



УДК 543.06:543.4:543.6

Использование ТСХ в идентификации компонентов клеев и автомобильных покрытий

Редькин Н.А., Лобачев А.Л., Лобачева И.В., Ревинская Е.В.

ФГБОУ ВПО «Самарский государственный университет», Самара

Поступила в редакцию 07.04.2015 г.

Предложены схемы идентификации компонентов клеев (Эпоксидный клей «Шпатлевка», «Момент», жидкие гвозди, герметики) и автомобильного покрытия, придающего жесткость и прочность кузову, с использованием ТСХ и последующим детектированием разделенных компонентов методом ИК-Фурье спектromетрии. Выбраны оптимальные условия разделения изученных материалов в тонком слое на пластинах Sorbfil.

Ключевые слова: ТСХ, ИК-Фурье спектromетрия, эпоксидные клеи, покрытие автомобиля.

Use of a thin layer chromatography (TLC) in identification of components of glues and car coverings

Redkin N.A., Lobachev A.L., Lobacheva I.V., Revinskaya E.V.

Samara State University, Samara

Definition of composition of material of a technogenic origin is one of the most complex problems of modern analytical chemistry. Undoubtedly, use for identification of one universal analytical method would be the best version of the solution of a task. However, today such method isn't developed therefore combinations of absolutely different analytical methods allowing to receive a wide set of identification characteristics are applied.

Are offered and tested by us on real objects of the scheme of identification of components of glues (Epoxy glue «Filling», «Moment», liquid nails, sealants) and the car covering giving rigidity and durability to a body with use of TLC and the subsequent detecting of the divided components by method of IK-Fourier's spectrometry. Optimum conditions of division of the studied materials in a thin layer on Sorbfil plates are chosen.

Keywords: TLC, IK-Fourier spectrometry, epoxy glues, car covering

Введение

Хроматографический метод является практически безальтернативным при идентификации органических компонентов материалов самого разного происхождения: полимеров [1, 2] и изделий из них [3], синтетических красителей [4], загрязнителей окружающей среды [5] и других. При этом используются различные варианты хроматографии. Однако существует ряд материалов, прямой ввод которых в хроматограф затруднен в связи с их плохой растворимостью не только в индивидуальных растворителях, но и в их смесях. К ним относятся такие используемые в автомобильной промышленности материалы, как автомобильные покрытия, придающие жесткость и прочность кузову, клеи, герметики и т.п. Чаще

всего получающаяся в ходе растворения подобных материалов смесь имеет такой сложный состав, что прямого хроматографического разделения и последующей идентификации индивидуальных компонентов достичь не удастся даже при использовании комбинаций GC-MS и LC-MS. Удобным, экспрессным и эффективным вариантом группового разделения в таких случаях может стать ТСХ.

Цель работы - изучение возможностей ТСХ и выбор оптимальных условий хроматографирования для выделения из клеев (4 двухслойных эпоксидных клея, 2 клея универсальных, 2 клея «жидкие гвозди»), герметиков (4 образца) и автомобильного покрытия, придающего жесткость и прочность кузову, фракций или индивидуальных компонентов с их последующим ИК-Фурье детектированием для дальнейшей идентификации исходного материала.

Эксперимент

Разделение проводилось на пластинах Sorbfil ПТСХ-П-А-УФ. Регистрация зон на пластинах с целью определения хроматографической подвижности проводилась с помощью УФ-лампы ($\lambda=254$ и 356 нм). Подвижными фазами являлись органические растворители различной полярности и их смеси. ИК спектры выделенных после ТСХ разделения компонентов записывались на приборе Spectrum 100 (Perkin Elmer), в том числе с использованием приставки диффузионного отражения, в интервале частот $450-4000$ см^{-1} . Таблетки с KBr готовили на пресс-форме. При использовании приставки диффузионного отражения вещество перетирало с KBr (хч) и полученной смесью заполняли кюветы. В качестве сравнения использовался спектр чистого KBr.

Обсуждение результатов

В таблице 1 приведены основные сведения об исследованных образцах клея.

Таблица 1. Изученные образцы клеев

№	Название	Состав	Внешний вид
1	2	3	4
1	Эпоксидный клей «шпатлевка»	Эпоксидные смолы, аминовые смолы, минеральный и стальной наполнители	Двухслойное пластелиноподобное вещество коричневого и белого цвета
2	«Момент эпоксидин DUO»	Эпоксидная смола, отвердитель на основе полиаминоамида, наполнитель, модифицирующие добавки	Два пастообразных стержня серого и белого цвета
3	«Момент супер эпоксид»	Эпоксидная смола, отвердитель на основе полимеркаптана, модифицирующие добавки	Два образца с прозрачной вязкой жидкости
4	«Момент эпоксидин мини»	Эпоксидная смола, отвердитель аминного типа, наполнитель, модифицирующие добавки	Двухслойное пастообразное вещество белого и синего цвета

1	2	3	4
5	«Момент особо прочный»	Полихлорпреновые каучуки, смолы, ацетон, этилацетат, алифатические и нафтеновые углеводороды, добавки	Желтое резиноподобное вязкое вещество
6	«Момент кристалл»	Полиуретан, стабилизирующие добавки, этилацетат, ацетон	Вязкая прозрачная жидкость
7	«Жидкие гвозди макрофлекс»	Синтетический каучук, смолы, наполнитель, смесь алифатических углеводородов, метилацетат, ацетон.	Вязкая коричневая паста
8	«Жидкие гвозди циклон»	-	Вязкая коричневая паста
9	«Особо прочный герметик АХТОН»	-	Вязкий мутный гель
10	«Силикон U»	-	Вязкий мутный гель
11	«Момент герметик для окон и стекол»	Смесь силиконовых полимеров, ацетоксилан, диоксид кремния, диоксид титана, алифатические углеводороды, противогрибковая добавка	Вязкий белый гель
12	«Момент герметик универсальный»	Смесь силиконовых полимеров, ацетоксилан, диоксид кремния, алифатические углеводороды, противогрибковая добавка	Вязкий мутный гель

Поскольку в состав всех изученных образцов входят смолы и полимеры, на предварительном этапе подбирались смеси органических растворителей для получения растворов. Наилучшие результаты продемонстрировала смесь состава ацетон - этилацетат - хлороформ (1:1:1). В том случае, когда полного растворения достичь не удавалось, анализировались отдельно раствор и осадок. В качестве ПФ были выбраны гексан, ацетон, этанол, этилацетат, ацетонитрил, хлороформ, этанол-вода (1:1). В табл. 2 приведены значения R_f для зон, полученных в ходе хроматографирования.

Как видно из таблицы 2, наибольшее число зон на пластине удалось получить при использовании в качестве ПФ хлороформа. Детектирование содержащихся в выделенных зонах компонентов путем регистрации ИК-Фурье спектров потребовало проведения дополнительных операций. Полученные зоны обозначали, срезали с пластины, переносили в центрифужные пробирки, добавляли ацетон (1 мл), перемешивали и центрифугировали в течение 3-5 мин. Частицы сорбента, мешающие регистрации ИК-Фурье спектров, оседали на дно, а раствор над ними сливали в чистую пробирку. Экстракцию повторяли три раза, экстракты объединяли, а затем выпаривали досуха под вакуумом. Полученный сухой остаток перетирали с KBr и записывали спектр. Для идентификации выделенных компонентов клеев использовали библиотеку ИК-Фурье спектров.

В таблице 3 приведены результаты идентификации разделенных методом ТСХ компонентов клеев. Как видно из табл. 3, использование комбинации ТСХ - ИК-Фурье спектрометрия для идентификации входящих в состав клеев компонентов, позволяет получить вполне удовлетворительные результаты. В ряде случаев

концентрация компонента в зоне была очень мала, что, возможно, приводило к уменьшению коэффициентов сходимости спектров.

Таблица 2. Хроматографическая подвижность (R_f) зон для клеев

Название образцов (№ по табл. 1)	Элюент (элюирующая сила)					
	Этанол (0.68)	Гексан (0.01)	Этил-ацетат (0.38)	Ацетонитрил (0.50)	Хлороформ (0.26)	Этанол-вода 1:1 (>1)
Эпоксидный клей «шпатлевка» (1), коричневый слой	0.93±0.09	0.00	0.32±0.04 0.96±0.05	0.93±0.06	0.18±0.01 0.24±0.02 0.45±0.03 0.69±0.05	0.94±0.05
Эпоксидный клей «шпатлевка» (1), белый слой	0.93±0.09	0.00	0.95±0.05	0.99±0.08	0.15±0.01 0.37±0.02	0.91±0.04
«Момент эпоксидин DUO» (2), синий слой	0.93±0.09	0.00	1.00±0.05	0.96±0.06	0.17±0.02 0.25±0.02 0.63±0.03	0.90±0.05
«Момент эпоксидин DUO» (2), белый слой	0.92±0.09	0.00	0.92±0.07 0.97±0.07	0.97±0.06	0.13±0.02 0.23±0.02	0.72±0.03 0.91±0.05
«Момент супер эпоксид» (3), компонент 1	0.89±0.07	0.00	0.92±0.06 1.00±0.05	0.96±0.07	0.13±0.01 0.27±0.01	0.73±0.06 0.87±0.05
«Момент супер эпоксид» (3), компонент 1	0.90±0.08	0.00	0.29±0.05	0.97±0.06	0.13±0.01 0.24±0.02	0.89±0.06
«Момент эпоксидин мини» (4), синий слой	0.89±0.09	0.93±0.05	0.95±0.04	0.96±0.06	0.20±0.02 0.37±0.02	0.91±0.05
«Момент эпоксидин мини» (4), белый слой	0.92±0.07	0.93±0.05	0.20±0.02 0.84±0.08 1.00±0.09	0.91±0.06	0.22±0.01 0.33±0.02	0.93±0.05

Предложенный для клеев вариант ТСХ - разделения с последующим ИК-Фурье спектрометрическим детектированием был использован для решения более сложной задачи - идентификации компонентов материала неизвестного производителя автомобильного покрытия.

Образец автомобильного покрытия состоял из 3 слоев: верхний слой представляет собой стеклоткань, средний - связующий материал черного цвета, нижний - бумагу. Черное связующее (далее «материал»), анализируемое нами,

представляет собой вязкое вещество, без выраженного запаха. Наилучшая растворимость наблюдалась в органических соединениях со средней полярностью (ацетон, хлороформ, бензол, толуол). Полного растворения материала в органических растворителях достичь не удалось.

Таблица 3. Идентифицированные компоненты клеев

Образец	Идентификация с использованием		Не определено компонентов
	ИК (коэфф. сход. %)	ИК-ТСХ (коэфф. сход. %)	
Эпоксидный клей «шпатлевка» (1), коричневый слой	-	Поливинилацетат (84.0)	3
Эпоксидный клей «шпатлевка» (1), белый слой	-	Эпоксидная смола (83.0)	1
«Момент эпоксилин DUO» (2), синий слой	-	Диоктил фталат (94.0), алкидная резина (78.3)	1
«Момент эпоксилин DUO» (2), белый слой	-	Эпоксидная смола (85.0)	1
«Момент супер эпокси» (3), компонент 1	-	Эпоксидная смола (71.8)	1
«Момент супер эпокси» (3), компонент 2	-	Полипропиленгликоль (93.1)	1
«Момент эпоксилин мини» (4), синий слой	4-(N,N-диэтилмино)-фенил сульфат (65.9), Эпоксидная смола (75.2)	Эпоксидная смола (91.6)	0
«Момент эпоксилин мини» (4), белый слой	Полипропиленгликоль (89.5), SO ₄ ²⁻ (100)	-	1
«Момент особопрочный» (5)	2-гидрокси-гександиол (86.0)	-	1
«Момент кристалл» (6)	Уретановые эластомеры (94.5)	-	0
«Жидкие гвозди макрофлекс» (7)	Бутадиен-стирольный каучук (88.8)	-	1
«Жидкие гвозди циклон» (8)	Винилиден хлорид (60.0)	-	1

По ИК спектрам нерастворимого остатка, полученного после многократной экстракции органических компонентов из материала, было установлено, что основной является частота 1012 см⁻¹, соответствующая колебаниям связи Si–O [6].

Можно предположить, что этот остаток состоит из смеси силикатов металлов (скорее всего природного происхождения и имеющих состав, аналогичный составу талька, асбеста или других, подобных им, материалов), играющих роль наполнителей, и черного порошка - сажи, используемого как красящий пигмент. В дальнейшем анализ неорганических компонентов, входящих в состав материала нами не проводился.

Для извлечения органической части получались экстракты материала в ацетоне, ацетонитриле, бензоле, спирте, этилацетате. При ТСХ - разделении в качестве подвижной фазы использовали ацетон. Полученные результаты представлены в табл.4.

Таблица 4. Хроматографическая подвижность (R_f) зон разделенных компонентов экстрактов материала

Экстрагент	Подвижная фаза				
	Ацетон	Этиловый спирт	Бензол	Этилацетат	Ацетонитрил
Ацетон	0.86±0.02 0.21±0.01 0.00	0.86±0.02	0.14±0.01	0.86±0.02	0.87±0.02
Ацетонитрил	0.88±0.03	0.74±0.02	0.20±0.01 0.02	0.84±0.02	0.87±0.03
Бензол	0.11±0.01	0.00	0.12±0.01	0.80±0.03	0.85±0.02
Толуол	0.00	0.00	0.09±0.02	0.84±0.02	0.89±0.02
<i>n</i> -Гексан	0.00	0.00	0.11±0.02	0.00	0.93±0.03
Этиловый спирт	0.23±0.02	0.79±0.03	0.00	0.84±0.02	0.83±0.03
Хлороформ	0.00	0.77±0.02	0.14±0.02	0.83±0.01	0.00

При хроматографировании ацетонового экстракта материала с подвижной фазой ацетон, в качестве стандартов для идентификации использовали компоненты, которые могут содержаться в подобных композициях: И-40 (масло индустриальное, $R_f=0.85±0.02$), ЭДОС (пластификатор $R_f=0.00$), Duhard-1005 (отвердитель, $R_f=0.00$), П-15 (каучук $R_f=0.00$), ЭД-20 (эпоксидная смола, $R_f=0.21±0.01$), соль АГ ($R_f=0.00$).

Из приведенных в таблице значений видно, что в экстракте совпадают значения R_f для компонентов ЭД-20 и И-40. Для подтверждения данного предположения нами были получены ИК спектры зон разделенных компонентов. Идентификацию компонентов проводили, используя библиотечный поиск. Эти два соединения были однозначно идентифицированы как эпоксидная смола ЭД-20 и поливинилиденфторид (ПВДФ).

К сожалению, спектр третьего компонента, обнаруженного в материале, отсутствует в библиотеке, однако он близок к спектру имеющегося стандарта «Duhard». На основании совпадения линий спектра при $2150-2200\text{ см}^{-1}$ этого компонента и отвердителя эпоксидной смолы, можно сделать предположение, что неидентифицированный компонент может принадлежать к тому же классу органических соединений, что и «Duhard», но имеет более сложное строение.

Заключение

Разработана методика использования ТСХ с ИК-Фурье детектированием разделенных компонентов для идентификации материалов, имеющих в составе как

высокомолекулярные соединения, так и низкомолекулярные наполнители. Установлено, что использование лишь ИК-Фурье спектromетрии для идентификации таких материалов невозможно в связи с отсутствием библиотек спектров исследуемых материалов и близости составов различных марок клеев. Для 12 образцов клеев показано, что полученные результаты совпадают с имеющейся информацией о составе образца. Для материала неизвестного производителя (покрытие для автомобильного кузова) доказано присутствие в нем эпоксидной смолы, отвердителя, поливинилиденфторида и неорганических добавок. Полученные результаты могут в дальнейшем использоваться как основа для разработки системы многоуровневой идентификации полимерных материалов и композитов на их основе.

Список литературы

1. Эльтеков А.Ю., Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 1. Вып. 6. С. 977-987.
2. Просанов И.Ю., Булина Н.В., Герасимов К.Б. // Физика твердого тела, 2013. Т. 55. Вып. 10. С. 2016-2019.
3. Цикин А.М., Монахова Ю.Б., Курчаткин С.П., Муштакова С.П. // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 3. С. 339-343.
4. Хальзова С.А., Зяблов А.Н., Селеменев В.Ф. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 3. С. 544-547.
5. Крылов А.И., Хлебникова Н.С., Вольнец Н.Ф., Костюк И.О. и др. // Ж. Экол. химии. 1992. № 1. С.124-134.
6. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. Основы, техника, аналитическое применение. М.: Мир. 1982. С. 200-209.

References

1. Jel'tekov A.Ju., Jel'tekova N.A., Jel'tekov Ju.A., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 1, No 6, pp. 977-987.
2. Prosanov I.Ju., Bulina N.V., Gerasimov K.B., *Fizika tverdogo tela*, 2013, Vol. 55, No 10, pp. 2016-2019.
3. Cikin A.M., Monahova Ju.B., Kurchatkin S.P., Mushtakova S.P., *Analitika i kontrol'*, 2013, Vol. 17, No 3, pp. 339-343.
4. Hal'zova S.A., Zjablov A.N., Selemenov V.F., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No. 3, pp. 544-547.
5. Krylov A.I., Hlebnikova N.S., Voly nec N.F., Kostjuk I.O., *Zhurnal jekologicheskoy himii*, 1992, No 1, pp. 124-134.
6. Smit A., *Prikladnaja IK-spektroskopija. Osnovy, tehnik a, analiticheskoe primeneni*, M.: Mir, 1982, pp. 200-209.

Редькин Николай Анатольевич – к.х.н., ст. преподаватель каф. аналитической и экспертной химии ФГБОУ ВПО СамГУ, Самара

Лобачев Анатолий Леонидович – д.х.н., профессор, почетный работник высшей школы РФ, зав. каф. аналитической и экспертной химии ФГБОУ ВПО СамГУ, Самара

Лобачева Ирина Викторовна – к.х.н., доц. каф. аналитической и экспертной химии ФГБОУ ВПО СамГУ, Самара

Ревинская Елена Викторовна – к.х.н., доц. каф. аналитической и экспертной химии ФГБОУ ВПО СамГУ, Самара

Redkin Nikolay A. – candidate of chemistry, senior teacher of the department of analytical and expert chemistry of Samara State University, Samara

Lobachev Anatoly L. - head of the department of analytical and expert chemistry of Samara State University, doctor of chemistry, professor, honorary employee of the higher school RF., Samara, E-mail: lobachev@samsu.ru

Lobacheva Irina V. – candidate of chemistry, associate professor of the department of analytical and expert chemistry of Samara State University, Samara

Revinskaya Elena V. – candidate of chemistry, associate professor of the department of analytical and expert chemistry of Samara State University, Samara