

Рис. 1. Схема установки для гидролиза ПВБ и отгона выделившегося альдегида с водяным паром. 1 – паробразователь; 2 – приемник, охлаждаемый в бане со льдом; 3 – нагревательный элемент; 4 – реактор; 5 – каплеуловитель; 6 – холодильник; 7 – сообщение с атмосферой

акционноспособными веществами и в кислой среде легко вступают в различные реакции конденсации. По этой причине результат определения количества ацетальных групп в полимере получается заниженным. В связи с этим целью данной работы являлось установление строения продуктов гидролиза ПВБ и их количественный анализ методом ГЖХ.

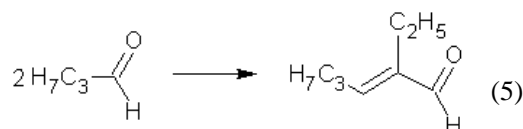
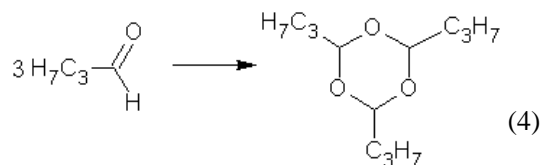
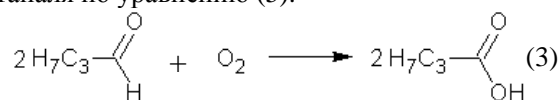
### Результаты эксперимента и их обсуждение

Гидролиз ПВБ и отгонку продуктов с водяным паром проводили на установке, показанной на рис. 1. В реактор объемом 500 мл приливали 80–90 мл 20%-ного раствора серной кислоты, после чего в реактор добавляли навеску ПВБ 0.5–1.0 г. В приемник наливали столько дистиллированной воды, чтобы конец трубки холодильника был погружен в воду. Приемник охлаждали в бане со льдом. Гидролиз образцов проводили при температуре 75–80°C в течение 3–4 ч [3].

*Определение количества образовавшихся веществ методом газовой хроматографии*

Для определения продуктов гидролиза в отгоне применялся метод ГЖХ на хроматографе Хромос ГХ-1000. Общее время анализа составляло 30 мин. Выдержка при начальной температуре колонки, равной 100°C, составляла 5 мин, далее осуществлялся равномерный нагрев до 150°C в течение 10 мин, выдержка при 150°C составляла 15 мин. Данная программа обеспечивает разделение определяемых веществ на выбранной капиллярной колонке *VertiBond AqWAX* длиной 60 м с неподвижной фазой – полиэтиленгликолем, модифицированным терефталевой кислотой.

Методом хромато-масс-спектрометрии на спектрометре с квадрупольным анализатором *Trace GC Ultra/ DSQ* фирмы *Thermo Scientific* (США), оснащенный колонкой *Thermo TR-35 MS* длиной 60 м, диаметром 0.32 мм, было установлено, что основными веществами, содержащимися в отгоне, являются: бутаналь; масляная кислота, образующаяся при окислении бутанала по уравнению (3); 2,4,6-трипропил-1,3,5-триоксан (парамаляный альдегид), являющийся продуктом тримеризации бутанала по уравнению (4); 2-этил-2-гексеналь, образующийся в результате кротоновой конденсации бутанала по уравнению (5).



Массовые доли компонентов в среднем составляли:  $\omega(\text{бутаналь}) = 94\text{--}100\%$ , побочные – до 6%.

Типичная хроматограмма, полученная после отгона одного из образцов ПВБ, представлена на рис. 2.

*Расчет степени экстракции*

После проведения экстракции продуктов гидролиза гексаном из водной среды осуществляли анализ органической части методом ГЖХ с использованием гексана в качестве внутреннего стандарта. Для определения калибровочного коэффициента готовили модельные смеси гексан–бутаналь с известной массой каждого компонента. После хроматографического анализа приготовленной смеси получали значения площадей для каждого из веществ и находили калибровочный коэффициент по формуле:

$$k = S_1 \cdot m_2 / m_1 \cdot S_2, \quad (6)$$

где  $S_1$  и  $S_2$  – площади пиков, а  $m_1$  и  $m_2$  – массы бутанала и гексана соответственно.

Полученные значения калибровочных коэффициентов для бутанала и других продуктов гидролиза представлены в таблице.

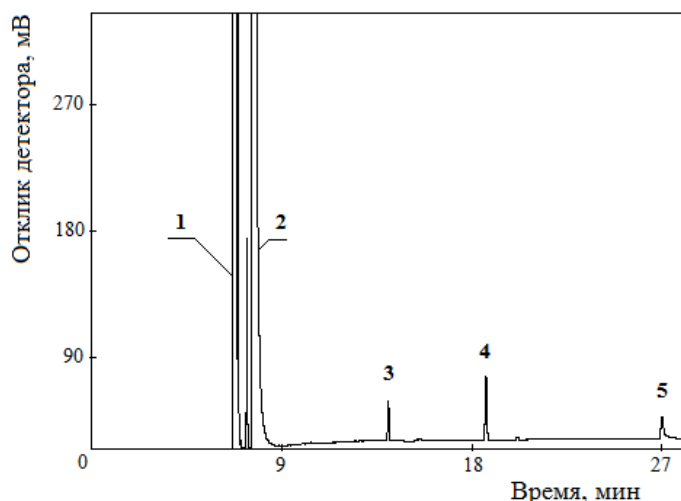


Рис. 2. Хроматограмма, полученная после экстракции отогнанных веществ гексаном: 1 – гексан, 2 – бутаналь, 3 – 2-этил-2-гексеналь, 4 – парамасляный альдегид, 5 – масляная кислота

Таблица

**Значения калибровочного коэффициента  $k$ , коэффициента распределения  $P_0$  для бутанала, масляной кислоты, парацетальдегида, парамасляного альдегида, 2-этил-2-гексенала в системе гексан–вода**

Параметр	Бутаналь	Масляная кислота	Парамасляный альдегид	2-Этил-2-гексеналь
$k$	0.57	0.48	0.40	0.77
$P_0$	2.36	0.23	70	23.31

С целью определения коэффициентов распределения бутанала в системе гексан–вода в навеску воды ( $m_{H_2O}$ ) добавляли определенное количество бутанала и перемешивали. После этого добавляли к смеси известное количество гексана ( $m_2$ ) и тщательно встряхивали раствор для равновесного распределения исследуемого вещества между водой и гексаном. После расслоения смеси на водную и органическую фазы осторожно забирали пробу из верхнего слоя и отправляли на хроматографию, по результатам которой, с учетом полученного ранее  $k$ , рассчитывали массу бутанала, перешедшего из воды в гексан ( $m_3$ ). Вычитая из известной массы добавленного в воду бутанала массу бутанала, перешедшего в гексан, определяли остаточную массу альдегида в воде ( $m_{ост}$ ). Таким образом, расчет коэффициента распределения  $P_0$  для бутанала между водой и гексаном имеет вид:

$$P_0 = \left( \frac{1000 \cdot v_0}{m_2 / \rho_2} \right) \Bigg/ \left( \frac{1000 \cdot v_B}{m_{H_2O} / \rho_{H_2O}} \right) \quad (7)$$

где  $v_0$  – количество альдегида, экстрагированное гексаном, моль ( $m_3/72$ );  $v_B$  – количество альдегида, оставшегося в воде после экстракции

гексаном, моль ( $m_{ост}/72$ );  $m_2$  – масса гексана, г;  $m_{H_2O}$  – масса воды, г;  $\rho_2$  – плотность гексана, г/мл (0.66);  $\rho_{H_2O}$  – плотность воды, г/мл (0.998).

По результатам расчета  $P_0 = 2.36$ .

Найдя коэффициент распределения, можно рассчитать степень экстракции, зависящую от навески отгона, взятой для анализа, и количества добавленного экстрагента – гексана. Расчет степени экстракции  $R$ , % вели по уравнению:

$$R = \frac{P_0 \cdot 100}{P_0 + \left( \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} \right) \Bigg/ \left( \frac{M_2}{\rho_2} \right)} \quad (8)$$

Значения  $P_0$  для бутанала и других продуктов гидролиза представлены в таблице.

По полученным данным можно заключить, что 2-этил-2-гексеналь и парамасляный альдегид легче экстрагируются, чем масляная кислота и бутаналь, причем триоксан почти в 305 раз лучше экстрагируется гексаном из воды, чем масляная кислота.

С учетом рассчитанной степени экстракции для каждого компонента можно вычислить его массу в исходной навеске, взятой из отгона.

Зная массу отгона и массу каждого из компонентов в навеске, можно рассчитать массу каждого вещества в отгоне, а, соответственно, и в навеске полимера, взятой для анализа. Для определения массы чистого ПВБ необходимо определить долю влаги ( $x$ ) в навеске полимера, взятой для анализа. Определение влаги вели согласно [6]. Так как мы принимаем, что звенья ПВБ представляют из себя шестичленные циклы с  $M_r$  звена = 142 г/моль, то необходимо массу каждого побочного продукта пересчитать на массу бутанала, из которого они были образованы. Поэтому формула для расчета массовой доли бутиральных компонент ( $M_r = 142$  г/моль) примет вид:

$$W_m = [m_6 + m_{TP} + (m_{MK} \cdot 0.82) + (m_K \cdot 1.143)] \times \times 1.972 \times 100 / m_{пол} - m_{пол} \cdot x, \quad (9)$$

где  $m_6$  – масса бутанала в отгоне, г;  $m_{TP}$  – масса парамасляного альдегида в отгоне, г;  $m_{MK}$  – масса масляной кислоты в отгоне, г;  $m_K$  – масса 2-этил-2-гексенала в отгоне, г;  $m_{пол}$  – масса навески полимера, взятой для анализа, г;  $x$  – массовая доля влаги в полимере.

Для получения калибровочных коэффициентов, используемых при расчете массовых долей индивидуальных компонентов смеси по площадям полученных пиков, необходимо иметь каждый компонент в чистом виде. Для калибровки использовали коммерческий бутаналь (FLUKA) и масляную кислоту («х. ч.») без предварительной очистки. 2-Этил-2-гексеналь и парамасляный альдегид были синтезированы по методикам, приведенным ниже.

#### *Синтез 2-этил-2-гексенала*

Общие методики проведения альдольно-кетоновых конденсаций показаны в [7].

В трехгорлую колбу на 250 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром, поместили 50 мл серного эфира и 0.83 моль бутанала. Смесь охладили до 10–12°C и при перемешивании, очень медленно по каплям прибавляли 0.016 моль КОН в виде 15%-ного раствора в метаноле, смесь равномерно нагревали в течение часа до 28–30°C и выдерживали в течение 1–1.5 ч. После этого при перемешивании добавляли эквимолярное количество ледяной уксусной кислоты для нейтрализации щелочи. Раствор профильтровали, высушили сульфатом натрия и снова профильтровали. Затем отогнали оставшийся после реакции бутаналь, эфир и метанол при пониженном давлении при температуре 40–45°C. По данным хромато-масс-спектрометрии содержание 2-этил-2-гексенала составило 98%. В качестве примеси найдены:

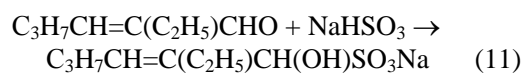
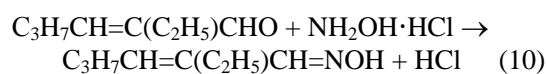
масляная кислота, парамасляный альдегид и бутаналь. Полученные масс-спектры соответствовали эталонными масс-спектрами баз данных NIST и Wiley. Хроматограмма продукта и его масс-спектр приведены на рис. 3. Масс-спектр содержал линии молекулярного иона  $[M]^+$  ( $m/z$  126) и осколочных ионов, продуктов отщепления от молекулярного иона характерных фрагментов:  $[M - CH_3]^+$  (111),  $[M - CHO]^+$  (97),  $[M - CHO - C_3H_7]^+$  (54).

#### *Синтез парамасляного альдегида*

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром, загружали 135 мл циклогексана и 1 моль бутанала. При комнатной температуре при перемешивании добавляли по каплям 0.052 моль концентрированной HCl. Нагревали до 45–50°C и выдерживали в течение 3–4 ч. Затем смесь нейтрализовали 5%-ным раствором кальцинированной соды и отгоняли парамасляный альдегид при пониженном давлении при температуре 40–45°C.

Методом хромато-масс-спектрометрии было установлено, что содержание парамасляного альдегида составляло 97%. В качестве примеси найден бутаналь. Полученные масс-спектры соответствовали эталонными масс-спектрами баз данных NIST и Wiley. Хроматограмма продукта и его масс-спектр приведены на рис. 4. Масс-спектр не содержал линии молекулярного иона  $[M]^+$  ( $m/z$  216), а лишь линии осколочных ионов, продуктов отщепления от молекулярного иона характерных фрагментов:  $[M - C_4H_8O + H]^+$  (145),  $[M - 2 C_4H_8O + H]^+$  (73).

В заключение следует отметить, что известные из литературы методы количественного определения альдегидов обработкой водного раствора альдегида солянокислым гидроксилмином или бисульфитом натрия [5] не годятся для фиксации масляной кислоты и парамасляного альдегида, так как последние не содержат в молекуле альдегидной группы. В отличие от них 2-этил-2-гексеналь способен взаимодействовать с этими реагентами (уравнения (10), (11)), однако пересчет на количество бутиральных фрагментов в ПВБ приводит к двукратному занижению результата, так как одна молекула 2-этил-2-гексенала соответствует двум бутиральным звеньям.



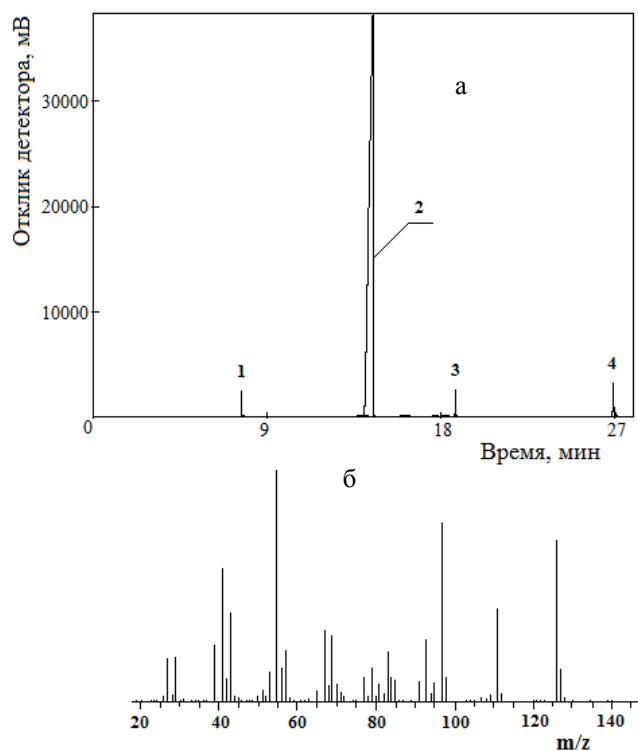


Рис. 3. Хроматограмма (а) и масс-спектр (б) 2-этил-2-гексеняля: 1 – бутаналь, 2 – 2-этил-2-гексеняль, 3 – парамасляный альдегид, 4 – масляная кислота

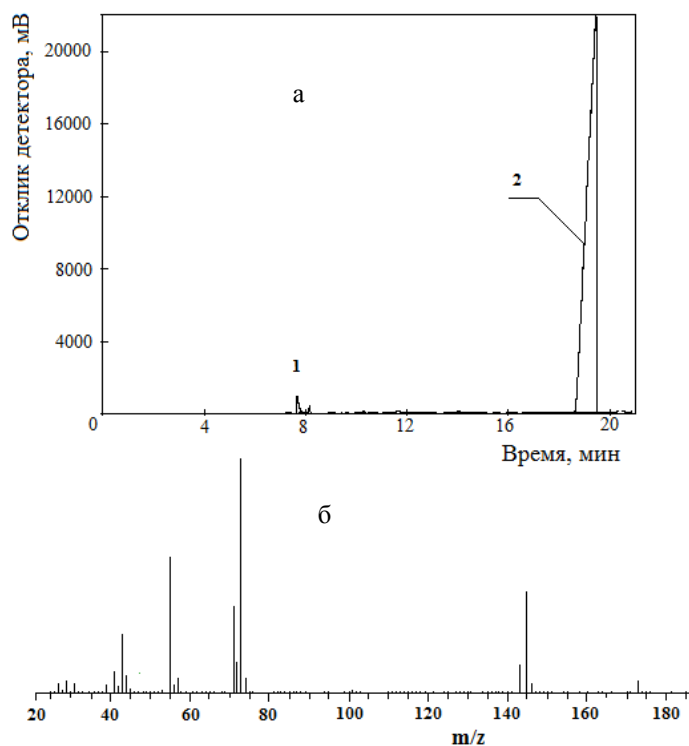


Рис. 4. Хроматограмма (а) и масс-спектр (б) парамасляного альдегида: 1 – бутаналь, 2 – парамасляный альдегид

Таким образом, разработанный нами метод определения содержания бутиральных звеньев в ПВБ имеет существенное преимущество перед ранее применяемыми методами. Во-первых, методом ГЖХ возможно по отдельности опре-

делить бутаналь и все его производные, включая масляную кислоту, парамасляный альдегид, 2-этил-2-гексеняль. Во-вторых, непрерывная отгонка выделяющегося при гидролизе бутаняля уменьшает время пребывания бутаняля в

нагретой сильноокислой среде и снижает вероятность реакций конденсации альдегида.

### Выводы

1. Предложен метод анализа поливинилбутираля на содержание бутиральных групп, включающий гидролиз его, отгон с водяным паром образовавшихся летучих продуктов, экстракцию гексаном и количественное определение этих продуктов методом ГЖХ.

2. Установлено, что продуктами гидролиза поливинилбутираля являются кроме бутаналь, масляная кислота, 2,4,6-трипропил-1,3,5-триоксан и 2-этил-2-гексеналь, которые невозможно анализировать применяемыми ранее методами анализа бутиральных групп на основе гидроксилamina и бисульфита натрия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ФЦП «Кадры», мероприятие 1.2.1, проект № НК-536 П\_26 (П838).*

### Список литературы

1. Fernandez M.D., Fernandez M.J., Hoces P. // J. Applied Polymer Science. 2006. V. 102. P. 5007–5017.
2. Li G., Zhang Y. // China adhesives. 2006. V. 15. No 6. P. 27–32.
3. Румянцев М., Курский Ю.А. // Тез. докл. XIII конф. молодых ученых-химиков Нижегородской обл. Н. Новгород, 12-14 мая 2010 г. С. 83.
4. Berger P.A., Remsen E.E., Leo G.C., David D.J. // Macromol. 1991. V. 24. No 9. P. 2189–2193.
5. Сигица С., Хана Дж.Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. М.: Химия, 1983.
6. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. С. 170.
7. Общий практикум по органической химии / Под ред. А.Н. Коста. М.: Мир, 1965. С. 439.

### SOME PECULIARITIES IN QUANTITATIVE DETERMINATION OF BUTYRAL GROUPS IN POLYVINYL BUTYRAL BY GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY METHOD

*M.S. Rumyantsev, V.I. Faerman, A.V. Gushchin*

A method for the analysis of butyral groups in polyvinyl butyral (PVB) samples including the hydrolysis reaction of PVB, stream-distilling of the derived fugitive products, extracting them with hexane and quantitative determination of these products by gas-liquid chromatography (GLC) is proposed. It is established that in addition to butanal, butyric acid, 2,4,6-tripropyl-1,3,5-trioxane and 2-ethyl-2-hexenal are the products of the hydrolysis of PVB that cannot be analysed by earlier methods to determine butyral groups in PVB based on hydroxylamine hydrochloride and sodium bisulfite.

*Keywords:* polyvinyl butyral, polyvinyl alcohol, acetal, hydrolysis, gas-liquid chromatography.