

УДК 541.64

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ МОНОМЕРОВ В ГОМО- И СОПОЛИМЕРАХ МЕТИЛСУЛЬФАТА *N,N,N*-ТРИМЕТИЛ-*N*-МЕТАКРИЛОИЛОКСИЭТИЛАММОНИЯ И АКРИЛАМИДА

© 2019 г. А. Р. Groshikova^{a,*}, Ю. Г. Сантурян^a, И. И. Малахова^a, Е. Ф. Панарин^{a,b}

^a Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
Большой пр. В. О. 31, Санкт-Петербург, 199004 Россия
*e-mail: groshikova.anna@mail.ru

^b Государственный политехнический университет имени Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

Поступило в Редакцию 6 декабря 2018 г.

После доработки 6 декабря 2018 г.

Принято к печати 13 декабря 2018 г.

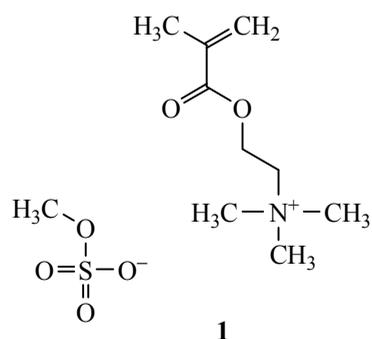
Разработана методика определения остаточных мономеров с применением метода ТСХ при гомо- и сополимеризации акриламида и метилсульфатной соли *N,N,N*-триметил-*N*-метакрилоилоксиэтиламмония. Подобраны эффективные элюирующие системы для разделения и идентификации указанных компонентов, а также установлены пределы их количественного определения в полученных полимерах.

Ключевые слова: акриламид, флокулянт, тонкослойная хроматография, остаточный мономер

DOI: 10.1134/S0044460X1904019X

Высокомолекулярные соединения, применяемые для интенсификации процессов осаждения, фильтрации и уплотнения осадков при очистке воды, называются флокулянтами. Они также используются в качестве загустителей суспензий, флотаторов и стабилизаторов в бумажной, горнодобывающей, пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности [1]. Выбор марки флокулянта определяется эмпирически по эффективности применения для каждого конкретного объекта [2]. Это могут быть неионогенные полимеры или полиэлектролиты, как правило, представляющие собой сополимеры акриламида, в состав которых входят звенья, имеющие положительный или отрицательный заряд. В качестве звеньев с положительным зарядом на атоме азота могут выступать четвертичные аммониевые соли диметиламиноэтилметакрилата.

Гомополимер метилсульфата *N,N,N*-триметил-*N*-метакрилоилоксиэтиламмония **1** представляет собой сильный катионный полиэлектролит с



величиной катионного заряда 3.5 мг-экв/г. Введение акриламида в состав полимерной цепи метилсульфата *N,N,N*-триметил-*N*-метакрилоилоксиэтиламмония позволяет получать эффективные флокулянты с заданной величиной катионного заряда [3]. Методом суспензионной полимеризации нами были получены гомополимеры метилсульфата *N,N,N*-триметил-*N*-метакрилоилоксиэтиламмония и акриламида и их сополимеры с содержанием акриламида от 10 до 90 мол% [4]. По этому методу высококонцентрированные растворы

Таблица 1. Значения факторов удерживания акриламида и метилсульфата *N,N,N*-триметил-*N*-метакрилоилоксиэтиламмония **1** в различных подвижных фазах

№ системы	Состав подвижной фазы, мл				R_f^a	
	CHCl ₃	MeOH	NH ₄ OH (25%)	EtOH	акриламид	1
I	9	1	–	–	0.4	0.01
II	9	–	1	2	0.7	0.03
III	8	–	–	2	0.8	0.01
IV	9	4	–	–	–	0.12*

^a Значения R_f при условии 2-кратного элюирования на импрегнированных NaCl пластинах.

мономеров, содержащие не более 20 мас% растворителя, диспергированные в полиметилсилоксановых жидкостях в виде капель, в процессе полимеризации превращаются в твердые гранулы.

Для изучения кинетики полимеризации необходимы доступные методы определения остаточных мономеров. Для контроля содержания акриламида в пищевых продуктах, где он образуется в процессе их приготовления при высокой температуре, применяются методы газовой (ГХ) и газожидкостной хроматографии (ГЖХ) [5]. Для определения содержания акриламида в питьевой воде и флокулянтах, используемых для питьевого водоснабжения, применяют метод жидкостной хроматографии высокого разрешения (ЖХВР) с ультрафиолетовым детектором [6]. Перечисленные методы могут быть реализованы в лабораториях, оснащенных дорогостоящим оборудованием, при этом длительны по времени, что препятствует выполнению большого числа измерений.

Среди всех хроматографических методов тонкослойная хроматография – наиболее быстрый и доступный метод для анализа многокомпонентных систем. Настоящая работа посвящена исследованию возможности применения тонкослойной хроматографии (ТСХ) для определения остаточных мономеров в полимерах, полученных на основе метилсульфата *N,N,N*-триметил-*N*-метакрилоилоксиэтиламмония и акриламида. Объектами исследования были гомо- и сополимеры метилсульфата *N,N,N*-триметил-*N*-метакрилоилоксиэтиламмония с акриламидом, полученные суспензионной полимеризацией, содержащие 0, 50, 80 и 100 мол% акриламида. Остаточные мономеры определяли методом ТСХ в спиртовых экстрактах, полученных в процессе очистки полимеров в аппарате Сокслета, а также в водно-ацетоновых

смесях после последующего их переосаждения из водных растворов в ацетон. Для разделения остаточных мономеров, использовали несколько подвижных фаз: I – хлороформ–метанол (9:1), II – хлороформ–аммиак–этанол (9:1:2), III – хлороформ–этанол (8:2). Хроматограммы проявляли раствором KMnO₄ в ацетоне, по методу, разработанному нами для определения остаточной метакриловой кислоты в сетчатых полимерах [7], который может быть также использован и при исследовании анионных полиэлектролитов.

Значения факторов удерживания (R_f) акриламида и метилсульфата *N,N,N*-триметил-*N*-метакрилоилоксиэтиламмония с использованием различных подвижных фаз приведены в табл. 1.

Выбранные составы элюирующих систем позволяют разделять и идентифицировать мономеры и могут использоваться для обнаружения в сополимерах акриламида и метилсульфата *N,N,N*-триметил-*N*-метакрилоилоксиэтиламмония. Хроматограмма, полученная при элюировании составом I, обеспечивает линейность зависимости денситометрических сигналов от концентрации акриламида. Подвижная фаза I была выбрана для определения содержания акриламида в исследуемых спиртовых экстрактах и водно-ацетоновых растворах.

Как следует из полученных данных (табл. 1), метилсульфат *N,N,N*-триметил-*N*-метакрилоилоксиэтиламмония в первых трех случаях адсорбируется на стартовой линии ($R_f \approx 0$) и, проявляя свойства основания, прочно связывается с отрицательно заряженными группами силикагеля. С целью снижения электростатического взаимодействия мономера **1** с твердым носителем пластины предварительно импрегнировали раствором NaCl. Использовали 2-кратное элюирование в одном

Таблица 2. Содержание остаточных мономеров в синтезированных полимерах до и после экстракции

№ образца	Состав реакционной смеси, мол%		Содержание остаточных мономеров			
			до экстракции, мас%		после экстракции, мг/кг	
	акриламид	1	акриламид	1	акриламид	1
1	0	100	–	4.0	–	<5000
2	100	0	2.8	–	<250	–
3	50	50	0.6	3.2	<250	<5000
4	80	20	3.0	2.0	<250	<1000

направлении (система IV, табл. 1). Найденные условия позволяют количественно определить содержание метилсульфата *N,N,N*-триметил-*N*-метакрилоилоксиэтиламмония в исследуемых растворах.

При элюировании системой I помимо пятен мономеров на хроматограммах обнаруживаются пятна с $R_f = 0.15$, принадлежащие глицерину, который использовали при синтезе в качестве растворителя. Кроме того, он способствует быстрому растворению полимеров при приготовлении их водных растворов.

Результаты расчета содержания остаточных мономеров в исходных полимерах (до очистки) и после экстракции этанолом представлены в табл. 2. По результатам трех измерений сходимость данных составила 96%.

Флокулянты, применяемые для питьевого водоснабжения должны удовлетворять требованиям санитарно-эпидемиологического надзора. Допустимые количества остаточных мономеров в полимерах составляют для акриламида не более 250 мг/кг, для соли диметиламиноэтилметакрилата – 5000 мг/кг [6]. Из данных табл. 2 следует, что полимеры, полученные суспензионным способом, удовлетворяют санитарно-гигиеническим требованиям и могут применяться при подготовке воды для питьевого водоснабжения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кристаллический акриламид (для электрофореза, Германия), диметилсульфат (Merck, Германия), полиметилсилоксановые жидкости ПМС-300 и ПМС-400 (Пента, Россия). Метилсульфат *N,N,N*-триметил-*N*-метакрилоилоксиэтиламмония получали алкилированием диметиламиноэтилметакрилата диметилсульфатом [8].

Молекулярную массу полученных полимеров определяли методом светорассеивания на приборе Fica (Франция). Планарную тонкослойную хроматографию [9] проводили на кремнеземных пластинах Sorbfil ПТСХ-П-А размером 10 × 10 см (Россия). Визуализацию и количественный обсчет ТСХ осуществляли с помощью видеоденситометра-флюориметра ДенСкан (Ленхром, Россия) при $\lambda = 365$ нм и программного обеспечения Dens (Ленхром, Россия).

Синтез метилсульфата *N,N,N*-триметил-*N*-метакрилоилоксиэтиламмония. Смесь 150 г толуола и 27.7 г диметиламиноэтилметакрилата перемешивали и охлаждали до -5°C , затем добавляли небольшими порциями 22.2 г диметилсульфата, контролируя температуру реакционной массы (не выше 0°C), и перемешивали до окончания реакции. Выпавшие кристаллы мономера отделяли на фильтре и промывали диэтиловым эфиром. Выход 45.5 г (91%).

Синтез поли-*N,N,N*-триметил-*N*-метакрилоилоксиэтиламмонийметилсульфата. Образец № 1. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и гидрозатвором, капилляром для ввода инертного газа и капельной воронкой, загружали 50 мл ПМС-300 и нагревали до 60°C на водяной бане. При перемешивании прибавляли 10 г метилсульфата *N,N,N*-триметил-*N*-метакрилоилоксиэтиламмония, продували азотом, вытесняя из реактора воздух, затем добавляли 1.63 г смеси 1:1 глицерина и 0.1 н. водного раствора инициатора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Перемешивание продолжали в токе азота до образования гранул полимера, после чего оставляли на 24 ч при 60°C в инертной атмосфере. После охлаждения реакционной массы полимер отделяли на фильтре, промывали диэтиловым эфиром. Гранулы, размером не более 0.3 мм отделяли, просеивая через лабораторное сито с диаметром

отверстий 0.3 мм, взвешивали и очищали от остаточного мономера экстракцией этанолом в аппарате Сокслета в течение 24 ч. Получали 5.7 г с молекулярной массой 3 100 000 Да.

Синтез полиакриламида. Смесь ПМС-400 и 5 г акриламида нагревали до 70°C, продували азотом, после чего добавляли 0.9 г глицерина, содержащего 0.5 мг (NH₄)₂S₂O₈. Далее проводили обработку как описано выше. Выход 3.2 г, размер гранул 0.1–0.3 мм, *M* 920 000 Да.

Синтез сополимеров *N,N,N*-триметил-*N*-метакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфата с акриламидом. Образцы, содержащие 50 (№ 3) и 80 мол% (№ 4) акриламида получали следующим образом. 10 г смеси мономеров загружали в 40 мл ПМС-300 и нагревали до 60°C в инертной среде, затем добавляли 2.5 г смеси (1:1) глицерина и 0.1 н. раствора персульфата аммония. После завершения полимеризации гранулы отделяли на фильтре, промывали диэтиловым эфиром, сушили, просеивали на ситах и экстрагировали в аппарате Сокслета. Получали 9.2 г образца № 3 (*M* 2 100 000 Да) и 9.5 г образца № 4 (*M* 850 000 Да).

Проведение хроматографического анализа.

Пластины Sorbfil перед использованием промывали метанолом, сушили и активировали в сушильном шкафу при 100°C в течение 20 мин. Готовили стандартные растворы мономеров (акриламида и метилсульфата *N,N,N*-триметил-*N*-метакрилоилоксиэтиламмония) с концентрацией 0.25, 0.5 и 1.0 мг/мл в метаноле или ацетоне. Растворы наносили на пластины по 1 мкл с помощью микрошприца МШ-1М (ООО «Цвет», Россия) с применением термостолика. Диаметр стартовых пятен – 1.5–2.0 мм.

В качестве подвижной фазы использовали три элюирующих системы: I – хлороформ–метанол (9:1), II – хлороформ–аммиак–этанол (9:1:2), III – хлороформ–этанол (8:2). После проведения элюирования восходящим способом в стеклянной камере 13.0 × 13.0 × 5.6 см с притертой крышкой (Ленхром, Россия) пластины сушили при 50°C и проявляли погружением на 20–30 с в 0.25%-ный раствор KMnO₄ в ацетоне.

Количественное содержание мономеров рассчитывали по их концентрации в исследуемых растворах: 1 – экстракт навески гранул полимера, полученный в аппарате Сокслета и 2 – водно-ацетоновый раствор, полученный после осаждения очищенного полимера. Содержание акриламида в

исследуемых растворах 1 и 2 определяли, используя подвижную фазу I (табл. 1). Элюирование проводили до достижения фронтом высоты 9 см. Высушенные пластины проявляли раствором KMnO₄. Обсчет параметров производили при помощи видеоденситометра.

Условия хроматографирования при определении содержания метилсульфата *N,N,N*-триметил-*N*-метакрилоилоксиэтиламмония в исследуемых растворах: пластины предварительно готовили, погружая в 10%-ный раствор NaCl на 5 мин и после сушки при 100°C в течение 1–2 ч на пластину наносили исследуемые и стандартные растворы метилсульфата *N,N,N*-триметил-*N*-метакрилоилоксиэтиламмония и элюировали системой хлороформ–метанол (9:4) до продвижения фронта на высоту 9 см, затем пластины сушили на воздухе и повторно элюировали в том же направлении. Предел количественного определения акриламида и метилсульфата *N,N,N*-триметил-*N*-метакрилоилоксиэтиламмония составил 0.25 мкг.

Содержание мономеров в исходных полимерах (мас%) рассчитывали по формуле (1).

$$m_c = \frac{m_n V_3 \times 100}{V_n m_o \times 1000}, \quad (1)$$

где m_n – масса мономера в пробе экстракта, мкг; V_n – объем пробы, нанесенной на пластину, мкл; V_3 – объем экстракта, раствор 1, мл; m_o – масса образца, взятого для экстракции, г.

Содержание остаточных мономеров в образцах после экстракции этанолом рассчитывали по их содержанию в водно-ацетоновой смеси (раствор 2). Для получения исследуемого раствора 0.5 г полимера растворяли в 10 мл 10%-ного раствора хлорида натрия, затем добавляли 100 мл ацетона. Полимер отделяли на фильтре, измеряли объем фильтрата, который затем концентрировали с помощью ротационного испарителя IKA-RV-8 (Германия) и измеряли объем концентрата. На пластину микрошприцом МШ-10М наносили пробу сконцентрированного ацетонового раствора объемом 10 мкл и стандартные растворы мономеров (1 мкл). Содержание акриламида определяли, используя подвижную фазу хлороформ–метанол (9:1), содержание метилсульфата *N,N,N*-триметил-*N*-метакрилоилоксиэтиламмония определяли с использованием системы IV на пластинах, насыщенных NaCl, и двойным элюированием в

одном направлении. Проявление проводили раствором KMnO_4 в ацетоне.

Остаточное содержание мономера m_m (мг) в 1 кг (т. е. мг/кг) полимера после экстракции рассчитывали по формуле (2).

$$m_m = \frac{m_n V_a \times 1000}{V_n m_o}, \quad (2)$$

где m_n – масса мономера в пробе водно-ацетоновой смеси, мкг; V_n – объем пробы, нанесенной на пластину, мкл; V_a – объем водно-ацетоновой смеси после концентрирования, мл; m_o – масса образца, взятого для анализа, г.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Небера В.П. Флокуляция минеральных суспензий. М.: Недра, 1983. 288 с.
2. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Свойства. Получение. Применение. Л.: Химия, 1987. 208 с.
3. Сюткин В.Н., Сажин С.А., В.М. Попов В.М., Ерин Н.Ю. // Хим. раст. сырья. 2000. № 2. С. 61.
4. Пат. РФ № 2290415 (2006); Б. И. 2006. № 36.
5. Бессонов В.В., Малинкин А.Д., Передеряев О.И., Богачук М.Н., Волкович С.В., Медведев Ю.В. // Вопросы питания. 2011. № 4. С. 79.
6. Санитарно-эпидемиологический надзор за использованием синтетических полиэлектролитов в практике питьевого водоснабжения. Методические указания. МУ 2.1.4.1060-01.18.07.2001.
7. Полякова И.В., Грошикова А.Р., Лецинская А.П., Писарев О.А., Панарин Е.Ф. // Сорб. хроматогр. процессы. 2008. Т. 8. № 4. С. 694.
8. Золишоев З.Ф., Грошикова А.Р., Стрелина И.А., Бушин С.В., Панарин Е.Ф. // ЖПХ. 2011. Т. 85. Вып. 4. С. 651; Zoolshoev Z.F., Groshikova A.R., Strelina I.A., Bushin S.V., Panarin E.F. // J. Appl. Chem. 2012. Vol. 85. N 4. P. 666 doi 10.1134/S1070427212040222
9. Красиков В.Д. Основы планарной хроматографии. СПб: Химиздат, 2005. 231 с.

Use of Thin-Layer Chromatography Method for Determination of Residual Monomers in Homo- and Copolymers of *N,N,N*-Trimethyl-*N*-methacryloyloxyethyl Ammonium Sulfate and Acrylamide

A. R. Groshikova^a *, Yu. G. Santuryan^a, I. I. Malakhova^a, and E. F. Panarin^{a,b}

^a Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences, Bolshoy pr. V. O. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

*e-mail: groshikova.anna@mail.ru

^b Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

Received December 6, 2018; revised December 6, 2018; accepted December 13, 2018

A method for determining the residual monomers using the TLC method for the homo- and copolymers of acrylamide and methyl sulfate salt of *N,N,N*-trimethyl-*N*-methacryloyloxyethyl ammonium was developed. Efficient eluting systems were selected for the separation and identification of the indicated components, and the limits of their quantitative determination in the obtained polymers were established.

Keywords: acrylamide, flocculant, thin layer chromatography, residual monomer