

УДК 541.64 : 547.321 : 543.544

© 1991 г. А. Н. Зигель, В. М. Рябикова, Л. Н. Пирожная,
Г. С. Попова, Л. Я. Мадорская

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОНОМЕРНЫХ ЗВЕНЬЕВ
В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СОПОЛИМЕРАХ
ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ЭТИЛЕНОМ
И ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНОМ МЕТОДОМ
ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

Методом пиролитической газовой хроматографии исследованы трехкомпонентные сополимеры тетрафторэтилена с этиленом и гексафторпропиленом различного состава в интервале температур 500–800°. Изучение летучих компонентов пиролиза и сопоставление результатов с данными ИК-спектроскопии показало, что термораспад сополимеров происходит с образованием исходных мономеров и гибридных продуктов – винилиденфторида и тетрафторпропилена. Исходя из предположений о равновесиях разрыве макроцепи и только по внутренним связям С–С исходных мономерных звеньев данного сополимера, выведены уравнения, связывающие состав сополимера и количество различных присоединений мономерных звеньев с составом летучих продуктов пиролиза. Получено удовлетворительное согласие результатов определения состава сополимеров с данными ИК-спектроскопии.

Трехкомпонентные сополимеры тетрафторэтилена (ТФЭ) с этиленом и гексафторпропиленом (ГФП) относятся к системам, которые практически невозможно анализировать традиционными методами. С помощью методов элементного анализа [1] для этих сополимеров можно определить только весовое соотношение этиленовых и перфторированных компонентов. Применение спектроскопии ЯМР чрезвычайно затруднено не растворимостью сополимеров. В литературе рассматриваются способы определения состава фторсодержащих сополимеров с помощью пиролитической газовой хроматографии (ПГХ) [1]. Немногочисленные работы посвящены анализу лишь двухкомпонентных сополимеров, которые являются сравнительно более простыми системами.

Цель настоящей работы – изучение возможности определения количественного соотношения мономеров и порядка их чередования в сополимерах ТФЭ – этилен – ГФП методом ПГХ. В работе использовали данные спектральных исследований тех же сополимеров.

Были изучены синтезированные методом радикальной сополимеризации [2] образцы сополимеров ТФЭ – этилен – ГФП в широком диапазоне составов. В данной статье представлены результаты исследования четырех образцов сополимеров. Рассмотрены также образцы сополимеров ТФЭ – этилен, ГФП – этилен, ТФЭ – ГФП и политетрафторэтилена (ПТФЭ).

Пиролиз образцов в интервале температур 500–800° и газохроматографическое разделение летучих продуктов проводили в условиях, изложенных в работе [3]. Пики летучих продуктов на пирамидах характеризовали временами удерживания t_R . Количественный выход (мол.%) оценивали по площадям пиков соответствующих летучих компонентов S_i (мм^2) с учетом относительных мольных коэффициентов чувствительности K_i . Величины K_i , рассчитанные согласно приведенным в работе [4] зависимостям, составили для ТФЭ, ГФП, этилена, винилиденфторида (ВДФ) и тетрафторпропилена (ГФП) 1,26; 1,06; 1,84; 1,46 и 1,20 соответственно.

Условия пиролиза и газохроматографического деления летучих продуктов: пиролизер печного типа П-75 Дзержинского ОКБА, навеска образца 2 мг, температура

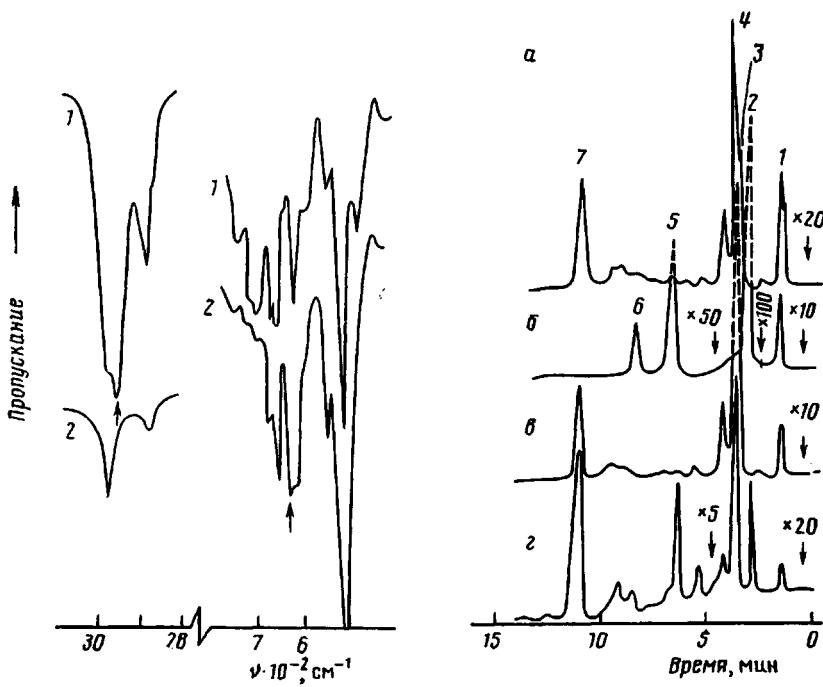


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры образцов I (1) и 4 (2) сополимеров ТФЭ – этилен – ГФП. Толщина пленок 3–5 мкм. Стрелками указаны полосы блоков этилена (2960 cm^{-1}) и ТФЭ (640 cm^{-1})

Рис. 2. Пирограммы двойных сополимеров этилен – ГФП (а), ТФЭ – ГФП (б), образцов 2 (в) и 3(г) тройного сополимера ТФЭ – этилен – ГФП. Пики летучих продуктов пиролиза: 1 – метан и его фторзамещенные, 2 – тетрафторэтиден, 3 – этилен, 4 – винилиденфторид, 5 – гексафторпропилен, 6 – октафторциклогубутан, 7 – тетрафторпропилен

пиролиза 600° , продолжительность 60 с, хроматограф «Цвет-104», колонка стальная $300 \times 0,3$ см с силипором $600(0,125\text{--}0,160\text{ mm}, \text{ЧСФР, Лахема})$, температура 80° в изотермическом режиме, газ-носитель Не, 2 л/ч, детектор-катарометр, температура детектора 100° , ток моста 240 мА.

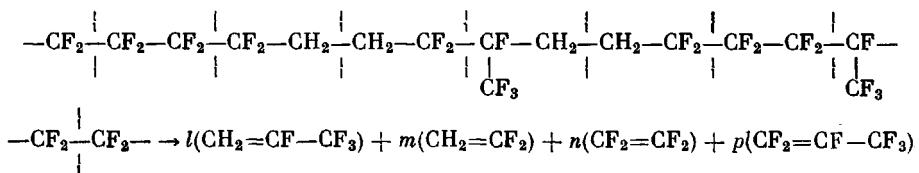
ИК-спектры фторполимеров получали на фурье-спектрометре фирмы «Перкин – Эльмер» (модель 1700) в области $3800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ с разрешением 4 cm^{-1} . ИК-спектры сополимеров ТФЭ – этилен – ГФП (рис. 1) отличаются от спектров соответствующих гомополимеров и суммы этих спектров. В то же время спектр трехкомпонентного сополимера довольно близок к сумме спектров двухкомпонентных сополимеров ТФЭ – этилен [5,6], ГФП – этилен, ТФЭ – ГФП. В принципе, это должно открывать широкие аналитические возможности, однако использование области спектра ниже 1500 cm^{-1} для количественного анализа чрезвычайно затруднено большой интенсивностью полос поглощения, так как требует подготовки образцов в слое 1–5 мкм. Кроме того, спектр очень чувствителен к степени кристалличности сополимеров, изменяющейся с составом. Наиболее пригодной для аналитических целей оказалась область валентных колебаний CH_2 -групп $2800\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$. В этой области удается определять содержание изолированных звеньев этилена (полоса 2978 cm^{-1}) и этилена в блоках (2960 cm^{-1}). Оптимальная толщина пленок ~ 40 мкм. При этом были использованы коэффициенты поглощения в максимумах разделенных полос, полученные из спектров двухкомпонентных сополимеров ТФЭ – этилен разного состава. Полоса поглощения звеньев этилена, находящихся в середине блоков, имеет большой коэффициент поглощения (13,4 моль.%/см) по сравнению с изолированными друг от друга звеньями этилена (2,7 моль.%/см). По ИК-спектрам не удается определить соотношение долей ТФЭ и ГФП в сополимере, но можно определить содержание этилена (следовательно, и суммарное мольное количество фтормономеров ТФЭ и ГФП) и наличие блоков этилена и ТФЭ. Блоки ТФЭ обнаруживаются по полосе поглощения 640 cm^{-1} [6].

Для исследования методом ПГХ были выбраны образцы трехкомпонентных сополимеров, значительно отличающихся по ИК-спектру и, следовательно, по составу. Пирограммы сополимеров разного состава отличаются друг от друга интенсивностью пиков летучих продуктов. На

Таблица 1

программах можно выделить интенсивные пики с $t_R=2,0; 3,4; 4,2; 7,0; 8,5; 12,0$ мин (рис. 2, в, г). Сравнение пирограмм показывает, что в результате пиролиза сополимера ТФЭ – этилен – ГФП образуются такие же газообразные продукты, как и при пиролизе ПТФЭ и двухкомпонентных сополимеров. На основании рассмотрения пирограмм ПТФЭ и двухкомпонентных сополимеров было проведено отнесение пики на пирограммах трехкомпонентных сополимеров, при этом использованы как литературные данные, так и интерпретация с помощью t_R индивидуальных соединений [3, 7, 8]. Из пирограмм ПТФЭ и сополимеров ТФЭ – ГФП найдено, что пики с $t_R=3,4; 7,0$ и $8,5$ мин принадлежат ТФЭ, ГФП и октафторциклогексану соответственно (рис. 2, б). Последний является вторичным продуктом. Основным продуктом пиролиза сополимеров ТФЭ – этилен является ВДФ [9], которому соответствует пик с $t_R=-4,2$ мин, что позволяет пики с таким t_R (наиболее интенсивные для большинства образцов трехкомпонентных сополимеров) отнести к ВДФ. Сложный пик с $t_R=2,0$ мин имеется на пирограммах всех полимеров и принадлежит метану и его фторзамещенным.

На программе сополимера ГФП – этилен (рис. 2, а) появляется пик с $t_R = 12,0$ мин (один из двух основных пиков). Второй пик с $t_R = 4,2$ мин принадлежит ВДФ. По аналогии с распадом сополимера ТФЭ – этилен [9] можно предположить, что сополимер ГФП – этилен будет в основном распадаться по внутренним связям исходных мономерных звеньев. При этом основными продуктами пиролиза должны быть ВДФ и ТФП ($t_R = 12,0$ мин), выделяющиеся в равных количествах. Малое содержание этилена и ГФП в продуктах пиролиза сополимера эквимольного состава и примерно равная интенсивность пиков ВДФ и ТФП подтверждают предложенный механизм распада [10]. Следовательно, образование летучих продуктов пиролиза ТФЭ – этилен – ГФП можно представить в виде схемы



При наличии блоков ТФЭ и этилена в сополимере происходит выделение соответствующих мономеров. При разрывах по внутренним связям исходных мономерных звеньев состав летучих продуктов пиролиза будет определяться только строением двух контактирующих половин соседних мономерных звеньев. Если предположить, что образование летучих продуктов из любой имеющейся структуры происходит с равной вероятностью в выбранных условиях пиролиза, то можно связать количество выделяющихся продуктов с составом сополимеров и с характером чередования мономерных звеньев в полимерной цепи.

Теоретически возможные варианты присоединения звеньев представлены в табл. 1. Величина $f_{\text{тр}}$ обозначает долю связей между звеньями ТФЭ и ГФП, $f_{\text{тэ}}$ — между ТФЭ и этиленом и $f_{\text{ег}}$ — между этиленом и ГФП. Как видно из табл. 1, связи $f_{\text{тр}}$ и $f_{\text{ег}}$ могут быть двух типов в зависимости от того, какой стороной присоединяется молекула ГФП к этилену и ТФЭ. Величины f_{tt} , f_{ee} и f_{gg} характеризуют доли связей ТФЭ, этилена и ГФП в блоках. Поскольку ГФП не образует гомополимера, принимаем $f_{\text{gg}}=0$.

На основании рассмотрения табл. 1 можно написать уравнения, связывающие количество выделяющихся при пиролизе летучих продуктов [ТФЭ], [Э], [ГФП], [ТФП], [ВДФ] с долей соответствующих связей (мол. %):

$$[\text{ТФЭ}] = f_{\text{tt}} + f_{\text{tr}'} \quad (1)$$

$$[\text{ГФП}] = f_{\text{tr}''} \quad (2)$$

$$[\text{ВДФ}] = f_{\text{et}} + f_{\text{eg}'} \quad (3)$$

$$[\text{ТФП}] = f_{\text{eg}''} \quad (4)$$

$$[\text{Э}] = f_{\text{ee}} \quad (5)$$

Состав сополимера g (мол. %) также может быть выражен через величины f_{ik} :

$$g_{\text{тфэ}} = \frac{f_{\text{et}} + f_{\text{tr}''} + f_{\text{tr}'}}{2} + f_{\text{tt}} \quad (6)$$

$$g_{\text{э}} = \frac{f_{\text{et}} + f_{\text{eg}'} + f_{\text{eg}''}}{2} + f_{\text{ee}} \quad (7)$$

$$g_{\text{гфп}} = f_{\text{tr}''} + f_{\text{eg}''} = f_{\text{tr}'} + f_{\text{eg}'} \quad (8)$$

Уравнения (6)–(8) можно преобразовать с помощью уравнений (1)–(5), выразив состав через летучие продукты, т. е. величины, определяемые экспериментально

$$g_{\text{тфэ}} = \frac{1}{2} ([\text{ВДФ}] - [\text{ТФП}]) + [\text{ТФЭ}] \quad (9)$$

$$g_{\text{гфп}} = [\text{ТФП}] + [\text{ГФП}] \quad (10)$$

$$g_{\text{э}} = \frac{1}{2} ([\text{ВДФ}] + [\text{ТФП}]) + [\text{Э}] \quad (11)$$

С использованием данных по количеству продуктов пиролиза, выделяющихся при различных температурах (от 500 до 800°), были рассчитаны составы сополимеров по уравнениям (9)–(11) и проведено их сопоставление с данными ИК-спектроскопии. Хорошее согласие со спектральными данными было получено только в тех случаях, когда пиролиз проводили в интервале температур 500–600°. С ростом температуры резко увеличивается расхождение, что можно объяснить возрастанием вторичных реакций. Например, для образца 3 по данным ИК-спектроскопии отношение суммы перфторированных мономеров к этилену в сополимере составляет 68 : 32. При расчете состава по данным ПГХ это соотношение выполняется при 500 и 600°, а при 700° уже составляет 52 : 48. Для определения состава сополимера нами выбрана температура 600°, поскольку при 500° почти в 2 раза снижается выход летучих компонентов. В табл. 2 приведены составы различных образцов сополимера,

Таблица 2

Результаты определения летучих компонентов пиролиза и рассчитанные по ним составы сополимеров и доли связей

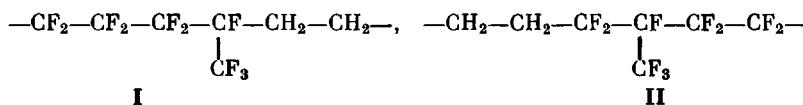
Образец, №	Содержание летучих продуктов пиролиза, мол. %					Состав сополимеров, мол. %		Доля связей, %						
	ТФЭ	ВДФ	ТФП	ГФП	этан	данные ПГХ ТФЭ : ГФП : эти- лен	данные ИК-спектро- скопии (ТФЭ+ГФП) : этан	$f_{\text{ЭТ}}$	$f_{\text{ЭГ'}}$	$f_{\text{ЭГ''}}$	$f_{\text{ТГ'}}$	$f_{\text{ТГ''}}$	f_{TT}	$f_{\text{ЭЭ}}$
1	0	73	15	0	12	29 : 15 : 56	46 : 54	58	15	15	0	0	0	12
2	2	61	35	2	0	15 : 37 : 48	55 : 45	26	35	35	2	2	0	0
3	21	48	21	10	0	35 : 31 : 34	68 : 32	36	12	21	21	10	0	0
4	50	20	4	26	0	58 : 30 : 12	88 : 12	20	0	4	30	26	20	0

расчитанные по летучим продуктам пиролиза в выбранных условиях, и их сопоставление с данными ИК-спектроскопии. Как следует из результатов, метод ПГХ позволяет получить удовлетворительную количественную характеристику соотношения всех компонентов тройного сополимера в рассмотренном диапазоне составов. Сравнительный анализ растворимого низкомолекулярного сополимера методом ЯМР¹ и ПГХ также показал хорошее совпадение результатов.

Совпадение данных по составу сополимера, полученных различными методами, подтверждает предположение о равной вероятности образования всех летучих компонентов пиролиза с разрывом по внутренним связям С—С исходных мономеров. Самы исходные мономеры появляются в составе летучих продуктов лишь при наличии в образцах блоков этилена или перфторированных мономеров.

Для определения последовательности распределения мономерных звеньев в изученных сополимерах необходимо вычислить все величины f_{ik} , т. е. решить систему уравнений (1)–(8). В общем виде эта система не решается, однако для конкретных случаев может быть решена при определенных допущениях. Так как для образца 1 содержание летучих продуктов $[ТФЭ]=[ГФП]=0$ и, следовательно, $f_{tt}=f_{tg'}=f_{tg''}=0$, то величины остальных присоединений могут быть легко вычислены (табл. 2). Полученные результаты свидетельствуют о том, что перфторированные звенья в макроцепи разделены звеньями этилена и сополимер имеет строение $[(ТФЭ - этилен)_n - (ГФП - этилен)_m]$, где $m/n \approx 0,5$. Наличие этилена в блоках ($f_{ee}=12,0$) подтверждается данными ИК-спектроскопии.

Для образцов 2 и 3 по данным ИК-спектроскопии блоки ТФЭ отсутствуют, поэтому можно считать $f_{tt}=0$. При этом для образца 2 сохраняется в основном строение макроцепи, как у образца 1, только с соотношением $m/n \approx 3$. Как видно из результатов табл. 2, для образца 3 $f_{et} \approx (f_{eg'} + f_{eg''}) \approx (f_{tg'} + f_{tg''})$, и, таким образом, строение сополимера представляется как последовательность триад $(ТФЭ - ГФП - этилен)_n$. Однако в триаде присоединение соседних мономеров к ГФП может происходить двумя путями



Исходя из того, что $f_{eg''}/f_{eg'} = f_{tg'}/f_{tg''} = 2 \pm 0,2$, структура I в образце 3 встречается в 2 раза чаще, чем структура II. Это можно объяснить большими стерическими препятствиями для присоединения по третичному атому углерода молекулы ТФЭ, чем этилена.

Состав образца 4 обогащен фторомономерами, и для него совершенно естественно появление наряду со структурами I и II структуры $\begin{array}{c} \text{---CF}_2\text{---CF}_2\text{---CF}_2\text{---CF---CF}_2\text{---CF}_2\text{---} \\ | \\ \text{CF}_3 \end{array}$ (III). Это позволяет предположить, что

при $f_{eg''}=4,0$ величина $f_{eg'}$ будет во всяком случае $\ll 2$, исходя из чего при расчетах можно принимать $f_{eg'}=0$. С учетом этого подхода рассчитаны все величины f_{ik} для образца 4 (табл. 2). Как видно из полученных результатов, 22% ТФЭ находится в блоках, что согласуется с данными ИК-спектроскопии.

Таким образом, исходя из предположений о равновероятном разрыве макроцепи и только по внутренним связям С—С исходных мономерных звеньев данного сополимера, были получены количественные результаты по определению состава трехкомпонентного сополимера в исследуемом интервале составов, а также числа различных присоединений мономеров. Результаты метода ПГХ хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии. Есть основания надеяться, что подобный подход может быть распространен и на другие не полностью фторированные сополимеры.

¹ Спектр ЯМР ¹⁹F получен В. Л. Максимовым.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попова Г. С., Будтов В. П., Рябикова В. М., Худобина Г. В. Анализ полимеризационных пластмасс. Л., 1988. С. 304.
2. Робинсон Д. Н. Пат. 3817951 США // РЖХим. 1975. № 9. С. 261.
3. Рябикова В. М., Иванова Т. Л., Зигель А. Н., Попова Г. С., Пирожная Л. Н. // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 6. С. 1093.
4. Клеццева М. С., Шадрина Н. Е., Коржова И. Т., Шувалова Н. Б. // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. № 1. С. 128.
5. Таругина Л. И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1968. Т. 8. № 4. С. 653.
6. Пирожная Л. Н., Таругина Л. И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1981. Т. 34. № 5. С. 862.
7. Morisaki S. // J. Chem. Soc. Japan. 1979. № 3. Р. 364.
8. Мадорская Л. Я., Шадрина Н. Е., Макеенко Т. Г., Логинова Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 5. С. 929.
9. Попова Г. С., Сажин Б. И., Шадрина Н. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 24. № 10. С. 758.
10. Зигель А. Н., Пирожная Л. Н., Рябикова В. М. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по горению полимеров и созданию ограниченно горючих материалов. М., 1988. С. 67.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
31.08.90

A. N. Zigel', V. M. Ryabikova, L. N. Pirozhnaya, G. S. Popova,
L. Ya. Madorskaya

DETERMINATION OF COMPOSITION AND UNITS SEQUENCE DISTRIBUTION IN TERPOLYMERS OF TETRAFLUOROETHYLENE WITH ETHYLENE AND HEXAFLUOROPROPYLENE BY PYROLYSIS GAS CHROMATOGRAPHY METHOD

Summary

Terpolymers of tetrafluoroethylene with ethylene and hexafluoropropylene of various composition have been studied by the pyrolysis gas chromatography method in the 500-800° range. Study of volatile pyrolysis products and comparison of results with IR-spectroscopy data show the formation of initial monomers and hybride products – vinylidene fluoride and tetrafluoropropylene as a result of thermal decay of terpolymers. Equations relating the terpolymer composition and the amount of various additions of monomer units with the composition of volatile pyrolysis products have been derived with assumptions both about the equiprable rupture of the macrochain and only if internal C–C bonds of initial monomer units. The satisfactory coincidence of results of determination of terpolymers composition with IR-spectroscopy data is obtained.