

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

## СОЕДИНЕНИЯ

1980

№ 6

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541(64+24)

#### ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

Позняк Т. И., Лисицын Д. М., Новиков Д. Д., Берлин А. Л. А. л.,  
Дьячковский Ф. С., Прочухан Ю. А., Санголов Ю. А., Минскер К. С.

Приведены данные о методе определения молекулярных характеристик полиизобутилена на основе совмещения жидкостного хроматографа с анализатором двойных связей (АДС-4). Показаны возможности метода в сравнении с известными в определении ММ и ММР полиизобутилена.

Наряду с совершенствованием способов синтеза полиолефинов в последнее время определенные успехи достигнуты в разработке быстрых и точных методов анализа этих продуктов. Основными характеристиками полиолефинов, в частности полиизобутиленов, являются молекулярные параметры (ММ и ММР) и степень ненасыщенности.

Химическим методам определения содержания двойных связей, например иодометрии [1], свойственна недостаточно высокая чувствительность, которая значительно повышена при использовании вместо галогенов озона [2]. Длительные, трудоемкие и не всегда применимые процедуры по определению ММР полимеров фракционированием [3] постепенно вытесняются более прогрессивным способом — гель-хроматографией [4], а измерение среднечисленных значений молекулярных масс  $\bar{M}_n$  криоскопией и эбулиоскопией — методом измерения тепловых эффектов конденсации (ИТЭК) [5].

В работах [6, 7] на основе совмещения жидкостного хроматографа со специфическим детектором на ненасыщенные соединения (анализатор двойных связей (АДС)) предложен универсальный метод, позволяющий получить более глубокую информацию о ММР полимеров в связи со степенью их ненасыщенности. Кроме того, разработанный в работе [6] способ дает принципиально новую возможность калибровки гель-хроматографа.

В настоящей работе приводятся данные, иллюстрирующие эффективное применение способа для анализа полиизобутиленов (ПИБ).

**Методика эксперимента.** Значение  $\bar{M}_n$ , степень ненасыщенности и ММР ПИБ определяли на приборе АДС-4 и гель-хроматографе, совмещенном с АДС. Применение специфического детектора для анализа ММР ПИБ, содержащих одну концевую связь  $>\text{C}=\text{C}<$ , позволяет свести трудоемкий процесс построения калибровочного графика к простой задаче, так как значение  $\bar{M}_n$  в  $i$ -й точке кривой ММР определяется отношением весовой доли образца  $w_i$  к количеству озона, вступившего в реакцию и эквивалентное количеству связей  $>\text{C}=\text{C}<$ . Для этого шкалу прибора АДС калибровали в единицах концентрации озона. Калибровку проводили при помощи раствора стильбена в четыреххлористом углероде ( $c_{\text{ст}}=1,0 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup>), который вводили в реактор при различных концентрациях озона в озонокислородной смеси. Расход газа составляет  $0,74 \cdot 10^{-3}$  л/с. Определенной концентрации озона ( $c_0$ ), которую рассчитывали по площади пика при озонолизе стильбена, соответствует конкретное численное значение  $h_0$ , на шкале прибора. Полученная графическая зависимость (рис. 1) позволяет в дальнейшем определить  $c_0$ , в любой точке озонограммы по интенсивности пика поглощения озона.

Для определения весовой доли ПИБ  $w_i$  в искомой точке строится зависимость интенсивности пика образца полимера, фиксируемого рефрактометром, от количества его в пробе (рис. 2).

С этой целью растворы полимера в гептане (0,01–0,2 вес.%) вводили непосредственно в рефрактометр, минуя колонки гель-хроматографа.

**Построение универсального калибровочного графика.** Типичные кривые гель- и озонограмм представлены на рис. 3. Для построения универсального калибровочного графика, необходимого для анализа ПИБ с функциональностью, представленной наряду со связями  $>\text{C}=\text{C}<$  и другими группировками, выбирали ряд точек на

кривой ММР и при помощи калибровочных графиков (рис. 1 и 2) определяли соответствующие значения  $w_i$  и  $c_{0,i}$ , отношение которых дает значение  $\bar{M}_i$ . Численные значения этих параметров для образца ПИБ (рис. 3) представлены в табл. 1. Получ-

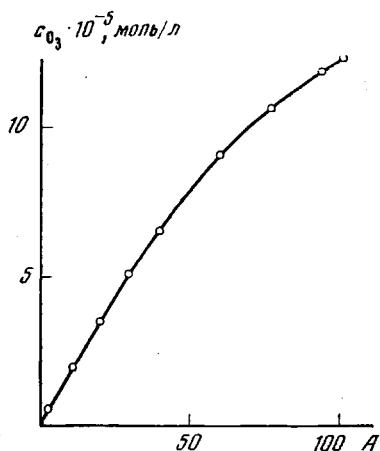


Рис. 1

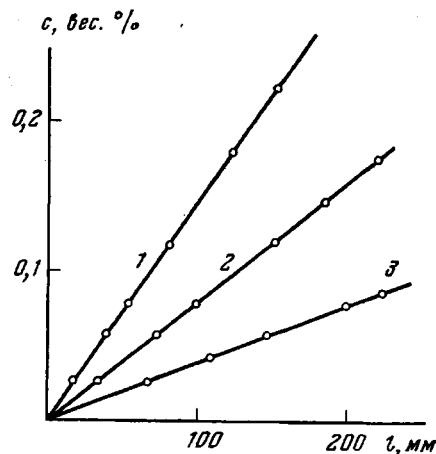


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость показаний шкалы прибора  $A$  от концентрации с озона  
Рис. 2. Зависимость интенсивности пика образца от его количества в пробе  
при различной чувствительности рефрактометра (1–3)

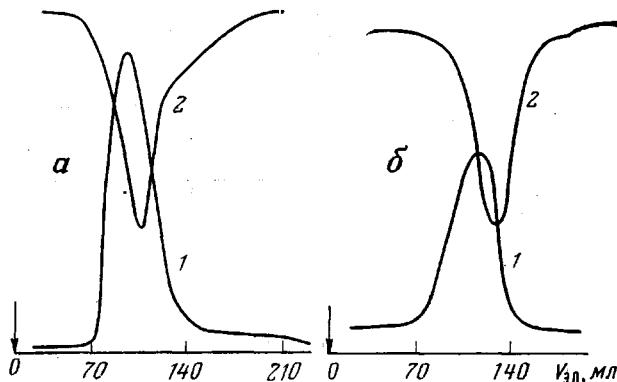


Рис. 3. Гель- (1) и озono-хроматограммы (2) образцов ПИБ при  $\bar{M}_n=1170$  (a) и 970 (b). Стрелкой показан ввод пробы

логарифмическая анаморфоза значений  $\bar{M}_i$  от элюентного объема  $V_{\text{эл}}$  представлена на рис. 4.

Для проверки точности метода кривая ММР образца ПИБ ( $M=970$ ) была обсчитана параллельно тремя независимыми методами: из калибровки, полученной на узких фракциях ПИБ; из калибровки по зависимости из рис. 4 и из расчета по описанному в настоящей работе методу.

Как видно из рис. 5, использование специфического детектора для расшифровки кривых ММР позволяет быстро и надежно определить значение  $\bar{M}_i$  в любой точке хроматограммы.

Условия анализа образцов: элюент  $n$ -гептан, скорость элюирования  $1.4 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ , колонки ( $d=0.8 \text{ см}$ ,  $l=120 \text{ см}$ ), сорбент – стирогель  $2 \cdot 10^2$ ,  $5 \cdot 10^2$ ,  $1 \cdot 10^3 \text{ } \text{\AA}$ ,  $20^\circ$ , температура ячейки озонолиза  $0^\circ$ .

Среднее значение  $\bar{M}_n$  определяли при помощи прибора АДС-4 и совместной обработки озонограмм и гель-хроматограмм. Для сравнения использовали методы иодометрии и измерения тепловых эффектов конденсации.

Расчеты по методу АДС проводили по формулам

$$\bar{M}_n = 1/D; D = \frac{c_{\text{ст}} V_{\text{пр}}^{\text{ст}} S_{\text{обр}} V_p}{S_{\text{ст}} V_{\text{пр}}^{\text{обр}} q_{\text{обр}}},$$

где  $D$  — степень иенасыщенности;  $c_{\text{ст}}$  — концентрация стильтбена;  $V_{\text{пр} \text{ст}}$ ,  $V_{\text{пр}}^{\text{обр}}$ ,  $V_p$  — объемы проб стильтбена, образца, растворителя соответственно;  $S_{\text{обр}}$  и  $S_{\text{ст}}$  — площади пиков образца и стильтбена;  $q$  — навеска пробы (в граммах). Полученные результаты приведены в табл. 2.

Статистические измерения величин  $\bar{M}_n$  различными методами показали удовлетворительную сходимость результатов. Однако ряд серьезных преимуществ, высокая

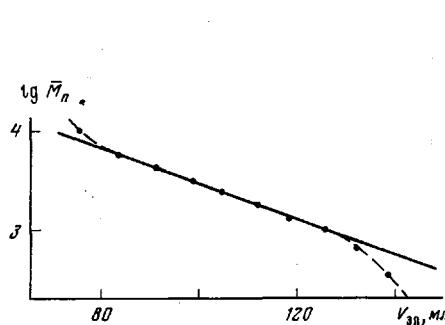


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость логарифмов значений  $\bar{M}_n$  от элюентного объема

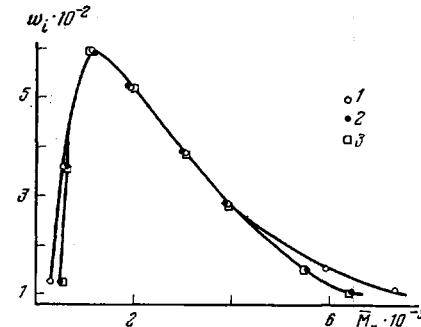


Рис. 5

Рис. 5. ММР образца ( $\bar{M}_n = 970$ ), полученные расчетным путем озона- и гель-хроматограммами (1); из калибровки по описанному методу (2) и из калибровки, полученной на фракциях (3)

чувствительность метода ( $10^{-8} \text{ г/мл}$  против  $10^{-4} \text{ г/мл}$  для ИТЭК), селективность и высокая скорость реакции озонолиза, возможность использования образцов ПИБ с достаточно высокими значениями  $\bar{M}_n$  (до  $10^6$ — $10^7$ ) позволяют говорить о совмещении

Таблица 1  
Параметры для построения универсального калибровочного графика

$t, \text{мин}$	$V_{\text{ЭЛ}}, \text{мл}$	Интенсивность пика вещества $h, \text{мм}$	$w_i, \text{вес. \%}$	$h_{O_3}, \text{мм}$	$c_{O_3} \cdot 10^5, \text{моль/л}$	$\bar{M}_i$	$\lg \bar{M}_i$
53	77	16,5	0,010	2,8	0,1	10 000	4,0000
58	84	95,0	0,058	11,5	0,8	7250	3,8603
63	91	139,0	0,087	27,0	2,2	3960	3,5960
68	98	157,0	0,100	46,0	3,2	3125	3,4942
73	105	143,5	0,090	59,0	3,6	2500	3,3973
77	112	126,0	0,080	113,5	6,7	1190	3,0755
83	119	89,0	0,056	82,5	5,2	1076	3,0294
88	126	53,0	0,032	49,0	3,3	969	2,9863
93	133	25,0	0,014	34,5	2,3	669	2,7816
98	140	15,0	0,009	26,5	2,2	409	2,6117

Таблица 2  
Сравнительный анализ образцов ПИБ

$\bar{M}_n$ по методу				Содержание связей вес. %		$>\text{C}=\text{C}<$
	эбуллиоскопии	ИТЭК	АДС	расчет из хроматограмм	иодометрия	
500	510	500	520	520	7,1	7,0
540	560	550	560	560	6,8	6,9
630	700	690	710	710	5,2	5,1
800	820	820	820	820	4,5	4,4
820	840	840	850	850	4,2	4,2
920	940	930	940	940	3,9	3,8
940	950	950	950	950	3,9	3,6
980	1000	1000	990	990	3,8	3,5
1150	1210	1200	1200	1200	3,0	2,9
1200	1250	1210	1200	1200	2,9	2,5
1450	1500	1480	1510	1510	2,5	2,3

ных с АДС хроматографических методах измерения молекулярных характеристик ПИБ как о более перспективных, скоростных и универсальных.

Использование разработанного метода для анализа образцов ПИБ. Метод использован для анализа образцов ПИБ, условия синтеза которых допускали значительные отклонения от заданного температурного режима и, как следствие, существенный разброс значений  $\bar{M}$ ; [8].

Указанные отклонения – следствие быстротечности реакции полимеризации изобутилена, проявляются, например, при точечном введении катализатора в цилиндрическую реакционную зону. Как видно из рис. 6, по длине и ширине реакционной

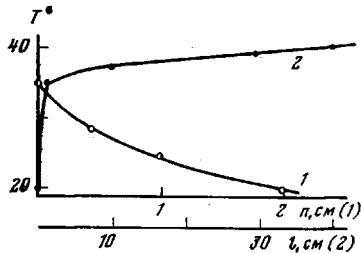


Рис. 6

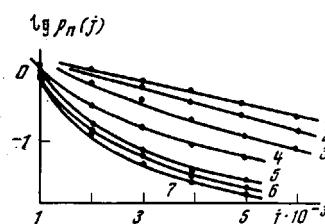


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость изменения температуры реакционной массы по радиусу реагатора (1) и длине (2)

Рис. 7. Зависимость функции MMP от концентрации ИБ в исходной смеси 2,5 (1); 5 (2); 7,5 (3); 10 (4); 15 (5); 17,5 (6) и 20 вес.% (7)

зоны имеем изменение температурного режима и вследствие этого – изменение MMP полимерного продукта.

На рис. 7 показана зависимость функции MMP в координатах  $\lg \rho_n(j)$  от  $j$  от концентрации изобутилена. Видно, что увеличение содержания изобутилена в исходной смеси от 2,5 до 20 вес.% оказывает существенное влияние на MMP ПИБ за счет накопления низкомолекулярной фракции. Очевидно, что изменение начальной концентрации мономера влияет на MMP через неоднородное температурное поле реакции. В обоих случаях применение разработанного метода позволяло получать необходимую информацию о молекулярных характеристиках ПИБ непосредственно в ходе эксперимента.

Башкирский государственный  
университет  
Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
7 II 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. P. Sharma, A. K. Awasthy, V. K. C. Shukla, *Microchim. acta*, 1972, 522.
2. Т. А. Ермолаева, И. В. Любомирова, Т. И. Позняк, Д. М. Лисицын, Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, 49.
3. А. И. Шатеншнейн, Ю. Г. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Инструкция по методам определения молекулярных весов, фракционированию и определению MMP, «Химия», 1963, стр. 169.
4. Фракционирование полимеров, под ред. М. Кантова, «Мир», 1971, стр. 111.
5. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энгелис, В сб. Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968.
6. Т. И. Позняк, Д. М. Лисицын, Д. Д. Новиков, Ф. С. Дьячковский, Высокомолек. соед., А19, 1168, 1977.
7. Т. И. Позняк, Д. М. Лисицын, Д. Д. Новиков, Ж. аналит. химии, 32, 1977, 2218.
8. А. А. Берлин, К. С. Минскер, Ю. А. Санголов, Д. Д. Новиков, Т. И. Позняк, Ю. А. Прочухан, А. П. Кириллов, А. Г. Свинухов, Высокомолек. соед., Б21, 468, 1979.

#### AN EXPRESS METHOD FOR DETERMINATION OF MOLECULAR CHARACTERISTICS OF POLYISOBUTYLENE

Poznyak T. I., Litsitsyn D. M., Novikov D. D., Berlin A. A.,  
D'yachkovskij F. S., Prochukhan Yu. A., Sangalov Yu. A.,  
Minsk K. S.

#### Summary

The data have been adduced about a method for determination of molecular characteristics of polyisobutylene. This method consists in the combination of liquid chromatograph with analyzator of double bonds (ADB-4). The possibilities of the method were demonstrated in comparison with the familiar ones for the determination of MM and MMD of polyisobutylene.