

## АНАЛИЗ СЫРЬЯ

# АНАЛИЗ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СИСТЕМЫ ГПХ AGILENT PL-GPC 220 С ТРОЙНЫМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

Решения для аналитических компаний  
Программы для отраслей и методик применения

### Авторы

Эдриан Бобородеа (Adrian Boborodea)

Старший научный сотрудник,  
Certech ASBL, Belgium (Бельгия)

Алан Брукс (Alan Brookes)

Специалист по продажам приборов ГПХ  
в регионе EMEA

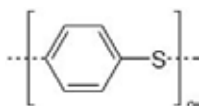
### Аннотация

Данная методическая информация демонстрирует использование высокотемпературной системы ГПХ Agilent PL-GPC 220, оборудованной тремя детекторами (дифференциальным рефрактометрическим детектором, вискозиметром и детектором по светорассеянию), для точного определения молекулярно-массового распределения в пробах полифениленсульфида распространенных промышленных сортов.

Также здесь описана способность прибора определять параметры Марка-Хаувинка, которые хорошо коррелируют со справочными величинами для линейного полифениленсульфида.

## ВВЕДЕНИЕ

Полифениленсульфид (ПФС) представляет собой полимерную цепь, образованную чередованием атомов серы и фениленовых колец с замещением в пара-положение.

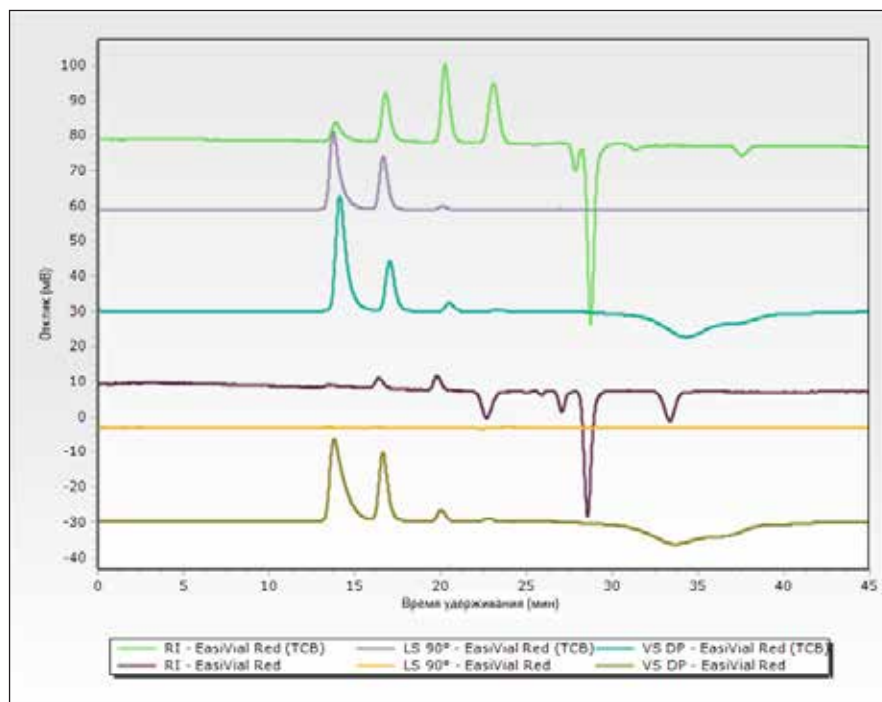


ПФС — это кристаллический полимер с превосходной химической и температурной стойкостью. Механические свойства смол промышленных сортов зависят от их молекулярной массы и структуры — разветвленной или линейной. Мультидетекторная гель-проникающая хроматография как нельзя лучше подходит для оценки этих характеристик.

В ГПХ разделение проводится на основе гидродинамического объема, который пропорционален молекулярной массе и характеристической вязкости полимера. В традиционной ГПХ действительная молекулярная масса пробы неизвестного соединения не измеряется, а вычисляется посредством калибровки колонки хорошо изученными стандартами. При наличии вискозиметра и детектора по светорассеянию (LS) можно измерить молекулярную массу пробы напрямую, без калибровки колонки. Однако сами детекторы должны быть откалиброваны. Перед проведением данной процедуры необходимо измерить междетекторное время задержки (IDD) — крайне важный параметр для точной оценки действительных молекулярных масс.



При использовании трихлорбензола (ТХБ) для анализа полиолефина посредством высокотемпературной ГПХ прибор калибруют, используя стандарт полистирола с известными значениями концентрации, молекулярной массы, инкремента показателя преломления  $dn/dc$  и характеристической вязкости. Этот стандарт дает хорошие сигналы во всех трех детекторах (дифференциальный рефрактометрический детектор (DRI), вискозиметр (VS) и детектор по светорассеянию (LS)). Но поскольку температура кипения ТХБ равна 214 °С, а ПФС имеет ограниченную растворимость, ТХБ нельзя использовать в качестве растворителя при проведении гелепроникающей хроматографии ПФС. Тем не менее ПФС полностью растворяется при температурах около 250 °С в 1-хлорнафталине (1-CN), температура кипения которого равна 260 °С. Соответственно, в данном случае 1-хлорнафталин является подходящим растворителем для анализа ПФС методом ГПХ. Однако, как видно из рис. 1, в данном растворителе стандарты полистирола имеют намного меньшее значение  $dn/dc$ , чем в ТХБ. Следует отметить, что низкая интенсивность сигнала рефрактометрического и светорассеивающего детекторов для этих стандартов полистирола, как видно ниже, является результатом низкого значения  $dn/dc$  для полистирола в 1-CN.



**Рис. 1.** Сравнение хроматограмм, полученных методом тройного детектирования, для стандарта полистирола EasiVial (красного) в 1-CN и ТХБ

Такое чрезвычайно низкое значение  $dn/dc$  для полистирола в 1-CN представляет серьезную проблему, в том числе при разработке метода мультidetекторного анализа ПФС методом ГПХ. Поскольку интенсивность сигнала детектора по светорассеянию пропорциональна значению  $(dn/dc)^2$ , а отклик и элюцию пика полистирола сложно измерить, точное измерение междетекторного времени задержки (IDD) и вычисление константы калибровки детектора по светорассеянию с помощью стандартов полистирола невозможны.

Важно отметить, что даже при таком низком значении  $dn/dc$  для полистирола в 1-хлорнафталине высокопроизводительный дифференциальный рефрактометрический детектор, встроенный в высокотемпературную систему ГПХ Agilent PL-GPC 220, имеет очень низкий дрейф результатов и хорошее соотношение «сигнал — шум», что позволяет идентифицировать значения времени удерживания пиков стандартов полистирола. Таким образом, при выполнении сравнительного анализа традиционный подход с использованием рефрактометрического детектора позволяет оценивать относительные молекулярные массы на основании традиционной калибровки и справочных параметров Марка-Хаувинка (1):

- $K_{PS} = 18,6 \cdot 10^{-5}$  дл/г;      альфа\_PS = 0,657
- $K_{PPS} = 8,91 \cdot 10^{-5}$  дл/г;      альфа\_PPS = 0,747

Благодаря программному обеспечению Agilent для ГПХ эта процедура стала относительно простой и легкой в применении — нужно лишь шаг за шагом следовать инструкциям руководства, которое прилагается к прибору.

Однако традиционная калибровка не позволяет определить действительные молекулярные массы или получить информацию о структуре ПФС в пробах. Для оценки этих характеристик необходимо использовать дополнительные детекторы и проводить калибровку прибора.

В данном обзоре представлена процедура измерения действительных молекулярных масс и параметров Марка-Хауинка для проб ПФС посредством мультidetекторной ГПХ с применением методик высокоточного детектирования. Альтернативные решения и дополнительные сведения о данном методе представлены в работе (2).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Оборудование

Высокотемпературная система ГПХ Agilent PL-GPC 220, оборудованная дифференциальным рефрактометрическим детектором, вискозиметром и детектором по светорассеянию.

### Метод анализа

Детекторы	LS, VS, DRI
Подвижная фаза	1-хлорнафталин (1-CN)
Колонки	3 шт. PLgel 10 мкм Mixed-B, 300 × 7,5 мм
Стандарты	EasiVial PS-L для калибровки IDD и SRM 1475a для калибровки детекторов
Пробы	PPS 30k, PPS 40k и PPS 50k (промышленные сорта ПФС)
Концентрация	2 мг/мл
Температура	210 °C
Объем ввода	200 мкл
Скорость потока	1,0 мл/мин
Программное обеспечение	ПО Agilent GPC/SEC

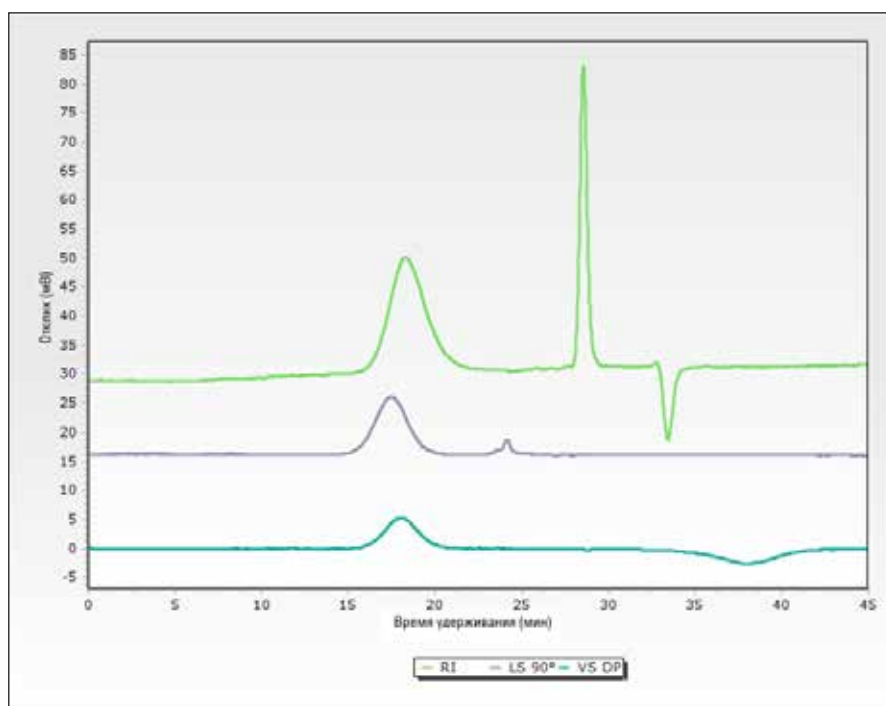
### Калибровка IDD

Поскольку IDD зависит от скорости потока и объема капилляров между детекторами, возможное решение для измерения этого параметра заключается во введении стандарта полистирола в то время, когда прибор работает с той же скоростью потока (1 мл/мин) в другом растворителе, например ТХБ или ТГФ. В данном случае был использован второй пик в хроматограммах, полученных в ТХБ (рис. 1). Полученные результаты: 9 с между детектором по светорассеянию и рефрактометрическим детектором, 23 с между детектором по светорассеянию и вискозиметром.

### Калибровка детекторов

Для калибровки детекторов необходимо вводить стандарт с известными значениями концентрации,  $dn/dc$ , молекулярной массы и характеристической вязкости. В данном случае был выбран стандарт PE SRM 1475a, который обычно используется в лабораториях при проведении высокотемпературной ГПХ полиолефинов. Для калибровки детекторов использовались хроматограммы, приведенные на рис. 2, а также следующие параметры (для 1-CN):

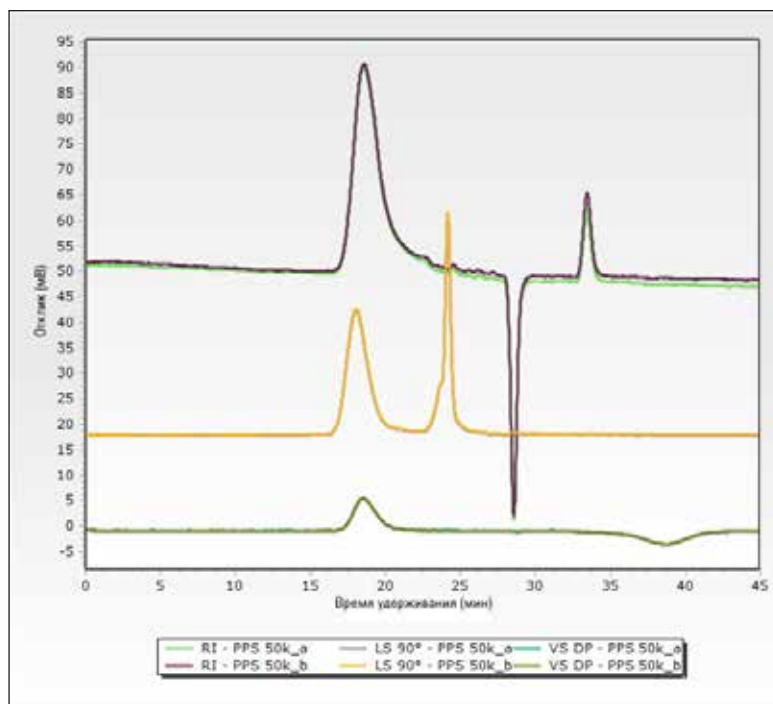
Детекторы	LS, VS, DRI
Подвижная фаза	1-хлорнафталин (1-CN)
Колонки	3 шт. PLgel 10 мкм Mixed-B, 300 × 7,5 мм
Стандарты	EasiVial PS-L для калибровки IDD и SRM 1475a для калибровки детекторов
Пробы	PPS 30k, PPS 40k и PPS 50k (промышленные сорта ПФС)
Концентрация	2 мг/мл
Температура	210 °С
Объем ввода	200 мкл
Скорость потока	1,0 мл/мин
Программное обеспечение	ПО Agilent GPC/SEC



**Рис. 2.** Хроматограммы стандарта PE SRM 1475a в 1-CN для калибровки детекторов

### Хроматограммы проб

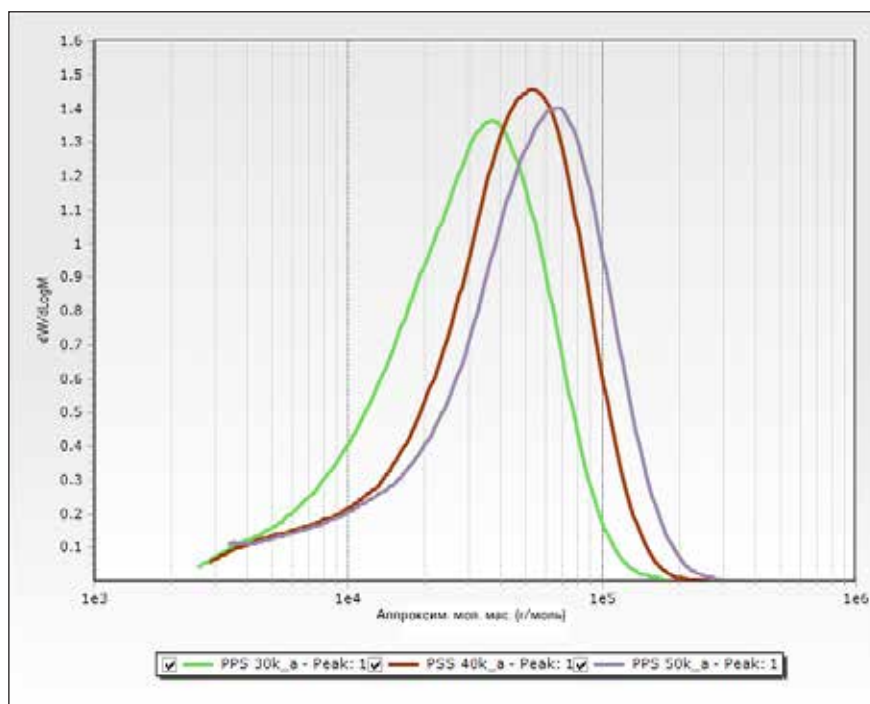
Каждая проба была введена дважды, полученные типичные хроматограммы представлены на рис. 3. Для всех детекторов была получена превосходная воспроизводимость — это также подтверждает, что до ввода пробы, пока она находится в автосамплере, никакой деградации не происходит. Это достигается благодаря тому, что термостат автосамплера Agilent имеет два температурных режима: сначала пробы удерживаются при 150 °С, а затем, за 1 час до анализа, повторно растворяются при 210 °С. Таким образом предотвращается термическая деградация проб и достигается превосходная воспроизводимость результатов.



**Рис. 3.** Наложение хроматограмм, полученных в результате двух вводов PPS 50k в 1-CN, демонстрирует превосходную воспроизводимость для всех детекторов

### Распределение молекулярных масс

Хроматограммы с тройным детектированием, полученные после калибровки прибора, достаточно информативны для оценки распределения молекулярных масс. Как видно из рис. 4, было зарегистрировано четкое различие между пробами ПФС разных промышленных сортов.



**Рис. 4.** Наложение распределений молекулярных масс в пробах ПФС

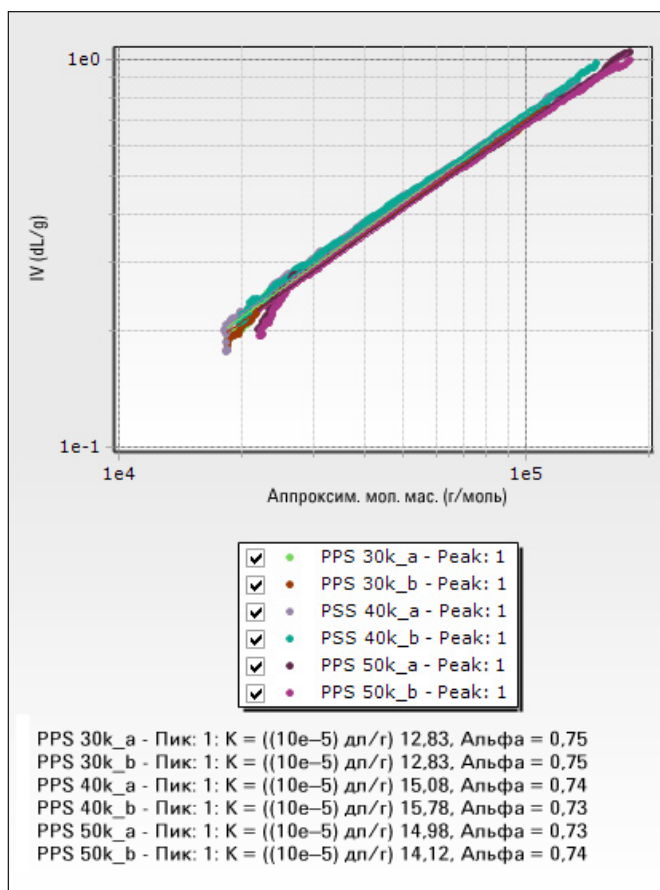
#### Рассчитанные средние значения молекулярной массы для проб

Распределение молекулярных масс позволяет рассчитать все средние значения молекулярных масс ( $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$ ,  $M_z+1$ ). В приведенной ниже таблице дается сравнение этих величин с результатами, полученными ранее посредством традиционной калибровки (2).

Калибровка Проба	Традиционная		Тройное детектирование	
	$M_n$	$M_w$	$M_n$	$M_w$
PPS 30k (первый)	13300	30600	19600	34200
PPS 30k (второй)	13800	30600	21000	35800
PSS 40k (первый)	16000	43500	25600	48100
PSS 40k (второй)	16000	43300	27100	49200
PPS 50k (первый)	14500	49500	29400	58500
PPS 50k (второй)	14800	49500	26700	57900

#### Параметры Марка-Хаувинка

Главное преимущество тройного детектирования — возможность оценки не только молекулярной массы, но и структуры ПФС. График зависимости Марка-Хаувинка, приведенный на рис. 5, демонстрирует хорошую воспроизводимость, а полученные параметры близки к справочным параметрам для линейных ПФС.



**Рис. 5.** Наложение графиков зависимости Марка-Хаувинка для проб ПФС

## Выводы

Низкий дрейф результатов и высокое соотношение «сигнал — шум» дифференциального рефрактометрического детектора, встроенного в высокотемпературную систему ГПХ Agilent PL-GPC 220, позволяет проводить традиционную калибровку с использованием стандартов полистирола даже при очень низком значении  $dn/dc$  для полистирола в 1-хлорнафталине. Однако полученные относительные молекулярные массы можно использовать только в целях сравнения, они не дают никакой информации о структуре пробы.

Данный обзор демонстрирует, что высокотемпературная система ГПХ Agilent PL-GPC 220 с тройным детектированием — это надежный прибор для точного измерения действительных молекулярных масс в пробах ПФС промышленных сортов. Более того, эта система позволяет оценивать параметры Марка-Хаувинка для проб ПФС, поскольку предоставляет важную информацию о структуре пробы, превосходно коррелирующую со справочными значениями для линейных ПФС.

## CERTECH

Certech — это контрактная исследовательская организация, предлагающая широкий спектр услуг в отраслях, связанных с экологией, разработкой и технологией материалов, а также интенсификацией процессов.

Миссия организации Certech — обеспечение помощи, поддержки и обслуживания для малых и крупных промышленных предприятий путем предоставления услуг по анализу и измерениям, устранению проблем, контрактным исследованиям, разработке продукции и технологического процесса.

Концепция организации Certech — инновационный подход к разработке и усовершенствованию продукции и технологического процесса за счет рационального использования химических веществ в интересах удовлетворения будущих социальных и промышленных потребностей.

Организация Certech является ключевым членом сети партнерских лабораторий Agilent. В сферу ее деятельности входит разработка методов и предоставление консультаций по их применению.

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. J. Stacy - Molecular Weight Distribution of Polyphenylene Sulfide by High Temperature Gel Permeation Chromatography [Определение распределения молекулярных масс полифениленсульфида посредством высокотемпературной гель-проникающей хроматографии] — J. Appl. Polym. Sci., Vol. 32, 3959-3969 (1986)
2. A. Boborodea, A. Brookes - Characterization of Polyphenylene Sulphide Using Gel Permeation Chromatography with Triple Detection [Характеризация полифениленсульфида с помощью гель-проникающей хроматографии с тройным детектированием] — Int. J. Polym. Anal. Charact., Vol. 20, issue 2, 172–179 (2015)



Партнерская лаборатория: [www.certech.be](http://www.certech.be)



### Решения для аналитических компаний

Программы для рынков и отраслей

[www.solutions-to-win.com](http://www.solutions-to-win.com)

The Measure of Confidence



**Agilent Technologies**

Продукция Agilent предназначена только для исследовательских целей.  
Не для использования при диагностических процедурах.  
Информация, описания и технические характеристики в настоящем документе могут быть изменены без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2015  
Напечатано в США 10 февраля 2015 г.  
5991-5570RU