

УДК 541.64:543.544

КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ
СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ И СМЕСЕЙ
ГОМОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ
ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Димов Н., Милина Р.

Пиролитическая газовая хроматография является чувствительным методом исследования состава и строения полимеров. Это дает возможность проводить разделение статистических сополимеров от смесей их гомополимеров по их пирограммам. Количественный анализ можно проводить только при условии, если предварительно известно, что полимерная система является сополимером или смесью гомополимеров. Предложен удобный метод количественного определения мономерного состава в случаях, когда качественный состав полимерной системы неизвестен. Методом регрессионного анализа проведен выбор оптимальной комбинации пиков и представлены результаты идентификации сополимеров и смесей гомополимеров. Для каждой из исследованных систем получено адекватное регрессионное уравнение, которое позволяет провести количественный анализ полимерной системы неизвестного происхождения. Предлагаемый метод иллюстрируется конкретными примерами.

Пиролитическая газовая хроматография (ПГХ) является хорошо известным методом исследования полимерных систем. Этот метод оказывается чувствительным не только к составу, но и к строению полимеров: пирограммы статистических сополимеров и гомополимерных смесей одного и того же мономерного состава могут различаться. Обычно относительный выход мономеров при пиролизе смесей гомополимеров больше выхода полученного при пиролизе статистических сополимеров [1]. Поведение стирол-акрилонитрильных сополимеров и смесей при пиролизе показывает [2], что содержание стирола в смесях меняется линейно, а в сополимерах нелинейно по отношению к количеству стирольных звеньев в полимере. В работе [3] была установлена определенная разница относительных площадей характеристических пиков бутадиен-стирольных сополимеров и смесей в зависимости от температуры пиролиза. В работе [4] предложен ступенчатый пиролиз для отделения стирольных и акрилатных статистических сополимеров от гомополимерных смесей. Все авторы, указывающие на возможность определения различия между сополимерами и смесями гомополимеров при помощи ПГХ, считают, что количественный анализ в этом случае можно делать только при условии, если предварительно известен качественный состав полимерной системы [2, 4].

В настоящей работе предложен удобный метод количественного определения мономерного состава для тех случаев, когда исследуется неизвестная система — сополимер или смесь гомополимеров. Для этой цели вначале изучено влияние температуры пиролиза на выход пиролитических продуктов, а затем проведен выбор оптимальной комбинации пиков, обеспечивающий высокую чувствительность метода для решения поставленной задачи.

Опыты проводили с помощью пиролизера по точке Кюри и газового

хроматографа «Пай Уникам». Полученные продукты пиролиза разделяли для акрилонитрилсодержащих полимеров на колонке размером 3 м×4 мм, заполненной 15% 1,2,3-трист-2-цианетоксипропана на биланизированном носителе, при температуре 363К и скорости газа-носителя (азота) 50 см³/мин; для стирольных полимеров на колонке размером 2 м×4 мм, заполненной 15% полипропиленгликоля на целите 545 при разных температурах (333–373К) и скорости азота 40 см³/мин. Полимеры наносили в виде тонкой пленки на пиролитическую проволоку из 2%-ных растворов в подходящем растворителе. В области от 1 до 5% раствора сигнал детектора находили в линейном диапазоне. Растворитель удаляли нагреванием при 353К ~30 мин.

Таблица 1

**Содержание мономерных звеньев полибутадиенов
(фирменные данные), вес. %**

Полибутадиены	1,4-транс	1,2-звенья	1,4-цис
Файерстон-35	38,6	30,2	31,2
Файерстон-45	36,8	8,3	54,9
Буна-цис-132	1,5	1,5	97,0
Диен-35	65,8	17,1	17,1

Исследования проводили с полибутадиенами (фирменные данные для которых приведены в табл. 1), полистиролами, бутадиенстирольными каучуками (Стерион 702, Булекс 555, Булекс 1500), ПАН, сополимерами на основе акрилонитрила с метилметакрилатом (АН – ММА), полиакрильным волокном «Булана», тройными сополимерами акрилонитрил – бутадиен – стирол (АБС) и соответствующими смесями гомополимеров.

Основным продуктом пиролиза полибутадиенов является бутадиен и его циклический димер 4-винилциклогексен-1 (ВЦГ). Следует отметить, что во всех случаях их выход превышает 80% продуктов распада, поэтому исследовали поведение полимеров при пиролизе, исследуя количественное соотношение между этими продуктами. Пиролиз приведенных в табл. 1 полибутадиенов проводили при температурах 631–1034К.

На рис. 1 показана экспериментально полученная зависимость между отношениями площадей пиков бутадиена (БД) и ВЦГ и температурой пиролиза разных образцов полибутадиенов. Видно, что каучук с самым большим содержанием 1,4-звеньев (Буна-цис-132) дает самый большой выход мономера (кривая 1). Оказалось, что исследованные полимеры дают максимальный выход мономеров при температуре 883К.

Основными продуктами распада полистирола при его пиролизе являются толуол, стирол и α -метилстирол. Мы исследовали зависимость между отношениями площадей пиков стирола и толуола или α -метилстирола и температурой пиролиза (рис. 2). Обе кривые имеют максимум при температуре 883К, при которой мы проводили дальнейшие исследования.

Как видно из рис. 3, при пиролизе ПАН в интервале температур 631–1043К образуются большие количества ацетонитрила, мономера, пропионитрила и наблюдаются три характеристических пика P_1 , P_2 , P_3 , соответствующих группе димеров [5]. Было исследовано поведение ПАН при пиролизе в зависимости от выхода мономера, пропионитрила и димера P_2 . Из исследованных температур также наиболее подходящей оказалась температура 883К.

На рис. 4 и 5 даны кривые, показывающие влияние температуры на пиролиз сополимеров. При пиролизе бутадиен-стирольных каучуков изменение относительных площадей в зависимости от температуры плавно и нет выраженного максимума, как для гомополимеров. Однако, как видно

из рисунков, имеется тенденция к уменьшению влияния температуры на процесс пиролиза при ее повышении выше 1043К.

Для определения наиболее подходящей температуры пиролиза сополимеров АН – ММА использовали пики продуктов распада АН (рис. 5), поскольку ПММА во всей исследуемой температурной области дает почти 100% мономера. Содержание АН в сополимерах составляло свыше 85%, а выход мономера был достаточно низким, что можно объяснить образованием циклических соединений со стабильной структурой [6]. В этом случае наиболее подходящей является температурная область между 783 и 883К, так как в этом температурном интервале наблюдали наибольший

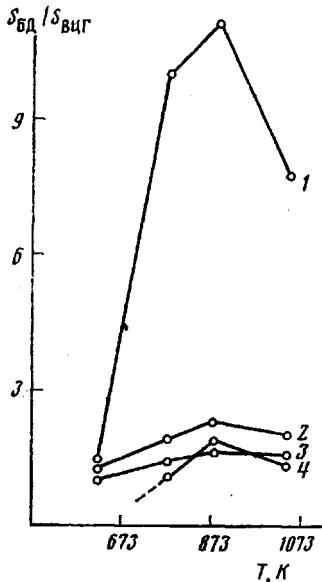


Рис. 1

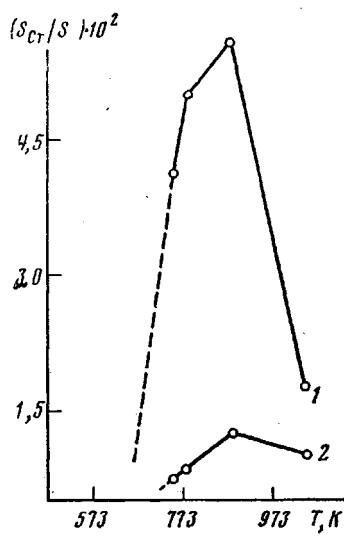


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость отношений площадей пиков бутадиена и винилциклогексена от температуры пиролиза полибутадиенов. Буна-*цис*-132 (1), 45 NFA (2); 35 NFA (3) и Диена-35 (4)

Рис. 2. Зависимость отношений площадей пиков $S_{\text{Ст}}/S$ от температуры пиролиза ПС: 1 – S – площадь пика α -метилстирола, 2 – толуола

выход мономеров и разница в величине относительных площадей незначительна.

При исследовании тройных сополимеров АБС было установлено отсутствие хорошо очерченного оптимума температурного диапазона пиролиза. Температурой пиролиза было выбрано значение 783К, так как при этой температуре наблюдали наилучшее разделение основных пиков на пирограммах.

Для получения воспроизводимых результатов при количественном анализе обычно используют относительные площади характеристических пиков по отношению к одному из пиков, принятому в качестве стандарта [1, 3, 7–10]. В литературе существуют разные мнения по вопросу, какой из пиков хроматограммы является наиболее подходящим в качестве стандарта. Чаще всего это пик одного из мономеров [3], или пик, который обусловлен наличием обоих мономеров; в некоторых случаях используют и внутренний стандарт [9]. В нашей работе мы использовали для расчета относительные площади и в качестве стандарта выбрали подходящий пик мономера. Чтобы обеспечить правильный выбор стандартного пика была подобрана такая комбинация площадей пиков (Y), которая удовлетворяла бы линейной зависимости

$$Y = b_0 + b_1 X, \quad (1)$$

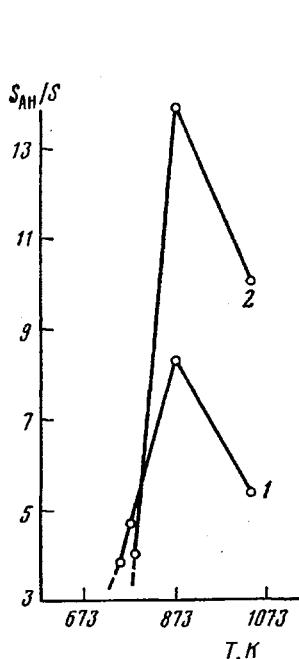


Рис. 3

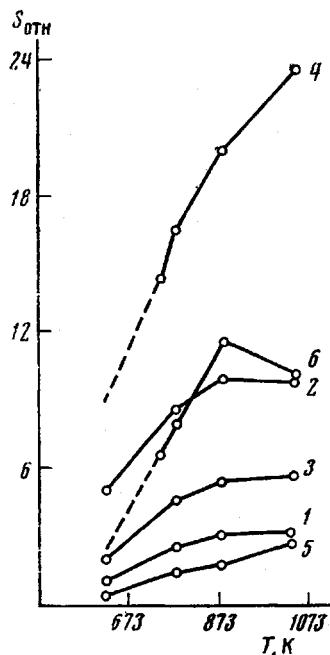


Рис. 4

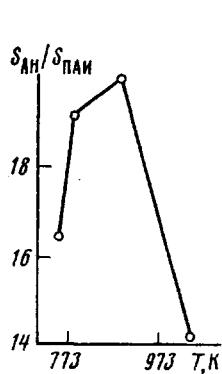


Рис. 5

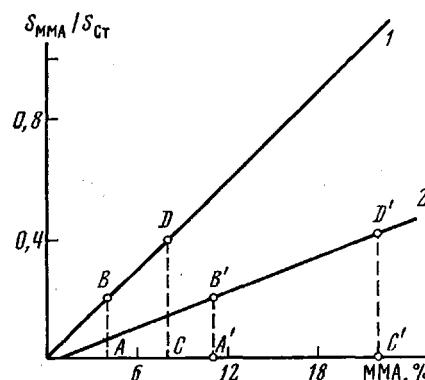


Рис. 6

Рис. 3. Зависимость отношений площадей пиков S_{AH}/S от температуры пиролиза ПАН: 1 – S – площадь пика пропионитрила, 2 – димера

Рис. 4. Зависимость отношений площадей пиков от температуры пиролиза каучуков: 1, 2 – БСК-1500; 3, 4 – БСК-555; 5, 6 – Стерион 702; 1, 3, 5 – $S_{Вд}/S_{ВЦГ}$; 2, 4, 6 – $S_{Ст}/S_{толуол}$

Рис. 5. Зависимость относительной площади от температуры пиролиза сополимеров АН – ММА

Рис. 6. Зависимость относительной площади от содержания ММА и смесей гомополимеров АН – ММА (1) и для сополимеров (2)

где X – соответствующий мономерный состав.

Для различных полимерных объектов были испытаны разные комбинации, и во всех случаях была получена разница в величине параметров b_0 и b_1 для смесей и для сополимеров.

В табл. 2 приведены результаты регрессионного анализа данных сополимеров АН – ММА и смесей гомополимеров, содержащих от 80 до 95% АН. Данные об относительных площадях получали как с применением внутреннего стандарта (поли- α -метилстирол), так и без него. В последней колонке табл. 2 показан корреляционный коэффициент R .

Из табл. 2 видно, что для смесей гомополимеров наилучшая корреляция наблюдается между содержанием MMA в смеси и его относительной площадью. Это объясняют тем фактом, что ПММА при пиролизе дает почти 100% мономера, а ПАН образует и другие продукты распада. Для статистических сополимеров корреляционный коэффициент содержания АН по отношению к его относительной площади достаточно мал. В этом случае наилучшую корреляцию наблюдали также между содержанием MMA и его относительной площадью. Высокая величина R характеризует отношение площади пика одного из мономеров к сумме площадей пиков обоих мономеров. Это вероятно является результатом того факта, что

Таблица 2

Регрессионный анализ состава акрилонитрил-метилметакрилатных сополимеров и смесей их гомополимеров

Опыт, №	Параметры уравнения (1)				R
	Y	X	b_0	b_1	
Смеси гомополимеров					
1	S_{AH}/S_{CT}	80—95% АН	0,2936	-0,0021	0,7650
2	S_{AH}/S_{MMA}	80—95% АН	-0,4348	0,0059	0,8570
3	S_{MMA}/S_{CT}	1—20% MMA	0,0000	0,0507	0,9438
4	S_{AH}/S_{MMA}	1—20% MMA	0,1532	-0,0059	0,8570
Сополимеры					
5	S_{AH}/S_{MMA}	80—95% АН	-125,2513	0,0149	0,7500
6	$S_{AH}/(S_{AH}+MMA)$	80—95% АН	-1,0929	0,0210	0,9750
7	S_{AH}/S_{MMA}	1—20% MMA	24,0769	-1,4933	0,7500
8	$S_{MMA}/(S_{AH}+MMA)$	1—20% MMA	-0,0051	0,0210	0,9750

* S_{AH} , S_{MMA} и S_{CT} — площади пиков программ акрилонитрила, метилметакрилата и стирола соответственно.

находящиеся в смеси оба гомополимера деструктируют независимо друг от друга, а в случае статистических сополимеров на пиролиз оказывает влияние распределение мономерных звеньев по макромолекулярной цепи. В нашей работе была выбрана комбинация с наибольшим корреляционным коэффициентом.

При традиционном подходе к количественному анализу, если известен качественный состав исследуемой полимерной системы, мы можем применить любое из уравнений (табл. 2) с большим корреляционным коэффициентом для вычисления содержания мономера. Факт, что найдено адекватное регрессионное уравнение, позволяет нам раскрыть дополнительную возможность для анализа и в тех случаях, когда предварительно неизвестно, является ли анализируемая система гомополимерной смесью или сополимером. Для пояснения предлагаемого нами подхода воспользуемся параметрическими оценками, приведенными в третьей и восьмой строке табл. 2. Графическое изображение этих уравнений показано на рис. 6 (прямые 1 и 2). Сначала при установленных условиях проводим пиролиз неизвестного полимера (1%-ный раствор) и определяем относительную площадь, приходящуюся на мономер S_1 (в нашем случае это MMA). Затем увеличиваем концентрацию исходного раствора в 2 раза, не изменяя количество стандартного вещества, т. е. во втором растворе концентрация стандартного вещества в 2 раза меньше, чем в исходном растворе. Снова проводим пиролиз и определяем относительную площадь S_2 . Так как прямые 1 и 2 имеют разный наклон, то значения S_1 и S_2 получаются разными для сополимеров и смесей. В конкретном случае,

когда масштабы подобраны так, что наклон прямой 1 равен единице, двукратное увеличение концентрации приведет к двукратному увеличению относительной площади смесей гомополимеров. Допустим, что содержание MMA в смеси 4%, после увеличения концентрации оно становится 8%. Вычисленная площадь $S_{\text{MMA}}/S_{\text{ct}}$ находится в точке C , и тогда $CD=2AB$. Если исходное вещество сополимеров в первоначальном опыте получаем $A'B'$, а во втором опыте значение $C'D'$ не будет равно $2AB$ (рис. 6).

В табл. 3 представлены результаты применения предлагаемого подхода для разделения смесей гомополимеров АН – MMA.

Таблица 3

Результаты по отделению смесей гомополимеров от сополимеров соответствующих составов

$S_{\text{отн}}$ (смесь гомополимеров)			$S_{\text{отн}}$ (сополимеры)		
1%-ный раствор S_1	2%-ный раствор S_2	S_2/S_1	1%-ный раствор S_1	2%-ный раствор S_2	S_2/S_1
0,2602	0,5001	1,92	0,0555	0,1350	2,43
0,3572	0,7045	1,97	0,0721	0,1750	2,43
0,4321	0,8658	2,00	0,0860	0,2064	2,40
0,5137	1,0500	1,97	0,1252	0,2800	2,24
0,5315	1,0630	2,00	0,1510	0,3483	2,31
0,6285	1,2376	1,97	0,1748	0,3904	2,23
Среднее значение		1,98	Среднее значение		2,34

Результаты, представленные в табл. 3, являются средними результатами трех параллельных опытов для каждого конкретного случая. Видно, что увеличение в 2 раза концентрации для смесей гомополимеров приводит к увеличению в 2 раза относительной площади (1,98), а для сополимеров наблюдали увеличение в 2,34 раза. Чтобы разделение было достоверным, разница между двумя отношениями должна быть больше, чем доверительный интервал каждого из использованных уравнений. В конкретном случае доверительный интервал $\pm 0,014$ для третьего и $\pm 0,025$ для восьмого уравнения в табл. 2. Видно, что разница между этими двумя отношениями хоть и небольшая, но является статистически достоверной и, следовательно, предлагаемый подход является верным.

В случае тройных сополимеров АБС исследовали две серии сополимеров и смесей гомополимеров с разным содержанием АН и бутадиена. В первой серии исследовали разные комбинации площадей пиков мономеров в зависимости от процентного содержания АН, а во второй серии от концентрации бутадиена. При помощи регрессионного анализа выбирали комбинацию с лучшей корреляцией. Для каждой из комбинаций определяли среднее стандартное отклонение, чтобы установить, в каком случае получается наибольшая воспроизведимость. Это особенно важно для этих сополимеров, не только потому что они содержат три мономера (увеличивается число продуктов пиролиза), но и потому что они содержат АН. В результате большой вероятности случайного разрыва цепи он дает плохую воспроизводимость относительно содержания мономера. Результаты анализа показали, что наилучшая воспроизводимость получается при комбинации

для первой серии

$$\frac{S_{\text{АН}}}{S_{\text{АН}}+S_{\text{ct}}} \text{ и } \frac{S_{\text{АН}}}{S_{\text{АН}}+S_{\text{BD}}}$$

для второй серии

$$\frac{S_{\text{БД}}}{S_{\text{БД}}+S_{\text{АН}}} \text{ и } \frac{S_{\text{БД}}}{S_{\text{БД}}+S_{\text{Ст}}}$$

Каждую из прямых, выражающих зависимость $S_{\text{отн}}=f$ (состав) можно использовать для определения мономерного содержания стирола и АН в первой серии и бутадиена и стирола во второй серии. Третий компонент дополняет недостающую разницу до 100 %. Прямые для смесей находятся под прямыми для сополимеров; это показывает, что разница между количеством полученного мономера (стирола) в результате пиролиза смесей и количеством того же мономера в результате пиролиза сополимеров больше, чем соответствующая разница для АН.

Таблица 4

Результаты регрессионного анализа состава тройных сополимеров АБС

Параметры уравнения (1)				R
y	x	b_1	b_0	
$S_{\text{АН}}/S_{\text{АН}}+S_{\text{Ст}}$	АН	0,0049	-0,0023	0,9780
$S_{\text{АН}}/S_{\text{АН}}+S_{\text{Ст}}$	Ст	-0,0049	0,4466	0,9780
$S_{\text{АН}}/S_{\text{АН}}+S_{\text{БД}}$	АН	0,0238	0,3143	0,9100
$S_{\text{АН}}/S_{\text{АН}}+S_{\text{БД}}$	Ст	-0,0238	2,4896	0,9100
$S_{\text{БД}}/S_{\text{БД}}+S_{\text{Ст}}$	БД	0,0186	-0,1000	0,9691

В табл. 4 показаны результаты оценки параметров регрессионных уравнений при определении содержания мономеров в тройных сополимерах АБС. Относительная ошибка для АН 6,4, для стирола 1,4 и для бутадиена 1,0 %.

Для тройных сополимеров АБС тоже можно применять описанный подход разделения. Для этой цели необходимо к известной пробе прибавить в качестве стандарта гомополимер одного из трех мономеров. При этом относительная площадь увеличивается по разному для сополимеров и смесей. Мы констатировали, что более точные результаты получаются, если относительную площадь вычислять по отношению к сумме площадей трех мономеров, так как в этом случае элиминируется разница в величине об разца.

В нашем конкретном случае к серии АБС с различным содержанием АН прибавляли полибутадиен и следили за изменением относительной площади пиков. Уравнения для сополимеров и гомополимерных смесей соответственно равны

$$S_{\text{отн сополимер}} = S_{\text{отн}} + 1,40 \quad ([\text{АН}] = 166,67 \%) \quad (2)$$

$$S_{\text{отн гомополимер}} = S_{\text{отн}} + 1,19 \quad ([\text{АН}] = 238,10 \%) \quad (3)$$

При уменьшении количества прибавленного гомополимера в n раз значение $S_{\text{отн}}$ возрастает в m раз. Величина отношения n/m является указанием на тип полимерной системы. Для полимеров АБС были получены следующие величины отношения n/m : для сополимеров 2,00, а для смесей гомополимеров 1,56. Вычисленное отклонение для сополимеров $\pm 0,08$, для смесей гомополимеров $\pm 0,02$; следовательно, и в этом случае также возможно надежное разделение полимерных систем. Предлагаемый нами подход анализа тройных сополимеров и их разделения от смесей был использован при анализе полимеров с содержанием АН от 2,0 до 26,8 %, стирола от 64,6 до 89,6 % и бутадиена от 5,8 до 10,8 %; полученные результаты показали, что метод в используемом интервале является удачным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Березкин В. Г., Алишоев В. Р., Немировская И. Б. Газовая хроматография в химии полимеров. М.: Наука. 1972, с. 209.
2. Lebel P. Rubber Plast Age, 1965, v. 46, p. 677.
3. Алексеева К. В. Ж. аналит. химии, 1972, т. 27, № 2, с. 386.
4. Cormic H. Mc. J. Chromatogr., 1969, v. 40, p. 1.
5. Tsuge S., Okumoto T., Takeuchi T. Makromolek. Chem., 1969, v. 123, p. 123.
6. Takara T., Xiprou T., Taniyama M. Химия и технол. полимеров, 1965, № 1, с. 26.
7. Häusler K., Schröder E., Mühlung P. Plast. und Kautschuk, 1977, B. 24, № 8, S. 554.
8. Braun D., Canji E. Angew. Makromolek. Chemie, 1973, v. 29, 30, № 391, p. 491.
9. Esposito G. G. Anal. Chem., 1964, v. 36, p. 2183.
10. Туркова Л. Д., Беленъкий Б. Г. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 2, с. 467.

ИИН-СК «НЕФТОХИМ»
Бургас, Болгария

Поступила в редакцию
29.V.1980

THE QUALITATIVE AND QUANTITATIVE ANALYSIS OF RANDOM COPOLYMERS AND BLENDS OF HOMOPOLYMERS BY PYROLYSIS GAS CHROMATOGRAPHY METHOD

Dimov N., Milina R.

Summary

The pyrolysis gas chromatography is a sensitive method of the study of composition and structure of polymers. This permits to separate random copolymers and blends of their homopolymers with the aid of their pyrograms. The quantitative analysis is possible provided the preliminary knowledge whether the polymer system is a copolymer or a blend of homopolymers. The convenient method of the quantitative determination of monomer composition for known qualitative composition of a polymer system is proposed. The optimal peaks combination is chosen by regression analysis method. The results of identification of copolymers and blends of homopolymers are given. For each studied system the adequate regression equation is obtained permitting to analyse quantitatively any unknown polymer system. The approach is illustrated by particular examples.