

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1967

Том (A) IX

№ 12

УДК 678.01:53

РАДИАЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*В. Г. Березкин, Ю. А. Колбановский, Э. А. Кязимов*

Установление корреляции между строением полимера и спектром образующихся легких продуктов радиолиза представляет интерес для радиационной и аналитической химии полимеров. В работах [1, 2] на примере масс-спектрометрического изучения спектров продуктов радиолиза замещенных полиметиленов было показано, что в легких продуктах максимальный выход наблюдается для углеводорода, число углеродных атомов которого соответствует числу углеродных атомов заместителя в полиметилене.

Эта работа посвящена газо-хроматографическому изучению состава легких продуктов радиолиза полимеров, отличающихся заместителями в основной цепи или пространственной конфигурацией макромолекул.

**Методика исследования.** Навеску 50 мг полимера помещали в стеклянную ампулу (длина 30 мм, диаметр 6 мм), откачивали до  $10^{-3}$  мм, запаивали и облучали  $\gamma$ -лучами на источнике  $\text{Co}^{60}$  при мощности дозы  $1,7 \cdot 10^{16}$  эв/ $\text{г}\cdot\text{сек}$ . Интегральная доза облучения составляла для всех образцов  $6 \cdot 10^{21}$  эв/г. Анализ газообразных продуктов радиолиза проводили газохроматографическим методом, разбивая ампулы с облученным полимером в узле ввода пробы хроматографа (температура 50°). Газо-хроматографическое определение водорода проводили на колонке (длина 2 м), заполненной силикагелем АСК, используя в качестве детектора катарометр. Углеводороды  $\text{C}_1$ — $\text{C}_4$  разделяли на колонке (длина 1 м), заполненной выдержаным на воздухе силикагелем АСК, используя пламенно-ионизационный детектор. Навеску каждого исследуемого полимера облучали в 10 ампулах, в пяти из которых определяли содержание водорода, а в остальных — углеводородов. Воспроизводимость —  $\pm 2\%$ .

Полученные средние результаты приведены в таблице. Спектр легких газообразных продуктов радиолиза полимеров к боковым разветвлениям в основной цепи обладал высокой чувствительностью, что, в частности, позволяет уверенно отличать полиэтилены высокого и низкого давления. В газообразных продуктах радиолиза полиэтилена высокого давления (по сравнению с составом продуктов для полиэтилена низкого давления) резко увеличивается содержание этана (в 25 раз) и появляется бутан, выход которого составляет около 65% от выхода этана.

Интересно проследить зависимость изменения спектра газообразных продуктов радиолиза от строения полимера в ряду: полиэтилен, полипропилен, полизобутилен, отличающихся, в частности, концентрацией и расположением метильных групп. В качестве характеристики радиационно-химического выхода углеводородов целесообразно рассматривать их содер-

жение относительно выхода основного продукта (водорода) —  $\eta_i = c_i / c_{H_2}$  ( $c_i$  и  $c_{H_2}$  — концентрация углеводорода ( $i$ ) и водорода соответственно).

Как и следовало ожидать, неразветвленные полиэтилены характеризуются невысоким выходом метана ( $\eta_{CH_4} = 0,3 - 1,5 \cdot 10^{-2}$ ). Наличие боковой метильной группы в полипропилене приводит к резкому увеличению содержания метана ( $\eta_{CH_4} = 14 \cdot 10^{-2}$ ) в продуктах радиолиза. В полизобутилене с четвертичным углеродным атомом связаны две метильные группы; содержание метильных групп в полизобутилене выше, чем в полипропилене. Однако в продуктах радиолиза полизобутилена увеличения относительного выхода метана не наблюдается ( $\eta_{CH_4} = 13,5 \cdot 10^{-2}$ ). Возможно, что этот результат объясняется малой вероятностью одновременного отрыва двух метильных групп от одного углеродного атома. В соответствии с представлениями о преимущественном образовании легких углеводородов путем «отцепления» боковых заместителей, высокая концентрация этилена в продуктах радиолиза натрийбутадиенового каучука ( $\eta_{C_2H_4} = 25,4 \cdot 10^{-2}$ )

отвечает высокому содержанию в этом каучуке структуры  $CH_2—CH—CH=CH_2$ . При радиолизе полибутадиенов образуется только очень незначительное количество этана ( $\eta_{C_2H_6} = 0,2 \cdot 10^{-2}$ ). Относительный выход метана в продуктах радиолиза полизопренов (по сравнению с полибутадиенами) увеличивается в 6 раз.

Спектры легких продуктов радиолиза полимеров одинакового состава, но отличающиеся пространственной конфигурацией (*цис*- и *транс*-полизо-

Состав легких продуктов радиолиза полимерных материалов

Полимер	Продукты радиолиза, %								
	водород	метан	этан	этилен	пропан	пропилен	изобутан	<i>n</i> -бутан	бутилены
Полиэтилен низкого давления	99,3	0,37	0,32	—	0,05	—	—	—	—
Полиэтилен высокого давления	85,8	1,3	7,0	—	1,1	—	—	4,8	—
Полизобутилен	69,6	9,4	1,1	2,6	0,6	1,4	3,8	—	11,5
Полипропилен	85,5	12,0	0,64	0,87	0,96	—	—	—	—
Натрийбутадиеновый каучук ( <i>транс</i> -полибутадиена ~35%, структур-1,2 — ~65%)	75,1	0,43	—	19,0	5,5	—	—	—	—
<i>цис</i> -Полибутадиен (СКД)	97,7	0,44	0,08	1,2	0,60	—	—	—	—
<i>транс</i> -Полибутадиен	99,43	0,37	0,20	—	—	—	—	—	—
<i>цис</i> -Полизопрен (натуальный каучук)	97,3	2,5	0,14	—	0,06	—	—	—	—
<i>транс</i> -Полизопрен (гуттаперча)	97,93	2,0	0,07	—	—	—	—	—	—

иены, *цис*- и *транс*-полибутадиены) практически не отличаются друг от друга.

Среди изученных нами полимеров нет ни одной пары характеризующихся одинаковым спектром продуктов радиолиза (за исключением близких спектров для *цис*- и *транс*-изомеров). Поэтому радиационно-химический метод, как и пиролитический [3, 4], можно использовать для качественной идентификации полимеров. Отличительной особенностью радиационно-химического метода является высокая чувствительность к углеводородным заместителям в основной цепи.

## Выводы

1. Изучалась зависимость между газо-хроматографическим спектром легких продуктов радиолиза и строением облучаемых углеводородных полимеров. В легких продуктах радиолиза наибольшие выходы наблюдаются для компонентов, соответствующих заместителям в основной цепи полимера.

2. Предложено использовать радиационно-хроматографический метод для идентификации полимерных материалов.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
22 X 1966

## ЛИТЕРАТУРА

1. F. Harlen, W. Simpson, F. B. Waddington, I. D. Waldron, J. Phys. Chem., 61, 128, 1957.
2. A. H. Willbourn, J. Polymer Sci., 34, 569, 1959.
3. Q. M. Grauer, J. Polymer Sci., C8, 3, 1965.
4. В. Г. Березкин, О. Л. Горшунов, М. А. Гейдерих, Пласт. массы, 1965, № 11, 53.