

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:543.544

**АНАЛИЗ МИКРОСТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ ГЕНТИЛАКРИЛАТА
И СТИРОЛА МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

Громова Г. Е., Лазарис А. Я., Орлова З. В., Шмуйлович С. М.

Показано, что метод пиролитической газовой хроматографии может быть использован для анализа распределения звеньев в сополимерах гентилакрилата со стиролом. При этом оценено влияние мономерных звеньев на образование димеров при пиролизе.

Метод пиролитической газовой хроматографии широко применяют для идентификации и качественного анализа полимерных материалов. В последнее время данный метод используют также для количественного анализа состава и микроструктуры полимеров и сополимеров [1–8]. Метод основан на установлении количественных соотношений между составом продуктов пиролиза и распределением мономерных звеньев в цепи сополимера. Поскольку выход продуктов деструкции зависит от температуры пиролиза, примененной аппаратуры, физической и химической природы мономерных звеньев, размера образца и других факторов, требуется выбрать такие условия анализа, при которых выход и состав продуктов пиролиза будут отражать состав и характер распределения мономерных звеньев в сополимере. Данный метод положен в основу настоящей работы по изучению распределения звеньев в низкоконверсионных сополимерах гентилакрилата и стирола различного состава.

Гентилакрилат очищали от ингибиторов экстракцией 10%-ным раствором едкого натра, промывали водой до нейтральной реакции, сушили хлористым кальцием и подвергали перегонке при 5 мм рт. ст., отбирая фракцию в интервале температур 348–353 К. Стирол очищали перегонкой под вакуумом при давлении 660 мм рт. ст., отбирая фракцию в интервале температур 358–363 К. Сополимеры получали методом радикальной полимеризации в массе при 323 К используя в качестве инициатора дициклогексилпероксидикарбонат. Полимеризацию прекращали по достижении 7–8% конверсии, после чего полимер высаждали метанолом, а затем сушили под вакуумом до постоянного веса. Состав сополимеров определяли методом элементного анализа. Константы сополимеризации, рассчитанные из этих данных по методу Файнемана – Росса [9], составляют $r_c=0,70$ и $r_t=0,09$ для стирола и гентилакрилата соответственно. Пиролиз проводили в пиролизере печного типа ПП-1, непосредственно подключенным к хроматографу «Цвет-102» с пламенно-ионизационным детектором. Для разделения продуктов пиролиза использовали металлическую колонку 3 м × 3 мм, заполненную хроматоном N (0,16–0,20 мм) с 5% диэтиленгликолянтиата. Применили программирование температуры колонки с момента ввода пробы в пиролизер от 383 до 523 К со скоростью 10 град/мин. Образцы сополимеров весом 1,0–1,5 мг пиролизовали в токе газа-носителя (азота) при 748 К в течение 1 мин. Идентификацию продуктов пиролиза проводили на приборе сочетания хроматограф «Цвет-102» – масс-спектрометр MX-1303.

На рис. 1 представлены типичные пирограммы полигентилакрилата, ПС и сополимера гентилакрилат – стирол эквимольного состава. Основными продуктами пиролиза являются, по данным хроматомасс-спектрометрии, мономеры, димеры и тримеры, среди которых были идентифицированы стирол, гентилакрилат, димер стирола 1,3-дифенилбутен-1, гибридные димеры гентил- γ -фенилбутират и гентил- γ -бензилиденбутират, а также гептен-1 и гентиловый спирт. Более тяжелые продукты пиролиза, содержащие большое количество мономерных звеньев, идентифицировали, основываясь на данных, представленных в работах [4–3]. Был сделан вывод в том, что пики 10–16 являются тримерами. Пиролиз сополимеров различного состава позволил установить типы мономерных звеньев и их количества в тримерах.

Наряду с гомотримером стирола (пик 10) и гомотримерами гентилакрилата (пики 15, 16), в продуктах пиролиза присутствуют и гибридные тримеры. Для отнесения пики 11–14 сравнивали пирограммы сополимеров различного состава.

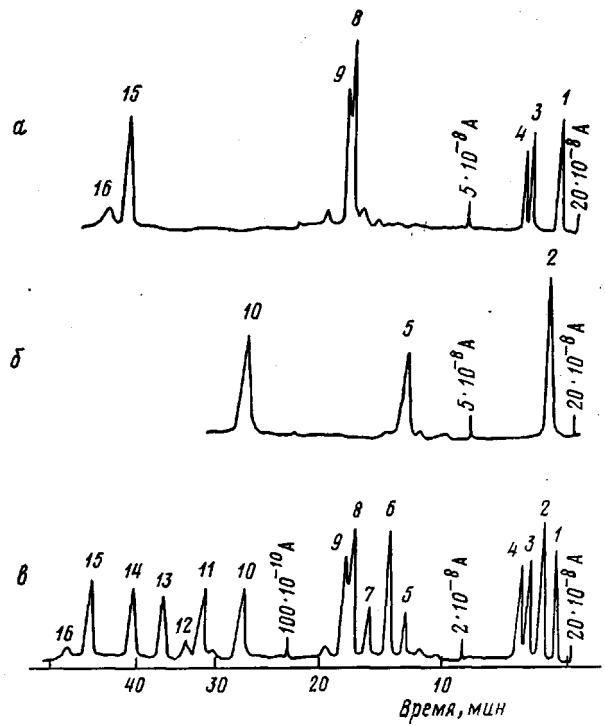


Рис. 1. Типичные пираммы полигептилакрилата (а), ПС (б) и сополимера гептилакрилат – стирол эквимольного состава (с): 1 – гептен-1; 2 – стирол; 3 – гептанол; 4 – гептилакрилат; 5 – С₂-димер; 6, 7 – ГС-димеры; 8–9 – Г₂-димеры; 10 – С₃-тример; 11, 12 – С₂Г-тримеры; 13, 14 – Г₂С-тримеры; 15, 16 – Г₃-тримеры

С увеличением доли стирольных звеньев в сополимере резко увеличивается доля пиков 11 и 12, и поэтому их можно отнести к типу ССГ, СГС или ГСС (С – стирол, Г – гептилакрилат). Аналогично с ростом содержания в сополимере гептилакрилата растет доля пиков 13 и 14, и их можно отнести к фрагментам ГГС, ГСГ и СГГ. Поскольку точная структура их неизвестна, то все типы тримеров с двумя звеньями стирола и одним звеном гептилакрилата (ССГ, СГС, ГСС) обозначили С₂Г, аналогично тримеры с двумя звеньями гептилакрилата и одним звеном стирола (СГГ, ГСГ, ГГС) обозначили Г₂С (рис. 1).

Димеры и тримеры образуются в процессе пиролиза из соответствующих диад и триад в сополимере. Связь между концентрацией диад в сополимере $P_d(\dots)$ и выходом димеров при пиролизе $V_d(\dots)$ выражается уравнениями [1, 3]

$$P_d(C_2) = k_{1d} V_d(C_2) \quad (1)$$

$$P_d(CG) = k_{2d} V_d(CG) \quad (2)$$

$$P_d(G_2) = k_{3d} V_d(G_2) \quad (3)$$

Аналогично для концентраций триад и тримеров

$$P_t(C_3) = k_{1t} V_t(C_3) \quad (4)$$

$$P_t(C_2G) = k_{2t} V_t(C_2G) \quad (5)$$

$$P_t(G_2C) = k_{3t} V_t(G_2C) \quad (6)$$

$$P_t(G_3) = k_{4t} V_t(G_3) \quad (7)$$

Коэффициенты k_{id} и k_{it} в уравнениях (1)–(7) в определенных случаях могут равняться единице [1, 5]. В общем же случае они не являются константами и зависят от состава сополимера, физической и химической природы мономерных звеньев и условий пиролиза [4]. Концентрации димеров и тримеров (V_d , V_t) рассчитывают из хроматограмм, а концентрации диад и триад (P_d , P_t) – по уравнениям концевой модели теории сополимеризации [6, 7]. На рис. 2 представлены теоретические концентрации диад и экспериментально рассчитанные концентрации димеров в сополимерах гептилакрилата и стирола различного состава. На рис. 3 показана аналогичная зависимость для триад. Результаты демонстрируют достаточно хорошее согласие теории и эксперимента для всех исследованных составов, подтверждая, что в данном случае сополимеры гептилакрилата и стирола статистические.

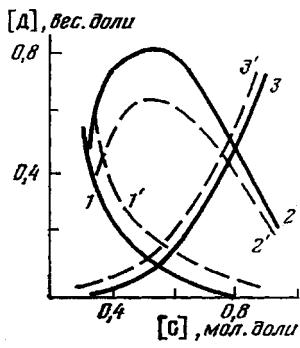


Рис. 2

Рис. 2. Теоретически рассчитанные (1–3) и экспериментально найденные (1'–3') концентрации диад в сополимерах гептилакрилата и стирола состава Г₂ (1, 1'), ГС (2, 2') и С₂ (3, 3')

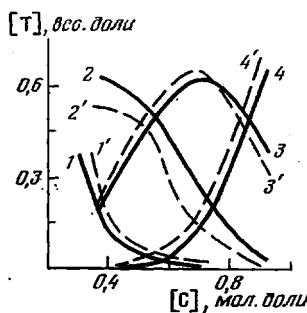
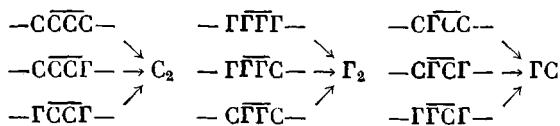


Рис. 3

Рис. 3. Теоретически рассчитанные (1–4) и экспериментально измеренные (1'–4') концентрации триад Т в сополимерах гептилакрилата и стирола состава Г₃ (1, 1'), Г₂С (2, 2'), С₂Г (3, 3') и С₃ (4, 4')

На основании полученных данных можно определить влияние соседних мономерных звеньев на образование продуктов пиролиза. Такие расчеты были сделаны для димеров. Поскольку каждая диада в сополимере окружена мономерными звеньями, выделение димерных продуктов при пиролизе происходит из следующих тетрад:



В зависимости от того, в каком окружении находится данная диада, могут образовываться соответствующий димер или какой-либо другой продукт, в случае, если сама центральная диада будет разрушена. Количественно образование димеров из различных тетрад можно охарактеризовать с помощью констант вероятности образования димеров. Для сополимеров с низкой степенью конверсии были выведены [4, 8] зависимости между коэффициентами k_{1d} , k_{2d} , k_{3d} в уравнениях (1)–(3) и константами вероятности

$$k_{1d} = \frac{(r_c z + 1)^2}{A z^2 + B z + C}, \quad (8)$$

где $A = r_c K(\bar{\text{C}}\text{C}\bar{\text{C}}\text{C})\text{CC}$, $B = 2r_c K(\bar{\text{C}}\text{C}\bar{\text{C}}\text{G})\text{CC}$, $C = K(\bar{\text{G}}\bar{\text{C}}\bar{\text{C}}\text{G})\text{CC}$.

$$k_{2d} = \frac{\frac{1}{2}(r_c z + 1)(z + r_r)}{D z^2 + E z + F}, \quad (9)$$

где $D = r_c K(\bar{\text{C}}\bar{\text{C}}\bar{\text{G}}\text{C})\text{CG}$, $E = K(\bar{\text{G}}\bar{\text{C}}\bar{\text{G}}\text{C})\text{CG} + r_c r_r K(\bar{\text{C}}\bar{\text{C}}\bar{\text{G}}\text{G})\text{CG}$, $F = r_r K(\bar{\text{G}}\bar{\text{C}}\bar{\text{G}}\text{G})\text{CG}$.

$$k_{3d} = \frac{(z + r_r)^2}{G z^2 + H z + I}, \quad (10)$$

где $G = K(\bar{\text{C}}\bar{\text{G}}\text{C})\text{GG}$, $H = 2r_r K(\bar{\text{C}}\bar{\text{G}}\bar{\text{G}}\text{G})\text{GG}$, $I = r_r^2 (\bar{\text{G}}\bar{\text{G}}\bar{\text{G}}\text{G})\text{GG}$; r_c и r_r – константы сополимеризации стирола и гептилакрилата соответственно; $z = M_c/M_r$ (отношение мольных долей мономеров в мономерной смеси); $K(\dots)\dots$ – константы вероятности образования димеров из тетрад.

Поскольку каждое уравнение для k_{1d} , k_{2d} , k_{3d} содержит по три неизвестных, для расчета констант необходимы три значения каждого коэффициента k_{1d} , k_{2d} , k_{3d} , полученные для трех сополимеров разных составов. Ниже приведены константы вероятности образования димеров, рассчитанные по уравнениям (8)–(10). Из этих данных видно, что наибольший выход гомодимеров стирола и гептилакрилата наблюдается в случаях, когда центральная диада окружена звеньями сомономера.

$$K(\bar{\text{C}}\bar{\text{C}}\bar{\text{C}}\text{C})\text{CC} = 1,041 \quad K(\bar{\text{C}}\bar{\text{G}}\text{C})\text{GG} = 1,742 \quad K(\bar{\text{G}}\bar{\text{C}}\bar{\text{G}}\text{G})\text{CG} = 0,544$$

$$K(\bar{\text{C}}\bar{\text{C}}\bar{\text{C}}\text{G})\text{CC} = 1,121 \quad K(\bar{\text{C}}\bar{\text{G}}\bar{\text{G}}\text{C})\text{GG} = 1,700 \quad K(\bar{\text{C}}\bar{\text{C}}\bar{\text{G}}\text{G})\text{CG} = 0,483$$

$$K(\bar{\text{G}}\bar{\text{C}}\bar{\text{C}}\text{G})\text{CC} = 1,509 \quad K(\bar{\text{G}}\bar{\text{G}}\bar{\text{G}}\text{G})\text{GG} = 0,123 \quad K(\bar{\text{G}}\bar{\text{C}}\bar{\text{G}}\text{G})\text{CG} = K(\bar{\text{C}}\bar{\text{C}}\bar{\text{G}}\text{G})\text{CG} = 0,350$$

В случае с гомодимерами гептилакрилата при замене звеньев стирола на звенья гептилакрилата наблюдается резкое уменьшение выхода димеров из данных тетрад. Этим объясняются низкие значения констант вероятности для гибридных димеров и их независимость от характера соседних мономерных звеньев. Поэтому выход гибридных димеров при пиролизе меньше теоретически рассчитанного (рис. 2).

Рассчитанные значения констант вероятности можно применять для расчета концентраций диад в сополимерах разного состава по выходам продуктов пиролиза по уравнениям (1)–(3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Tsuge S., Hiramitsu S., Horibe T., Yamaoka M., Takeuchi T. Macromolecules, 1975, v. 8, № 6, p. 721.
2. Tsuge S., Kobayashi T., Sugimura Y., Nagaya T., Takeuchi T. Macromolecules, 1979, v. 12, № 5, p. 988.
3. Shimono T., Tanaka M., Shono T. J. Analyt. and Appl. Pyrol., 1979, v. 1, № 1, p. 77.
4. Okumoto T., Tsuge S., Yamamoto Y., Takeuchi T. Macromolecules, 1974, v. 7, № 3, p. 376.
5. Okumoto T., Takeuchi T. Macromolecules, 1973, v. 6, № 6, p. 922.
6. Yamamoto Y., Tsuge S., Takeuchi T. Macromolecules, 1972, v. 5, № 3, p. 325.
7. Tsuge S., Okumoto T., Takeuchi T. Makromolek. Chem., 1969, B. 123, S. 123.
8. Kubat J., Zachoval J., Kabal J. Chem. prum., 1981, v. 31, № 8, p. 409.
9. Fineman M., Ross S. D. J. Polymer Sci., 1950, v. 5, № 2, p. 259.

Поступила в редакцию
16.IV.1985

ANALYSIS OF MICROSTRUCTURE OF HEPTYL ACRYLATE – STYRENE COPOLYMERS BY PYROLYSIS GAS CHROMATOGRAPHY METHOD

Gromova G. Ye., Lazaris A. Ya., Orlova Z. V., Shmuilovich S. M.

Summary

The possibility to use the method of pyrolysis gas chromatography for analysis of units distribution in heptyl acrylate – styrene copolymers is shown. The influence of monomer units on the formation of dimers during pyrolysis is evaluated.

УДК 541.64:532.72

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ СОЕДИНЕНИЙ АНТРАЦЕННОЙ СТРУКТУРЫ В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ МЕТОДОМ ГОЛОГРАФИЧЕСКОЙ РЕЛАКСОМЕТРИИ

Лашков Г. И., Вениаминов А. В., Ратнер О. Б.

Методика голографической релаксометрии применена к изучению кинетики диффузии молекул соединений антраценовой структуры в ПММА, пластифицированном дибутилфталатом. Исследована зависимость параметров диффузии от концентрации пластификатора. Установлена корреляция коэффициента диффузии и микротвердости полимера.

В кинетике протеканияphotoхимических превращений светочувствительных соединений, диспергированных в стеклах полимеров, проявляется своеобразие релаксационных процессов, присущих твердому полимерному телу. В связи с этим photoчувствительные соединения используют в качестве зондов в исследовании динамики локальных флюктуационных перестроек в полимере [1, 2] наряду с флуоресцентными [3], фосфоресцентными [4] и спиновыми [5] метками.

Photoхимические реакции осуществляются в условиях конкуренции с физическими процессами деградации электронного возбуждения молекул, поэтому photoхимические метки могут быть инструментом исследования релаксационных процессов в полимерах, завершающихся за времена жизни τ возбужденных состояний (для синглетных возбужденных состояний $\tau=10^{-6}-10^{-9}$ с; для триплетных в на-