

Поступило в редакцию: Июнь, 2010

УДК 678.743

Аналитическое обеспечение технологии получения ряда фторированных соединений, необходимых для синтеза перфторированных полимеров

В.Г. Барабанов, В.З. Кауфман, А.А. Трофимова, Н.Г. Зубрицкая

Федеральное государственное унитарное предприятие "Российский научный центр "Прикладная химия", 197198, Санкт-Петербург, пр. Добролюбова 14, тел. (812)7030639, e-mail: vbarabanov@rscac.spb.ru

Аннотация. В данной работе описаны использованные нами газо-хроматографические методы анализа перфтор(3,6-диокса-4-метил-7-метил-7-октен)сульфонилфторида ($CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$) (мономер ФС-141), исходных продуктов для него- 2,5-ди(трифторметил)-3,6-диокса-8-сульфонилфторидперфтороктаноилфторида ($FSO_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COF$)(фторангидрид ФС-161) и α -фторсульфонилперфторацетилфторида (FSO_2CF_2COF)(ФС-41), входящих в общую технологическую схему получения перфторполимеров, предназначенных для изготовления ионообменных мембран. Разработана методика определения массовой концентрации мономера ФС-141, примеси в нем 2-гидро-1,1,1,2,4,4,5,7,7,8,8,-ундекафтор-5-трифторметил-8-сульфонилфторид-3,6-диоксаоктана ($CF_3CFHOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$)(ФС-151) и других фторированных примесей на уровне 0.1% масс. Проведена идентификация продуктов методами хромато-масс спектрометрии и инфракрасной спектрофотометрии.

Ключевые слова: газо-хроматографические методы анализа, сополимеры, β -сультон, перфторсульфономер

Под аналитическим обеспечением работ мы подразумеваем анализ промежуточных соединений, идентификацию основных веществ и примесей в них, разработку методик, для чего нами использовался измерительный комплекс, состоящий из двух хроматографов "ЦВЕТ-800", пригодных к использованию, как с насадочными, так и с капиллярными колонками, хромато-масс-спектрометр "GCMS-QP2010" с программой "GCMSsolution" и определением масс в диапазоне от 5 до 2000 м.е. фирмы "SHIMADZU", а так же инфракрасный спектрофотометр с Фурье преобразованием типа "IR Prestige-21" фирмы "Shimadzu".

Первой работой в этом направлении явилось хроматографическое определение воды в используемых при синтезе фторсоединений растворителях, таких как диглим, ацетонитрил, тетраглим и т.п. Наличие даже небольших количеств воды может привести к существенному уменьшению выхода целевого продукта и появлению дополнительных примесей. Требовалось определять массовую долю воды на уровне от 0.02 % до 0.04 %. Известно, что методами газожидкостной хроматографии эта задача обычно не решается. Лучшим решением является разделение пробы на колонках с пористыми полимерными сорбентами, т.е. вариант газодсорбционной хроматографии с использованием в качестве детектора катарометра. В качестве сорбента нами был выбран полисорб-1 – продукт сополимеризации стирола и дивинилбензола. При его применении вода слабо удерживается и пик, соответствующий регистрации воды, выходит непосредственно за пиком воздуха, так как вода (высокополярное соединение) не удерживается на неполярной поверхности сорбента из-за отсутствия на ней адсорбционных центров. Анализ проводился с программированием температуры, при этом скорость нагрева подбиралась для каждого растворителя отдельно. Определение калибровочных коэффициентов определялось методом добавок.

Первым соединением в цепи получения мономера ФС-141 является β -сультон и его линейный изомеризованный аналог – α -фторсульфонилперфторацетилфторид (ФС-41), который и является исходным при синтезе фторангидрида ФС-161. Сложность заключается в чрезвычайной агрессивности этих соединений. Нами была выбрана неподвижная жидкая фаза на основе силоксанового каучука СКТФТ, высокомолекулярного сополимера, в котором метильные группы в диметилциклосилоксане заменены на 3,3,3-трифторпропильные. Эту фазу отличает повышенная химическая стойкость. В качестве твердого сорбента использовали макропоритый сорбент сферофром С-80. Количество наносимой жидкой фазы составляло 20 % по весу от веса сорбента. Измерения проводились на колонке длиной 2 метра и внутренним диаметром 3мм при температуре термостата колонок 40оС. Температура термостата испарителя должна была быть не более 90 – 100 °С так как при более высокой температуре β -сультон мог частично изомеризоваться в испарителе. Скорость подачи газа-носителя 20 см³/мин, детектор – ПИД. Объем пробы – 2 мкл, что означает работу с перегрузкой по веществу, что в свою очередь приводит к несимметричности хроматографических пиков. Однако уменьшить пробу было невозможно из-за высокого давления паров низкокипящих продуктов, и возможному испарению части пробы из микрошприца еще до ввода пробы, приводящему к неоднозначности результатов. Следовало иметь в виду возможность испарения части пробы через прокладку, так как следы сультонна на игле микрошприца мгновенно нарушали эластичность прокладки.

Степень разделения (К), вычисляемая по формуле:

$$K = \Delta t / (b_{0.5(1)} + b_{0.5(2)}) \quad (1)$$

где Δt – расстояние между вершинами соседних пиков;
 b_i – значения полуширин первого и второго пиков.

для случая хроматографирования смеси сультоннов оказалась равной 1.1 (Рис.1).

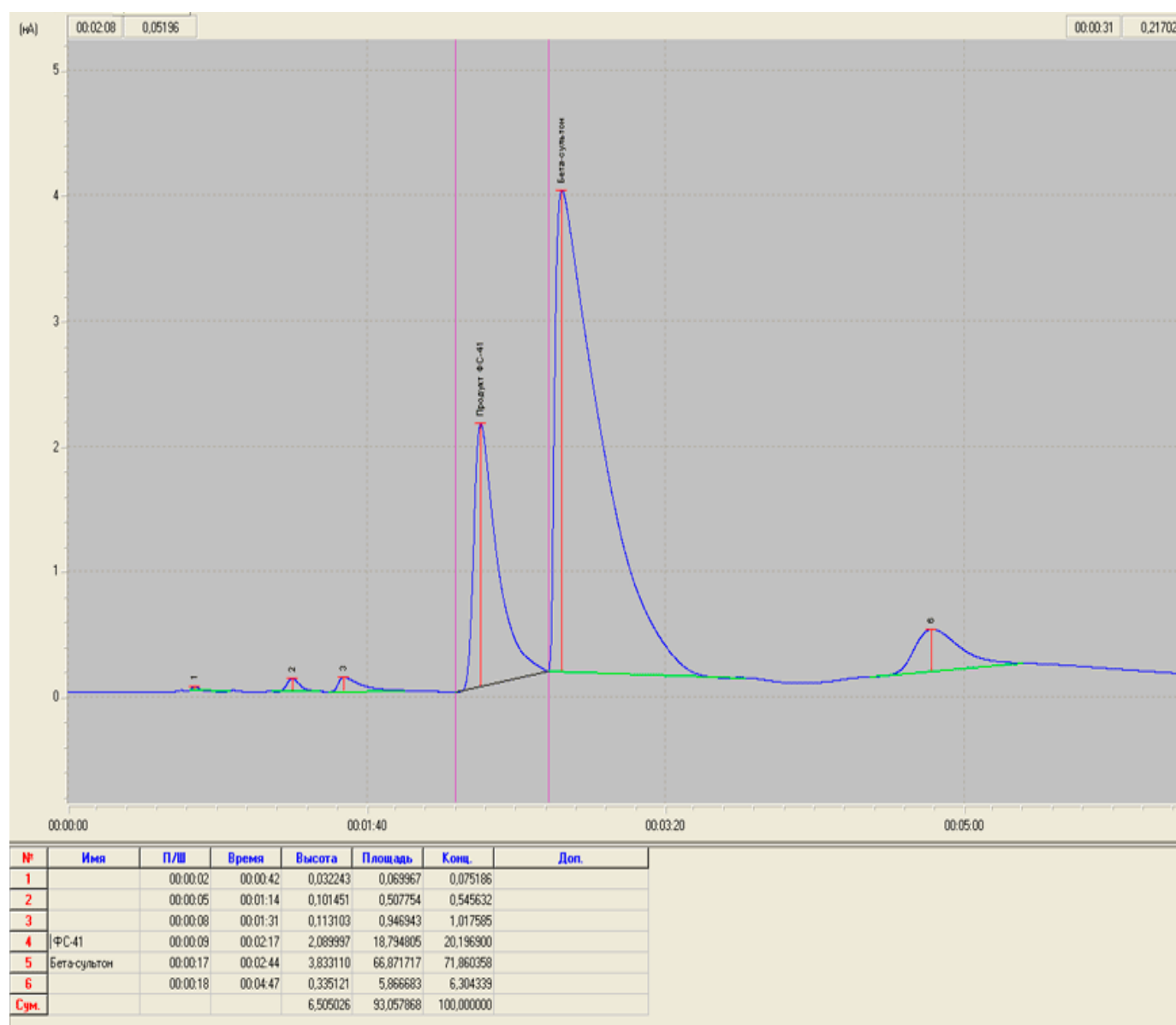


Рис.1 Хроматограмма смеси β -сультонна и ФС-41

Для проведения хроматографических исследований соединений ФС-161, ФС-141 и ФС-151 нами было исследовано большое количество неподвижных жидких фаз, как в насадочных колонках, так и в капиллярных. Основной проблемой здесь явилась необходимость разделения мономера ФС-141 и водородсодержащей примеси ФС-151 в нем. Сложность заключалась в том, что ФС-151 это соединение того же класса и той же структуры, что и ФС-141, в котором группа $-CF=CF_2$ заменена на $-CFH-CF_3$ группу, т.е. отличающееся от ФС-141 менее чем на 5% по молекулярному весу и на несколько градусов по температуре кипения. Очевидно, что необходимы в этом случае малополярные или неполярные неподвижные жидкие фазы. В результате наших попыток подбора, оказалось, что единственной неподвижной фазой, обеспечивающей разделение этих соединений практически полностью, также является фторсиликоновый каучук СКТФТ-50. (Хотя возможно СКТФТ-100 и был бы лучше). Количество жидкой фазы, наносимой на сорбент в нашем случае составляло 15 % от веса сорбента. Выбор этого значения связан с тем, что как известно, качество колонки обратно пропорционально размеру частиц сорбента и толщине слоя жидкой фазы. Размер частиц сорбента в нашем случае от 0.160 до 0.200 мм, т.е. достаточно мал, а количество наносимого сорбента не должно быть менее 10-15 % так как в противном случае фаза не будет представлять собой регулярную пленку. Такая колонка, длиной 3 метра, работающая при температуре термостата колонок $120^{\circ}C$ и скорости потока газа-носителя $30 \text{ см}^3/\text{мин}$. обеспечивает степень разделения К (см. формулу 1) равную 2,3.

Значение величины К показывает, высокую степень разделения интересующих нас пиков, соответствующих регистрации ФС-141 и ФС-151. Таким образом, проблема разделения целевого вещества ФС-141 и его основной примеси ФС-151 была разрешена. (Рис.2).

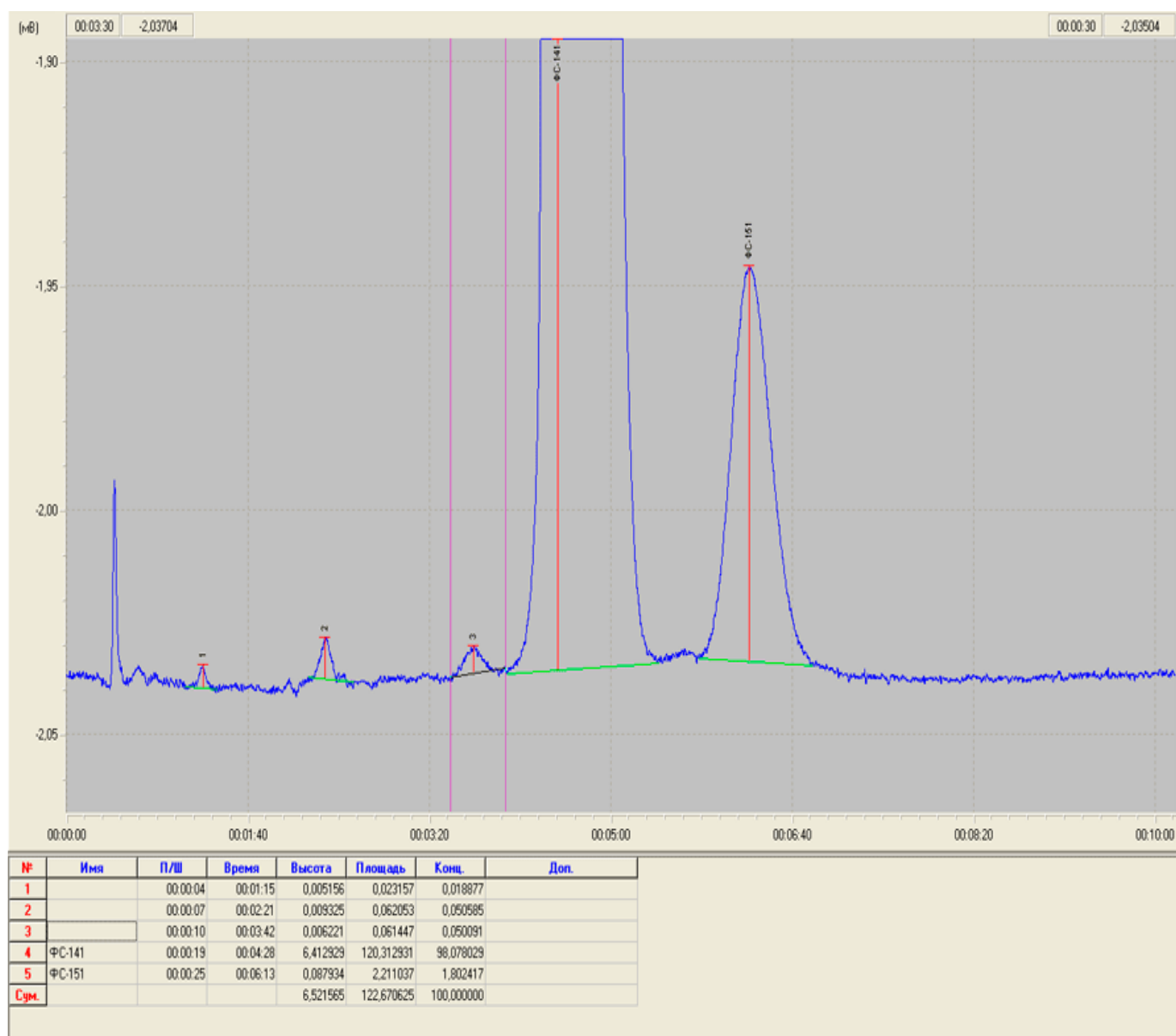


Рис.2. Хроматограмма образца ФС-141 с примесью ФС-151

Однако из-за того, что указанная фаза является хорошим растворителем для компонентов смеси, что и позволило разделить ФС-161 и ФС-151, остальные примеси выходят медленно и

широкими пиками. Поскольку требования к массовой доле ФС-141 (за исключением примеси ФС-151) чрезвычайно высоки (от 99.5 % до 99.95 %), то определение широких примесных пиков может иметь большую погрешность определения, а некоторые из них могут быть вообще пропущены. Очевидно, что такие требования не могут быть выполнены на насадочной колонке с неподвижной фазой СКТФТ-50. Мы предполагаем, что это возможно либо на насадочных колонках с неподвижной жидкой фазой типа ХЕ-60, либо на капиллярных колонках. Использование насадочных колонок для таких малых значений содержания примесей вызовет необходимость использования метода внутреннего стандарта, что неудобно, так как приводит к ненужным техническим трудностям и кроме того пик, соответствующий регистрации внутреннего стандарта занимает большое место на хроматограмме, возможно перекрывая собой пики, соответствующие малым примесям. Поэтому нами было предложено, после проведения сравнительных экспериментов, определять примеси в ФС-141 (за исключением ФС-151) на капиллярной колонке с неподвижной фазой SE-54, толщина слоя 20 мкм, длина колонки 35 м.

По результатам наших исследований была разработана и аттестована методика выполнения измерений массовой доли перфторсульфомономера ФС-141 и примесей в нем газохроматографическим методом. Определение содержания ФС-151 проводилось на насадочной колонке с неподвижной фазой СКТФТ-50 методом внутренней нормализации с определением градуировочного множителя для ФС-151. Остальные примеси определялись на капиллярной колонке с фазой SE-54 и поскольку примеси неидентифицированы определение проводилось методом абсолютной градуировки.

Что касается фторангидрида ФС-161, то хроматографический анализ его проводился постоянно в процессе получения ФС-141 на той же колонке, что и определение содержания ФС-151 и, поскольку, требования к массовой доле ФС-161 были не столь велики, как к ФС-141 (98-99 %), то все определения проводились на одной насадочной колонке. Были идентифицированы хроматографические пики, соответствующие следующим основным соединениям в реакционной смеси: димер окиси гексафторпропилена, тример окиси гексафторпропилена, олигомер ФС-101 ($\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$), фторангидрид ФС-161 (целевое соединение) и олигомер ФС-221 ($\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$). Измерения проводились при температуре термостата колонок 120°C и скорости газа-носителя $30 \text{ см}^3/\text{мин}$. Относительные времена удерживания следующие: димер – 0.25, тример – 0.33, ФС-101 – 0.5, ФС-161 – 1.0, ФС-221 – 2.38.

При обработке хроматограммы использовался метод абсолютной градуировки.

Для идентификации целевого и промежуточных соединений использовался хромато-масс спектрометр и ИК-спектрофотометр. Проба образца вводилась в хроматограф "QP-2010", разделялась на капиллярной колонке с сорбентом SE-54 длиной 40 метров при температуре испарителя 140°C . Масс-спектр зарегистрированных хроматографических пиков снимался при ионизирующем напряжении 70 eV. Известно, что для фторированных соединений ионизирующее напряжение 70eV слишком велико и они разваливаются на большое количество фрагментов, часто не давая молекулярного пика. Однако нам удалось получить достаточно убедительные масс-спектры. А в случае ФС-141 вплоть до молекулярного пика. Перечень наиболее интенсивных фрагментов для ФС-141 выглядит следующим образом: 31 – (CF^+), 50 – (CF_2^+), 64 – (SO_2^+), 67 – (SOF^+), 69 – (CF_3^+), 81 – (CF_2CF^+), 97 – (CF_2CFO^+), 100 – (CF_2CF_2^+), 119 – (CF_2CF_3^+), 131 – ($\text{CF}_2\text{CFCF}_2^+$), 150 – ($\text{CF}_3\text{CFCF}_2^+$), 349 – ($\text{C}_5\text{O}_3\text{SF}_{11}^+$), 446 – молекулярный пик. (Рис.3).

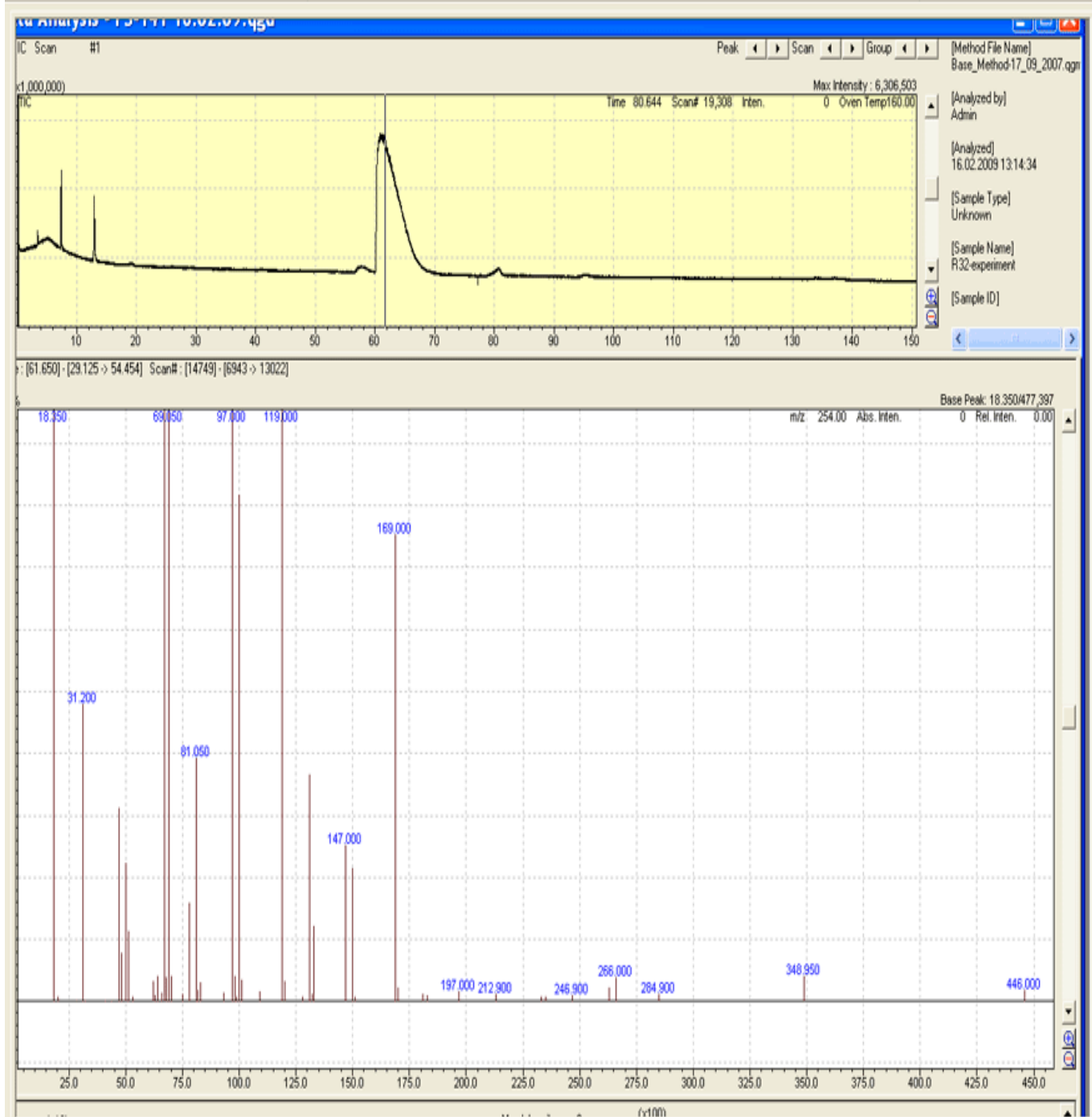


Рис. 3. Масс-спектр образца FC-141

Для спектра FC-151 кроме фторированных фрагментов существенным является наличие в масс-спектре достаточно интенсивных масс 51 и 101, отвечающих соответственно фрагментам (CF_2H^+) и ($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}^+$). В масс-спектре фторангидрида FC-161 наиболее тяжелыми зарегистрированными фрагментами являются массы 429 и 480, соответствующие фрагментам (молекулярный вес – (FSO_2^+) и молекулярный вес – (S^+). Результаты масс-спектрометрического анализа полностью идентифицируют исследуемые соединения.

Исследование ИК-спектров позволило также получить дополнительную информацию о качестве наших продуктов. Это связано, например, с определением содержания фторангидрида FC-161 в мономере FC-141. В соответствии с разработанной технологией FC-161 в FC-141 полностью отсутствует. Однако проверить это хроматографически нам не удалось, так как, либо они не разделяются на имеющихся у нас фазах и колонках, либо пик соответствующий FC-161 совпадает с пиком FC-151. Однако исследование ИК-спектров этих соединений позволило разрешить эту проблему. В ИК-спектре FC-141 присутствует довольно слабая полоса поглощения, соответствующая поглощению связи С-О. Длина волны – 1838.1 см^{-1} . В то же время в спектре FC-161 регистрируется сильная полоса, соответствующая регистрации кратной связи С=О с длиной волны 1884 см^{-1} . Изготовленные нами и измеренные калибровочные смеси показали, что измеряя ИК-спектры FC-141 и сравнивая приведенные выше полосы, можно определить примесь FC-161 в FC-141 на уровне до 0.05 %. (Рис.4,5).

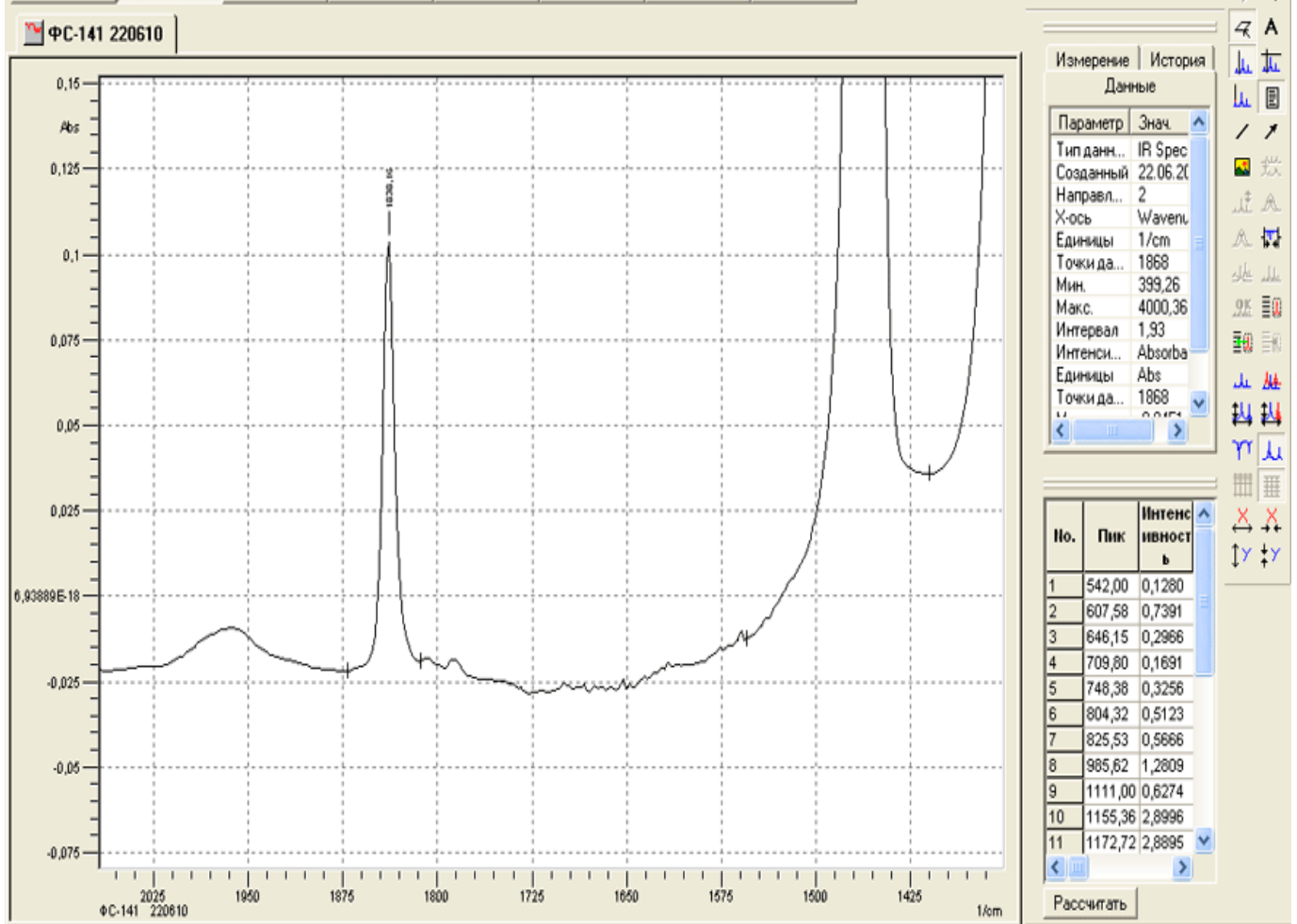


Рис.4. ИК-спектр образца FC-141 в диапазоне длин волн 1350-2070 см⁻¹

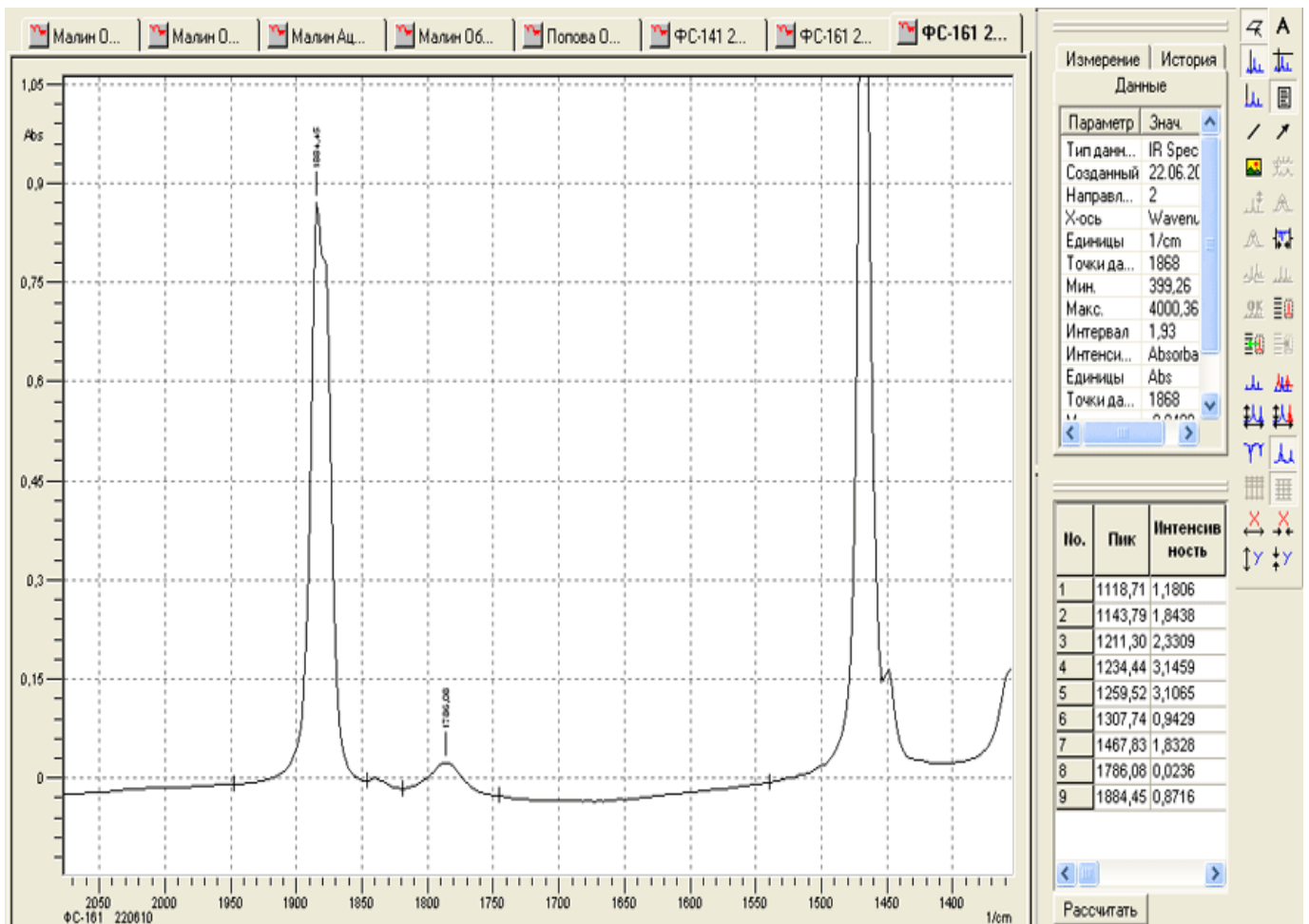


Рис.5. ИК-спектр образца FC-161 в диапазоне длин волн 1350-2070 см⁻¹

Аналогичная ситуация сложилась с измерениями ИК-спектров β -сультона и ФС-41. При изомеризации β -сультона в ФС-41 в ИК-спектре появляется сильная полоса поглощения связи C=O. Здесь следует отметить, что только использование нами ИК-спектрофотометра с Фурье-преобразованием позволило получить информативный ИК-спектр чрезвычайно летучего ФС-41 поскольку весь процесс регистрации спектра при соответствующей подготовке занял всего 15 секунд.

Таким образом, можно сказать, что имеющееся у нас и используемое аналитическое оборудование позволило полностью решить поставленную задачу идентификации целевого соединения ФС-141, необходимого для получения перфторированного полимера, исходных продуктов и полупродуктов, примесей в них, а также определения массовой доли мономера ФС-141.

Список литературы

1. Л.Ф. Соколов, А.С. Одинокоев, О.С. Базанова, Д.Д. Молдавский, Н.Н. Зацепина, С.Г. Семенов Сборник научных трудов. Юбилейный выпуск, Соединения фтора, Химия, технология, применение. Под редакцией Б.Н. Максимова, В.И. Мануйловой, В.В. Корнилова, Санкт-Петербург, 2009, с.109-111
2. А.А. Лурье. Хроматографические материалы, М., Химия, 1978.
3. Ж. Гишон, К. Гийемен. Количественная газовая хроматография, М., Мир, 1971.
4. Б.В. Столяров, И.М. Савинов, А.Г. Виттенберг. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии, Ленинград, Химия, 1988.
5. Л.Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул, М., Издательство Иностранной литературы, 1963.