

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (А) XXIII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1981

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

#### КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ПОЛИИЗОПРЕНА

Гуревич А. Л., Добринский Я. Х., Павленко И. В., Шевкунов В. В.

Исследовано влияние концентрации вводимой пробы на результаты гель-хроматографического анализа образцов полизопрена, непосредственно отобранных из полимеризационного реактора, т. е. представляющих собой высококонцентрированные растворы с неизвестной заранее концентрацией. Выделен диапазон рабочих концентраций пробы при ГПХ-анализе полизопрена. Определена зависимость площади пика от концентрации вводимой пробы и показано, что с помощью этой зависимости можно наряду с молекулярно-массовым распределением полимера определить на протяжении одного анализа ряд дополнительных параметров, например концентрацию исходного высококонцентрированного образца полимера и содержание в нем гель-фракции.

Известно, что при хроматографическом анализе площадь пика при данном размере образца и неизменных параметрах системы пропорциональна концентрации введенной пробы. При анализе полимеров методом ГПХ это обстоятельство до сих пор не использовалось. Это вызвано тем, что при помощи ГПХ решается узкий класс специфических задач, а именно: задач определения ММР полимеров. При этом анализ двух- и более компонентных смесей не проводится, и следовательно, задача количественного определения содержания полимера в пробе не ставится.

В последнее время ГПХ полимеров все в большей степени заявляет о себе не только в качестве лабораторного метода исследования молекулярного состава полимера, но и в качестве средства оперативного контроля ММР полимера в ходе процесса полимеризации, когда концентрация полимера неизвестна.

Вместе с тем концентрация полимера в полимеризационном реакторе является одним из важнейших технологических и экономических показателей. Этот показатель может быть определен параллельно с ММР полимера на протяжении одного анализа с использованием зависимости площади хроматографического пика от концентрации введенной пробы.

Однако при ГПХ-анализе полимеров имеют место так называемые «концентрационные эффекты», выражющиеся в том, что с некоторой концентрации удерживаемый объем начинает зависеть от концентрации пробы. Это явление приводит к искажениям получаемых при ГПХ-анализе результатов и связано с тем, что размеры макромолекулы в растворе, определяющие величину удерживаемого объема, зависят от концентрации раствора. С увеличением концентрации размер макромолекулы уменьшается вследствие взаимного отталкивания сегментов соседних макромолекул.

Было показано [1], что эффективный гидродинамический объем макромолекулы  $V_{nc}$  в слабоконцентрированном растворе концентрации  $c$  описывается соотношением

$$V_{nc} = V_{n0}(1 - \gamma c[\eta] + \dots), \quad (1)$$

где  $\gamma$  — сложная функция молекулярной массы и качества растворителя,  $[\eta]$  — характеристическая вязкость. В  $\theta$ -растворителе  $\gamma=0$ , в хорошем растворителе  $\gamma$  принимает значения, равные 0,3—0,4.

Мерой эффективного гидродинамического объема макромолекулы в ГПХ-системе может служить произведение характеристической вязкости на молекулярную массу ( $[\eta]M$ ) [2]. На этом основании был сформулирован принцип универсальной

## калибровочной зависимости Бенуа

$$\lg ([\eta]M) = f(V_R), \quad (2)$$

где  $V_R$  — удерживаемый объем.

Если коэффициенты зависимости (2) известны, то для данной ГПХ-системы и системы растворитель — полимер можно рассчитать предельную концентрацию пробы  $c_{\max}$ , начиная с которой удерживаемый объем существенно зависит от концентраций пробы.

Естественно, что проведение ГПХ-анализа при концентрациях пробы, больших  $c_{\max}$ , нежелательно из-за снижения точности определения ММР полимера. Постановка задачи количественного определения зависимости площади хроматографического пика от концентрации пробы предъявляет еще более жесткие требования к четкому определению границ рабочего диапазона концентраций пробы. Это связано с тем, что по мере увеличения концентрации пробы возрастает ее динамическая вязкость  $\eta$  в соответствии с соотношением

$$\eta = \eta_0 \{1 + c[\eta]\} \quad (3)$$

Увеличение вязкости пробы сказывается на ее прохождении через ГПХ-систему, вызывая искажения хроматограммы за счет возникновения перепадов давления. Это приводит к значительному снижению точности при расчете площадей пиков.

Количественный учет действия перечисленных факторов весьма сложен, поэтому возникает необходимость исследования концентрационных эффектов при ГПХ-анализе каждого конкретного полимера и выделения рабочего диапазона концентраций пробы, в пределах которого влияния концентрации на результаты расчета ММР и площадей пиков не наблюдается.

При исследовании концентрационных эффектов использовали 1,4-циклоизопрен. Образцы для анализа отбирали непосредственно из полимеризационного реактора в герметичные капсулы, заполненные стопором для остановки полимеризации. Концентрация полимера в отобранных образцах лежит в пределах, определяемых технологическим регламентом проведения процесса полимеризации и составляющих 8–10% для первого реактора батареи и 12–15% — для второго.

**Подготовка пробы.** Количество растворителя, необходимое для получения пробы, определяли по массе образца полимеризата, рассчитываемой как разность масс капсулы до и после вытеснения пробы, с учетом известных пределов, в которых находится концентрация исходного образца. Образец растворяли при 15-минутном перемешивании магнитной мешалкой, после чего раствор полимера фильтровали под давлением 5 кГ/см<sup>2</sup> с интенсивным перемешиванием через пористую мембрану с размерами пор не более 1 мкм. Взвешивание высущенной мембранны до и после фильтрования пробы дает возможность определения массы гель-фракции, содержащейся в исходном образце полимеризата  $P_g$ .

**Методика ГПХ-анализа.** ГПХ-анализ полизопрена осуществляли на жидкостном хроматографе, снабженном аналитической системой из четырех колонок, заполненных пористым стеклом с размерами частиц 63 мк и размерами пор 200, 300, 1600 и 1800 Å соответственно. Элюентом служил 6%-ный раствор ТГФ в толуоле. Скорость прокачки элюента в рабочей магистрали прибора 1 мл/мин, температура терmostатов 40°.

Калибровку аналитической системы проводили по полистирольным стандартам с последующим пересчетом калибровочной зависимости на основании принципа универсальной калибровки Бенуа [2].

Продолжительность анализа полимера на данной аналитической системе составляет 50 мин, воспроизводимость результатов анализа 3%.

**Обработка хроматограмм.** Обработку результатов ГПХ-анализа осуществляли на ЭВМ. Помимо обычной процедуры расчета дифференциального и интегрального ММР определялась также площадь пика  $S_n$

$$S_n = \int_{V_n}^{V_k} F(V_R) dV_R, \quad (4)$$

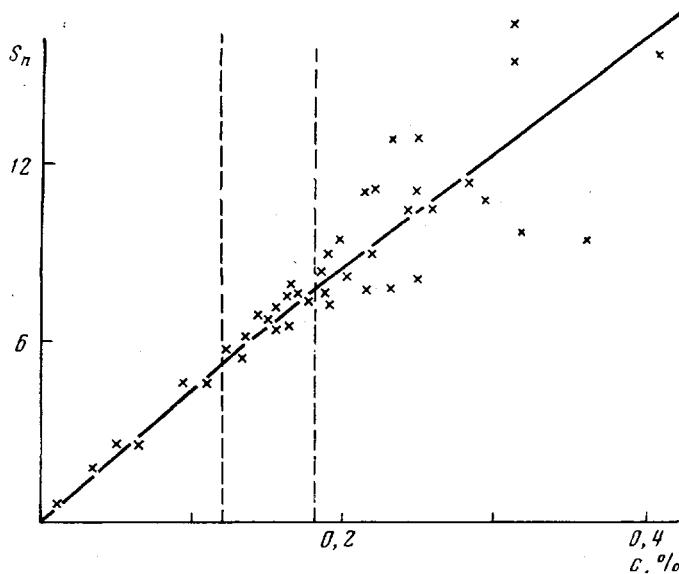
где  $F(V_R)$  — сглаженная хроматограмма,  $V_n$  и  $V_k$  — начало и конец отсчета удерживаемых объемов на экспериментальной хроматограмме.

**Исследование концентрационных эффектов.** Исследования проводили в диапазоне концентраций пробы 0,02–1 вес.%. Концентрацию пробы определяли по сухим остаткам.

В таблице представлены значения средних молекулярных масс одного и того же образца полимеризата, рассчитанные из хроматограмм, полученных при различных значениях концентрации пробы. В диапазоне концентраций 0,12–0,2% значения средних молекулярных масс совпадают в пределах воспроизводимости метода. При концентрациях менее 0,12% имеет место значительный разброс значений средних молекулярных масс, связанный, очевидно, с тем, что уровень сигнала при столь небольших концентрациях в недостаточной степени превышает уровень шумов, что приводит к снижению точности при обработке хроматограммы. При концентрациях

выше 0,2% значения средних молекулярных масс также обнаруживают значительный разброс. Кроме того, значения средних молекулярных масс при всех концентрациях, превышающих 0,2%, оказываются пониженными по сравнению со значениями, рассчитанными по хроматограммам проб, концентрации которых лежат в диапазоне 0,12–0,2%. Вероятно, это является следствием уменьшения гидродинамического объема макромолекул при возрастании концентрации. Ориентировочные расчеты с использованием зависимостей (1) и (2) показывают, что при концентрациях, превышающих 0,2%, увеличение концентрации на 0,01% может приводить к изменению величины удерживаемого объема на 1% и более, что удовлетворительно согласуется с полученными результатами.

Сравнение аналогичных концентрационных зависимостей для ряда образцов полизопрена показало, что влияние концентрации пробы иногда сказывается при



Зависимость площади хроматографического пика от концентрации пробы (крестики – экспериментальные значения, сплошная линия – аппроксимированная кривая)

концентрациях, меньших 0,2%. Предельной концентрацией, ниже которой концентрационные эффекты при ГПХ-анализе полизопрена при данных параметрах хроматографической системы не проявляются, является концентрация 0,18%.

Зависимость площади пика от концентрации пробы аппроксимировали на ЭВМ по методу наименьших квадратов полиномом первой степени

$$S_n = a_1 + a_2 c, \quad (5)$$

где  $a_1$  и  $a_2$  – коэффициенты. При этом определяли дисперсии экспериментальных точек для трех диапазонов концентраций пробы (0,01–0,11; 0,12–0,18; 0,181–1%), которые составили 5, 6 и 12% соответственно. Значительное увеличение дисперсии при концентрациях, превышающих 0,18%, связано с искажениями хроматограммы и снижением точности определения площади пика. На рисунке представлена зависимость площади пика от концентрации пробы.

Таким образом, можно выделить рабочий диапазон концентраций пробы при ГПХ-анализе полизопрена на данной хроматографической системе. Этот диапазон лежит в пределах 0,12–0,18%. Зависимость (5) в этом диапазоне можно рассматривать как дополнительную калибровочную зависимость и использовать для расчета концентрации пробы, если она неизвестна, но заведомо лежит в рабочем диапазоне концентраций.

При оперативном контроле полимеризационного процесса пределы, в которых лежит концентрация полимера в реакторе известны и достаточно узки, поэтому подбирается степень разведения исходного образца  $n$  такая, которая обеспечивает попадание концентрации пробы в рабочий диапазон.

С использованием определенных при подготовке пробы значений массы исходного образца  $P_0$ , степени разведения  $n$  и массы гель-фракции  $P_g$  можно одновре-

**Средние молекулярные массы полизопрена, рассчитанные из хроматограмм при разных концентрациях пробы**

<i>c</i> , вес.%	<i>M<sub>n</sub></i>	<i>M<sub>w</sub></i>	<i>M<sub>z</sub></i>	<i>M<sub>z+1</sub></i>
0,010	330 000	900 000	1 420 000	1 970 000
0,036	520 000	1 170 000	1 830 000	2 290 000
0,103	450 000	1 130 000	1 780 000	2 230 000
0,120	580 000	1 130 000	1 800 000	2 280 000
0,144	610 000	1 160 000	1 750 000	2 190 000
0,160	600 000	1 190 000	1 810 000	2 280 000
0,180	590 000	1 180 000	1 810 000	2 280 000
0,200	580 000	1 435 620	1 750 000	2 220 000
0,22	340 000	970 000	1 620 000	2 100 000
0,24	500 000	1 260 000	1 820 000	2 220 000
0,29	380 000	970 000	1 530 000	1 940 000
0,32	430 000	970 000	1 570 000	2 020 000
0,50	310 000	950 000	1 600 000	2 090 000

менно с расчетом ММР полимера определить такие важные технологические и экономические параметры, как содержание полимера в реакторе *c<sub>п</sub>*, содержание гель-фракции в полимере и глубину конверсии мономера *c<sub>г</sub>* и *x*

$$c_{\text{п}} = c_n + (P_g / P_0) \cdot 100\%$$

$$c_g = \frac{P_g}{c_{\text{п}} \cdot P_0 / 100 + P_g} \cdot 100\% \quad (6)$$

$$x = \frac{c_{\text{п}}}{m_0} \cdot 100\%,$$

где *m<sub>0</sub>* — концентрация мономера в шихте.

Одновременное определение с минимальными затратами времени ММР полимера и перечисленных дополнительных параметров создает возможности для многостороннего оперативного контроля в промышленном процессе полимеризации.

Институт аналитического  
приборостроения НТО АН СССР

Поступила в редакцию  
26 IX 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., A14, 1512, 1972.
2. Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benoit, J. Polymer Sci., Polymer Letters, 5, 753, 1967.

#### CONCENTRATION EFFECTS AND THE DETERMINATION OF ADDITIONAL PARAMETERS DURING GEL-CHROMATOGRAPHY ANALYSIS OF POLYISOPRENE

*Gurevich A. L., Dobrinskii Ya. Kh., Pavlenko I. V., Shevkunov V. V.*

#### Summary

The influence of the concentration of the introduced probe on results of gel-chromatographic analysis of polyisoprene samples taken directly from the polymerization reactor and being the high-concentrated solutions of unknown concentration has been studied. The range of used concentrations of a probe at GPC analysis of polyisoprene is determined. The dependence of the maximum area of the peak on the concentration of the probe introduced is found. It is shown that this dependence permits to determine during one analysis not only the molecular-mass distribution but also some additional parameters: the concentration of the initial high-concentrated polymer sample and content of the gel-fraction in it, for example.