

6. Липатова Т. Э. Катализитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев, 1974. С. 206.

Научно-производственное объединение «Пластмассы»

Институт органической химии УрО АН СССР

Поступила в редакцию  
8.IV.1988

METHOD OF TREATMENT OF RESULTS OF CALORIMETRIC MEASUREMENTS OBTAINED WITH DEVICES HAVING THE HEAT INERTION

Malkin A. Ya., Begishev V. P., Bolgov S. A., Mansurov V. A.

Summary

The new method of reduction of the true form of experimental curves in the course of treatment of calorimetric data obtained for fast curing reactions is proposed. The filter is made providing the reduction of the true form of a signal with the 10% accuracy. The procedure of reduction is applied to curing of macrodiisocyanate with diamine and permits to reveal the qualitatively new effects.

УДК 541.64:543.544

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Рябикова В. М., Зигель А. И., Иванова Т. Л., Попова Г. С.

Для идентификации полимерной основы композиционных материалов методом пиролитической газовой хроматографии предложена методика, в которой применяются единые условия пиролиза полимерных образцов, независимо от их химической природы. Изучено влияние ряда неорганических и органических наполнителей и добавок на вид программ и предложен новый способ обработки экспериментальных данных.

В аналитической химии полимеров все чаще применяют различные физические методы (ИК-, масс- и хроматомасс-спектроскопия, тонкослойная и газовая хроматография) для идентификации полимеров по продуктам термического распада [1-6]. Это связано в первую очередь с созданием новых термостойких, неплавких и не растворимых в обычных растворителях полимеров, а также высоконаполненных термически и радиационно стабильных композиционных материалов на основе таких полимеров, для которых не подходят традиционные способы подготовки образцов для анализа.

Метод пиролитической газовой хроматографии (ПГХ) благодаря простоте и доступности, возможности использования серийной газохроматографической аппаратуры, скорости выполнения измерений при минимальной массе образца (мг и доли мг) занял одно из ведущих мест при решении ряда проблем идентификации полимеров [4-6]. Однако в большинстве работ представлены методики идентификации небольшого круга полимеров, как правило, одного класса. При этом практически каждый автор предлагает свои условия пиролиза (температура, тип пиролизера, масса навески) и газохроматографического разделения летучих продуктов пиролиза (материал колонки, ее длина и диаметр, температурный режим, природа сорбента).

Цель настоящей работы – разработка единой методики идентификации полимеров различных классов, являющихся основой композиционных материалов. В работе применяли серийную аппаратуру – пиролитическую приставку печного типа П-75 Дзержинского ОКБА, соединенную с хроматографом «Цвет-104» и детектором по теплопроводности. Рекомендуемые навески образца для пиролизера подобного типа 1–3 мг. При термразложении таких навесок образуется довольно много газообразных продуктов, для детектирования которых достаточно чувствительности катарометра.

Продукты пиролиза идентифицируемых полимеров, как правило, представляют собой многокомпонентные смеси соединений различной полярности, с различными функциональными группами и температурой кипения. Поэтому при выборе условий газохроматографического разделения летучих компонентов мы ориентировались на неспецифические силиконовые фазы низкой полярности Е-30, Е-301, OV-1, OV-101, углеводородные фазы апизон L, сквалан, вазелиновое масло и для газоадсорбционного деления – на гористые сорбенты порапак Q, полисорб [4-6]. Газожидкостной

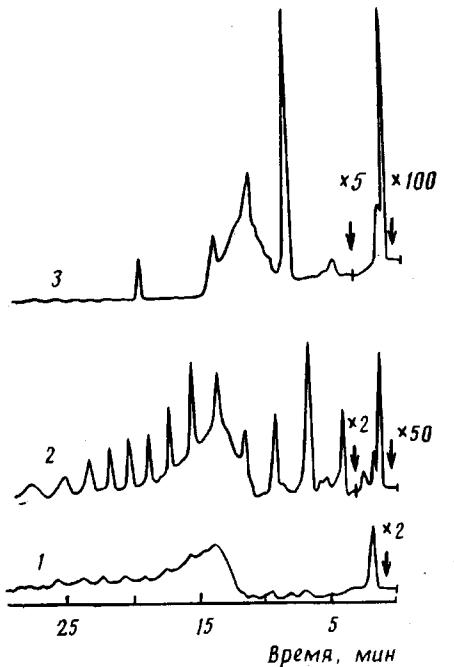
вариант деления продуктов пиролиза с использованием фазы Е-301 позволил получить более характерные пираммы полимеров различных классов (кроме фторполимеров). Летучие продукты пиролиза последних практически не делились на этой колонке. Для их хроматографирования были опробованы порапак Q и силохром 80 [6, 7]. Однако на первом сорбенте для водородсодержащих фторполимеров, в отличие от перфторированных, пираммы были с сильно перекрывающимися пиками, что затрудняло идентификацию. На колонке с силохромом 80 не делятся пики таких важных продуктов пиролиза фторполимеров, как тетрафторэтилен и винилиденфтогид. После сравнительного исследования сорбентов фирмы «Лахема» (ЧССР) силипор 400 и силипор 600, практически не описанных в литературе для газохроматографического разделения фторсодержащих продуктов, был выбран последний.

В литературе нет единого мнения по поводу оптимальной температуры пиролиза. Интервал применяемых температур колеблется от 400 до 1000°. Как показано в работе [8], температура поверхности деструктирующего образца  $T_s$  близка к температуре окружающей среды  $T_\infty$  только до определенной, индивидуальной для каждого полимера температуры  $T_a$ . Рост  $T_\infty$  выше этого значения приводит только к увеличению скорости распада образца, но мало влияет на его  $T_s$ . Например, для ПЭ  $T_a$  изменяется от 485 до 620° при увеличении  $T_\infty$  от 500 до 1000°, т. е.  $T_a \approx 500-550^\circ$ . Очевидно, целесообразнее всего вести пиролиз при температурах несколько выше  $T_a$ , так как при этом колебание  $T_\infty$  будет меньше влиять на качественный состав продуктов пиролиза. Однако, на наш взгляд, не следует проводить пиролиз при условии  $T_\infty \gg T_a$ , поскольку при этом возрастает роль вторичных реакций и, как следствие, увеличивается количество малоспецифических продуктов.

Исходя из рассмотренных положений, наиболее предпочтительным для пиролиза большинства полимеров является диапазон температур 600–700°. Экспериментальная проверка показала, что этот температурный интервал действительно наиболее оптимален. По пираммам образцов полимеров различных классов, подвергнутых пиролизу при 400–900° интервалом в 100° (на рисунке представлены в качестве примера пираммы ПЭНП), видно, что при 400° продукты пиролиза немногочисленны. При 500° количество летучих увеличивается, но их выход еще недостаточно высок. Спектр продуктов становится наиболее насыщенным при 600°. До этой температуры растет выход ряда характеристических продуктов термораспада, особенно мономеров. С повышением температуры пиролиза до 700° количество характеристических компонентов уменьшается вследствие их термораспада, и существенно возрастает содержание легкой фракции (пики с временами удерживания 0,9–1,5). Этот процесс прогрессирует при 800–900°, и вид пирамм упрощается.

Условия пиролиза и газохроматографического разделения летучих продуктов [9] приведены в табл. 1. Для неизвестных образцов предварительно устанавливается принадлежность к классу фторполимеров с помощью простых методов [10]. При положительном результате для идентификации методом ПГХ применяется колонка I, для всех остальных полимеров – колонка II. Для исследования применимы образцы в любом виде. Из kleev и дисперсий предварительно удаляются растворители, оставшийся полимер высушивается под вакуумом при 50–70° и давлении 66,6–133,3 Па. Порошкообразные образцы нередко выносятся из лодочки пиролизера током газа-носителя, поэтому перед проведением пиролиза их таблетировали холодным прессованием и часть таблетки использовали для определения.

В последние годы состав композиционных материалов усложняется введением наполнителей и добавок различного назначения, в том числе антиприренов. Для правильной интерпретации пирамм необходимо знать, как влияют компоненты композиций на вид пирамм. Были получены пираммы образцов промышленных композиционных материалов и сравнены с пираммами исходных полимеров (табл. 2). Рассмотрение пирамм показало, что до 5% содержания наполнителей и добавок органической и неорганической природы вид пирамм не изменяется. Инертные наполнители, т. е. наполнители, не изменяющиеся при нагревании в условиях пиролиза образца (тальк, оксиды алюминия и титана, стекловолокно и т. п.), также не оказывают заметного влияния на вид пирамм и при более высоких содержаниях. Наличие в композиции более 10–15% наполнителя приводит к умень-



Пираммы ПЭВП при 400 (1), 600 (2) и 900° (3)

шенико выхода летучих продуктов, поэтому для идентификации следует брать на-веску образца, в 1,5–2 раза большую, чем чистого полимера.

Как показали результаты исследования, органические компоненты, такие как антипирены, могут взаимодействовать с продуктами пиролиза полимерной основы, изменения состав и выход летучих компонентов. При этом на пирограммах композиций возможно появление дополнительных пиков летучих продуктов, исчезновение пиков компонентов, присутствующих на пирограмме полимерной матрицы, или изменение соотношения пиков на пирограмме композиций по сравнению с исходным полимером.

Для получения достоверной информации о полимерной матрице композитов перед проведением идентификации методом ПГХ необходимо удалять органические

*Таблица 1*

**Условия пиролиза и газохроматографического разделения летучих продуктов для методики идентификации полимеров**

Параметры пиролиза и ГХ разделения летучих продуктов	Значения параметров	
	колонка I	колонка II
Температура пиролиза, °С	600±10	600±10
Время пиролиза, с	60±1	60±1
Навеска образца, мг	0,5–3 мг±0,1	0,5–3 мг±0,1
Колонка стальная, см	300	300
Диаметр колонки, мм	3	3
Температура колонки, °С	80	50–250, программирование со скоростью 11 град/мин
Сорбент	Силипор 600 (0,125–0,160 мм)	8% E-301 на инертоне AW (0,160–0,200 мм)
Кондиционирование колонки	При 100° и скорости He 30 мл/мин	При 300°: 5 ч без газоносителя; 5–7 ч при скорости He 30 мл/мин
Детектор	Катарометр	Катарометр
Температура детектора, °С	100	300
Ток моста, мА	240	100
Скорость газа-носителя гелия, л/ч	2	2
Скорость диаграммной ленты, мм/ч	600	600
Время выхода летучих продуктов пиролиза, мин	He>30	He>30

*Таблица 2*

**Состав образцов исследуемых композиционных материалов**

Полимерная основа	Наполнители, добавки	Содержание, вес. %
ПЭНП	Каолин, тальк	30,0
ПЭВП	Диатомит, мел	50,0
ПЭВП	Древесная мука	30,0
ПЭВП+сэвилен (10%).	Декабромифенилоксид	20,0
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,0
ПП	Феррит бария	70,0
ПП	Технический углерод, мел	20,0
ПП	Тальк	30,0
Ударопрочный ПС	Стекловолокно	10,0
ПС	Гексабромциклогексан	21
ПС	Декабромифенилоксид	20,0
ПТФЭ	Асбестовое волокно	30,0
ПТФЭ	Графит	15,0
Сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (15–20 мол.%)	Технический углерод	6,0
Сополимер тетрафторэтилена с перфторметилвиниловым эфиrom (10 мол.%)	Тальк	15,0
Поливинилиденфторид	Стекловолокно	10,0
Сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом (15 мол.%)	Технический углерод	5,0

Таблица 3

## Значения параметров идентификации ряда полимеров по пиrogramмам

Полимер	$\Sigma t_R$	$n_p$
ПЭ	65,0	9
ПП	36,4	7
Поли-4-метилпентен-1	29,0	6
ПВА	20,3	4
Сополимер этилена с винилацетатом	31,2	6
ПС	14,0	1
ПММА	11,0	2
ПАН	5,2	2
Сополимер стирола с метилметакрилатом	25,0	3
Сополимер стирола с акрилонитрилом	19,4	3
Сополимер стирола, метилметакрилата и акрилонитрила	28,6	4
Ударопрочный ПС	15,3	2
Сополимер стирола с диметакрилатэтиленгликолем	40,7	6

добавки при содержании их более 5%. Для этой цели можно применить экстракцию или выделить полимерную основу селективным растворением с последующим высыпанием и сушкой.

Наиболее распространенным способом установления природы полимера по данным ПГХ является сравнение программ стандартного и анализируемого образцов по «отпечатку пальца», а также сопоставление штриховых диаграмм в координатах высота пика – время удерживания [2, 4–6]. Однако опыт идентификации полимеров подобным образом показал, что с ростом числа пиrogramм в атласе затрудняется поиск и снижается быстрота отождествления анализируемого образца с эталонным. Нами предложен новый способ представления данных ПГХ [11]. Основой его явились характеристика пиrogramм по сумме времен удерживания  $\Sigma t_R$  летучих продуктов. В выбранных условиях была проведена воспроизводимость  $t_R$  пиков летучих продуктов. Ее определяли в течение года по продуктам пиролиза ПЭ, термораспад которого происходит с образованием большого числа летучих фрагментов с  $t_R$  от 0,9 до 28 мин. Относительная ошибка определения  $t_R$  не превышает  $\pm 3,5\%$ .

Для каждого полимера и сополимера  $\Sigma t_R$  пиков, площадь которых составляет не менее 4–5% от суммы площадей всех пиков на пиrogramме, является характеристической. В величине  $\Sigma t_R$  находит отражение природа термораспада полимерной цепи в выбранных условиях пиролиза. Так, полимеры, деструктирующие с преимущественным отщеплением мономерных звеньев (ПС, ПММА), имеют  $\Sigma t_R$  от 5,2 до 14,0. Сополимеры на основе стирола и метилметакрилата, стирола и акрилонитрила и другие сополимеры стирола (табл. 3) дают  $\Sigma t_R$ , практически равную сумму  $\Sigma t_R$  летучих продуктов термораспада соответствующих гомополимеров. Полимеры, термораспад которых происходит по закону случая с образованием летучих фрагментов полимерной цепи с различным содержанием атомов углерода (полиолефины), имеют  $\Sigma t_R$  от 29,0 до 65,0. Введение сомономера в полимерную цепь полиолефина приводит к изменению механизма термораспада и соответственно состава образующихся продуктов. Величины  $\Sigma t_R$  для сополимеров олефинов с сомономерами другой природы имеют, как правило, промежуточные значения между  $\Sigma t_R$  гомополимеров, что видно на примере сополимера этилена с винилацетатом (табл. 3).

Для исключения ошибок в случае близких значений  $\Sigma t_R$  вводится дополнительный параметр – число пиков на пиrogramме  $n_p$ , по величинам которых рассчитываются  $\Sigma t_R$ . Предложенный вариант обработки результатов ПГХ позволяет с достаточной степенью надежности идентифицировать полимеры и сополимеры различных классов не только по табулированным значениям  $\Sigma t_R$  и  $n_p$ , но и открывает возможность использовать его в основе машинного поиска.

## ЛИТЕРАТУРА

- Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Бродский Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М., 1980. С. 279.
- Малышев А. И., Помогайбо А. С. Анализ резин. М., 1977. С. 232.
- Simunis S., Turina S. // Kemiija i industrija. 1979. V. 28. № 9. P. 413.
- Березкин В. Г., Алишоев В. Р. // Итоги науки и техники. Хроматография. Т. 3. М., 1980. С. 3.
- Алексеева К. В. Пиролитическая газовая хроматография. М., 1985. С. 256.
- Akatsuka J., Noshiro M. // Reports Res. Lab. Asahi Glass Co. 1979. V. 29. № 1. P. 23.
- Зигель А. Н., Рябикова В. М., Иванова Т. Л. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Приме-

- нение хроматографии в химической и нефтехимической промышленности». Пермь, 1985. С. 70.
8. Гальченко А. Г., Халтуринский Н. А., Борилин А. А. // Высокомолекл. соед. А. 1980. Т. 22. № 1. С. 16.
  9. Попова Г. С., Рябикова В. М., Зигель А. Н., Иванова Т. Л. // Тез. докл. III Всесоюз. науч.-техн. конф. «Композиционные полимерные материалы. Свойства, производство и применение». М., 1987. С. 44.
  10. Фадеева Т. А., Рябикова В. М., Топоркова Л. В., Иванова Т. Л. // Пласт. массы. 1986. № 7. С. 40.
  11. Зигель А. Н., Рябикова В. М., Иванова Т. Л. // Тез. докл. IX Всесоюз. конф. по газовой хроматографии. Куйбышев, 1987. С. 181.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
3.V.1988

## **IDENTIFICATION OF THE POLYMER BASE OF COMPOSITIONAL MATERIALS BY PYROLYtic GAS CHROMATOGRAPHY METHOD**

**Ryabikova V. M., Zigel' A. N., Ivanova T. L., Popova G. S.**

### **S u m m a r y**

To identify the polymer base of compositional materials by pyrolytic gas chromatography method the technique having the same conditions of pyrolysis of polymer samples independently on their chemical nature is proposed. Influence of some inorganic and organic fillers and additives on the pyrograms type has been studied. The new method of treatment of experimental data is proposed.