
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

METODIKA ANALYTICKÉHO STANOVENÍ STABILIZÁTORU UVINUL 4050H V POLYPROPYLENOVÉ MATRICI MAKROSTAB UV 2026

JITKA ROTSCHOVÁ a JAROSLAVA STRNADOVÁ

Ústav makromolekulární chemie Akademie věd České republiky, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6
rotsch@imc.cas.cz

Došlo 2.6.05, přijato 8.7.05.

Klíčová slova: HALS, polypropylen, extrakce, kapalinová chromatografie

Úvod

Světelné stabilizátory ze skupiny stíněných aminů (hindered amine light stabilizers, HALS nebo HAS) jsou schopné zabezpečit komplexní ochranu polymerů vůči oxidaci vzdušným kyslíkem, vyvolané slunečním zářením a zvýšenou teplotou za spoluúčasti dalších povětrnostních vlivů. Pro své výborné technologické a současně příznivé toxikologické vlastnosti se široce aplikují především při světelné stabilizaci polyolefinů. Jejich fotostabilizační účinnost je vysoká – při nízkých koncentracích (0,1 %) se docílí stejné ochrany jako při 3–4 % koncentracích klasických UV absorbérů.

Mechanismus působení HALS je spojen s přítomností nitroxylových radikálů tvořících se během fotooxidace reakcí s oxidačními produkty polymerů. Zároveň vykazují HALS i silné antioxidační účinky při termických procesech. Díky své silné bazicitě deaktivují kyselou reagující hydroperoxydy, které jsou primárními produkty oxidace. Působí dokonce i jako deaktivátory kovů. Stabilizační účinky mají také některé produkty vznikající z HALS během oxidace (nitroxidy, deriváty hydroxylaminu). Nevýhodou HALS je, že neposkytují dostatečnou ochranu při vysokých zpracovatelských teplotách^{1,2}.

Většina HALS jsou deriváty 2,2,6,6-tetramethylpiperidinu různě substituované v poloze 4. Vyráběné HALS lze rozdělit do dvou skupin: nízkomolekulární (Tinuvin 144, Tinuvin 292, Tinuvin 770, Goodrite UV 3034, Hostavin TMN 20, Sanol LS-747, Mark LA 55, Uvinul 4050H) a oligomerní s molekulovou hmotností

~ 3000 (Tinuvin 622, Cyasorb UV 3346, Chimassorb 905, Chimassorb 944, Spinuvex A-36, Uvinul 5050H).

Vzhledem k výhodným vlastnostem jsou HALS jednou z intenzivně studovaných skupin aditiv polymerů. V praxi je závažným problémem znalost přesného obsahu HALS v polymeru. Analytické metody vhodné ke stanovení HALS jsou popsány v literatuře^{3–12}. Část publikovaných analytických prací se zabývá identifikací HALS, popř. stanovením jejich koncentrace přímo v polymeru spektrálními metodami (UV, IR, NMR, EPR, MS). Problémem je, že většinou HALS neabsorbují v UV oblasti a ostatní spektra jsou buď složitá nebo nespecifická. Výhodou přímého stanovení je vyloučení nedokonalé extrakce a zamezení ztrát analyzované látky chemickými přeměnami při extrakci a komplikací, které mohou působit současně extrahované oligomery z polymeru. Přímé stanovení je však možné pouze v čistém, neplněném polymeru, stabilizovaném buď samotným HALS nebo jednoduchou, dobře definovanou směsí stabilizátorů.

Některé analytické postupy jsou založeny na stanovení celkového množství dusíku elementární analýzou po předchozí destrukci celého stabilizovaného systému. Spodní mez stanovitelnosti dusíku je 0,1 %. Metoda předpokládá, že vzorek polymeru neobsahuje mimo HALS jiné dusíkaté aditivum¹³.

Většina analytických metod je založena na extrakci a převedení molekuly HALS na rozpustnou a detegovatelnou formu^{14,15}. Výběr extrakčního postupu závisí na polymerním substrátu a typu HALS. Obvykle se extrahuje vhodným organickým rozpouštědlem nebo postupně několika rozpouštědly různé polarity nebo kombinací rozpouštění a srážení polymeru. K extrakci HALS se osvědčily dichlormethan, chloroform, tetrachlormethan, hexan, iso-oktan, dekalín, toluen, směs chloroformu s acetonem, dekalínu s kyselinou sírovou nebo toluenu s tetrahydrofuranem.

Před extrakcí je třeba vzorek vhodně upravit k usnadnění kontaktu s rozpouštědlem. Extrakce se provádí většinou kontinuálně v Soxhletově extraktoru za zvýšené teploty. Důležité je zamezit v průběhu extrakce přístupu světla a vzduchu (pracuje se v inertní atmosféře), protože jinak mohou probíhat při dlouhodobé extrakci nežádoucí chemické přeměny některých velmi reaktivních aditiv. Doba extrakce závisí na velikosti extrahovaných částic polymeru a na rozpustnosti extrahovaných látek.

Extrakce v Soxhletově extraktoru má svá omezení (dlouhé časy extrakce, teplota omezená bodem varu extrakčního rozpouštědla, velké zředění extraktu). V poslední době byly pro extrakci aditiv vyzkoušeny další techniky: superkritická fluidní extrakce, mikrovlnná extrakce nebo ultrazvuková extrakce. Časy potřebné k úplné extrakci aditiva se těmito metodami značně zkrátí, lze neomezeně měnit teploty a snížit množství extrakčních rozpouště-

del. Problémem však může být částečná degradace jak polymeru, tak aditiv^{14–17}.

HALS obsažené v extraktech se stanovují chromatografickými a/nebo spektrálními metodami. Předpokladem vhodnosti metody pro kvalitativní i kvantitativní analýzu je její reprodukovatelnost, vysoká citlivost a specifická a dostupnost čistých standardů stanovovaných HALS pro srovnání s extrakty a ke kalibracím. Jestliže extrakt obsahuje pouze původní, chemicky nepřeměněný HALS nebo jednoduchou směs 2–3 čistých aditiv, lze HALS stanovit přímo v extraktu spektrálně za předpokladu, že se jednotlivé složky při stanovení vzájemně neruší a že HALS mají charakteristická spektra.

Chromatografické metody představují obecně techniku velmi vhodnou k analýzám HALS (cit.^{3–5}). Chromatografie na tenkých vrstvách (TLC) slouží převážně ke kvalitativním analýzám. Eluční systémy pro analýzy HALS musí obsahovat ionogenní složku (např. celá chromatografická soustava se nasatý amoniakem), aby se zamezilo zadržování dělených látek na startu a rozmývání skvrn, zvláště u oligomerních HALS.

Vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC) slouží k separaci složek z extraktů, ke kvalitativní i kvantitativní analýze^{3–5}. Při separaci oligomerních HALS je velkým problémem velmi silná interakce těchto látek se silikagelovou náplní kolon. Tyto interakce znesnadňují nebo dokonce znemožňují vymývání HALS z kolon a silně snižují účinnost dělení. Tento problém lze odstranit přidávkem ionogenní látky do mobilní fáze (např. NaCl, Na₂B₄O₇, NaH₂PO₄, NH₄OH, cetyltrimethylamoniumbromid) nebo použitím speciálních modifikovaných náplní kolon pro práci s obrácenou fází. Byla aplikována také vysokoteplotní programovatelná chromatografie na plněných kapilárních kolonách^{6–8}.

Plynovou chromatografii lze použít k zjišťování koncentrace HALS v extraktech v kombinaci s pyrolýzou nebo alkalickou hydrolyzou. Nově byla použita technika tepelné desorpce složek po termochemolýze^{9,10}. Problémem je vysoká teplota při analýzách, kdy může dojít k rozkladu stanovované látky.

V naší práci jsme se zabývali možnostmi přesného kvantitativního stanovení stabilizátoru Uvinul 4050H (nízkomolekulární HALS) v různých šaržích komerčních polypropylenových koncentrátů (masterbatch), které měly teoreticky obsahovat 20 % tohoto stabilizátoru.

Experimentální část

K analýzám byly použity vzorky různých výrobních šarží komerčně vyráběného koncentrátu stabilizátoru Uvinul 4050H v polypropylenové matici pod názvem Makrostab UV 2026 (Juta, a.s., Dvůr Králové n. L.) ve formě granulí. Standardní, čistý Uvinul 4050H (BASF AG, Ludwigshafen), jehož struktura je znázorněna na schématu I, byl charakterizován změnami teploty tání (154–156 °C), obsahu dusíku (12,47 %), UV spektrem ($\lambda_{\max} = 228$ nm) a hmotovým spektrem ($M^+ 435$).

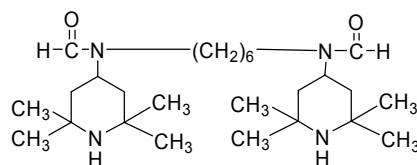


Schéma I

Extrakce

Extrakce byly prováděny v Soxhletově extraktoru nebo v ultrazvukové lázni. Na extrakci v Soxhletově extraktoru byly použity vzorky upravených granulí Makrostabu o hmotnosti 0,5, resp. 3 g odvážené do papírových patron (objem 100 ml). Na jednotlivé extrakce bylo použito vždy 150 ml chloroformu p.a. Byly vyzkoušeny různé doby extrakce, 2–12 h.

K extrakcím ultrazvukem byla použita ultrazvuková lázeň Sonomatic 375 H (Jencons Ltd), frekvence 40 Hz, výkon 75 W, temperovaná na 50 °C. Do 25 ml baňky bylo odváženo 50 mg (přesně) vzorku Makrostabu upraveného na malé kousky a přidáno 10 ml chloroformu. Pak byla dokonale uzavřená baňka ponořena do vytemperované ultrazvukové lázně na dobu 15–90 min.

Po ukončení extrakcí bylo rozpouštědlo odpařeno na vakuové odparce do sucha a vzorek byl analyzován.

Kvantitativní stanovení Uvinulu 4050H kapalinovou chromatografií

Odparky extraktů byly rozpuštěny v 5 ml methanolu a tyto roztoky byly použity ke kvantitativnímu stanovení obsahu Uvinulu 4050H vysokotlakou kapalinovou chromatografií (HPLC) na obrácených fázích. Pro analýzy byl použit kapalinový chromatograf s UV detektorem LCD 2040 s proměnnou vlnovou délkou (Ecom s.r.o. Praha), použitá vlnová délka 220 nm. Čerpadlo mobilní fáze LCP 4000, průtok 0,5 ml min⁻¹. Mobilní fáze byla směs methanol a voda (98 : 2) s přidávkem 0,44 mM cetyltrimethylamoniumbromidu. Kolona skleněná 3 × 150 mm (Tessek, a.s. Praha) SGX C18 (5 μm) – modifikovaný silikagel. Nástřik do kolony 1 μl vzorku. Chromatogramy byly vyhodnoceny s použitím univerzálního počítačového programu CSW (Data Apex, s.r.o. Praha).

Elementární analýza

Elementární analýzy byly prováděny na přístroji Perkin Elmer 2400 CHN Analyzer. Metoda byla použita k stanovení obsahu dusíku v samotném Uvinulu a v šaržích Makrostabu k porovnání s výsledky HPLC. Výpočet obsahu Uvinulu v Makrostabu byl prováděn podle vzorce: $X = 100 \cdot (\% N \text{ ve vzorku}) / (\% N \text{ v Uvinulu})$, [%].

Výsledky a diskuse

Extrakce

Pro zjištění optimálních podmínek a způsobu extrakce

Tabulka I

Koncentrace Uvinulu (hm.%) v různých šaržích Makrostatu zjištěná různými analytickými postupy a hodnoty směrodatných odchylek s

Vzorek	Soxhlet/HPLC	Ultrazvuk/HPLC	Elementární analýza	s
1	21,5	20,4	20,6	0,650
2	20,5	19,6	19,6	0,532
3	19,9	19,8	19,8	0,059
4	20,9	19,5	20,7	0,827
5	20,4	20	19,5	0,532
6	20	19,6	20,4	0,473
7	20,8	20,8	20,2	0,355
8	20	19,4	20,2	0,473
9	19,6	19,6	20	0,236
10	20,4	20	20,7	0,414

byly testovány dva různé způsoby extrakce (Soxhletův extraktor, ultrazvuková lázeň), různá extrakční činidla, různé doby extrakce a různé navážky extrahovaného vzorku. Jako možná extrakční činidla byly vyzkoušeny aceton, chloroform, methanol, tetrahydrofuran a toluen. Nejvhodnější pro dané vzorky – tj. systém polymerní matrice polypropylen a stabilizátor typu nízkomolekulární HALS – byl chloroform.

Doby extrakce pro Soxhletův extraktor byly vyzkoušeny v intervalu 2–12 h, přičemž optimální byla doba 8 hodin. Pro extrakci ultrazvukem byly testovány doby 15–90 min. Optimální byla doba 60 minut. U extrakce ultrazvukem je velmi důležitá doba extrakce. Doba 15 a 30 minut je nedostatečná – vyextrahuje se jen část stabilizátoru, zatímco prodloužení nad 60 minut se projevuje velmi negativně jednak tím, že roste stupeň degradace polymeru při současně nespecifické sorpci štěpných produktů z polymeru na chromatografickou kolonu, jednak rozkladem stabilizátoru.

Zároveň bylo nutné optimalizovat velikost navážek Makrostatu na extrakce. Při extrakcích v Soxhletově extraktoru jsou navážky 0,5 g vhodnější než 3 g (lepší kontakt rozpouštědla se vzorkem). U ultrazvukové extrakce nedoporučujeme vyšší navážky než 50 mg, protože po extrakci je v roztoku relativně vysoká koncentrace štěpných produktů polymeru, které negativně ovlivňují následující HPLC analýzu (snižují účinnost a dělicí schopnost kolony).

Při porovnání výsledků extrakce v Soxhletově extraktoru a ultrazvukem bylo zjištěno, že ultrazvuková extrakce dává vždy nižší hodnoty koncentrace Uvinulu. Proto byla testována jeho stabilita v ultrazvukové lázni. Roztok samotného Uvinulu v chloroformu byl podroben působení ultrazvuku při 50 °C po dobu 15, 30, 45, 60, 75 a 90 min. Analýzami HPLC bylo zjištěno, že se stabilizátor částečně rozkládá: do 60 min extrakce se rozkládá v průměru 5 %, při 75 min vzroste toto množství na 7 %. Jestliže při výpočtu obsahu Uvinulu ve vzorku Makrostatu použijeme opravný koeficient na 5% rozklad při extrakci ultrazvu-

kem, jsou výsledky z extrakce v Soxhletově extraktoru a ultrazvukem zcela ve shodě.

Chromatografické stanovení Uvinulu 4050H

Výběr vhodného chromatografického systému je dán typem analyzovaných vzorků. Při analýzách HALS jsou velkým problémem velmi silné interakce těchto látek se silikagelovou náplní kolon, které znesnadňují vymývání a snižují účinnost dělení. K odstranění těchto problémů jsme přidali do mobilní fáze ionogenní látku cetyltrimethylamoniumbromid (CTMAB). Experimentálně jsme našli optimální koncentraci této soli 0,44 mM. Nižší koncentrace poskytují píky, které jsou pro kvantitativní vyhodnocení nevhodné (velká asymetrie), vyšší koncentrace nepřinášejí žádný efekt. Pro stanovení HALS byla použita metoda srovnání se standardem, jehož koncentrace byla blízká koncentraci HALS v extraktu. K určení rozptylu měření byly nástříky standardu i vzorku nejméně desetkrát opakovány, uváděným výsledkem je pak střední hodnota (aritmetický průměr) z opakovaných měření. Pro každou sérii vzorků Makrostatu byl vždy připraven čerstvý roztok standardu. Aby se zamezilo postupnému snižování účinnosti kolony deaktivací aktivních center na silikagelových částicích vlivem různých složek z extraktů a ionogenního činidla, byla kolona promývána vždy po analýze nejméně 30 min čistou mobilní fází a testována čistým standardem. Těmito pomocnými procedurami bylo dosaženo dostatečné přesnosti a reprodukovatelnosti analýz.

Výsledky HPLC analýz jednotlivých šarží Makrostatu UV 2026 obsahujících Uvinul 4050H (vzorky 1–10) po extrakcích v Soxhletově extraktoru nebo ultrazvukem a jejich srovnání s výsledky elementární analýzy jsou shrnuty v tabulce I (vždy průměr z několika měření). Koncentrace Uvinulu po extrakci ultrazvukem je korigována opravným koeficientem (viz výše). Z tabulky I je zřejmé, že obě metody extrakce (v Soxhletově extraktoru, ultrazvukem) jsou vhodné k extrakci. Extrakce ultrazvukem však dává i po korekci nepatrně nižší koncentrace Uvinulu.

Kvantitativní stanovení Uvinulu metodou HPLC dává stejné výsledky jako elementární analýza. Odchylky jsou v desetinách procenta. Přesnost získaných výsledků charakterizují výpočty hodnot směrodatných odchylek *s*. Problémem při stanovení elementární analýzou může být fakt, že vzorky k analýze jsou velmi malé a stanovení může být ovlivněno nedokonalým rozmícháním HALS v polypropylenové matici.

Závěr

Koncentrace nízkomolekulárního HALS Uvinul 4050H byla stanovena ve vzorcích polypropylenového koncentrátu Makrostab 2026 přímo v polymeru elementární analýzou z obsahu dusíku a po extrakci kapalinovou chromatografií extraktu na obrácené fázi s použitím UV detekce. Extrakce byly prováděny v Soxhletově extraktoru nebo ultrazvukem. Obě metody extrakce mají své klady i nedostatky. Extrakce v Soxhletově extraktoru je časově náročnější, extrahuje se za zvýšených teplot (při bodu varu použitého rozpouštědla), ale je nenákladná, co se týká vybavení. Extrakce ultrazvukem je naopak časově nenáročná, lze pracovat za nízkých teplot. Hlavním nedostatkem je možnost zkreslení výsledků částečným rozkladem polymeru i stabilizátoru. Použití HPLC k analýzám se osvědčilo – tato metodika je velmi dobře reprodukovatelná a při dodržování uvedených pracovních postupů i velmi přesná. Vzhledem k dříve uvedeným nedostatkům spektrálních metod při podobných analýzách je jedinou vhodnou metodou pro analyzování daných systémů.

Autorky děkují za finanční podporu Grantové agentuře České republiky, grant číslo 203/03/0617 a Akademii věd České republiky, projekt č. AVOZ 40500505.

LITERATURA

1. Sedlář J., v knize: *Oxidation Inhibition in Organic Materials* (Pospíšil J., Klemchuk P. P., ed.), sv. II, kap. 1. CRC Press, Boca Raton 1990.
2. Gugumus F.: *Polym. Degrad. Stab.* 40, 167 (1993).
3. Rotschová J., Pospíšil J.: *Plaste Kautsch.* 36, 289 (1989).
4. Rotschová J., Pospíšil J., v knize: *Oxidation Inhibition in Organic Materials* (Pospíšil J., Klemchuk P. P., ed.), sv. II, kap. 8. CRC Press, Boca Raton 1990.
5. Dostál A.: *Chem. Listy* 81, 755 (1987).
6. Trones R., Andersen T., Greibrokk T., Hegna D. R.: *J. Chromatogr., A* 874, 65 (2000).
7. Trones R., Andersen T., Hegna D. R., Greibrokk T.: *J. Chromatogr., A* 902, 421 (2000).
8. Andersen T., Skuland I. L., Holm A., Trones R., Greibrokk T.: *J. Chromatogr., A* 1029, 49 (2004).
9. Taguchi Y., Ohtani H., Tsuge S., Ishida Y., Kimura K., Yoshikawa T.: *J. Chromatogr., A* 993, 137 (2003).
10. Kimura K., Yoshikawa T., Taguchi Y., Ishida Y., Ohtani H., Tsuge S.: *Analyst* 125, 465 (2000).
11. Taguchi Y., Ishida Y., Ohtani H., Matsubara H.: *Anal. Chem.* 76, 697 (2004).
12. Vitali M.: *Polym. Test.* 20, 741 (2001).
13. Mika V., Preisler L., Sodomka J.: *Polym. Degrad. Stab.* 28, 215 (1990).
14. Vandenburg H. J., Clifford A. A., Bartle K. D., Carroll J., Newton I., Garden L. M., Dean J. R., Costley C. T.: *Analyst* 122, 101R (1997).
15. Bart M. J. C. J.: *Polym. Degrad. Stab.* 82, 197 (2003).
16. Haider N., Karlsson S.: *Analyst* 124, 797 (1999).
17. Haider N., Karlsson S.: *Polym. Degrad. Stab.* 64, 321 (1999).

J. Rotschová and J. Strnadová (*Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **A Method of Analytical Determination of Uvinul 4050H Stabilizer in Polypropylene Masterbatch Makrostab UV 2026**

High performance liquid chromatography was used to determine quantitatively the low-molecular-weight hindered-amine light stabilizer Uvinul 4050H in polypropylene masterbatches after Soxhlet or ultrasonic extraction. The results were compared with those obtained by the direct determination of the nitrogen content.