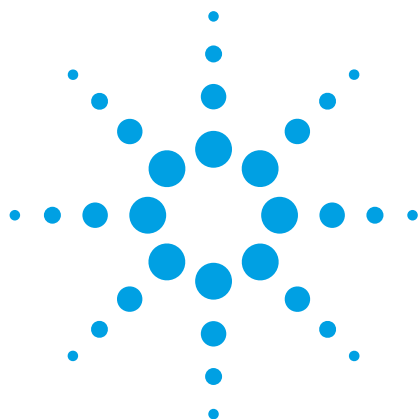




Анализ полиолефинов методами гель-проникающей хроматографии

Краткий обзор приложений

Авторы

Грег Сандерс (Greg Saunders),
Бен МакКрис (Ben MacCreath)
Agilent Technologies, Inc.



Анализ полиолефинов методами ГПХ

Введение	3
Механизм разделения в ГПХ	4
Требования к системе ГПХ для анализа полиолефинов	5

Подготовка проб

Система подготовки проб Agilent PL-SP 260VS	6
---	---

Система, программное обеспечение и стандарты

Высокотемпературная система ГПХ Agilent PL-GPC 220	7
Программное обеспечение Agilent Cirrus GPC — универсальное решение для ГПХ... 9	
Стандарты для калибровки колонок при анализе полиолефинов	10
Рекомендации по настройке системы ГПХ для анализа полиолефинов	11

Колонки для анализа полиолефинов методами ГПХ

Agilent PLgel Olexis	12
----------------------------	----

Анализ полиолефинов

Колонки для высокомолекулярных полиолефинов.....	14
Колонки для низкомолекулярных полиолефинов	15
Воспроизводимость, исследование 1	16
Воспроизводимость, исследование 2	17

Специализированные детекторы

Мультидетекторные возможности для анализа полиолефинов	19
ГПХ с вискозиметром — анализ с использованием концентрационного детектора и вискозиметра	19
ГПХ с детектором по светорассеянию — анализ с использованием концентрационного детектора и детектора по светорассеянию ..	19
ГПХ с тремя детекторами — анализ с использованием данных концентрационного детектора, вискозиметра и детектора по светорассеянию ..	20
Сравнение традиционной ГПХ, ГПХ с вискозиметром, ГПХ с детектором по светорассеянию и ГПХ с тремя детекторами.....	20

Разветвленность полимерной цепи

Сравнение разветвленности цепи полимера в полиэтиленах.....	21
Анализ разветвления полиэтилена с помощью ПО Cirrus GPC для мультидетекторной ГПХ.....	22
Анализ разветвлений в линейном полиэтилене низкой плотности (ЛПЭНП)	24
ГПХ и ИК-Фурье анализ полиэтилена	25

**Дополнительные решения для анализа полиолефинов,
предлагаемые компанией Agilent**

.....	27
-------	----

Анализ полиолефинов методами ГПХ

Введение

Полиолефин — общее название для полимеров, создаваемых из простых олефинов или алкенов. Существует множество различных типов олефинов, от наиболее простого этилена до альфа-олефинов все возрастающей сложности. Полиолефины вызывают большой интерес, так как два из них, полиэтилен (политен) и полипропилен, представляют собой самые массово производимые полимеры во всем мире. Причина интереса к анализу полиолефинов — стремление создавать новые материалы с необходимыми свойствами, разрабатывать новые катализаторы и контролировать качество полимерной продукции.

Компания Agilent принимала самое активное участие в анализе полиолефинов методами гель-проникающей хроматографии. В этой брошюре приведены описания решений компании Agilent для анализа полиолефинов. Описанные приборы, программное обеспечение, колонки и калибровочные стандарты обеспечивают все необходимое для анализа этих важных продуктов. Кроме того, приведен широкий спектр областей применения, иллюстрирующих рабочие показатели комплексных систем для анализа полиолефинов, которые предлагает компания Agilent.

Гель-проникающая хроматография — хорошо известный метод определения молекулярно-массового распределения таких полимеров, как полиолефины. Молекулярная масса полимеров влияет на большинство их физических характеристик, как показано в табл. 1. В целом, с ростом молекулярной массы повышается эффективность, а с увеличением диапазона распределения (полидисперсности) — понижается, но при этом упрощается обработка.

Для многих полиолефинов (обычно с содержанием мономеров этилена и полипропилена более 10 %) характерна ограниченная растворимость в некоторых растворителях. Причина в том, что высокая прочность и жесткость этих материалов являются результатом их высокой степени кристалличности. Для растворения материалов с повышенной степенью кристалличности требуется разрушение всех межцепных связей. Для этой цели можно использовать различные растворители, но наиболее эффективен трихлорбензол — вязкий растворитель с характерным запахом. В некоторых лабораториях также используют орто-дихлорбензол, но он менее эффективен.

Таблица 1. Влияние молекулярной массы (ММ) и воздействие уменьшения ширины распределения ММ на полиолефины

	Прочность	Твердость	Хрупкость	Вязкость расплава	Химическая стойкость	Растворимость
Увеличение ММ	+	+	+	+	+	-
Уменьшение ММР	+	+	-	+	+	+

Компания Polymer Laboratories была создана в 1976 г. в целях обеспечения высококачественных стандартов колонок, аппаратуры и программного обеспечения для ГПХ. Более 30 лет компания разрабатывает многие ведущие на рынке изделия, среди которых колонки PLgel, PL aquagel-OH, PlusPore, PLgel Olexis, PolarGel и калибровочные стандарты EasiVial. Продукция компании PL, созданная по новейшей технологии собственной разработки, имеет высочайшую репутацию благодаря качеству и техническим характеристикам, которые дополнены поддержкой мирового класса как в технической части, так и в конкретных областях применения.

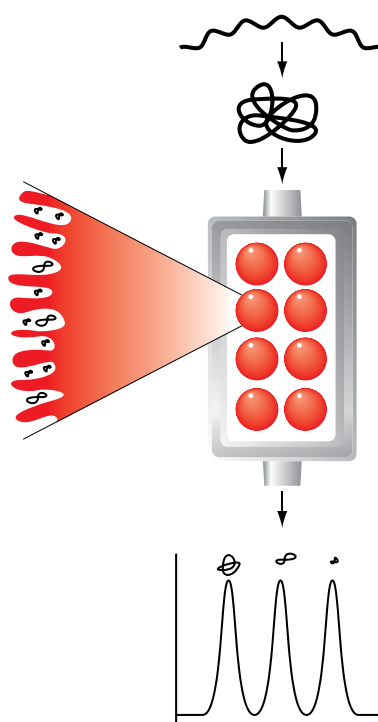
После приобретения PL компания Agilent предлагает еще более широкий ряд решений ГПХ для всех типов анализа синтетических полимеров и полимерных биомолекул, вместе с возможностями традиционной ГПХ вплоть до сложных вариантов исследований с использованием многоколоночных и мультидетекторных методик.

Механизм разделения в ГПХ

- Растворение молекул полимера в растворителе с образованием сферических клубков, размер которых зависит от молекулярной массы
- Молекулярные клубки полимера вводятся в растворитель, протекающий через колонку
- Колонка наполнена нерастворимыми пористыми гранулами с четкой структурой пор
- Размеры пор соответствуют размерам клубков полимера
- Молекулярные клубки полимера проникают в поры наполнителя и выходят из них
- Результат — элюирование в зависимости от размеров: первыми большие клубки, последними меньшие
- Разделение по размеру преобразовывается в разделение по молекулярной массе; применяется калибровочная кривая, полученная с использованием стандартов полимеров

Полимеры с высокой степенью кристалличности, например полиэтилен, растворимы только при высоких температурах. Дело в том, что для разрушения кристаллической структуры необходима повышенная температура; при охлаждении материал снова кристаллизуется и выпадает в осадок. В такого рода задачах высокие температуры необходимы в течение всего анализа, чтобы пробы оставались в растворе. Таким образом, для успешного анализа полиолефинов прибор должен отвечать нескольким требованиям.

- Выбор растворителя ограничен, в основном это 1,2,4-трихлорбензол (ТХБ)
- Для растворения требуется повышенная температура и некоторое время, обычно от 1 до 4 часов в зависимости от молекулярной массы и кристалличности
- Выбор колонки должен соответствовать области применения в отношении диапазона разрешения молекулярной массы и эффективности разделения
- Требуется высокотемпературная система ГПХ для поддержания всех компонентов процесса при температуре анализа, обычно от 135 до 170 °C в зависимости от молекулярной массы и кристалличности



Ключ

- Клубки меньших размеров способны проникать в большинство пор
- Клубки больших размеров способны проникать только в некоторые поры
- Клубки очень больших размеров способны проникать в очень немногочисленные поры

Требования к системе ГПХ для анализа полиолефинов

Автосамплер, детекторы, колонки, кран инжектора и капилляры должны выдерживать повышенные температуры при анализе олефинов. Схема типичной системы показана на рис. 1.

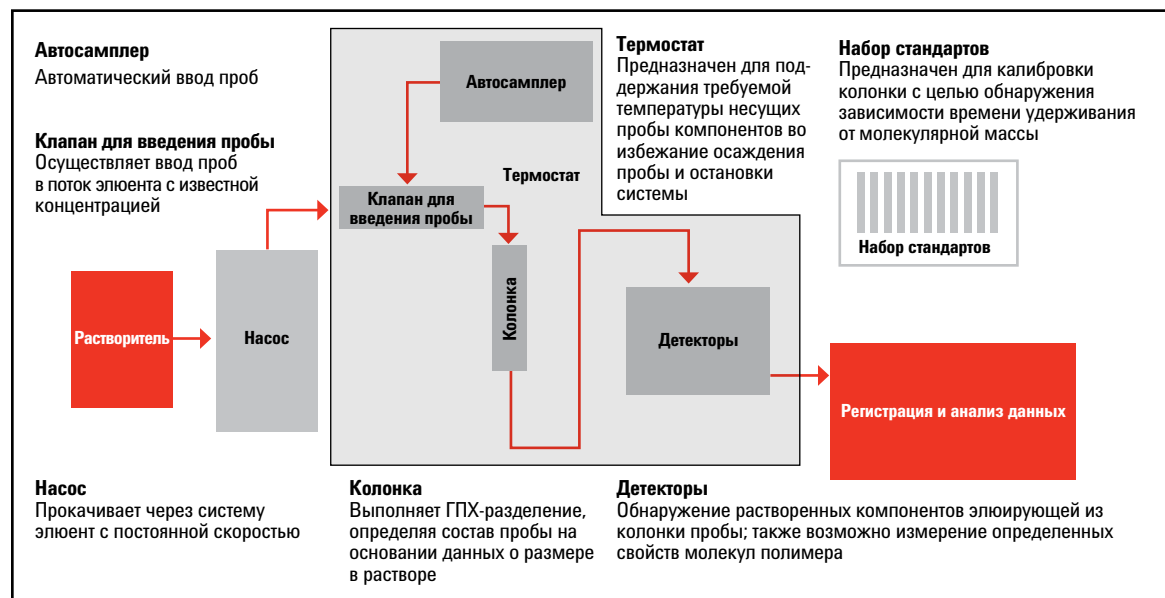


Рис. 1. Схема системы ГПХ для анализа полиолефинов

Подготовка проб

Подготовка проб полиолефинов занимает много времени из-за высоких температур и длительного нагрева, необходимых для растворения пробы (табл. 2). Многие полиолефины также обнаруживают более низкую плотность, чем у обычных аналитических растворителей, таких как ТХБ, и поэтому для полного растворения пробы необходимо перемешивание. Кроме того, может требоваться фильтрование для удаления нерастворимых веществ, например наполнителей.

Таблица 2. Подготовка пробы полиолефина для анализа

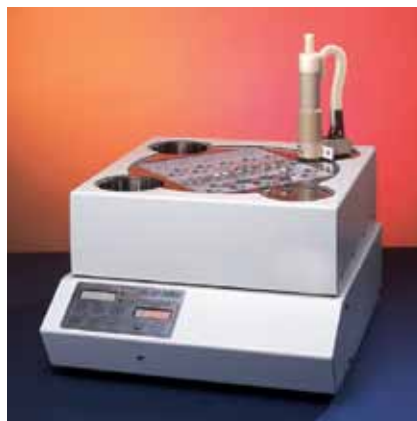
Материал	Типичная концентрация (мг/мл)	Типичная темп. подготовки (°C)	Типичное время нагрева (ч)
Олефиновый воск	от 2 до 3	150	1
Обычный ПЭ или ПП	2	150	4
Полиолефин с ультравысокой молекулярной массой	от 0,25 до 0,5	150	от 4 до 8

Система подготовки проб Agilent PL-SP 260VS

Система PL-SP 260VS предназначена для растворения и фильтрования проб полиолефинов вручную перед анализом методами ГПХ. Она сочетает управляемый нагрев в диапазоне температуры от 30 до 260 °C (± 2 °C) и плавное перемешивание с настраиваемой скоростью от 85 до 230 об/мин (± 10 %). Такой большой диапазон температур и частоты вращения делает PL-SP 260VS идеальным устройством для подготовки проб полимеров самых разных типов, в том числе таких трудно поддающихся анализу, как полиэтилен с ультравысокой молекулярной массой.

Выбор типа виал

Съемные алюминиевые блоки для камеры нагревания доступны в различных форматах для разнообразных типов и объемов виал. Стандартный набор дополнительного оборудования используется со стандартными виалами для подготовки проб объемом 20 мл (входят в комплект) и виалами PL-GPC 220 на 2 мл для автосамплера или на 4 мл для автосамплера других производителей. Набор дополнительного оборудования позволяет при необходимости выбрать другие виалы.



Система подготовки проб Agilent PL-SP 260VS

Эффективное дозирование

Оригинальное устройство для фильтрации эффективно разделяет профильтрованный раствор пробы из виалы для подготовки проб непосредственно в виалы для автосамплера, обеспечивая минимум манипуляций.

Выбор фильтрующих элементов

Фильтрование проб полиолефинов часто требуется для удаления нерастворимых наполнителей или гелевого содержимого (рис. 2). На выбор предлагается два типа фильтрующих элементов.

- Стекловолокно (номинальная пористость 1 мкм) — предпочтительная система для большинства областей применения (рис. 2)
- Пористая нержавеющая сталь (номинальная пористость 0,5, 5 и 10 мкм)

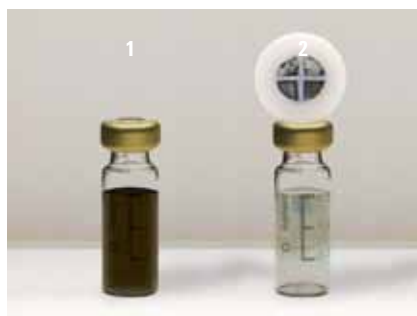


Рис. 2. Фильтрация раствора саженепополненного полиэтилена: 1 — без фильтрования, 2 — после фильтрования с использованием стекловолоконного фильтра 1 мкм

Система, программное обеспечение и стандарты

Высокотемпературная система ГПХ Agilent PL-GPC 220 для анализа полиолефинов

PL-GPC 220 — это ведущая система для анализа полиолефинов при высокой температуре. Обладая рядом возможностей, специально предназначенных для анализа полиолефинов, PL-GPC 220 является наиболее универсальным прибором для гель-проникающей хроматографии.

Самый широкий диапазон температуры

PL-GPC 220 предоставляет самый широкий диапазон рабочей температуры: от 30 до 220 °С. Благодаря этому возможен анализ практически любого полимера в любом растворителе. Термостат исключительно надежен и точно регулирует температуру в пределах 0,05 °С. Это позволяет свести к минимуму дрейф базовой линии детектора, обеспечивая воспроизводимые значения времен удерживания, что исключительно важно в ГПХ.

Высокопрецизионный изократический насос — уникальная воспроизводимость для точных результатов

Система PL-GPC 220 включает высокопрецизионный насос, обеспечивающий непревзойденную эффективность. Результатом является уникальная воспроизводимость потока, составляющая 0,07 % не только в ТГФ при температуре, близкой к температуре окружающей среды, но также и в ТХБ при температуре выше 140 °С.

Легкий доступ в термостат — заменять колонки и выполнять регламентное техническое обслуживание очень просто

Термостат колонок легко вмещает шесть колонок для ГПХ размером 300 x 7,5 мм. Работающий термостат расположен под удобным углом, обеспечивая легкий доступ для замены колонок и петли инжектора, а также удобную и безопасную работу.



Высокотемпературная система ГПХ Agilent PL-GPC 220

Высокая стабильность и чувствительность рефрактометрического детектора

Улучшенный детектор по коэффициенту преломления снабжен новым фотодиодом и использует новую оптоволоконную технологию для максимального увеличения чувствительности и сведения к минимуму дрейфа и шума, что исключительно важно для качественной ГПХ. Этот детектор демонстрирует отличное соотношение сигнал/шум даже при 220 °С (рис. 3).

Условия

Колонки: 2 x Agilent PLgel 10 мкм MIXED-B, 300 x 7,5 мм (партиномер PL1110-6100)
Скорость потока: 1 мл/мин
Объем введения: 200 мкл
Детектор: PL-GPC 220

Идентификация пиков

1. $M_p = 1\,460\,000$, конц. = 0,62 мг/мл
2. $M_p = 9\,860$, конц. = 1,08 мг/мл

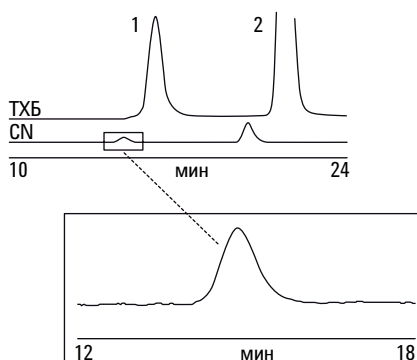


Рис. 3. Превосходное отношение сигнал-шум, демонстрируемое при разделении стандартов полистирола

Безопасность прежде всего — выявление утечки растворителя и автоматическое отключение

Предлагаемые компанией Agilent системы ГПХ включают встроенные датчики, обеспечивающие постоянный контроль системы. Датчики паров установлены в модуле растворителя и в термостате колонок. Чувствительность датчиков можно программировать в соответствии с используемым растворителем.

В случае возникновения неполадки, не требующей вмешательства, система в зависимости от характера ошибки выбирает и запускает соответствующую последовательность экстренного выключения. Во избежание повреждения колонок ГПХ поддерживается низкий расход растворителя там, где это возможно.

Возможность аудиторского контроля позволяет регистрировать все состояния и ошибки в журнале, обеспечивая прослеживаемость системы.

Индивидуальные решения для модернизации

Термостат позволяет легко дополнять систему несколькими детекторами, например вискозиметром или детектором по светорассеянию, а также другими методиками, например TREF (элюционное фракционирование при повышении температуры), ИК-Фурье (инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье) и ELSD (испарительное детектирование по светорассеянию). Термостат поддерживает сочетание максимум четырех детекторов. Например, подключение рефрактометрического, вискозиметрического детекторов и детектора по светорассеянию обеспечит возможность полного анализа полимеров.

Управление с помощью ПК — просто программировать, просто использовать

Система PL-GPC 220 для анализа полимеров при температуре вплоть до 220 °C предоставляет возможность интуитивного и всестороннего управления с помощью программного обеспечения ПК для полного и гибкого администрирования системы. Наряду с обеспечением безопасности управление с помощью ПК позволяет осуществлять дистанционное использование, поэтому необходимость находиться в лаборатории отсутствует.

Интерактивный графический интерфейс с цветовым кодом обеспечивает простоту использования. Чтобы изменить какой-либо параметр, достаточно щелчком мыши на главном экране вызвать один из обозначенных цветовым кодом модулей. Скорость потока, температуру и последовательность работы автосамплера можно обновлять быстро и легко, а выводимая на экран справка всегда доступна при необходимости (рис. 4).



Рис. 4. Программное управление PL-GPC 220

Алгоритм оценки времени вычислит необходимое для работы с пробами количество растворителя. Введите требуемые день и время запуска системы, затем загрузите пробы в автосамплер, и пусть система PL-GPC 220 позаботится о выполнении анализа для вас.

Система PL-GPC 220 предназначена для полностью автоматической работы без вмешательства оператора. Она постепенно разогревается до температуры анализа, при этом насос поддерживает малую скорость прохождения растворителя через комплект колонок. По достижении и стабилизации нужного значения температуры насос постепенно наращивает скорость до требуемого для пробы значения. Затем PL-GPC 220 автоматически выполняет продувку рефрактометрического детектора и автоматически обнуляет базовую линию. Выход детектора контролируется, и если он стабилен, автосамплер загружает и вводит первую пробу. По завершении последовательности операций анализа расход автоматически сокращается, чтобы сохранить растворитель.

Встроенная подача растворителя — безопасность заложена в конструкции

Модуль подачи растворителя в PL-GPC 220 обеспечивает безопасное контролируемое окружение, в котором осуществляется управление растворителем и отходами. Манипулирование растворителем полностью интегрировано в систему и вентилируется для безопасности оператора, поэтому систему не нужно помещать в вытяжной шкаф.

В состав PL-GPC 220 входит встроенный дегазатор растворителя с выбором резервуара для растворителя от двухлитровых бутылей до выполненного из нержавеющей стали резервуара емкостью 13 л. Модуль подачи растворителя снабжен управляемым термостатированием до 30 °C, обеспечивающим эффективную непрерывную и воспроизводимую подачу растворителя, даже если растворитель вязкий или может затвердевать при температуре, близкой к температуре окружающей среды (рис. 5).



Рис. 5. Встроенная система подачи растворителя системе ГПХ Agilent PL-GPC 220

Автосамплер с двумя зонами нагрева для предотвращения деградации проб

Новаторский автосамплер компании Agilent вмещает 39 виал объемом 2 мл. Прецизионность введения проб измерена с относительным стандартным отклонением 1 %; взаимное загрязнение между пробами отсутствует, также нет необходимости промывать виалы. Конструкция автосамплера предусматривает две зоны нагрева, чтобы свести к минимуму термическую деградацию. Температура в теплой и горячей зонах программируется независимо от температуры окружающей среды до 220 °C, и поэтому ожидающие введения пробы в карусели поддерживаются при меньшей температуре, а затем перед введением нагреваются до температуры анализа.

Виала перемещается в термостат колонок, где перед введением проба уравнивается. Это позволяет свести к минимуму дрейф базовой линии и полностью исключает риск осаждения пробы.

Программное обеспечение Agilent Cirrus GPC — универсальное решение для ГПХ

ПО Cirrus компании Agilent представляет собой мощное программное средство управления мультidetекторной ГПХ. Компания Polymer Laboratories, в настоящее время часть компании Agilent, с 1980-х годов была поставщиком программного обеспечения для ГПХ, ставшего стандартом отрасли. ПО Cirrus позволяет существенно упростить вычисления как при традиционной ГПХ с детектором, измеряющим концентрацию, так и в мультidetекторной комплектации прибора с детектированием по светорассеянию и вязкости.

Интеграция с существующим программным обеспечением для ВЭЖХ

Обладающее мощной функциональностью, но при этом простое в использовании и обучении программное обеспечение Cirrus существует как для отдельной ГПХ, так и для сочетания ГПХ с ВЭЖХ. В ПО Cirrus используются последние достижения в разработке программ, обеспечивающие исчерпывающие возможности вычислений, настраиваемые отчеты, а также сбор данных с высоким разрешением с помощью Agilent PL DataStream.

Модульность, гибкость и масштабируемость

ПО Cirrus предусматривает наращивание по мере возрастания потребностей пользователя. Ряд модулей обеспечивает поддержку таких разнообразных методик ГПХ, как мультidetекторная ГПХ, ИК-Фурье обнаружение на потоке и детектирование короткоцепных разветвлений. Cirrus можно запускать на отдельном ПК или использовать сетевое решение для ГПХ.

Простой в использовании интерфейс

Программное обеспечение Cirrus предоставляет интуитивный графический пользовательский интерфейс, который прост настолько, что новые пользователи смогут получать отчеты спустя час после установки. В основе Cirrus лежит концепция «рабочего журнала», разработанная компанией Agilent для следующих целей.

- Простой «контейнер» для данных, параметров и результатов
- Автоматическое архивирование хроматограмм, данных калибровки и результатов
- Прослеживаемость и непротиворечивость данных
- Шаблоны, позволяющие предварительно определять параметры и содержание отчетов

Всесторонние варианты калибровки и вычислений

Cirrus предлагает выбор вариантов калибровки.

- Обычная калибровка с использованием стандартов с узким распределением
- Универсальная калибровка с использованием вискозиметрии или коэффициентов Марка — Хаувинка
- Воспроизведение вводов точек калибровки
- Три метода калибровки с использованием стандартов с широким распределением
- Возможность вычисления средних значений и распределений для любого количества пиков в хроматограмме
- Возможность указания в отчетах долей в процентах для веществ с заданными пределами ММ

Средство наложения результатов калибровок, дающее возможность просматривать эффективность колонок с течением времени.

Просмотр, упорядочение и сведение результатов

Cirrus отвечает требованиям к оборудованию как для контроля качества и поточных измерений, так и для НИОКР (R&D), обеспечивая полностью автоматизированный или интерактивный анализ. Программное обеспечение предлагает множество эффективных вариантов просмотра, сравнения и извлечения информации из архивированных данных и результатов для включения их в окончательный отчет.

Возможность просмотра хроматограмм и результатов измерений как в текстовом, так и в графическом виде. Эту информацию можно экспортировать в различных принятых в отрасли форматах. Обладающее широкими возможностями средство разработки отчетов обеспечивает полную универсальность в представлении содержимого отчета и в его оформлении. В CIRRUS все параметры, относящиеся к файлу хроматограммы или результатов, легко доступны благодаря широкому диапазону возможностей экспорта. CIRRUS также обеспечивает поддержку непротиворечивости и прослеживаемости данных при выполнении всех операций.

Стандарты для калибровки колонок при анализе полиолефинов

Изготавливаемые компанией Agilent Technologies полимерные стандарты — это надежные эталонные материалы для выполнения точных, достоверных калибровок колонок ГПХ с обеспечением соответствия стандартам качества ISO 9001:2000. Наши непревзойденные гомополимеры, демонстрирующие уникальные

характеристики, можно использовать также в качестве эталонных полимеров для исследований и разработки методик анализа. Данные поставляемые качественные стандарты полимеров всесторонне охарактеризованы с использованием ряда независимых методов (например, детектирования по светорассеянию и вискозиметрии) и высокоэффективной ГПХ, что позволяет верифицировать полидисперсность и определять молекулярную массу всех основных пиков (M_p).

Для анализа полиолефинов широко используются стандарты полиэтилена и полистирола. Компания Agilent предоставляет широкий выбор этих материалов для максимального удовлетворения требований характеристики. Помимо этого мы поставляем другие полимеры, как с индивидуальной молекулярной массой, так и с широким молекулярно-массовым распределением, для валидации систем или процедур калибровки со стандартами с широким распределением. Перечень предлагаемых компанией Agilent стандартов полимеров содержится в табл. 3.

Таблица 3. Указания по выбору стандартов

Тип полимера	Индивидуальная ММ	Наборы для калибровки	Agilent EasiCal	Agilent EasiVial	Тип ГПХ
Полистирол	Да	Да	Да	Да	Органическая
Полиметилметакрилат	Да	Да		Да	Органическая
Полиэтилен	Да	Да			Органическая

Рекомендации по настройке системы ГПХ для анализа полиолефинов

Следующие вопросы помогут найти рекомендуемые колонки и стандарты для любого заданного применения, а также такие параметры системы, как объемы введений.

Выбор колонки для ГПХ полиолефинов

Жирным указаны колонки, представляющие наилучший начальный выбор

Вопрос	Ответ	Рекомендации	Примечания
1. Какова предполагаемая молекулярная масса? <i>Этот вопрос может показаться странным, но в ГПХ разрешение колонки связано с диапазоном разделения. Некоторая осведомленность об ожидаемой молекулярной массе позволит выбрать наилучшую колонку, которая даст оптимальные результаты.</i>	Высокая (до нескольких миллионов)	PLgel Olexis	PLgel Olexis специально разработаны для анализа полиолефинов, предлагают оптимальные характеристики, также пригодны для детектирования по светорассеянию
		PLgel 10 мкм MIXED-B или PLgel 20 мкм MIXED-A	Колонка PLgel MIXED-A обеспечивает лучшее разделение, чем PLgel MIXED-B, но с меньшей эффективностью вследствие большего размера частиц
		PLgel MIXED-B LS или PLgel MIXED-A LS	Пригодна для детектирования по светорассеянию
	Средняя (до сотен тысяч)	PLgel 5 мкм MIXED-C или PLgel 5 мкм MIXED-D	Подходят для большинства методик
	Низкая (до десятков тысяч)	PLgel 5 мкм 500Å	Колонка PLgel обеспечивает высокое разрешение и предназначена для анализа полимеров с низкой молекулярной массой
	Очень низкая (несколько сотен)	PLgel 5 мкм 100Å	Колонка PLgel обеспечивает высокое разрешение и предназначена для анализа полимеров с низкой молекулярной массой
	Неизвестно	PLgel Olexis	Эта колонка PLgel предназначена для анализа полиолефинов
2. Сколько колонок использовать? <i>Чем больше размер частиц наполнителя колонки (который зависит от прогнозируемой молекулярной массы пробы), тем меньше разрешение и тем больше колонок потребуется для получения надежных результатов. Для проб с большой молекулярной массой необходимы более крупные частицы, чтобы снизить риск механического разрушения компонентов анализируемых проб при проведении анализа.</i>	Зависит от размеров частиц наполнителя колонки	Размер частиц 20 мкм, использовать 4 колонки	В случае крупных частиц для повышения эффективности следует использовать большее число колонок; размер частиц PLgel Olexis 13 мкм
		Размер частиц 13 мкм, использовать 3 колонки	
		Размер частиц 10 мкм, использовать 3 колонки	
		Размер частиц 5 мкм, использовать 2 колонки	
3. Какой калибровочный стандарт является наилучшим? <i>В зависимости от предпочтений пользователь может выбрать разные форматы.</i>		Полистирол (ПС) или полиэтилен (ПЭ)	Полистирол представляет собой наиболее широко используемый стандарт в обычном формате EasiVial, полиэтилен применим для получения значений на основе молекулярной массы ПЭ

Колонки для анализа полиолефинов методами ГПХ

Компания Agilent выпускает широкий ряд колонок для анализа синтетических полимеров и многие из них пригодны для анализа полиолефинов. Тем не менее колонка PLgel Olexis предназначена специально для полиолефинов с широким диапазоном значений молекулярной массы.

Agilent PLgel Olexis

PLgel Olexis представляет оптимальный выбор колонки для анализа таких тяжелых высокомолекулярных полимеров, как полиолефины. Разработанная и изготавливаемая специально для таких составов соединений, колонка обеспечивает разрешение вплоть до 100 000 000 г/моль (полистирол в ТГФ). Заполненные частицами с диаметром 13 мкм для получения максимального разрешения при минимальном разрушении полимера, вызванном напряжением сдвига, эти колонки также работают при температуре вплоть до 220 °С для анализа материалов с высокой кристалличностью. Наполнитель колонки демонстрирует превосходную механическую стабильность и надежность, ожидаемые от линейки продукции PLgel.

Отсутствие деградации среза

Колонки имеют размер частиц 13 мкм, подобранный для обеспечения хорошей производительности более 30 000 теоретических тарелок/м. В дополнение к этому превосходное постоянство размера частиц (рис. 6) дает в результате очень узкое распределение размера частиц, что обеспечивает отсутствие разрушения полимера при напряжениях сдвига.

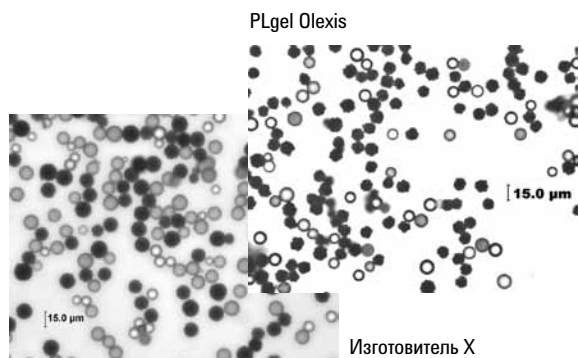


Рис. 6. Превосходное постоянство размера частиц PLgel Olexis очевидно

Высокий диапазон разрешения

В последнее время разработано много новых типов полиолефинов с очень высокими значениями полидисперсности. Определение точных значений полидисперсности и модальности крайне важно при исследованиях и разработке таких новых полимеров. PLgel Olexis полностью удовлетворяет этой задаче для всех применений с полиолефинами вплоть до 100 000 000 г/моль.

Простота экстраполирования

Большой размер пор частиц делает их эффективными со многими типами полиолефинов. В компании Agilent в процесс производства была введена линейность в качестве критерия контроля для обеспечения линейного разрешения во всем рабочем диапазоне (рис. 7). Результатом является упрощение экстраполирования для калибровок.

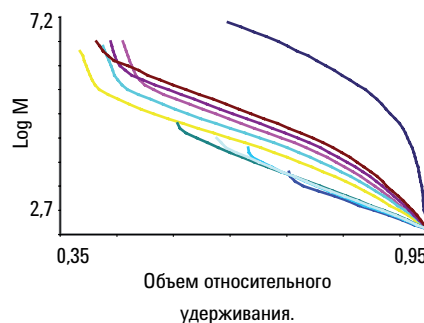


Рис. 7. Некоторые из компонентов PLgel Olexis, которые вносят свой вклад в отсутствие артефактов в этой модели

Одна колонка для всех методик анализа полиолефинов

Поскольку материал наполнителя в PLgel Olexis представляет собой тщательно составленную смесь нескольких компонентов, получаются ровные распределения, верно отражающие состав пробы (рис. 8). Дислокации отсутствуют, поэтому можно уверенно полагаться на то, что необычные формы пиков отображают истинные свойства пробы и не являются артефактами.

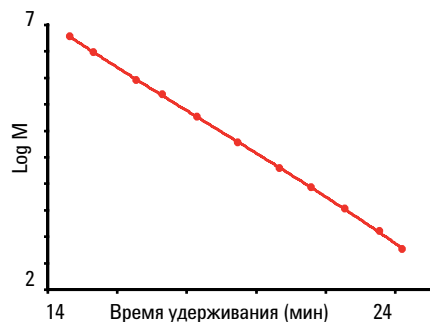


Рис. 8. Тщательное смешивание обеспечивает высоко линейные калибровки с полистиролом при использовании PLgel Olexis в ТХБ

Качество смешивания в колонках PLgel Olexis означает, что полиолефины со значительно различающейся полидисперсностью можно уверенно анализировать на одном и том же комплекте колонок. Еще раз отметим, что PLgel Olexis обеспечивает заслуживающие доверия чистые и одномодальные пики.



Анализ полиолефинов

Приведенные в этой брошюре области применения показывают разнообразие проб полимеров, а также демонстрируют универсальность колонок PLgel и необходимость в PL-GPC 220 при анализе подобных составов соединений.

Колонки для высокомолекулярных полиолефинов

Полиолефины представляют широкий ряд веществ — от низкомолекулярных углеводородных парафинов до сверхвысокомолекулярных твердых пластмасс. Молекулярно-массовые распределения полиолефинов прямо связаны с такими их физическими характеристиками, как твердость, вязкость расплава и степень кристалличности. Высокомолекулярные полиолефины имеют свойство проявлять весьма широкое молекулярно-массовое распределение (ММР). Для таких проб небольшие частицы с малыми размерами пор нежелательны по причине возможного разрушения полимера, вызванного напряжением сдвига, поэтому рекомендуются обладающие высокими размерами и пористостью частицы в PLgel Olexis.

Условия

Пробы:	Полиэтилены
Колонки:	3 шт. PLgel Olexis, 300 x 7,5 мм (партномер PL1110-6400)
Элюент:	ТХБ + 0,015% БГТ
Скорость потока:	1 мл/мин
Объем введения:	200 мкл
Температура:	160 °C
Детектор:	PL-GPC 220 рефрактометр + вискозиметр

В смешанных колонках возможно появление артефактов в виде дислокаций, возникающих в результате несоответствия объема пор компонентов смеси. Дислокации приводят к ложным модальностям и полидисперсностям. Неотъемлемой частью задачи при проектировании колонок PLgel Olexis являлось исключение дислокации. Тщательное смешивание этих компонентов позволяет получить колонку, дающую равномерное распределение молекулярной массы, в результате чего обеспечивается правильное отображение формы молекулярно-массового распределения (рис. 9). PLgel Olexis прекрасно подходит для исследований, требующих точных показателей полидисперсности и сведений о модальности.

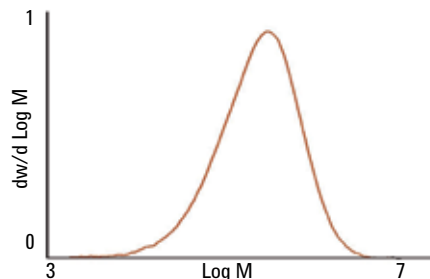


Рис. 9. Верное отображение распределения молекулярной массы полиолефина с помощью PLgel Olexis

На рис. 10 показан ряд полученных на колонке PLgel Olexis результатов анализа полиолефина, охватывающий разброс молекулярных масс. Дислокации отсутствуют, и форма пиков проб с очень заметным разбросом показывает действительную модальность проб.

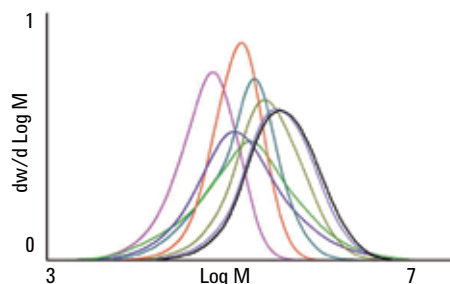


Рис. 10. PLgel Olexis показывает верные модальности во всем диапазоне полиолефинов

Располагая точной разрешающей способностью PLgel Olexis, можно уверенно отличать необычные формы действительных пиков от артефактов; необычные очертания некоторых проб действительно отображают их модальность. Это очень важно в исследованиях механизмов реакций и действия катализаторов (рис. 11).

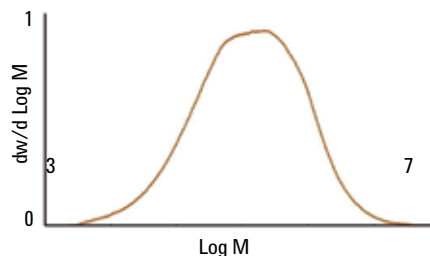


Рис. 11. Действительное изменение формы пика, показанное PLgel Olexis для многомодального материала, который изготовлен с полицентровым катализатором

Колонки для низкомолекулярных полиолефинов

Сырая нефть или нефтепродукт является основным источником органических химических соединений для промышленности. Основную часть соединений получают из двух составляющих нефти: ксилола и лигроина. Эти сырьевые вещества затем разлагают на такие основные продукты, как полиэтилен, полипропилен, эластомеры, асфальты и жидкие углеводороды. Характеризацию этих продуктов обычно выполняют с помощью ГПХ. Она заключается в хроматографическом разделении жидкости, на основании которого возможно вычисление распределения молекулярных масс после калибровки системы с помощью соответствующих стандартов полимеров. Разнообразие полимерной продукции требует множества типов колонок ГПХ для оптимизированного анализа. Низкомолекулярные жидкие углеводороды требуют высокого разрешения для отдельных компонентов. Это показано на рис. 12, где три линейных углеводорода легко разделены относительно базовой линии в течение небольшого интервала времени анализа.

Условия

Пробы: Линейные углеводороды
Колонки: 2 шт. Agilent PLgel 5 мкм 100Å, 300 x 7,5 мм (партномер PL1110-6520)
Элюент: ТХБ
Скорость потока: 1 мл/мин
Температура: 145 °C
Детектор: PL-GPC 220

Идентификация пиков

1. $C_{36}H_{74}$
2. $C_{22}H_{46}$
3. $C_{14}H_{30}$

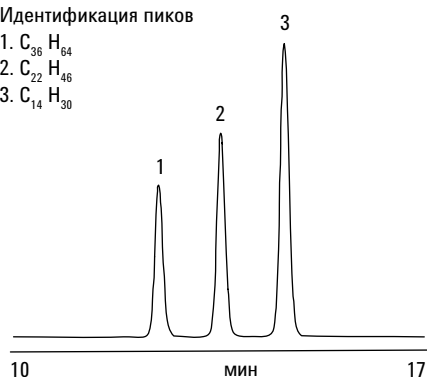


Рис. 12. Линейные углеводороды, разделенные на комплекте колонок PLgel

На рис. 13 показано разделение набора низкомолекулярных линейных углеводородов.

Условия

Пробы: Линейные углеводороды
Колонки: 2 шт. Agilent PLgel 3 мкм 100Å, 300 x 7,5 мм (партномер № PL1110-6320)
Элюент: ТХБ
Скорость потока: 0,8 мл/мин
Объем введения: 20 мкл
Температура: 145 °C
Детектор: PL-GPC 220

Идентификация пиков

1. C_{36}
2. C_{24}
3. C_{20}
4. C_{16}
5. C_{12}

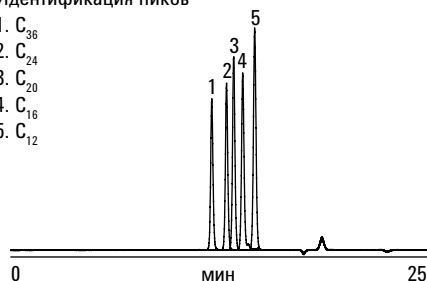


Рис. 13. Разделение низкомолекулярных углеводородов

Колонки PLgel 100Å имеют эксклюзионный предел ГПХ в 4000 молекулярных масс (полистирольный эквивалент). Промежуточные продукты можно анализировать с помощью колонки PLgel MIXED-D, которая имеет диапазон разрешения линейной молекулярной массы вплоть до эксклюзионного предела приблизительно 400 000 молекулярных масс. Размер частиц 5 мкм поддерживает высокую эффективность колонки и, таким образом, требуется меньше колонок, а время анализа относительно сокращается.

На рис. 14 показана хроматограмма углеводородного парафина сравнительно низкой молекулярной массы, полученная на колонках PLgel MIXED-D 5 мкм.

Условия

Пробы: Линейные углеводороды
 Колонки: 2 шт. Agilent PLgel 5 мкм MIXED-D, 300 x 7,5 мм (партномер PL1110-6504)
 Элюент: ТХБ
 Скорость потока: 1 мл/мин
 Объем введения: 200 мкл
 Температура: 160 °С
 Детектор: PL-GPC 220

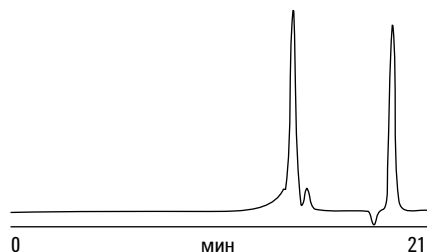


Рис. 14. Разделение низкомолекулярного парафина

На рис. 15 показан анализ асфальта, применяемого для дорожных покрытий. Получаемая затем информация относительно распределения молекулярной массы таких материалов имеет высокую ценность при определении их пригодности к обработке и конечных свойств.

Условия

Колонки: 2 шт. PLgel 5 мкм MIXED-D, 300 x 7,5 мм (партномер № PL1110-6504)
 Элюент: Тетрагидрофуран (ТГФ)
 Скорость потока: 1 мл/мин
 Температура: 40 °С
 Детектор: Рефрактометр

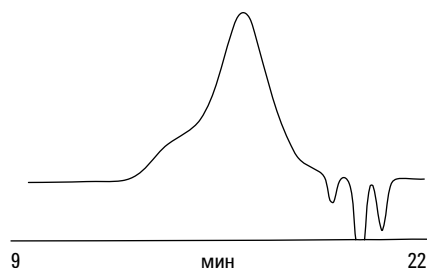


Рис. 15. Быстрый анализ асфальта на колонках PLgel 5 мкм MIXED-D

Воспроизводимость, исследование 1

Для подготовки пробы товарного полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) использована система подготовки проб PL-SP 260VS. Объем составлял 2 мг/мл, температура растворения 160 °С, продолжительность растворения — два часа. В вials автосамплера PL-GPC 220 поместили восемь аликвот основного раствора, вials установили в автосамплер с температурой в горячей зоне 160 °С, теплой зоне 80 °С (рис. 16).

Условия

Колонки: 3 шт. PLgel 10 мкм MIXED-B, 300 x 7,5 мм (партномер № PL1110-6100)
 Элюент: ТХБ + 0,0125% БГТ
 Скорость потока: 1 мл/мин
 Объем введения: 200 мкл
 Температура: 160 °С
 Детектор: PL-GPC 220

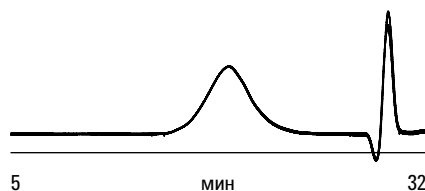


Рис. 16. Наложение хроматограмм, построенных по необработанным данным восьми последовательных анализов ПЭВП

Анализ данных выполнен с использованием калибровки по стандартам полистирола с применением приведенных ниже параметров Марка — Хаувинка с целью получения средних значений эквивалентной молекулярной массы полипропилена (см. табл. 4).

Полистирол в ТХБ¹ $K = 12,1 \times 10^{-5}$ $\alpha = 0,707$

Полиэтилен в ТХБ² $K = 40,6 \times 10^{-5}$ $\alpha = 0,725$

Таблица 4. Обобщенные результаты для восьми анализов ПЭВП

Номер анализа	Mn	Mp	MM
1	17,289	76,818	333,851
2	16,988	77,434	335,496
3	17,428	77,514	332,616
4	17,521	77,052	335,635
5	17,348	76,520	334,212
6	17,487	77,728	333,511
7	16,898	77,578	335,642
8	17,457	77,288	334,923
Среднее	17,302	77,241	334,485
Станд. откл.	220	387	1,048
Вариация, %	1,3	0,5	0,3

На рис. 17 показано наложение распределения молекулярной массы, вычисленного для восьми последовательных анализов пробы ПЭВП; видна превосходная повторяемость, полученная с помощью PL-GPC 220 с использованием колонок MIXED-B 10 мкм.

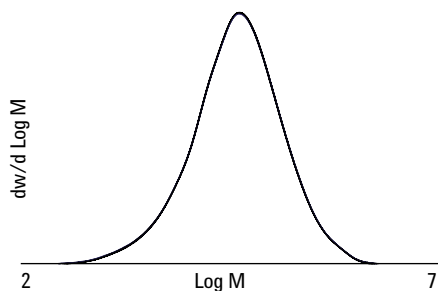


Рис. 17. Наложение молекулярных масс для восьми последовательных анализов ПЭВП

Воспроизводимость, исследование 2

Для подготовки пробы коммерческого полипропилена высокой плотности (ППВП) использована система подготовки проб PL-SP 260VS. Объем составлял 1,5 мг/мл, температура растворения 160 °С, продолжительность — два часа. В виалы автосамплера PL-GPC 220 поместили шесть аликвот основного раствора, виалы установили в автосамплер с температурой в горячей зоне 160 °С, теплой зоне 80 °С.

На рис. 18 показано наложение хроматограмм, построенных по необработанным данным шести последовательных анализов пробы.

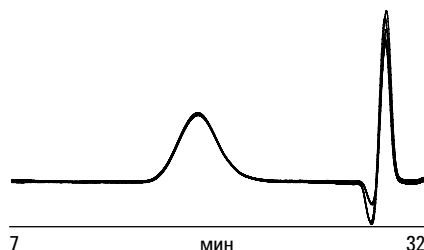


Рис. 18. Наложение хроматограмм, построенных по необработанным данным шести последовательных анализов ППВП

Анализ данных выполнен с использованием калибровки по стандартам полистирола с применением приведенных ниже параметров Марка — Хаувинка с целью получения средних значений эквивалентной молекулярной массы полипропилена (см. табл. 5).

Полистирол в ТХБ¹ $K = 12,1 \times 10^{-5}$ $\alpha = 0,707$

Полипропилен в ТХБ² $K = 19,0 \times 10^{-5}$ $\alpha = 0,725$

Таблица 5. Наложение хроматограмм, построенных по необработанным данным шести последовательных анализов ППВП.

Номер анализа	Мр	Мп	ММ
1	127,132	65,086	185,795
2	131,893	65,089	185,236
3	128,673	66,802	186,202
4	132,062	67,417	188,048
5	131,625	69,320	188,679
6	130,227	69,677	186,188
Среднее	130,202	67,232	186,691
Станд. откл.	1,693	1,815	1,239
Вариация, %	0,13	2,70	0,66

Условия

Колонки: 3 шт. PLgel 10 мкм MIXED-B, 300 x 7,5 мм (партномер PL1110-6100)
 Элюент: ТХБ + 0,0125 % БГТ
 Скорость потока: 1 мл/мин
 Объем введения: 200 мкл
 Температура: 160 °С
 Детектор: PL-GPC 220

На рис. 19 показано наложение распределения молекулярной массы, вычисленного для шести последовательных анализов пробы ППВП; видна превосходная повторяемость, полученная с помощью PL-GPC 220 с использованием колонок MIXED-B 10 мкм.

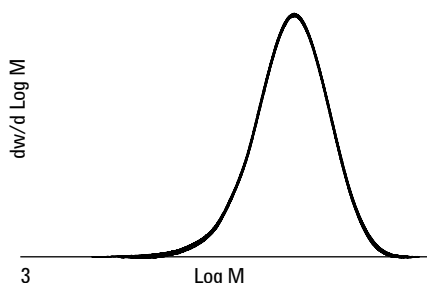


Рис. 19. Наложение молекулярных масс для восьми последовательных анализов ППВП

Литература

- ¹ H. Coll and D. K. Gilding (1970) Universal calibration in GPC: a study of polystyrene, poly- α -methylstyrene, and polypropylene. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 8, 89-103.
- ² T. G. Scholte, N. L. J. Meijerink, H. M. Schoffeleers and A.M.G. Brands (1984) Mark-Houwink equation and GPC calibration for linear short chain branched polyolefins, including polypropylene and ethylene-propylene copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 29, 3763.

Специализированные детекторы

Мультidetекторные возможности для анализа полиолефинов

В традиционной ГПХ используется рефрактометрический или другой концентрационный детектор. Однако анализ полиолефинов можно выполнять посредством мультidetекторной ГПХ, совмещающей концентрационный детектор с вискозиметром, детектором по светорассеянию или с обоими.

ГПХ с вискозиметром — анализ с использованием концентрационного детектора и вискозиметра

Возможно размещение вискозиметра в термостате системы PL-GPC 220, что позволяет выполнять анализ полиолефинов методом ГПХ с вискозиметрией. При применении ГПХ с вискозиметрией молекулярные массы определяют с помощью метода универсальной калибровки. График размера молекул в виде десятичного логарифма произведения молекулярной массы и характеристической вязкости в зависимости от времени удерживания построен для серии стандартов с узким распределением на основании уравнений 1 и 2.

Уравнение 1:

Гидродинамический объем α молекулярная масса $\times$ характеристическая вязкость

Уравнение 2:

$\log (MM \times \text{характеристическая вязкость})$ в зависимости от времени удерживания $\simeq \log$ (гидродинамический объем) в зависимости от времени удерживания

Колонки PLgel Olexis разделяют и калибруются исходя из размера, таким образом достигается универсальная калибровка (рис. 20).

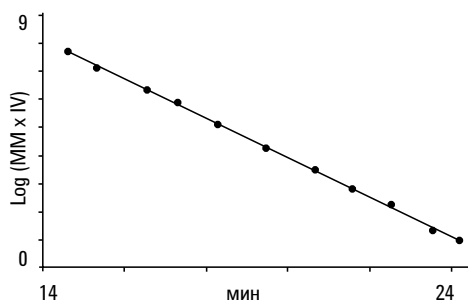


Рис. 20. Универсальная калибровка колонки PLgel Olexis для мультidetекторной ГПХ

Метод универсальной калибровки дает молекулярные массы полиолефинов независимо от используемых при анализе калибраторов. Это позволяет использовать такие менее дорогие калибраторы, как полистирол, при этом по-прежнему получая точные результаты для полиолефинов.

- Характеристические вязкости измеряют вискозиметром и концентрационным детектором
- Точные молекулярные массы вычисляются с допущением, что проба удовлетворяет условию универсальной калибровки (достигается чистая эксклюзия по размеру)
- Радиус инерции вычисляют с использованием модели поведения полимера в растворе

ГПХ с детектором по светорассеянию — анализ с использованием концентрационного детектора и детектора по светорассеянию

Детектор по светорассеянию с двойным углом можно располагать внутри термостата PL-GPC 220, что делает возможным анализ полиолефинов посредством ГПХ с детектором по светорассеянию при помощи метода асимметричного потока. В ГПХ с применением детектора по светорассеянию точные молекулярные массы определяют непосредственно, используя отклик детектора рассеяния и интенсивность рассеянного света, согласно уравнению 3.

Уравнение 3:

$$R_{\theta} = CM (dn/dc)^2 P_{\theta} K_{\theta}$$

R_{θ} — отклик детектора, CM — произведение концентрации и массы, dn/dc — приращение удельного коэффициента преломления, P_{θ} — функция рассеяния частиц и K_{θ} — постоянная светорассеяния.

- Молекулярные массы рассчитывают исходя непосредственно из характеристики рассеяния света, вычисляя функцию рассеяния частиц из соотношения интенсивностей под углами 15° и 90°
- Радиус инерции определяют из функции рассеяния частиц сравнением при двух углах, но только если размер молекулы превышает 10 нм и интенсивность рассеяния имеет зависимость от угла
- Характеристическую вязкость вычисляют с помощью модели поведения полимера в растворе

ГПХ с тремя детекторами — анализ с использованием данных концентрационного детектора, вискозиметра и детектора по светорассеянию

По этой методике детектор по светорассеянию и вискозиметр размещают внутри PL-GPC 220. При ГПХ с тремя детекторами молекулярные массы определяются, непосредственно используя отклик детектора по светорассеянию, как описано выше.

- Молекулярные массы рассчитывают исходя непосредственно из характеристики рассеяния света, вычисляя функцию рассеяния частиц из соотношения интенсивностей под углами 15° и 90°
- Радиус инерции определяют из функции рассеяния частиц сравнением при двух углах, но только если размер молекулы превышает 10 нм и интенсивность рассеяния имеет зависимость от угла
- Характеристическую вязкость определяют по результатам вискозиметра

Сравнение традиционной ГПХ, ГПХ с вискозиметром, ГПХ с детектором по светорассеянию и ГПХ с тремя детекторами

В традиционной ГПХ с использованием только концентрационного детектора молекулярные массы получают на основании сравнения с серией калибровочных стандартов. Однако за исключением случая, когда стандарты и пробы имеют одинаковые химические свойства и вследствие этого одинаковый размер в растворе при любой данной молекулярной массе, результаты являются только относительными, так как колонка ГПХ осуществляет разделение на основании размера, а не молекулярной массы. Традиционная ГПХ дает точные результаты, только если используются стандарты с такими же химическими свойствами, как и исследуемые пробы.

ГПХ с вискозиметром и ГПХ с детектором по светорассеянию или ГПХ с тремя детекторами можно использовать для определения «абсолютных» молекулярных масс проб, независимо от химических свойств стандартов, применяемых при калибровке колонки (ГПХ с вискозиметром) или полностью независимо от калибровки колонки (ГПХ с детектором по светорассеянию и ГПХ с тремя детекторами).

Значения молекулярной массы могут варьироваться для этих двух методов, потому что вискозиметр и детектор по светорассеянию реагируют на различные свойства полимера: вискозиметр — на молекулярную плотность, а детектор по светорассеянию — на размер в растворе. Поэтому рассчитанные на основании этих подходов молекулярные массы не обязательно будут иметь одинаковые значения.

Разветвленность полимерной цепи

Сравнение разветвленности цепи полимера в полиэтиленах

Мультidetекторная ГПХ в сочетании с вычислениями разветвлений предоставляет прекрасный способ сравнения и идентификации различных типов полиэтилена. Несмотря на одинаковое основное химическое строение, эти разные материалы производятся в различных условиях и отличаются по физическим свойствам.

ПЭНП — полиэтилен низкой плотности

Полиэтилен низкой плотности был первой маркой полиэтилена, изготовленной в 1930-е годы. Он демонстрировал относительно низкую степень кристалличности по сравнению с другими видами полиэтилена вследствие наличия длинных ветвей на основной цепи полимера (прибл. на 2 % атомов углерода). В результате этого прочность на разрыв у этого материала ниже, тогда как эластичность выше. Эти цепи разветвлений являют собой результат стабилизации полимерной цепи в реакциях полимеризации в процессах синтеза, применяемых для изготовления материала. Мультidetекторная ГПХ позволяет измерять уровень разветвления ПЭНП.

ПЭВП — полиэтилен высокой плотности

Полиэтилен высокой плотности изготавливают с применением катализаторов, отличных от тех, которые используют для ПЭНП, с целью получения малых уровней разветвления от основной цепи полимера. Поэтому ПЭВП имеет большую, чем у ПЭНП плотность и степень кристалличности, что дает в результате более прочный и обладающий большей температурной стабильностью продукт. ПЭВП не проявляет разветвленности цепи полимера.

ЛПЭНП — линейный полиэтилен низкой плотности

Линейный полиэтилен низкой плотности представляет собой новейший материал, при изготовлении которого в полимер вводится небольшое количество альфа-олефинов, таких как бутан, гексан или октан. Материалы из ЛПЭНП имеют большую степень кристалличности, чем ПЭНП, но обладают эластичностью и имеют более высокие прочность на разрыв и сопротивление пробиванию. Мультidetекторную ГПХ с вискозиметром и (или) детектором по светорассеянию нельзя использовать для исследования разветвления в ЛПЭНП, так как изменения плотности и размера молекул по сравнению с линейными материалами очень малы и обнаружить их невозможно. ГПХ с ИК-Фурье используется для анализа короткоцепных разветвлений, как описано на стр. 24.

Исследование разветвлений в полиолефинах

В мультidetекторной ГПХ разветвления оценивают путем исследования изменений размера молекул или характеристической вязкости как функции возрастающей молекулярной массы. В случаях полимеров с одинаковыми химическими свойствами молекулы с разветвлениями всегда имеют меньшие, чем у линейных аналогов, значения R_g и IV вследствие присутствия точек разветвлений.

Во всех методах вычисление разветвлений можно выполнять по данным либо характеристической вязкости (измеренной или рассчитанной), либо радиуса инерции (измеренного или рассчитанного). Качество результатов исследования разветвлений зависит от качества исходных данных (характеристической вязкости или радиуса инерции). Коэффициенты уменьшения определяют на основании графиков Марка — Хаувинка (зависимость логарифма характеристической вязкости от логарифма ММ) или конформации (зависимость логарифма радиуса инерции от логарифма ММ) с использованием соотношений уравнения 4.

Уравнение 4:

Коэффициент уменьшения радиуса инерции

$$g = \left(\frac{R_g \text{ разветвл}}{R_g \text{ лин}} \right)_{\text{ММ}}$$

Коэффициент уменьшения характеристической вязкости

$$g' = \left(\frac{IV \text{ разветвл}}{IV \text{ лин}} \right)_{\text{ММ}}$$

где $g = g'^{(1/\epsilon)}$

ϵ (структурный фактор) = от 0,5 до 1,5, как правило, 0,75

Значение g (непосредственно или полученное из g' и оценки структурного фактора, типично 0,75) используют вместе с единицей повторения разветвления (молекулярная масса мономера, умноженная на 1000) для получения количеств разветвлений с помощью модели разветвления. В случае отсутствия данных о строении для пробы используется троичная модель разветвления согласно уравнению 5.

Уравнение 5:

$$g = [(1 + B_n/7)^{1/2} + 4B_n/9\pi]^{-1/2}$$

где B_n = количество разветвлений на 1000 атомов углерода

Количество разветвлений выражено в виде числа разветвлений на 1000 атомов углерода (из исследований полиэтилена). Если исследуемый полимер не является полиэтиленом, то действительное количество разветвлений может не иметь непосредственной интерпретации. Тем не менее сравнение проб остается возможным.

Анализ разветвлений в полиэтиленах

Пробы ПНД, ПВД и ЛПЭНП исследованы с помощью PL-GPC 220 с тремя детекторами.

Условия

Колонки: 3 шт. PLgel Olexis, 300 x 7,5 мм (партномер PL1110-6400)
 Элюент: ТХБ + 0,015% БГТ
 Скорость потока: 1,0 мл/мин
 Объем введения: 200 мкл
 Температура: 160 °C
 Детектор: PL-GPC 220 рефрактометр + вискозиметр + детектор по светорассеянию

Использовались рефрактометрический и вискозиметрический детекторы, анализ данных осуществлялся с помощью ПО Cirrus для мультidetекторной ГПХ.

На рис. 21 показаны ММР трех проб. Различия в ММ проб заметны, несмотря на частичные совпадения графиков.

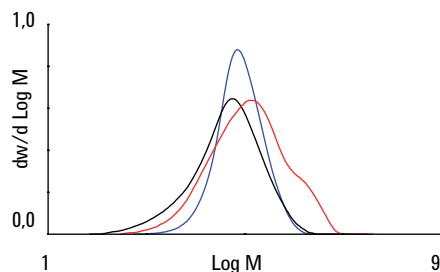


Рис. 21. Наложение распределений молекулярной массы для трех проб полиэтилена, ПЭВП — черный, ЛПЭНП — синий, ПЭНП — красный

На рис. 22 показаны графики Марка — Хаувинка для трех проб, построенные на основании полученных от вискозиметра характеристических вязкостей и молекулярных масс от детектора по светорассеянию.

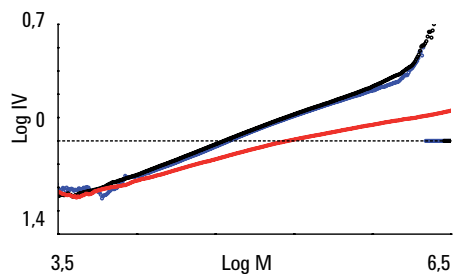


Рис. 22. Наложение графиков Марка — Хаувинка для трех проб полиэтилена, ПЭВП — черный, ЛПЭНП — синий, ПЭНП — красный

График Марка — Хаувинка описывает изменение вязкости полимеров как функцию возрастающей молекулярной массы. Наложение пробы ПЭВП и ЛПЭНП на графике Марка — Хаувинка показывает, что эти полимеры имеют очень похожее строение. Параметры Марка — Хаувинка K (пересечение с осью ординат) и α (наклон) показывают, что в материале отсутствуют разветвления, обнаруживаемые мультidetекторной ГПХ. Однако ПЭНП показывает заметное отклонение от линий ПЭВП и ЛПЭНП с уменьшением наклона при увеличении молекулярной массы. Это вызвано повышенным разветвлением в ПЭНП по сравнению с остальными материалами, так как возрастание молекулярной массы ведет к снижению вязкости.

Анализ разветвления полиэтилена с помощью ПО Cirrus для мультidetекторной ГПХ

Наличие разветвленности цепи полимера (свыше шести атомов углерода) в полиолефинах существенно влияет на такие их физические характеристики, как вязкость расплава и механическая прочность. Распределение ветвей в полиолефинах определяется механизмом полимеризации. Значительный интерес представляет получение материалов с хорошо определенной ММ и известным распределением разветвления для конкретных показателей назначения.

Для трех проб полиэтилена, одной ПЭВП и двух ПЭНП, был проведен анализ с использованием средств ГПХ и вискозиметрии в PL-GPC 220. При синтезе двух проб был задействован механизм стимулирования разветвления, третья представляла собой стандартный линейный эталонный материал марки NBS 1475.

В прибор дополнительно к рефрактометрическому детектору был установлен вискозиметрический детектор, для анализа данных использовано ПО Cirrus для мультidetекторной ГПХ. Для универсальной калибровки использованы стандарты полистирола. В качестве эталона линейного материала при определении разветвления использован материал без разветвления.

На рис. 23 показаны ММР трех проб. Черная кривая соответствует материалу без разветвления. Различия в ММ проб заметны, несмотря на частичные совпадения графиков.

На рис. 24 показаны графики уравнений Марка — Хаувинка для этих же трех проб. Верхняя проба соответствует материалу без разветвления. Прочие две пробы при любом значении ММ имеют меньшие значения характеристической вязкости, что свидетельствует о наличии разветвления. Для описания этого явления используется коэффициент разветвления g , определяемый по уравнению 6, где ϵ — постоянная:

Уравнение 6:

$$g = \left(\frac{IV_{\text{разветвл}}}{IV_{\text{лин}}} \right)^{1/\epsilon}$$

Условия

Пробы: Полиэтилены
Колонки: 3 шт. PLgel Olexis, 300 x 7,5 мм (партномер PL1110-6400)
Элюент: ТХБ + 0,015% БГТ
Скорость потока: 1,0 мл/мин
Объем введения: 200 мкл
Температура: 160 °С
Детектор: PL-GPC 220 рефрактометр + вискозиметр

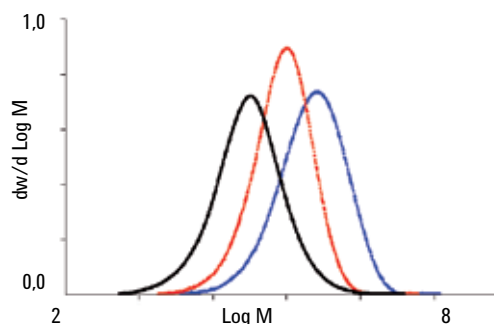


Рис. 23. Графики ММР для трех проб полиэтилена (черная кривая — материал без разветвления)

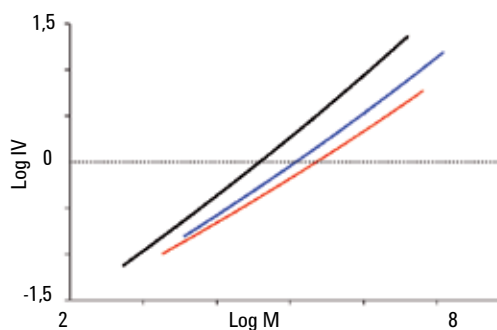


Рис. 24. Графики уравнения Марка — Хаувинка для трех проб полиэтилена

Материал без разветвления использован в качестве эталона, и поэтому имеет значение $g = 1$ (кроме области больших ММ, где наблюдается значительный разброс данных). В остальных двух пробах значение g уменьшается в зависимости от ММ, что говорит об увеличении количества ветвей с ростом ММ. Рассчитанные значения g позволяют определить количество разветвлений на 1000 атомов углерода. Для этого производится аппроксимация данных к эталону. ПО Cirrus для мультidetекторной ГПХ позволяет применить такой подход, т. к. в нем имеется ряд моделей разветвления. В нашем случае использовано допущение о статистическом распределении ветвей в полимере и, соответственно, модель расчета среднечислового количества разветвлений. На рис. 25 и 26 приведены графики g и количества разветвлений для проб.

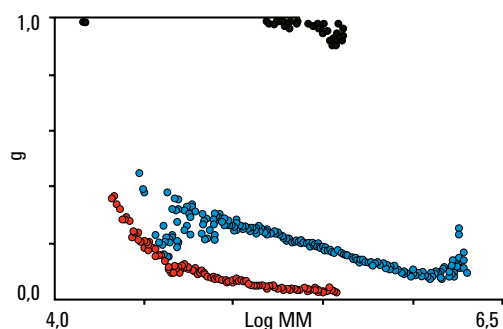


Рис. 25. Графики коэффициента разветвления g для трех проб полиэтилена (чёрная кривая — материал без разветвления)

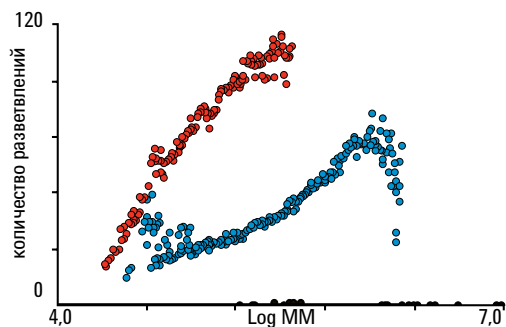


Рис. 26. Графики зависимости расчетного количества разветвлений от ММ для трех проб полиэтилена (чёрная кривая — материал без разветвления)

Результаты показывают, что для двух проб с разветвлением характер ММР отличается от характера распределения разветвления. Проба, показывающая большее разветвление при любой ММ, отличается от второй пробы с меньшей ММ. Полученные сведения как о ММР, так и о распределении разветвления материалов позволяют уверенно судить об их способности к обработке.

Анализ разветвлений в линейном полиэтилене низкой плотности (ЛПЭНП)

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (ИК-Фурье) представляет собой хорошо известный метод, применяемый при анализе состава материалов путем измерений колебательных полос поглощения. Обычно полимеры дают относительно простой спектр поглощения, позволяющий без затруднений выполнять их идентификацию путем сравнения с библиотечными данными, и поэтому они хорошо поддаются анализу с помощью ИК-Фурье. Сочетание ИК-Фурье с гелепроникающей хроматографией особенно предпочтительно вследствие того, что детектор ИК-Фурье можно использовать как в качестве концентрационного детектора для вычислений молекулярной массы, так и в качестве спектроскопического метода для анализа состава, значительно улучшающего информацию, получаемую в результате анализа только с помощью ГПХ.

Работу системы PL-GPC 220 в паре с одним из ряда предлагаемых компанией Agilent ИК-Фурье спектрометров можно осуществлять, используя интерфейс PL-HTGPC-FTIR, состоящий из подогреваемой проточной кюветы, подогреваемой транспортной линии и блока регулирования температуры. Для применений с полиолефином проточную кювету и транспортную линию можно нагревать до 175 °С с точностью $\pm 0,5$ °С. Для получения спектра хорошего качества ИК-Фурье спектрометр оборудован быстродействующим детектором на ТКР (теллур-кадмий-ртуть). Получение данных выполняется посредством программного обеспечения сбора данных с разрешением по времени.

ГПХ и ИК-Фурье анализ полиэтилена

Полиэтилен с высокой степенью кристалличности трудно поддается анализу методами ГПХ вследствие его ограниченной растворимости в большинстве органических растворителей, а также высоких температур, требуемых для растворения (типично выше 135 °C). Наиболее часто используемым для этого материала растворителем является трихлорбензол (ТХБ). ТХБ также пригоден для анализа средствами ГПХ вместе с ИК-Фурье детектированием в качестве растворителя, имеющего хорошее окно абсорбции приблизительно от 3500 до 2700 см⁻¹, соответствующее области валентных колебаний >C-H. Колебания СН преобладают в спектре твердой фазы полиэтилена и поэтому эта область поглощения имеет решающее значение.

С точки зрения области валентных колебаний >C-H, различия в соотношениях групп >CH₂ и -CH₃ в пробе можно наблюдать по относительным интенсивностям полос поглощения. Эту зависимость ИК спектра от наличия групп -CH₃ и >CH₂ можно использовать для измерений уровня короткоцепных разветвлений (КЦР) в полиэтилене¹. К ним относятся разветвления с длиной меньше шести атомов углерода, введенные посредством сополимеризации этилена с другими альфа-олефинами, которые с помощью традиционной мультidetекторной ГПХ обнаружить невозможно, так как они не влияют на вязкость полимера. Уровень КЦР оказывает, однако, сильное влияние на кристалличность, плотность и сопротивление к растрескиванию полиэтилена под напряжением. Измеряя спектр полиэтилена, содержащего КЦР, можно определять относительные интенсивности валентных колебаний групп -CH₃ и >CH₂ и, зная свойства использованных для введения КЦР мономеров, уровень КЦР можно оценивать с помощью данных хеометрии. Включение этого детектора в систему ГПХ позволяет получать КЦР (как функцию от молекулярной массы).

Анализ сополимера полиэтилена и гексена средствами ГПХ и ИК-Фурье

С целью оценки уровней короткоцепных разветвлений был выполнен анализ пробы сополимера этилена с гексаном; был использован PL-GPC 220 в сочетании с ИК-Фурье спектрометром Agilent.

Условия

Колонка:	2 шт. PLgel Olexis, 300 x 7,5 мм (партномер PL1110-6400)
Элюент:	Трихлорбензол (с БГТ)
Объем введения:	200 мкл
Скорость потока:	1,0 мл/мин
Температура:	160 °C
Сбор данных:	Программное обеспечение сбора данных с разрешением по времени Agilent Resolutions Pro, осуществляющее сбор данных с разрешением 8,0 см ⁻¹ с накоплением результатов 16 сканирований за 11 минут, диапазон 3500–2700 см ⁻¹ с автоматическим вычитанием фонового поглощения растворителя
Детектор:	Agilent PL-HTGPC-FTIR, который соединен с ИК-Фурье спектрометром компании Agilent, оборудованным детектором на ТКР

Для выполнения эксперимента и вычисления КЦР с использованием подхода, основанного на тщательной хеометрии, использовалось программное обеспечение Cirrus GPC-FTIR SCB. В целях определения молекулярной массы данные ИК-Фурье использовались в качестве источника концентрации для создания рис. 27, на котором показано наложение молекулярной массы и короткоцепных разветвлений, полученных для сополимера этилена и другого альфа-олефина методом ИК-Фурье. Видно, что в этом случае уровень включения образующих мономеров был одинаковым по всему распределению.

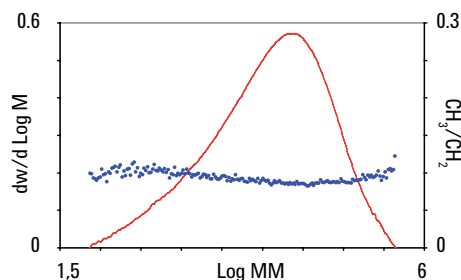


Рис. 27. Наложение хроматограммы распределения массы полимеров и короткоцепных разветвлений для пробы сополимера полиэтилена и гексена

Источник

¹ P.J. DesLauriers, D.C. Rohlifing and E.T. Shieh (2002) Quantifying short chain branching microstructures in ethylene-1-olephin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy (SEC-FTIR). *Polymer*, 43, 159-170.

Сведения о порядке заказа

Колонки	
Описание	Партномер
Agilent PLgel 3 мкм 100Å, 300 x 7,5 мм	PL1110-6320
Agilent PLgel 5 мкм 100Å, 300 x 7,5 мм	PL1110-6520
Agilent PLgel 5 мкм MIXED-D, 300 x 7,5 мм	PL1110-6504
Agilent PLgel 10 мкм MIXED-B, 300 x 7,5 мм	PL1110-6100
Agilent PLgel 10 мкм MIXED-A LS, 300 x 7,5 мм	PL1110-6100LS*
Agilent PLgel 20 мкм MIXED-A, 300 x 7,5 мм	PL1110-6200
Agilent PLgel 20 мкм MIXED-A, 300 x 7,5 мм	PL1110-6200LS*
Agilent PLgel Olexis, 300 x 7,5 мм	PL1110-6400

Стандарты	
Описание	Партномер
Agilent PS-H EasiVial 2 мл: набор для калибровки с навеской полистирола	PL2010-0201
Agilent PS-M EasiVial 2 мл: набор для калибровки с навеской полистирола	PL2010-0301
Agilent E-M-10, набор для калибровки, полиэтилен, 10 x 0,2 г	PL2650-0101
Agilent E-MW-10, набор для калибровки, полиэтилен, 10 x 0,1 г	PL2650-0102
Agilent E-SCB, набор для калибровки, полиэтилен, 10 x 0,1 г	PL2650-0103

Приборы	
Описание	Партномер
Система подготовки проб Agilent PL-SP 260VS**	
Высокотемпературная система ГПХ Agilent PL-GPC 220	PL0820-0000
Agilent PL-HTGPC-FTIR**	
Встраиваемый online-вискозиметр Agilent PL-BV 400HT	PL0810-3050
Детектор по светорассеянию Agilent PL-HTLS 15/90	PL0640-1200
Заказной набор принадлежностей**	

Программное обеспечение	
Описание	Партномер
Программное обеспечение Cirrus GPC Multi Detector для ГПХ с мультidetекторной комплектацией	PL0570-2020
Программное обеспечение Cirrus GPC для ГПХ	PL0570-2000
Программное обеспечение Agilent GPC-FTIR SCB для ГПХ с ИК-Фурье и КЦР	PL0570-2300

* Малоизлучающий, для комплектации с детектором по светорассеянию
 ** Сведения о других вариантах можно получить в местном торговом представительстве или у местного дистрибьютора

Дополнительные решения для анализа полиолефинов, предлагаемые компанией Agilent

Наряду с решениями для высокотемпературной ГПХ компания Agilent предлагает решения для анализа полиолефинов.

ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье является важнейшим инструментом анализа полимерных пленок и других материалов. Диапазон применения простирается от испытаний в целях контроля качества сырьевых материалов до анализа причин разрушения крупных объектов. Наши решения охватывают спектрометры серии 600-IR и микроскопы, программное обеспечение и принадлежности.

Серия 600-IR рассчитана на различные типы полимеров или проб материала, включая жидкости для напыления, пасты, каучуки, пластмассы и материалы покрытий. Метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) является самым простым, так как обычно требует незначительной подготовки пробы или вообще не требует. С помощью предлагаемых компанией Agilent принадлежностей для НПВО или для измерений на углах больше критического можно исследовать изменения на поверхности полимера, вызываемые рабочими условиями или климатическими воздействиями.



Приборы серии Agilent 600-IR обеспечивают самый высокий уровень чувствительности и одновременно позволяют получить подробнейшую информацию о структуре и составе исследуемого материала.

Спектроскопия ЯМР

Предлагаемые компанией Agilent средства спектроскопии ЯМР долгое время были эффективными инструментами для определения свойств полимеров. Методы одномерной (1D) и двумерной (2D) спектроскопии ЯМР в течение многих лет использовались в поточных измерениях. Разработанный компанией Agilent метод обладает еще большими возможностями; в нем используется градиентно-гетероядерная корреляция через несколько связей с применением импульсного поля вместе с 2D ЯМР для обнаружения слабых сигналов в присутствии намного более сильных резонансов. Эта методика позволяет выделять сигналы из таких второстепенных структур, как концевые группы цепей и дефекты, представляющие существенную информацию для полного понимания этих составляющих сложных синтетических соединений.

Agilent 400-MR обеспечивает непревзойденную производительность для различных методик, сочетая в себе простое в использовании программное обеспечение вместе с выдающимися рабочими характеристиками архитектуры спектрометра DirectDrive и DirectDigital. Осуществляемые простым нажатием кнопки опыты, а также возможности непосредственной обработки и экспортирования данных делают 400-MR наилучшим выбором для обнаружения соединений, количественного определения и подтверждения структуры.

Изделия компании Agilent для ГПХ
www.agilent.com/chem/gpcsec

Поиск центров по работе с клиентами компании
Agilent в вашей стране:
www.agilent.com/chem/contactus

Информация может быть изменена без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2011.
Напечатано 28 января 2011 г.
5990-6971RU



Agilent Technologies