

УДК 541.64 : 543.544 : 547.321

© 1992 г. В. М. Рябикова, А. Н. Зигель, Л. Н. Пирожная,
Г. С. Попова

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ
СОПОЛИМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА
С ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНОМ, ВИНИЛИДЕНФТОРИДОМ,
ПЕРФТОРМЕТИЛВИНИЛОВЫМ ЭФИРОМ МЕТОДОМ
ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Информативность методики идентификации полимерной матрицы фторполимеров можно существенно повысить, получая сведения не только о типе полимерной основы, но и о количественном соотношении мономеров в сополимерах тетрафторэтилена с гексафторпропиленом, перфторметилвиниловым эфиром, винилиденфторидом в единых условиях пиролиза и газохроматографического деления летучих продуктов. Расчет состава сополимеров по данным пирогрaмм проводили с использованием относительных калибровочных коэффициентов. Полученные выражения для расчета состава каждого из сополимеров тетрафторэтилена легли в основу разработанного алгоритма и программы идентификации полимерной матрицы с применением ЭВМ.

Для количественного определения состава двухкомпонентных сополимеров тетрафторэтилена (ТФЭ) не всегда применимы методы ЯМР и ИК-спектроскопии, что связано с плохой растворимостью образцов. Эта же проблема возникает при анализе наполненных, химически и радиационно-спшитых образцов композиционных материалов на основе сополимеров ТФЭ. Поэтому для идентификации и количественного определения состава фторсодержащих сополимеров наиболее приемлем метод пиролизической газовой хроматографии (ПГХ), который не требует специальной подготовки образцов и позволяет получать аналитическую информацию при исследовании навески массой 0,5–2,0 мг. Известная нам литература по количественному анализу фторполимеров методом ПГХ немногочисленна [1–4] и, как правило, рекомендуемые авторами условия пиролиза и газохроматографического деления продуктов пиролиза различны для разных сополимеров.

Цель настоящей работы – разработка методики количественного определения состава сополимеров ТФЭ с гексафторпропиленом (ГФП), винилиденфторидом (ВДФ), перфторметилвиниловым эфиром (ПФМВЭ) в единых условиях на основе разработанной ранее методики качественной идентификации полимерной матрицы неизвестных образцов методом ПГХ [5]. Этот подход позволит одновременно по пирогрaмме провести идентификацию полимерной основы образца и определить количественно мономерный состав для сополимеров ТФЭ с указанными мономерами.

Использовали опытные и промышленные образцы гомополимеров ПТФЭ, ПВДФ, сополимеров ТФЭ – ГФП с содержанием ГФП от 8 до 23 мол.%, ТФЭ – ВДФ с содержанием ВДФ 50, 67 и 80 мол.%, ТФЭ – ПФМВЭ с содержанием последнего от 7 до 27 мол.%. Образцы были

предварительно охарактеризованы методом ИК-спектроскопии на фурье-спектрометре фирмы «Перкин — Эльмер» (модель 1700) с разрешением 4 см^{-1} . Использовали значения оптической плотности A_v в максимуме полос поглощения звеньев ГФП 983 см^{-1} и ПФМВЭ 890 см^{-1} . В качестве внутреннего стандарта толщины образца взята оптическая плотность при 2390 см^{-1} A_{2390} на склоне полосы первого обертона валентных колебаний CF_2 групп, где отсутствует поглощение атмосферного CO_2 . Использование фурье-спектрометра позволяет точно фиксировать частоту в точке измерения. Состав сополимеров по данным ИК-спектроскопии рассчитывали по формуле

$$C = nA_v / A_{2390}, \quad (1)$$

где c — мольная доля ГФП или ПФМВЭ (в %), $n=3,05$ (ГФП) и $8,85$ (ПФМВЭ).

Состав сополимеров ТФЭ — ВДФ определяли ¹ методом ЯМР ¹⁹F.

Пиролиз и газохроматографическое разделение летучих продуктов пиролиза проводили в условиях ранее разработанной методики [5], изменяя в эксперименте температуру пиролиза в интервале $500\text{--}700^\circ$.

Выбор характеристических пиков летучих компонентов, выход которых в значительной мере отражает состав, проводили по временам удерживания t_R основных пиков на пирограммах соответствующих гомополимеров ПТФЭ и ПВДФ. На пирограмме ПТФЭ, полученной в условиях методики [5], идентифицированы по t_R известных веществ кроме пика ТФЭ ($t_R=3,2$ мин) пики вторичных продуктов термораспада ТФЭ — пик ГФП ($t_R=6,7$ мин). На пирограмме ПВДФ идентифицирован пик мономера ВДФ. Соответственно по t_R идентифицированы пики ТФЭ, ГФП и ВДФ на пирограммах сополимеров. Для сополимера ТФЭ — ПФМВЭ кроме пика ТФЭ в качестве характеристического выбран пик с $t_R=24,2$ мин, неидентифицированный продукт термораспада ПФМВЭ (рис. 1).

Выход характеристических продуктов существенно зависит от температуры пиролиза. Поэтому для выбора оптимальной температуры были получены пирограммы образцов гомополимеров и сополимеров в интервале $500\text{--}700^\circ$. Как видно из рис. 2, для всех исследуемых сополимеров ТФЭ и гомополимера ПТФЭ максимум выхода ТФЭ приходится на 600° . Выход ГФП из сополимера ТФЭ — ГФП, как и выход ВДФ из сополимера ТФЭ — ВДФ, не имеет максимума при 600° . Их выделение увеличивается в интервале $600\text{--}700^\circ$. Для количественного определения нами выбрана температура 600° , поскольку при повышении температуры пиролиза от 600 до 700° усиливаются вторичные реакции термораспада, снижается воспроизводимость. Было установлено, что при 600° максимальный выход летучих продуктов пиролиза из навески 2 мг достигается через 20 с и не изменяется в течение 60 с . При этом из перфторированных гомо- и сополимеров выделяется больше летучих компонентов, чем из водородсодержащих.

Результаты определения состава сополимеров, менее зависимые от условий пиролиза и факторов, влияющих на ход пиролиза (особенности технологии, комплекс добавок, наполнителей, красителей и т. п.) можно получить, применив метод, основанный на отношении величин площадей характеристического S_i и стандартного пиков. В качестве последнего принимается пик ТФЭ $S_{\text{ТФЭ}}$, имеющийся на пирограммах всех изучаемых сополимеров ТФЭ. Как видно из рис. 3, $a\text{--}e$, графики зависимости $S_i/S_{\text{ТФЭ}}$ от $g_i/g_{\text{ТФЭ}}$ для двухкомпонентных сополимеров с различным содержанием мономеров (g_i и $g_{\text{ТФЭ}}$), определенных независимыми методами (ИК-спектроскопии, ЯМР ¹⁹F и элементного анализа), линейны в изученных интер-

¹ Определение выполнено В. Л. Максимовым.

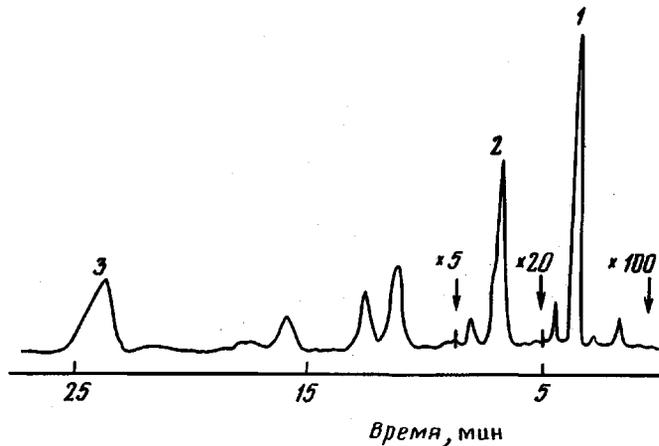


Рис. 1. Пирограмма сополимера ТФЭ:ПФМВЭ=73:27, мол.%. Пики летучих продуктов пиролиза: ТФЭ (1), ГФП (2) и неидентифицированный продукт термораспада ПФМВЭ (3). Условия пиролиза и ГХ деления летучих продуктов: пиролизер печного типа П-75, навеска образца 2 мг, температура пиролиза 600°, продолжительность 60 с, хроматограф «Цвет-104», колонка стальная 300×0,3 см с силипором 600 (0,125–0,160 мм) в изотермическом режиме при 80°, газ – носитель He 2 л/ч, детектор катарометр

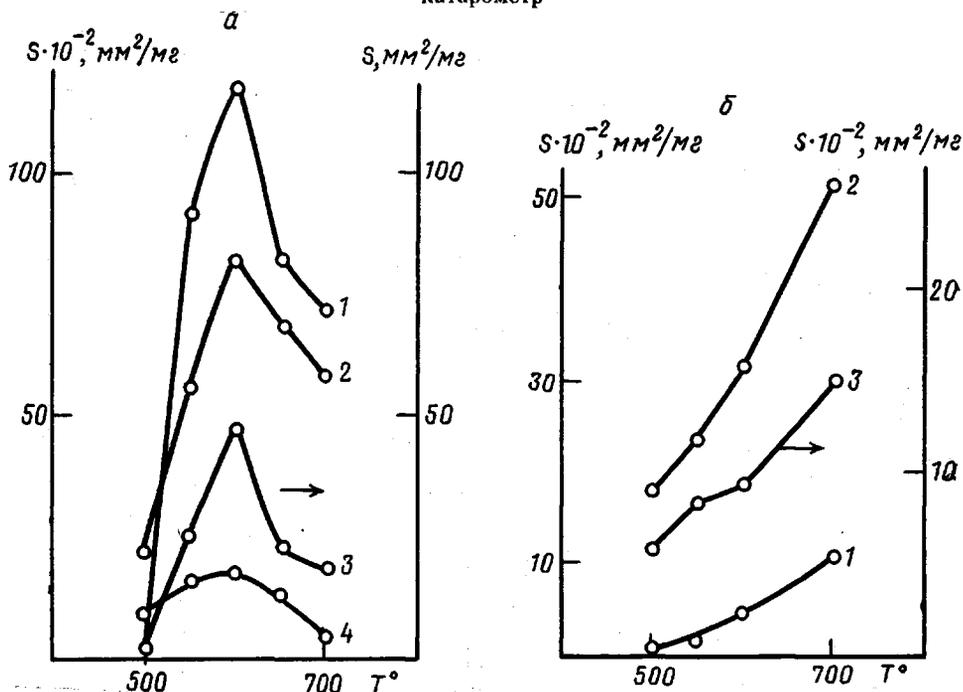


Рис. 2. Зависимость выхода характеристических продуктов ТФЭ (а), ГФП и ВДФ (б) от температуры пиролиза для ПТФЭ (1), ТФЭ – ГФП (2), ТФЭ – ВДФ (3) и ТФЭ – ПФМВЭ (4)

валах соотношений мономеров для всех сополимеров. Чувствительность детектора к выделяющимся летучим характеристическим компонентам, связь между содержанием мономеров в сополимерах и в летучих продуктах и их выход относительно пика ТФЭ в стандартных образцах известного состава и структуры определяется через относительный калибровочный коэффициент $K_i^{ст}$. С учетом хода зависимости $S_i/S_{TFE} = g_i/g_{TFE}$ (рис. 3)

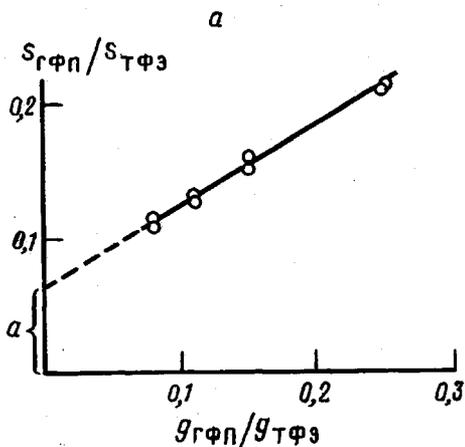
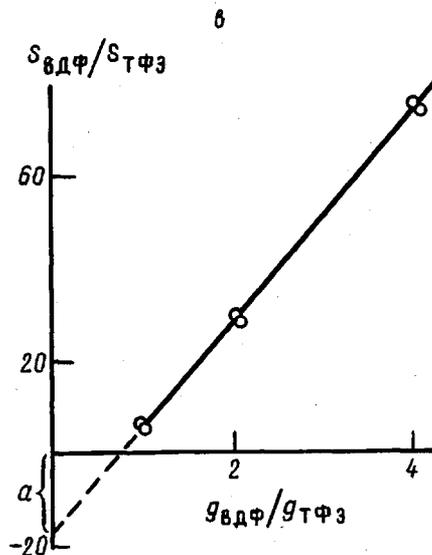
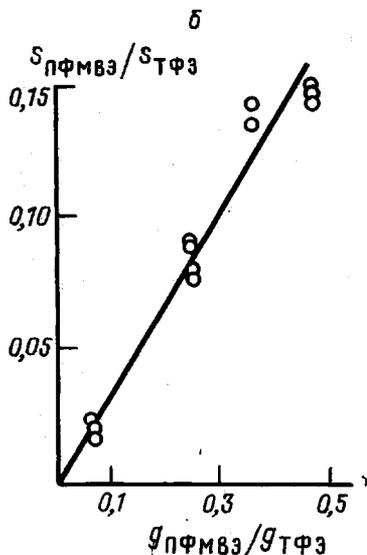


Рис. 3. Калибровочные графики зависимости $S_i/S_{ТФЭ} - g_i/g_{ТФЭ}$ для сополимеров ТФЭ - ГФП (а), ТФЭ - ПФМВЭ (б) и ТФЭ - ВДФ (в)



расчет $K_i^{отн}$ и далее, содержание мономеров в сополимерах g_i' производят по формулам

$$K_i^{отн} = \frac{(S_i/S_{ТФЭ} - a)g_{ТФЭ}}{g_i} \quad (2)$$

$$g_i' = \frac{(S_i'/S_{ТФЭ}' - a)/K_i^{отн} \cdot 100}{1 + (S_i'/S_{ТФЭ}' - a)/K_i^{отн}} \quad (3)$$

где a — величина отрезка на оси ординат при экстраполяции зависимости $S_i/S_{ТФЭ} - g_i/g_{ТФЭ}$. При $a=0$ график проходит через начало координат, например для сополимера ТФЭ - ПФМВЭ (рис. 3, б), и формулы упрощаются

$$K_i^{отн} = \frac{S_i g_{ТФЭ}}{S_{ТФЭ} g_i} \quad (4)$$

$$g_i' = \frac{S_i'/K_i^{отн} \cdot 100}{S_{ТФЭ}' + S_i'/K_i^{отн}} \quad (5)$$

$$g_{ТФЭ}' = 100 - g_i' \quad (6)$$

**Результаты определения состава двухкомпонентных сополимеров
ТФЭ методами ПГХ и ИК-спектроскопии**

Содержание компонент в сополимерах

ТФЭ : ГФП, мол. %	ТФЭ : ПФМВЭ, мол. %	ТФЭ : ВДФ, мол. %
91,0 : 9,0/92,0 : 8,0	91,5 : 8,5/93,0 : 7,0	43,5 : 56,5/43,0 : 57,0
88,0 : 12,0/87,0 : 13,0	80,5 : 19,5/82,5 : 17,5	30,0 : 70,0/28,0 : 72,0
78,5 : 21,5/79,0 : 21,0	68,0 : 32,0/68,0 : 32,0	25,0 : 75,0/22,0 : 78,0

Примечание. В числителе — данные ПГХ, в знаменателе — ИК-спектроскопии.

В формулах (2)–(6) S_i , $S_{ТФЭ}$, S'_i , $S'_{ТФЭ}$ — площади пиков характеристического компонента и ТФЭ, найденные по пирогамме стандартного и исследуемого образца, мм² g_i , $g_{ТФЭ}$, g'_i , $g'_{ТФЭ}$ — содержание сомономера и ТФЭ в стандартном и исследуемом образце, мол. %, $K_i^{отн}$ — относительный калибровочный коэффициент, который для ТФЭ принят равным единице, а для остальных компонентов рассчитывается по пирогамме стандартного образца с известным составом по формулам (2) или (4).

Следует отметить, что в расчет $K_i^{отн}$ вносят свой вклад особенности термораспада сополимеров. Как видно из рис. 3, через начало координат проходит только график зависимости $S_{ПФМВЭ}/S_{ТФЭ} - g_{ПФМВЭ}/g_{ТФЭ}$, в то время как для сополимеров ТФЭ — ГФП и ТФЭ — ВДФ эти графики при экстраполяции на ось ординат отсекают отрезки a . При пиролизе гомополимера ПТФЭ образуется кроме мономера ТФЭ вторичный продукт его распада — ГФП. Соотношение выхода $S_{ГФП}/S_{ТФЭ}$ в выбранных условиях пиролиза ПТФЭ при 600° составляет 0,063, что довольно близко к данным работы [6], согласно которым $S_{ГФП}/S_{ТФЭ}$ составляет 0,046 в интервале температуры пиролиза ПТФЭ 580–620°. При пиролизе сополимера ТФЭ — ГФП последний может образовываться двумя путями: как мономер и как вторичный продукт распада ТФЭ. Свидетельством того, что механизм термического распада ТФЭ в сополимере не изменяется и вносит свой вклад в образование ГФП, является величина отрезка, отсекаемого при экстраполяции зависимости $S_{ГФП}/S_{ТФЭ} - g_{ГФП}/g_{ТФЭ}$ на ось ординат и равная 0,063, т. е. величине, характеризующей отношение $S_{ГФП}/S_{ТФЭ}$ в продуктах пиролиза полимера ПТФЭ. Вычисление состава сополимера по данным ПГХ (формулы (2)–(3)) позволило получить результаты, сопоставимые с данными ИК-спектроскопии (таблица).

График зависимости $S_{ВДФ}/S_{ТФЭ} - g_{ВДФ}/g_{ТФЭ}$ для сополимера ТФЭ — ВДФ также не проходит через начало координат (рис. 3, в). Очевидно, это связано с тем, что механизм термораспада сополимера ТФЭ — ВДФ отличается от механизма термораспада исходных гомополимеров и характеризуется сильным взаимным влиянием сомономеров. Однако это не мешает аналитическому использованию полученных закономерностей выделения летучих компонентов пиролиза для определения состава сополимера в изучаемом диапазоне.

Таким образом, на основе проведенной работы в едннх условиях пиролиза и газохроматографического деления летучих продуктов удается получать сведения не только о типе идентифицируемой полимерной основы, но в случае сополимеров — о количественном соотношении мономеров. Для образцов неизвестного происхождения, при пиролизе которых практически невозможно учесть влияние технологии различных добавок, наполнителей на выход летучих продуктов пиролиза, можно ожидать увеличения погрешности определения состава до 15–20 отн. %. Возможность

расчета состава сополимеров по данным пирограмм по уравнениям (2) — (6) позволила создать алгоритм и программу обчета на языке Фортран-4 и включить ее в общий алгоритм и программу идентификации полимерной матрицы с применением ЭВМ [7, 8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Akatsuka J., Noshiro M., Litsugiri Y. // Reports. Res. Lab. Asahi Glass Co Ltd., 1976. V. 26. № 2. P. 111.
2. Шадрина Н. Е., Клещева М. С., Логинова Н. Н., Подлеская Н. К., Санников С. Г. // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 34. № 6. С. 1125.
3. Шадрина Н. Е., Клещева М. С., Смирнова Г. М. // Пласт. массы, 1984. № 2. С. 44.
4. Blackwell Y. T. // Analyt. Chem. 1976. V. 48. № 13. P. 1883.
5. Рябикова В. М., Зигель А. Н., Иванова Т. Л., Попова Г. С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 212.
6. Morisaki S. // Thermochim. Acta. 1978. V. 25. P. 171.
7. Ryabikova V. M., Tumina S. D., Ziegel A. N. // J. Chromatogr. 1990. V. 520. P. 121.
8. Рябикова В. М., Тумина С. Д., Зигель А. Н. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по аналитической химии органических веществ. М., 1991. С. 32.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
13.06.91

УДК 541.64:547.39

© 1992 г. Г. В. Самсонов, Т. Д. Муравьева, О. А. Писарев

ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ И НАБУХАНИЕ ГЕТЕРОСЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОЙ, МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ И ДИМЕТАКРИЛАТА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Изучены химическая стойкость и набухание двухкомпонентных и трехкомпонентных сетчатых полиэлектролитов на основе карбоновых кислот и диметакрилата этиленгликоля. Вариация концентрации сшивающего агента и термодинамического качества растворителя в полимеризационной смеси позволяет получить сетчатые полиэлектролиты с различной степенью проницаемости и сегрегации фаз. Показано, что зависимость коэффициента набухания от содержания сшивающего агента в случае проявления наиболее резко выраженной сегрегации фаз описывается кривой с минимумом. Для трехкомпонентных гетеросетчатых полиэлектролитов сегрегированная структура сохраняется до 80% содержания акриловой кислоты, в то время как гелевым полиэлектролитам присуще традиционное увеличение коэффициента набухания при росте процентного содержания более гидрофильного компонента в полимеризационной смеси.

Гетеросетчатые полиэлектролиты, полученные осадительной сополимеризацией карбоновых кислот и диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ), представляют собой при высоком содержании бивинильного компонента сегрегированные микрофазные системы, включающие сильноносшитые структурированные участки и заключенные между ними слабосшитые пространства [1]. Образованию этих сетчатых структур с практически 100%-ной конверсией (выходы колеблются в интервале 97,9–99,8%) способствует высокая активность сомономеров и диметакриловых эфиров в процессах сополимеризации [2]. Особый интерес рассматриваемые сетчатые системы представляют для применения в биохимии и технологии, так как на