

УДК 543.544 : 541.6

ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

В. Р. Алишоев и В. Г. Березкин

Хроматографией, как известно^{1,2}, называется физический метод разделения соединений, при котором разделяемые вещества распределены между двумя фазами, причем одна из них неподвижна, а другая подвижна и фильтруется через слой неподвижной фазы.

Газовая хроматография — вид хроматографии, в которой подвижной фазой является газ. В процессе газо-хроматографического разделения молекулы анализируемого соединения переносятся потоком газа-носителя, поэтому газовая хроматография может быть применена для разделения только таких соединений, которые можно перевести без разложения в газообразное состояние. Таким образом, газо-хроматографический метод непосредственно не может быть использован для разделения нелетучих высокомолекулярных соединений, область его применения ограничена летучими соединениями с давлением пара при температуре разделения не ниже нескольких мм рт. ст. В соответствии с этим газовую хроматографию применяют для определения содержания летучих продуктов в полимерах или композициях на их основе. Общим для этих методов является то, что в хроматограф вводят либо суспензию полимера, либо раствор его в подходящем растворителе. Для облегчения расчетов к смеси, вводимой в хроматограф, обычно добавляют стандарт. Полимер задерживается в колонке (часто для отделения полимера используют специальную короткую предварительную колонку, которую время от времени меняют), а растворитель, стандарт и летучие примеси, содержащиеся в полимере, разделяются и детектируются.

В работе³ разработан метод определения остаточного мономера и других летучих компонентов в полимерах на основе стирола. Растворитель — диметилформамид, стандарт — толуол. Объем вводимой пробы — 5 мкл. Чувствительность метода — 10^{-6} г мономера в 1 г полимера.

В работе Вилькинсона с сотрудниками разработан метод определения остаточных мономеров в латексах⁴. В качестве растворителей можно применять уксусный ангидрид, 2,2-диметоксипропан и циклогексанон. Два первых растворителя реагируют с водой и тем самым переводят ее в другие более удобные для хроматографирования соединения. Для отделения латекса применена предварительная колонка со стеклянной ватой. Величина пробы — 0,02—0,1 мл. Чувствительность — 0,01—0,05%.

В работе⁵ разработан метод определения свободного фенола и формальдегида в фенольных смолах.

Оригинально применили Грацианская, Лиштванова и Горяев аналогичную методику для количественного определения полимерных веществ в реакционной системе на примере реакции изомеризации α -пинена в камфен, в ходе которой образуются также полимерные соединения. Для отделения полимеров была использована короткая предварительная колонка. Внутренний стандарт — цинеол и ментол. Концентрацию полимера определяют из сравнения процентного содержания стандарта в при-

готовленной смеси и определенного на основании хроматографического анализа ⁶.

Применение газовой хроматографии к изучению непосредственно полимеров возможно только при качественно новом подходе, так как классический вариант анализа в случае

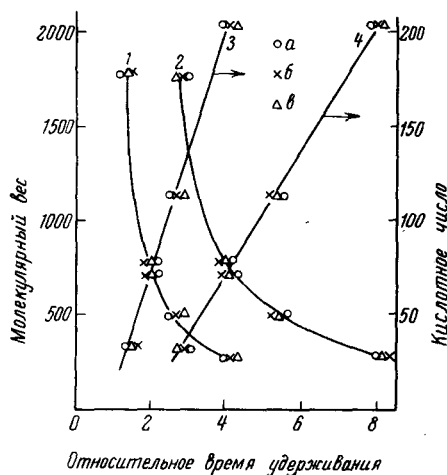


Рис. 1. Зависимость относительных времен удерживания этанола (1, 3) и пропанола (2, 4) от среднечисленного молекулярного веса и кислотного числа полиэтиленгликольмалеинадипината; а, б, в — серии опытов

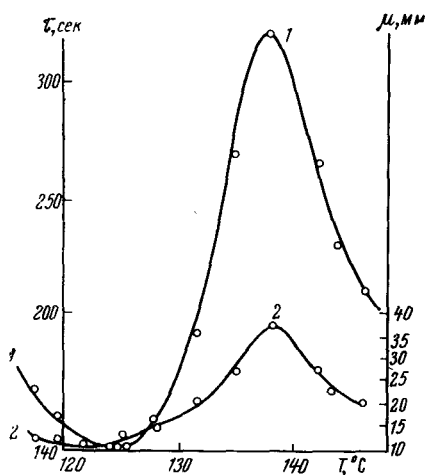


Рис. 2. Зависимость 1 — времени удерживания и 2 — ширины пика *n*-тетрадекана от температуры колонки. Неподвижная фаза — механическая смесь полиэтилена (1%) со стеклянными шариками

переходов в полимерах, например, в полиэтилене ⁹. В области фазового перехода (плавление) на кривых зависимости времени удерживания или ширины пика от температуры колонки наблюдается максимум, обусловленный изменением коэффициента распределения в результате фазового перехода (рис. 2).

исследование полимеров и других нелетучих соединений газо-хроматографическим методом возможно принципиально два направления: 1) анализ полимеров методом недавно предложенной «обращенной» газовой хроматографии и 2) анализ высокомолекулярных соединений по продуктам химических превращений.

В новом варианте газовой хроматографии, в «обращенной» газовой хроматографии в отличие от обычного варианта неизвестной системой является неподвижная жидкая фаза, на которой разделяются известные летучие соединения ⁷. Органические соединения, которые используют в качестве неподвижных жидких фаз, характеризуются определенным спектром относительных времен удерживания стандартных соединений. Спектры стандартных соединений резко изменяются с изменением природы неподвижной фазы. В качестве неизвестной неподвижной жидкой фазы можно применять и полимеры, что может быть использовано, в частности, для характеристики их молекулярного веса. Действительно, если молекулы полимера содержат функциональные концевые группы, отличающиеся от основного звена, то должна существовать определенная зависимость между концентрацией этих групп (а, следовательно, и молекулярным весом полимера) и временами удерживания стандартных соединений. На рис. 1 представлена такая зависимость для полиэтиленгликольмалеинадипината ⁸.

Метод «обращенной» газовой хроматографии может быть применен и для исследования фазовых

Метод «обращенной» газовой хроматографии, по-видимому, может быть применен также и для определения строения полимеров, состава сополимеров и других характеристик полимеров, которые влияют на изменение константы распределения «газ — жидкость» стандартных летучих соединений. Достоинством метода является возможность прямого исследования полимера (без его разрушения) при использовании малых величин проб, ограничением — вязкость исследуемых соединений, которая не должна быть слишком высокой при температуре опыта¹⁰. Метод «обращенной» газовой хроматографии может быть также применен для исследования кинетики химических реакций¹¹, в том числе и реакций поликонденсации.

Более широко в настоящее время для исследования полимеров используется характеристика высокомолекулярных веществ косвенным методом — высокомолекулярное соединение характеризуется спектром летучих продуктов его химических превращений. Здесь прежде всего необходимо указать на широкое применение в изучении полимеров такой универсальной реакции, как пиролиз, так как использование других химических методов часто ограничено химической инертностью, отсутствием функциональных групп и нерастворимостью многих практически важных полимеров.

Недостатками метода пиролиза являются сложность химических реакций при термической деструкции и, как правило, большая роль вторичных реакций. Процессы термической деструкции полимеров в настоящее время изучены недостаточно полно. Поэтому в общем случае нельзя предсказать количественно спектр образующихся летучих продуктов, зная строение и условия пиролиза полимера; не решена теоретически и обратная задача (установление строения и состава полимера по продуктам пиролиза), представляющая большой аналитический интерес.

Задача аналитика состоит в эмпирической корреляции между строением полимера и спектром образующихся при пиролизе продуктов. В связи с тем, что состав продуктов пиролиза определяется многими факторами (температурой, продолжительностью пиролиза, размером образца и т. п.), зависимость строения полимера от состава продуктов пиролиза становится однозначной лишь при строгой стандартизации условий пиролиза, в том числе и некоторой стандартизации образца.

Термическую деструкцию и последующий анализ продуктов деструкции давно применяют для качественного и количественного анализа высокомолекулярных соединений и установления их строения^{12–15}. Использование газо-хроматографического метода анализа продуктов резко увеличило его реальную ценность для исследования полимеров, так как в сложном наборе образующихся продуктов только некоторые характерны для данного типа полимера. Поэтому в общем случае для анализа летучих соединений газовая хроматография является более селективным методом, чем спектроскопия, и более простым методом, чем масс-спектроскопия.

Применение газовой хроматографии для анализа продуктов пиролиза обусловлено следующими основными преимуществами газовой хроматографии как аналитического метода: 1) применение чувствительных детекторов позволяет использовать для анализа небольшие пробы полимеров порядка миллиграмма или нескольких десятков микрограмм; 2) высокая эффективность разделения на колонках с набивкой [1—3 тысячи теоретических тарелок (т. т.)] или на капиллярных колонках (20—60 тысяч т. т.); 3) продолжительность анализа невелика и обычно изменяется в пределах от нескольких минут до нескольких десятков ми-

нут; 4) для разделения используется стандартная хроматографическая аппаратура, а узел пиролиза выполняется в виде небольшой самостоятельной приставки к стандартному хроматографу.

Метод исследования нелетучих соединений по хроматографическому спектру образующихся летучих продуктов часто называют пиролитической газовой хроматографией.

В первых работах по применению газовой хроматографии для анализа продуктов деструкции полимера¹⁶⁻¹⁸ пиролиз проводили в специальной установке, а продукты отбирали и анализировали на стандартном газовом хроматографе. Этот метод целесообразно применять в том случае, когда использование малых проб (порядка 1—10 мг) невозможно из-за неомогенности образца, для изучения механизма и кинетики пиролиза, оценки термостойкости материала, при необходимости изучения состава продуктов на малых степенях превращения и т. п.¹⁹

Во втором варианте процессы пиролиза и хроматографического разделения органически объединены в одном приборе. Впервые такой метод исследования полимеров путем пиролиза образца в специальном реакторе перед газо-хроматографической колонкой в токе газа-носителя описали Лерле и Робб²⁰. Этот метод обладает рядом преимуществ, а именно: 1) продолжительность исследования резко снижается, так как пиролиз и введение пробы объединены в одну кратковременную операцию; 2) для исследования необходимы небольшие количества образца (порядка нескольких миллиграмм или даже микрограмм); 3) в случае малых проб (тонкие слои) уменьшается роль вторичных реакций; 4) легко можно осуществить пиролиз в воспроизводимых контролируемых условиях и анализировать как жидкие, так и газообразные продукты.

Интересный промежуточный вариант пиролитического метода предложили Свэнн и Дакс²¹. Пиролиз исследуемого полимера в этой работе проводили в откачанной стеклянной ампуле (навеска 50 мг, продолжительность нагрева 15 мин.). Продукты пиролиза исследовались газо-хроматографически после разбивания ампулы в токе газа-носителя перед входом в колонку.

Аналогичный метод был успешно применен для количественного анализа оксиэтильных групп в оксиэтилкрахмале²². Пробу исследуемого вещества (0,001 г) пиролизовали в запаянном капилляре (9,0×0,1 см) в вакууме при 400° в течение 10 мин. Продукты пиролиза исследовали хроматографически. Была установлена линейная зависимость между высотой пика ацетальдегида и количеством оксиэтильных групп в анализируемом образце.

Более распространен вариант пиролитического метода, в котором ячейка для пиролиза является одновременно устройством для ввода пробы в хроматографическую колонку.

Аппаратурное оформление метода пиролитической газовой хроматографии отличается большим разнообразием, конструкции пиролитических ячеек зарубежных фирм весьма различны. По конструкции разнообразные пиролитические ячейки могут быть разделены на два типа. В пиролитических реакторах первого типа пиролиз происходит на нити (спирали), быстро нагреваемой электрическим током. Нагреваемая спираль помещена в проточную камеру, стенки которой имеют температуру, не превышающую температуру последующего хроматографического разделения.

При работе с такими ячейками исследуемое вещество наносят на металлическую (обычно платиновую или нихромовую) нить. После вве-

дения спирали с анализируемым веществом в газовый поток, герметизации ячейки и выхода прибора на режим осуществляют нагрев спирали. Образовавшиеся продукты пиролиза уносятся газом-носителем в хроматографическую колонку, разделяются и регистрируются детектором. Ячейки этого типа отличаются простотой конструкции, возможностью быстрого нагрева исследуемого образца до заданной температуры, проведением пиролиза в потоке газа-носителя и небольшой поверхностью нагрева, что уменьшает вторичные реакции продуктов пиролиза. К конструкциям этого типа предъявляются следующие требования: 1) возможно меньший объем ячейки, так как увеличение объема приводит к уменьшению эффективности последующего хроматографического разделения; 2) дополнительный нагрев стенок ячейки для предотвращения вероятной конденсации жидких продуктов пиролиза на холодных стенках ячейки или установка ячейки в термостат; 3) быстрая и удобная смена спиралей с исследуемым веществом. Пиролитические ячейки этого типа могут быть использованы для проведения пиролиза в различных, в том числе и агрессивных газовых средах или в вакууме.

На рис. 3 приведена типичная конструкция стеклянной пиролитической ячейки²³. Близкие по типу конструкции ячейки описаны в работах Янака²⁴, Джонса и Мойлеса^{25, 26} и Млиенека²⁷. В этих работах исследования проводили на хроматографе с ионизационным детектором, так как общий объем образующихся при пиролизе на спирали продуктов в случае очень малых образцов недостаточен для детектирования более простым, но менее чувствительным детектором — катарометром. Франц и Блаха²⁸ применяли пиролитическую ячейку, в которой вместо спирали использовалась платиновая сетка. Это позволило без увеличения веса полимера на единицу площади проволоки увеличить количество анализируемого образца, в результате чего стало возможным регистрировать продукты пиролиза катарометром.

Температура ячейки в ходе пиролиза не остается постоянной; на рис. 4 показано изменение температуры ячейки и концентрации летучих продуктов во времени в некоторых экспериментах при пиролизе сополимера поли(пропиленоксида — тетрагидрофурана). Таким образом, фактически пиролиз полимера протекает в условиях быстро изменяющейся температуры.

Кириако с сотрудниками²⁹ предложил для сокращения времени нагрева спирали до заданной температуры подавать на спираль в начале пиролиза более высокое напряжение.

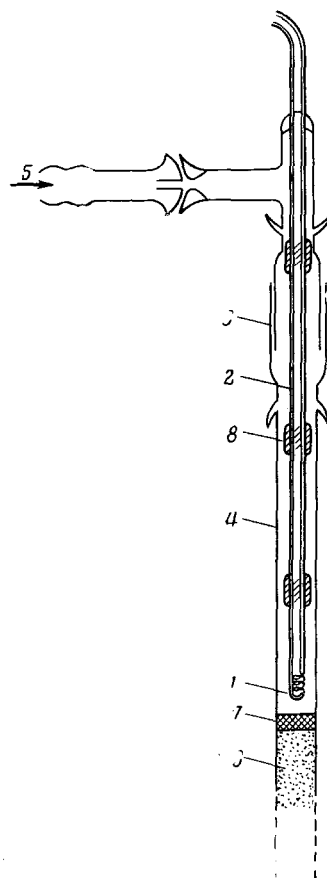


Рис. 3. Стеклянная ячейка для пиролиза.

1 — нихромовая спираль (0,2 Ω), 2 — вольфрамовые электроды (диаметр 1 мм), 3 — сорбент, 4 — колонка, 5 — вход газа-носителя, 6 — шлиф, 7 — слой асбеста, 8 — стеклянный изолятор

Применение металлических нитей и спиралей (платина, нихром и т. д.) в качестве подложки для пленки полимера при пиролизе не является оптимальным из-за возможной каталитической активности металлов. В работе ²⁶ показано, что при навеске больше миллиграмма наблюдается четкое влияние материала нити на спектр образующихся продуктов, причем спектр продуктов пиролиза является более простым при использовании позолоченной нити по сравнению со спектром на нихромовой нити. Однако при использовании меньших образцов (20—30 мкг) пиро-

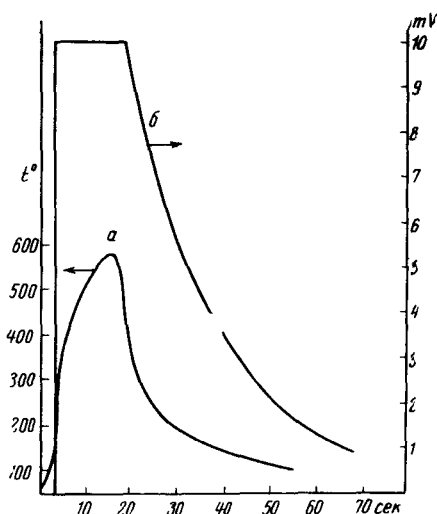


Рис. 4. Изменение температуры спирали (а) и концентрации образующихся летучих продуктов (б) в ходе пиролиза

граммы полистирола и полиметилметакрилата не зависят от материала спирали (нихром, платина, золоченая платина). По-видимому, этот отрицательный фактор для больших проб может быть устранен путем применения остеклованных нитей.

В некоторых случаях целесообразно пиролизуемую пробу помещать не непосредственно на спираль, а в лодочки из слюды, кварца и других более инертных материалов ³⁰.

В работе ³⁰ отмечено, что при проведении пиролиза каучуков в слюдяной лодочке, нагреваемой нихромовой спиралью, получаются более характерные (т. е. более отличающиеся друг от друга) газо-хроматографические спектры продуктов, чем в случае нанесения пиролизуемой пробы непосредственно на спираль.

Описан также метод исследования нелетучих органических соединений путем пиролиза навески исследуемого вещества (5—30 мкг), помещенной в капилляр (0,2×0,05 см), запаянный с одного конца ³¹. Отмечена линейная зависимость площади и высоты пика от величины навески.

В пиролитических ячейках второго типа пиролизуемый образец вносят в зону трубчатого реактора, нагретую до высокой температуры, где и происходит термическая деструкция. Преимуществом реакторов этого типа является лучшая стандартизация теплового режима, недостатком — возможность протекания вторичных реакций продуктов пиролиза за счет увеличения времени пребывания их в горячей зоне.

Увеличение размера анализируемой пробы полимера позволяет, наряду с газо-хроматографическим методом изучения продуктов деструкции, использовать также другие физико-химические методы анализа остатков пиролизованного полимера (химический, спектральный анализ и др.).

Отметим, что в литературе описаны различные методы нагрева пиролизуемого образца: 1) введение лодочки в горячую зону, нагретую до высокой температуры ³²; 2) использование электронагревателя из платиновой проволоки, намотанной непосредственно на лодочку или капилляр ^{33, 34}; 3) погружение U-образной камеры с образцом в баню со сплавом Вуда (500—550°) ³⁵; 4) индукционный нагрев пробы, смешанной с порошком металла, токами высокой частоты ³⁶.

Оригинальное устройство для пиролиза полимеров предложили Гиакоббо и Симон ^{37, 38}. Пиролизуемый образец наносят на проволоку из

ферромагнитного материала ($0,5 \times 20$ мм) и помещают в стеклянный капилляр в поток газа-носителя. При помощи высокочастотной печи ферромагнитная проволока быстро нагревается до точки Кюри (время нагрева $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ сек). Во время пиролиза полимера температура проволоки остается постоянной (точка Кюри). Используя различные ферромагнитные материалы, можно в какой-то мере изменять температуру пиролиза. Метод был применен для изучения пирограмм различных аминокислот. Такой способ нагревания пиролизуемого образца использован также в работе³⁹.

На практике более широкое распространение получили реакторы с нагреваемой нитью.

Для получения воспроизводимых результатов и характеристического спектра продуктов пиролиза необходимо провести выбор оптимальных параметров опыта, которые должны быть точно стандартизованы.

Термическая деструкция полимера чувствительна даже к небольшим изменениям в условиях пиролиза. При рациональной конструкции ячейки определяющими параметрами являются: 1) величина и геометрическая форма пиролизуемого образца, 2) температурный режим пиролиза, 3) продолжительность пиролиза, 4) условия хроматографического разделения.

Полимер наносят на спираль пиролитической ячейки в основном двумя методами: 1) из раствора путем его выпаривания (для растворимых веществ) или из суспензии (для нерастворимых проб); 2) небольшие образцы (несколько миллиграмм) одинаковой формы располагают непосредственно внутри спирали.

Пленку получают либо погружением спирали (нити) в разбавленный раствор (суспензию), либо раствор (суспензию) полимера ($\sim 1\%$ по весу) с помощью мягкой кисточки наносят на одно или два кольца в центре спирали и затем высушивают, применяя для ускорения сушки инфракрасную лампу²⁵.

В некоторых случаях пиролизуемые образцы предварительно измельчают и освобождают экстракцией от пластификаторов и других растворимых веществ⁴⁰. Иногда пробу рекомендуют наносить на проволоку из щелочного или кислого раствора^{38, 41}.

По-видимому, для удаления растворителя и других летучих веществ (растворенные в полимерах газы, мономеры, влага и др.) целесообразно перед проведением пиролиза полимера прогревать его до невысокой температуры, при которой еще не наступает деструкция.

При исследовании механизма пиролиза, а иногда и тонких структурных особенностей полимера, более сложная методика тонких пленок является, по-видимому, оптимальной, так как известно, что в толстых пленках вследствие невысокой скорости процесса диффузии, увеличения роли вторичных реакций и ряда других причин наблюдаются искажения истинной скорости процесса и изменение качественного состава продуктов пиролиза^{25, 42}.

Джонс и Мойлес²⁶, изучая зависимость состава продуктов пиролиза от величины навески, показали преимущества работы с малыми, микрограммовыми навесками. В этой работе для сравнения приведены две хроматограммы гомополимера стирола при миллиграммовой и микрограммовой навесках. Пиролиз проводили в одинаковых условиях. Появление дополнительных пиков на хроматограмме продуктов деструкции при миллиграммовой навеске свидетельствует об увеличении роли вторичных реакций в условиях использования больших проб. Поскольку практически трудно получить такую тонкую пленку, то обычно деструкцию проводят на более толстых пленках одинаковой толщины во всех

экспериментах. По данным Фойгта^{42, 43}, отклонения в весе пробы на $\pm 50\%$ не вызывают существенных изменений в хроматографическом спектре продуктов пиролиза.

В работе³⁹ проводили пиролиз тонких плечок некоторых аминокислот с целью выяснения их строения. При этом разделение продуктов пиролиза осуществляли на капиллярных колонках, а детектирование — с помощью масс-спектрометра с устройством для быстрой развертки.

Практически важен вопрос о возможности применения пиролитического метода к образцам, в состав которых, наряду с собственно полимером, входят также другие компоненты. В случае нерастворимости полимера и нерастворимости других компонентов в воде можно было бы, приготавливая из этих образцов водные эмульсии (суспензии), наносить образец на спираль и исследовать его по обычной методике. Возможность прямого исследования промышленных образцов была показана Джонсом и Мойлесом²⁶, которые получили идентичные хроматограммы продуктов пиролиза для образца чистого полимера и для образца, содержащего некоторые инертные наполнители. Порошок полимера смешивали с природной смолой — трагакантом (1 вес. %) и водой и наносили в виде суспензии на нить для последующего пиролиза.

На результат пиролиза может оказывать влияние также скорость газа-носителя, которая определяет продолжительность контакта продуктов пиролиза с нагретой до высокой температуры спиралью. В одной из работ⁴⁴ отмечается, что уменьшение скорости газа-носителя от 60 до 40 мл/мин приводило к увеличению содержания бензола в продуктах пиролиза полистирола вдвое.

Этот эффект, однако, наблюдается не всегда. Так, при пиролизе атактического полипропилена в интервале температур 320—935° количества образующихся продуктов не изменялись с изменением скорости газа-носителя⁴⁵.

При изучении строения полимера условия пиролиза должны быть выбраны таким образом, чтобы образующийся спектр продуктов пиролиза полимера однозначно характеризовал пиролизуемый объект. Для выполнения этого требования, по-видимому, необходимо, чтобы конечные продукты возникали в результате минимального числа превращений, т. е. имели короткую «родословную». В этом случае, очевидно, легче проследить связь между продуктами превращения и строением исследуемого образца.

Для уменьшения роли вторичных реакций при образовании продуктов пиролиза обычно применяют не слишком высокие температуры (400—800°) и сокращают время пребывания продуктов в горячей реакционной зоне.

Увеличение числа образующихся продуктов пиролиза полистирола при увеличении температуры пиролиза показано в работе⁴⁴.

Оптимальная температура пиролиза определяется аналитической задачей, типом исследуемого полимера и конструкцией пиролитической ячейки. Например, при определении мономерного состава сополимера за оптимальную температуру принимают температуру, при которой изменение в относительной величине выхода характерного продукта пиролиза при изменении состава сополимера является наибольшей. На рис. 5 показана зависимость выхода метилакрилата в процентах от напряжения на спирали (напряжение на спирали определяет ее температуру) для сополимеров метилметакрилата и метилакрилата⁴⁶.

Было обнаружено, что природа газа-носителя также в значительной мере определяет условия пиролиза. При пиролизе атактического полипропилена в атмосфере азота и водорода газообразные продукты пиро-

лиза в атмосфере азота выделяются при температуре примерно на 200° более высокой, чем в атмосфере водорода ⁴⁷.

При выборе условий хроматографического разделения необходимо учитывать характер образующихся продуктов пиролиза. При изучении состава продуктов пиролиза углеводородных полимеров целесообразно использовать неполярные фазы, а при исследовании гетероатомных соединений — полярные фазы. В общем случае, по-видимому, для анализа летучих продуктов пиролиза целесообразно использовать одновременно две или три стандартные хроматографические колонки с различными по полярности фазами. Принимая во внимание широкий спектр продуктов пиролиза по температурам кипения, а также сложность качественного состава продуктов, желательно, особенно при исследовании механизма термической деструкции, применять капиллярные колонки в сочетании с программированием температуры ⁴⁸. В работе ⁴⁹ для определения механизма деструкции полистирола и идентификации продуктов пиролиза в области температур $300\text{—}420^{\circ}$ сочетали пиролиз в вакууме и при доступе воздуха.

Результаты хроматографического анализа продуктов пиролиза целесообразно представлять в относительных величинах, используя метод внутреннего стандарта, а именно в форме штриховых диаграмм в координатах $S_i/S_{\text{ст}} - \lg(t_i/t_{\text{ст}})$, где S_i и $S_{\text{ст}}$ — площадь пика i -соединения и стандарта, t_i и $t_{\text{ст}}$ — время удерживания i -соединения и стандарта. Представление результатов в такой форме позволяет сгладить изменения, вызываемые непостоянством размеров и величин пробы, скорости газа-носителя, температуры и т. п. ³⁰ На рис. 6 представлены пирограммы, полученные при различных величинах образца и различной скорости газа-носителя. Все эти внешне различные пирограммы соответствуют одной штриховой диаграмме.

В настоящее время имеется большой фактический материал по изучению большого числа разнообразных полимерных материалов и нелетучих органических соединений пиролитическим газо-хроматографическим методом (нитроцеллюлозы, α -бутилметакрилата, поливинилового спирта, поливинилхлорида, полиметилметакрилата, ацетата целлюлозы, полиэтилена, полипропилена, полиакрилонитрила, натурального и синтетического каучуков, барбитуратов, фенотиазин, аминокислот, различных ароматических соединений и др.).

Рассмотрим основные области применения пиролитической газовой хроматографии.

Идентификация полимеров. В результате многочисленных исследований было показано, что при пиролизе в стандартных условиях различные полимеры дают характерные хроматографические спектры продуктов пиролиза (пирограммы). В качестве примера можно привести работу Гротена ³⁴, который нашел, что при испытании свыше 150 различных полимеров почти все образцы дали различные пирограммы. Четкие ха-

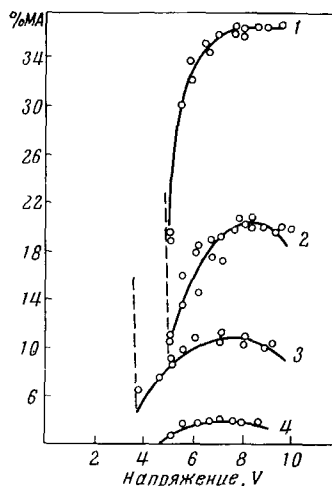


Рис. 5. Зависимость выхода метилакрилата от напряжения на спирали для пиролиза сополимера: метилметакрилат (ММА) — метилакрилат (МА). Состав полимера:

- 1 — ММА : МА = 1 : 3;
- 2 — ММА : МА = 1 : 1;
- 3 — ММА : МА = 3 : 1;
- 4 — ММА : МА = 9 : 1

ракетные пирограммы были получены для полимеров общей формулы $(\text{CH}_2-\text{CHX})_n$, а именно: для полистирола, поливинилацетата, полипропилена и поливинилхлорида. Резко отличаются пирограммы эфиров целлюлозы (ацетата, пропионата, бутирата), природных материалов шелка, хлопка, шерсти) и близких по строению полиолефинов: полиэтилена, полипропилена, поли-3-метилбутена-1 и поли-4-метилпентена-1³⁴.

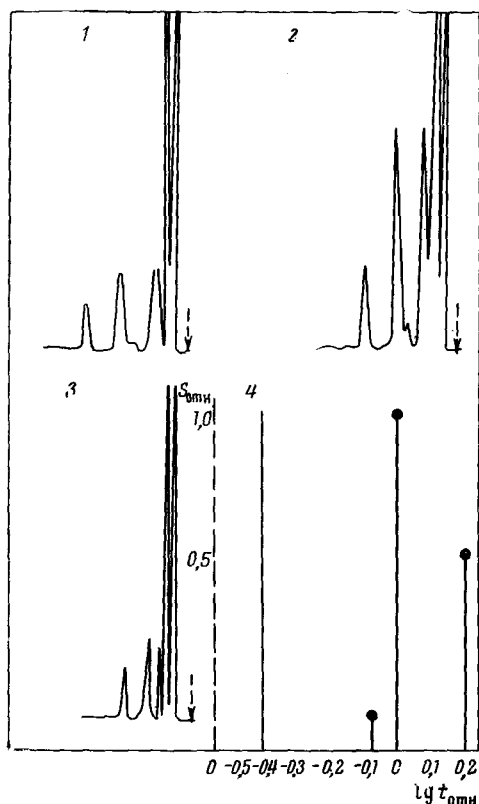


Рис. 6. Применение штриховых диаграмм в пиролизической газовой хроматографии: 1 — пирограмма при навеске полимера 2,3 мг, скорость газа-носителя 30 мл/мин; 2 — пирограмма при навеске полимера 4,6 мг, скорость газа-носителя 30 мл/мин; 3 — пирограмма при навеске полимера 2,3 мг, скорость газа-носителя 50 мл/мин; 4 — штриховая диаграмма, отвечающая пирограммам 1—3

пирограммами, так как последний содержит в 4 раза больше цистина.

В дальнейшем были разработаны пиролизические методы идентификации нелетучих ароматических соединений^{28, 53}, клатрата бензола⁵⁴, фосфатов⁵⁵ и других соединений. Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности идентификации полимеров и нелетучих соединений по хроматографическим спектрам продуктов их деструкции в условиях контролируемого пиролиза.

Получаемые в пиролизической газовой хроматографии пирограммы иногда образно называют «отпечатками пальцев», подчеркивая эмпирический характер метода. Для идентификации полимера необходимо

Пиролизические спектры большого числа пластмасс были изучены в работе⁵⁰. Исследуемые образцы (0,2—0,5 мг) пиролизировались при 650—750° в течение 10 сек.; продукты пиролиза разделялись на колонке, заполненной сорбентом (5% силиконового масла на хромосорбе W). Авторы отмечают, что для полимеров близкого строения отличия в пирограммах наблюдаются только в пиках, соответствующих «тяжелым» продуктам.

Янак^{24, 51} впервые применил метод идентификации веществ по хроматографическим спектрам продуктов их пиролиза на нагреваемой спирали к нелетучим органическим соединениям (барбитуратам, аминокислотам и другим биохимическим объектам). На рис. 7 приведены хроматограммы продуктов разложения калиевых солей некоторых аминокислот. Спектр продуктов разложения резко зависит от строения пиролизуемых аминокислот.

Интересную работу по пиролизическому изучению протеинов провели Винтер и Альбро⁵². Наблюдаемые отличия в пирограммах связаны с различным строением пиролизуемых объектов. Например, яичный и сывороточный альбумины характеризуются различными пи-

его пирограммы сравнить с пирограммами известных образцов и провести отождествление спектра. Расшифровка анализируемой пробы возможна только в том случае, если предварительно была получена пирограмма этого материала. Инертные наполнители не влияют на пирограмму полимера²⁶.

Отметим, что в некоторых случаях определенные заключения о природе и строении полимера могут быть сделаны уже только на основании образующихся летучих продуктов. Так, например, идентифицируя кислоту в продуктах пиролиза эфиров целлюлозы, можно установить природу пиролизуемого эфира.

Особенности строения пиролизуемых конденсационных полимеров также могут быть установлены по составу образующихся продуктов пиролиза, особенно, если полимер содержит фенильные группы. На рис. 8 показано влияние строения фенолформальдегидной смолы на образующиеся продукты пиролиза^{56, 57}. В работе⁵⁸ показана возможность идентификации фенольных смол близкого состава, но различной степени отверждения. Отмечено, что, метод ИКС не позволяет произвести такой идентификации. Анализ природных и синтетических волокон подробно описан в работах⁵⁹⁻⁶¹.

Широкое применение метода пиролитической газовой хроматографии сдерживается, по нашему мнению, отсутствием стандартных пиролитических ячеек и рекомендаций по стандартным условиям испытаний.

Анализ сополимеров. При изучении сополимеров существенно ответить на следующие вопросы: 1) каково содержание исходных мономерных звеньев в сополимере и 2) каково строение полимерной макромолекулы. Пиролитическая газовая хроматография с некоторыми ограничениями может дать ответ на оба вопроса.

Разработка методики анализа состава сополимера сводится обычно к выполнению следующих операций: 1) получение характерных пирограмм для образцов сополимера различного состава; 2) выбор на пирограмме характеристических пиков, величина которых изменяется в зависимости от состава сополимера; 3) построение на основании полученных данных градуировочной кривой.

В приводимой на стр. 1299 таблице, опубликованной в работе⁵⁷, перечислены различные сополимеры, состав которых был определен методом пиролитической газовой хроматографии, указан также способ расчета.

Интересно отметить, что результаты определения состава блок-сополимеров этилена и пропилена удовлетворительно согласуются с данными

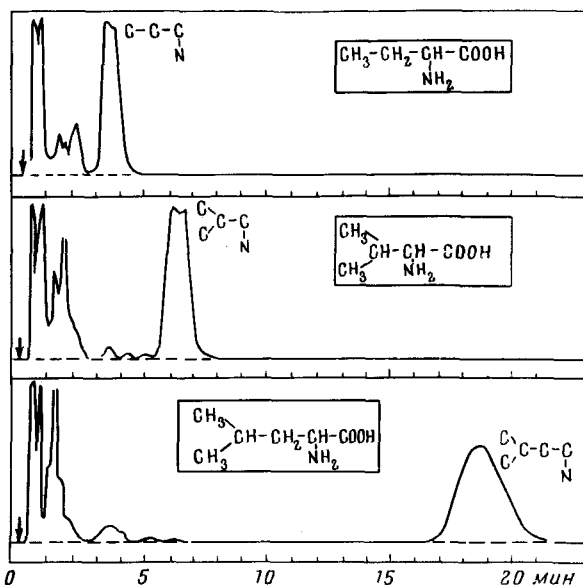


Рис. 7. Пирограммы некоторых аминокислот (неподвижная фаза — сквалан, температура разделения 30°)

ИК спектроскопии и позволяют определять состав сополимера с ошибкой 1—3 аб. %⁴³.

Было обнаружено⁷¹, что для сополимеров стирола в качестве характеристического пика удобно выбрать пик мономера, количество которого (отнесенное к содержанию стирола в сополимере) в интервале 545—640° почти не зависит от температуры и состава сополимера.

Пиролитический метод был успешно применен для анализа привитых сополимеров. Ошибка в составе при анализе привитых сополимеров не превышает 5 отн. %^{72, 73}.

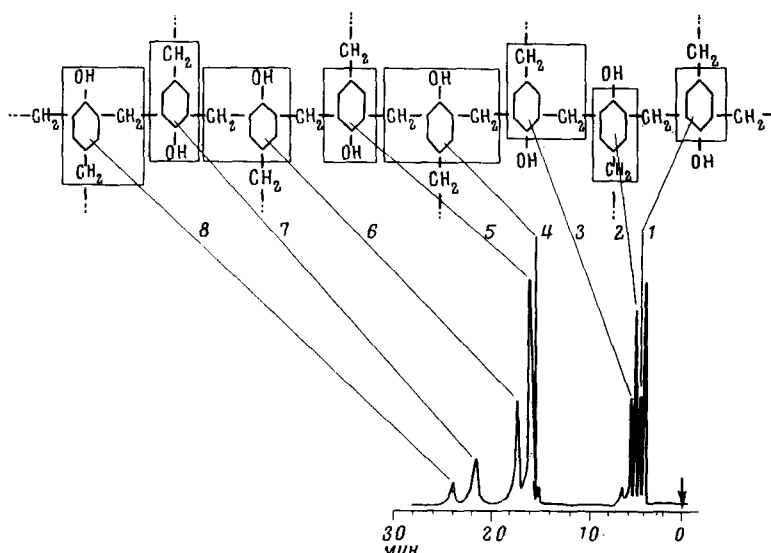


Рис. 8. Корреляция продуктов пиролиза со строением исходной фенолформальдегидной смолы. Температура пиролиза 900°; колонка капиллярная (длина 100 м, диаметр 1 мм); температура разделения 170°; неподвижная фаза — полипропиленгликоль (1—8 — идентифицированные продукты пиролиза)

Метод пиролитической газовой хроматографии применим к анализу состава сополимеров даже в том случае, когда использование классических методов элементарного анализа ограничивается близким элементарным составом исходных мономеров.

Эспозито⁷⁴ предложил использовать метод внутреннего стандарта в пиролитической газовой хроматографии. Раствор полимера, принятого за внутренний стандарт, взвешивают с известным количеством исследуемой пробы и разбавляют растворителем. Полученный раствор полимеров наносят на спираль и проводят пиролиз по известным методикам (летучие продукты разделяются газо-хроматографически). Содержание полимера (P) определяется по формуле $P = \frac{A \cdot B}{C}$, где A — исправленная площадь характеристического пика, C — площадь пика вещества, образующегося при пиролизе внутреннего стандарта, B — содержание внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта в работе⁷⁴ применяли этилметакрилат. Однако данная методика внутреннего стандарта применима только к растворимым полимерам.

Необходимо подчеркнуть, что метод пиролитической газовой хроматографии чувствителен не только к составу сополимера, но и к его строению. Это понятно, так как при пиролизе, вообще говоря, разрыв

ТАБЛИЦА

Сополимеры, состав которых определен по пирограмме

Сополимер	Способ расчета	Ссылки на литературу
Метилметакрилат — метилакрилат	ОПП ^а	62
Метилметакрилат — этилакрилат	ОВП ^б	63
Метилметакрилат — этилметакрилат	ОПП	62
Метилметакрилат (ММА) — этилендиметакрилат	ПП ^в (ММА)	62
Метилметакрилат (ММА) — стирол	ВП ^г (ММА)	64
Бутилметакрилат (БМА) — гексилметакрилат	ПП (БМА)	65
Винилхлорид (ВCl) — винилацетат (ВАц)	ВП (HCl или HAc)	64
Винилацетат (ВАц) — сополимер	ПП (HAc)	66
SBR — полибутадиен	ОВП	34
Этилен — винилацетат (ВАц)	ПП (HAc)	67
Этилен (ЭТ) — этилакрилат	ПП (ЭТ)	67
Этилен — пропилен, блок- и статистический сополимеры	ОПП	43, 34
Этилен — бутен	ОПП	68
Этилен — метилакрилат, блок- и статистический сополимеры	ОПП	69
Этилен — метилметакрилат, блок- и статистический сополимеры	ОПП	69
Окись этилена — окись пропилена	ОПП	8
Эфиры целлюлозы	ОВП	34
Пластификаторы (ПЛ) в полимере	ВП (ПЛ)	70
Гидроксизетильная группа в гидроксизетилкрахмале	ВП (HCHO)	22

^а ОПП — отношение площадей пиков^б ОВП — отношение высот пиков^в ПП — площадь пика, указанного в скобках компонента^г ВП — высота пика, указанного в скобках компонента

химических связей происходит не только по границам исходных мономерных звеньев. Поэтому пирограммы для сополимеров с беспорядочно чередующимися мономерными звеньями (статистические сополимеры) в общем случае не идентичны с пирограммами механических смесей чистых гомополимеров, а пирограммы привитых сополимеров часто отвечают пирограммам искусственных смесей гомополимеров того же состава ^{72, 73}. Этот результат не является неожиданным, так как если число мест в цепи исходного полимера, в которых произошла прививка, мало по сравнению с числом звеньев основной цепи, то процесс можно рассматривать как деструкцию гомополимеров. На рис. 9⁷⁵ показаны две различные градуировочные кривые, полученные для статистических сополимеров метилметакрилата и этилена, а также механических смесей соответствующих гомополимеров. При этом точка, отвечающая привитому сополимеру, ложится на кривую механических смесей.

Пиролитическая газовая хроматография чувствительна к таким структурным особенностям полимерной цепи, как взаимное расположение заместителей. В работе Гротена ³⁴ были получены различные пирограммы для полипропиленов разной стереорегулярности — атактического и изотактического, что подчеркивает большие возможности метода.

В работе ⁷⁶ на примере двойных сополимеров α -олефинов показана возможность применения гидрогенизационного пиролиза для определения состава сополимера, а также порядка чередования мономерных звеньев и характера их присоединения («голова к голове» и «голова к хвосту»).

Выход мономеров при пиролизе сополимеров, распадающихся в основном на мономер, зависит от распределения молекул мономеров в сополимере. Это связано с тем, что, если полимер распадается радикальным путем с отщеплением мономерных звеньев с концов полимерной

молекулы, то вероятность отщепления следующего мономерного звена зависит от ближайшего соседа. В работе⁷⁷ разработан метод расчета структуры сополимеров по количеству образующихся при пиролизе мономеров. Соответствующие вероятности можно определить при пиролизе сополимеров известного состава. Метод проверен на сополимерах стирол — акрилонитрил и стирол — метилметакрилат.

Во всех рассмотренных областях применения метода расшифровка индивидуального состава продуктов не обязательна. Значительно сложнее

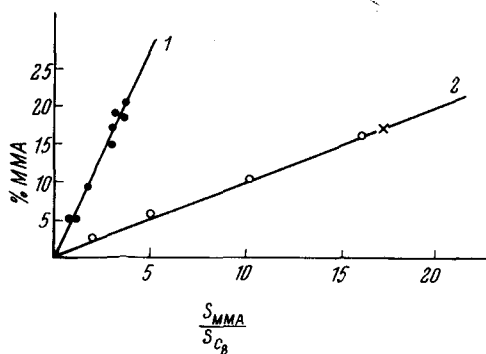


Рис. 9. Зависимость относительной площади двух характеристических пиков на пирограммах статистических сополимеров (1) и смесей гомополимеров полиметилметакрилата и полиэтилена (2) от содержания метилметакрилата. Точка х отвечает привитому сополимеру

задача изучения механизма деструкции, что связано с необходимостью получения по возможности всего спектра образующихся продуктов пиролиза и расшифровки их качественного состава. В этих случаях желательно проведение пиролиза в тонких пленках, применение капиллярных колонок с программированием температуры⁴⁸ и использование специфических, например, химических методов идентификации пиков⁷⁸. По-видимому, большую помощь в расшифровке хроматографических пиков может оказать хромато-масс-спектроскопия.

Бертон на примере ряда полимерных материалов пред-

ложил применять селективное гальваническое детектирование продуктов пиролиза, которое основано на взаимодействии продуктов пиролиза с электролитом детектора. В результате такого взаимодействия меняется поляризация электрода и электрический ток. Природа электролита определяет классы детектируемых соединений. Используя в качестве электролита насыщенный раствор хромового ангидрида в азотной кислоте, можно с большой чувствительностью определять спирты, альдегиды и некоторые ненасыщенные вещества⁷⁹. По-видимому, использование гальванического детектирования с вышеуказанным электролитом будет особенно перспективным для анализа продуктов окислительного пиролиза.

В некоторых случаях идентификацию продуктов пиролиза можно провести газохроматографически по их молекулярному весу, используя детектор по плотности и газы-носители различного молекулярного веса⁸⁰ или два катарометра, один из которых работает как детектор по плотности⁸¹. В последнем случае при выполнении некоторых условий отношение сигналов этих детекторов прямо пропорционально молекулярному весу вещества. Представляет интерес также изучение процессов, проходящих в полимерах при повышенных температурах и сопровождающихся выделением продуктов, летучих при температуре опыта.

Гарзе и Спекели⁸² изучали термические процессы отверждения разложения и деполимеризации силиконовых полимеров, выдувая газом-носителем через определенные промежутки времени летучие продукты реакции из микрореактора в хроматограф.

В заключение следует сказать, что опубликованные работы содержат вполне достаточный экспериментальный материал, позволяющий рекомендовать пиролитический метод в практику научно-исследовательской

работы, а в некоторых случаях также и технологического контроля. Однако условием широкого внедрения этого метода является разработка стандартной аппаратуры и стандартизация условий проведения пиролиза (величина навески, температура пиролиза, условия хроматографического разделения и т. д.).

Перспективы развития деструкционно-хроматографических методов

Для исследования состава и структуры полимеров несомненно целесообразно наряду с пиролизом применить к полимерам и другие, возможно более структурно-чувствительные деструкционные методы, а также различные их сочетания. В связи с этим пиролитический газо-хроматографический метод следует рассматривать как один из вариантов деструкционной газовой хроматографии.

Шолц, Беднарчик, Яманчи⁸³ предложили характеризовать полимеры по спектру продуктов их окислительной деструкции. Исследуемый полимер наносят на инертный твердый носитель и помещают в короткую предварительную колонку, расположенную между узлом ввода пробы и хроматографической разделительной колонкой. Стальная предварительная колонка с исследуемым полимером может термостатироваться при 100—600°. Окисление полимера происходит при контакте его с кислородом (в поток инертного газа-носителя вводят 1 см³ кислорода). Образовавшиеся летучие продукты окисления поступают в поток газа-носителя в хроматографическую колонку для разделения. Спектр летучих продуктов окислительной деструкции является характерным для каждого полимера.

Сочетание термической деструкции с термоокислением, как уже было упомянуто выше, использовали для идентификации продуктов пиролиза и изучения его механизма⁴⁹. В работе⁸⁴ предложено проводить деструкцию полимера в токе газа-носителя в условиях электрического разряда (300 В, 1 мА). Для нескольких полимеров показано, что состав продуктов деструкции соответствует продуктам, образующимся в условиях пиролиза при 600°.

Колбановским, Кязимовым и Березкиным⁸⁵ в Институте нефтехимического синтеза разрабатывается новый вариант деструкционной газовой хроматографии — радиационно-химическая хроматография.

В радиационно-химической хроматографии полимер характеризуется спектром летучих продуктов радиолиза. После γ -облучения (доза ~100 Мрад) образца полимера при комнатной температуре в стеклянной эвакуированной ампуле анализировали газообразные продукты радиолиза. Было исследовано ~50 образцов различных полимеров, причем для каждого полимера был получен характерный спектр продуктов радиолиза. Метод чувствителен к строению полимера и составу сополимера. Были получены различные штриховые диаграммы для натурального каучука, гуттаперчи, СКД и *транс*-полибутадиена. Все 4 образца, отличающиеся попарно только пространственной конфигурацией, дали различные спектры. При исследовании радиолиза сополимеров обнаружена линейная зависимость относительного выхода этилена от содержания акрилонитрила в сополимере последнего с бутадиеном. Метод очень чувствителен к разветвлению углеродной цепи. Полиэтилены высокого и низкого давления при радиационно-химической деструкции также дают различные спектры продуктов.

Наряду с чисто аналитическим направлением, особый интерес представляет использование методов деструкции для изучения термической устойчивости полимеров и нелетучих соединений в различных газовых

средах (а также в результате воздействия радиации), для экспрессного определения эффективности различных ингибиторов и т. п. Возможность проведения исследования с очень малыми количествами вещества, простота метода и его высокая разрешающая способность открывают широкие перспективы применения газовой хроматографии для оценки и изучения полимерных нелетучих материалов.

Развитие новых вариантов газо-хроматографических деструкционных методов несомненно откроет новые горизонты в исследовании полимерных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Кейлеманс, Хроматография газов, ИЛ, М., 1959.
2. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Газовая хроматография, Гостоптехиздат, М., 1962.
3. P. Sharpas, G. C. Claver, *Analyt. Chem.*, **36**, 2282 (1964).
4. L. Wilkinson, C. Norman, J. Buettner, там же, **36**, 1759 (1964).
5. M. P. Steoens, D. F. Percival, Там же, **36**, 1023 (1964).
6. Л. П. Грацианская, Л. Н. Лиштванова, М. И. Горяев, Изв. АН КазССР, Сер. хим. наук, **1965**, № 1, 86.
7. В. Г. Березкин, А. А. Жуховицкий, В. П. Пахомов, Л. Л. Старобиннец, З. П. Маркович, Газовая хроматография, Труды III Всес. конф. по газовой хроматографии. Изд. Дзержинского Филиала ОКБА, Дзержинск, 1966, стр. 247.
8. В. Г. Березкин, В. П. Пахомов, В. Р. Алишоев, Л. Л. Старобиннец, З. П. Маркович, Л. Н. Седов, *Высокомол. соед.*, **7**, 185 (1965).
9. В. Р. Алишоев, В. Г. Березкин, Ю. В. Мельникова, *ЖФХ*, **39**, 200 (1965).
10. В. Г. Березкин, В. Р. Алишоев, С. Н. Ершова, И. А. Титорский. Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1711.
11. В. Г. Березкин, В. С. Кругликова, В. Е. Ширяева, *Кинетика и катализ*, **6**, 758 (1965).
12. Л. А. Уолл, в кн. Аналитическая химия полимеров, т. II. Под ред. Г. Клайна «Мир», М., 1965, стр. 152.
13. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, ИЛ, М., 1959.
14. D. L. Harms, *Analyt. Chem.*, **25**, 1140 (1953).
15. P. D. Zemanu, Там же, **24**, 1709 (1952).
16. W. H. T. Davison, S. Sloney, A. L. Wragg, *Chem. a. Ind.*, **1954**, 1356.
17. J. Haslam, A. R. Jeffs, *J. Appl. Chem.*, **7**, 24 (1957).
18. G. de Angelis, P. Ippoliti, N. Shina, *Ricerca scientifica*, **28**, 1444 (1958).
19. S. Glassner, N. R. Prierce, *Analyt. Chem.*, **37**, 524 (1965).
20. R. S. Lehrle, J. C. Robb, *Nature*, **183**, 1671 (1959).
21. W. B. Swann, J. P. Dux, *Analyt. Chem.*, **33**, 654 (1961).
22. Han Tai, R. M. Powers, T. F. Protzman, Там же, **36**, 108 (1964).
23. W. H. Parris, P. D. Holland, *British Plastics*, **33**, 372 (1960).
24. J. Janak, *Nature*, **185**, 684 (1960).
25. C. E. R. Jones, A. F. Moyles, *Nature*, **189**, 222 (1961).
26. C. E. R. Jones, A. F. Moyles, Там же, **191**, 663 (1961).
27. O. Mijenek, *Chem. Průmysl*, **11**, 604 (1961).
28. Я. Франк, Ж. Блаха, Сб. Газовая хроматография в 1961 г., Гостоптехиздат, М., 1963, стр. 52.
29. G. Kuryacos, H. R. Manarase, C. F. Bord, *Analyt. Chem.*, **31**, 222 (1959).
30. В. Р. Алишоев, В. Г. Березкин, А. А. Королев, И. А. Титорский, *Ж. Анал. химии*, **25**, 151, 1967.
31. F. G. Stanford, *Analyst*, **90**, 266 (1965).
32. K. Ettre, P. F. Varadi, *Analyt. Chem.*, **35**, 69 (1963).
33. F. A. Lehmann, A. M. Brauer, Там же, **33**, 673 (1961).
34. B. Groten, Там же, **36**, 1206 (1964).
35. E. A. Radell, H. C. Strutz, Там же, **31**, 1890 (1959).
36. C. C. Luce, E. F. Humphrey, L. V. Guild, H. H. Horrish, J. Coull, W. W. Castor, Там же, **36**, 482 (1964).
37. W. Simon, H. Giacobbo, *Chem. Ind. Techn.*, **37**, 709 (1965).
38. H. Giacobbo, W. Simon, *Pharm. Acta Helv.*, **39**, 162 (1964).
39. J. Völlmin, P. Kriemler, I. Omura, J. Seibl, W. Simon, *Microchem. J.*, **11**, 73 (1966).
40. H. Feuerberg, H. Weigel, *Ztschr. anal. Chem.*, **199**, 121 (1964).
41. C. R. Fontan, N. C. Jain, P. L. Kirk, *Mikrochim. Acta*, **1964**, № 2/4, 326.

42. I. Voight, *Kunststoffe*, **51**, 18, 314 (1961).
43. I. Voight, Там же, **54**, 2 (1964).
44. F. A. Lehmann, G. M. Brauer, *Analyt. Chem.*, **33**, 673 (1961).
45. P. Drienovsky, O. Kysel, *Chem. zvesti*, **18**, 512 (1964).
46. R. L. Catrell, T. Mao, *Analyt. Chem.*, **37**, 1294 (1965).
47. П. Дриеновский, *Coll. Czechosl. Chem. Comm.*, **31**, 928 (1966).
48. B. Kolb, G. Kemner, K. H. Keiser, E. W. Cieplinski, L. S. Ettre, *Ztschr. analyt. Chem.*, **209**, 302 (1965).
49. H. Feuerberg, H. Weigel, *Kautschuk und Gummi*, **15**, 276 (1962).
50. D. F. Nelson, Y. L. Yee, P. L. Kirk, *Microchem. J.*, **6**, 225 (1962).
51. Я. Янак, Газовая хроматография, Тр. III Международного симпозиума по газовой хроматографии, «Мир», М., 1964, стр. 497.
52. L. N. Winter, P. W. Albro, *J. Gas Chromatogr.*, **2**, 1 (1964).
53. J. Franc, J. Blaha, Там же, **6**, 396 (1961).
54. Y. M. Bhatnager, J. H. Dhont, *Nature*, **196**, 769 (1962).
55. C. E. Legate, N. D. Burnham, *Analyt. Chem.*, **32**, 1042 (1960).
56. Bulletin, Accessory for Gas Chromatogr., G. C. 202, Bodensee Perkin-Elmer and Co G. m. B. H.; Цит. по ⁵⁷.
57. G. M. Brauer, *J. Polymer Sci., Part C, Polymer Symposia*, № 8, 3 (1965).
58. C. Belinski, *Rech. aérospatiale*, **1964**, № 103, 27.
59. О. Г. Киррет, Э. А. Кюллик, Изв. АН ЭССР, сер. Физ.-мат. и технич. наук, **13**, 15 (1964).
60. Э. А. Кюллик, О. Г. Киррет, Там же, **14**, 133 (1965).
61. О. Г. Киррет, Э. А. Кюллик, Там же, **15**, 252 (1966).
62. J. Strassburger, G. M. Brauer, M. Tryon, A. F. Forziati, *Analyt. Chem.*, **32**, 454 (1960).
63. C. W. Stenley, W. R. Peterson, *SPE Trans.*, **2**, 298 (1962).
64. A. Barlow, R. S. Lehrle, J. S. Robb, *Polymer*, **2**, 27 (1961).
65. I. E. Guillet, W. C. Wootenand, R. L. Combs, *J. Appl. Polymer Sci.*, **3**, 61 (1960).
66. J. G. Cobler, E. P. Samsel, *SPE Trans.*, **2**, 145 (1962).
67. E. M. Barral, R. S. Porter, J. F. Johnson, *Analyt. Chem.*, **35**, 73 (1963).
68. E. W. Neumann, H. C. Nadeau, Там же, **36**, 1454 (1964).
69. K. J. Bombaugh, E. C. Cook, B. H. Clappitt, Там же, **35**, 1834 (1963).
70. J. Zulaica, G. Guiochon, Там же, **35**, 1724 (1963).
71. H. Kambe, J. Shibasaki, *Chem. High Polymer Japan*, **21**, № 225, 71 (1964).
72. K. Jobst, L. Wuckel, *Plaste und Kautschuk*, **12**, 150 (1965).
73. O. Kysel, V. Durdovic, *Chemicke zvesti*, **19**, 570 (1965).
74. G. G. Esposito, *Analyt. Chem.*, **36**, 2183 (1964).
75. K. J. Bombaugh, C. E. Cook, B. H. Clappitt, Там же, **35**, 1834 (1963).
76. J. van Schooten, J. K. Evenhuis, *Polymer*, **6**, 561 (1965).
77. Y. Shibasaki, *Chem. High Polymers Japan*, **21**, 226, 125 (1964).
78. В. Г. Березнин, О. Л. Горшунов, Усп. химии, **34**, 1108 (1965).
79. A. Berton, *Chim. analyt.*, **47**, 502 (1965).
80. J. Parsons, *Analyt. Chem.*, **36**, 1849 (1964).
81. G. Fritz, D. Krinsik, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.*, **325**, 3 (1963).
82. G. Garzó, T. Székely, *Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl., Chem. Geol. und Biol.*, **1964**, № 6, 61.
83. R. G. Scholz, J. Bednarczyk, T. Yamanchi, *Analyt. Chem.*, **38**, 331 (1966).
84. J. C. Sternberg, R. L. Little, Там же, **38**, 321 (1966).
85. В. Г. Березкин, Ю. А. Колбановский, Э. А. Кязимов, *Высокомолекуляр. соед.*, **9**, № 9, (1967).

Институт нефтехимического
синтеза АН СССР, Москва