

**Способ очистки N-циклогексилмалеимида – сомономера
для теплостойких метакриловых сополимеров оптического назначения**
**The method of purification of N-cyclohexyl maleimide – comonomer
for heat-resistant optical methacrylic copolymers**

Н.Ю. ЛАДИЛОВА¹, А.В. ЖИВОДЕРОВ¹, И.Ю. МАКАРОВА¹,
М.Н. ЛЁШИНА¹, П.В. КОРНИЕНКО¹, К.В. ШИРШИН^{1,2}
N.YU. LADILOVA¹, A.V. ZHIVODEROV¹, I.YU. MAKAROVA¹,
M.N. LESHINA¹, P.V. KORNIENKO¹, K.V. SHIRSHIN^{1,2}

¹ Акционерное общество «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом», Россия, г. Дзержинск Нижегородской области

² Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Россия, г. Нижний Новгород

¹ JS V.A. Kargin Polymer Chemistry and Technology Research Institute with a pilot-production plant,
Russia, Nizhny Novgorod Region, Dzerzhinsk

² R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University

ladilova@nicp.ru

Проведена сравнительная оценка способов очистки N-циклогексилмалеимида. Показано, что комбинированная схема очистки, включающая перегонку с водяным паром и последовательную перекристаллизацию в органических растворителях различной полярности, позволяет получать N-циклогексилмалеимид с содержанием основного вещества не менее 99,5 мас. % и с выходом 70–80 мас. %. Очищенный по предлагаемой схеме мономер не содержит полимеризационно-активных и окрашивающих примесей, что позволяет получать на его основе оптически прозрачные метакриловые сополимеры с повышенной теплостойкостью.

Ключевые слова: N-циклогексилмалеимид, очистка, перегонка с паром, перекристаллизация

Experimental evaluation of various methods for the synthesis of purified N-cyclohexylmaleimide was carried out. It was shown that the monomer obtained by the combined purification scheme, including steam distillation and sequential recrystallization in organic solvents of different polarities, allows to obtain N-cyclohexylmaleimide with the content of the main substance of at least 99.5 wt.% and with a yield of 70–80 wt.%.

The monomer synthesized according to the proposed scheme does not contain polymerization-active and coloring impurities. It makes it possible to obtain unpainted methacrylic copolymers on its base with high heat resistance.

Keywords: N-cyclohexylmaleimide, purification, steam distillation, recrystallization, thermostable polymer

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-26-29

Введение

Одним из основных способов повышения теплостойкости метакриловых полимеров является увеличение жесткости макромолекулярных цепей. Рост жесткости макромолекул, как правило, достигается за счет усиления внутри- и межмолекулярного взаимодействия между отдельными участками молекулы или группами атомов, а также образования химических связей между цепями макромолекул [1–4], для чего в состав (со)полимера вводят либо мономер, содержащие полярные группы, либо мономеры с объемными циклическими фрагментами, ограничивающими подвижность боковых групп в макромолекуле, либо различные сшивающие и другие полифункциональные мономеры.

Известно, что в качестве одного из мономеров, повышающих теплостойкость (мет)акриловых сополимеров, предлагается использовать N-циклогексилмалеимид (ЦГМИ) [4]. Однако в литературе отсутствуют данные по влиянию степени чистоты мономера на характеристики получаемых сополимеров, например, на цветность или светопропускание, что особенно важно при синтезе теплостойких полимерных материалов оптического назначения, например, полиметилметакрилата. В связи с этим представляло интерес изучить влияние чистоты ЦГМИ на комплекс температурных и оптических параметров его сополимеров с метилметакрилатом (ММА).

Для проведения исследования свойств сополимеров синтезирован ЦГМИ методом конденсации малеинового ангидрида с циклогексиламином. Реакция протекает через образование промежуточного продукта N-циклогексилмоноамида малеиновой кислоты с последующей циклизацией в ЦГМИ [5–9] (схема 1).

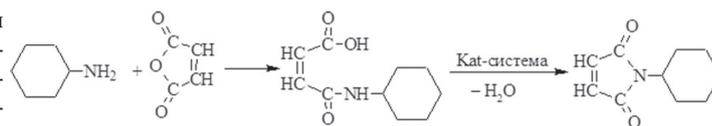
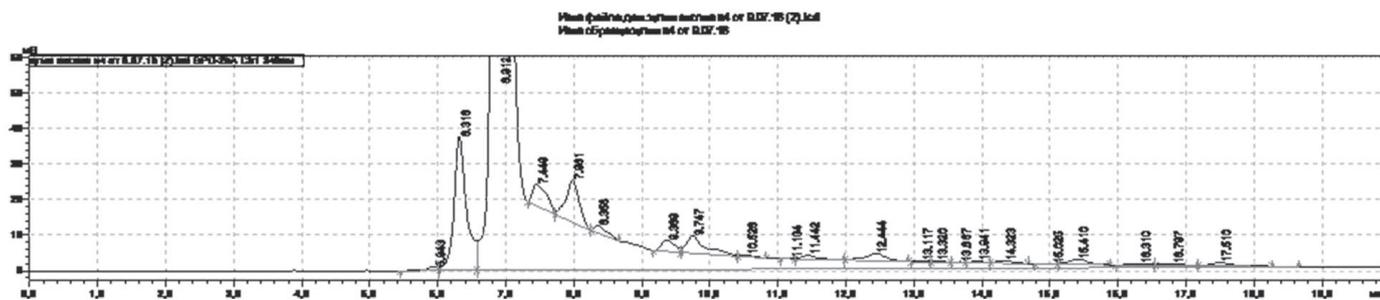


Схема 1. Реакция конденсации циклогексилamina с малеиновым ангидридом.

После синтеза ЦГМИ по выше представленному способу из реакционной массы выделялся сырец светло-кремового цвета, типичная хроматограмма которого представлена на рис. 1.

Как видно из рисунка 1, доля ЦГМИ в сырце составляет всего 92% масс. Кроме того, присутствует значительное количество сигналов примесей. Исходя из схемы реакции, наличие в исходных и промежуточных продуктах реакционноспособных функциональных групп обуславливает возможность протекания ряда побочных процессов. Так, например, циклогексиламин в условиях синтеза ЦГМИ способен к нуклеофильному присоединению по двойной



№ пика	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Время удерж.	5,943	6,316	6,912	7,449	7,981	8,358	9,369	9,747	10,528	11,194	11,442
Конц. % масс.	0,088	3,465	92,253	0,651	1,144	0,196	0,322	0,678	0,041	0,023	0,139
№ пика	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Время удерж.	12,444	13,117	13,32	13,687	13,941	14,323	15,025	15,41	16,31	16,797	17,51
Конц. % масс.	0,328	0,014	0,022	0,014	0,041	0,081	0,015	0,191	0,061	0,073	0,158

Рис. 1. Хроматограмма ЦГМИ-сырца с содержанием основного вещества 92,2% (данные ВЭЖХ).

связи малеинового ангидрида с образованием циклогексиламинопроизводного ангидрида бутандионовой кислоты [10]. Также известно, что малеиновый ангидрид способен полимеризоваться по двойной связи с образованием окрашенных олигомеров [10]. Поэтому можно предположить, что при наличии в реакционной смеси остаточных количеств моноамидопроизводных малеиновой кислоты также возможно образование целой гаммы олигомеров, в цепи которых могут присутствовать циклические ангидриды, имиды, замещенные амидные и карбоксильные группы. Наличие в цепи олигомеров таких реакционноспособных заместителей может привести к дальнейшим полимераналогичным превращениям, увеличивая количество олигомерных примесей в целевом продукте. Это может быть связано с образованием полисопряженных систем, которые могут возникать за счет реакции декарбоксилирования. Следует отметить, что приведенные выше примеры протекания возможных химических процессов, ведущих к образованию примесей при получении ЦГМИ, не являются исчерпывающим перечнем всех возможных превращений.

Исходя из выше перечисленного, поиск метода очистки ЦГМИ от примесей, влияющих на качество получаемых полимерных продуктов, является актуальной задачей. Решению этой проблемы и посвящена данная статья.

Экспериментальная часть

Синтез ЦГМИ. Синтез проводили в реакторе, снабженном мешалкой, термометром, насадкой Дина-Старка с обратным холодильником и капельной воронкой. Реакцию проводили в среде ксилола в присутствии фосфорной кислоты и триэтиламина при мольном соотношении исходных реагентов циклогексиламина и малеинового ангидрида 1:1,1. Температуру в реакторе поднимали до 140°C и продолжали синтез до полного прекращения выделения воды (4–5 ч). По окончании реакции реакционную смесь охлаждали до 30–40°C и промывали 5%-ным водным раствором соды до pH = 8. Отделяли органический слой с последующей отгонкой растворителя при температуре 50–70°C и остаточном давлении 10–20 мм.рт.ст. Полученный после отгонки растворителя сырец-ЦГМИ отправляли на стадию очистки.

Очистка ЦГМИ. Очистку мономера осуществляли путем последовательного проведения операций: перегонка с паром и перекристаллизация в полярном и неполярном растворителях.

Для сравнения сырец-ЦГМИ также очищали индивидуально по каждому из перечисленных ниже методов.

Вакуумная возгонка. Возгонку ЦГМИ проводили при температуре 150–170°C и остаточном давлении 1–2 мм.рт.ст. до тех пор, пока из куба не был удален весь жидкий субстрат. Выход ЦГМИ – 20–30% масс.

Перегонка с паром. Перегонку ЦГМИ с водяным паром проводили при атмосферном давлении и температуре в термостате 100–120°C до тех пор, пока стекающий дистиллят не станет прозрачным. Расход пара на 1 г отогнанного ЦГМИ составляет 60–70 г. Влажный ЦГМИ сушили под вакуумом (1–10 мм.рт.ст.) при температуре 50–55°C в течение 2–3 ч. до постоянного веса. Выход ЦГМИ – не менее 80% масс.

Перекристаллизация из метанола. Выделенный после перегонки с водяным паром ЦГМИ растворяли в метаноле при 50°C с образованием 20%-ого раствора. После полного растворения продукта в метаноле раствор отфильтровывали и кристаллизовали при температуре не выше 0°C. Выделенные фильтрацией кристаллы ЦГМИ направляли на следующую стадию.

Перекристаллизация из гексана (гептана). Перекристаллизацию 25–30%-ого раствора ЦГМИ в гексане (гептане) проводили при температуре 60–65°C до полного растворения продукта. Полученный раствор отфильтровывали и кристаллизовали при температуре не выше 0°C. Очищенный ЦГМИ сушили под вакуумом (1–10 мм.рт.ст.) при температуре 50–55°C до постоянного веса.

Анализ ЦГМИ. Содержание основного вещества и примесей определяли с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). ВЭЖХ проводили на приборе Shimadzu, спектрофотометр SPD-20A, УФ-детектор 240 нм, колонка Luna 5µmC18(2)100Å, инжектор 20 µL, температура 25°C, элюент ацетонитрил, скорость элюента 0,5 мл/мин.

Полученные образцы ЦГМИ оценивали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на системе мономеров ММА-ЦГМИ в соотношении 8:2 при сополимеризации в ячейке прибора ДСК с последующим определением температуры стеклования. Использовали ДСК теплового потока марки DSC 204 F1 Phoenix фирмы NETZSCH (Германия). Результаты измерений обрабатывали программой расчетов Proteus Analysis. Сополимеризацию смеси мономеров проводили в изотермическом режиме при 45°C в присутствии 0,45% масс. инициатора Perkadox-16, после чего в динамическом режиме со скоростью нагрева 10 К/мин до 180°C определяли температуру стеклования полученного сополимера.

Результаты и обсуждения

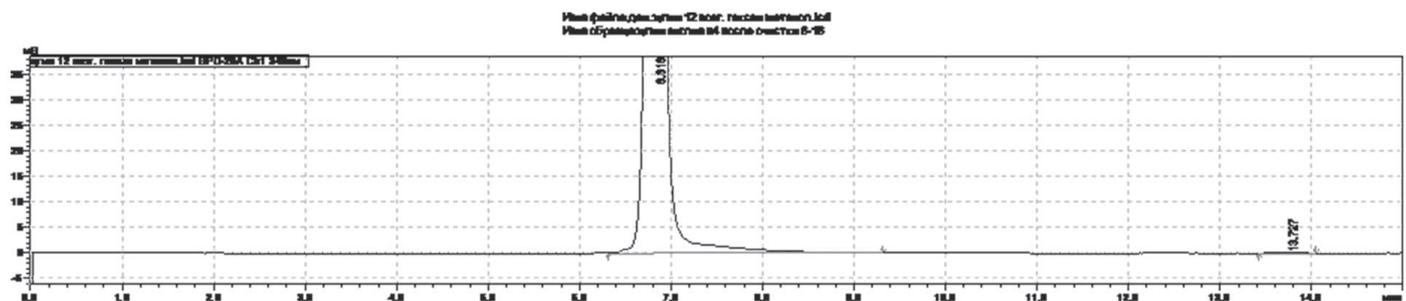
Предварительные эксперименты по очистке загрязненного ЦГМИ с помощью вакуумной возгонки показали, что при таком способе высокотемпературной очистки мономера наблюдается образование значительных количеств невозгоняемых полимерных продуктов (до 20% масс. загруженного ЦГМИ-сырца), что заметно понижает выход ЦГМИ. Кроме того, очистка ЦГМИ-сырца возгонкой не обеспечивает отделение от мономера примесей, приводящих к последующей окраске полимера (табл.1, 2).

В процессе поиска эффективного способа очистки ЦГМИ-сырца перекристаллизацией в различных растворителях было установлено, что данный способ очистки продукта позволяет получать мономер с чистотой не более 98,7% масс. Данные по количеству примесей и содержанию основного вещества (по данным ВЭЖХ) в очищенных образцах ЦГМИ разными растворителями приведены в табл. 1.

Из представленных результатов следует, что наиболее полное удаление примесей достигается путем двукратной перекристаллизации загрязненного сырья в метаноле и гексане. Такой способ очистки позволяет резко снизить количество примесей в выделенном продукте с 20 до 3. Кроме того, эффективность очистки прослеживается по данным термических исследований сополимера ММА-ЦГМИ. Из данных таблицы 2 видно, что многократная

Таблица 1. Данные ВЭЖХ образцов ЦГМИ, очищенных разными методами.

Пик №	Сырце-ЦГМИ		Вакуумная возгонка		Перекристаллизация из гептана		Перекристаллизация из метанола		Перекристаллизация из гептана и дважды из метанола		Перегонка с водяным паром		Примесь после отгонки ЦГМИ с паром	
	Вр. удерж.	Конц. %	Вр. удерж.	Конц. %	Вр. удерж.	Конц. %	Вр. удерж.	Конц. %	Вр. удерж.	Конц. %	Вр. удерж.	Конц. %	Вр. удерж.	Конц. %
1	5,943	0,088	6,112	0,007	6,372	1,43	5,946	0,024	6,506	0,89	6,119	0,256	6,137	2,334
2	6,316	3,465	6,529	0,059	6,616	1,413	6,344	0,168	6,884	98,731	6,255	0,136	6,770	1,860
3	6,912	92,253	6,922	99,26	6,965	94,777	6,532	0,081	7,92	0,276	6,455	0,046	7,051	4,106
4	7,449	0,651	8,721	0,051	7,493	0,333	6,939	98,332	9,916	0,104	6,848	97,737	7,644	5,882
5	7,981	1,144	10,25	0,189	8,04	0,483	8,054	0,309		100	7,349	0,411	7,927	38,319
6	8,358	0,196	12,967	0,006	8,392	0,063	8,342	0,017			9,47	0,155	8,348	2,682
7	9,369	0,322	13,576	0,007	9,409	0,176	8,755	0,028			9,864	0,102	8,632	11,560
8	9,747	0,678	14,395	0,015	9,775	0,391	9,374	0,169			10,419	0,017	9,062	4,854
9	10,528	0,041	15,469	0,312	11,255	0,023	9,766	0,075			10,625	0,06	9,739	13,248
10	11,194	0,023	17,504	0,062	11,533	0,085	10,135	0,101			11,316	0,016	10,114	1,291
11	11,442	0,139	18,513	0,032	12,536	0,293	11,5	0,144			11,607	0,046	10,364	3,159
12	12,444	0,328		100	13,438	0,019	12,242	0,03			12,698	0,026	10,696	5,521
13	13,117	0,014			13,767	0,01	12,502	0,19			13,05	0,013	11,234	1,416
14	13,32	0,022			14,033	0,026	13,362	0,018			13,325	0,014	11,504	1,503
15	13,687	0,014			14,425	0,152	13,739	0,021			13,806	0,484	11,858	0,381
16	13,941	0,041			15,117	0,014	14,017	0,048			14,785	0,481	12,477	0,204
17	14,323	0,081			15,548	0,106	14,424	0,025				100	13,180	0,593
18	15,025	0,015			16,445	0,052	15,002	0,01					15,042	0,191
19	15,41	0,191			16,872	0,052	16,416	0,043					15,997	0,107
20	16,31	0,061			17,672	0,078	16,881	0,062					16,406	0,110
21	16,797	0,073			18,033	0,025	17,633	0,077					17,656	0,340
22	17,51	0,158				100	17,983	0,011					17,964	0,291
23		100					18,498	0,02					18,801	0,038
								100						100



Время удерж.	6,818	13,727
Конц. % масс.	99,891	0,109

Рис. 2. Хроматограмма ЦГМИ с содержанием основного вещества 99,9 %, очищенного перегонкой с водяным паром, перекристаллизацией из метанола и гексана (данные ВЭЖХ).

очистка перекристаллизацией ЦГМИ позволяет увеличить температуру стеклования сополимера на 5°С. Однако важно отметить, что такой подход не позволил синтезировать неокрашенный сополимер, поэтому для удаления примесей, влияющих на цветность, была введена дополнительная стадия очистки ЦГМИ перегонкой с водяным паром. Данные ВЭЖХ очищенного образца после его перегонки с паром представлены в таблице 1.

Из данных таблицы 1 видно, что перегонка ЦГМИ сырья с водяным паром позволяет достичь меньшей степени чистоты мономера по сравнению с перекристаллизацией (как по содержанию основного вещества, так и по количеству сигналов побочных продуктов), однако применение данного образца мономера позволяет получать неокрашенный сополимер ММА-ЦГМИ (табл. 2). При сопоставлении приведенных в таблице 1 данных хроматограмм очищенных разными способами образцов ЦГМИ видно, что на окраску сополимера, скорее всего, влияют примеси с временами выхода на хроматограмме 6,4–6,5 и 7,9–8,0 мин. Очистка ЦГМИ перегонкой

с паром способствует резкому уменьшению концентрации данных примесей. Примеси, лежащие в области времени выхода от 6,01 до 12 минут, можно отнести к нелетучим олигомерным продуктам малеинового ангидрида и его различных производных. Идентификация и выделение этих продуктов затруднительны из-за сложного характера их строения.

Из вышеперечисленных данных следует, что для полного удаления примесей из сырья-ЦГМИ целесообразно применять комплексную очистку, включающую в себя перегонку с паром с последующей перекристаллизацией из растворителей разной полярности. Типичная хроматограмма ЦГМИ и характеристики сополимера ММА-ЦГМИ после комплексной очистки представлены на рисунке 2 и в таблице 2 соответственно.

Таким образом, подобранная комплексная очистка мономера обеспечивает гарантированное полное удаление из мономера примесей, микроколичества которых существенно снижают теплостойкость и ухудшают оптические параметры сополимера

ММА-ЦГМИ. Трехстадийная очистка ЦГМИ позволяет выделять продукт со степенью чистоты не менее 99,5% масс.

Таблица 2. Влияние степени чистоты ЦГМИ на теплостойкость и цветность сополимера ММА-ЦГМИ = 8:2.

№	Способ очистки	Содержание ЦГМИ, % масс.	Свойства сополимера	
			T стеклования, °C	Цветность
1	ЦГМИ - сырец	92,2	158	желтое
2	Вакуумная возгонка	99,3	163	светло-желтое
3	Перекристаллизация из метанола	98,3	159	светло-желтое
4	Перекристаллизация из гексана	94,7	159	светло-желтое
5	Перекристаллизация из гексана и метанола	97,1	159	светло-желтое
6	Перекристаллизация из гексана и дважды из метанола	98,7	165	светло-желтое
7	Перегонка с паром	96,8	159	прозрачное
8	Перегонка с паром + перекристаллизация по п.6	99,8	165	прозрачное

Выводы

Предложен способ очистки ЦГМИ, позволяющий получать мономер с содержанием основного вещества не менее 99,5% масс. Комбинированный способ очистки включает в себя перегонку с водяным паром и последовательную перекристаллизацию ЦГМИ-сырца в метаноле и гексане.

Показано, что использование очищенного предложенным способом ЦГМИ позволяет получать неокрашенные метакриловые сополимеры с повышенной теплостойкостью.

Литература

1. Михайлин Ю.А. Термостойчивые полимеры и полимерные материалы/ Михайлин Ю.А. СПб.: Профессия, 2006. 623 с.
2. Михайлин Ю.А. Малеймидные связующие (обзор). Пласт. массы. 1992. №5. С. 56–64.
3. Pat. US 4622377 (A) (publ.1986)/ Plastic transparency and method for making it.
4. Pat. JP 60141708 (A) (publ.1985). Heat-resistant methacrylic resin and manufacture thereof.
5. Pat.AT 284642 (B) AT (publ.1970). Method for preparing N-substituted maleimides.
6. Pat. USA 8063161 B2 (publ. 2011). Low temperature curing acrylate and maleimide based formulations and methods for use thereof.
7. Pat.USA 4937356 (publ. 1991). N-(3-ethynylphenyl)maleimide.
8. Pat. USA 8283477 B2 (publ. 2012). Method for preparing N-substituted maleimides.
9. Pat. USA 6630595 B2 (publ. 2003). Method for producing maleimides.
10. Рзаев З.М. Полимеры и сополимеры малеинового ангидрида/ Рзаев З.М. Баку: ЭЛМ, 1984. 160 с.

Практическое решение оценки качества сложных эфиров (мет)акриловой кислоты и винилацетата методом газожидкостной хроматографии

Practical solution for assessing the quality of esters of (meth)acrylic acid and vinyl acetate by gas-liquid chromatography

А.А. МАЛЫШЕВА, В.Н. КУРСКАЯ, С.В. БАЛАШОВ, О.В. КОБЫЗЕВА

A.A. MALYSHEVA, V.N. KURSKAYA, S.V. BALASHOV, O.V. KOBYSHEVA

АО «НИИ полимеров», Нижегородская обл. г. Дзержинск, Россия
V.A.Kargin Polymer Research Institute, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod region, Russia

balsv@inbox.ru

Показано, что применение газожидкостной хроматографии для оценки качества (мет)акриловых мономеров и винилацетата методом внутренней нормализации обеспечивает определение основного вещества и примесей, указанных в нормативной документации, с качеством не хуже рекомендованного метода с внутренним стандартом.

Ключевые слова: газожидкостная хроматография, мономеры, примеси

It is shown that application of gas-liquid chromatography to assess the quality of (meth) acrylic monomers and vinyl acetate by the method of internal normalization provides determination of the main substance and impurities specified in specification with a quality not worse than the method recommended by internal standard.

Keywords: gas-liquid chromatography, monomers, impurities

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-30-35

Оценку качества мономеров формулы $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{R}'$, где $\text{R} = (-\text{H}), (-\text{CH}_3)$, R' – фрагменты спирта или гликоля, а также винилацетата (ВА), проводят по нормативной документации (НД): ГОСТ и ТУ, разработанной еще в 1970–90 годах. Эта документация устарела как в части методик испытаний, так и в части используемых приборов (газовых хроматографов), уже снятых с производства.

Количественное определение примесей в мономерах методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) по НД проводится для каждого идентифицированного компонента методом внутреннего стандарта [1, 2]. Такой подход требует наличия соответствующих веществ марок «х.ч.», «ч.д.а», «для хроматографии» или стандартных образцов, которые часто труднодоступны.

Вместо морально устаревшего и физически изношенного аналитического оборудования в настоящее время используется аналитическое оборудование нового поколения – газожидкостные хроматографы, хроматомасс-спектрометры, капиллярные колонки, автоматический расчет аналитического сигнала (площадей пиков). Это позволяет использовать современные методические приемы для проведения анализов оценки качества продукции.

Нами были разработаны методики быстрого анализа мономеров с применением ГЖХ с детектором ионизации в пламени на капиллярной колонке методом внутренней нормализации (простая нормализация, нормализация по площадям).

Метод внутренней нормализации основан на определении соотношения между концентрациями компонентов анализируемой смеси путем приведения к 100% суммы площадей всех пиков хроматограммы, т.е. коэффициент чувствительности всех компонентов принимается равным единице [3, с.13, 4. с.31].

Этот метод расчета площадей хроматографических пиков обеспечивается программами всех современных хроматографов.

Анализировали такие мономеры, как метилметакрилат (ММА), бутилметакрилат (БМА), бутилакрилат (БА), 2-этилгексилакрилат (2-ЭГА), винилацетат, монометакрилат этиленгликоля (МЭГ), а также, как пример, монометакрилат пропиленгликоля (МПП), изоборнилакрилат (ИБРА), на которые НД отсутствует.

Из практики известно, что коэффициент чувствительности для каждого компонента, рассчитанный по методу внутреннего стандарта, может колебаться, в зависимости от природы определяемого вещества и стандарта, от 0,5 до 3 ед.

Так как содержание примесей в исследуемых мономерах имеет диапазон от десятитысячных до десятых долей процента, то введение коэффициента чувствительности, рассчитанного по методу внутреннего стандарта, не вносит существенной погрешности в определение концентрации примесей и, в конечном результате, в определение концентрации основного вещества (таблицы 1–6). Кроме того, в НД часто количество каждой примеси не нормируется, а нормируется их суммарное содержание после количественного определения.

Следует отметить, что при использовании капиллярных колонок на хроматограммах наблюдается большее количество пиков по сравнению с насадочными колонками и приборами предыдущих поколений [5, с. 34–35].

При выявлении негативного влияния какой-либо из примесей на качество продукции количество их, при необходимости, можно отслеживать любым методом, применяемым в ГЖХ.

Идентификацию соединений, входящих в состав мономеров, проводили методом хроматомасс-спектрометрии (ХМС). В таблицах указаны не все идентифицированные примеси, а только те, которые повторялись в большинстве проанализированных партий мономеров. На хроматограммах (рисунки 1–8) также указаны не все компоненты, т.к. отнесение пиков затруднено из-за отсутствия образцов для сравнения.

Экспериментальная часть

Идентификацию соединений, входящих в состав мономеров, проводили на хроматомасс-спектрометре Trace DSQ фирмы Termo Finnigan, США (капиллярная колонка TR-35MS, 30 м с силлил-фенильной фазой – сополимер 35% дифенилсилоксана и 65% диметилсилоксана; с температурным программированием); программное обеспечение Xcalibur v. 1.4.1, библиотеки масс-спектров NIST14 и WILEY14 2014 г.

Количественное определение массовой доли основного вещества и органических примесей в мономерах методом внутренней нормализации проводили на газовом хроматографе «Хромос ГХ-1000» ф. «Химаналитсервис» (капиллярная колонка VertiBond™-1 60 м × 0,32 мм × 0,5 мкм с полидиметилсилоксановой фазой; программное обеспечение Chromos v. 2.16.2 rev.963, детектор ПИД). Для каждого мономера были подобраны свои условия хроматографирования.

Колонка длиной 60 м выбрана не случайно: на ней можно получить максимально возможное количество разрешенных пиков и, таким образом, иметь перед собой типичную хроматограмму мономера.

На рисунках 1–8 представлены типичные хроматограммы мономера с программным расчетом концентраций компонентов по площадям пиков как идентифицированных, так и не идентифицированных.

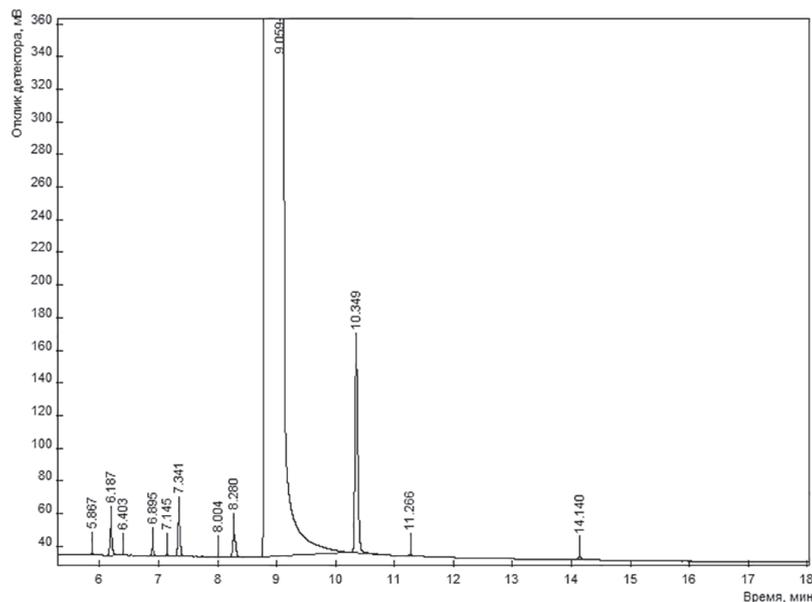


Рис. 1. Типичная хроматограмма метилметакрилата (ММА).

Время, мин	Концентрация, %	Компонент
5,867	0,00025	метанол
6,187	0,00510	ацетон
6,403	0,00017	метилацетат
6,509	0,00002	диацетил
6,895	0,00131	метакрилонитрил
7,145	0,00037	метилакрилат
7,341	0,00695	метилпропионат
8,004	0,00007	
8,280	0,00549	метилизобутират
9,059	99,93074	метилметакрилат
10,349	0,04826	метиловый эфир а
11,266	0,00047	
14,140	0,00083	

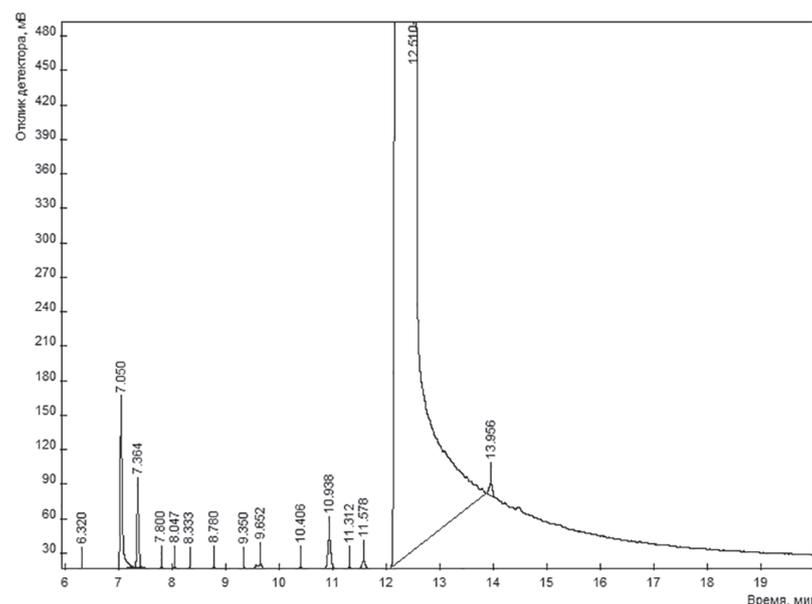


Рис. 2. Типичная хроматограмма бутилметакрилата (БМА).

Время, мин	Концентрация, %	Компонент
6,320	0,00016	
6,475	0,00007	ацетон
6,737	0,00008	
6,829	0,00023	этилацетат
7,050	0,08073	бутанол
7,364	0,03087	метилметакрилат
7,800	0,00050	
8,047	0,00078	метакриловая кислота
8,234	0,00016	
8,333	0,00032	бутилацетат
8,780	0,00102	
9,350	0,00028	
9,582	0,00177	
9,652	0,00326	дибутиловый эфир
10,406	0,00091	
10,938	0,02279	
11,312	0,00100	бутилизобутират
11,578	0,00610	
12,510	99,83984	бутилметакрилат
13,956	0,00914	бутил- α -оксизобутират

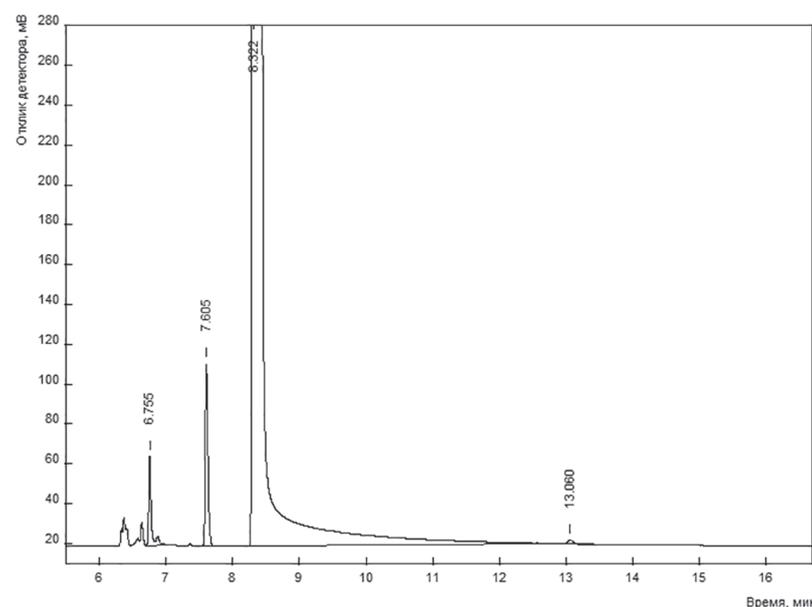
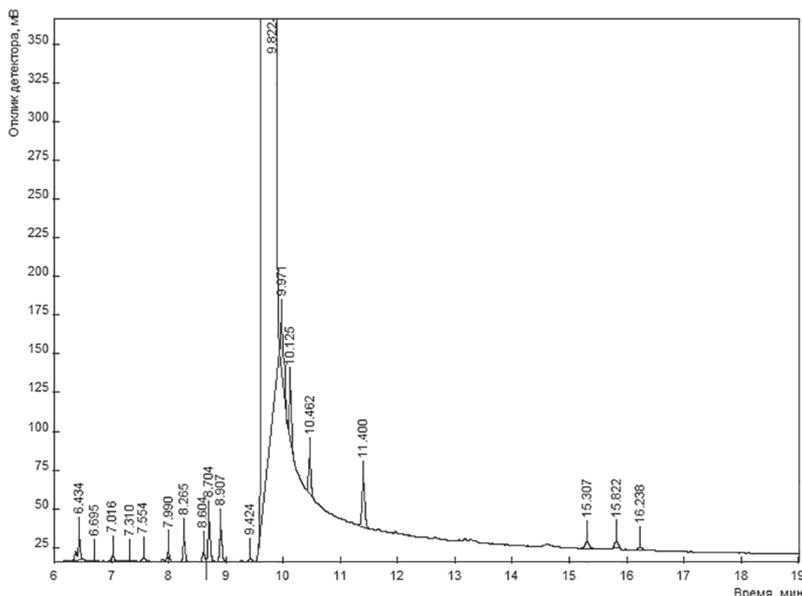


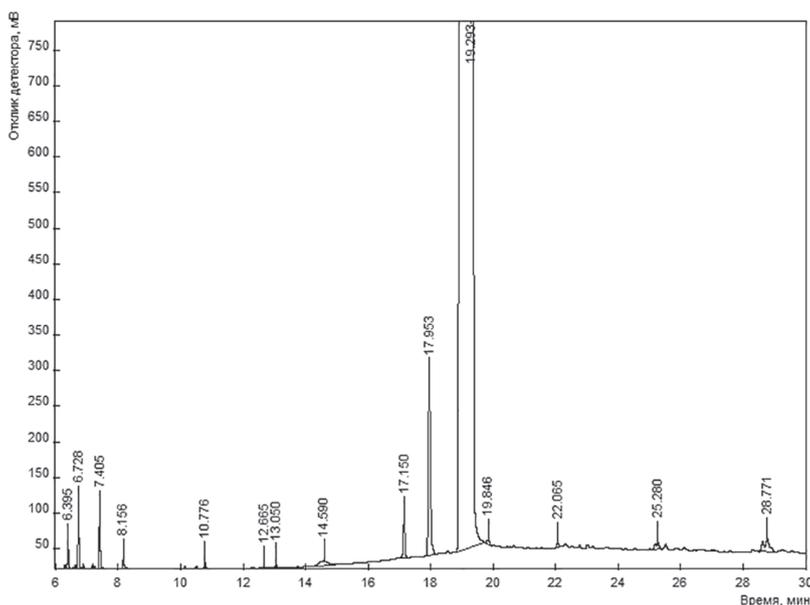
Рис. 3. Типичная хроматограмма винилацетата (ВА).

Время, мин	Концентрация, %	Компонент
1,604	0,000041	
6,369	0,009	
6,637	0,008	
6,755	0,029	уксусный альдегид
6,875	0,0027	
6,955	0,0006	
7,360	0,0008	
7,605	0,059	ацетон + метилацетат
7,817	0,00013	
8,322	99,890	винилацетат
13,060	0,00123	кетоновый альдегид
29,752	0,00004	



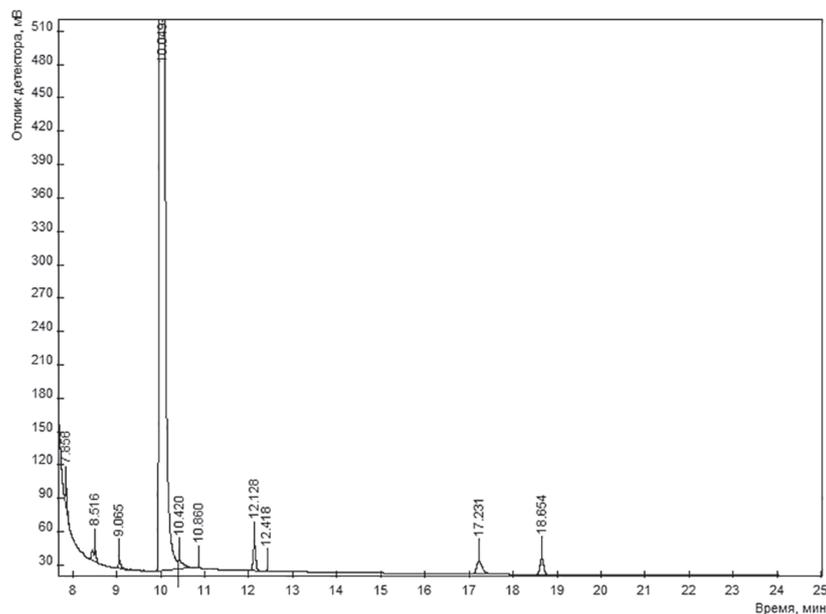
Время, мин	Концентрация, %	Компонент
6,371	0,00283	
6,434	0,00692	ацетон
6,695	0,00038	
7,016	0,00209	бутанол
7,310	0,00027	
7,554	0,00216	
7,892	0,00111	
7,990	0,00379	
8,265	0,00782	бутилацетат
8,604	0,00381	
8,704	0,01501	
8,907	0,01251	
9,424	0,00138	
9,822	99,84831	бутилакрилат
9,971	0,02771	
10,125	0,01875	
10,462	0,01412	
11,400	0,02081	бутилизобутират
15,307	0,00456	бутил-2-гидроксиизобутират
15,822	0,00414	
16,238	0,00152	

Рис. 4. Типичная хроматограмма бутилакрилата.



Время, мин	Концентрация, %	Компонент
6,295	0,00122	
6,395	0,01034	
6,630	0,00117	метилакрилат
6,728	0,02506	
6,883	0,00189	
7,177	0,00172	
7,247	0,00099	
7,405	0,02589	метилметакрилат
8,156	0,00540	диацетоновый спирт
10,133	0,00101	
10,505	0,00093	
10,776	0,00285	
12,665	0,00062	бутилметакрилат
13,050	0,00183	
14,590	0,01683	2-этилгексильовый спирт
17,150	0,02627	2-этилгексилацетат
17,953	0,14816	1-пропилпентилакрилат
19,293	99,67816	2-этилгексилакрилат
19,846	0,00482	
22,065	0,00343	2-этилгексилбутират
25,280	0,00952	
28,771	0,02852	

Рис. 5. Типичная хроматограмма 2-этилгексилакрилат (2-ЭГА).

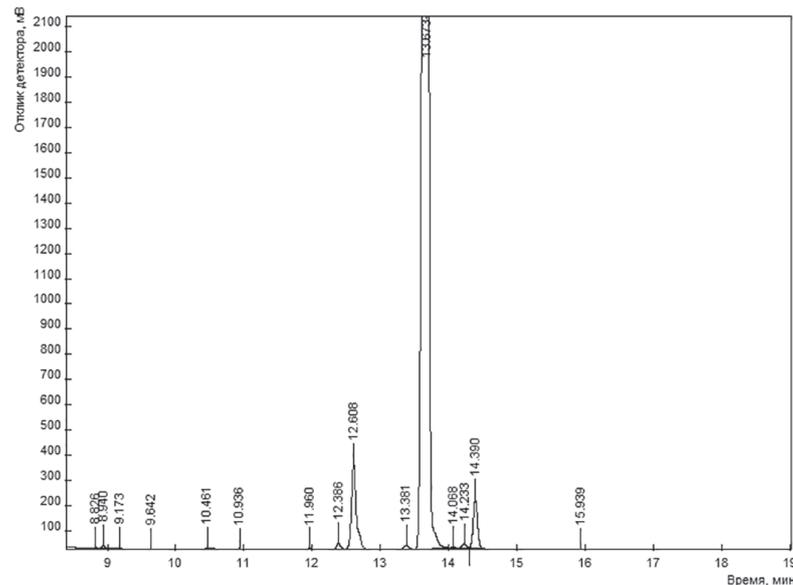


Время, мин	Концентрация, %	Компонент
7,856	0,10398	этиленгликоль
8,448	0,06718	
8,516	0,07449	моноуксусный эфир этиленгликоля
9,065	0,06714	
10,049	98,86200	монометакрилат этиленгликоля
10,420	0,14083	
10,860	0,00939	
12,128	0,22762	диметакрилат этиленгликоля
12,418	0,00454	
17,231	0,24210	монометакрилат диэтиленгликоля
18,654	0,20072	диметакрилат диэтиленгликоля

Рис. 6. Типичная хроматограмма монометакрилата этиленгликоля (МЭГ).

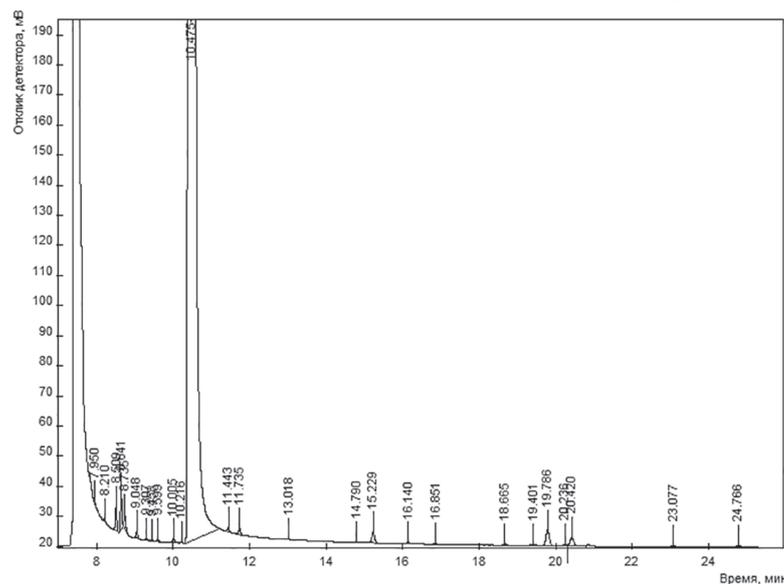
Состав идентифицированных примесей зависит от качества применяемого исходного сырья для получения мономеров и технологии их получения, в частности, очистки. Особое внимание следует обращать на примеси, не характерные для данного мономера,

которые могут быть обусловлены разными причинами, например, загрязнениями на пути от сырья к потребителю продукции, для чего полезен мониторинг каждой партии получаемого мономера предложенным методом.



Время, мин	Концентрация, %	Компонент
8,826	0,01793	
8,940	0,07159	камфен
9,173	0,00911	
9,642	0,00694	
10,461	0,05144	изо-борниловый спирт
10,936	0,01380	
11,960	0,02040	
12,386	0,16275	изо-борнилацетат
12,608	3,01121	борнилакрилат
13,381	0,13743	
13,673	94,74375	изо-борнилакрилат
14,068	0,02071	
14,233	0,14890	
14,390	1,56761	изо-борнилакрилат (изо) оптический изомер
15,939	0,0032	изо-борнилметакрилат

Рис. 7. Типичная хроматограмма изоборнилакрилата (ИБРА).



Время, мин	Концентрация, %	Компонент
7,950	0,00197	1,2-пропиленгликоль
8,210	0,00374	
8,509	0,03845	
8,641	0,05426	1-ацетат-1,2-пропиленгликоля
8,735	0,02330	2-ацетат-1,2-пропиленгликоля
9,048	0,01225	
10,005	0,00590	
10,216	0,00204	
10,475	99,66900	монометакрилат пропиленгликоля (сумма изомеров 1-метакрилата-1,2-пропиленгликоля и 2-метакрилата-1,2-пропиленгликоля)
11,443	0,00728	
11,735	0,01208	
13,018	0,00259	
14,790	0,00194	
15,229	0,02867	диметакрилат пропиленгликоля
16,140	0,00263	
16,851	0,00203	
18,665	0,00537	
19,786	0,05503	монометакрилат глицерина
20,236	0,00813	
20,420	0,03250	монометакрилат дипропиленгликоля
23,077	0,00558	

Рис. 8. Типичная хроматограмма монометакрилового эфира пропиленгликоля (МЭПГ).

В таблицах 1–6 обобщены архивные данные по анализу мономеров, полученные за несколько лет. Представлены результаты идентификации основного вещества и примесей в мономерах, результат количественного определения методом внутренней норма-

лизации по площадям с помощью ГЖХ на капиллярной колонке, перечень примесей, указанных в НД на мономеры и результат их количественного определения методом внутреннего стандарта с помощью ГЖХ на капиллярной колонке.

Таблица 1. Результаты анализа метилметакрилата.

Идентифицировано	Масс. доля, %, внутренняя нормализация по площадям	Присутствие примесей по ГОСТ 20370-74	Масс. доля, %, внутренний стандарт
ММА	99,94	норма $\geq 99,8$	99,94 (по разности 100% – примеси)
метанол	0,0004	метанол	0,0006
ацетон	0,0005	ацетон	0,0002
метилацетат	0,0002	метилацетат	0,0002
диацетил	0,00004	–	
метакрилонитрил	0,0018	–	0,0015
метилакрилат	0,00001	метилакрилат	отс.
этилметакрилат	отс.	этилмет-акрилат	отс.
метилпропионат	0,0057	–	
метилизобутират	0,0053	метилизо-бутират	0,006
метил- α -оксизобутират	0,062	метил- α -оксизобутират	0,052
Не идентиф. примеси	0,0012	–	
Сумма примесей	0,077	по ГОСТ $\leq 0,15$	0,061

Таблица 2. Результаты анализа бутилметакрилата.

Идентифицировано	Масс. доля, %, внутренняя нормализация по площадям	Присутствие примесей по ГОСТ 16756-71	Масс. доля, %, внутренний стандарт
бутилмет-акрилат	99,72	норма $\geq 99,2$	99,78 (по разности 100% – примеси)
ацетон	0,0009	ацетон	0,0007
этилацетат	0,0143	–	0,014
бутанол	0,063	бутанол	0,051
бутилацетат	0,014	бутилацетат	0,010
метакриловая кислота	0,0012	–	0,0016
дибутиловый эфир	0,1462	дибутиловый эфир	0,129
вторичный бутилмет-акрилат	0,0053	вторичный бутилмет-акрилат	0,004
бутил- α -оксизобутират	0,0120	бутил- α -оксизобутират	0,028
Не идентиф. примеси	0,0020	–	
Сумма примесей	0,26	по ГОСТ $\leq 0,70$	0,23

Таблица 3. Результаты анализа винилацетата.

Идентифицировано	Масс. доля, %, внутренняя нормализация по площадям	Присутствие примесей по ТУ 6-11-0209955-1-88	Масс. доля, %, внутренний стандарт
винилацетат	99,89	норма $\geq 99,85-99,90$	99,92 (по разности 100 – примеси)
ацетальдегид	0,029	ацетальдегид	0,025
крононовый альдегид	0,0012	крононовый альдегид	Отс.
ацетон + метилацетат	0,059	ацетон	0,05
этилацетат	–	–	
ацетонитрил	0,0006	–	
		–	
уксусная кислота	0,005	уксусная кислота	0,006
метилвинилкетон		–	
Не идентиф. примеси	0,021		
Сумма примесей	0,116		0,081

Таблица 4. Результаты анализа бутилакрилата.

Идентифицировано	Масс. доля, %, внутренняя нормализация по площадям	Присутствие примесей по ТУ 2435-045-52470175-2012	Масс. доля, %, внутренний стандарт
бутилакрилат	99,86	норма $\geq 99,5$	99,94 (по разности)
бензальдегид	0,0004	бензальдегид	0,0006
н-бутанол	0,0021	бутиловый спирт	0,0030
бутилацетат	0,0078	бутилацетат	0,0095
	0,010	Нормируемая сумма примесей $\leq 0,25$	0,013
н-бутил-пропионат	0,015	бутилпропионат	0,025
ди-н-бутиловый эфир	0,012	дибутиловый эфир	0,010
изобутил-акрилат	0,014	изобутил-акрилат	0,012
бутилизо-бутират	0,0140		
бутил-2-гидроксиизобутират	0,021	–	
–		изоамилакрилат	
–		фурфурол	
Не идентиф. примеси	0,054		
Сумма примесей	0,14		0,060

Таблица 5. Результаты анализа 2-этилгексилакрилата.

Идентифицировано	Масс. доля, %, внутренняя нормализация по площадям	Присутствие примесей по ТУ 6-01-1232-80	Масс. доля, %, внутренний стандарт
2-этилгексил-акрилат	99,68	норма $\geq 99,0$ (метод омыления)	
2-этилгексен	0,0005		
метилакрилат	0,0012		
метилметакрилат	0,0259		
диацетоновый спирт	0,0054		
бутилметакрилат	0,0006		
2-этилгексильный спирт	0,0168	2-этилгек-сильный спирт $\leq 0,07$ %	0,018
2-этилгексилацетат	0,0263		
1-пропилпен-тилакрилат или н-октилакрилат	0,148		
2-этилгексил-бутират	0,0034		
Не идентиф. примеси	0,092		
Сумма примесей	0,32		

Таким образом, проведенные исследования показывают (таблицы 1–6), что концентрация примесей и основного вещества, определенная методами внутреннего стандарта и внутренней нормализации по площадям дают сопоставимые результаты, при этом трудозатраты на анализ методом нормализации гораздо меньше, а количество определяемых примесей намного больше.

Можно допустить, что некоторые примеси, не указанные в ранее разработанной НД могут влиять на отдельные свойства (со)полимеров. Если учет таких примесей был обусловлен меньшей чувствительностью применявшихся хроматографов, то целесообразно проведение дополнительных исследований на эту тему.

В таблицах 7–8 приведены результаты идентификации и, как пример, результаты количественного анализа ИБРА и МПГ методом внутренней нормализации по площадям. На эти мономеры НД отсутствует.

Таблица 6. Результаты анализа монометакрилата этиленгликоля (МЭГ).

Идентифицировано	Масс. доля, %, внутренняя нормализация по площадям	Присутствие примесей по ТУ 6-01-1240-80	Масс. доля, %, внутренний стандарт
монометакрилат этиленгликоля	98,86	≥ 96,0	
этиленгликоль	0,104	этиленгликоль	0,17
моноацетат этиленгликоля	0,074	моноацетат этиленгликоля	-
диметакрилат этиленгликоля	0,228	диметакрилат этиленгликоля	0,24
монометакрилат диэтиленгликоля	0,242		-
диметакрилат диэтиленгликоля	0,201		0,19
диметакрилат триэтиленгликоля	–		
Не идентиф. примеси	0,37		
Сумма примесей	1,14		

Таблица 7. Результаты анализа изоборнилакрилата (ИБРА).

Идентифицировано	Масс. доля, %, внутренняя нормализация по площадям
Сумма изомеров акрилатов	99,32
камфен	0,071
изо-борнеол	0,514
изо-борнилацетат	0,163
борнилакрилат	3,011
изо-борнилакрилат	94,744
изо-борнилакрилат(изо) (оптический изомер)	1,568
Сумма примесей	0,68

Таблица 8. Результаты анализа монометакрилата пропиленгликоля (МПГ).

Идентифицировано	Масс. доля, %, внутренняя нормализация по площадям
монометакрилат пропиленгликоля (сумма изомеров)	99,67
моноацетат пропиленгликоля (сумма изомеров)	0,08
1,2-пропиленгликоль	0,002
диметакрилат пропиленгликоля	0,03
монометакрилат глицерина	0,06
монометакрилаты дипропиленгликоля	0,03
Не идентиф. примеси	0,13
Сумма примесей	0,33

Выводы

1. Предложен быстрый метод оценки качества мономеров (мет) акрилового ряда и винилацетата с помощью газожидкостной хроматографии на капиллярной колонке с использованием расчета внутренней нормализации (простая нормализация, нормализация по площадям).

2. Показано, что применение газожидкостной хроматографии для оценки качества (мет)акриловых мономеров и винилацетата методом внутренней нормализации по площадям обеспечивает определение основного вещества и примесей, указанных в нормативной документации, не хуже рекомендованного метода с внутренним стандартом.

Литература

- ГОСТ 20370-74 «Эфир метилвый метакриловой кислоты».
- ГОСТ 16756-71 «Эфир бутиловый метакриловой кислоты».
- Исакова Н.А. Контроль производства синтетических каучуков. Л.: Химия, 1980. – 240 с.
- Клещева М.С. Газохроматографический анализ в производстве полимеризационных пластмасс. Л.: Химия, 1978. – 224 с.
- Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В. Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова, Хроматографические методы анализа. Методическое пособие для специального курса. 2007. – 204 с.