

УДК 678.01:54:678.(744+746)-13

ПИРОЛИТИЧЕСКАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ СОПОЛИМЕРОВ
СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Л. Д. Туркова, Б. Г. Беленький

Пиролитическая газовая хроматография, получившая ранее [1, 2] широкое применение для идентификации полимеров, в последнее время начинает использоваться для определения состава сополимеров [3, 4]. Однако для работы в этой области необходимо получать хорошо воспроизводимые в количественном отношении программы. Последнее связано с оптимизацией конструкции пиролитической ячейки и режима пиролиза.

Таблица 1

Прецизионность * (воспроизводимость) программ полистирола по площади пика стирола

(Программы получены при температуре пиролиза 500° на хроматографе Цвет-1 с колонкой длиной 1 м, заполненной целиком 545 с 15% полиэтиленгликольадипината (ПЭГА), при температуре колонки 105° и скорости гелия 40 мл/мин)

Количество раствора, мкл	Количество полистирола, мкг	Число определений, n	Среднее значение площади пика стирола (X), см ²	Стандартное отклонение, s	Относительное стандартное отклонение ($s_r = \frac{s}{X} \cdot 100$), %
10	64,7	3	10,86	0,04	0,37
5	32,3	3	5,24	0,10	1,92
2,5	16,15	3	2,75	0,04	1,45

* Полученные результаты представлены в стандартной форме, рекомендуемой IUPAC [6] в соответствии с которой надежность серийных анализов оценивается по их прецизионности (воспроизводимости) и точности (соответствии истинным результатам).

В работах по пиролитической газовой хроматографии используются ячейки двух типов: а) филаментного типа, когда анализируемый продукт наносится на проволочную спираль, которая затем разогревается до определенной температуры, и б) типа форколонки, когда анализируемое вещество вносится в предварительно разогретую зону. Для количественного анализа, по-видимому, более пригодна ячейка второго типа, поскольку она обеспечивает быстрый разогрев образца, хорошую стабилизацию температуры при минимальном температурном градиенте на подложке с об разцом. В нашей работе использовалась пиролитическая ячейка подобного типа, детально описанная нами в работе [5].

Пиролитическая ячейка (рис. 1) представляет проточную камеру (1) из нержавеющей стали, разогреваемую проходящим через нее электрическим током напряжением 1² и силой 300—400 а, которой подается медными шинами (4) от силового трансформатора (2), вторичная обмотка которого представляет 5 витков медной труб-

ки, охлаждаемой проточной водой. Сверху и снизу камеры имеются пластинчатые радиаторы (5) для охлаждения. Пиролизная камера нижним концом присоединена к узлу ввода пробы хроматографа Цвет-1 (Цвет-4), а ее верхний конец соединен с приспособлением (3) для ввода пробы типа, используемого в газовых хроматографах фирмы «Пай» (Англия). Оно состоит из магнитной пипетки (6) и запирающего устройства (7). Последнее сконструировано таким образом, что позволяет с помощью эксцентрика (8) пережимать просвет толстостенной резиновой трубки (9), заключенной в металлический цилиндр (10), и изолировать тем самым газовый тракт прибора от атмосферного воздуха, когда удаляют магнитную пипетку. Магнитная пипетка представляет собой плунжер (12), вставленный в медную трубку (13), закрытую сверху пробкой (14) и присоединяемую к запирающему устройству (7) с помощью накидной гайки (15). Плунжер (12) состоит из немагнитной (коваровой, латунной) трубы (16), заканчивающейся вверху стальным сердечником (17), а внизу —

платиновой иглой (18) или пантой (19), в которой укрепляется кварцевый дрот (20). Плунжер фиксируют в медной трубке с помощью кольцевого магнита (21). Газ-носитель подают через штуцер (11). Пробу наносят из калиброванного стеклянного капилляра на платиновую иглу или кварцевый дрот. После испарения растворителя плунжер с образцом вставляют в медную трубку магнитной пипетки, фиксируют его с помощью кольцевого магнита и укрепляют магнитную пипетку на запирающем устройстве. Открыв последнее и передвигая магнит, плунжер вводят в центр пиролизной камеры, предварительно разогретой до требуемой температуры, и выдерживают там определенное время. После окончания пиролиза плунжер магнитной пипетки извлекают из камеры и платиновую иглу (дрот) обжигают в пламени газовой горелки для удаления остатков пиролизованного полимера. Описанное пиролизное устройство позволяет анализировать микрограммовые количества образца в хорошо воспроизводимых условиях пиролиза. При этом своеобразная геометрическая форма образца полимера в виде тонкой пленки на платиновой или кварцевой подложке обеспечивает быстрое удаление продуктов деструкции полимера из нагретой зоны, сводя к минимуму вторичные реакции.

Хорошая прецизионность (воспроизводимость) пирограмм на примере пиролитической газовой хроматографии полистирола демонстрируется в табл. 1. Из таблицы видно, что относительное стандартное отклонение составляет 0,5—2%. Заметим, что эти результаты показывают возможность определения концентрации микроколичеств раствора полистирола с помощью пиролитической газовой хроматографии.

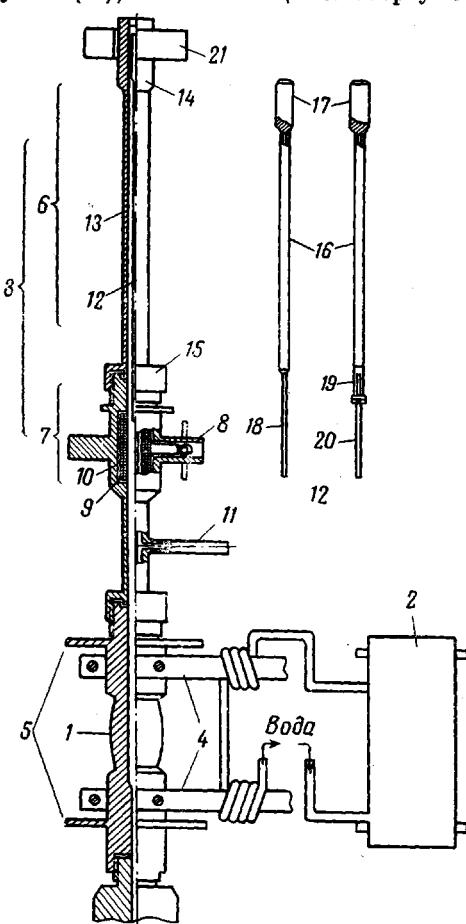


Рис. 1. Ячейка для пиролиза. Обозначения см. в тексте

Описанная пиролитическая ячейка была использована для анализа состава сополимеров стирола и метилметакрилата (ММА). Было изучено влияние различных факторов (температуры пиролиза, скорости газ-носителя, продолжительности пиролиза, колебаний температуры пиролизной камеры, формы и количества образца) на выход продуктов деструкции сополимеров. На рис. 2 приведены пирограммы статистического сополимера стирола и MMA с 20%-ным содержанием последнего, полученные при разных температурах пиролиза. Из рисунка видно, что с повышением температуры пиролиза происходит более глубокая деструкция полимера и количество пиков на пирограмме увеличивается. Пиролиз при

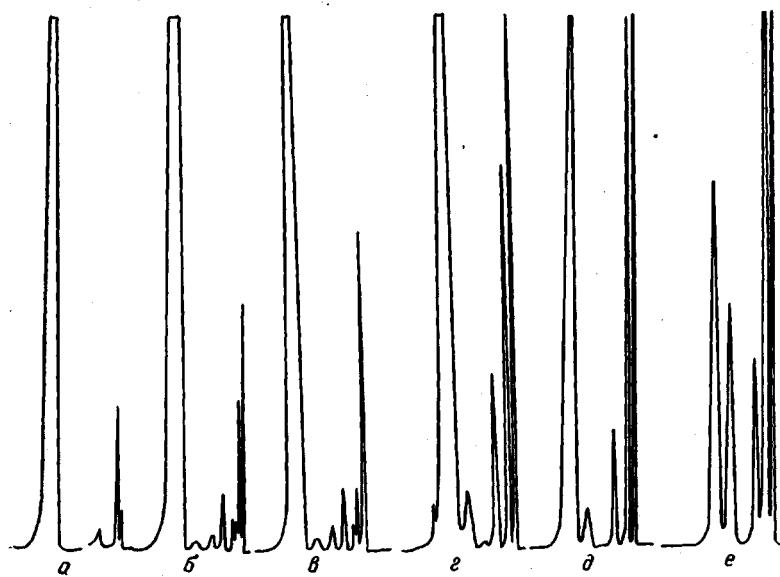


Рис. 2. Пирограммы статистического сополимера стирола (80%) и ММА (20%) при температурах 500 (a), 600 (b), 700 (c), 800 (d), 900 (e) и 1000° (e). Условия те же, что в табл. 1

500° является оптимальным для анализа сополимеров стирола и ММА. В этом случае на пирограмме можно выделить два характеристических пика: стирола и ММА, которые образуются и при пиролизе соответствующих гомополимеров.

Влияние других факторов на прецизионность пирограмм показано в табл. 2. Из таблицы видно, что понижение колебаний температуры, уменьшение скорости газа-носителя и размер образца повышает прецизион-

Таблица 2

Влияние условий пиролиза на прецизионность пирограмм статистических сополимеров стирола и ММА
(Условия те же, что и в табл. 1, температура 500°)

стабильность температуры, °С	Условия пиролиза					материал подложки	Число определений $S_{\text{Cp}}/S_{\text{MMA}}, n$	Среднее значение \bar{x}	Стандартное отклонение s	Относительное стандартное отклонение $(s/\bar{x} \cdot 100)$, %
	препел	размер образца, мм	пропел-жигатель	нестабильность пиролиза, сек.	скорость газа-носителя, мм/мин					
±20 10^{-9}	1 : 30 10 ⁻⁹	50	30	42	Pt	6	2,18	0,104	4,75	
±50 10^{-9}	1 : 30 10 ⁻⁹	50	30	42	»	4	1,88	0,204	10,85	
±20 10^{-7}	1 : 100 10 ⁻⁷	2500	30	42	»	4	2,36	0,153	6,5	
±20 10^{-9}	1 : 30 10 ⁻⁹	50	30	20	»	2	1,66	0,056	3,4	
±20 10^{-9}	1 : 30 10 ⁻⁹	50	30	20	Кварцевый дрот	2	1,53	0,036	2,38	
±20 10^{-9}	1 : 30 10 ⁻⁹	3	3	20	Pt	2	0,65	0,53	80,7	
±20 10^{-9}	1 : 30 10 ⁻⁹	3	5	20	»	5	1,46	0,123	8,75	
±20 10^{-9}	1 : 30 10 ⁻⁹	3	15	20	»	4	1,27	0,044	3,46	
±5 10^{-9}	1 : 3 10 ⁻⁹	8—10	30	20	»	4	2,04	0,05	2,5	

ность пирограмм: увеличение продолжительности пиролиза с 3 до 15 сек. также повышает прецизионность (в 20 раз). Табл. 2 позволяет сделать вывод, что для точного определения состава сополимеров стирола и MMA с помощью пиролитической газовой хроматографии необходимо использовать 8–10 мкг образца, проводя пиролиз при $500 \pm 5^\circ$ в течение 30 сек., нанося образец на кварцевую или платиновую подложку.

Пирограмма статистического сополимера стирола и MMA приведена на рис. 3. Расчет состава анализируемого образца проводили по формуле:

$$\frac{q_{\text{ст}}}{q_{\text{ММА}}} = K \frac{S_{\text{ст}}}{S_{\text{ММА}}} \quad (1)$$

где $q_{\text{ст}} / q_{\text{ММА}}$ — весовые отношения количеств стирола и MMA в анализируемом образце, $S_{\text{ст}} / S_{\text{ММА}}$ — отношение площадей пиков стирола и MMA на пирограмме, K — калибровочный коэффициент.

После определения калибровочного коэффициента по трем образцам статистических сополимеров стирола и MMA с известным (по данным элементарного анализа) содержанием стирола (80, 50 и 20%) был

Рис. 3. Пирограмма статистического сополимера стирола и MMA при температуре пиролиза 500° на колонке длиной 1 м и $d = 4 \text{ мм}$, заполненной целиком 545 с 15% динонилфталата (ДНФ), температура колонки 70° , скорость гелия 72 мл/мин (2 — MMA, 3 — стирол)

проведен анализ шести образцов сополимера, состав которых контролировался также по инкременту показателя преломления. В табл. 3 приведены результаты этого анализа.

Из таблицы видно, что погрешность анализа (в %) по пирограмме по сравнению с определением по инкременту показателя преломления, который у сополимеров этого типа позволяет определить истинный состав, меньше трех. Это свидетельствует о хороших метрологических возможностях пиролитической газовой хроматографии для определения состава сополимеров.

Таблица 3

Анализ состава статистических сополимеров стирола и MMA по пирограмме
(Условия те же, что на рис. 3)

$S_{\text{ст}}/S_{\text{ММА}}$ (среднее). Рассчитано по пирограмме	$q_{\text{ст}}/q_{\text{ММА}}$ по формуле (1)	q стирола, %		Погрешность	
		по пиро- граммме	по инкремен- ту показателя преломления	абсолют- ная	%
0,88	0,46	31,4	31,0	-0,4	0,32
8,60	4,46	81,7	80,0	+1,7	2,13
2,25	1,17	54,0	54,0	0	0
0,52	0,27	21,4	22	-0,6	2,73
2,24	1,17	54,0	54,0	0	0
7,60	3,95	79,8	80,0	-0,2	0,25

Пиролитическая газовая хроматография может быть использована и для определения состава механических смесей гомополимеров; при этом зависимость отношений площадей пиков стирола и MMA от отношения количеств полистирола и полиметилметакрилата в анализируемой пробе также имеет линейный характер. Анализ состава механических смесей

позволяет наиболее точно выявить метрологические возможности пиролитической газовой хроматографии (табл. 4).

Однако калибровочный коэффициент формулы (1) может иметь для механических смесей другое значение, чем для статистических сополимеров. По данным Уолла [7], при пиролизе полиметилметакрилата и сопо-

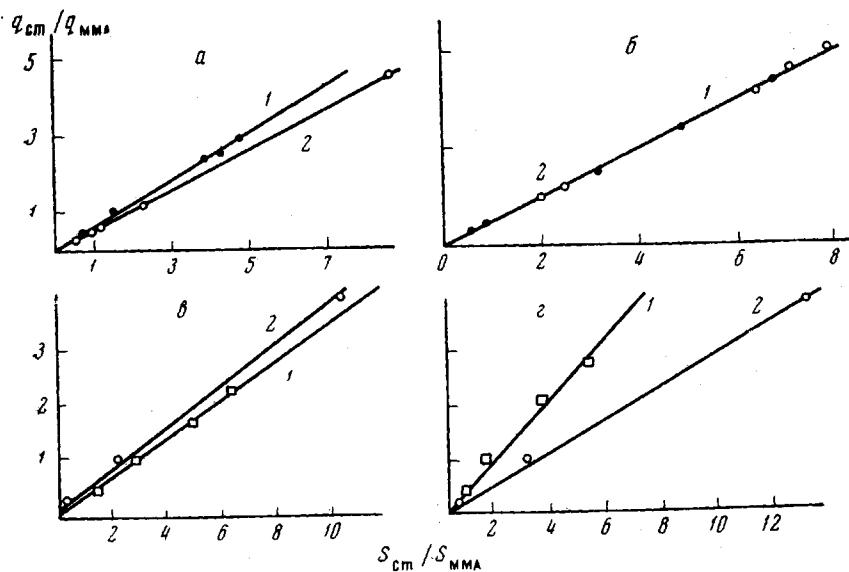


Рис. 4. Зависимость соотношения площадей хроматографических ников стирола и метилметакрилата ($S_{\text{ст}} / S_{\text{ММА}}$) от состава исходного образца ($q_{\text{ст}} / q_{\text{ММА}}$) для сополимеров и механических смесей гомополимеров. Условия те же, что на рис. 3
 а — Первоначальные данные; б — пиролиз при 500°, скорость гелия 115 мл/мин., колонка с 15% ДНФ на цепите 545 или с 15% ПЭГА на цепите 545, температура колонки 70°; (цена деления на оси ординат 2; 4); в — температура пиролиза 550°, скорость гелия 55 мл/мин., температура колонки 110°, колонка с 15% ПЭГА на цепите 545; г — температура пиролиза 480°, скорость гелия 37 мл/мин., температура колонки 100°, колонка с 15% ПЭГА на цепите 545. 1 — Механические смеси, 2 — статистические сополимеры

лимеров ММА и стирола выход MMA одинаков и близок к 100%; в то же время при пиролизе полистирола стирол образуется в меньших количествах, чем при пиролизе соответствующего сополимера.

Таблица 4

Прецизионность и точность определения содержания полистирола в механических смесях полистирола и полиметилметакрилата

(Пирограммы получены при температуре пиролиза 500° на хроматографе Цвет-4 с колонкой длиной 1 м, заполненной силанизированным хромосорбом с 11% динонилфталата при температуре колонки 70° и скорости гелия 110 мл/мин.)

Смесь, №	Число анализов, n	Содержание стирола (среднее, найдено из опыта) (\bar{X}), %	Стандартное отклонение, s	Относительное стандартное отклонение $(s / \bar{X}) \cdot 100$, %	q стирола (дано), %	Точность, абсолютные %	Погрешность, %
1	5	48,29	0,29	0,60	48,85	0,56	1,15
2	6	15,76	0,34	2,16	15,90	0,14	0,88
3	4	22,18	0,18	0,81	22,09	0,09	0,41

Это различие связано с тем, что пиролиз полистирола и сополимеров со стиролом происходит по-разному. При пиролизе полистирола образуются димеры и тримеры стирола, которые отсутствуют в продуктах термодеструкции сополимеров. Вполне понятно, что в этих условиях продук-

ты пиролиза сополимера будут обогащены стиролом по сравнению с продуктами термодеструкции смеси гомополимеров того же состава.

Последнее демонстрируется на рис. 4, а, где прямая для сополимеров лежит ниже прямой для механических смесей полистирола и полиметилметакрилата. Это обстоятельство, дискриминирующее пирограммы сополимеров стирола и ММА и механических смесей соответствующих гомополимеров, не позволяло, однако, проводить градуировку прибора для анализа сополимеров, используя механические смеси полистирола и полиметилметакрилата. Последнее, естественно, усложняло анализ состава сополимеров по пирограммам, так как для градуировки прибора требовались эталонные сополимеры. Однако вопреки данным Уолла и нашим первонаучальным экспериментам (результаты которых изображены на рис. 4, а), оказалось возможным выбрать условия, при которых сополимер или соответствующая смесь гомополимеров пиролизуется одинаково (рис. 4, б). Это позволяет производить градуировку прибора для анализа сополимеров, используя механические смеси соответствующих гомополимеров, и тем самым существенно упростить процедуру анализа. При других условиях пиролиза прямая для сополимеров будет лежать выше (рис. 4, в) и значительно ниже (рис. 4, г), чем для смесей гомополимеров. Эти результаты показывают возможность применения пиролитической газовой хроматографии не только для определения состава сополимеров, но и оценки их структуры, например оценки микроблочности сополимера, поскольку, как указывалось выше, выход стирола зависит от степени блочности стирольных звеньев.

Авторы благодарят И. А. Барановскую за предоставление образцов сополимеров.

Выводы

1. Разработана пиролитическая ячейка к газовому хроматографу с пламенно-ионизационным детектором, позволяющая достаточно просто в течение 10—15 мин. получать пирограммы 10—50 мкг растворимых полимеров, отличающиеся хорошей качественной и количественной воспроизводимостью.

2. Количественный анализ статистических сополимеров стирола и метилметакрилата и механических смесей соответствующих гомополимеров методом пиролитической газовой хроматографии обеспечивает воспроизводимость (относительное стандартное отклонение) пирограмм не хуже 2% и погрешность по сравнению с данными по инкременту преломления не хуже 3%. Имеет место линейная зависимость между соотношением площадей пиков стирола и метилметакрилата на пирограмме и составом сополимера (механической смеси гомополимеров).

3. Показано, что, варьируя условия пиролиза, можно получать совпадающие или различающиеся выходы продуктов пиролиза статистических сополимеров и механических смесей гомополимеров соответствующего состава. Последнее позволяет проводить градуировку прибора для анализа сополимеров по смесям гомополимеров и использовать пиролитическую газовую хроматографию для оценочных характеристик строения сополимеров.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
10 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Grot en, Analyt. Chem. 36, 1206, 1964.
2. J. Mashiko, A. Foshizen, A. Nakao, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 68, 7, 1206, 1965.
3. C. E. R. Jones, G. E. J. Reynolds, J. Gas. Chromatogr., 5, 251, 1967.
4. M. Dressler, M. Krejci, Chemicke listy, 61, 1571, 1967.

5. Б. Г. Беленький, Ю. В. Журавлев, Т. В. Петрова и др., Газовая хроматография, НИИТЭХИМ, Вып. VII, 1967, стр. 97.
 6. T. S. West, Information Bull. IUPAC, 26, 39, 1966.
 7. Л. А. Уолл, Сб. Аналитическая химия полимеров, под ред. Г. Клайна, Пиролиз, т. II, изд-во «Мир», 1965, стр. 152.
-

**PYROLYtic GAS CHROMATOGRAPHY OF COPOLYMERS
OF STYRENE WITH METHYLMETHACRYLATE**

L. D. Turkova, B. G. Belen'kii

S u m m a r y

Application of pyrolytic gas chromatography for quantitative determination of composition of copolymers of styrene with methylmethacrylate has been considered.
