

© 1990 г. В. М. Рябикова, А. Н. Зигель, Г. С. Попова

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ
АБС – ПОЛИКАРБОНАТ МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ
ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Показана применимость ранее предложенной методики идентификации полимерной матрицы методом пиролитической газовой хроматографии для определения состава композиционных материалов на основе сополимеров стирола и смеси полимеров АБС – ПК. Мономерный состав образцов рассчитывали с использованием относительного калибровочного коэффициента, учитывавшего выход характеристического продукта пиролиза относительно пика стирола в стандартном образце известного состава и структуры. Для смеси полимеров АБС – ПК метод позволяет установить одновременно не только соотношение компонентов, но и состав АБС. На базе полученных результатов с целью ускорения идентификации полимерной матрицы разработаны алгоритм и программа для обработки данных пиролитической газовой хроматографии.

При идентификации промышленных композиционных материалов наряду с определением полимерной основы не менее важным является вопрос о количественном соотношении мономеров в сополимерах или компонентов полимерной смеси. В литературе достаточно широко представлены работы по применению метода пиролитической газовой хроматографии (ПГХ) для количественного и качественного анализа различных сополимеров стирола, в которых практически для каждого из объектов предложены свои условия пиролиза и газохроматографического разделения летучих продуктов [1–5].

Идентификацию полимерной матрицы композиционных материалов методом ПГХ можно существенно ускорить, получая из одной программы не только качественную, но и количественную аналитическую информацию. Цель настоящей работы – показать возможность количественного определения состава полимерной основы широкого круга композиционных материалов на основе сополимеров стирола и смеси АБС – ПК в единых условиях пиролиза и хроматографирования летучих продуктов, предложенных ранее в методике качественной идентификации [6] с применением автоматизированной обработки данных на ЭВМ.

В работе использовали опытные и промышленные образцы сополимеров стирола с акрилонитрилом, метилметакрилатом, акрилонитрилом и метилметакрилатом, ударопрочного ПС, АБС, полимерных смесей ПС – ПММА и АБС – ПК разного состава, а также гомополимеров ПС, ПММА и ПАН.

Пиролиз и газохроматографическое разделение продуктов пиролиза осуществляли в условиях, описанных в работе [6].

При определении состава сополимеров одна из основных задач – выбор характеристических пиков, т. е. пиков, в значительной степени отражающих состав. Для сополимеров стирола с акрилонитрилом, метилметакрилатом характеристическими являются пики соответствующих мономеров. Для определения их на программах сополимеров в условиях методики [6] были получены программы ПС, ПММА и ПАН. Термораспад этих полимеров происходит с преимущественным образованием мономеров [7]; наиболее интенсивные пики были отобраны на выходе из колонки хроматографа в газовую кювету длиной 10 см, объемом 40 см³ и идентифицированы на ИК-фурье-спектрометре серии 1700 фирмы «Перкин – Эльмер». По временам удерживания этих пиков на программах сополимеров определены пики стирола, метилметакрилата, акрилонитрила (время удерживания $t_R = 14,2; 9,7; 4,3$ мин соответственно). Методом ИК-фурье-спектроскопии установлена химическая природа характеристического пика термораспада каучука – 1,3-бутадиена ($t_R = 2,3$ мин) на программах ударопрочного ПС и АБС, а для полимерной смеси АБС – ПК, кроме характеристических для АБС пиков, пик *пара*-замещенного фенилалкилового эфира ($t_R = 21,3$ мин), наличие которого обусловлено термодеструкцией ПК (рис. 1).

В зависимости от температуры пиролиза выход мономеров может колебаться в довольно широких пределах. Поэтому для конкретных условий необходимо было установить оптимальную температуру, при которой выход характеристических продуктов достаточно велик, мало зависит от ее изменения в пределах 10–20°, и, кроме того, выход характеристических продуктов, образующихся в меньшем количестве, максимален. С этой целью были получены программы исследуемых образцов сополимеров и смеси АБС – ПК в интервале 400–800°. Как видно из рис. 2, *a* для ПС большинства сополимеров и смеси АБС – ПК выход стирола достигает максимума при 600°. Исключение составляют ударопрочный ПС и сополимер стирола с метилметакрилатом. Для первого выход стирола при 500° несколько выше, чем при 600°, а для второго практически не изменяется в интервале 400–600° (рис. 2, *a*, кривые 1, 3).

Выход акрилонитрила имеет небольшой максимум при 600° для сополимеров и при 700° значительно больший для ПАН (рис. 2, *b*). Относительно низкий выход

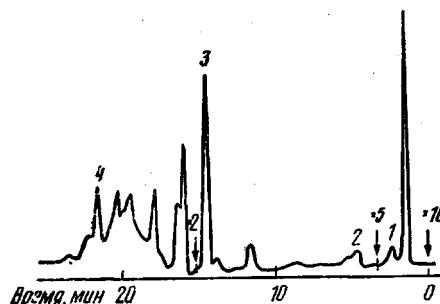


Рис. 1. Пирограмма смеси АБС – ПК. Характеристические пики: 1 – 1,3-бутадиен (БД), 2 – акрилонитрил, 3 – стирол, 4 – *пара*-замещенный фенилалкиловый эфир (ПФЭ). Условия пиролиза и ГХ деления летучих продуктов: пиролизер печного типа П-75, навеска образца 2–3 мг, температура пиролиза 600°, продолжительность – 60 с, колонка стальная 300×0,3 см с 8% Е-301 на инертоне AW (0,16–0,20 мм) в режиме программирования температуры со скоростью 11 град/мин от 50 до 250°, газоснабжение Не 2 л/ч, детектор – катарометр

акрилонитрила из сополимеров и ПАН обуславливается характером термодеструкции акрилонитрильных звеньев с образованием стабильных циклических структур [9]. Наличие стирола и акрилонитрила в сополимерах с метилметакрилатом способствует увеличению их термостабильности [7] и наибольший выход метилметакрилата из сополимеров, как и для смеси ПС – ПММА, смещается в сторону более высокой температуры (500°) по сравнению с ПММА (рис. 2, а, кривые 3', 4', 7', 9). Максимум выхода *пара*-замещенного фенилалкилового эфира – характеристического продукта пиролиза ПК – находится в интервале 500–600° (рис. 2, а, кривая 6'), а 1,3-бутадиена – при 600° для АБС (рис. 2, а, кривая 5) и при 600–700° для ударо прочного ПС и смеси АБС – ПК (рис. 2, а, кривые 1, 6).

Обобщая изложенное, можно считать, что температура 600°, применяемая в методике работы [6], отвечает требованиям к температуре пиролиза для определения состава. Этот вывод не противоречит вытекающему из анализа литературных источников представлению о предпочтительном для определения состава сополимеров стирола интервале 500–600°, несмотря на разнообразие применяемых для этой цели температур – от 450 до 980° [9].

Было установлено, что при 600° максимальный выход летучих компонентов из навески образца 2–3 мг, достигается через 20 с и не изменяется при продолжительности пиролиза до 60 с. За это время полностью пиролизуется полимерная основа композиционных материалов, которые модифицированы физическими или химическими агентами, содержащих минеральные наполнители и добавки. Как показывает опыт, при идентификации полимерной матрицы композиционных материалов неизвестного происхождения практически невозможно выполнить ряд требований к проведению определения состава сополимеров методом ПГХ [1, 2, 4, 9, 10]. Из большинства исследуемых объектов нельзя изготовить образцы в виде пленки необходимой толщины, неизвестна технология идентифицируемой полимерной основы, а также комплекс добавок, которые могут влиять на выход характеристических пиков.

Чтобы получить количественные результаты, менее зависимые от условий пиролиза и других факторов, применен способ, основанный на отношении величин характеристического и стандартного пиков [10, 11]. За стандартный принимали пик стирола, присутствующий на пирограммах всех сополимеров стирола и смеси АБС – ПК. Для каждого из характеристических продуктов пиролиза определялся относительный калибровочный коэффициент $K_i^{\text{отн}}$, учитывающий его выход относительно стирола в стандартном образце известного состава и структуры (статистический, блочный, смесь гомополимеров).

$$K_i^{\text{отн}} = S_i g_{\text{ст}} / S_{\text{ст}} g_i, \quad (1)$$

где S_i , $S_{\text{ст}}$ – площади характеристического пика и пика стирола, мм^2 ; g_i , $g_{\text{ст}}$ – содержание i -го компонента, определенное независимыми методами, и стирола.

Построенные графики зависимости $S_i/S_{\text{ст}}$ от $g_i/g_{\text{ст}}$ для i -компонентных сополимеров с различным содержанием мономеров, g_i , которых определяли независимыми методами (метилметакрилата по методу Фибека, бутадиеновый каучук методом бромирования по двойным связям [9], акрилонитрил по азоту на анализаторе CHN-240C фирмы «Перкин – Эльмер» были линейными в изученном диапазоне соотношения мономеров, наиболее часто встречающихся в промышленных партиях (рис. 3). Это дает возможность при идентификации неизвестных образцов рассчитывать относительные калибровочные коэффициенты для каждого характеристического компонента по формуле (1) без построения графической зависимости на основе пирограммы стандартного образца известного состава. В формулу (1) подставляют значения $g_{\text{ст}}$ и g_i , ранее найденные независимыми методами, а площади

Таблица 1

Изменение $K_i^{\text{отн}}$ летучих продуктов пиролиза сополимеров

Сополимеры	Значения относительного калибровочного коэффициента * $K_i^{\text{отн}}$								
	АН	MMA	1,3-БД **	АН	MMA	1,3-БД	АН	MMA	1,3-БД
	1-й день			2-й день			3-й день		
Стирол с метилметакрилатом	—	0,95±0,05	—	—	0,95±0,02	—	—	0,91±0,05	—
Стирол с акрилонитрилом	0,59±0,05	—	—	0,51±0,05	—	—	0,49±0,02	—	—
Стирол с метилметакрилатом и акрилонитрилом	0,41±0,02	0,88±0,02	—	0,45±0,02	0,84±0,02	—	0,47±0,02	0,90±0,02	—
АБС-пластик	0,44±0,02	—	0,24±0,03	0,46±0,03	—	0,28±0,03	0,50±0,03	—	0,30±0,02

* Приводится средняя величина, рассчитываемая из трех последовательных определений.

** АН, MMA, 1,3-БД — акрилонитрил, метилметакрилат, 1,3-бутадиен.

Таблица 2

Результаты определения состава сополимеров стирола и смеси АБС – ПК химическими методами и ПГХ

Полимер	Образец, №	Содержание компонента, хим. метод/ПГХ вес. %				
		бутадиеновый каучук	акрилонитрил	метилметакрилат	стирол (по разности)	ПК
Сополимер стирола с акрилонитрилом	1	—	21,3/22,0	—	78,7/78,0	—
	2	—	25,0/24,0	—	75,0/76,0	—
Сополимер стирола с метилметакрилатом	1	—	—	19,5/21,2	80,5/78,8	—
	2	—	—	59,2/57,1	39,6/42,9	—
Сополимер стирола с метилметакрилатом и акрилонитрилом	1	—	7,5/8,0	52,5/53	40,0/39,0	—
	2	5,5/5,3	—	—	94,5/94,7	—
Ударопрочный полистирол	1	7,2/8,0	—	—	92,8/92,0	—
	2	6,6/6,0	19,3/20,0	—	—	—
АБС	1	11,5/10,6	27,0/25,8	—	—	—
	2	11,6/12,0 *	5,8/5,2	—	42,9/42,4	39,7/40,4 ***
АБС – ПК	1	28,7/29,7 **	14,4/12,9	—	56,9/57,4	—
	2	22,3/20,9	10,3/11,5	—	26,9/28,4	40,5/39,2
		37,5/34,4	17,4/18,9	—	45,1/46,7	—

* Содержание компонентов в смеси. ** Содержание компонентов в АБС. *** Введено/найдено методом ПГХ.

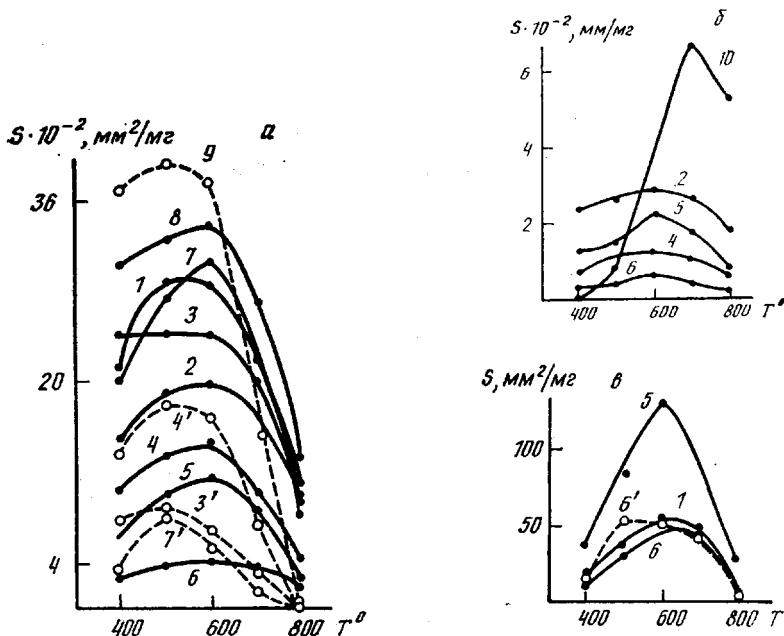


Рис. 2. Зависимость выхода характеристических продуктов стирола (1–8) и метилметакрилата (3', 4', 7', 9) (а), акрилонитрила (6), 1,3-БД (1, 5, 6) и ПФЭ (6') (б) от температуры пиролиза материалов: 1 – УПМ-07033; 2 – САН-25; 3, 3' – МС (20:80); 4, 4' – МСН; 5 – АБС-2020; 6, 6' – АБС – ПК (60:40); 7, 7' – ПС – ПММА (80:20); 8 – ПС; 9 – ПММА; 10 – ПАН

S_i и $S_{\text{ст}}$ находят по программе стандартного образца. В табл. 1 приведены величины $K_i^{\text{отн}}$ характеристических компонентов сополимеров, полученные в течение 3 сут. Как видно, коэффициенты меняются во времени, поэтому их следует устанавливать непосредственно перед определением состава идентифицируемого образца.

Содержание мономера g_i' (%) в образце вычисляют по формуле

$$g_i' = \frac{S_i' / K_i^{\text{отн}} \cdot 100}{S_1' + \frac{S_2'}{K_2^{\text{отн}}} + \dots + \frac{S_n'}{K_n^{\text{отн}}}} \quad (2)$$

где $S_1', S_2' \dots S_n'$ – площади характеристических пиков идентифицируемого образца. Для первого компонента стирола, пик которого принят за стандартный, $K_1^{\text{отн}}=1$, для остальных компонентов $K_i^{\text{отн}}$ рассчитывают по программе стандартного образца с известным составом по формуле (1).

В последние годы наряду с традиционными материалами на основе гомо- и сополимеров стирола все более интенсивно внедряются композиции на основе смесей сополимеров стирола с другими полимерами, в частности смеси АБС – ПК, обладающей ударопрочными и самозатухающими свойствами. Качественная идентификация подобной смеси методом ИК-спектроскопии затруднена отсутствием растворителя, общего для обоих компонентов [9]. Для определения состава смеси можно применить сочетание химических методов с ИК-спектроскопией (химический метод необязан, если для синтеза АБС применен 1,4-цис-бутадиеновый каучук [12]. Однако весь процесс существенно удлиняется не только из-за продолжительности химических методов, но и в результате последовательного растворения и выделения полимеров.

Применение ПГХ значительно ускоряет как качественную (рис. 1), так и количественную идентификацию. Как было установлено на искусственных смесях АБС – ПК различного состава (60:40, 40:60, 20:80), графики зависимости $S_{\text{ПК}}/S_{\text{АН}}-g_{\text{ПК}}/g_{\text{АН}}$, $S_{\text{ПК}}/S_{1,3\text{БД}}-g_{\text{ПК}}/g_{1,3\text{БД}}$ и $S_{\text{ПК}}/S_{\text{ст}}-g_{\text{ПК}}/g_{\text{ст}}$ носят линейный характер, а соотношение характеристических пиков для АБС $S_{\text{АН}}/S_{\text{ст}}$ и $S_{1,3\text{БД}}/S_{\text{ст}}$ сохранилось в изученном диапазоне смесей таким же, как и для исходного АБС. Это позволяет рассчитывать состав смеси по одной программе, следуя описанной выше схеме расчета состава сополимеров стирола. Содержание АБС в смеси $g_{\text{АБС}}$ (%) находят по разности

$$g_{\text{АБС}} = 100 - g_{\text{ПК}}' \quad (3)$$

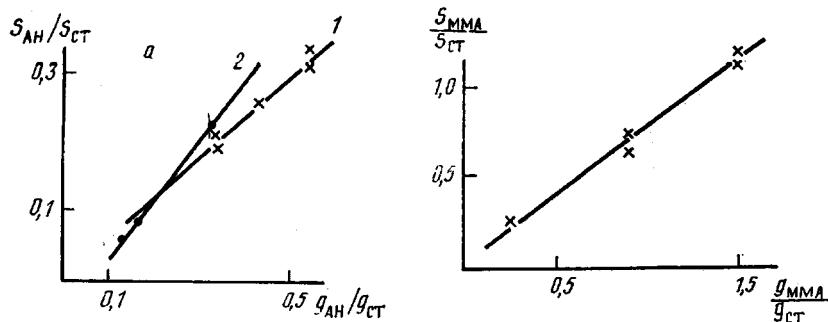


Рис. 3. Калибровочные графики зависимости $S_i/S_{\text{CT}} - g_i/g_{\text{CT}}$ для сополимеров САН (1) и АБС (2) (а) и МС (б)

Затем исходя из найденных по формуле (2) содержаний компонентов смеси $g_{\text{АН}}'$, $g_{\text{ВС}}$, $g_{\text{СТ}}$ рассчитывают их количество g_i'' (%) в составе АБС

$$g_i'' = \frac{g_i' \cdot 100}{g_{\text{ABC}}} \quad (4)$$

Таким образом, методом ПГХ одновременно можно провести качественную идентификацию смеси АБС – ПК, определить соотношение АБС и ПК, а также состав АБС. Последнее обстоятельство немаловажно, поскольку в зависимости от целевого назначения композиционного материала состав АБС может быть различным.

В табл. 2 приведены результаты, иллюстрирующие возможности метода ПГХ при определении состава сополимеров и смеси АБС – ПК в предложенном варианте в сравнении с химическими методами. Как видно из табл. 2, данные, полученные методом ПГХ, совпадают с результатами определения химическими методами в пределах 2–4 абс.%, что находится на уровне погрешности определения состава сополимеров стирола методом ИК-спектроскопии 10 отн. % [9].

Однако на наш взгляд практическим невозможно предусмотреть все варианты постоянно разрабатываемых и обновляемых рецептур и модификаций композиций на основе изученных сополимеров стирола и смеси АБС – ПК, отдельные компоненты которых могут влиять на процесс термодеструкции и соответственно на выход характеристических продуктов пиролиза и соотношения их пиков. Поэтому при определении состава полимерной основы образцов неизвестного происхождения методом ПГХ полученные результаты с учетом изложенных соображений следует оценивать как полукачественные, имеющие большую погрешность (20–25 отн. %), чем установленную по образцам исходных сополимеров или смесей гомополимеров. Полученные в работе результаты легли в основу разработанного алгоритма и программного обеспечения на языке ФОРТРАН-4 для обработки данных ПГХ, что позволяет существенно ускорить идентификацию полимерной основы с применением ЭВМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- May R. W., Pearson E. F., Scothern D. Pyrolysis Gas Chromatography. L., 1977. 109 р.
- Алишоев В. Р., Березкин В. Г., Лашова С. М., Мирзабаев Г. А., Петров Г. Н., Голостолов Г. М., Викторова Е. Н. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 12. С. 2777.
- Туркова Л. Д., Ганичева С. И., Несторов В. В., Беленький Б. Г. // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. № 5. С. 959.
- Cascaval C. N., Schneider I. A., Poinescu I. C., Butnaru M. // Europ. Polymer J. 1979. V. 15. № 7. Р. 661.
- Simono T., Tanaka M., Shono T. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 1979. V. 1. № 1. Р. 77.
- Рябикова В. М., Зигель А. Н., Иванова Т. Л., Попова Г. С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 212.
- Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М., 1988. 246 с.
- Варшавский В. Я. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 823.
- Попова Г. С., Будтов В. П., Рябикова В. М., Худобина Г. В. Анализ полимеризационных пластмасс. Л., 1988. 302 с.
- Алексеева К. В. Пиролитическая газовая хроматография. М., 1985. 246 с.
- Димов Н., Милина Р. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2486.
- Зигель А. Н., Рябикова В. М., Малахова Г. П., Фадеева Т. А. // Пласт. массы. 1986. № 8. С. 37.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
03.07.89

V. M. Ryabikova, A. N. Zigel', G. S. Popova

**DETERMINATION OF THE COMPOSITION OF COMPOSITIONAL
MATERIALS ON THE BASIS OF COPOLYMERS OF STYRENE
AND ABS-POLYCARBONATE BLEND BY PYROLYTIC GAS
CHROMATOGRAPHY METHOD**

S u m m a r y

The possibility to apply the proposed earlier technique of identification of a polymer matrix by the pyrolytic gas chromatography for determination of the composition of compositional materials on the basis of copolymers of styrene and ABS-PC blend is shown. The monomer composition of samples has been calculated using the relative calibration coefficient taking into account the yield of the characteristic pyrolysis product towards the styrene peak in the standard sample of the known composition and structure. For the ABS-PC blend the method permits to determine simultaneously not only the components ratio, but also the ABS composition. On the basis of obtained results the algorithm and program for the treatment of chromatographic data have been worked out permitting to accelerate the identification of a polymer matrix with the aid of computer.