

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:543.544:547.321

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Шадрина Н. Е., Павлова В. Ф., Бадыров Б. Х., Асамов М. К., Подлеская Н. К.

Установлены закономерности разрыва связей С-С в сополимере тетрафторэтилена с винилацетатом в ходе пиролиза при 923 К в потоке гелия. Показана возможность количественной оценки состава сополимеров и диадного распределения звеньев -CH₂-CF₂- в макромолекуле по составу летучих продуктов пиролиза.

Сополимеры на основе фторолефинов и виниловых мономеров обладают комплексом ценных физико-химических свойств [1], поэтому разработка новых методов исследования строения их макромолекул представляет научный и практический интерес. Применение для этой цели метода пиролитической газовой хроматографии (ПГХ) позволяет оценить не только состав сополимеров, но и особенности их строения, например регулярность чередования мономерных звеньев [2].

Цель настоящей работы - исследование строения сополимеров тетрафторэтилена (ТФЭ) с винилацетатом (ВА) методом ПГХ и установление взаимосвязи между составом летучих продуктов пиролиза и строением макромолекул.

Синтез сополимеров осуществляли по способу, описанному в работе [3] при малых степенях превращения мономеров (не более 10 вес.%). Состав реакционной смеси мономеров варьировали в пределах 10-90 мол.%. Полученные сополимеры сушили в вакууме до постоянного веса и определяли их состав с помощью элементного анализа по содержанию фтора (табл. 1). Для сравнения приведены данные по составу сополимера, рассчитанные с использованием известных [3] констант сополимеризации, которые соответственно для ТФЭ и ВА равны 0,19 и 0,57.

Для проведения пиролиза использовали методику, разработанную ранее [4], с применением печного микрореактора «Цвет-110» с детектором по теплопроводности. Условия хроматографического разделения предполагаемых летучих компонентов при пиролизе сополимеров выбраны таким образом, чтобы разделялись основные характеристические компоненты - ТФЭ, ВА и винилиденфторид (ВДФ), выход которых наилучшим образом связан с составом сополимеров и регулярностью чередования мономерных звеньев в макроцепях. Применяли две хроматографические колонки с сорбентами: 25 вес.% триэтиленгликольдибутирата на динохроме Н (0,16-0,25 мм) и Поралак Q, пассивированный плавиковой кислотой в потоке гелия (0,20-0,30 мм), с размерами 12,0×0,003 м и 1,0×0,003 м соответственно. Температура пиролиза 923±10 К, продолжительность 15±1 с, вес образца 2,0±0,05 мг.

Таблица 1

Зависимость состава сополимера от исходного соотношения мономеров в реакционной среде

[ТФЭ] в реакционной смеси, мол. %	[ТФЭ] : [ВА] в реакционной смеси	ТФЭ в сополимере, мол. доли	
		по данным элементного анализа	по уравнению Майо - Льюиса *
10,0	0,11	0,11	0,14
30,0	0,43	0,35	0,35
50,0	1,0	0,54	0,43
70,0	2,33	0,63	0,54
90,0	9,0	0,70	0,72

* r_{ТФЭ}=0,19; r_{ВА} = 0,57.

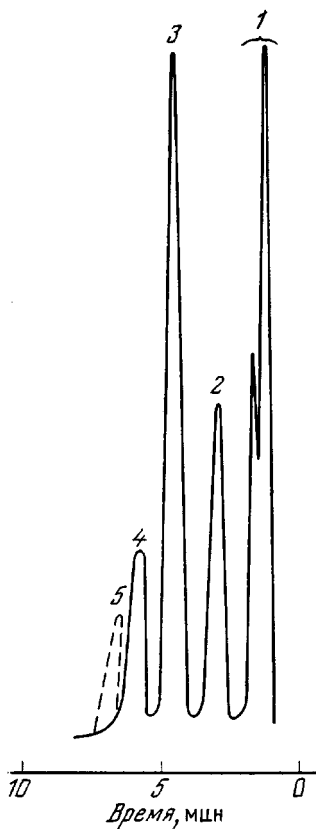


Рис. 1

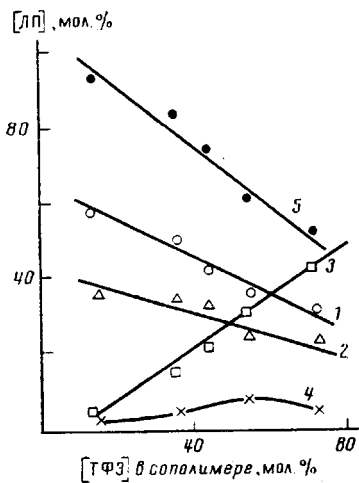


Рис. 2

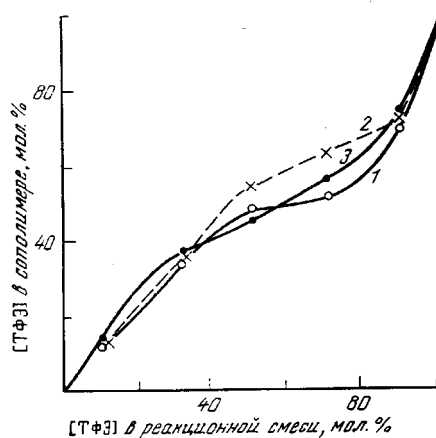


Рис. 3

Рис. 1. Хроматограмма летучих продуктов пиролиза сополимеров ТФЭ с ВА. Здесь и на рис. 2: 1 — низкокипящие компоненты и углекислый газ, 2 — метан, 3 — ТФЭ, 4 — ВДФ, 5 — фтористый водород

Рис. 2. Зависимость мольного содержания основных компонентов в летучих продуктах (ЛП) пиролиза сополимеров ТФЭ с ВА от состава, рассчитанного по формулам Майо — Льюиса

Рис. 3. Зависимость мольного содержания ТФЭ-звеньев в сополимере, определенно-го методом ПГХ (1), элементного анализа (2) и расчетом по теории Майо — Льюиса (3) от состава реакционных смесей мономеров

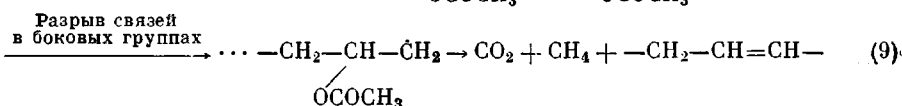
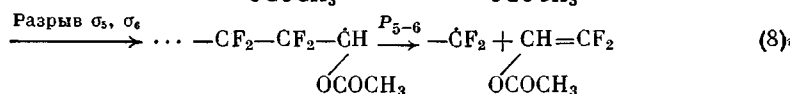
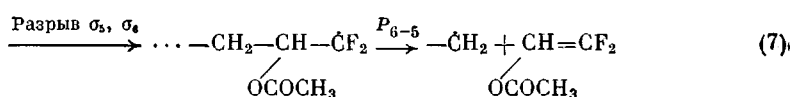
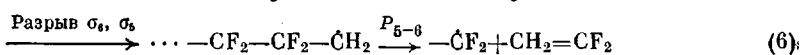
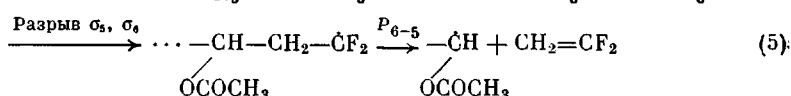
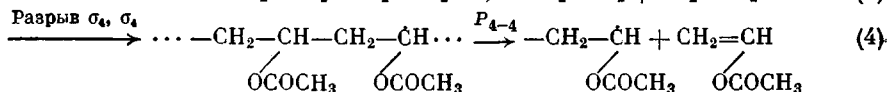
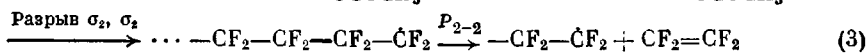
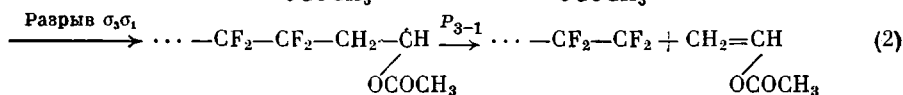
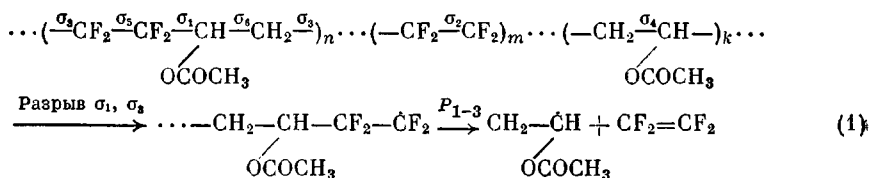
Оценку количества выделяющихся при пиролизе компонентов проводили методом внутренней нормализации площадей пиков. На рис. 1 приведена типичная хроматограмма летучих продуктов пиролиза сополимеров ТФЭ с ВА, из которой видно, что основными продуктами разложения сополимеров являются ТФЭ, ВДФ, углекислый газ и метан. При количественном определении состава летучих продуктов пиролиза фтористый водород поглощали с помощью форколоники, заполненной активным оксидом алюминия. Эта мера была необходима в связи с агрессивным влиянием фтористого водорода на чувствительность элементов детектора.

На рис. 2 приведена зависимость содержания основных компонентов в составе летучих продуктов пиролиза при 923 К от состава сополимера, рассчитанного по теории Майо — Льюиса с известными значениями констант сополимеризации (табл. 1). Выход ТФЭ линейно зависит от его содержания в сополимере, выход метана и углекислого газа, образующихся в результате пиролиза звеньев ВА, также линейно зависят от содержания последнего в сополимере. Для количественного определения состава сополимера по составу летучих продуктов пиролиза было необходимо выбрать характеристические компоненты и установить коэффициент корреляции. В связи с тем что механизм термического разложения звеньев ВА в сополимере характеризуется конкурирующим протеканием реакций разрыва связей С — С в боковых цепях

с передачей атома водорода от метиленовых групп с образованием метана и углекислого газа, то определение состава сополимера целесообразнее проводить по относительному содержанию ТФЭ в летучих продуктах пиролиза с использованием вычисленного калибровочного коэффициента для ТФЭ, равного $1,60 \pm 0,05$.

На рис. 3 представлены кривые состава сополимера, определенного методом ПГХ (кривая 1) и элементного анализа (кривая 2), в сравнении с теоретической кривой, вычисленной по уравнению Майо-Льюиса. Как видно из рисунка, кривая состава сополимера, полученная по результатам ПГХ, хорошо согласуется с расчетной кривой. Для практического использования метода ПГХ при определении состава сополимеров ТФЭ с ВА был построен калибровочный график (рис. 4), который позволяет проводить определение состава сополимеров из данных по содержанию ТФЭ в летучих продуктах пиролиза.

Исходя из состава летучих продуктов пиролиза схему возможных реакций при высокотемпературном пиролизе сополимера ТФЭ с ВА в среде гелия можно представить следующим образом:



Присутствие в макромолекуле сополимера диформетиленовых и метиленовых, а также боковых ацетатных групп приводит к неравноценности энергии активации разрыва различных связей С-С. Можно предположить, что ослабление связи в звене ВА за счет электрооакцепторного эффекта атомов фтора ближайшей диформетиленовой группы, а также карбонильной группы заместителя приводит к образованию «гибридных» мономеров по реакциям (5)–(8), вероятность протекания которых обозначена P_{5-6} и P_{6-5} . Однако анализ состава летучих продуктов пиролиза показывает, что реакции (5), (6) образования «гибридного» мономера ВДФ более предпочтительны, т. е. $P_{5-6} \gg P_{6-5}$.

Образование ТФЭ происходит по реакции (1) при разрыве σ -связей в структуре с регулярным чередованием мономерных звеньев с вероятностью протекания P_{1-3} , кроме этого, ТФЭ может выделяться из соответствующей «блочной» структуры макромолекулы по реакции (3) с вероятностью P_{2-2} соответственно. Образование ВА может происходить идентичным образом по реакциям (2) и (4), протекающим с вероятностью P_{3-1} и P_{4-4} , при отсутствии конкурирующего механизма, описываемого реакцией (9). Однако образование при пиролизе значительного количества углекислого газа и метана (рис. 2, кривые 1 и 2) свидетельствует о существенном вкладе реакций (9) в процесс пиролиза, приводящих к карбонизации сополимера. Суммарное содержание CO_2 и CH_4 и низкокипящих газов характеризует практически полное разложение звеньев ВА в сополимере (рис. 2, кривая 5). Следовательно, реакции (2) и (4) маловероятны. Содержание же ТФЭ в летучих продуктах существенно меньше ожидаемого, что свидетельствует об интенсивном протекании реакций (5) и (6) в

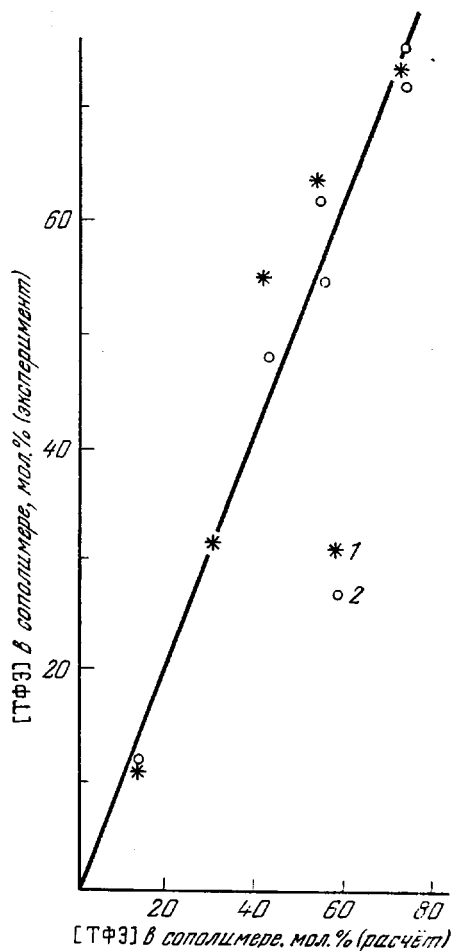


Рис. 4

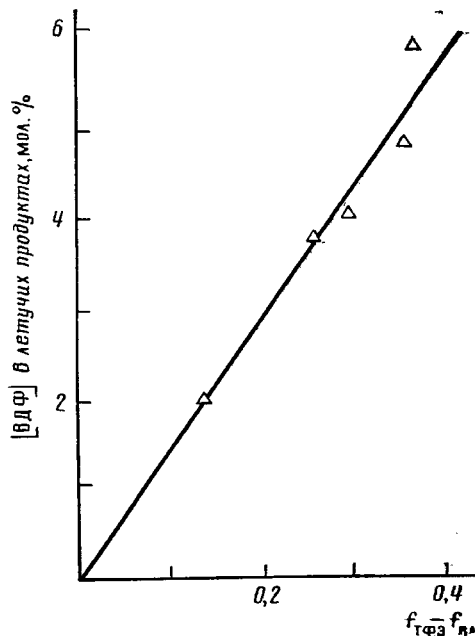


Рис. 5

Рис. 4. Калибровочная зависимость содержания ТФЭ в сополимере. 1 — элементный анализ, 2 — анализ по ПГХ

Рис. 5. Зависимость содержания ВДФ в летучих продуктах пиролиза сополимеров ТФЭ с ВА от вероятности диадного распределения мономерных звеньев $f_{ТФЭ} - f_{ВА}$ по формулам Майо — Льюиса

образованием «гибридного» мономера ВДФ. Кроме того, возможны потери ТФЭ при пиролизе сополимера вследствие протекания процесса дегидрофторирования, что подтверждается присутствием фтористого водорода (рис. 1) в летучих продуктах пиролиза.

Из экспериментальных данных (рис. 2) следует, что рассмотренные реакции (1), (3), (5), (6) и (9) являются конкурирующими, причем неравновероятными. Необходимо было оценить, какие реакции наиболее предпочтительны и соответственно какому содержанию той или иной структуры в макромолекуле отвечает количество выделяющихся при пиролизе компонентов. Из состава летучих продуктов пиролиза (табл. 2) можно сделать вывод о том, что разрыв связей σ_3 и σ_6 в макроцепях происходит с образованием «гибридного» мономера ВДФ по реакциям (5) и (6), но в меньшей степени, чем получается из расчета вероятности содержания звеньев ТФЭ — ВА по формулам Медведева — Абкина (5). Известно, что содержание ВДФ в летучих продуктах является характеристикой регулярности чередования метиленовых и диф-

Таблица 2

Результаты определения состава летучих продуктов пиролиза сополимеров ТФЭ с ВА на колонке $1,0 \times 0,003$ м, заполненной Порапаком Q с размером частиц 0,10–0,30 мм

Содержание компонентов, мол. %				Вероятность диадного распределения звеньев по теории Майо — Льюиса, мол. доли	Содержание диадных звеньев по данным ПГХ, мол. доли
сумма низкокипящих и CO_2	CH_4	ТФЭ	ВДФ		
57,6	35,6	4,8	2,0	0,139	0,15
49,6	33,2	13,2	4,0	0,293	0,27
41,0	33,0	21,2	4,8	0,362	0,33
36,2	25,4	32,5	5,9	0,372	0,41
30,9	22,9	42,4	3,8	0,265	0,28

горметиленовых групп в соответствующей диадной структуре $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ в макромолекуле. На рис. 5 приведена зависимость выхода ВДФ при пиролизе от расчетного содержания соответствующих диадных звеньев по формуле Медведева - Абкина, линейный характер которой позволяет оценить содержание указанной структуры в сополимерах по данным метода ПГХ.

Таким образом, исследование основных закономерностей протекания разрыва связей С-С в сополимере ТФЭ с ВА в условиях высокотемпературного пиролиза методом ПГХ позволяет разработать надежный экспресс-метод оценки не только состава сополимеров, но и диадного распределения звеньев $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ в макромолекулах. Относительное стандартное отклонение при определении состава сополимеров и диадного распределения методом ПГХ не превышает 0,11.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пакшин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. Л., 1978. С. 96.
2. Шадрина Н. Е., Сажин Б. И., Бронов М. В., Подлесская Н. К. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1836.
3. Асамов М. К., Мусаханова С. М., Зияев А. Л., Бадыров Б. Х. // Тез. IX национал. симпоз. с междунар. участием «Полимеры-86». Варна. 1986. С. 98.
4. Шадрина Н. Е., Клещева М. С., Логинова Н. Н., Подлесская Н. К., Санников С. Г. // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. № 6. С. 1136.
5. Гиндин Я. М., Абкин А. Д., Медведев С. С. // Докл. АН СССР. 1947. Т. 56. № 2. С. 177.

Охтинское научно-производственное объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
11.IX.1987

Ташкентский государственный университет им. В. И. Ленина

STUDY OF THE STRUCTURE OF COPOLYMERS OF TETRAFLUOROETHYLENE WITH VINYL ACETATE BY PYROLYTIC GAS CHROMATOGRAPHY METHOD

Shadrina N. Ye., Pavlova V. F., Badyrov B. Kh., Asamov M. K.,
Podlesskaya N. K.

S u m m a r y

The regularities of rupture of C-C bonds in copolymer of tetrafluoroethylene with vinyl acetate during pyrolysis at 923 K in helium flow have been determined. The possibility of the quantitative evaluation of copolymers composition and diades distribution of $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ units in the macromolecule from the composition of volatile pyrolysis products was shown.

УДК 541(64+24):543.544

ДЕЛЕНИЕ ОЛИГОАРИЛАТОВ ПО ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЕ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА ПРИБОРЕ «МИЛИХРОМ»

Благодатских И. В., Дубровина Л. В., Павлова С.-С. А.

Для олигоарилата на основе фенолфталеина и терефталойлхлорида продемонстрирован переход от эксклюзионного режима разделения на силикагеле к адсорбционному в разных смесях полярных и неполярных растворителей. Найден критический условия хроматографии. В околокритической области достигнуто одновременное разделение по функциональности и молекулярной массе. Проанализировано РТФ и ММР ряда образцов.

Одной из важных задач полимерной химии является определение ММР и РТФ. Такая информация необходима при изучении поликонденсационных процессов, химических превращений макромолекул, для характеристики реакционноспособных олигомеров, используемых при получении блок-сополимеров или спитых полимеров. В последние годы исследованиям РТФ олигомеров и полимеров посвящено значительное число публикаций. Большой экспериментальный материал обобщен в монографии [1]. Интенсивно развивается теория поведения линейных и кольцевых макромолекул в порах [2-5]. Показано, что реализация того или иного режима разделения