

ЛИТЕРАТУРА

1. Janča J. Advances Chromatogr., 1981, v. 19, № 1, p. 37.
2. Жданов С. П. Докл. АН СССР, 1952, т. 82, № 2, с. 281.
3. Нестеров В. В., Чубарова Е. В., Беленький Б. Г. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 4, с. 864.
4. Горбунов А. А., Погоцкий А. Е., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 23, № 11, с. 2602.
5. Janča J., Klepářník K. J. Liquid Chromatogr., 1982, v. 5, № 2, p. 193.
6. Беленький Б. Г., Виленчик Л. З. В кн.: Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978, с. 198.
7. Быкова Е. Н., Кленин С. И., Курлянкина В. И., Молотков В. А., Новичкова Л. М. В кн.: Тез. II конф. «Водорастворимые полимеры». Иркутск: ИОХ СО АН СССР, 1982.
8. Klein J., Westerkamp A. J. Polymer Sci., 1981, v. 19, № 3, p. 707.
9. Нестеров В. В., Красиков В. Д., Жданов С. П., Вензель Б. И., Виленчик Л. З., Курепин О. И., Жмакина Т. П., Беленький Б. Г. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 3, с. 163.
10. Andersson L. J. Chromatogr., 1981, v. 216, № 1, p. 23.
11. Kim C. J., Hamielec A. E., Baredék A. J. Liquid Chromatogr., 1982, v. 5, № 3, p. 425.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
7.V.1984

DETERMINATION OF MOLECULAR MASS DISTRIBUTION OF LINEAR NONHYDROLYZED POLYACRYLAMIDES WITH THE AID OF GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY ON NONMODIFIED SILICA SORBENTS

NESTEROV V. V., CHUBAROVA Ye. V., BELEN'KII B. G.,
POLOTSKII A. Ye.

Summary

The technique of GPC of linear nonhydrolyzed polyacrylamides has been worked out using as a sorbent the set of macroporous glasses with average diameters of pores being equal to $10^2\text{--}6 \cdot 10^3$ Å and as a eluent the mixture of water, ethanol, glycerol and tartaric acid in the 92.9 : 6.0 : 1.02 : 0.04 ratio. The technique permits to determine MMD and average MM of polyacrylamides up to $M=5 \cdot 10^6$. For polyacrylamide samples synthesized by anionic polymerization in argon this technique gives the value of polymolecularity $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2.5\text{--}3.5$. The average MM calculated from GPC and measured independently coincide rather well.

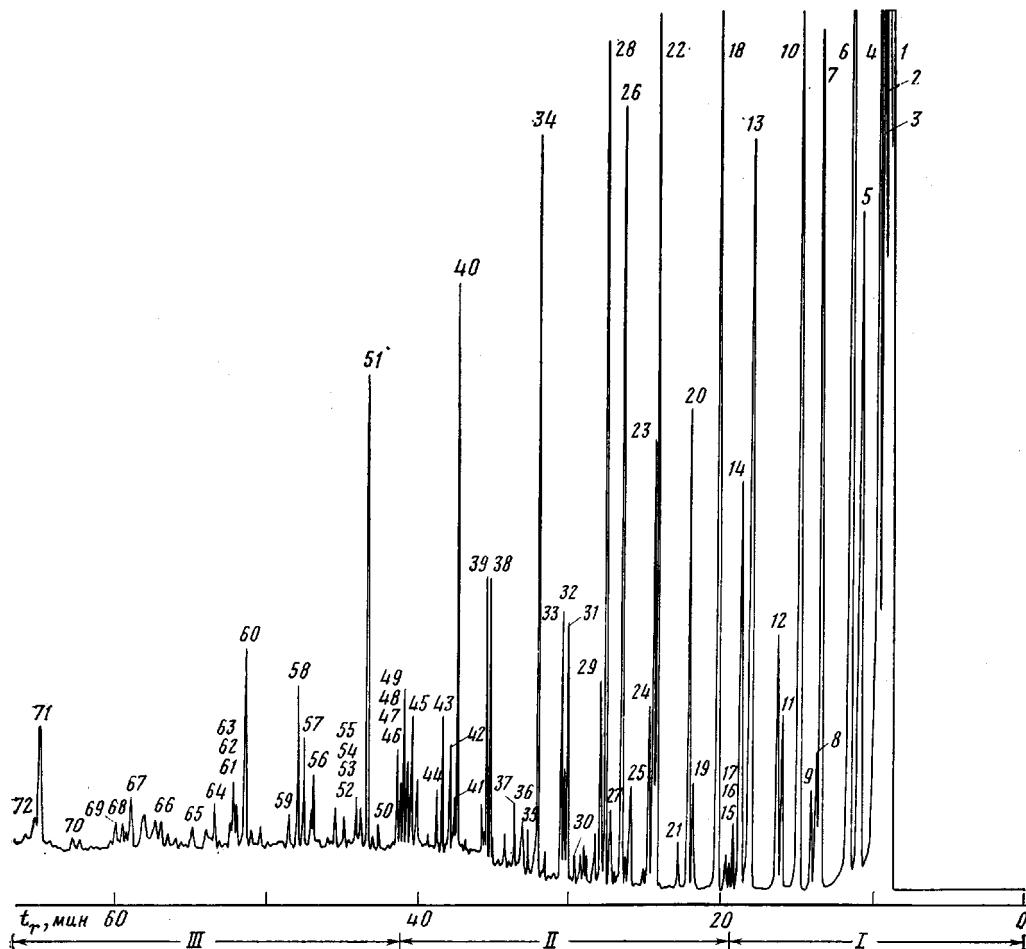
УДК 541.64:543.544

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Братчиков А. В., Берендеев Б. А., Родионов А. Г.

Разработана методика определения состава этилен-пропиленовых сополимеров из данных пиролитической капиллярной реакционной газовой хроматографии с относительным стандартным отклонением $s_r=0.002\text{--}0.02$ и пределом обнаружения содержания сомономера 0,3–1,0%.

Метод пиролитической газовой хроматографии применяли ранее при исследовании механизма пиролиза и микроструктуры сополимеров этилена с пропиленом [1–6]. Отмечена его высокая чувствительность и экспрессность. В экспериментах были использованы жидкие и твердые образцы этилен-пропиленовых сополимеров



Пирограмма статистического СЭП с содержанием пропилена 45,8 вес.%. Капиллярная колонка с динопилфталатом. Фрагменты гидрированы. Навеска образца 0,70 мг. I – изотермическое нагревание при 30°, II – нагревание со скоростью 4 град/мин, III – изотермическое нагревание при 125°. Отнесение пиков – в табл. 1

(СЭП) любой формы, чистые или содержащие разные количества сопутствующих ингредиентов (минеральные наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, пигменты, остатки катализатора и др.). В этом преимущества метода перед традиционными спектроскопическими.

Существенным недостатком пиролитической газовой хроматографии является малая воспроизводимость при количественных измерениях. В работах [7–9] исследована возможность определения состава СЭП. Для нахождения количества сомономера предлагали использовать зависимость относительных выходов образующихся при пиролизе *n*- и *изо*-алканов [7], 1-гептена и тримера пропилена, 1-октена и 4-метил-1-гептена [8], этилена и пропилена [9]. Указанные приемы расчета по двум пикам позволяют получить лишь оценочные значения состава сополимеров. Чувствительность обнаружения содержания сомономера составила 1% при точности анализа 3% [8].

Цель настоящей работы – разработка методики количественного определения состава СЭП из данных пиролитической газовой хроматографии.

В работе исследовали образцы блочного и статистического СЭП разного состава. Для пиролиза и анализа использован газовый хроматограф «Цвет-162» с электронным интегратором и пиролитической приставкой туннельного типа. Детектор – ионизационно-плазменный. Навеску образца 0,2–0,8 мг пиролизовали 60 с при 600° [10] в токе водорода (он же – газ-носитель). Пиролизат гидрируется в стальной трубке 25×0,4 см, заполненной катализатором гидрирования (7% металлической платины от веса Хромосорб Р зернением 0,100–0,125 мм). Катализатор готовили нанесением на подложку (Хромосорб Р) при выпаривании из водного раствора H_2PtCl_6 с последующей выдержкой состава 7 ч в токе водорода при 400°. Трубку устанавливали после пиролизера перед делителем потока (1:100) и терmostатировали при 160° отдельно от термостата колонок. Гидрированные продукты пиролиза анализировали

Таблица 1

Отнесение пиков пиограммы статистического СЭП

Пик, №	Соединение	Отнесение *	Пик, №	Соединение	Отнесение *
1	Этан + метан	-	37	2,5-Диметилоктан	919/-
2	Пропан	-	38	цис-2,4,6-Триметилоктан	959/-
3	Изобутан	377	39	транс-2,4,6-Триметилоктан	962/-
4	н-Бутан	400			
5	Изопентан	473	40	н-Декан	1000
6	н-Пентан	500	41	2,4-Диметилноан	1002/-
7	2-Метилпентан	567	42	2,6-Диметилноан	1005/-
8	Циклопентан	575	43	цис-4,6-Диметилноан	1011/-
9	3-Метилпентан	584	44	транс-4,6-Диметилноан	1015/-
10	н-Гексан	600	45	цис-2,4,6-Триметилноан	1052/-
11	2,4-Диметилпентан	627	46	транс-2,4,6-Триметилноан	1057/-
12	Метилциклопентан	632			
13	2-Метилгексан	664	47	5-Метилдекан	1058,5/-
14	3-Метилгексан	675	48	4-Метилдекан	1060/-
15	цис-1,3-Диметилциклогептантан	685	49	3-Метилдекан	1063/1064
16	транс-1,3-Диметилциклогептантан	689	50	цис-2,4,6,8-Тетраметилноан	1090/-
17	транс-1,2-Диметилциклогептантан	693	51	н-Ундекан + транс-2,4,6,8-тетраметилноан	1100
18	н-Гептан	700	53	Диметилдеканы	-
19	2,5-Диметилгексан	717	54	-	-
20	2,4-Диметилгексан	720/721	55	-	-
21	Метилциклогептантан	728/730	56	6-Метилундекан	1147
22	2-Метилгептантан	763/765	57	5-Метилундекан	1154
23	4-Метилгептантан	766/768	58	4-Метилундекан	1159
24	3-Метилгептантан	771/773	59	3-Метилундекан	1162
25	цис-1,3-Диметилциклогептантан	794/796	60	н-Додекан	1200
26	н-Октан	800	61	Диметилундеканы	-
27	транс-1,3-Диметилциклогептантан	819/819	62	-	-
28	2,4-Диметилгептантан	821/821	63	-	-
29	2,6-Диметилгептантан	825/826	64	-	-
30	цис,цис-1,3,5-Триметилциклогептантан	857/859	65	цис,цис-2,4,6,8-Тетраметилундекан	1248
31	4-Метилоктан	862/863	66	4-Метилдодекан	1258
32	2,4,6-Триметилгептантан	866/-	67	3-Метилдодекан	1261
33	3-Метилоктан	869/871	68	транс,транс-2,4,6,8-Тетраметилундекан	1268
34	н-Нонан	900/-	69	цис,цис-2,4,6,8,10-Пентаметилундекан	1285
35	2,4-Диметилоктан	904/-	70	н-Тридекан	1300
36	2,6-Диметилоктан	912/-	71	цис,транс-2,4,6,8,10-Пентаметилундекан	1301
			72		

* В числителе — рассчитанный индекс удерживания при линейном программировании температуры, в знаменателе — изотермический индекс (табличное значение).

на стальных капиллярных колонках с динонилфталатом, сквалапом и апиезоном L. Размеры колонок 50 м×0,2 мм, 43 м×0,2 мм и 45 м×0,2 мм соответственно. Анализ на первых двух колонках проводили, повышая расход водорода через колонку от 0,25 до 0,7 мл/мин в течение 30 мин. Первые 18 мин режим разделения изотермический при 30°, затем проводили линейный подъем температуры колонок до 125° со скоростью 4 град/мин. Температуру колонки с апиезоном-L сразу повышали от 100 до 315° с той же скоростью при постоянном расходе водорода (0,8 мл/мин). Температура катализатора здесь 200°.

Колонки с динонилфталатом и сквалапом позволили провести анализ насыщенных фрагментов до C₁₂ (рисунок), колонка с апиезоном-L от C₈ до C₃₇. В режиме анализа СЭП без предварительного гидрирования фрагментов циролиза применяли газ-носитель гелий, а трубку с катализатором убирали.

Идентификацию пиков на пиограммах проводили посредством добавок эталонов углеводородов [11] и с использованием индексов Ковача [12]. Ошибка определения индекса 1–2 единицы.

Блок-сополимеры СЭП, исследованные по данной методике, представляют собой образцы фирмы «Монтэдисон» (Италия) (приготовлены с использованием метода радиохимической метки этилена изотопом углерода ¹⁴C). Содержание пропилена в

Таблица 2

**Коэффициенты пропорциональности $K_{i1,2}$ для блок-сополимеров
и статистических (в скобках) СЭП**

Пик, №	Характеристические пики ПП	Значение $K_{i1,2}$ для характеристических пики ПП		
		7 (димер)	28 (тример)	45+46 (тетramer)
10	<i>n</i> -Гексан	0,7030 (0,8425)	1,7936 (0,5320)	0,3025 (0,1013)
18	<i>n</i> -Гептан	0,7617 (1,0247)	1,8905 (0,5845)	0,3204 (0,1048)
26	<i>n</i> -Октан	2,9243 (2,2888)	7,2943 (1,4702)	1,2312 (0,2825)
34	<i>n</i> -Нонан	1,6529 (2,6131)	4,1565 (1,5778)	0,7104 (0,3039)
40	<i>n</i> -Декан	1,9124 (3,0998)	4,8298 (2,4573)	0,8175 (0,4342)
51	<i>n</i> -Ундекан	-- (2,9642)	-- (1,8370)	-- (0,3591)
60	<i>n</i> -Додекан	3,5388 (4,4141)	8,1997 (3,3096)	1,1925 (0,5985)
71	<i>n</i> -Тридекан	4,1149 (4,2484)	8,3902 (2,7342)	1,5208 (0,5117)

образцах 78,7, 84,1, 85,0, 89,3, 92,0, 94,5 и 96,0 вес.%. Для построения концентрационных зависимостей дополнительно использованы механические смеси изотактического ПП и ПЭВП (весь концентрационный интервал 15 точек). Образцы статистических СЭП получены ранее [13]. Их состав контролировали по данным кинетики и ИК-спектроскопии. Содержание пропилена в образцах 2,9, 3,0, 7,0, 8,3, 10,0, 12,8, 16,4, 30,3, 45,0, 45,8, 60,0, 60,6 и 85,7 вес.%. Кроме того, исследовали образец СКЭПТ-40 (соответствует ТУ 38-103-252-79). Пирограмма статистического СЭП с содержанием пропилена 45,8% приведена на рисунке. В табл. 1 представлены результаты идентификации углеводородов, анализируемых в режиме линейного программирования температуры, использованы рекомендации работы и ссылки [14]. Интерполяционные величины меньше знаменателя в пределах допущений [14], что является в данном случае основанием для идентификации. Анализ на колонке с неподвижной фазой другой полярности позволил сделать отсев и провести уверенное отнесение пиков (табл. 1).

Для количественного анализа пирограмм предварительно строили градиуровочные концентрационные зависимости S_{i1}/S_{i2} от C_1/C_2 , где S_i – интенсивности характеристических пиков: 1 – относится к пропилену, 2 – к этилену. Из зависимостей находили коэффициенты пропорциональности $K_{i1,2}$, характеризующие относительный выход продуктов пиролиза и чувствительность детектора [15]. С целью получения данных по составу СЭП использована методика расчета пирограмм, учитывающая несколько характеристических пиков [10]. Если продукты пиролиза гидрированы, за характеристические пики ПП принимали 2-метилпентан, 2,4-диметилгептан и 2,4,6-триметилнонан (сумма двух стереоформ), у ПЭ это *n*-гексан, *n*-гептан, *n*-октан, *n*-нонан, *n*-декан, *n*-ундекан, *n*-додекан и *n*-тридекан.

Если методика аналитического пиролиза не предусматривает предварительного гидрирования пиролизата перед хроматографическим разделением, за характеристические пики полипропилена принимали 2-метил-1-пентен (т. е. димер пропилена), 2,4-диметил-1-гептен (тример) и 2,4,6-триметил-1-нонен (тетрамер, сумма двух стереоформ); у ПЭ это нормальные 1-алкены C_6 – C_{13} . Выбранные пики достаточно интенсивны и в меньшей мере подвержены отклонениям при случайных изменениях условий анализа.

Сигналы тетрамера пропилена существенны на пирограммах статистических СЭП лишь при содержании пропилена $\geq 50\%$.

В табл. 2 приведены коэффициенты пропорциональности $K_{i1,2}$ из градиуровочных зависимостей для блок-сополимеров. В скобках даны коэффициенты $K_{i1,2}$ из зависимостей статистических сополимеров (здесь для СЭП состава $\sim 1:1$).

Градуировочные зависимости блочных СЭП и механических смесей ПП и ПЭ практически линейны.

Для статистических СЭП они представляют собой нелинейные зависимости. Поэтому предлагаемая методика на практике применима для ограниченного диапазона концентраций статистических СЭП. Здесь $K_{11,2}$ надо находить и применять в узком интервале концентраций. Следует отметить, что программы СКЭПТ-40, модифицированного незначительным количеством децилхорентадиена, резко отличаются в количественном и качественном отношении от статистических СЭП подобного состава, а экспериментальная точка не попадает на градуировочную зависимость для СЭП. Для определения состава необходимо пользоваться градуированными зависимостями, построенными по эталонным образцам СКЭПТ.

Программы блочного СЭП и механической смеси ПЭВП и изотактического ПП (навески и весовые пропорции идентичны) имеют некоторые отличия. При точном анализе блочных СЭП также рекомендуется пользоваться градуировочными зависимостями на основе эталонов блочных сополимеров.

С учетом данных таблицы относительное стандартное отклонение s_r содержания пропилена в блочном СЭП оказалось равным 0,002 при пределе обнаружения 0,3%. Метод применим во всем концентрационном интервале СЭП. Ниже приведены результаты определения содержания пропилена (вес.%) в трех образцах блочного СЭП (методика настоящей работы, предварительное гидрирование) в сравнении с результатами спектроскопических измерений (ИК-спектрофотометр «Перкин – Эльмер-290»).

Разработанная методика	ИК-спектроскопия
96,04±0,2%	96,0±(0,3–1,0)%
96,10±0,2%	
96,01±0,2%	
78,88±0,2%	78,7±(0,3–1,0)%
79,01±0,2%	
78,86±0,2%	
15,97±0,2%	15,9±(0,3–1,0)%
15,79±0,2%	
15,89±0,2%	

Относительное стандартное s_r при определении содержания пропилена в статистическом СЭП равно 0,015 при пределе обнаружения 0,7%. Метод применим для анализа СЭП с содержанием пропилена от 10 до 90 вес.%. Отклонение s_r достигает величины 0,4 при анализе образцов статистических СЭП с содержанием пропилена от 3 до 10 вес.%.

Без предварительного гидрирования фрагментов пиролиза для блок-сополимеров $s_r=0,005$, предел обнаружения сомономера 0,5%; для статистических СЭП $s_r=0,02$, предел обнаружения сомономера 1,0%.

Учет большего числа характеристических пиков ПЭ (линейные фрагменты $C_{14}-C_{30}$) и ПП (олигомеры пропилена от пентамера до декамера) не приводит к заметному понижению s_r и не способствует повышению чувствительности анализа. Следовательно, достаточно иметь программу СЭП, полученную с использованием одной капиллярной колонки (динонилфталат, сквалан, другая аналогичная неподвижная фаза).

ЛИТЕРАТУРА

1. Shooten J., Evenhuis J. K. Polymer, 1965, v. 6, № 11, p. 561.
2. Seeger M., Cantow H.-J., Marti S. Z. analyt. Chem., 1975, B. 276.
3. Michailov L., Zugemtaier P., Cantow H.-J. Polymer, 1968, v. 9, № 6, p. 326.
4. Michailov L., Cantow H.-J., Zugemtaier P. Polymer, 1971, v. 12, № 2, p. 70.
5. Exner I., Seeger M., Cantow H.-J. Makromolek. Chem., 1976, B. 177, № 4, S. 1051.
6. Seeger M., Cantow H.-J. Colloid Polymer Sci., 1980, B. 258, S. 527.
7. Wijga P. W. O. Z. analyt. Chem., 1964, B. 205, S. 342.
8. Voigt I. Kunststoffe, 1964, B. 54, № 1, S. 2.
9. Андронова В. М., Сейдов Н. М., Шабаева Т. М. Завод. лаб., 1968, т. 34, № 6, с. 668.
10. Берендеев Б. А., Зубарев П. В., Братчиков А. В. Журн. аналит. химии, 1983, т. 38, № 6, с. 1087.
11. Рыжова Г. Л., Кравцова С. С., Берендеев Б. А., Братчиков А. В. Журн. аналит. химии, 1982, т. 37, № 4, с. 687.
12. Богословский Ю. Н., Анваэр Б. И., Вигдергауз М. С. Хроматографические постоянные в газовой хроматографии: Справочник. М.: Изд-во стандартов, 1978.

13. Родионов А. Г., Домарева Н. М., Баулин А. А., Пономарева Е. Л., Иванчев С. С. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1560.
14. Видергауз М. С., Семенченко Л. В., Езрец В. А., Богословский Ю. Н. Качественный газохроматографический анализ. М.: Наука, 1978, с. 46.
15. Алишоев В. Р., Березкин В. Г., Дашова С. М., Мирзабаев Г. А., Петров Г. Н., Толстопятов Г. М., Викторова Е. Н. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 12, с. 2777.

Томское отделение
Охтинского научно-производственного
объединения «Пластполимер»

Поступила в редакцию:
23.V.1984

**DETERMINATION OF COMPOSITION OF ETHYLENE-PROPYLENE
COPOLYMERS BY PYROLYtic GAS CHROMATOGRAPHY METHOD**

BRATCHIKOV A. V., BERENDEEV B. A., RODIONOV A. G.

S u m m a r y

The technique of determination of composition of ethylene-propylene copolymers from the data of pyrolytic capillary reactive gas chromatography is proposed having the standard deviation $s_r = 0.002-0.02$ and the limit of detection of comonomer content 0.3-1.0%.