MAREK SUDOŁ, KRYSTYNA CZAJA, MARZENA BIAŁEK Uniwersytet Opolski, Instytut Chemii ul. Oleska 48, 45-052 Opole

Spektrofotometryczna metoda oznaczania składu kopolimerów etylen/1-heksen

FT-IR SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF THE COMPOSI-TION OF ETHYLENE—1-HEXENE COPOLYMERS

Summary — The well-known FT-IR method used for the determination of composition of ethylene— α -olefin copolymers was modified to determine the composition of ultrahigh-M (~10⁶) ethylene—1-hexene copolymers (Table 1). A relation (eqn. 8) derived to calculate the 1-hexene content in the copolymers uses the absorbance ratio evaluated after the analytical bands have been separated. The 722 cm⁻¹ absorption bands should not be used in the present method of determination (Table 1).

Key words: ethylene—1-hexene copolymer, analysis of copolymer composition, FT-IR method.

Kopolimeryzacja etylenu z wyższymi α-olefinami odgrywa szczególną rolę jako metoda modyfikacji właściwości polietylenu. Ocenia się, że jedynie ok. 35% handlowego polietylenu jest rzeczywistym homopolimerem [1], natomiast większą część tego rodzaju produktów handlowych stanowią kopolimery etylenu z innymi alkenami, przede wszystkim z 1-butenem, 1-heksenem i 1-oktenem [2, 3]. Właściwości kopolimerów zależą głównie od ich składu, czyli od rodzaju i molowego udziału komonomeru w produkcie. Większość przemysłowych kopolimerów etylenu zawiera małą ilość komonomerów — w granicach od 2 do 5% [4]. Skład kopolimerów etylenu z wyższymi α-olefinami określa się zwykle metodą analizy spektralnej w zakresie podczerwieni [5, 6] lub na podstawie danych dotyczących ich mikrostruktury uzyskanych z widm ¹³C-NMR [7].

W naszym zespole zajmujemy się m.in. badaniami kopolimeryzacji etylenu z wyższymi α-olefinami, przede wszystkim z 1-heksenem. Uzyskane w tym procesie polimery charakteryzują się, podobnie jak i produkt homopolimeryzacji etylenu, bardzo dużym ciężarem cząsteczkowym (rzędu kilku milionów). Podejmowane przez nas próby zarejestrowania widm ¹³C-NMR kopolimerów etylen/1-heksen zakończyły się niepowodzeniem z powodu trudności z rozpuszczeniem tych produktów. Nie dały również pozytywnego efektu odpowiednie analizy wykonane w fazie stałej nierozpuszczalnego polimeru, tym razem z powodu małej rozdzielczości widm ¹³C-NMR.

Z tych przyczyn do określenia składu interesujących nas kopolimerów postanowiliśmy wykorzystać metodę

fourierowskiej spektrometrii w podczerwieni (FT-IR), która pozwala na przeprowadzenie oznaczań bezpośrednio na materiale badanym, bez konieczności jego rozpuszczenia. Został opracowany sposób oznaczania składu kopolimeru etylen/1-heksen metodą IR na podstawie krzywych kalibracji dotyczących zależności stosunku absorbancji pasm A^{1380}/A^{1368} i A^{1380}/A^{722} od składu próbki [5, 6]. Bezpośrednie wykorzystanie przytoczonych w cytowanych pracach krzywych kalibracji nie jest możliwe, bowiem nie sprecyzowano tam sposobu przeprowadzenia analizy widm, w tym przede wszystkim nie przedstawiono zasady wyznaczania linii podstawowej niezbędnej do odczytu wartości absorbancji poszczególnych pasm analitycznych. Dlatego zajęliśmy się weryfikacją, a w końcu i modyfikacją metody literaturowej. Wobec braku scharakteryzowanych ilościowo kopolimerów o pożądanym składzie wyznaczyliśmy własne krzywe wzorcowe na podstawie analizy różniących się składem mieszanin homopolimerów etylenu i 1-heksenu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Badania spektrofotometryczne zrealizowano przy użyciu interferencyjnego spektrometru podczerwieni firmy Philips Analytical, model PU 9800 FTIR. Preparację próbek do analiz widmowych wykonano techniką tabletek KBr z materiałem badanym w postaci proszku. Opisu interpretacyjnego widm dokonano zgodnie z danymi literaturowymi [8, 9].



Rys. 1. Widma FT-IR homopolimerów etylenu (1) i 1-heksenu (2) oraz przykładowej próbki kopolimeru etylen/heksen (3) wraz z powiększeniem zakresów pasm analitycznych

Fig. 1. FT-IR spectra of: 1 — polyethylene, 2 — polyhexene, and 3 — ethylene—1-hexene copolymer with analytical band ranges enlarged

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Rysunek 1 przedstawia porównawczo widma FT-IR przykładowej próbki kopolimeru etylen/1-heksen oraz homolimerów etylenu i heksenu, a rys. 2 i 3 dotyczą szczególnego uwzględnienia proponowanych w literaturze w odniesieniu do tych widm zakresów analitycznych. Jak widać, we wszystkich tych widmach występuje pasmo analityczne z maksimum przy liczbie falowej ok. 1370 cm⁻¹ odpowiadające deformacyjnym, symetrycznym drganiom nożycowym grupy metylenowej (δ_s CH₂). Wartość absorbancji tego pasma zależy więc od



Rys. 2. Zakres widma IR charakterystyczny dla deformacyjnych drgań zginających, symetrycznych, płaszczyznowych grup $-CH_3 i - CH_2$ - (tzw. drgań nożycowych δ_s); oznaczenia krzywych jak na rys. 1

Fig. 2. FT-IR spectrum region characteristic for symmetrical in-plane bending deformations of CH_3 and CH_2 groups (scissoring δ_s vibrations) for: 1 — polyethylene, 2 — polyhexene, and 3 — ethylene—1-hexene copolymer



Rys. 3. Zakres widma IR charakterystyczny dla deformacyjnych drgań zginających, asymetrycznych, płaszczyznowych skumulowanych grup metylenowych $(CH_2)_n$ [tzw. drgań wahadłowych lub kołyszących w fazie; ang. in phase rocking $(CH_2)_n$]; oznaczenia krzywych jak na rys. 1

Fig. 3. FT-IR spectrum region characteristic for antisymmetrical in-plane bending deformations of cumulated methylene groups $(CH_2)_n$ (in-phase rocking vibrations) for: 1 — polyethylene, 2 — polyhexene, and 3 — ethylene—1-hexene co-polymer

zawartości grup -CH₂- w polimerze. Z kolei pasmo absorpcji z maksimum przy liczbie falowej ok. 1380 cm⁻¹ jest skutkiem deformacyjnych, symetrycznych drgań nożycowych (zwanych też drganiami "parasolowymi") grup metylowych (δ_s CH₃), zatem absorbancja tego pasma jest przede wszystkim wynikiem obecności w polimerze grup -CH₃ pochodzących z łańcuchów bocznych. Tak więc w przypadku kopolimerów o małej zawartości heksenu pasmo odpowiadające drganiom δ_s CH₃ jest słabo wykształcone, jednak, jak uwidacznia to rys. 4, ze wzrostem udziału tego komonomeru w analizowanej próbce coraz bardziej zarysowuje się jego kształt i położenie. Udział drgań końcowych grup $-CH_3$ łańcucha głównego w absorbancji omawianego pasma można, praktycznie biorąc, pominąć wobec bardzo dużej wartości ciężaru cząsteczkowego analizowanych produktów. Dodatkowe potwierdzenie stanowi brak tego pasma w widmie PE otrzymanego w takich samych warunkach i zawierającego zaniedbywalnie małą liczbę rozgałęzień.



Rys. 4. Zakres widma IR charakterystyczny dla deformacyjnych drgań zginających, symetrycznych, płaszczyznowych grup $-CH_3$ i $-CH_2$ - (tzw. drgań nożycowych δ_s), zarejestrowany w odniesieniu do serii wzorcowych mieszanin homopolimerów etylenu i heksenu w warunkach identycznej grubości warstwy próbki; numery krzywych odpowiadają zawartości (% obj.) poliheksenu w mieszaninie

Fig. 4. FT-IR spectrum region characteristic for symmetrical in-plane bending deformations of CH₃ and CH₂ groups (scissoring δ_s vibrations) for polyethylene—polyhexene standard blends recorded at identical sample layer thicknesses; curve number is the volume % of polyhexene in blend

Z kolei pasma absorpcji występujące w zakresie liczb falowych 735—715 cm⁻¹ są związane z deformacyjnymi drganiami zginającymi, asymetrycznymi, płaszczyznowymi (tzw. wahadłowymi), odbywającymi się w zgodnej fazie w przypadku skumulowanych grup metylenowych (CH₂)_n. Ponieważ drgania łańcucha grup metylenowych występujących w fazie krystalicznej oraz amorficznej polimeru dają odrębne pasma absorpcji z maksimami odpowiadającymi różnym liczbom falowym, to w omawianym zakresie widmowym obserwuje się często kilka takich pasm.

Na podstawie precyzyjnej analizy położenia pasm analitycznych przyjętych z danych literaturowych [5] i obecnych w zarejestrowanych przez nas widmach mieszanin homopolimerów oraz widmach kopolimeru wyznaczyliśmy dokładne wartości liczb falowych odpowiadające występowaniu maksimów pasm analitycznych, mianowicie: w przypadku δ_s CH₃ — 1379,228 cm⁻¹, oraz w przypadku δ_s CH₂ — 1368,675 cm⁻¹. Ponadto przyjęliśmy następujące sposoby określania linii podstawowej:

— w odniesieniu do pasm 1379 cm⁻¹ i 1369 cm⁻¹ —

prosta styczna do minimów absorpcji w pozycjach 1330 cm⁻¹ (i <) oraz 1390 cm⁻¹ (i >);

— w odniesieniu do pasma 722 cm⁻¹ — prosta styczna do minimów absorpcji w pozycjach 670 cm⁻¹ (i <) oraz 760 cm⁻¹ (i >).

Analiza widm mieszaniny polietylen + poliheksen umożliwiła wyznaczenie zależności stosunków absorpcji przyjętych pasm analitycznych od udziału heksenu w badanych próbkach, co zostało zilustrowane na rys. 5 i 6; opis matematyczny otrzymanych funkcji wyrażają równania (1) i (2), odpowiednio w odniesieniu do rys. 5 i 6:



Rys. 5. Linia wzorcowa do oznaczania składu kopolimerów etylen/1-heksen na podstawie stosunku absorbancji pasm $A_{CH_2}^{1379} / A_{CH_2}^{1369}$

Fig. 5. Calibration curve for the $A_{CH_3}^{1379}$ / $A_{CH_2}^{1369}$ ratio based determination of ethylene—1-hexene copolymer composition



Rys. 6. Linia wzorcowa do oznaczania składu kopolimerów etylen/1-heksen na podstawie stosunku absorbancji pasm $A_{CH_3}^{1379} / A_{CH_3}^{722}$

Fig. 6. Calibration curve for the $A_{CH_3}^{1379}$ / $A_{CH_2}^{722}$ ratio based determination of ethylene—1-hexene copolymer composition

$$A_{CH_3}^{1379} / A_{CH_2}^{722} = 0.03925 \cdot [Hex] + 0.01768$$
 (2)
($r = 0.9998$)

gdzie: [Hex] - stężenie heksenu w próbce w % mol.

Należy zwrócić uwagę na fakt, iż obydwie zależności wzorcowe, podobnie jak przytoczone w literaturze [5], nie przechodzą przez początek układu współrzędnych. Jest to spowodowane sposobem wyznaczania tła, a przede wszystkim udziałem grup metylenowych -CH₂w absorpcji pasma analitycznego grup metylowych -CH₃ (1379 cm⁻¹) i odwrotnie – udziałem grup metylowych w absorpcji grup metylenowych (1369 cm⁻¹). Z rysunku 2 widać, iż analityczne pasma δ_s CH₃ oraz δ_s CH₂ w dużej mierze nakładają się na siebie, co przyczynia się do popełniania błędu podczas wyznaczania wartości ich absorbancji w założonych pozycjach liczb falowych. Dlatego przeprowadziliśmy separację tych pasm w celu uwolnienia się od wzajemnych wpływów na mierzone wartości absorbancji grup -CH₃ i -CH₂-, następnie wyznaczyliśmy skorygowane wartości absorbancji rozdzielonych pasm analitycznych i dopiero na ich podstawie uzyskaliśmy skorygowaną krzywą wzorcową.



Rys. 7. Sposób przeprowadzenia separacji graficznej pasm absorpcji grup -CH₃ (1379) i -CH₂- (1369) Fig. 7. Graphical separation of the CH₃ (1379) and the CH₂ (1369) analytical absorption bands

Separację widmową przeprowadziliśmy metodą graficzną, co ilustruje rys. 7. Separacja obydwu nakładających się pasm umożliwiła określenie udziału absorpcji każdej z grup (- CH_3 lub - CH_2 -) w paśmie analitycznym drugiej grupy. Uwzględniając te udziały, wyznaczyliśmy skorygowane (pomniejszone o udział absorpcji drugiej z analizowanych grup) absorbancje pasm analitycznych wg równań (3) i (4):

$$(A_{\rm CH_3}^{1379})^{s} = (A_{\Sigma}^{1379} - A_{T}^{1379}) - 0,105(A_{\Sigma}^{1369} - A_{T}^{1369})$$
(3)

$$(A_{CH_2}^{1369})^s = (A_{\Sigma}^{1369} - A_{T}^{1369}) - 0,070(A_{\Sigma}^{1379} - A_{T}^{1379})$$
(4)

gdzie: $(A_{CH_3}^{1379})^s i (A_{CH_2}^{1369})^s$ — absorbancje pasm analitycznych po separacji, A_{Σ}^{1379} — absorbancja sumaryczna grup -CH₃ i tła w pozycji 1379 cm⁻¹ (z udziałem absorpcji CH₂ w paśmie CH₃), A_{Σ}^{1369} — absorbancja sumaryczna grup -CH₂- i tła w pozycji 1369 cm⁻¹ (z udziałem absorpcji CH₃ w paśmie CH₂), $A_{T}^{1379} i A_{T}^{1369}$ — absorbancja tła w pozycji, odpowiednio, 1379 i 1369 cm⁻¹.

Uwzględniając obliczone zgodnie z przytoczonymi wyżej równaniami absorbancje pasm po separacji, wyznaczyliśmy skorygowaną linię wzorcową (rys. 8), której matematyczny opis ma postać:

$$A_{CH_3}^{1379} / A_{CH_2}^{1369} = 0,1815 \cdot [Hex] + 0,0239$$
 (5)
(r = 0,9974)

gdzie: $(A^{1379}/A^{1369})^s$ — stosunek absorbancji pasm analitycznych po przeprowadzeniu ich separacji.

Należy przede wszystkim zwrócić uwagę na to, że uzyskana w ten sposób linia wzorcowa przecina oś rzędnych niemal w początku układu współrzędnych, co w porównaniu z poprzednio wyznaczoną zależnością (rys. 5) wydaje się wskazywać na większą dokładność proponowanej procedury, uwzględniającej separację pasm analitycznych.



Rys. 8. Linia wzorcowa do oznaczania składu kopolimerów etylen/1-heksen na podstawie stosunku absorbancji pasm $(A_{CH_3}^{1379} / A_{CH_2}^{1369})^s z$ uwzględnieniem ich separacji Fig. 8. Calibration curve for the IR determination of compo-

sition of ethylene—1-hexene copolymer based the $(A_{CH_3}^{1379} / A_{CH_2}^{1369})^s$ absorbance ratio and separation of the analytical bands

Odpowiednio przekształcone równania wszystkich trzech zależności wzorcowych [równania (6)—(8)] wykorzystaliśmy następnie do określenia składu otrzyma-

T a b e l a 1. Wyniki oznaczań składu kopolimerów etylen/1-heksen uzyskane metodą FT-IR z wykorzystaniem stosunków absorbancji różnych pasm analitycznych

T a b l e 1. Results of the determinations of compositions of ethylene—1-hexene copolymers by the FT-IR method using different analytical bands

Katalizator	[M ₁] ³ , mol/dm ³	$[M_2]^{(1)} \cdot 10^2$, mol/dm ³ –	Udział heksenu w kopolimerze (% mol.) wyznaczony na podstawie:		
			(A^{1379}/A^{1369}) [równ. (6)]	(A ¹³⁷⁹ /A ⁷²²) [równ. (7)]	A ¹³⁷⁹ /A ¹³⁶⁹) ^s [równ. (8)]
MgCl ₂ (THF) ₂ /VOCl ₃ /Et ₂ AlCl	0,488	0,57	0,317	-0,068	0,317
		5,67	0,434	-0,008	0,432
		8,48	0,504	0,011	0,501
		11,26	0,620	0,079	0,616
MgCl ₂ (THF) ₂ /VCl ₄ /Et ₂ AlCl	0,488	1,14	0,375	-0,053	0,373
		2,85	0,451	0,010	0,448
		11,26	0,724	0,076	0,719
MgCl ₂ (THF) ₂ /TiCl ₄ /Et ₂ AlCl	0,387	0,57	0,314	-0,087	0,313
		11,26	0,598	0,071	0,595
		22,21	0,795	0,161	0,790

^{*)} [M₁] — stężenie etylenu w środowisku polimeryzacji, [M₂] — stężenie heksenu w środowisku polimeryzacji.

nych kopolimerów etylen/1-heksen na podstawie ich widm FT-IR.

$$[\text{Hex}] = \left[\left(A_{\text{CH}_3}^{1379} / A_{\text{CH}_2}^{1369} \right) - 0,1341 \right] / 0,1697$$
(6)

$$[\text{Hex}] = \left[\left(A_{\text{CH}_2}^{1379} / A_{\text{CH}_2}^{722} \right) - 0.01768 \right] / 0.03925 \tag{7}$$

$$[\text{Hex}] = \left[\left(A_{\text{CH}_3}^{1379} / A_{\text{CH}_2}^{1369} \right)^s - 0.0239 \right] / 0.1815$$
(8)

Dane przytoczone w tabeli 1 wskazują na znaczną zgodność wyników otrzymanych na podstawie stosunku absorbancji $A_{CH_3}^{1379}$ / $A_{CH_2}^{1369}$, niezależnie od dokonanej lub nie separacji pasm analitycznych. Wynik ten może zaskakiwać wobec przytoczonej wyżej uwagi dotyczącej przebiegu linii wzorcowej wykonanej bez separacji pasm. Wydaje się jednak, że stwierdzona zgodność może występować jedynie w zakresie niewielkich udziałów heksenu w próbkach, co miało miejsce w analizowanych przez nas składach najczęściej spotykanych produktów handlowych (do 5% komonomeru). Należy przypuszczać, że ze wzrostem stężenia komonomeru rozbieżności między wartościami oznaczonymi obydwoma stosowanymi sposobami będą się coraz bardziej pogłębiać i w tych przypadkach separacja widmowa okaże się niezbędna dla dokonania precyzyjnej analizy składu kopolimerów.

Jak to również wynika z danych tabeli 1, skład kopolimerów oznaczony na podstawie stosunku absorbancji pasm $A_{CH_2}^{1379} / A_{CH_2}^{722}$ nie tylko znacznie odbiega od pozostałych analizowanych wartości, ale wręcz daje czasem niewiarygodne wyniki (ujemne wartości udziału komonomeru). Brak poprawności tych oznaczeń może być spowodowany problemami właściwego określenia absorbancji pasma analitycznego 722 cm⁻¹ wobec nakładania się na siebie kilku pasm w tym zakresie (rys. 3), takich jak pasmo pCH₂ łańcucha głównego charakterystyczne dla fazy krystalicznej polimeru i mające maksimum absorpcji przy 730 cm⁻¹ oraz pasma z maksimami 719 i 722 cm⁻¹ charakterystyczne dla fazy amorficznej PE. Ponadto w pozycji 726 cm⁻¹ leży maksimum absorpcji pasma grup -CH₂- występujących w bocznych grupach butylowych fazy amorficznej. W takiej sytuacji separacja pasma analitycznego 722 cm⁻¹ od wpływu pasm sąsiednich jest, praktycznie biorąc, niemożliwa. Przede wszystkim jednak należy podkreślić, iż w przypadku stosunku absorbancji pasm 1379 cm⁻¹ i 722 cm⁻¹ zestawia się ze sobą dwa pasma odpowiadające różnym typom drgań (pasmo drgań symetrycznych, nożycowych — 1379 cm⁻¹ z pasmem drgań asymetrycznych, wahadłowych — 722 cm⁻¹); na dodatek pasmo 722 cm⁻¹ należy do fazy amorficznej polimeru, zatem jego absorbancja (a tym samym wartość stosunku $A_{CH_1}^{1379} / A_{CH_1}^{722}$) zależy od stopnia krystaliczności polimeru. Z powyższego wynika, że pasm z zakresu ok. 722 cm⁻¹ nie powinno się analizować w proponowanej metodzie ilościowej.

Matematyczna ocena błędu metody wskazała, że jego wartość bezwzględna podczas oznaczania składu kopolimerów etylen/1-heksen metodą spektrofotometryczną FT-IR w badanym małym zakresie stężeń 1-heksenu wynosi \pm 0,04% mol. bez stosowania separacji widmowej pasm analitycznych i zmniejsza się do \pm 0,03% mol. w przypadku zastosowania tej separacji.

LITERATURA

- Praca zbiorowa: "Polypropylene and other Polyolefins" (red. van der Ven S.), Elsevier Science Publishers B. V. 1990.
- 2. Uhniat M., Rubaj M.: Polimery 1990, 35, 185.
- 3. Seppälä J.: Polimery 1984, 29, 457.
- Kaminsky W.: w pracy zbiorowej "Handbook of Polymer Synthesis", part A (red. Kricheldorf H. R.), Marcel Dekker INC, Nowy Jork/Bazylea/Hong Kong 1992, str. 1—76.
- 5. Nowlin T. E., Kissin Y. A., Wagner K. P.: J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1998, 26, 755.

- Ko Y. S., Han T. K., Sadatoshi H., Woo S. I.: J. Polym. Sci. Chem. 1998, 36, 291.
- 7. Hsieh E., Randall J. C.: Macromolecules 1982, 15, 1402.
- Aggarwal S. L., Sweeting O. J.: Chem. Rev. 1997, 57, 665.
- Colthup N. B., Daly L. H., Wiberley S. E.: "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy" Academic Press INC (Londyn) LTD 1964, str. 191, 198.

Otrzymano 7 IX 1999 r.

KALENDARZ IMPREZ

4—6 lipca 2000 r. Genewa, Szwajcaria. IX Doroczna konferencja i wystawa "MASTERBATCH 2000" — Wzorce mieszanin w przetwórstwie tworzyw sztucznych. Potrzeby regionalne na rynku światowym.

Organizator: Applied Market Information, Bristol, Anglia

Informacje: Helga Spitaler, Conference Organizer. Applied Information Ltd., AMI House 45-47 Stokes Croft, Bristol BS1 3QP. Tel.: +44 (0) 117 424 9442, fax: +44 (0) 117 989 2128; e-mail: hs@amiplastics.com

6—8 lipca 2000 r. Radom, Polska. Polish-Ukrainian Conference "Polymers of Special Applications". Organizatorzy: Department of Polymer Chemistry of Radom Technical University, Radom, Poland and Department of High Molecular Compounds of Kier Taras Schevchenko University, Ukraine.

Informacje: Radom Technical University, Polymer Chemistry Department, Dr. Jerzy Borycki, Chrobrego 27, 26-600 Radom, Poland. Tel.: +48-48-361 75 61; 361 75 70, fax: +48-48-361 75 68; e-mail: boryc-ki@kiux.man.radom.pl; internet: http://www.man.radom.pl/~konfer

17—21 lipca 2000 r. Kraków, Polska. 15. Spotkanie Grupy Sieci Polimerowe "POLIMER NETWORKS 2000: Formation — Structure — Properties" — Konferencja satelitarna Kongresu IUPAC Macro 2000.

Informacje: Prof. Henryk Galina, Politechnika Rzeszowska, 35-959 Rzeszów, Al. Powstańców Warszawy 6, Polska. Tel./fax: (0-17) 862 80 57, tel.: (0-17) 865 12 66; e-mail: hgal@prz.rzeszow.pl; internet: http//www.prz.rzeszow.pl/Netw2000/netw2000.htm