

УДК 541.64 : 543.544 : 547.321

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ТРОЙНОГО ПОЛИМЕРА
ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, ЭТИЛЕНА И ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА
МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ****Мадорская Л. Я., Шадрин Н. Е., Макеенко Т. Г.,
Логина Н. Н.**

Методом пиролизической газовой хроматографии исследованы образцы ряда фторсодержащих сополимеров. В летучих продуктах пиролиза полимеров, содержащих звенья этилена и гексафторпропилена, присутствуют по крайней мере три «гибридных» фторсодержащих соединения — винилиденфторид, тетрафторпропилен и 1-трифторметил-1,2,2-трифторциклобутан. Предложена принципиальная схема разрыва основных связей С—С при пиролизе этих полимеров. Оптически прозрачный терполимер тетрафторэтилена, этилена и гексафторпропилена представляет собой регулярно чередующийся терполимер, в котором перфторированные звенья тетрафторэтилена или гексафторпропилена находятся между звеньями этилена.

В последние годы все большее значение приобретают сополимеры, обладающие разнообразным сочетанием свойств, обеспечивающим постоянно возрастающие требования современной техники. При этом точное знание строения сополимеров становится необходимым не только для прогнозирования их свойств, но и для целенаправленного совершенствования их структуры и строения.

Цель настоящей работы — исследование строения тройного оптически прозрачного полимера, содержащего звенья тетрафторэтилена (ТФЭ), этилена (Э) и гексафторпропилена (ГФП).

Методы ИК-спектроскопии и элементного анализа оказались мало информативными для изучения состава указанного терполимера: метод ИК-спектроскопии не позволяет установить соотношение звеньев ТФЭ и ГФП в присутствии звеньев Э (в связи с трудностью использования сильных полос поглощения для индивидуального определения доли звеньев ГФП), а элементный анализ непригоден, поскольку звенья ТФЭ и ГФП содержат одинаковый весовой процент фтора.

Для изучения терполимера ТФЭ, Э и ГФП был использован метод пиролизической газовой хроматографии (ПГХ), один из перспективных и в данном случае наиболее предпочтительный для определения не только состава, но и строения полимеров.

Ранее на примере сополимера ТФЭ и Э было показано [1], что состав летучих продуктов пиролиза зависит от содержания и чередования в нем мономерных звеньев различного строения. При этом было отмечено, что методом ПГХ возможно установление распределения мономерных звеньев и количественное определение относительного содержания последовательностей одноименных звеньев (блочных структур), обуславливающих важнейшие свойства этого сополимера — термостабильность, перерабатываемость и т. д.

Объектом исследования служили образцы терполимера ТФЭ, Э и ГФП, полученные под действием радикального инициатора в инертной среде [2]. Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что эти образцы при сравнительно близком элементном составе существенно различаются по оптической прозрачности (которую оценивали по интегральному коэффициенту светопропускания λ на прессованных пластинках толщиной 0,5 мм по ГОСТ 15875-80). Было высказано предположение, что это различие в

Характеристика исследуемых и модельных образцов полимеров

Полимер	Элементный состав, вес. %			Содержание звеньев *, мол. %			λ, %
	Н	С	Ф	ТФЭ	Э	ГФП	
ТФЭ – Э **	3,2	58,7	38,0	49,5	50,5	–	Непрозрачный
ГФП – Э							
25 мол. % ГФП	5,1	48,7	46,2	–	75,0	25,0	Каучукоподобные, непрессующиеся образцы
40 мол. % ГФП	3,2	37,4	59,3	–	60,0	40,0	
ТФЭ – Э – ГФП				Не поддается определению			
	3,3	58,9	36,6				95,5
	3,7	58,2	37,0				97,0
	2,8	59,4	35,4				78,0

* Рассчитано по данным элементного анализа.

** По данным ИК-спектроскопии содержание блоков этилена и ТФЭ составляет 15 и 13 мол. % соответственно.

свойствах вызвано строением полимерных цепей, а именно регулярностью чередования мономерных звеньев.

Для облегчения идентификации и дифференциации газообразных продуктов пиролиза тройного полимера были использованы в качестве модельных соединений сополимер ТФЭ и Э эквивалентного состава со строго регулярным (по данным ИК-спектроскопии) чередованием этиленовых и тетрафторэтиленовых звеньев [3], а также специально синтезированный низкомолекулярный сополимер Э с 25 и 40 мол. % звеньев ГФП (табл. 1).

Пиролиз образцов проводили по методике, описанной в [4], с применением печного пиролизического трубчатого микрореактора БП-034, соединенного с газовым хроматографом «Цвет-110» с детектором по теплопроводности. В качестве газа-носителя использовали гелий. Хроматографическая колонка размером 12×0,003 м заполнена насадкой, состоящей из 25% триэтиленгликольдибутирата, нанесенной на динохром Н (0,16–0,25 мм). Автоматическое дозирование прямых добавок индивидуальных газообразных соединений для идентификации газообразных продуктов пиролиза осуществляли с помощью крана-дозатора, присоединенного к хроматографической колонке и работающего в параллельном режиме. Относительная погрешность определения состава летучих продуктов пиролиза <10%.

На рис. 1–3 приведены типичные хроматограммы летучих продуктов пиролиза сополимеров ТФЭ – Э, ГФП – Э и терполимера ТФЭ – Э – ГФП.

Видно, что основным продуктом пиролиза ТФЭ – Э является винилиденфторид (ВДФ) – «гибридный» мономер [1]. Содержание других продуктов – фторпроизводных метана (ФПМ), ТФЭ, Э и фтористого водорода (ФВ) – незначительно и, как было показано ранее [4], зависит от состава сополимера и чередования в нем метиленовых и перфторметиленовых звеньев.

Состав продуктов пиролиза сополимеров ГФП и Э, как видно из рис. 2, значительно сложнее. В летучих продуктах присутствуют ФПМ, ВДФ, Э, ТФЭ и ГФП, идентификация которых проведена методом прямых добавок индивидуальных соединений. При этом оказалось, что в условиях эксперимента ГФП и Э не делятся между собой и на хроматограмме выходят одним пиком с временем удерживания 6 мин (пик 2). Поскольку ГФП не способен к гомополимеризации в сополимере ГФП – Э, звенья ГФП являются единичными, и сравнительно большая интенсивность пика 2 обусловлена главным образом выделением исходного Э за счет разложения блоков этиленовой структуры.

Наряду с компонентами, содержащимися и в продуктах пиролиза сополимера ТФЭ – Э (ФПМ, ВДФ, ФВ, Э), в летучих при пиролизе сополимера ГФП – Э появляются новые компоненты, характеризующиеся более высокими температурами кипения, из которых два соединения (пики 4 и 7) образуются в значительных количествах. Эти пики могут быть отнесены к «гибридным» мономерам или соединениям, образующимся, очевидно, в результате разрыва связей С–С звеньев Э и ГФП, как показано ниже на схеме.

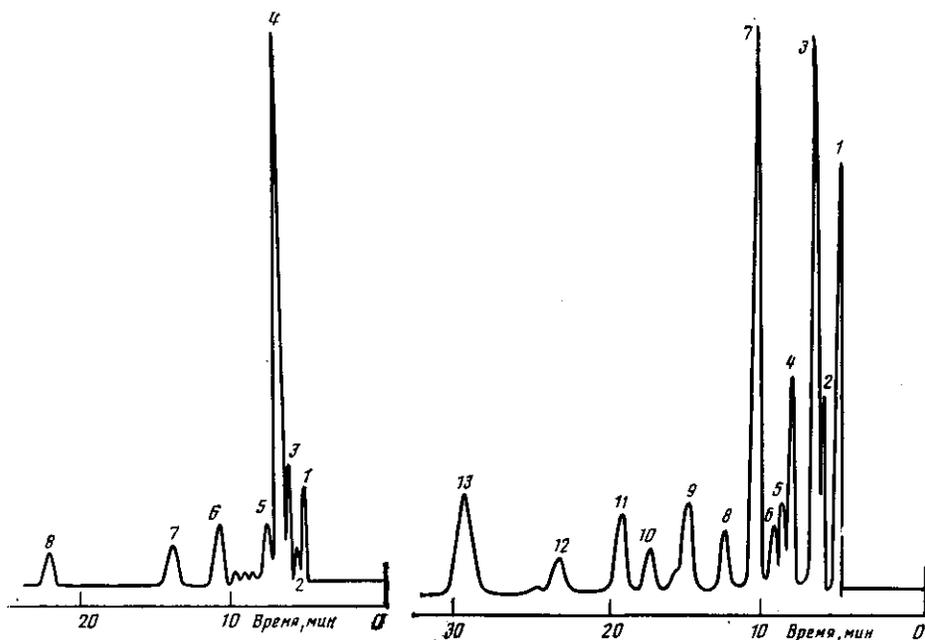


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Хроматограмма летучих продуктов пиролиза сополимера ТФЭ - Э эквимольного состава. Отнесение пиков: 1 - фторпроизводные метана, 2 - тетрафторэтилен, 3 - этилен, 4 - винилиденфторид, 5 - фтористый водород, 6 - тетрафторциклобутан, 7, 8 - фторпроизводные углеводороды с C_3 и выше

Рис. 2. Хроматограмма летучих продуктов пиролиза сополимера ГФП - Э (содержание звеньев ГФП 25 мол. %). Отнесение пиков: 1 - фторпроизводные метана; 2 - этилен и гексафторпропилен (совместно); 3 - винилиденфторид; 4 - 1,1,1,2-тетрафторпропилен; 7 - 1-триформетил-1,2,2-трифторциклобутан; 5, 6, 8-13 - неидентифицированные фторводородсодержащие углеводороды

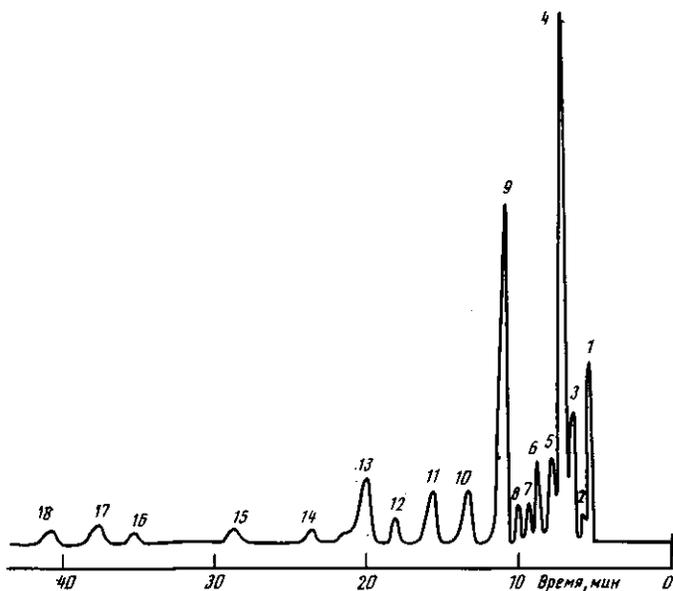
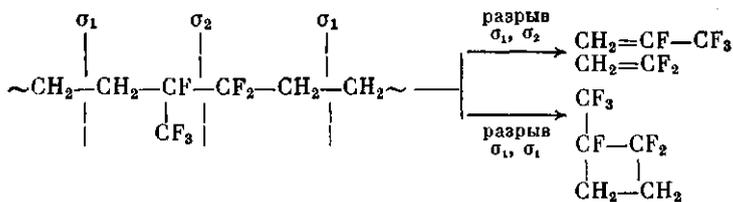


Рис. 3. Хроматограмма летучих продуктов пиролиза оптически прозрачного терполимера ТФЭ - Э - ГФП. Отнесение пиков: 1 - фторпроизводные метана; 2 - тетрафторэтилен; 3 - этилен и гексафторпропилен (совместно); 4 - винилиденфторид; 5 - фтористый водород; 6 - 1,1,1,2-тетрафторпропилен; 9 - 1-триформетил-1,2,2-трифторциклобутан; 7, 8, 10-18 - неидентифицированные фторводородсодержащие углеводороды



При этом пик 4 обусловлен возникновением тетрафторпропилена (ТФП). Подтверждением образования ТФП приведенного строения является совпадение относительного времени удерживания (по этилену) чистого 1,1,1,2-тетрафторпропилена (1,50) с временем удерживания указанного пика на хроматограмме (1,45) в условиях эксперимента на колонке с неподвижной полярной фазой — 15%-ный диоктилсебацат на динохроме Н.

Пик 7 на хроматограмме рис. 2, исходя из времени удерживания, связан, очевидно, с появлением в продуктах пиролиза не полностью фторированного соединения, содержащего более трех атомов углерода. Как следует из схемы, одним из наиболее вероятных путей образования этого соединения является разрыв связей С—С этиленовых звеньев σ , между которыми находится звено ГФП. В данном случае следует ожидать образования 1-трифторметил-1,2,2-трифторциклобутана (ФМЦБ). Из-за отсутствия чистых не полностью фторированных производных циклобутана отнесение пика 7 проведено на основании зависимости логарифмического индекса удерживания I фторводородсодержащих углеводородов от их ММ. Из данных рис. 4 видно, что значение I для фторводородсодержащих углеводородов значительно выше, чем для соответствующих перфторированных углеводородов. Линейный, но различный по характеру ход зависимости $I=f(\text{ММ})$ для перфторированных (рис. 4, кривая 4) и фторводородсодержащих соединений (кривые 1–3) позволяет на основании экспериментального значения I графически определить ММ идентифицируемого соединения предполагаемого строения.

Идентификация пика 7 на хроматограмме рис. 2 выполнена следующим образом. Исходя из времени удерживания, рассчитано значение I (по формуле, приведенной в работе [5]), которое оказалось равным 430. По кривым 2 и 3 (рис. 4) найдены возможные значения ММ идентифицируемого соединения, 80 или 180. Учитывая известный порядок элюирования фторводородсодержащих соединений с C_3 и выше, достоверным значением ММ из определенных графически может быть только $M=180$. Таким образом, пик 7 обусловлен содержанием в летучих продуктах пиролиза сополимера ГФП — Э не полностью фторированного трифторметилзамещенного циклобутана с $M \approx 180$, что хорошо совпадает с ММ предполагаемого (на основании схемы) циклического соединения ФМЦБ с $M=178$.

Следует отметить, что аналогичным образом по значению I , равному 380 (рис. 4), был впервые идентифицирован пик 6 на хроматограмме рис. 1, появление которого вызвано содержанием в летучих продуктах пиролиза сополимера ГФЭ — Э не полностью фторированного циклобутана — тетрафторциклобутана (ТФЦБ) с $M=128$. (Графически найденное значение $M=130$).

Для оценки упорядоченности чередования мономерных звеньев в изучаемых сополимерах методом нормирования площадей пиков было определено относительное содержание гибридных соединений и их соотношения в летучих продуктах пиролиза этих сополимеров (табл. 2).

В летучих продуктах пиролиза сополимера ГФЭ — Э присутствует главным образом ВДФ и незначительно — ТФЦБ; ТФП, как и следовало ожидать, практически отсутствует.

В летучих продуктах пиролиза сополимера ГФП — Э присутствуют все три «гибридных» соединения (ВДФ, ТФП, ФМЦБ), причем в соизмеримых количествах. При этом независимо от состава сополимера соотношение между ТФП и ФМЦБ, образующимися с участием звена ГФП, со-

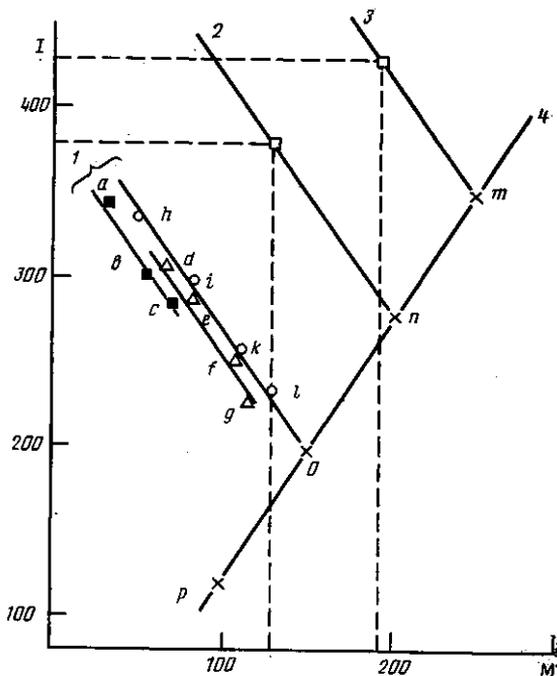


Рис. 4. Зависимость логарифмических индексов I удерживания фторводородсодержащих и перфторированных углеводородов от их молекулярной массы. 1 — предельные и непредельные углеводороды C_4-C_2 , 2 — циклобутаны, 3 — фторметилзамещенные циклобутаны, 4 — перфторированные углеводороды. $a - CFH_3$, $b - CF_2H_2$, $c - CF_3H$, $d - CF_2H=CH_3$, $e - CF_3-CH_3$, $f - CF_2H-CF_2H$, $g - CH_3-CF_2H$, $h - CFH-CH_2$, $i - CF_2=CFH$, $k - CH_2=CF$, $l - CF_2=CH$, $m - CF_2-CF-CF_3$, $n - CF_2-CF_2$,
 $o - CF_2=CF$, $p - CF_2=CF_2$

храняется практически постоянным (ФМЦБ : ТФП = $3,05 \pm 0,05$). Последнее указывает на предпочтительность разрыва связей С-С этиленовых звеньев σ_1 в условиях пиролиза. При этом образование циклического производного ФМЦБ, как следует из схемы, возможно только в случае, когда звено ГФП заключено между этиленовыми звеньями.

Таким образом, основными характеристическими компонентами летучих продуктов пиролиза сополимера ГФП — Э являются ТФП и ФМЦБ, и по их соотношению можно судить о строении полимерной цепи, содержащей звенья Э и ГФП.

На рис. 3 приведена хроматограмма летучих продуктов пиролиза терполимера ТФЭ — Э — ГФП. Видно, что преобладающим компонентом является ВДФ, образование которого происходит не только с участием осколков звена ТФЭ (аналогично сополимеру ТФЭ — Э), но и ГФП. Наряду с ФПМ и ФВ (пики 1 и 5 соответственно) в летучих продуктах из исходных мономеров присутствуют главным образом Э и ГФП (пик 3), образование ТФЭ (пик 2) наблюдается в следовых количествах и находится в пределах ошибки эксперимента.

Наиболее интенсивными после пика, соответствующего ВДФ (пик 4), являются пики, отнесенные нами к ТФП (пик 6) и ФМЦБ (пик 9). Как видно из табл. 2, соотношение между этими компонентами летучих продуктов пиролиза терполимера достаточно близко их соотношению в летучих продуктах пиролиза сополимера ГФП — Э и равно 3,5. Следовательно, в терполимере звено ГФП находится так же, как и в сополимере ГФП — Э, между этиленовыми звеньями.

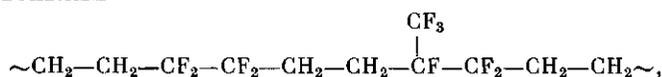
Для подтверждения сделанного предположения был исследован обра-

Относительное содержание основных компонентов в летучих продуктах пиролиза полимеров ТФЭ - Э, ГФП - Э и ТФЭ - Э - ГФП

Полимер	Соотношение компонентов						Относительное содержание «гибридных» соединений, мол. %			
	ТФЭ	Э+ГФП	ТФП	ФМЦБ	ТФЦБ	ФМЦБ	ТФП	ФМЦБ	ТФЦБ	ВДФ
	ВДФ	ВДФ	ВДФ	ВДФ	ВДФ	ТФП				
ТФЭ - Э эквивалентного состава	0,045	0,169 (Э/ВДФ)	-	-	0,08	-	-	-	6,1	77,9
ГФП - Э	-	0,43	0,40	1,24	-	3,07	13,1	40,1	-	32,7
25 мол. % ГФП	-	0,46	0,41	1,23	-	3,0	13,3	40,3	-	30,9
40 мол. % ГФП	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ТФЭ - Э - ГФП	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
λ=95-97%	0,007	0,130	0,12	0,40	-	3,3	6,7	22,8	-	56,4
	0,004	0,257	0,13	0,47	-	3,5	6,8	24,9	-	52,9
λ=78%	0,127	0,264	0,11	0,30	-	2,7	6,3	17,3	-	56,9

зец терполимера, обогащенный звеньями ТФЭ (с λ=78%). Как и следовало ожидать, в летучих продуктах пиролиза этого образца присутствует заметное количество ТФЭ, а соотношение между «гибридными» соединениями ФМЦБ и ТФП снижается до 2,7. Очевидно, что увеличение содержания звеньев ТФЭ в макроцепи терполимера, сопровождающееся появлением последовательностей из перфторированных звеньев или блоков ТФЭ, приводит к снижению оптической прозрачности образца с 95 до 78%.

Таким образом, оптически прозрачный терполимер ТФЭ, Э и ГФП представляют собой полимер с чередующимися перфторированными и этиленовыми звеньями



что подтверждается хорошим совпадением рассчитанного (3,5 вес.%) и экспериментально найденного значения содержания Н в исследуемых образцах оптически прозрачного терполимера.

В целом выполненное исследование позволило установить, что при пиролизе сополимеров, содержащих звенья Э и ГФП, образуются по крайней мере три «гибридных» фторсодержащих соединения, относительное содержание которых определяется степенью упорядоченности при чередовании перфторированных и нефторированных звеньев, а также предложить упрощенную структурную формулу оптически прозрачного терполимера ТФЭ, Э и ГФП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шадрина Н. Е., Клещева М. С., Логинова Н. Н., Подлеская Н. К., Санников С. Г. // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 3. № 6. С. 1125.
2. Робинсон Д. Н. Пат. 3817951 США // РЖХим. 1975. № 9С261.
3. Сумато М. Пат. 1988/65 Япония // РЖХим. 1968. № 4С186.
4. Шадрина Н. Е., Сажин Б. И., Бронов М. В., Подлеская Н. К. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1836.
5. Вигдергауз М. С. // Расчеты в газовой хроматографии. М., 1978. 246 с.

Охтинское научно-производственное объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
29.X.1987