

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XI

№ 11

1969

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОСТАТОЧНЫХ МОНОМЕРОВ В НЕКОТОРЫХ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ПЛАСТИКАХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

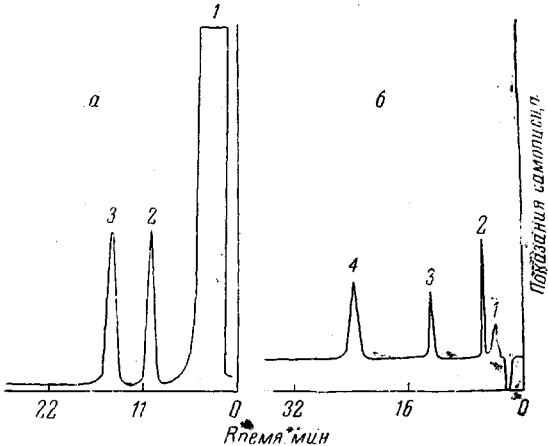
*М. С. Клеццева, В. А. Баландина, В. Т. Усачева,
Л. Б. Королева*

Определение содержания остаточных мономеров в полимерах и сополимерах имеет большое значение, так как полимеры используются в пищевой и фармацевтической промышленности, а также в медицине.

Остаточные мономеры, присутствующие в полимерах даже в небольших количествах, могут оказывать значительное влияние на термопластичность, механические, диэлектрические и химические свойства пластмасс.

Кроме того, к пластмассам, используемым в пищевой, фармацевтической промышленности и медицине, предъявляются особые требования: они должны содержать минимальные количества или совсем не содержать остаточных мономеров таких, как акрилонитрил, эфиры акриловой и метакриловой кислот, стирол и др.

Для определения остаточных мономеров в полимерах и сополимерах наиболее эффективным методом по сравнению с другими является метод газовой хроматографии. Метод газовой хроматографии дает возможность из одной навески сополимера одновременно определить все остаточные мономеры, что невозможно осуществить другими методами.



Экспериментальная часть

Разработку метода определения содержания остаточного стирола в ударопроченных полистиролах марок УП-1 и ПС-СУ₂ проводили на хроматографе фирмы «Гриффин и Джордж» с катарометром.

Для выделения остаточного мономера из полистиролов использовали метод перекристаллизации полимера. В качестве растворителя полимеров был выбран хлороформ, осадителя — метанол. Навеску полимера в количестве ~1,5 г нагревали с хлороформом (10 мл) в течение 1 часа с обратным холодильником на водяной бане. После охлаждения к раствору полимера приливали небольшими порциями метанол в количестве 7–10 мл, полимер выпадал в осадок, в маточном растворе оставался мономер.

Хроматографирование маточного раствора проводили на колонке длиной 2,5 м, диаметром 6 мм, заполненной диатомитовым кирпичом ИНЗ-600 (0,25–0,50 мм), пропитанным полиэтиленгликольадипатом в количестве 25%. Температура колонки 130°, скорость потока гелия 3 л/час, давление на выходе из колонки 200 мм. Количество пробы, в которую предварительно вводили 0,2–1,5% изопропилбензола в качестве

Хроматограммы:

а — маточного раствора с внутренним стандартом: 1 — хлороформ + метанол; 2 — изопропилбензол (стандарт); 3 — стирол; б — остаточных мономеров, выделенных из сополимера АМН, с внутренним стандартом: 1 — акрилонитрил; 2 — метилметакрилат; 3 — изопропилбензол (стандарт); 4 — с-метилстирол

внутреннего стандарта для количественного расчета остаточного мономера, 0,05—0,07 мл.

На рисунке, а показана хроматограмма маточного раствора с внутренним стандартом.

Разработку количественного метода определения остаточного мономера в полимерах проводили на искусственных смесях. Искусственные смеси готовили следующим образом: навеску полимера, не содержащего остаточного мономера (дважды пересаженного), растворяли в хлороформе, затем в раствор вводили точно определенное количество стирола, после чего полимер осаждали метанолом, в маточный раствор вводили определенное количество внутреннего стандарта и раствор хроматографировали. Содержание остаточного мономера X (вес.%) в полимере рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{S_x \cdot c_{st} \cdot a \cdot 100}{S_{st} \cdot (100 - c_{st}) \cdot b},$$

где S_x — площадь пика стирола, см^2 ; c_{st} — концентрация внутреннего стандарта, %; a — навеска суммы хлороформа и метанола, г; S_{st} — площадь пика внутреннего стандарта, см^2 ; b — навеска полимера, г. Результаты анализа нескольких искусственных смесей приведены в табл. 1, из которой видно, что найденные концентрации стирола удовлетворительно совпадают с заданными.

Ниже приведены результаты определения содержания остаточного стирола в образцах ударопрочных полистиролов

Наименование образцов	VII-1	VII-1	VII-1	ПС-СУ ₂
полимеров				
Найдено стирола, %	1,54	0,31	2,20	1,96

В работе по определению содержания остаточных мономеров в двойных и тройных сополимерах на основе α -метилстирола и акрилонитрила (АН) и α -метилстирола, метилметакрилата и акрилонитрила (АМН) был использован аргоновый хроматограф

фирмы «Пай». Для растворения сополимеров был использован диметилформамид. Низкокипящие растворители, такие, как метиленхлорид, дихлорэтан, хлорформ, четыреххлористый углерод, не могли быть использованы, так как в процессе хроматографирования пики акрилонитрила и метилметакрилата перекрываются пиком растворителя. Навеску сополимера 1—2 г растворяли в 10 мл диметилформамида в колбе с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 1 часа. После охлаждения раствор хроматографировали без осаждения сополимера. Хроматографирование проводили на колонке длиной 1,2 м, диаметром 4 мм, заполненной диатомитовым кирпичом (0,25—0,12 мм), пропитанным трикрезилfosфатом (20%). Температура колонки 90°, скорость потока аргона 60 мл/мин, напряжение детектора 1750 в, скорость движения диаграммной ленты 2,6 мм/мин. Пробу раствора сополимера ~2 мкл, в которую предварительно вводили 0,05—0,1% изопропилбензола в качестве внутреннего стандарта для количественного расчета мономеров, подавали на тампон из стекловолокна, находящийся в верхней части насадки. Тампон заменяли новым после введения в колонку 4—5 проб раствора сополимера.

На рисунке, б приведена хроматограмма остаточных мономеров, выделенных из сополимера АМН, с внутренним стандартом. Диметилформамид элюировали из колонки (при выбранных условиях анализа) через 6 час., поэтому до начала элюирования можно проанализировать несколько проб растворов сополимеров. Во время элюирования диметилформамида температуру колонки повышали до 150°, скорость потока аргона — до 150 мл/мин, и колонку продували до полного удаления из нее диметилформамида. Разработку метода анализа проводили на искусственных смесях, состоящих из сополимера, не содержащего остаточных мономеров, растворителя и мономеров.

Для количественного расчета остаточных мономеров были введены поправочные коэффициенты, равные для метилметакрилата — 1,69 и акрилонитрила — 1,82, так как найденные концентрации этих мономеров не совпадали с заданными. Концентрацию α -метилстирола рассчитывали без учета поправочного коэффициента.

Поправочные коэффициенты рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{\text{заданная концентрация мономера}}{\text{найденная концентрация мономера}}, \%$$

В табл. 2 приведены результаты анализа нескольких искусственных смесей с учетом поправочных коэффициентов.

Таблица 2
Результаты анализа искусственных смесей

Компоненты	Задано, %	Найдено, %	Относительная ошибка, %
Акрилонитрил	0,0270	0,0240	-10,0
	0,0037	0,0046	24,0
	0,0041	0,0046	8,0
	0,3260	0,3190	-2,0
Метилметакрилат	0,1010	0,0950	-5,0
	0,2060	0,2200	7,0
	0,0260	0,0270	4,0
	0,0419	0,0490	17,0
	0,0036	0,0033	-8,0
	0,0039	0,0036	-10,0
α -Метилстирол	0,1400	0,1500	7,2
	0,0370	0,0390	4,0
	0,0680	0,0760	12,8
	0,0045	0,0046	2,2
	0,0050	0,0049	-1,2

Из таблицы видно, что найденные концентрации компонентов удовлетворительно совпадают с заданными.

Содержание каждого мономера $X(%)$ в сополимере рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{S_x \cdot c_{ct} \cdot a \cdot K \cdot 100}{S_{ct} \cdot (100 - c_{ct}) \cdot b},$$

где S_x — площадь пика определяемого мономера, см^2 ; c_{ct} — концентрация внутреннего стандарта, %; a — навеска раствора сополимера, г; K — поправочный коэффициент, равный для метилметакрилата — 1,69, акрилонитрила — 1,82; S_{ct} — площадь пика внутреннего стандарта, см^2 ; b — навеска сополимера, г.

Метод определения остаточных мономеров в сополимерах, разработанный на аргоновом хроматографе, дает возможность определять тысячные доли процента каждого мономера в сополимере.

Выводы

Разработан количественный метод определения содержания остаточных мономеров в ударопрочных полистиролах и сополимерах на основе акрилонитрила, метилметакрилата и α -метилстирола с помощью газовой хроматографии.

DETERMINATION OF RESIDUAL MONOMERS IN SOME POLYSTYRENE RESINS BY MEANS OF GAS-CHROMATOGRAPHY

M. S. Kleshcheva, V. A. Balandina, V. T. Usacheva, L. B. Koroleva

Summary

Content of residual monomers in polystyrenes resins has been determined by chromatographic method (in shock-resistant polystyrenes with catharometer, in co- and terpolymers based on α -methylstyrene and acrylonitrile (AN) and on α -methylstyrene, methylmethacrylate and acrylonitrile (AMN) with argon detector). The solvent used for the shock-resistant PS is chloroform, methanol is precipitant. The residual styrene has been detected chromatographically on polyethyleneglycoleadipate on diatomite brick (25%). AN and AMN have been dissolved in DMFA and the solutions have been chromatographed on tricresylphosphate on the same carrier. Quantitative calculation has been carried out by means of internal standard (isopropylbenzene).