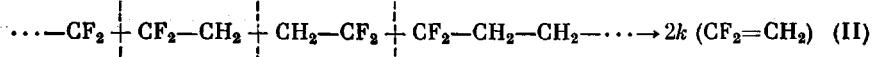
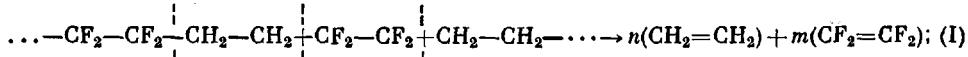


**ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
СОПОЛИМЕРА ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ЭТИЛЕНОМ МЕТОДОМ
ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Попова Г. С., Сажин Б. И., Шадрина Н. Е.

Согласно имеющимся в литературе представлениям [1, 2], можно рассмотреть две схемы разрыва углерод-углеродной связи при термическом разложении сополимеров. По одной из них происходит разрыв внешних мономерных связей в макромолекуле сополимера с выделением исходных мономеров, по другой — разрыв внутренних мономерных связей с выделением гибридных мономеров. Выдвинувшее впервые Уоллом предположение о возможности термического разложения сополимеров с выделением гибридных мономеров не получило дальнейшего развития и имеется мало сведений, подтверждающих этот механизм термического разложения [3, 4]. Сложность задачи заключается в том, что различить эти два механизма можно в том случае, если разрыв внешних и внутренних мономерных связей приводит к образованию различных по химическому строению продуктов пиролиза. Сополимер тетрафторэтилена с этиленом (ТФЭ-Э) относится к классу таких немногочисленных сополимеров, для которых выполняется это условие. При его термическом разложении по первой схеме должны выделяться этилен и тетрафторэтилен (ТФЭ), по второй — винилиден-фторид (ВДФ).



В литературе данные о продуктах пиролиза сополимера ТФЭ-Э отсутствуют.

В настоящей работе рассматриваются закономерности механизма термического разложения сополимера ТФЭ-Э методом пиролитической газовой хроматографии в соответствии с рассмотренными схемами.

Исследовали процесс термического разложения сополимера ТФЭ-Э мольного состава 1:1. Пиролиз проводили в проточном кварцевом микрореакторе непрерывного типа, смонтированном вместе с хроматографом «Цвет-4А», в потоке гелия, который одновременно является и газом-носителем. На основании данных, полученных при анализе смесей различных мономеров на хроматографе с детектором по теплопроводности были выбраны условия хроматографического разделения: сорбент — 25% триэтиленгликольбутират на диатомитовом носителе ИНЗ-600; колонка 15 м×3 мм; скорость потока гелия 2 л/час; температура колонки — комнатная.

На рис. 1 проведена хроматограмма продуктов пиролиза сополимера ТФЭ-Э при 650°. При этих условиях разделены 16 соединений.

Идентификация продуктов пиролиза проведена на основании сравнения относительных времен удерживания индивидуальных соединений и продуктов пиролиза при хроматографировании их на двух колонках разной полярности. Найдено, что пики 2, 3 и 4 (рис. 1) соответствуют ТФЭ, этилену и ВДФ. Остальные пики относятся к соединениям ряда метана (пик 1), фтористому водороду (пик 5) и различным соединениям C₃ и к более высококипящим. Как видно из хроматограмм, основным летучим продуктом пиролиза является ВДФ. Его количество, рассчитанное методом внутренней нормализации площадей пиков, соответствует 45±5% от всего количества летучих, что в сумме с ТФЭ и этиленом составляет ~75% от всего количества летучих.

Изучено влияние на пиролиз сополимера ТФЭ-Э трех параметров: величины навески, продолжительности и температуры пиролиза. Показано, что количество летучих продуктов, выделяющихся при пиролизе сополимера ТФЭ-Э, прямо пропорционально величине навески, и состав летучих продуктов от величины навески (1–5 мг) и от продолжительности пиролиза (15–45 сек.) не зависит. Изучение влияния температуры пиролиза на количество выделяющихся мономеров и ВДФ проведено в

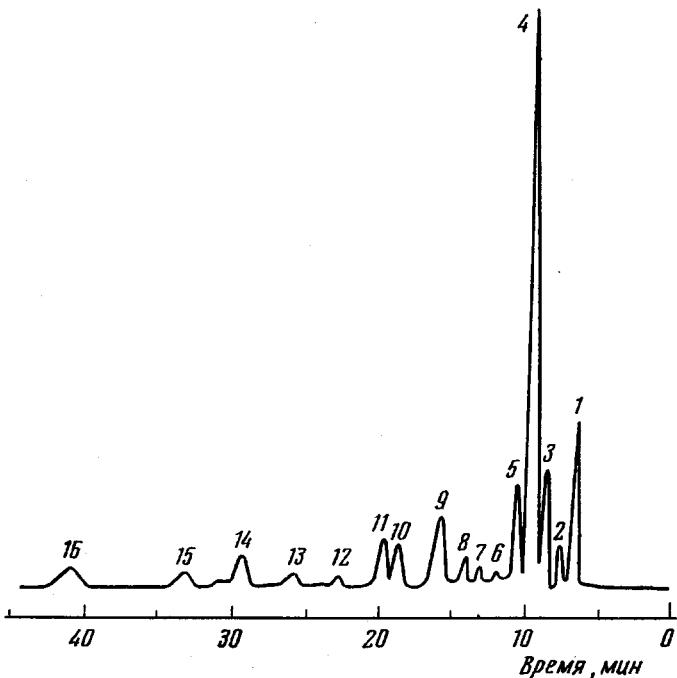


Рис. 1. Хроматограмма продуктов пиролиза сополимера ТФЭ-Э состава 1 : 1 при температуре пиролиза 650°, продолжительности 15 сек. и навеске 2 мг

интервале 550–700°. На рис. 2 показаны зависимости высоты пиков ВДФ, этилена и ТФЭ от температуры в расчете на 1 мг сополимера ТФЭ-Э. Как видно из графика, выход ВДФ резко возрастает с увеличением температуры пиролиза, а на выход этилена и ТФЭ температура влияет мало.

По Уоллу [2] выходы этилена (Y_e), ТФЭ ($Y_{\text{ТФЭ}}$) и ВДФ ($Y_{\text{ВДФ}}$) описываются следующими уравнениями:

$$Y_e = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \left(1 - \frac{Q}{2} \frac{z}{z+r_1} \right) \quad (1)$$

$$Y_{\text{ТФЭ}} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \left(1 - \frac{Q}{2} \frac{1}{r_2 z + 1} \right) \quad (2)$$

$$Y_{\text{ВДФ}} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \cdot \frac{zQ}{z+r_1} \text{ или} \quad (3)$$

$$Y_{\text{ВДФ}} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot \frac{Q}{r_2 z + 1}, \quad (4)$$

где m_2 , m_1 — мольные доли ТФЭ и Э в сополимере; r_2 , r_1 — константы сополимеризации ТФЭ и Э [5]; z — мольное соотношение мономеров (ТФЭ : Э) в загрузочной смеси для данного состава сополимера; Q — отно-

сительная вероятность разрыва внутренних мономерных связей в макромолекуле сополимера к общему числу внутренних мономерных связей в макромолекуле сополимера. $Q=0$ соответствует механизму термического разложения по схеме I, $Q=2$ — по схеме II. При $Q=1$ происходит стати-

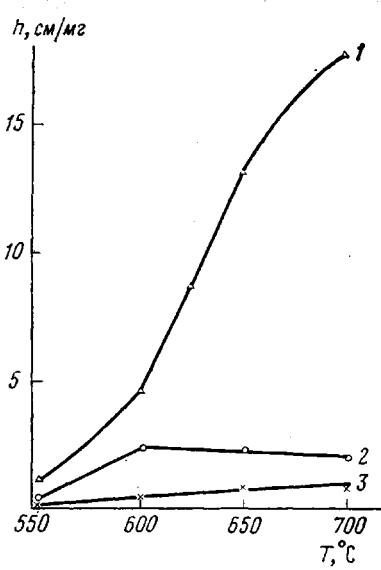


Рис. 2

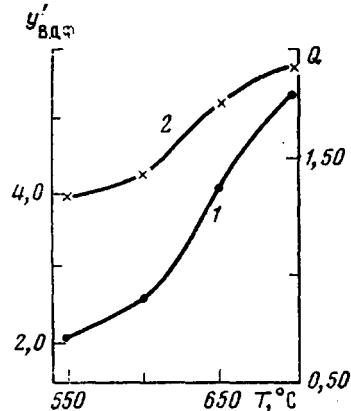


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость количества основных продуктов пиролиза (высоты пика от температуры пиролиза): 1 — ВДФ, 2 — этилен, 3 — ТФЭ

Рис. 3. Зависимость относительного выхода ВДФ (1) и относительной вероятности разрыва внутренних мономерных связей от температуры пиролиза (2)

стический разрыв C—C-связи в макромолекуле по схеме I и II с равной вероятностью.

Отношение $Y_{\text{ВДФ}}'$ к $Y_{\text{э}}$ может быть получено делением уравнения (3) на уравнение (1)

$$Y'_{\text{ВДФ}} = \frac{Y_{\text{ВДФ}}}{Y_{\text{э}}} = \frac{2zQ}{2(z+r_1)-Qz} \quad (5)$$

Величину $Y'_{\text{ВДФ}}$ легко определить экспериментально по хроматограммам, как отношение высот соответствующих пиков, умноженных на относительные мольные коэффициенты чувствительности и затем по уравнению (5) вычислить величину Q для данного сополимера при различных температурах. На рис. 3 приведена экспериментальная зависимость величины $Y_{\text{ВДФ}}$ (кривая 1) и рассчитанная по ней зависимость величины Q (кривая 2) от температуры пиролиза. Величина Q возрастает при повышении температуры и при 700° равна 1,9, т. е. приближается к максимально возможной теоретически. На точность определения величины Q могут оказывать влияние возможные вторичные реакции, но очевидно, что пиролиз сополимера ТФЭ-Э протекает, в основном, по схеме (II).

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Shibusaki, J. Polymer Sci., 5, A-1, 21, 1967.
2. Аналитическая химия полимеров, под ред. Г. Клайна, «Мир», 1965, стр. 193.
3. L. A. Wall, Nat. Bur. Standards Circ., 525, 239, 1953.
4. Л. Уолл, Фторполимеры, под ред. И. Л. Кнунианца, В. А. Пономоренко, «Мир», 1975, стр. 312.
5. М. Лазар, Р. Радо, Н. Климан, Фторопласти под ред. С. А. Яманова, «Энергия», 1965, стр. 303.

УДК 541.64:542.952:547.59

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИНИЦИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 3,12-ДИФЕНИЛ- 1,2-ДИАЗАЦИКЛООКТАТРИЕНОМ-1,5,9

*Шаульский Ю. М., Леплянин Г. В., Рафиков С. Р.,
Джемилев У. М., Губайдуллин Л. Ю.*

Известен ряд методов регулирования радикальной полимеризации, позволяющих проводить процесс без гель-эффекта [1]. Суть их состоит в том, что кроме обычного инициатора, который начинает реакционную цепь, в систему вводится другое вещество, способное на определенной стадии процесса (метод слабого ингибиования) или при определенных условиях, например с повышением температуры (метод авторегулирования) облучения светом (метод фотоингибиования), существенно увеличить скорость отрыва цепей.

Однако в ряде случаев возможно проведение регулированного процесса в присутствии одного компонента-инициатора. Необходимым условием для этого является образование в результате разложения инициатора продукта, ингибирующего радикальный процесс. Примером данного способа регулирования может служить полимеризация ММА под действием 3,12-дифенил-1,2-диазациклооктатриена-1,5,9 (ДАЦОТ).

ММА очищали от стабилизатора обычным методом [2], перегоняли в вакууме. Для полимеризации использовали фракцию с т. кип. 42° при 100 тор. ДАЦОТ получали по методике работы [3], дважды перекристаллизовывали из спирта, сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы, т. пл. 150–151°. ДАЦ многократно перекристаллизовывали из метанола и сушили в вакууме при 15–20° до постоянной массы, т. пл. 103,5°.

Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом. Использовали дилатометры из молибденового стекла объемом 6–7 мл (для исследования кинетики на начальных степенях превращения, затворная жидкость — сам мономер) и 1,5–2 мл (для исследования кинетики на глубоких степенях превращения, затворная жидкость — глицерин). Температура поддерживалась с точностью ±0,1°. Для возбуждения фотополимеризации использовали свет лампы ПРК-2, фильтрованный через молибденовое стекло.

Характеристическую вязкость бензольных растворов измеряли в видоизмененном вискозиметре Уббелоде [4] при 25°. Образцы ПММА для этой цели получали на начальных степенях превращения (до 5%), дважды переосаждали из бензольных растворов в метанол, сушили в вакууме при 40° до постоянной массы. Среднюю степень полимеризации рассчитывали из соотношения $\bar{P}=2,36 \cdot 10^8 [\eta]^{1,37}$.

Константу ингибиования k_i/k_p определяли по уменьшению коэффициента полимеризации при проведении процесса в присутствии различных