



УДК 543.544.5.068.7:543.054

Экстракционно-хроматографическое определение антиоксидантов фенольного типа в бутилкаучуке

Рудаков О.Б., Фан Винь Тхинь, Григорьев А.М., Черепяхин А.М.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 15.06.2009 г

Аннотация

Разработаны методики жидкостной экстракции низкомолекулярных фенольных антиоксидантов и Ирганокс-1010 из бутилкаучука и их определения методом обращено-фазовой ВЭЖХ.

Ключевые слова: антиоксиданты, аддитивы, каучук, методы экстракции, высокоэффективная жидкостная хроматография

Methods of liquid extraction of low-molecular phenolic antioxidants and Irganox-1010 from butyl rubber and their identification by reversed-phase HPLC are developed.

Key words: antioxidants additives, rubber, extraction methods, high performance liquid chromatography

Введение

Бутилкаучуки имеют большую практическую значимость. Их применяют для изготовления автокамер, варочных камер, прорезиненных тканей; для пищевых и медицинских изделий, в строительной промышленности. По химическому строению бутилкаучук – это сополимеры изобутилена с небольшим количеством изопрена общей формулы $[-C(CH_3)_2-CH_2-]_n-[-CH_2C(CH_3)=CH-CH_2-]_m$ [1]. Присутствие большого числа ненасыщенных двойных связей обуславливает необходимость введения высокоэффективных антиоксидантов, в качестве которых чаще всего применяют гидрофобные соединения фенольного типа с разветвленными алкильными заместителями — Агидол-1, Агидол-2, Ирганокс-1010 или их смеси с концентрацией от 0,02 до 0,4 % [2].

Ирганокс-1010 - эффективный стабилизатор широкого спектра полимерных материалов, различных видов каучуков. Является термостабилизатором полиолефинов, полистирола, термопластичных клеев и покрытий, защищает от окисления смазочные и трансформаторные масла, бензины, различные виды топлив, нетоксичен, разрешен для применения в изделиях, контактирующих с пищевыми продуктами и биологическими организмами. Не растворим в воде. Растворим в маслах, толуоле, ацетоне, частично в этаноле, хлорорганических растворителях. По

сравнению с остальными антиокислителями, применяемыми в производстве бутилкаучука Ирганокс-1010 имеет ряд преимуществ, например, бесцветность, более высокую антиокислительную эффективность, что позволяет уменьшить его массовую долю в целевом материале, длительность действия и хорошую совместимость с другими добавками, например, стабилизаторами (тиоэфиры, фосфиты, фосфониты и другие функциональные стабилизаторы). С другой стороны, из-за большой молекулярной массы (1178 г/моль) и химического строения (реакционноспособные группы -ОН экранированы объёмными заместителями) Ирганокс-1010 более инертен в химическом отношении (рис. 1). Поэтому его труднее определять в условиях типовой химической лаборатории. В настоящее время для его определения используют спектрофотометрическую методику, основанную на горячей экстракции пробы суспензии в этиловом спирте или в смеси этанола с гексаном [2]. Данная методика имеет трудоёмкую стадию пробоподготовки продолжительностью около 1 часа. Спектрофотометрическая методика по своей природе также не позволяет определить Ирганокс-1010 в присутствии других антиокислителей фенольного типа. Селективностью не обладают и методы прямого определения, такие как ультрафиолетовая и инфракрасная спектрофотометрия, флуориметрия [3-5].

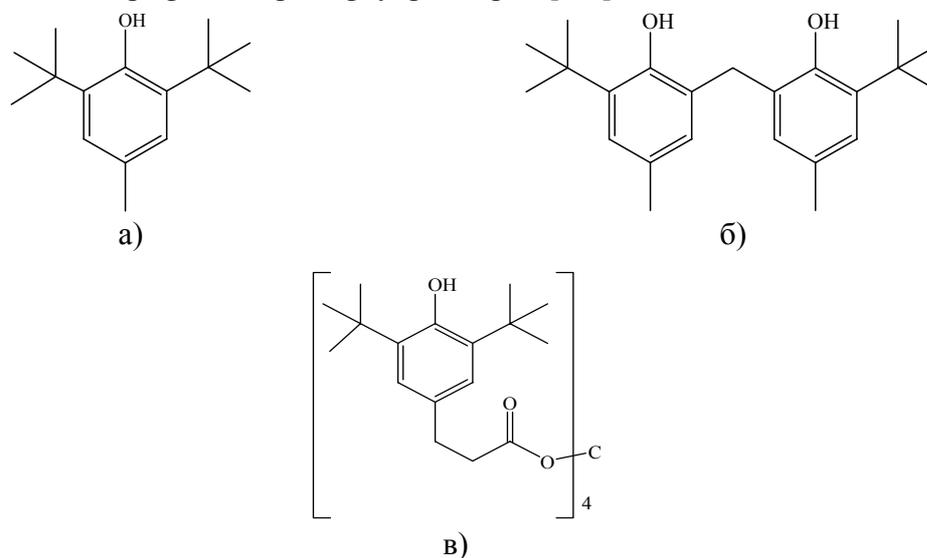


Рис. 1. Химическая структура фенольных антиоксидантов: а) Агидол-1 (ионол), б) Агидол-2, в) Ирганокс-1010

Цель настоящей работы заключалась в оптимизации условий извлечения Ирганокс-1010 и других фенольных антиоксидантов из бутилкаучука и подбор условий их отдельного определения методом обращенно-фазовой ВЭЖХ (ОФ ВЭЖХ).

Эксперимент

Торговые марки, химические названия и поставщики антиокислителей приведены в табл. 1. Образцы бутилкаучука марки БК-1675Н был предоставлен ООО «Тольяттикаучук». Все растворители имели классификацию «для хроматографии».

Таблица 1. Антиоксиданты и их производители

Антиоксидант	Химическое название	Производитель
Агидол-1	4-метил-2,6-ди-трет-бутилфенол	Стерлитамакский нефтехимический завод, Россия
Агидол-2	2,2'-метилен-бис(4-метил-6-трет-бутилфенол)	Стерлитамакский нефтехимический завод, Россия
Ирганокс-1010	Пентаэритрол тетраакис(3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат)	Ciba Specialty Chemicals, Швейцария

Экстракция ацетонитрилом. Образец бутилкаучука (1 г) нарезали на кубики (0,2 см × 0,2 см × 0,2 см), помещали в колбу с притёртой крышкой, добавляли 10 мл ацетонитрила, и перемешивали в течение 15 мин на вибросмесителе. После экстракции отфильтровали содержимое колбы и анализировали полученный экстракт на жидкостном хроматографе (рис.2).

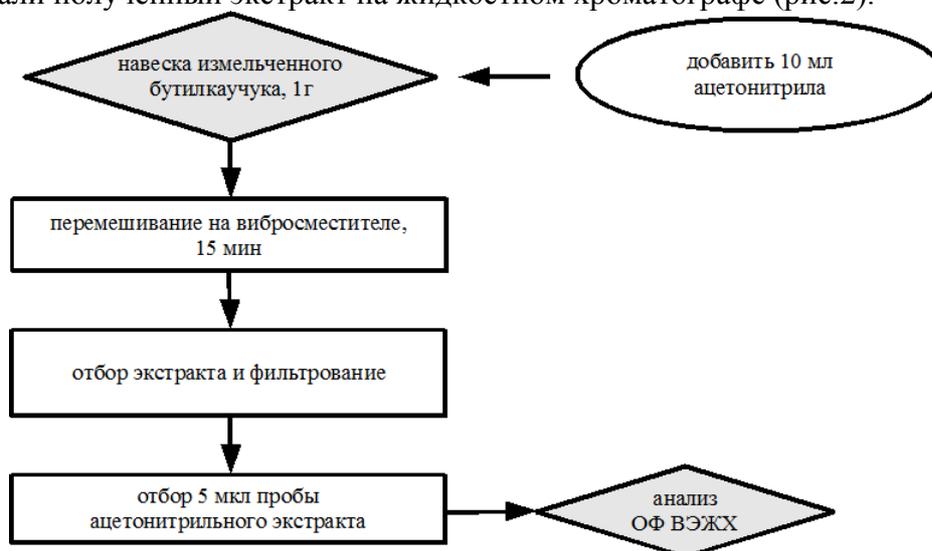


Рис. 2. Блок-схема анализа с использованием ацетонитрила

Экстракция водно-изопропанольным раствором аммиака. Образец бутилкаучука (1 г) нарезали на кубики (0,2 см × 0,2 см × 0,2 см), помещали в колбу с притёртой крышкой, добавляли 10 мл водно-изопропанольного раствора аммиака с концентрацией 7 моль/л. Данный экстрагент был успешно использован ранее для извлечения фенольных антиоксидантов из перцового пластыря [6] и трансформаторного масла [7]. После проведения экстракции содержимое колбы подкисляли раствором серной кислоты до pH 2-3, добавляли сульфат аммония в количестве, необходимом для расслоения водно-солевой и изопропанольной фазы. Отбирали несколько мл изопропанольной фазы, отфильтровывали и проводили анализ полученного экстракта методом ВЭЖХ [6,7] (рис.3).

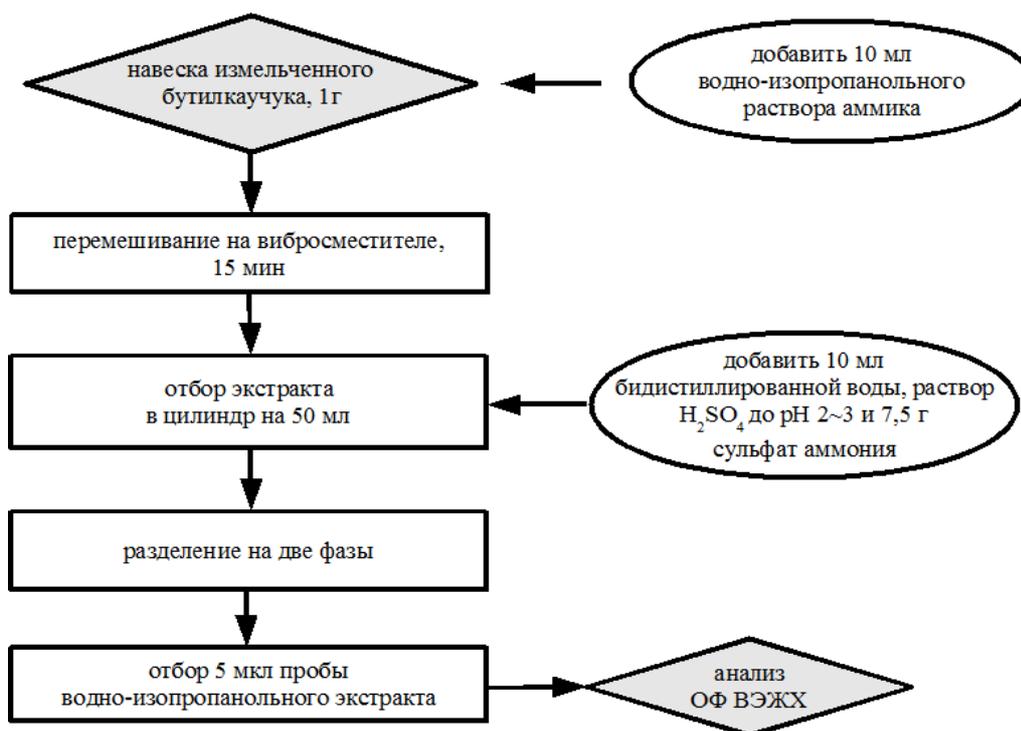


Рис. 3. Блок-схема анализа методом ВЭЖХ с использованием раствора аммиака в изопропанол

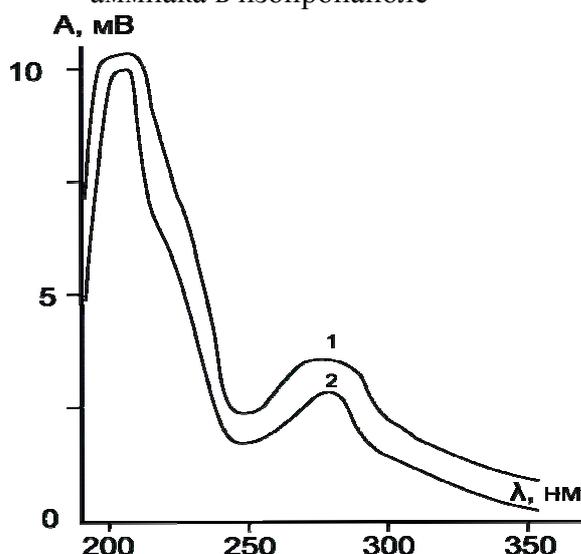


Рис. 4. Спектр поглощения в ацетонитриле: 1) Ирганокс-1010, 2) Агидол-1

Высокоэффективная жидкостная хроматография. Для анализа Ирганокса-1010 в присутствии агидола-1 и агидола-2 методом ВЭЖХ нашли следующие условия: колонка (размер $4,6 \times 150$ мм), заполненная сорбентом SB-C18; в качестве элюента использовали смесь ацетонитрила и изопропанола с объёмным соотношением 8:2; расход - 1 мл/мин, УФД, аналитическая длина волны $\lambda = 280$ нм соответствует максимуму поглощения фенольных антиокислителей (рис. 4). Для раздельного определения смеси агидолов использовали элюент ацетонитрил-вода (75:25), колонка, расход элюента и условия детектирования те же.

Результаты и их обсуждение

Ирганокс-1010 относится к высокогидрофобным соединениям. Для характеристики его гидрофобности воспользуемся критерием Шатца. Этот критерий H основан на том, что размер молекул анализата определяется в первую очередь числом атомов углерода, а снижение гидрофобности при введении в его молекулу полярной функциональной группы определяется для полифункциональных соединений не столько специфической гидрофильностью группы, сколько самим фактом ее наличия.

$$H = n_h - 4\sqrt{n_f}, \quad (1)$$

где n_h – число элементарных гидрофобных фрагментов в молекуле, т. е. сумма атомов углерода и галогенов, а n_f – число полярных групп. Для этого антиоксиданта $H=62,1$. Для агидола-1 $H=11,0$, а для агидола-2 $H=17,4$. Нормально-фазовую хроматографию этих соединений не целесообразно применять, так как известно, что удерживание фенольных соединений в ее условиях резко уменьшается с увеличением степени экранирования гидроксильной группы *орто*-заместителями и увеличением гидрофобности [8]. Анализ данных в [8,9] показал, что в нормально-фазовой ВЭЖХ высокогидрофобных соединений ($H=18-62$) разного строения благоприятные условия хроматографирования высокогидрофобных соединений зачастую лимитируются их растворимостью в подвижной фазе и ее полярностью. Оптимальные элюенты имеют, как правило, повышенное содержание модификаторов средней полярности (до 20 об. %). В целом, для таких соединений специфические взаимодействия с сорбентом существенно ослаблены гидрофобными *орто*-заместителями. Для рассматриваемых производных фенола важным является не только низкая доступность ОН-группы, но и параллельная ориентация ароматических колец к поверхности силикагеля. Чем более плоской является молекула, чем доступней ее сорбционно-активные фрагменты для взаимодействия с поверхностью адсорбента, тем сильнее удерживание. Вероятно, с ослаблением специфической адсорбции полярной группы возрастает роль ориентационной составляющей, которая определяется стереохимическими особенностями хроматографируемого соединения. Например, разделение фуллеренов ($H = 60-94$) происходит не по числу атомов углерода, а по ориентации той или иной структуры к поверхности адсорбента. Если эти структуры одинаковы, тогда и времена удерживания фуллеренов равны. В этом плане показательны хроматографические свойства Ирганокса-1010 ($H = 62,1$), которые практически не отличаются от свойств веществ, имеющих в 2-3 раза меньшую гидрофобность [8]. Скорее всего, молекулы Ирганокса-1010 способны адсорбироваться на полярном сорбенте только одним из 4-х фенольных фрагментов, а размеры гидрофобного "поплавка" и наличие в нем того или иного числа полярных групп играют второстепенную роль. Поэтому для анализа этого антиоксиданта актуален подбор условий ВЭЖХ в обращенно-фазовом варианте. Из-за высокого сродства к гидрофобной обращенной неподвижной фазе (к «щетке» октадецильной привитой фазы) и нерастворимости в воде для хроматографии Ирганокса-1010 надо применять, как, например, для триглицеридов, имеющих аналогичную гидрофобность, безводные элюенты с большой элюирующей силой, позволяющие вымывать этот антиоксидант из колонки за приемлемое время.

В связи с тем, что нами в качестве экстрагента использованы в одном случае ацетонитрил, в другом - изопропанол, эти растворители для максимальной адаптации стадии экстракционной пробоподготовки к условиям ОФ ВЭЖХ использованы и в подборе состава подвижной фазы. В табл.2 приведены значения фактора удерживания k для разных составов обращенной подвижной фазы.

Таблица 2. Величины фактора удерживания к антиоксидантов для различных подвижных фаз

Антиоксидант	Ацетонитрил, %, в воде		
	70	80	90
Агидол-1	11,17	5,11	2,33
Агидол-2	17,72	6,86	2,67
Ирганокс-1010	Изопропанол, %, в ацетонитриле		
	10	15	30
	5,91	4,02	1,40

В условиях ОФ ВЭЖХ (смесь ацетонитрила и изопропанола 90:10), в которых время удерживания Ирганокса-1010 составляет 5,5 мин, Агидол-1 и Агидол-2 не разделяются, их время удерживания близко к мертвому и составляет $t_R = 1,2$ мин. Однако этот режим позволяет определять основной антиокислительный компонент в присутствии агидолов. Смесь агидолов после экстракции можно хроматографировать водно-ацетонитрильным элюентом с объемной долей последнего $\geq 70\%$.

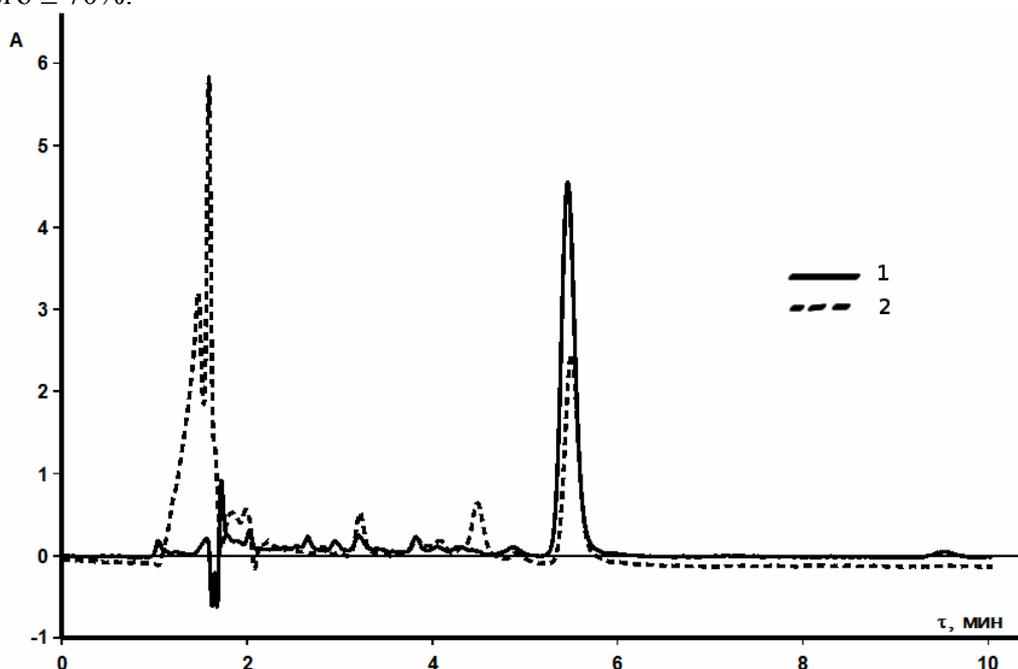


Рис. 3. Хроматограмма анализа экстрактов из бутилкаучука: 1- ацетонитрильный экстракт; 2 – изопропанольный экстракт. Колонка SB-C18 (4,6×150 мм, 7 мкм), УФД, 280 нм, подвижная фаза ацетонитрил - изопропанол (90:10), расход 1 мл/мин

На рис. 3 приведена хроматограмма 2 экстрактов из одного реального образца бутилкаучука. Полученная хроматограмма показывает, что в обоих экстрактах содержится Ирганокс-1010, а низкомолекулярные антиоксиданты отсутствуют. Экстракционная система на основе изопропанола, хорошо зарекомендовавшая себя при экстракции агидола-1, менее эффективна и имеет больше стадий, чем ацетонитрильная, о чем свидетельствует меньшее количество Ирганокса-1010, извлеченное из одного и того же образца каучука БК-1675Н. Это связано с тем, что перевод в ионную форму экранированных фенольных гидроксидов затруднен с одной стороны, а с другой – он сравнительно мало увеличивает растворимость в

экстрагенте такого высокогидрофобного соединения, имеющего 4 бензольных ядра в молекуле. Преимущество этой экстракционной методики в том, что она весьма эффективна для экстракции низкомолекулярных фенолов (более токсичных, менее стойких при эксплуатации каучука) и выгоднее не только экономически, но и с точки зрения экологии и безопасности жизнедеятельности, так как изопропанол в несколько раз дешевле и менее токсичен чем ацетонитрил.

Выводы

Рассмотренные методики жидкостной экстракции ацетонитрилом и водно-изопропанольным раствором аммиака пригодны для экстракции фенольных антиоксидантов из бутилкаучука, включая такие высокогидрофобные соединения как Ирганокс-1010. Метод обращенно-фазовой ВЭЖХ позволяет определять содержание антиокислителей в совместном присутствии. Разработанная методика апробирована в заводской лаборатории ООО «Тольяттикаучук» и может быть рекомендована для внедрения в промышленность.

Список литературы

1. Сангалов Ю.А., Минскер К.С. Полимеры и сополимеры изобутилена. - Уфа: Гилем. 2001. 384 с.
2. Каучук изобутиленизопреновый (бутиловый) БК-1675Н. ТУ-2294-021-48158319-2001.
3. Spell H. L., Eddy R. D. Determination of additives in polyethylene by absorption spectroscopy// Anal. Chem. 1960 v. 32, p. 1811.
4. Drushel H. V., Sommers A. L., Direct Determination of Inhibitors in Polymers by Luminescence Techniques// Anal. Chem. 1964, v. 36, p. 836-840.
5. Wheeler D. A. Determination of antioxidants in polymeric materials// Talanta, 1968 v. 15, p. 1315.
6. Рудаков О. Б., Хорохордина Е.А., Фан Винь Тхинь, Подолина Е.А., Рудакова Л.В. Определение капсаициноидов и ионола в перцовых пластырях методом микроколоночной ВЭЖХ // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2008. - Т.8. - Вып. 2. - С. 339.
7. Рудаков О.Б., Фан Винь Тхинь, Подолина Е.А., Харитоновна Л.А. Применение микроколоночной ВЭЖХ для контроля ионола в трансформаторном масле // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8. Вып. 1. с. 141.
8. Рудаков О.Б. Экспертная система для жидкостной хроматографии: принципы построения и применение в химическом анализе. Дис. ... д-ра хим. наук, Воронеж. 2004, 400 с.
9. Фан Винь Тхинь, Подолина Е.А., Рудаков О.Б. Определение фенольных аддитивов и мономеров в строительных материалах// Научный вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы строительного материаловедения. – 2009, - Вып. 2, - с. 67.

Рудаков Олег Борисович - д.х.н., профессор, зав. кафедрой химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж, тел. (4732) 717617

Фан Винь Тхинь – аспирант кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж

Черепяхин Александр Михайлович – аспирант кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж

Григорьев Андрей Михайлович – к.х.н., докторант кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж

Rudakov Oleg B. - d.kh.n., professor, head of the chair of chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh, rudakov@vgasu.vrn.ru

Phan Vinh Thinh - post-graduate student of the chair of chemistry Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh, phanvinhthinh@gmail.com

Cherepahin Alexander M. - post-graduate student of the chair of chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh

Grigoryev Andrey M. - k.kh.n., competitor of a doctor's degree of the chair of chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh