

## ПИРОЛИТИЧЕСКАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ С ДВУХСТУПЕНЧАТЫМ ПИРОЛИЗОМ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ОЦЕНКИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

*Б. Г. Беленький, Л. Д. Туркова, Г. А. Андреева*

В последнее время проявляется заметный интерес к использованию пиролитической газовой хроматографии (ПГХ) для изучения микроструктуры полимеров, определения их степени блочности, разветвленности и кристалличности [1—3]. В этих работах используются два подхода: а) анализируются осколки, соответствующие стыковым (в случае блок-сополимеров) и разветвленным структурам, и б) изучаются кинетические особенности термодеструкции, связанные со строением полимерной цепочки.

Настоящая работа принадлежит ко второму типу исследований и ставит цель на примере полиметилметакрилата (ПММА) изучить возможность ПГХ в определении таких характеристик полимеров, как молекулярный вес  $M$  и стереорегулярность.

Термодеструкцию ПММА изучали ряд исследователей [4—6]. Из работ [5—7] следует, что при 100—500° наблюдается 95%-ный выход мономера, и разложение идет по цепному механизму. При этом, с повышением молекулярного веса возрастает термоустойчивость ПММА. Однако при температурах выше 500° выход метилметакрилата (ММА) уменьшается и образуются разнообразные продукты пиролиза, что свидетельствует о деструкции ПММА по смешанному механизму (цепному и закону случая).

Нам не известны работы по исследованию термодеструкции ПММА разного строения (стереорегулярности), хотя по аналогии с другими полимерами [7] можно предположить, что увеличение стереорегулярности, как и молекулярного веса, будет повышать термостабильность ПММА. Естественно предположить, что эти особенности термодеструкции ПММА будут проявляться и при его ПГХ.

### Экспериментальная часть

Работу проводили на хроматографе «Цвет-4» с пламенно-ионизационным детектором. Пиролиз полимеров осуществляли в пиролитической ячейке, присоединенной к узлу ввода пробы хроматографа [8]. Для разделения продуктов пиролиза использовали колонку 100 × 0,3 см, заполненную хромосорбом Р (100—120 меш) с 2% (от веса носителя) 1,2,3-трис-(2-цианэтоксипропана. Температура колонки составляла 50°, скорость газа-носителя (гелия) — 45 мл/мин, температура испарителя 110°. Пиролиз проводили при 200—900° с точностью 0,5—2,5%. Пробу наносили на платиновую иглу с помощью калиброванного капилляра из 1%-ного дихлорэтанового раствора, удаляя перед пиролизом растворитель в вакууме в течение 5 мин. Использованные образцы атактического ПММА (ПММА<sub>а</sub>) были получены радикальной полимеризацией (с помощью перекиси бензоила); их фракционировали по молекулярному весу осаждением из бензольного раствора метиловым спиртом. Синтез стереорегулярных ПММА описан в работах [9, 10]. Изотактический ПММА (ПММА<sub>и</sub>) получали с помощью анионной полимеризации ММА на бутиллитии в углеводородной среде, а синдиотактический (ПММА<sub>с</sub>) — в тетрагидрофуране на натрийнафталиновом катализаторе при 50—70° (концентрации мономера и катализатора составляли соответственно 0,1—0,5 и 0,05—0,005 моль/л). Молекулярный вес рассчитывали по характеристической вязкости в бензоле с использованием зависимости между молекулярным весом и характеристической вязкостью [11].

### Результаты и их обсуждение

Исследовали влияние температуры пиролиза на выход ММА для образцов ПММА различной стереорегулярности и молекулярного веса. Из рис. 1 и 2 видно, что у всех типов ПММА выход мономера при пиро-

лизе достигает максимума при 400°. В условиях ПГХ, когда пиролизуются микрограммовые количества полимера, нанесенного в виде тонкой пленки на платиновую подложку, а продукты пиролиза по мере их образования уносятся потоком газа-носителя, высокий выход ММА, в противоположность указаниям работ [5—7], наблюдается в узком температурном интер-

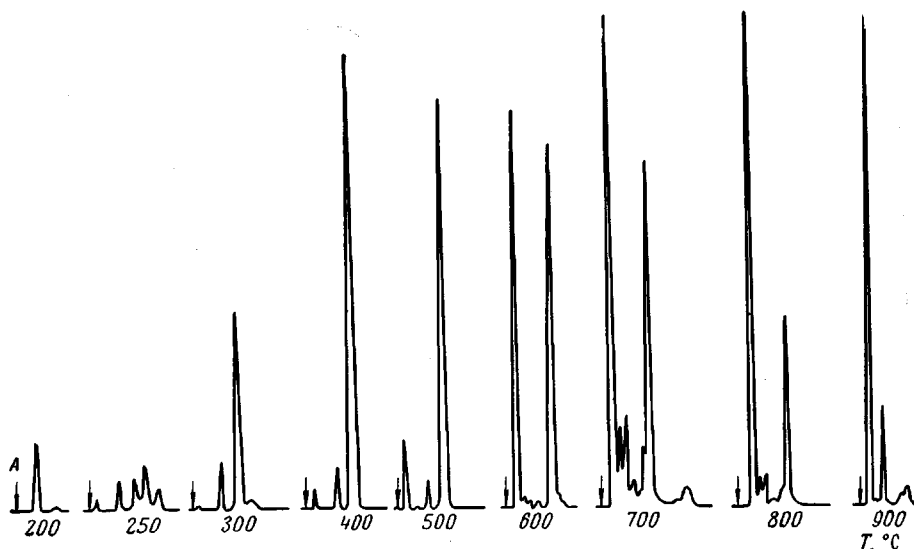


Рис. 1. Пирограммы  $\text{PMMA}_a$  при температуре пиролиза 200—900°. Здесь и на рис. 3, 4 А — впуск пробы

вале (350—500°). При температурах ниже 350° и выше 500° наряду с ММА образуются другие продукты, что характерно для термодеструкции по закону случайя.

При 300° заметно существенное различие в скорости образования ММА между стереорегулярными  $\text{PMMA}$  и  $\text{PMMA}_a$ . Увеличение выхода ММА

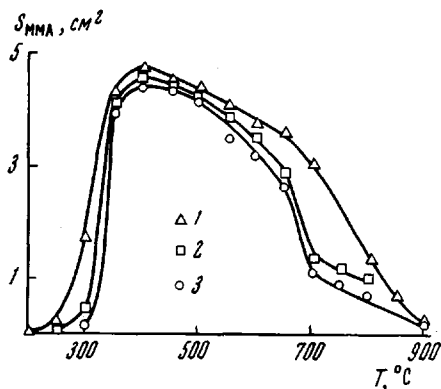


Рис. 2. Зависимость выхода ММА от температуры для  $\text{PMMA}_a$  (1),  $\text{PMMA}_c$  (2) и  $\text{PMMA}_n$  (3)

из  $\text{PMMA}_a$ , по-видимому, связано с иницированием термодеструкции на концевых двойных связях, образовавшихся при диспропорционировании радикалов в процессе полимеризации. Как видно из рис. 3, пирограммы, полученные при температуре пиролиза 300°, связаны не только с микроструктурой  $\text{PMMA}$ , но и зависят от его молекулярного веса. Вместе с тем при повышении температуры пиролиза  $\text{PMMA}$  до 500° выход ММА не зависит от молекулярного веса (табл. 1).

Очевидно, что, проводя ПГХ при одной температуре, невозможно раздельно оценить эти факторы. Можно, однако, предположить, что влияние микроструктуры и молекулярного веса на характер термодеструкции

$\text{PMMA}$  может изменяться при увеличении температуры пиролиза по-разному, и тогда, проводя ПГХ при двух температурах, можно достаточно точно оценить эти характеристики  $\text{PMMA}$ .

**ПГХ с двухступенчатым пиролизом.** Для одновременной оценки молекулярного веса и микроструктуры  $\text{PMMA}$  нами была разработана ПГХ с двухступенчатым пиролизом.

Для этого полимер пиролизовали в течение 30 сек. при 300°, после чего пипетку с неполностью разрушенным полимером выводили магнитом из горячей зоны, ячейку нагревали до 500° и пипетку вновь вводили в пиролизер для окончательного разложения полимера. Пирограммы двухступенчатого пиролиза ПММА показаны на рис. 4. Видно, что по мере уве-

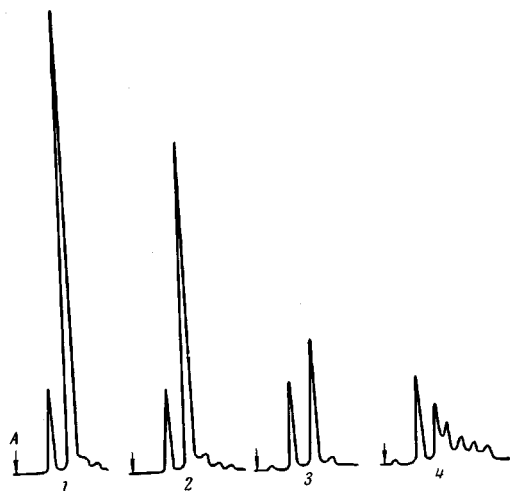


Рис. 3

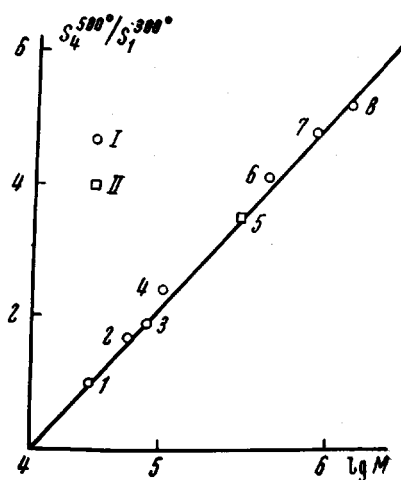


Рис. 5

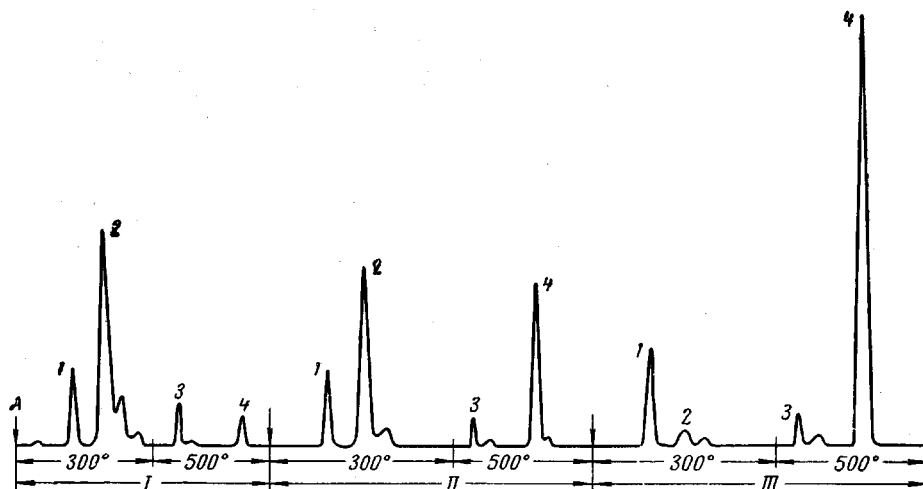


Рис. 4

Рис. 3. Пирограммы ПММА<sub>а</sub> с  $M = 32\,000$  (I),  $62\,000$  (2),  $200\,000$  (3) и  $1\,300\,000$  (4) при температуре пиролиза 300°

Рис. 4. Пирограммы с двухступенчатым пиролизом при температуре 300 и 500° для ПММА<sub>а</sub> с  $M = 11\,000$  (I),  $62\,000$  (II) и  $800\,000$  (III)

Рис. 5. Зависимость отношения  $S_4/S_1$  на рис. 4 от молекулярного веса ПММА<sub>а</sub> (I) и ПММА<sub>н</sub> (II)

Молекулярный вес: 1 — 32 000; 2 — 62 000; 3 — 82 000; 4 — 1 000 000; 5 — 280 000; 6 — 400 000; 7 — 800 000; 8 — 1 300 000

личения молекулярного веса уменьшается площадь пиков 1 и 2, образующихся при 300°, и увеличивается площадь пиков 3, 4, характеризующих продукты разрушения при 500°. Отношение площадей пиков 4 и 1  $S_4/S_1$  и 4 и 2  $S_4/S_2$  для разных образцов ПММА приведено в табл. 2. Нетрудно заметить, что отношение  $S_4/S_2$  зависит не только от молекулярного веса, но и от микроструктуры пиролизуемого образца. Зависимость отношения  $S_4/S_1$  от логарифма молекулярного веса имеет линейный характер (рис. 5).

Таблица 1

Выход ММА из ПММА<sub>а</sub> разного молекулярного веса по данным ПГХ с пиролизом при 500°

Молекулярный вес	Площадь пика ММА, $S$ , см <sup>2</sup>	Средняя величина площади пика ММА, $\bar{S}$ , см <sup>2</sup>	Концентрация раствора $c$ , мг/мл	$\bar{S}/c$
32 000	4,06	4,05	1,96	2,06
	4,05			
	4,05			
200 000	2,36	2,32	1,07	2,16
	2,36			
	2,28			
400 000	2,51	2,52	1,20	2,10
	2,54			
	2,52			
1 300 000	2,77	2,87	1,3	2,20
	3,02			

Таблица 2

Соотношение площадей пиков на пирограмме при двухступенчатом пиролизе ПММА разного молекулярного веса и строения

Характеристики	ПММА <sub>а</sub>						
	32 000	62 000	82 000	100 000	400 000	800 000	1 300 000
Молекулярный вес							
$S_4/S_1$	1,02	1,71	1,93	2,49	4,18	4,83	5,21
$S_4/S_2$	0,22	0,54	0,60	0,51	5,8	8,8	8,1

Продолжение таблицы 2

Характеристика	ПММА <sub>н</sub>			ПММА <sub>с</sub>	
	<100 000	280 000	500 000	200 000	426 000
Молекулярный вес					
$S_4/S_1$	2,05	3,60	4,44	3,33	4,19
$S_2/S_4$	$\infty$	59	46	16	33

Из данных табл. 2 и рис. 5 видно, что ПГХ с двухступенчатым пиролизом позволяет установить молекулярный вес ПММА, а также оценить микроструктуру ПММА (стереорегулярность или наличие концевых двойных связей, поскольку для ПММА<sub>а</sub> с  $M = 1,1 \cdot 10^4 - 1,3 \cdot 10^6$  отношение  $S_4/S_2$  составляет 0,1—10, в то время как у ПММА<sub>н</sub> с  $M = 2 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$  это отношение больше 40.

Авторы благодарят В. Н. Красулину и В. П. Шибаева за предоставление образцов стереорегулярных ПММА и Н. А. Платэ за обсуждение направления и результатов работы.

### Выводы

1. Изучена температурная зависимость выхода метилметакрилата при пиролизе полиметилметакрилатов (ПММА) разного молекулярного веса и разной стереорегулярности в интервале температур 200—900°.

2. Предложен метод пиролитической газовой хроматографии с двухступенчатым пиролизом, который позволяет определять молекулярный вес и оценивать особенности микроструктуры ПММА (наличие концевых двойных связей, а возможно, и стереорегулярности).

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
5 X 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. L. Michajlov, P. Zugenman, H. J. Cantov, *Polymer*, **9**, 6, 1968.
2. T. Shono, *Sci. instrum. news. Chromatograph.*, **2**, 1, 1969.
3. F. W. Willmott, *J. Chromatograph. Sci.*, **7**, 2, 1969.
4. А. Вотинков, П. Кубеко, Ф. Марей, *Ж. физ. химии*, **16**, 106, 1942.
5. Н. Грасси, *Химия процессов деструкции полимеров*, Изд-во иностр. лит., 1959.
6. Л. А. Уолл, *Сб. Аналитическая химия полимеров*, под ред. Г. Клайна, т. II, изд-во «Мир», 1965, стр. 152.
7. С. Мадорский, *Термическое разложение органических полимеров*, изд-во «Мир», 1967.
8. Л. Д. Туркова, Б. Г. Белецкий, *Высокомолек. соед.*, **A12**, 467, 1970.
9. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, *Высокомолек. соед.*, **1**, 1319, 1959.
10. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, *1-й Международный симпозиум по макромолекулярной химии*, Москва, 1960, стр. 208; *J. Polymer Sci.*, **53**, 217, 1961.
11. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, И. Н. Криворучко, *Высокомолек. соед.*, **2**, 1045, 1960.

УДК 541.(64 + 132)

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СПИТЫХ И РАСТВОРИМЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ИОНАМИ

*Л. В. Дмитренко, А. Д. Морозова, В. С. Пирогов,  
Г. В. Самсонов*

Растворимые полиэлектролиты (ПЭ) и гидрофильные полимеры за последнее время приобретают все большее значение в связи с моделированием свойств биополимеров, а также при решении практических проблем. Растворимые полиэлектролиты используются во многих отраслях народного хозяйства [1], в качестве коагулянтов [2, 3], пролонгаторов действия физиологически активных веществ [4, 5] и т. д. Все важнейшие процессы в живой клетке можно рассматривать как взаимодействие растворимых полиэлектролитов между собой или с другими компонентами раствора.

Исследование взаимодействия растворимых полиэлектролитов с низко- и высокомолекулярными физиологически активными веществами представляет большие трудности, чем изучение подобных явлений в гетерогенных системах [6—9].

Цель настоящей работы — сравнение результатов изучения взаимодействия низкомолекулярных органических ионов в растворе со спитыми и растворимыми ПЭ, а также изучение физико-химических свойств самих ПЭ.

### Экспериментальная часть

В работе с ионитами использовали обычные методы изучения ионного обмена в статических и динамических условиях [6—9]. Для растворимых ПЭ использовали хроматографический метод [10], а также метод мембранного равновесия [11]. Вязкость растворов измеряли в стеклянном вискозиметре Уббелодде при  $20 \pm 0,01^\circ$  [12]. Изучали взаимодействие ПЭ с окситетрациклином (ОТЦ), антибиотиком цвиттер-ионной структуры с двумя кислотными группами ( $pK_1 = 3,5$ ;  $pK_2 = 7,6$ ) и одной основной ( $pK_3 = 9,2$ ) [13]. Экспериментальные условия ( $pH = 1,65$ ) выбрали так, чтобы ОТЦ находился в растворе в виде однозарядного катиона, за исключением опытов, где изучали влияние  $pH$  на поведение ПЭ. Взаимодействие ОТЦ с ПЭ характеризовали коэффициентом избирательности ( $K$ ), рассчитанным из закона действующих масс для ионного обмена [6], или степенью заполнения ионита ОТЦ ( $X$ ).