

УДК 541.64:543.544

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА
ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ
МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*В. Р. Алишоев, В. Г. Березкин, С. М. Лашова,
Г. А. Мирзабаев, Г. Н. Петров, Г. М. Толстопятов,
Е. Н. Викторова*

В настоящее время все большее применение находят многокомпонентные (по мономерному составу) полимерные системы (смеси и сополимеры). Задача определения состава таких систем в общем случае достаточно сложна. В ряде работ [1—3] количественно только для двухкомпонентных систем было показано, что пиролитическая газовая хроматография позволяет определять состав сополимеров и механических смесей гомополимеров. Для этого на хроматограммах летучих продуктов пиролиза (пирограммах) необходимо выделять характеристические пики, т. е. такие пики, изменение площадей или высот которых количественно коррелировало бы с изменением состава пиролизованных образцов. Для получения более инвариантных по отношению к условиям эксперимента результатов, т. е. для того, чтобы не учитывать отклонение некоторых условий (чувствительность прибора, величина навески, скорость газа-носителя) от принятых, для количественных расчетов используют относительные значения площадей характеристических пиков (по отношению к пику, принятому за стандартный). В качестве стандартного пика обычно выбирают пик, являющийся характеристическим для второго компонента [2], или пик, который обусловлен наличием в системе обоих компонентов [4]. При использовании в качестве стандартного пика одного из пиков, присутствующих на хроматограмме, в задачу исследователя входит и выбор оптимальной комбинации характеристического и стандартного пиков, причем число возможных комбинаций пиков может быть достаточно велико [5].

Описан также способ применения внутреннего стандарта [6], который состоит в том, что к раствору исследуемого полимера добавляют определенное количество полимера-стандарта в растворе, проводят пиролиз смеси (после удаления растворителя) и рассчитывают значения площадей характеристических пиков летучих продуктов пиролиза исследуемой полимерной системы по отношению к площади одного из пиков продуктов пиролиза стандартного полимера. Однако этот способ практически не применяется. Основным ограничением этого варианта метода внутреннего стандарта является необходимость работы с растворимыми полимерами. Необходимо также обеспечить разделение характеристических пиков летучих продуктов пиролиза исследуемой системы и пиков продуктов пиролиза полимера-стандарта. Кроме того, введение полимера-стандарта, по-видимому, иногда может повлиять на процесс пиролиза анализируемого образца.

В качестве стандарта, вероятно, возможно использовать и термически стабильные летучие соединения, если применить методику введения их в

зону пиролиза в запаянном герметичном капилляре из легкоплавкого сплава [7].

Естественно, что форма калибровочной кривой зависимости относительной площади характеристического пика от состава пиролизованных образцов в существенной мере определяется выбором стандартного пика.

При переходе от двухкомпонентных к трех- и более компонентным полимерным системам задача значительно усложняется. Речь идет не только о затруднениях, связанных с выбором характеристических и стандартного пиков. В литературе высказывались соображения о том, что в реальных условиях эксперимента образуется смесь первичных и вторичных продуктов пиролиза [8, 9]. При этом под вторичными продуктами понимаются такие продукты, которые образуются при взаимодействии первичных продуктов с остатком полимера и друг с другом, а также в результате внутримолекулярных превращений первичных продуктов. Для двухкомпонентной полимерной системы относительную площадь характеристического пика компонента $i S_{\text{отн}_i}$ можно рассматривать как функцию только X_i — доли компонента i и некоторой характеристики строения β , т. е. $S_{\text{отн}_i} = f(X_i, \beta)$. Так как $X_1 + X_2 = 1$, то в общем случае для трех- и более компонентной системы относительная площадь характеристического пика компонента $i S_{\text{отн}_i}$ может быть функцией $n - 1$ независимых переменных состава, где n — число компонентов полимерной системы, и $\beta S_{\text{отн}_i} = f(X_1 X_2 \dots X_{n-1}, \beta)$.

Настоящая работа посвящена изучению возможностей определения состава трехкомпонентных полимерных систем с использованием нового метода введения стандарта и рассмотрению методов представления экспериментальных результатов.

В качестве объектов исследования были выбраны тройные блок-сополимеры дивинила, стирола и 2-винилпиридина, что позволило использовать в качестве эталонных образцов механические смеси соответствующих гомополимеров [10]. Названные сополимеры характеризуются некоторыми ценными свойствами, и разработка метода определения их состава представляла практический интерес, тем более, что проведение анализа другими методами, в том числе и спектральными, затруднительно. Практический интерес представляла область изменения состава сополимеров по дивинилу — 0—100, по стиролу — 0—100 и по 2-винилпиридибу — 0—20%. Работу выполняли на хроматографе Цвет-4, снабженном пиролитической приставкой производства Дзержинского филиала ОКБА. Пиролитическая ячейка с помощью переключающего крана была подключена параллельно устройству для ввода пробы. Пиролиз образца проводили в кварцевой лодочке, вдвигаемой в нагретую зону пиролиза. Температура в зоне пиролиза — 620°. Наиболее удовлетворительное разделение летучих продуктов пиролиза достигнуто при 100° на составной колонке 100·0,4 см, сорбент — β,β' -тиодипропионитрил (8%) на сферохроме, модифицированном 2% КОН и 100·0,4 см, сорбент — 5% сквалана на том же носителе. Газ-носитель — гелий, детектор — пламенно-ионизационный.

В качестве стандартного вещества был применен *n*-нонан, вводимый в узел ввода пробы хроматографа до проведения пиролиза образца и после проведения пиролиза и регистрации хроматограммы разделения летучих продуктов. В дальнейшем такое стандартное вещество условно называется внешним стандартом.

Для расчетов целесообразно использовать средние значения времен удерживания и площадей пиков внешнего стандарта. Относительное время удерживания компонента i по внешнему стандарту $t_{\text{отн}_i}$ можно найти по формуле

$$t_{\text{отн}_i} = \frac{t_i - t_0 - t_{\text{пр}}}{t_{\text{ср}} - t_{\text{ост}}}$$

где t_i — время от начала нагрева образца до выхода максимума пика компонента; t_0 — мертвое время при использовании пиролизера; $t_{\text{ост}}$ — мертвое время при использовании испарителя; $t_{\text{пр}}$ — время прогрева образца (от начала нагрева до начала пиролиза), определяемое при подсоединении

пиролизера к детектору [11]. При использовании узких соединительных трубок $t_0 \approx t_{\text{ост}}$.

Для обоснования возможности расчета относительных времен удерживания продуктов пиролиза по внешнему стандарту был проведен пиролиз полипропилена в условиях, описанных в работе [12], и сравнено время удерживания 2-метилпентена-2 на хроматограмме продуктов пиролиза [13] (с учетом времени прогрева образца) с временем удерживания 2-ме-

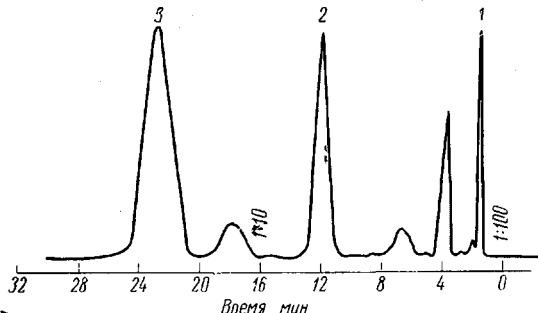


Рис. 1

Рис. 1. Хроматограмма летучих продуктов пиролиза блок-сополимера дивинила (37%), стирола (42%) и 2-винилпиридина (21%):
1 — 3 — характеристические пики для полидивинила, полистирола и поли-2-винилпиридина соответственно

Рис. 2. Влияние величины пиролизуемой навески на отношение площадей пиков характеристических продуктов пиролиза полидивинила и полистирола:

1 — образец в виде кусочка, 2 — образец получен из раствора

тилпентена-2, введенного в виде внешнего стандарта. По экспериментальным данным отклонение не превышало 0,5%, что подтвердило возможность расчета относительных времен удерживания летучих продуктов пиролиза по внешнему стандарту указанным методом.

Расчет относительных площадей характеристических пиков на хроматограммах летучих продуктов пиролиза с использованием вводимого независимо от процесса пиролиза внешнего стандартного вещества позволяет учесть чувствительность детектора и простым методом рассчитывать величины $S_i / S_{\text{ст}}$, пропорциональные при стандартных условиях (величина навески, скорость газа-носителя, температура пиролиза и др.) абсолютным количествам образовавшихся продуктов пиролиза. О некоторых преимуществах такого способа представления экспериментальных данных будет сказано ниже. Описываемый метод расчета фактически является вариантом метода абсолютной калибровки в газовой хроматографии [14], о применении которого в пиролитической газовой хроматографии нам неизвестно. В целях облегчения сопоставления результатов, полученных в разное время или на различных приборах, результаты отдельных измерений, по-видимому, целесообразно представлять также в виде значений удельных выходов (или в форме относительных площадей характеристических пиков), т. е. рассчитывать выход летучих продуктов пиролиза на 1 мг (г или мкг) пиролизованного образца по отношению к 1 мг (г или мкг) внешнего стандартного вещества. Такой пересчет правомочен в области навесок, когда величина навески мало влияет на удельный выход летучих продуктов пиролиза. По-видимому, это условие выполняется при работе с очень тонкими пленками [15] или при пиролизе образца, взятого в виде кусочка в области миллиграммовых навесок [11]. В соответствии с этим при введении внешнего стандартного вещества повышаются требования к измерению величины пиролизуемой навески и количества вводимого стандартного вещества, размеры которых должны находиться в определенной области.

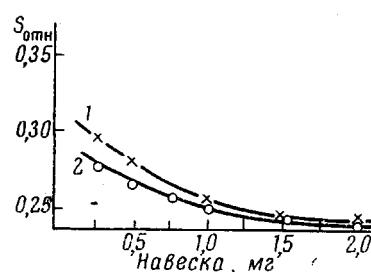


Рис. 2

В работе внешний стандарт (*n*-нонан) вводили микрошприцем с микрометрическим винтом (диаметр поршня 0,8 мм), учитывая поправку на испарение жидкости из иглы шприца [16]. Отклонение абсолютных значений площадей пиков *n*-нонана от среднего не превышало $\pm 3\%$. Точность введения стандарта составляла $\pm 0,05 \text{ мкл}$.

Хроматограмма летучих продуктов пиролиза тройного блок-сополимера представлена на рис. 1. В качестве характеристических были использованы пики 1 — 3. Пики 2 и 3 соответствуют стиролу и 2-винилпиридину,

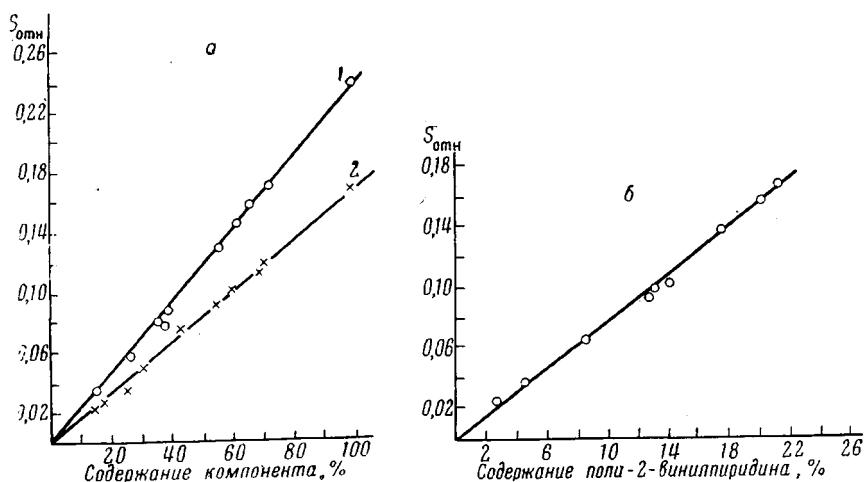


Рис. 3. Зависимость относительных площадей характеристических пиков полидивинила (1) и полистирола (2) (а) и поли-2-винилпиридина (стандарт — *n*-нонан) (б) от содержания анализируемых компонентов в калибровочных смесях гомополимеров

а пик 1 обусловлен присутствием в изучаемой системе дивинила и соответствует легким продуктам пиролиза полидивинила.

Для обоснованного выбора величины навески и вида образца, помещаемого в лодочку для пиролиза (кусочек или раствор), было исследовано влияние величины навески на соотношение легких и тяжелых продуктов пиролиза (по отношению площади пика 1 к площади пиков 2 и 3) для образцов, взятых в виде кусочка и полученных из раствора испарением растворителя непосредственно в лодочке для пиролиза. На рис. 2 приведены соответствующие зависимости для S_1 / S_2 при пиролизе одного из сополимеров (примерный состав: 60 дивинила, 30 стирола и 10% 2-винилпиридина). Аналогичные зависимости получены для отношения площади пика 1 к площади пика 3.

Характер кривых (рис. 2) согласуется с данными работы [11] по влиянию величины навески пиролизуемого образца на соотношение легких и тяжелых продуктов пиролиза натурального каучука. Из полученных данных следует, что при работе с навесками от 1 мг и больше соотношение характеристических продуктов пиролиза для дивинила, стирола и 2-винилпиридина почти не зависит от величины навески и вида образца. Калибровочную кривую, построенную по данным для образцов, нанесенным на лодочку из раствора, можно использовать при работе с навесками в виде кусочка.

Для построения калибровочных кривых использовали растворы смесей гомополимеров в бензole (суммарная весовая концентрация полимеров — 2%). Величина навески — 1,5 мг. Введение раствора в лодочку производили микрошприцем. Так как полидивинил в блоке и в растворе легко структурируется, то навеску смеси вводили из свежеприготовленных калибро-

Результаты расчета хроматограмм продуктов пиролиза калибровочных смесей

Содержание ПДВ с ₁ , вес. %	Содержание ПС с ₂ , вес. %	Содержание >2-ВПс ₀ , вес. %	Относительные площади характеристических пиков					c ₁ /c ₂	c ₀ /c ₂	Содержание в условно двухкомпонентных смесях с ПС	
			S _{ПДВ}	S _{ПС}	S _{2-ВП}	S _{ПДВ}	S _{2-ВП}			PДВ, вес. %	2-ВП, вес. %
			S _{C₆H₅}		S _{ПС}						
37,5	54	8,4	0,0799	0,915	0,0652	0,087	0,0736	0,69	0,156	41	13,5
26,1	69,5	4,4	0,0577	1,19	0,0383	0,0484	0,0321	0,376	0,063	28,3	6,0
38,7	58,7	2,6	0,089	0,957	0,0260	0,0928	0,0272	0,66	0,028	38,5	4,2
55,6	30,4	14	0,1295	0,484	0,1048	0,244	0,198	1,83	0,460	64,6	31,5
36,4	42,4	21,2	0,0804	0,748	0,1665	0,107	0,222	0,86	0,500	42,2	33,3
14,8	67,9	17,3	0,0355	1,155	0,1354	0,0327	0,133	0,22	0,247	17,9	20,3
65,3	14,2	20,5	0,171	0,158	0,154	0,670	0,653	4,6	1,440	82,3	59
61,8	25,2	13	0,145	0,410	0,0974	0,353	0,237	2,35	0,515	71,8	34
71,6	15,7	12,7	0,17	0,252	0,0912	0,676	0,362	4,56	0,808	82,2	44,7
100	—	—	0,236	—	—	—	—	—	—	—	—
	100	—	—	1,663	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. ПДВ — полидивинил; ПС — полистирол; 2-ВП — 2-винилпиридин; П-2-ВП — поли-2-винилпиридин.

вочных растворов, полученных с использованием переосажденного полидивинила.

Результаты расчета хроматограмм продуктов пиролиза калибровочных смесей гомополимеров представлены в таблице. По данным таблицы построены калибровочные зависимости относительных площадей характеристических пиков S_i / S_{ct} от доли анализируемого компонента в смеси, позволяющие проводить независимое определение содержания дивинила, стирола и 2-винилпиридина в их блок-сополимерах и механических смесях гомополимеров (рис. 3). Как видно из рис. 3, для исследуемой системы зависимость относительных площадей характеристических пиков S_i / S_{ct} от доли анализируемого компонента в изученном интервале концентраций является линейной. Для сравнения на рис. 4 представлены наиболее часто используемые в литературе [1] зависимости относительных площадей характеристических пиков полидивинила и поли-2-винилпиридина, рассчитанные по отношению к характеристическому пику полистирола. Использовать в качестве стандартного пика пик, общий для всех трех компонентов и подходящий для расчетов, в данном случае не представилось возможным.

Таким образом, для изучаемой системы было найдено, что $S_{отн_i} = f(X_i) = K_i X_i$, т. е. относительные площади характеристических пиков по внешнему стандартному веществу (иначе говоря, абсолютные количества образующихся летучих продуктов пиролиза) пропорциональны содержанию соответствующих компонентов в системе. В этом случае зависимость S_i / S_j от X_i / X_j (i и j — компоненты системы) должна быть также линейна

$$\frac{S_i}{S_j} = \frac{S_{отн_i}}{S_{отн_j}} = \frac{K_i X_i}{K_j X_j} = K_{ij} \frac{X_i}{X_j} \quad (1)$$

Такая форма представления экспериментальных данных, используемая в некоторых работах (см., например, [17]), не требует введения стандартного вещества и, по-видимому, может быть полезна при определении состава трех- и более компонентных полимерных систем. На рис. 5 представлены соответствующие зависимости для характеристических пиков изучаемой системы.

Использование указанной выше зависимости целесообразно и для двухкомпонентных систем. Ее применение позволяет получить линейную калибровочную кривую, которая обычно является предпочтительной. Такими пересчитаны по уравнению (1) данные нелинейных калибровочных графиков, приведенных в ранее опубликованных работах [18–20]. Во всех случаях получены линейные зависимости. В качестве примера на рис. 6 представлены калибровочные графики работы [18], построенные в указанных выше координатах путем пересчета по уравнению (1).

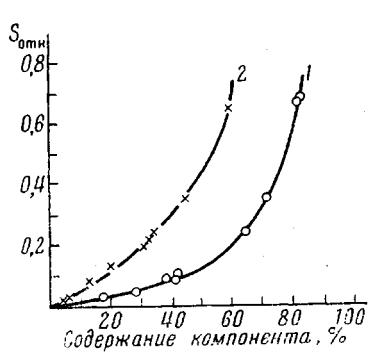


Рис. 4

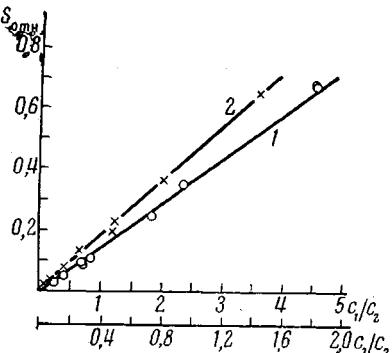


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость относительных площадей характеристических пиков полидивинила (1) и поли-2-винилпиридина (2) от процентного содержания соответствующего компонента для условно двухкомпонентных смесей полидивинила и поли-2-винилпиридина с полистиролом (стандарт — характеристический пик полистирола)

Рис. 5. Зависимость отношения площадей характеристических пиков полидивинила и полистирола (S_1 / S_2) (1) и поли-2-винилпиридина и полистирола (S_3 / S_2) (2) от соотношения соответствующих компонентов в калибровочных смесях (c_1 / c_2 и c_3 / c_2)

Как следует из приведенного экспериментального материала, для исследуемой полимерной системы удельный выход характеристического продукта пиролиза для анализируемого компонента не зависит от количества и природы других компонентов системы. Этот факт может быть объяснен тем, что вторичные процессы, протекающие при пиролизе исследуемой системы, в основном ограничены внутримолекулярными превращениями первичных продуктов пиролиза. Обнаружение такой закономерности в каждом конкретном случае, вероятно, может облегчить интерпретацию результатов при изучении строения полимеров методом пиролитической газовой хроматографии.

Отметим некоторые преимущества использования метода внешнего стандарта в пиролитической газовой хроматографии.

Применение внешнего стандарта позволяет получить более простую зависимость между содержанием анализируемого компонента (определенных групп или структурных единиц) в полимерной системе и выходом характеристических продуктов пиролиза (относительными площадями соответствующих пиков), что повышает надежность и точность измерений. При линейном характере этой зависимости относительные площади характеристических пиков могут быть непосредственно использованы в качестве меры содержания анализируемого компонента (определенных групп или структурных единиц) в полимерной системе при исследовании химических процессов, протекающих в полимерах методом пиролитической газовой хроматографии [21].

При значительном числе пиков на хроматограмме летучих продуктов пиролиза выбор оптимальной комбинации характеристического и стандартного пиков, обеспечивающей наибольшую чувствительность и точность

к исследуемой характеристике полимера (например к изменению состава), связан с трудоемкими расчетами и может быть затруднителен [5]. Использование внешнего стандарта, вводимого с достаточной точностью, делает ненужным выбор стандартного пика и резко упрощает задачу.

Применение внешнего стандартного вещества, вводимого независимо от процесса пиролиза, позволяет рассчитывать площади пиков и времени удерживания летучих продуктов пиролиза любых полимеров по отношению к одному и тому же стандартному веществу. Этот метод может быть

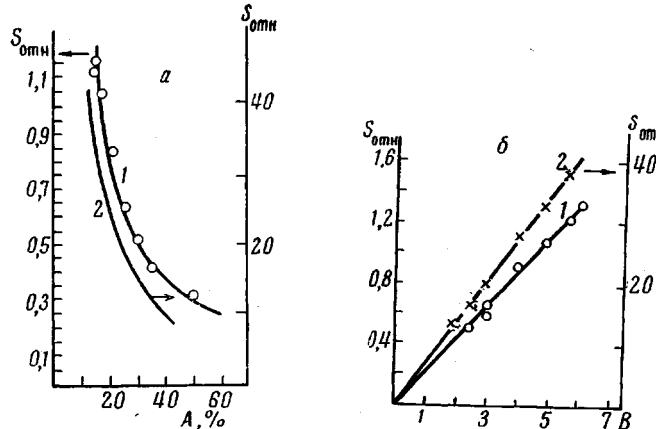


Рис. 6. а — Калибровочный график работы [18] для сополимеров винилацетата с бутилмалеинатом (1) и сополимеров винилацетата с бутилакрилатом (2); б — калибровочный график, построенный по данным графика а путем их пересчета по уравнению (1); А — содержание бутилового эфира, В — отношение содержания компонентов в сополимере

положен в основу для качественного и количественного сравнения хроматограмм продуктов пиролиза различных полимерных систем, например при создании атласа спектров продуктов пиролиза полимеров.

Выводы

- Показана возможность применения пиролитической газовой хроматографии для определения состава трехкомпонентных полимерных систем.
- Предложен метод использования внешнего стандарта в пиролитической газовой хроматографии и рассмотрены его преимущества.
- Рассмотрены методы представления экспериментальных результатов, приводящие к линейным калибровочным графикам, при определении состава полимерных систем методом пиролитической газовой хроматографии.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева

Поступила в редакцию
25 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

- G. M. Wagner, J. Polymer Sci., C8, 3, 1965.
- J. C. Daniel, J. M. Michel, J. Gas. Chromatogr., 5, 437, 1967.
- F. Spagnola, J. Gas. Chromatogr., 6, 609, 1968.
- B. R. Алишоев, В. Г. Березкин, Заводск. лаб., 34, 1188, 1968.
- B. R. Алишоев, В. Г. Березкин, Л. В. Тинт, Г. А. Мирзабаев, Высокомол. соед., A13, № 12, 1971.
- G. G. Esposito, Analyt. Chem., 36, 2183, 1964.
- H. Dubsky, Chem. listy, 59, 6, 737, 1965.
- C. E. R. Jones, A. F. Moyles, Nature, 189, 222, 1961.
- J. Voigt, Kunststoffe, 51, 18, 314, 1961.
- K. J. Bowbaugh, C. E. Cook, B. H. Clampitt, Analyt. Chem., 35, 1834, 1963.
- B. R. Алишоев, В. Г. Березкин, Н. Б. Немировская, Б. М. Коварская, Е. И. Талалаев, З. П. Маркович, Е. А. Покровская, О. С. Фраткин, Высокомолек. соед., A11, 247, 1969.

12. В. Г. Березкин, И. Б. Немировская, Б. М. Коварская, Заводск. лаб., 35, 148, 1969.
13. J. Voigt, Kunststoffe, 54, 2, 1964.
14. L. S. Ettre, In The Practice of Gas Chromatogr., New-York — London, 1967, p. 373.
15. C. E. R. Jones, A. F. Moyles, Nature, 191, 663, 1961.
16. В. Р. Алишоев, В. Г. Березкин, В. П. Пахомов, Заводск. лаб., 32, 258, 1966.
17. Б. Г. Беленький, Ю. В. Журавлев, Т. В. Петрова, С. А. Пронина, Л. Ф. Туркова, Л. А. Шибаев, Сб. Газовая хроматография, ЦНИИХим, 1967, вып. 7, стр. 93.
18. E. W. Neumann, H. G. Nadeau, Analyt. Chem., 35, 1454, 1963.
19. J. Strassburger, G. M. Brauer, M. Tryon, H. F. Forziati, Analyt. Chem., 32, 454, 1960.
20. J. Voigt, Kunststoffe, 55, 6, 458, 1965.
21. В. Р. Алишоев, В. Г. Березкин, Л. В. Ситников, Е. И. Тадалаев, И. А. Туторский, З. П. Маркович, В. С. Татаринский, Э. И. Бойкоева, Высокомолек. соед., Б10, 432, 1968.

DETERMINATION OF THE COMPOSITION OF THREE-COMPONENT POLYMERIC SYSTEMS BY PYROLYSIS GAS CHROMATOGRAPHY

*V. R. Altshoev, V. G. Berezkin, S. M. Lashova, G. A. Mirzabaev,
G. N. Petrov, G. M. Tolstopyatov, E. N. Viktorova*

Summary

The possibility of using pyrolysis gas chromatography for determination of the composition of three-component polymeric systems has been demonstrated, as exemplified by block copolymers and mechanical blends of divinyl, styrene and 2-vinylpyridine homopolymers. A suggestion is made to use the external standard method in pyrolysis gas chromatography and the advantages of this method are considered. The method can be used for identification of polymers and determination of the composition of multi-component polymeric systems. The methods of presentation of experimental results are given, which lead to linear calibrating plots.
