

聚碳酸丙烯酯中碳酸丙烯酯含量的测定

王志强¹, 曹婷婷², 马冬清¹, 卜站伟^{1,2*}

(1. 河南天冠企业集团有限公司, 河南 南阳 473000; 2. 河南大学 化学化工学院, 河南 开封 475004)

摘要:建立了气相色谱分析聚碳酸丙烯酯中碳酸丙烯酯含量的方法, 该方法操作简单, 准确度高, 可满足工业检测需求。

关键词:聚碳酸丙烯酯; 碳酸丙烯酯; 气相色谱; 内标法; 分析

中图分类号: O 656

文献标志码: A

文章编号: 1008-1011(2011)05-0008-03

Detection of propylene carbonate in poly(propylene carbonate)

WANG Zhi-qiang¹, CAO Ting-ting², MA Dong-qing¹, BU Zhan-wei^{1,2*}

(1. Henan Tianguan Enterprise Group Co. Ltd., Nanyang 473000, Henan, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475004, Henan, China)

Abstract: A method was developed to detect the content of propylene carbonate in industrial poly(propylene carbonate) using gas chromatograph. This method has high practicability and reliability. It is desirable for industrial analysis.

Keywords: poly(propylene carbonate); propylene carbonate; gas chromatography; internal standard method; analysis

以二氧化碳和环氧丙烷(PO)为原料合成的聚碳酸丙烯酯(PPC)不仅具有生物可降解性, 而且具有优良的阻隔水和 O₂ 的性能, 可以用作一次性包装材料、胶黏剂、工程塑料以及复合材料等, 用途广泛^[1-5]。碳酸丙烯酯(PC)是 CO₂ 与 PO 共聚合成 PPC 过程中产生的一种副产物(图 1), 其存在是影响 PPC 热力学性能的一种重要因素。

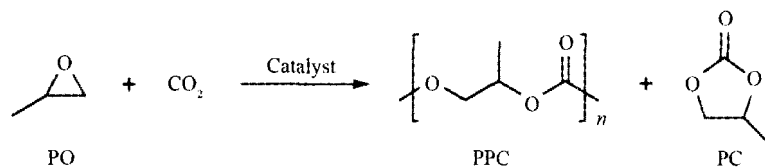


图 1 二氧化碳与环氧丙烷的共聚反应

Fig. 1 Copolymerization of PO and CO₂

目前, 虽然国内外 PPC 的合成研究已逐渐进入中试生产阶段^[6-7], 但 PPC 中 PC 含量的测定未见文献报道。本文作者参考 Jasinski 等^[8]用气相色谱测定碳酸丙烯酯中水分和挥发性有机杂质, 林衍华等^[9]用气相色谱测定合成的碳酸丙烯酯产物, 陈磊等^[10]用气相色谱-质谱联用仪测定聚碳酸酯醇解产物等方法, 建立了气相色谱测定 PPC 中 PC 含量的方法。

收稿日期: 2011-06-29.

作者简介: 王志强(1965-), 男, 工程师, 从事分析化学工作。* 通讯联系人, E-mail: buzhanwei@henu.edu.cn.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890N 型气相色谱仪, Agilent 公司. 聚碳酸丙烯酯, 工业品, 河南天冠集团企业有限公司; 碳酸丙烯酯, 纯度 > 99.7%, 阿拉丁试剂公司; 正丁基苯, 色谱纯, 国药集团化学试剂有限公司; 三氯甲烷与甲醇均为分析纯试剂.

1.2 气相色谱操作条件

色谱柱: 3.12 mm(外径) × 1 m 不锈钢填充柱(30% 聚乙二醇丁二酸酯固定液, 硅烷化 102 白色担体, 80 ~ 100 目). 载气为高纯氮气, 恒流模式, FID 检测器.

检测器温度 220 °C, 进样器温度 220 °C, 柱流量 30 mL/min, 空气 450 mL/min, 氢气 40 mL/min, 初始柱温 120 °C, 初始时间 2.5 min, 升温速率 20 °C/min, 终止温度 180 °C, 保持 5 min, 进样量 1 μL.

1.3 标准溶液配制

用甲醇作溶剂分别配制 0.804 g/L 的正丁基苯溶液和 2.088 g/L 的碳酸丙烯酯溶液.

校正因子测定标准溶液: 分别移取配制好的正丁基苯溶液 10 mL 和碳酸丙烯酯溶液 1 mL 于 50 mL 容量瓶中, 加入 6 mL 三氯甲烷, 无水甲醇定容.

回收率实验标准溶液: 分别移取配制好的正丁基苯溶液 10 mL 和碳酸丙烯酯溶液 2.5 mL 于 50 mL 容量瓶中, 加入 6 mL 三氯甲烷, 无水甲醇定容.

1.4 样品溶液制备

称取 0.3 g(精确至 0.1 mg) PPC 样品, 加入 6.0 mL 三氯甲烷溶解后用无水甲醇(20 mL)沉降, 滤去析出的聚碳酸丙烯酯, 滤渣用少量无水甲醇洗涤 3 次, 滤液转移到 50 mL 容量瓶中, 加入 0.804 g/L 的正丁基苯溶液 10 mL, 无水甲醇定容.

2 结果与讨论

2.1 校正因子计算

按 1.2 中 GC 分析条件对校正因子测定标准溶液测试 3 次, 用电子积分仪从气相色谱图上确定碳酸丙烯酯的峰面积和正丁基苯的峰面积, 分别按式(1)计算校正因子 f , 取平均值, 结果如表 1 所示.

校正因子计算公式:

$$f = \frac{m_{\text{标}} A_{\text{内}}}{m_{\text{内}} A_{\text{标}}} \quad (1)$$

式中: $m_{\text{标}}$ 为碳酸丙烯酯的质量(mg); $m_{\text{内}}$ 为正丁基苯的质量(mg); $A_{\text{标}}$ 为碳酸丙烯酯的峰面积; $A_{\text{内}}$ 为正丁基苯的峰面积.

表 1 校正因子 f 值的测定结果

Table 1 Detection results of correction factor f

	正丁基苯峰 面积	碳酸丙烯酯峰 面积	校正因子 f	f 平均值	相对标准偏差 /(%)
1	3 379.8	193.8	4.529 1		
2	3 770.5	205.1	4.774 3	4.846 7	7.41
3	3 770.7	187.0	5.236 7		

对标准溶液进行的三次平行检测结果的相对标准偏差为 7.41%, 说明在所选用的实验条件下, 同一试样的重现性较好, 符合分析要求.

2.2 加标回收率计算

按 1.2 中 GC 分析条件, 对回收率实验标准溶液测定三次, 将 $f = 4.846 7$ 代入式(1)中, 计算碳酸丙烯酯的质量, 按式(2)计算回收率, 结果如表 2 所示.

回收率计算公式:

$$\text{回收率} = \frac{\text{加入标准物质的试样测定值} - \text{试样测定值}}{\text{加入标准物质的值}} \times 100\% \quad (2)$$

表 2 加标回收率试验结果

Table 2 Results of recovery ratio of interior standard sample

	理论值 /(mg)	实测值 /(mg)	回收率 /(%)	回收率平均值 /(%)	相对标准偏差 /(%)
1	5.22	5.42	103.8		
2	5.22	5.27	100.1	102.3	1.45
3	5.22	5.38	103		

三次回收率测定平均值为102.3%，其中第二次测定回收率达到100.1%，说明该方法准确性较高，完全符合测试要求。

2.3 工业 PPC 中 PC 含量的测定

按 1.2 中 GC 分析条件对样品溶液进行分析，每个样品分析三次，按式(3)计算样品中碳酸丙烯酯含量，结果见表 3。

样品中碳酸丙烯酯含量计算公式：

$$c = m_{\text{内}} f \frac{A_{\text{内}}}{A_{\text{样}} m} \quad (3)$$

式中： c 为碳酸丙烯酯的含量(mg/g)； f 为校正因子； $m_{\text{内}}$ 为正丁基苯的质量(mg)； $A_{\text{样}}$ 为碳酸丙烯酯的峰面积； $A_{\text{内}}$ 为正丁基苯的峰面积； m 为所称样品的质量(g)。

对样品溶液进行的三次平行检测，样品中碳酸丙烯酯含量平均值为 7.954 9 mg/g，结果的相对标准偏差为 3.65%。

表 3 碳酸丙烯酯含量测定结果

Table 3 Detection results of PC content

	正丁基苯峰 面积	碳酸丙烯酯峰 面积	所取样品质量 /(g)	碳酸丙烯酯含量 /(mg/g)	平均值 /(mg/g)	相对标准偏差 /(%)
1	3 816.7	231.5	0.310 2	7.619 4		
2	3 802.6	246.2	0.310 2	8.133 3	7.954 9	3.65
3	3 806.4	245.8	0.310 2	8.112 0		

3 结论

采用气相色谱内标法对工业 PPC 中 PC 含量进行了测定，相对标准偏差小于 7.5%、回收率达到 102.3%，符合工业分析的要求。该分析方法不仅可以用于 PPC 生产的过程分析和 PPC 树脂质量检测，还可用于 PPC 制品中 PC 含量的测定，具有较大的使用价值。

参考文献：

- [1] SAKAKURA T, CHOI J C, YASUDA H. Transformation of carbon dioxide [J]. Chem Rev, 2007, 107: 2365-2387.
- [2] ION A, PARVULESCU V, JACOBS P, et al. Sc and Zn-catalyzed synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides [J]. Appl Catal A: Gen, 2009, 363(1/2): 40-44.
- [3] SUJITH S, JAE K M, SEONG J E, et al. A highly active and recyclable catalytic system for CO₂/propylene oxide copolymerization[J]. Angew Chem Int Ed, 2008, 47: 7306-7309.
- [4] BRULE E, GUO J, COATES G W, et al. Metal-catalyzed synthesis of alternating copolymers[J]. Macromol Rapid Commun, 2010, 31: 169-175.
- [5] KEMBER M R, BUCHARD A, WILLIAMS C K. Catalysts for CO₂/epoxide copolymerization[J]. Chem Commun, 2011, 47: 141-163.
- [6] 王文广. 生物塑料和降解塑料的研究进展[J]. 塑料科技, 2011, 39(5): 95-98.
- [7] 王秋艳, 翁云宣, 许国志. 聚甲基乙撑碳酸酯的研究进展[J]. 中国塑料, 2011, 25(1): 8-13.
- [8] JASINSKI R J, KIRKLAND S. Analysis and distillation of propylene carbonate[J]. Anal Chem, 1967, 39(13): 1663-1665.
- [9] 林衍华, 骆有寿. 合成碳酸丙烯酯产物的气相色谱分析[J]. 精细化工, 1996, 13(4): 37-40.
- [10] 陈磊, 方华, 倪燕慧, 等. 气相色谱-质谱法测定聚碳酸酯的醇解产物[J]. 华东理工大学学报, 2003, 29(6): 639-641.