

Stanovenie zloženia očkovaného polypropylénu a zmesi polypropylén—polystyrén metódou plynovej chromatografie

O. KYSEL, V. ĎURDOVIČ

*Laboratórium polymérov Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

V tejto práci sme sa zaoberali stanovením zloženia zmesi polypropylénu s polystyrénom a očkovaného polypropylénu podľa produktov termickej deštrukcie, ktoré boli stanovené plynovou chromatografiou. Presnosť stanovenia je lepšia než $\pm 5\%$.

Proces termickej deštrukcie polymérov má význam nielen pre štúdium degradácie makromolekuly, ale s výhodou sa môže použiť aj na stanovenie zloženia zmesi polymérov a kopolymérov. Bežnými analytickými metódami je často dosť obťažné hoci aj kvalitatívne stanovenie zloženia. Prvé výskumy v tomto smere siahajú do r. 1954 [1]. Predovšetkým rozvojom plynovej chromatografie bol umožnený rozvoj analýzy rozličných polymérov. Od r. 1954 sa rapídne zvyšuje počet prác zaoberajúcich sa analýzou polymérov [8, 2—5], pričom na analýzu vzniknutých produktov pyrolýzy polymérnej vzorky sa používa plynová chromatografia.

Termická deštrukcia polymérov sa uskutočňuje obvykle dvoma spôsobmi.

Prvý spôsob spočíva v tom, že makromolekulová látka sa rozkladá pri určitej teplote v uzavretom systéme [6, 7]. Splodiny termickej deštrukcie sa potom podľa potreby frakciujú a analyzujú plynovou chromatografiou. Polyméry sa analyzujú podľa určitých tzv. charakteristických produktov termickej deštrukcie. Týmito produktmi bývajú najmä monoméry príslušného polyméru [8]. Nevýhodou tohto spôsobu je predovšetkým jeho zdĺhavosť, čo je z hľadiska analytického menej vyhovujúce.

Pri druhom spôsobe sa polymér deštruuje priamo v hlave chromatografickej kolónky. Splodiny pyrolýzy sú odnášané nosným plynom ihneď na chromatografickú kolónku. Hlavnou výhodou tohto spôsobu je rýchlosť analýzy. Analytické stanovenie sa robí pomocou kalibračnej čiary (obvykle priamky) určitého charakteristického produktu deštrukcie. V ďalšom uvedieme hlavné spôsoby deštrukcie priamo v hlave chromatografickej kolónky.

Vzorka sa deštruuje:

1. na drôťiku [2, 8, 9],
2. na platinovej mištičke [11],
3. vo vyhriatej kremennej trubičke [3].

V prvom prípade, ktorý sa najčastejšie používa, vzorka sa nanesie na drôťik o vhodnom tvare, cez ktorý potom prechádza elektrický prúd. Nevýhoda tohto spôsobu je najmä v tom, že reprodukovateľnosť výsledkov veľmi závisí od spôsobu naniesenia vzorky na drôťik, od formy vzorky, ako aj od návažku vzorky.

V druhom prípade sa vzorka spaľuje na platinovej mištičke [11], ktorá je vlastne pásom platiny tvaru U o šírke 6 mm. Nad strednou časťou platinového pásu je umiestnený termočlánok, ktorý lokalizuje pyrolyzovanú vzorku. Veľkosť vzorky môže byť 10—15 mg.

Výhoda tohto spôsobu oproti predchádzajúcemu spočíva v podstatnom zlepšení reprodukovateľnosti výsledkov, v možnosti použiť väčšie návažky, ďalej v priamom meraní teploty, ako aj v rýchlosti a v jednoduchšom spôsobe nanosenia vzorky na platínovú mištičku.

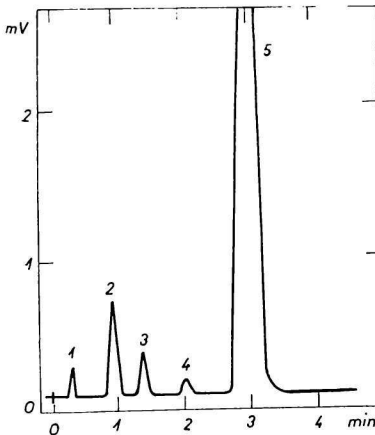
Tretí prípad bol uverejnený nedávno [3]. Pyrolýza vzorky v tomto prípade prebieha vo vyhriatej zvislej kremennej trubičke, kde odvážená vzorka spadne pootočením mištičky, ktorá je umiestená v hornej chladnej časti trubičky. Výsledky získané týmto spôsobom sú dobre reprodukovateľné. Jedna z predností tohto spôsobu je v tom, že teplota v kremennej trubičke je už pred pyrolýzou ustálená na presnú teplotu. Uvedený spôsob má však aj určité nevýhody. Odstránenie kvapalných a tuhých spodín je relatívne zdĺhavé a okrem toho nemožno pyrolyzovať „lepkavé“ polyméry, pretože tieto nespadnú do kremennej trubičky.

Okrem týchto spôsobov boli v literatúre [10] uvedené iné, avšak menej dôležité spôsoby.

Vo svojej práci sme pyrolyzovali zmes polypropylénu s polystyrénom a očkovaný polypropylén spôsobom opísaným v prípade 2.

Experimentálna časť

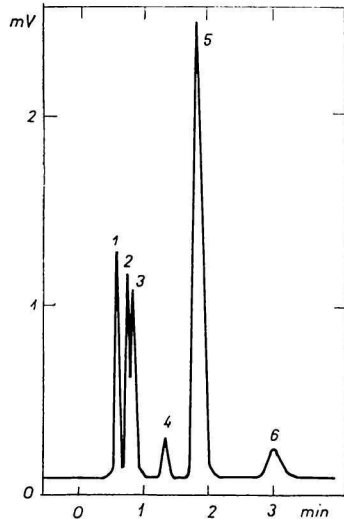
a) Príprava vzoriek



Obr. 1. Chromatogram produktov pyrolýzy polystyrénu.

1. tzv. plynná frakcia; 2. benzén; 3. toluén; 4. etylbenzén; 5. styrén.

Kolónka: polyetylénglykosebakát na rysose (20 %), 164 °C, prietok nosného plynu (H_2) — 78 ml/min., dĺžka sklenej kolónky 2 m, svetlosť 4 mm, zrnitosť nosiča 0,2—0,3 mm.

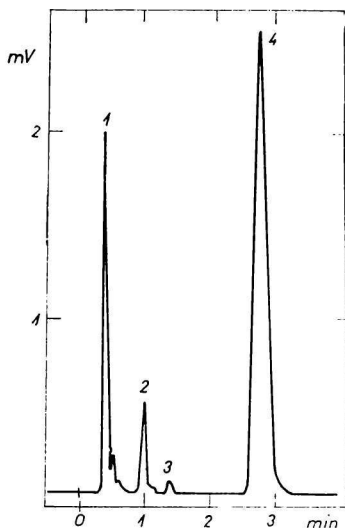


Obr. 2. Chromatogram produktov pyrolýzy polypropylénu.

1. metán; 2. etán; 3. etylén; 4. propán; 5. propylén; 6. izobutén a butén-1.

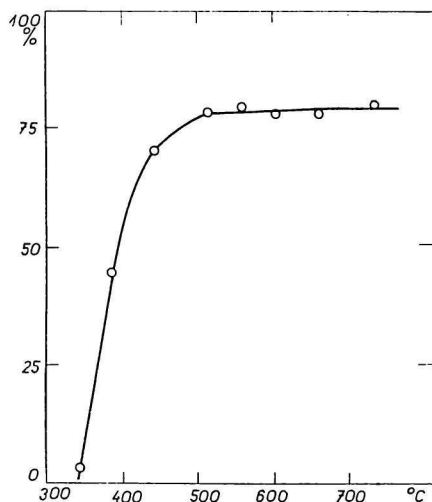
Kolónka: polypropylén na alusile (5 %), izbová teplota, prietok nosného plynu (H_2) — 85 ml/min., dĺžka sklenej kolónky 2 m, svetlosť 4 mm, zrnitosť nosiča 0,2 až 0,3 mm.

Vzorky, obsahujúce zmes ataktického polypropylénu dodaného Slovnaftom n. p. a polystyrénu fy Höchst Vestyron N, sme pripravili nasledujúcim postupom: Benzénové roztoky o určitých pomeroch uvedených polymérov sme nanašali injekčnou striekačkou na sklíčko. Roztoky na sklíčkach sme sušili pri teplote 110 °C a tlaku 2–3 torr do konštantnej váhy. Po vysušení sme vzorky kvantitatívne zoškrabali zo sklíčka a presne zvážili. Návažok vzoriek sa pohyboval okolo 5 mg.



Obr. 3. Chromatogram produktov pyrolýzy zmesi polypropylénu s polystyrénom. 1. plyná fraкция; 2. benzén; 3. toluén; 4. styrén.

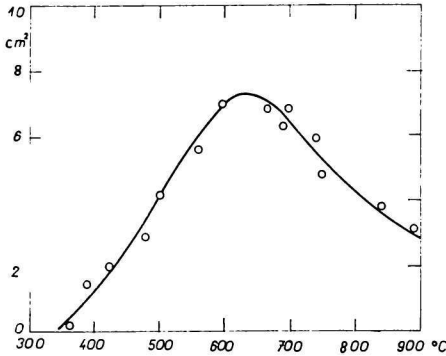
Kolónka: polymérny sebakát na rysorbe (20 %), 164 °C, prietok nosného plynu (H_2) — 78 ml/min., dĺžka sklenej kolónky 2 m, svetlosť 4 mm, zrnitosť nosiča 0,2 až 0,3 mm.



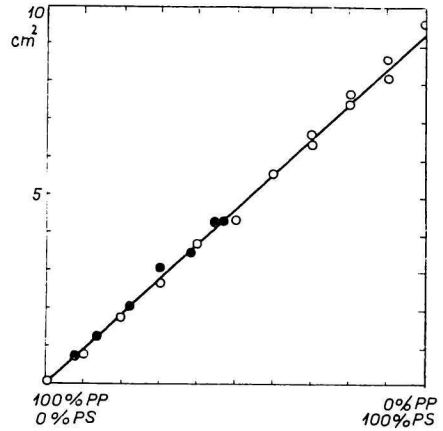
Obr. 4. Závislosť množstva styrénu (vo váhových percentách vzatej vzorky) od teploty pyrolýzy polystyrénu.

Očkovaný izotaktický polypropylén so styénom sme pripravili takto: Fóliu z izotaktického polypropylénu „Moplefan“ o hrúbke 0,11 mm sme 20 minút extrahovali chloridom uhličitým pri 50–60 °C, aby sme odstránili stabilizátor. Potom sme polypropylén vysušili pri teplote 110 °C a tlaku 2–3 torr. Takto upravenú fóliu sme oxidovali ozónom. Z ozonizovanej fólie sme navažovali také množstvá, aby po naočkovaní potrebného množstva polystyrénu bola celková váha približne 5 mg. Zváženú polypropylénovú fóliu sme v skúmavke prepláchli dusíkom, pridali sme 1,5 ml prečisteného styrénu (styrén sme čistili na odstránenie stabilizátora a vody) a skúmavku s dusíkovou atmosférou sme zatavili. Očkovali sme na vodnom kúpeli vyhrievanom ultratermostatom na $90 \pm 0,1$ °C. Skúmavky sme vyberali z ultratermostatu v takých časových intervaloch (podľa napred približne zistenej rýchlosti očkovania), aby sme získali žiadané váhové prírastky. Vzorky určené na váhové prírastky vyššie než 35 % polystyrénu sme museli

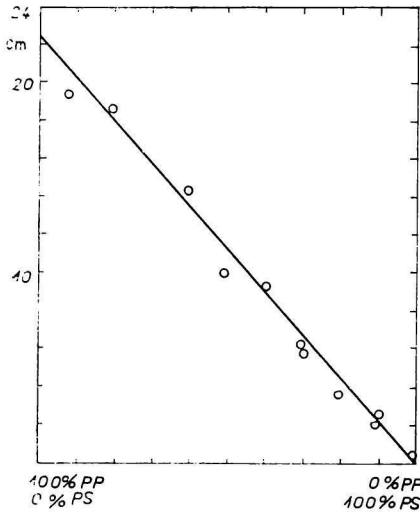
premiestit do čerstvého monoméru, keďže pôvodný monomér bol značne viskózný od vytvoreného homopolyméru. Vzorky po naočkovaní sme dali do očisteného styrénu, aby sa z nich odstránil homopolymér — polystyrén. Homopolymér sme po dobu 2 hodín



Obr. 5. Závislosť množstva propylénu od teploty pyrolýzy polypropylénu. Množstvo propylénu je udané plochou prislúchajúcej chromatografickej vlny.

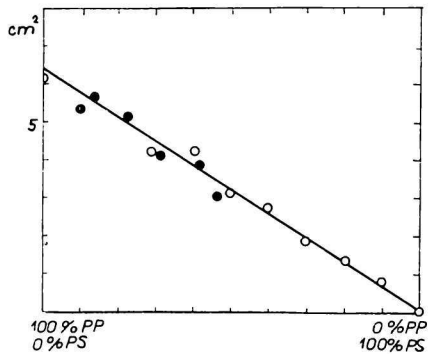


Obr. 6. Závislosť množstva styrénu od zloženia zmesi polypropylénu s polystyrénom (○); od zloženia očkovaného polypropylénu so styrenom (●). Teplota pyrolýzy 550 °C, množstvo styrénu udané plochou chromatografickej vlny.



Obr. 7. Závislosť množstva plynnej frakcie od zloženia zmesi polypropylénu s polystyrénom.

Množstvo plynnej frakcie je udané výškou prislúchajúcej chromatografickej vlny.



Obr. 8. Závislosť množstva propylénu od zloženia zmesi polypropylénu s polystyrénom (○); od zloženia očkovaného polypropylénu so styrenom (●). Množstvo propylénu je udané plochou prislúchajúcej chromatografickej vlny.

rozpúšťali pri 20 °C. Rozpúšťanie sme opakovali ešte dvakrát. Takto získané vzorky sme sušili pri teplote 110 °C a tlaku 2–3 torr do konštantnej váhy.

Na zistenie rozpustnosti izotaktického polypropylénu v styreéne (v procese očkovania) sme pokusne stanovili časovú závislosť množstva rozpusteného polyméru pri 90 °C. Do styreénu sme v týchto pokusoch pridali 1 % hydrochinónu na zabránenie očkovania a homopolymerizácie. Polypropylénové fólie sme potom vyberali zo skúmaviek po určitých časových intervaloch a ponorili sme ich do nadbytku dietyléteru, aby sa vyextrahoval styreén a stopy hydrochinónu z polypropylénu. Fólie sme vysušili spôsobom opísaným vyššie. Podľa spomínanej časovej závislosti sme potom urobili príslušné opravy.

b) Pyrolýza vzoriek

Vzorky sme pyrolyzovali v pyrolytickej nádobe [11], ktorú sme umiestili do pecky zahriatej na teplotu chromatografickej kolónky. Doba pyrolýzy jednotlivých vzoriek bola 10 sekúnd. Produkty deštrukcie sme analyzovali na celosklenom plynovom chromatografe skonštruovanom v našom laboratóriu.

Na obr. 1 až 3 sú znázornené typické chromatogramy pyrolýzy polystyrénu, polypropylénu a ich zmesi. Závislosť množstva styreénu od teploty pyrolýzy je na obr. 4. Ako vidieť, pri teplotách väčších než 480 °C výťažok styreénu nezávisí od teploty pyrolýzy.

Na obr. 5 je uvedená závislosť množstva druhého charakteristického produktu — propylénu — od teploty. Kalibračná čiara (priamka), vyjadrujúca závislosť množstva styreénu od zloženia zmesi alebo očkovaných polymérov, je znázornená na obr. 6.

Na obr. 7 uvádzame závislosť tzv. plynnej frakcie od zloženia zmesi polypropylénu s polystyrénom. Pod plynnou frakciou rozumieme vlnu 1 znázornenú na chromatograme (obr. 3). Táto vlna predstavuje plyny, ako je metán, etán, etylén, propylén a i. Závislosť množstva propylénu od zloženia zmesi polymérov a očkovaného polyméru je na obr. 8.

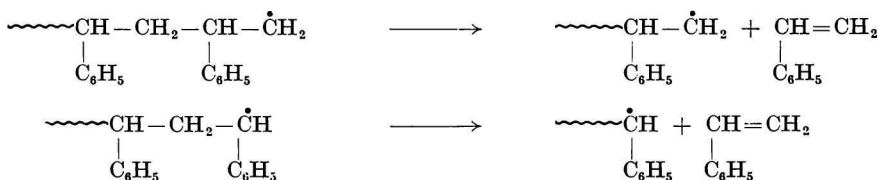
Diskusia

Na určenie optimálnej teploty pyrolýzy sme zisťovali závislosť množstva charakteristických produktov od teploty pyrolýzy (obr. 4 a 5). Na optimálnu teplotu pyrolýzy sa kládli tieto dve požiadavky:

1. aby množstvo charakteristického produktu sa dalo presne registrovať,
2. aby gradient množstva produktu od teploty bol minimálny.

S ohľadom na uvedené požiadavky zvolila sa optimálna teplota 550 °C pri analýze vzoriek podľa výťažku styreénu a teplota 600 °C pri analýze podľa výťažku propylénu.

Ako vidieť z obr. 4, výťažok styreénu pri deštrukcii polystyrénu pri teplote nad 480 °C dosahuje približne 80 % váh. vzorky. Táto skutočnosť poukazuje na to, že za uvedených podmienok prebiehajú najmä reakcie depolymerizácie:



Zloženie zmesi polystyrénu s polypropylénom možno podľa obr. 6 stanoviť s presnosťou $\pm 3\%$. Pre zloženie do 50 % polystyrénu je presnosť stanovenia väčšia, a to $\pm 1,5\%$.

Zloženie podľa kalibračnej krivky znázornenej na obr. 7 je možné stanoviť s presnosťou $\pm 5\%$. S takou istou presnosťou možno stanoviť zloženie podľa kalibračnej krivky, vyjadrujúcej závislosť množstva propylénu od zloženia (obr. 8). Treba poznamenať, že aj v tomto prípade (obr. 8) je presnosť stanovenia pre zmesi obsahujúce do 50 % polypropylénu väčšia; dosahuje hodnotu približne $\pm 2\%$. Z uvedeného vyplýva, že zloženie určíme presnejšie podľa kalibračnej krivky toho monoméru, ktorého zodpovedajúci polymér je v menšom váhovom zlomku.

Z kalibračných kriviek na obr. 6 a 8 vyplývajú tieto dva pomerne dôležité výsledky: Pretože kalibračná krivka pre zmes polymérov a pre očkovaný polypropylén je tá istá, zloženie očkovaného polypropylénu môžeme stanovovať podľa kalibračnej krivky pre zmes. Okrem toho môžeme vysloviť predpoklad, že počet miest na polypropylénovom reťazci, v ktorých prebehlo naočkovanie, je taký nízky, že nemá badateľný vplyv na množstvo styrénu produkovaného pyrolýzou.

Z obr. 6 a 8 ďalej vyplýva, že množstvá styrénu a propylénu sú rovnaké pre zmes ataktického polypropylénu so styrénom aj pre očkovaný izotaktický polypropylén so styrénom. To je dosť pochopiteľné, pretože údaje v literatúre [12, 13] uvádzajú, že deštrukcia polypropylénu prebieha na náhodnom mieste, t. j. náhodným intermolekulovým alebo intramolekulovým prenosom.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ПРИВИТОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И СМЕСИ ПОЛИПРОПИЛЕН—ПОЛИСТИРОЛ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

О. Кисель, В. Дюрдевич

Лаборатория полимеров Словацкой академии наук,
Братислава

Определялся количественный состав смеси полипропилена с полистиролом а также состав привитого полипропилена по продуктам термической деструкции полимерных образцов. Продукты деструкции определялись методом газовой хроматографии. Точность анализа превышает $\pm 5\%$.

Так как количество продуктов термической деструкции для смеси полимеров и для привитого полипропилена одинаковы, предполагается что количество мест на пропиленовой цепи в которых произошло привитие стирола столь мало, что не оказывает заметного влияния на процесс деструкции.

Предполагается также, что приблизительно одинаковые количества стирола и пропилена для смеси атактического полипропилена с полистиролом и для привитого изотактического полипропилена обусловлены термической деструкцией по „закону случая”

Preložil O. Kyseľ

GASCHROMATOGRAPHISCHE BESTIMMUNG DER ZUSAMMENSETZUNG
EINES GEIMPFTEN POLYPROPYLENS UND EINES GEMISCHES
VON POLYPROPYLEN – POLYSTYROL



O. Kyseľ, V. Ďurďovič

Laboratorium für Polymere der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava

Die Autoren haben die qualitative Zusammensetzung eines Gemisches aus Polypropylen und Polystyrol, und ebenso die Zusammensetzung eines geimpften Polypropylens gemäß den Produkten der thermischen Destruktion von polymeren Proben bestimmt. Die Produkte der Destruktion wurden durch Gaschromatographie analysiert. Die Genauigkeit der Analyse ist größer als $\pm 5\%$.

Da die Mengen der Produkte der thermischen Destruktion sowohl für das Polymerengemisch als auch für das geimpfte Polypropylen die gleichen sind, wird angenommen, daß die Anzahl jener Stellen an der Polypropylenkette, in denen die Impfung verlief, so gering ist, daß sie keinen merkbaren Einfluß auf den Destruktionsprozeß ausübt.

Ebenso wird angenommen, daß die annähernd gleichen Mengen Styrol und Propylen für das Gemisch des ataktischen Polypropylens mit Polystyrol und für das geimpfte isotaktische Polypropylen durch den „zufälligen“ Destruktionsmechanismus des Propylens verursacht werden.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Dawidson W. H. T., Slaney S., Wraag A. L., *Chem. Ind. (London)* **1954**, 1356.
2. Mlejnek O., *Chem. průmysl* **11**, 604 (1961).
3. Joshio Shibusaki, Hirotaro Kambe, *Chem. High Polymers* **21**, 71 (1964).
4. Haslam I., Hamilton J. B., Jeffs A. R., *Analyst* **83**, 66 (1958).
5. Strassburger I., Brauer G. M., Tryon M., Forziati A. F., *Anal. Chem.* **32**, 454 (1960).
6. Madorsky S. L., *J. Polymer Sci.* **9**, 133 (1952).
7. Madorsky S. L., Straus S., *J. Research Natl. Bur. Standards* **55**, 223 (1955).
8. Barlow A., Lehrle R. S., Robb I. C., *Techniques of Polymer Sci.* **1963**, 267.
9. Voigt I., *Kunststoffe* **51**, 18 (1961).
10. Lehman F. A., Brauer G. M., Holland P. D., *Anal. Chem.* **33**, 673 (1961).
11. Drienovský P., Kyseľ O., *Chem. zvesti* **17**, 912 (1963).
12. Wall L. A., *High Temperature Resistance and Thermal Degradation of Polymers*, 145. S. C. I. Monograph No 13. Macmillan Co., New York 1961.
13. Jellinek H. H. G., *J. Polymer Sci.* **44**, 313 (1960).

Do redakcie došlo 16. 9. 1964
V revidovanej podobe 11. 2. 1965

Adresa autorov:

Inž. Ondrej Kyseľ, inž. Vladimír Ďurďovič, Laboratorium polymérov SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.