0 \pm 0,4$
CF_2H^+	40	54,5	$40,8 \pm 0,4$
CFH_2^+	20	27,3	$24,9 \pm 0,6$

ме значения расчетных и измеренных интенсивностей линий для Ф-3 и Ф-2. Можно видеть, что для Ф-3 наблюдается очень хорошее согласие между измеренными и расчетными значениями для структуры «голова к хвосту». Этот вывод соответствует и литературным данным [4].

Аналогичные расчеты интенсивностей линий ионов CF_3^+ , CF_2H^+ и CFH_2^+ были сделаны для полимера Ф-40, который может иметь либо че-

режущуюся, либо блочную структуру. Было принято, что эти ионы образуются в результате следующих процессов:



Результаты расчета интенсивностей линий CX_3^+ для чередующейся структуры в предположении, что процессы (6)–(8) равновероятны, приведены в первой колонке табл. 3 для Ф-40. Видно, что эти данные в це-

Таблица 3
Относительная интенсивность ионов CX_3^+ для Ф-40

Ионы	Расчет		Эксперимент
	чередующаяся структура	с учетом эксперимента	
CF_3^+	14,4	18,3	$18,7 \pm 0,6$
CF_2H^+	42,8	54,5	$53,5 \pm 0,7$
CFH_2^+	42,8	27,3	$27,6 \pm 1,0$

лом сильно отличаются от измеренных значений. В то же время обращает на себя внимание тот факт, что расчетные и измеренные отношения $J_{\text{CF}}/J_{\text{CF}_2\text{H}}$ достаточно близки 0,336 и 0,350 соответственно, а отношения $J_{\text{CF}}/J_{\text{CFH}_2}$ и $J_{\text{CF}_2\text{H}}/J_{\text{CFH}_2}$ сильно различаются (0,336–0,68 и 1,00–1,94 соответственно), причем это различие для обоих типов отношений одинаково (в ~2 раза). Из приведенных данных видно, что сильное различие с экспериментом наблюдается для отношений, содержащих интенсивности линий ионов CFH_2^+ . Отсюда можно было сделать вывод, что выходы ионов CF_3^+ и CF_2H^+ равновероятны, а вероятность выхода ионов CFH_2^+ в 2 раза меньше. Поэтому в ранее принятую расчетную схему для процесса (8) был введен коэффициент $\alpha=0,5$, который учитывает меньшую эффективность образования ионов CFH_2^+ по сравнению с ионами CF_3^+ и CF_2H^+ . Результаты расчета с учетом α приведены во второй колонке табл. 3. Можно видеть, что в этом случае получается хорошее согласие между расчетными и измеренными значениями. Что касается блочной структуры, то по мере роста размеров блоков для нее характерным является уменьшение интенсивности линий $J_{\text{CF}_2\text{H}}$ и J_{CFH_2} и увеличение интенсивности линий J_{CF} . При достаточно больших блоках линии $J_{\text{CF}_2\text{H}}$ и J_{CFH_2} должны практически отсутствовать в масс-спектре, так как они соответствуют ионам, образующимся только на границах между блоками. Таким образом, в полимерной молекуле Ф-40 имеет место строгое чередование мономерных звеньев. Аналогичный результат дает расчет, проведенный с использованием констант сополимеризации [5].

В полимере Ф-2 могут быть две упорядоченные структуры: «голова к хвосту» и «голова к голове», а также смесь этих структур. В табл. 2 для Ф-2 приведены результаты расчета интенсивностей линий для двух упорядоченных структур с учетом коэффициента α . Видно, что измеренные значения не совпадают с расчетными данными. Если считать, что полимер Ф-2 имеет смешанную структуру и структура «голова к хвосту» преобладает, то выход ионов каждого типа может быть вычислен следующим образом. Пусть доля структуры «голова к хвосту» в полимере равна y , тогда выход ионов с учетом коэффициента α , обусловленный этой структурой равен: $J_{\text{CF}_2}=4y$; $J_{\text{CF},\text{H}}=4y$; $J_{\text{CFH}_2}=4 \cdot 0,5y$.

Выход ионов, обусловленный структурой «голова к голове», равен: $J_{\text{CF}_2}=2(1-y)$; $J_{\text{CF},\text{H}}=6(1-y)$; $J_{\text{CFH}_2}=6 \cdot 0,5(1-y)$.

Суммарный выход равен: $J_{\text{CF}_3}=4y+2(1-y)=2y+2$; $J_{\text{CF}_2\text{H}}=4y+6(1-y)=6-2y$; $J_{\text{CFH}_2}=2y+3(1-y)=3-y$, и нормированные значения интенсивностей линий в процентах равны

$$J_{\text{CF}_3} = \frac{2y+2}{11-y} 100; \quad J_{\text{CF}_2\text{H}} = \frac{6-2y}{11-y} 100; \quad (9)$$
$$J_{\text{CFH}_2} = \frac{3-y}{11-y} 100$$

Подставляя в каждое из этих выражений измеренные значения интенсивностей линий, можно определить y . Расчет по линии $J_{\text{CF}_3}=0,29$ дает $y=70\%$, а по линии $J_{\text{CF}_2\text{H}}=0,46-61\%$. В работе [6] методом ЯМР было установлено, что в молекулах полифторвинилидена имеется смесь структур «голова к хвосту» и «голова к голове», причем доли этих структур составляют 90 и 10% соответственно.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
24 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Д. Танцырев, Н. А. Клейменов, Докл. АН СССР, 213, 649, 1973.
2. Г. Д. Танцырев, М. И. Повоцкая, Сб. Взаимодействие атомных частиц с твердым телом, «Наукова думка», 1974, ч. 1, стр. 219.
3. Г. Д. Танцырев, М. И. Повоцкая, Химия высоких энергий, 9, 380, 1975.
4. G. V. D. Tiers, F. A. Bovey, J. Polymer Sci., A1, 833, 1963.
5. M. Modena, C. Garbuglio, M. Ragazzini, J. Polymer Sci., B10, 153, 1972.
6. S. Lano, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1057, 1970.