



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

195896

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 11 11 76
(21) (PV 7264-76)

(40) Zveřejněno 29 06 79

(45) Vydáno 15 06 82

(51) Int. Cl.³
G 01 N 33/00

(75)

Autor vynálezu

MACHÁČEK ZDENĚK doc. dr. ing. CSc., BRNO
a NĚMEČEK JAROSLAV ing., ROUSÍNOV u Vyškova

(54) Způsob stanovení aminosilanových spojovacích prostředků na povrchu anorganických plniv

1

Vynález se týká analytické kontroly při výrobě plastů a elastomerů plněných anorganickými plnivy.

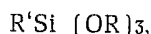
Je všeobecně známo, že přísadou plniv k polymerům nebo kopolymerům se získávají kvalitativně odlišné materiály, tzv. kompozity, jejichž mechanické, fyzikální i chemické vlastnosti jsou v některých směrech výrazně lepší, než u materiálů neplněných. Typickým příkladem je zvýšení modulu pružnosti u polyetylenu, dosažené přidáním anorganického plniva nebo zvýšení houževnatosti a odolnosti vůči obrušivosti u kaučuků plněných sazemí, zvýšení mechanické pevnosti i u polyesterů plněných skelnými vlákny apod.

Modifikace polymerů přísadou anorganických plniv má však mnohdy za následek současné zhoršení jiných vlastností, například zvýšení křehkosti, snížení odolnosti vůči působení vody apod., což omezuje oblast použitelnosti daného materiálu. K potlačení těchto nežádoucích efektů se proto používá anorganická plniva různě upravují, nejlépe takovým činidlem, které by pokud možno zvyšovalo hydrofobnost plniva, zajišťovalo co nejdokonalejší spojení mezi plnivem a polymerní maticí a umožňovalo tak rozptylovat, popřípadě eliminovat energetické roz-

2

díly, vznikající na rozhraní plnivo-matrice při mechanickém namáhání kompozitu.

Splnění těchto požadavků lze dosáhnout použitím tzv. silanových spojovacích prostředků, tj. sloučenin obecného vzorce



kde

R' je skupina, obsahující reaktivní organický substituent a

OR je alkoxykupina.

Zvláštní význam mají ty deriváty, jejichž reaktivní organickou skupinu tvoří koncová amino-skupina $-NH_2$.

Přítomnost aminoskupiny je totiž žádoucí při úpravě takových anorganických plniv, jejichž povrch obsahuje různě reaktivní, nejčastěji kyselé centra. Typickými představiteli takových plniv jsou kysličníky křemíku, skla, jíly apod.

Plniva, jejichž chemická reaktivita je primárně daná povahou jejich povrchu, působí potom v kompozitu jak chemicky, tj. interakcí s polymerní maticí, popřípadě s modifikačními přísadami za vzniku žádoucích (roubování) nebo nežádoucích (degradace) chemických vazeb, tak fyzikálně tím, že silovým polem svého povrchu ovlivňují tvorbu a povahu nadmolekulární struktury po-

lymerní matrice, hlavně v nejbližším okolí plniva. Vedle těchto faktorů se na účinku plniva v kompozitu podílí i další, a pro tento druh plniv velice charakteristický činitel — střední velikost částic a polydisperzita, které rovněž ovlivňují zpracovatelnost a užitné vlastnosti kompozitu.

S ohledem na vlastnosti plniv a požadavky na přípravu a zpracovatelnost kompozitů, ukázala se aplikace silanových a zvláště aminosilanových spojovacích prostředků jako jedna z nejspokladnějších cest, umožňující dosažení vyhovujících užitných vlastností. Při použití aminosilanových spojovacích prostředků k povrchové úpravě plniv se však objevuje řada problémů. Jedním z nich je stanovení jejich obsahu na povrchu plniva, což v případě práškovitých plniv na bázi alumosilikátů představuje složitý problém.

Spojovací prostředek po nanesení na plnivo vytváří na jeho povrchu jednoduchou nebo násobnou vrstvu sorbovaných, chemisorbovaných nebo zpolymerovaných molekul, umožňující vytvoření vazby s polymerní matricí.

Struktura a chemické vlastnosti nánosu spojovacího prostředku jsou tedy prvořadě závislé na charakteru povrchu plniva, na chemickém složení spojovacího prostředku a na vzájemných reakcích povrch-spojovací činidlo, které jsou ovlivňovány podmínkami a způsobem provádění nánosu.

Jednou z možností analýzy je využití charakteristické reakce některé z funkčních skupin činidla. To je podstatou DOS číslo 2 343 899, kdy reakcí aminoskupiny aminosilanu s 1-chlor-2,4-dinitrobenzenem při teplotách nad 80 °C vzniká žlutě zbarvený a na povrchu plniva pevně fixovaný komplex, umožňující posouzením intenzity žlutého zbarvení relativní stanovení aminosilanového nánosu. Nevýhodou tohoto postupu je omezení jeho použitelnosti pouze na kompaktní, nejlépe skleněná plniva (kuličky) a jeho úplná nespolehlivost v případě práškovitých plniv, jakými jsou například alumosilikáty apod., kdy velikost povrchu a jeho charakter (kyselost, sorpční vlastnosti apod.), dále disperzita částic, způsobují nereprodukovatelnost výsledků. Veškeré shora uvedené nevýhody a nedostatky jsou odstraněny postupem podle tohoto vynálezu.

Předmětem vynálezu je způsob stanovení aminosilanových spojovacích prostředků na povrchu anorganických plniv, například silikátů a alumosilikátů, kolorimetricky reakcí s roztokem 2,2-dihydroxy 1,3-indandionu, při kterém barevný kolmex 2,2-dihydroxy 1,2-indandionu s aminosilanem se před kolorimetrickým stanovením etrahuje z anorganického plniva při teplotě 50 až 100 °C po dobu 20 až 25 minut ethanolem obsahujícím 10 až 20 % objemových vody s upravenou koncentrací vodíkových iontů v rozmezí hodnot pH 4,5 až 9,5 a stabilizovaným 0,01 až 0,1 % hmotnostních fenolického anti-oxidantu.

Hlavní předností postupu podle vynálezu je kvantitativní extrahovatelnost barevného komplexu, vzniklého interakcí aminoskupiny aminosilanu s ninhydrinem [2,2-dihydroxy-1,3-indandionem], čímž se tento postup stává zcela univerzálním, nezávislým na povaze plniva (kompaktní hmota, prášek) a použitelným zvláště pro práškovitá, polydisperzní plniva na bázi alumosilikátů, jmenovitě kaolínů.

Využití barevné reakce — NH₂ skupiny s ninhydrinem je známé z biochemických analýz aminokyselin. I když není chemismus a mechanismus této reakce dosud zcela jednoznačně objasněn, lze v soustavě aminosilan-plnivo definovat a realizovat takové podmínky, kdy dále popsaná, aparaturně nenáročná a rychlá metoda dává dobře reprodukovatelné výsledky, umožňující při znalosti způsobu a podmínek provádění nánosu na plnivo, identifikovat množství aminosilanu, použitého k přípravě zkoumaného vzorku. Detekce a stanovení nánosu spojovacího prostředku aminosilanového typu na povrchu plniva, založená na vzniku extrahovatelného barevného komplexu ninhydrinu s aminoskupinou spojovacího prostředku a kolorimetrickém nebo spektrometrickém určení jeho koncentrace změřením extinkce při vlnové délce 570 nm nebo 410 nm a porovnáním s kalibračním grafem standardů, při kterém je vyvolán barevný komplex aminosilanu s ninhydrinem z povrchu plniva kvantitativně extrahovatelný, jsou nezávislé na povaze a povrchu plniva, pokud jsou částice plniva z barevné suspenze odstraněny do té míry, že neruší spektrofotometrické stanovení extinkce. Typickými představiteli plniv, použitelných pro tento způsob identifikace aminosilanového nánosu jsou silikáty a alumosilikáty, jako kysličník křemičitý, sklo, alumina, jíly, jmenovitě kaolínického typu, dále plniva na bázi kovového hliníku, mědi, oceli, niklu, olova, slídy, mastek, anorganické kysličníky, například kysličník železitý, titaničitý, chromitý, azbest, křída, sírany vápenatý a barnatý.

Vyvolání barevného komplexu — NH₂ skupiny aminosilanu s ninhydrinem probíhá v polárních rozpouštědlech jako jsou alifatické alkoholy C_nH_{2n+1}OH, o počtu atomů uhlíku C₁ až C₄, dále v ketonech, R₁COR₂, kde R₁ a R₂ jsou alkyly téhož nebo různého typu, rovněž tak lze použít směsí alkohol-alkohol, alkohol-keton, keton-keton s obsahem vody, zvláště u alkoholů do 25 objemových %, neboť vyšší obsah vody vyvolání barevného komplexu retarduje. Retardační účinek vody lze omezit nebo zcela eliminovat použitím ústojů jako reakčního média v rozmezí hodnot pH 5 až 10. Při použití nepolárních alifatických nebo aromatických rozpouštědel (hexan, heptan, benzen, toluen, xylen apod.) barevný komplex sice rovněž vzniká, ale je fixován na povrchu plniva a není samotným bezvodým rozpouštědlem kvantitativně extrahovatelný. Jistého zlepšení lze

dosáhnout použitím směsi polárních a nepolárních rozpouštědel, ale výsledky nejsou dobře reprodukovatelné.

Vyvolání barevného komplexu je funkcí reakční teploty. Výrazné, typicky modrofialové zbarvení se začíná objevovat již při teplotách nad 50 °C s optimální oblastí v rozmezí 65 až 85 °C s tím, že izotermičnost reakce a pohyb suspenze jsou nejlépe zajištěny prováděním vyvolávacího procesu při varu rozpouštědla, pod zpětným chladičem a za míchání, například magnetickou míchačkou, nejlépe s míchadlem, opatřeným skleněnou nebo teflonovou izolací.

Kinetická křivka intenzity barevného komplexu vykazuje maximum, jehož poloha je vedle teploty závislá rovněž na druhu a čistotě použitého rozpouštědla. Výskyt maxima počítáno od doby vnesení ninhydrinového činidla, leží podle podmínek v časovém intervalu 5 až 60 minut, v optimálních případech v rozmezí 20 až 25 minut.

Stechiometrie reakce ninhydrinu s —NH_2 skupinou vyžaduje dvoumolekulární přebytek ninhydrinu na jednu aminoskupinu. Pro přípravu barevných komplexů standardů, upravovaných v rozmezí požadovaných koncentrací aminosilanu (například 0,2 až 2 % hmotnostních na plnivo), lze v celém rozsahu sledovaných koncentrací aminosilanového nánosu použít množství ninhydrinu, odpovídající zvolené maximální koncentraci aminosilanu, tzn. přebytek ninhydrinu reakci neruší.

Největším problémem stanovení aminosilanové impregnace ninhydrinem přímo na anorganických plnivech je stabilita barevného komplexu. V důsledku katalytického působení plniv, zvláště práškovitých plniv, jako je kaolín, která mají velký specifický povrch a navíc obsahují centra, která mohou katalyzovat rozkladné reakce barevného komplexu ninhydrinu s aminosilanem vlivem vzdušného kyslíku a kyslíku adsorbovaného na povrchu plniv a různých nečistot a jiných nekontrolovatelných vlivů, dochází ve většině uvedených rozpouštědel k postupnému odbarvování vznikajícího barevného komplexu, takže reakce by nebyla vhodná k eventuálnímu stanovení.

Bylo zjištěno, že oxidační odbarvování barevného komplexu lze nejlépe zabránit stabilizací extrakčního rozpouštědla přídavkem 0,01 až 0,5 % hmotnostních antioxidantů, které neruší reakci ninhydrinu s aminovými skupinami. Vyhovujícími antioxidanty jsou oxidanty fenolického typu, například hydrochinon.

Měření extinkce barevného komplexu lze provádět známými způsoby kolorimetrem nebo spektrofotometrem. Celé spektrum vykazuje dvě maxima, jedno při 570 nm, druhé při 140 nm. Maximum při 570 nm je pro barevný komplex —NH_2 s ninhydrinem, tak zvaný Ruhmannův purpur, typické.

Postup podle vynálezu je aparaturně jednoduchý, použitelný pro široký okruh plniv,

zvláště práškovitých a širokou distribucí a při znalosti kalibrační křivky standardů, zahrnujících koncentrační oblast analyzovaných vzorků a za předpokladu, že standardy jsou připraveny stejným způsobem impregnace jako analyzované vzorky, dává spolehlivé výsledky s reprodukovatelností lepší než $\pm 5\%$.

Postup podle vynálezu je použitelný pro široký sortiment spojovacích prostředků na bázi aminosilanů, u nichž se aminoskupina —NH_2 nechází v ω -poloze na alkylovém substituentu křemíkového atomu. Typickými představiteli těchto látek jsou gama-aminoalkyltrialkoxysilany, například 3-aminopropyltriethoxysilan, 2-aminoethyl-3-aminopropyltriethoxysilan apod.

Kvalitativní důkaz přítomnosti aminosilanové úpravy, například na kaolinu, nevyžaduje separaci barevného komplexu s povrchem plniva a provede se jednoduchým postupem tečkovací barevné reakce, za podmínek jako v příkladě 10.

Následující příklady osvětlují podstatu vynálezu, aniž by ji omezovaly nebo vymezovaly.

Na obr. 1 je příklad extinkce barevného komplexu 3-aminopropyltriethoxysilanu s ninhydrinem v závislosti na vlnové délce. Na ose x je vyznačena vlnová délka absorpčního spektra, na ose y extinkce. Extinkce vykazuje dvě maxima při 410 nm a 570 nm. Byla získána postupem popsaným v příkladě 1a, koncentrace aminosilanu 0,5 % objemových, celá 0,5 cm.

Na obr. 2 je vynesena kalibrační graf pro stanovení 3-aminopropyltrimethoxysilanu, v koncentraci 0 až 2 % hmotnostních, získaný postupem popsaným v příkladě 1b a měřený při vlnové délce 570 nm.

Na ose x jsou vynášeny koncentrace kaolinu

Na ose x jsou vynášeny koncentrace aminosilanu, na ose y extinkce. Body o platí pro aminosilan v roztoku, body I pro kaolinové standardy.

Příklad 1

Suspenze 10 g kaolinu v 20 ml směsi etanol-voda 9:1 obsahující požadované množství gama-aminopropyltriethoxysilanu označené A 1100, byla 2 hod. míchána magnetickou míchačkou při laboratorní teplotě a potom 2 hodiny sušena v laboratorní horkovzdušné sušárně při teplotě $110\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Takto impregnovaný a v třetí misce zhomogenizovaný kaolín byl používán jako standard, reprezentující použitou koncentraci aminosilanu. Bylo připraveno 8 standardů, v rozmezí koncentrací 0,3 až 2 % hmot. A 1100 na kaolín.

a) Barevný komplex čistého aminosilanu A 1100

Do 50 ml odměrky, opatřené zpětných chladičem se předloží 3 ml ethanolu, obsa-

hujícího požadované množství A 1100 a za míchání magnetickou míchačkou se roztok zahřeje k varu ($79 \pm 1^\circ\text{C}$), kdy se přidají 2 ml ninhydrinového činidla (0,5 g ninhydrinu v 50 ml etanolu). Po 20 minutovém varu se vzniklý barevný komplex (modrofialový) rychle se ochladí na laboratorní teplotu, přidá se 10 ml acetátového pufru pH 4,9 a doplní po značku etanolem, obsahujícím 0,05 procent hmotnostních hydrochinonu. Po promíchání se intenzita barevného komplexu stanoví spektrofotometricky ve viditelné oblasti při vlnové délce 570 nm, nebo 410 nm (viz obr. 1).

b) Barevný komplex kaolínových standardů

Do 50 ml odměrky se naváží $0,500 \pm 1 \cdot 10^{-3}$ g standardu, přidají se 3 ml etanolu a za míchání magnetickou míchačkou se suspenze zahřeje k varu, kdy se přidají 2 ml ninhydrinového činidla (0,5 g ninhydrinu/50 ml etanolu). Po 20 minutách varu se suspenze rychle ochladí na laboratorní teplotu, přidá se 20 ml hydrochinonem stabilizovaného etanolu, 10 ml acetátového pufru pH 4,9, promíchá a filtruje skleněným kelímkem S₄ za vakua vodní vývěvy. Kaolín na fritě se promyje 7 až 10 ml etanolu. Filtrát se kvantitativně převede do 50 ml odměrky, doplní etanolem po značku, promíchá a měří stejným způsobem jako v případě a.

Hodnoty extinkcí barevných komplexů, získané podle a) a b), vyjádřené graficky jako funkce koncentrace aminosilanu potom reprezentují kalibrační křivky (viz obr. 2), kdy křivka hodnot kaolínových standardů slouží k identifikaci hledané koncentrace aminosilanu u zkoumaného vzorku stejného typu kaolínu a upraveného postupem, jakým byly připraveny standardy.

Příklad 2

Kalcinovaný kaolín byl upravován aminosilanem A 1100, bez použití rozpouštědla, jednorázovým nanesením potřebného množství na kaolín v rychloběžné míchačce (mixéru) za laboratorní teploty při 7000 ot/min. Po 30 minutách míchání byl impregnovaný produkt sušen 1 hodinu při 135°C .

Kalibrační graf standardů byl získán stejně jako v příkladu 1.

Příklad 3

Kalcinovaný kaolín byl upravován aminosilanem A 1100 stejným postupem jako v příkladě 1, s tím rozdílem, že k impregnaci bylo použito roztoku o koncentraci 1 % hmot. A 1100 v destilované vodě. Po dvou hodinách míchání při laboratorní teplotě byla suspenze sušena 2 hodiny při 120°C . Kalibrační graf standardů byl proveden stejně jako v příkladu 1.

Příklad 4

Kalcinovaný kaolín byl impregnován 2 % hmot. aminosilanu A 1100 jako v příkladě 2. Vyvolání barevného komplexu bylo prováděno postupem podle 1b, s tím rozdílem, že místo etanolu jakožto reakčního média, byla použita destilovaná voda v množství 5 ml na navážku kaolínu 0,5 g; 1 ml ninhydrinu (1 g ninhydrinu/50 ml etanolu), teplota reakce je dána teplotou varu směsi, doba vyvolávání 20 až 45 minut, doplňováno pufrem a etanolem jako v příkladě 1b. Ani po 45 minutové expozici nedochází k srovnatelnému vzniku barevného komplexu, extinkce je řádově nižší, než tomu bylo v příkladech 1 až 3.

Příklad 5

Impregnovaný kaolín, připravený jako v příkladě 4, byl vyvolán tak, že reakční médium tvořilo 5 ml acetátového pufru o pH 4,9 na 0,5 kaolínu. Další postup byl stejný jako v příkladě 4. Po 20 minutovém zahřívání při teplotě varu směsi došlo ke vzniku barevného komplexu, ale o menší intenzitě než v příkladech 1 až 3. Naměřená extinkce byla asi o 50 % nižší než v příkladě 1.

Příklad 6

Skleněné kuličky o střední velikosti 1,25 milimetrů (frakce 1 až 1,5 mm) byly po vyvaření v destilované vodě a vysušení při 150°C impregnovány aminosilanovým nánosem A 1100, postupem podle příkladu 3. Vyvolání a stanovení barevného komplexu bylo provedeno stejným způsobem jako v příkladě 1b, pouze k odfiltrování bylo použito skleněného kelímku S₁.

Příklad 7

Skleněné kuličky o velikosti 270 až 335 mikronu, čištěné jako v příkladě 6 byly opatřeny nánosem aminosilanu A 1120, nánášeným z 1 % roztoku A 1120 v n-heptanu. Po 2 hodinách míchání byla suspenze zbavena rozpouštědla sušením ve vakuové sušárně (75°C , 133,3 Pa) po dobu 2 hodin. Vyvolání a stanovení barevného komplexu bylo provedeno postupem podle příkladu 1.

Příklad 8

Skleněná vlákna, délka 1 až 1,5 mm, síla 50 až 70 μm , zbavená povrchových nečistot jako v příkladě 6, byla impregnována nánosem aminosilanu A 1100, včetně vyvolání a stanovení barevného komplexu jako v příkladě 6.

Příklad 9

Měděná vlákna, délka 1 až 2 mm, síla 100 až 120 μm , byla po vyprání v n-heptanu, e-

thanolu a vodě vysušena při 150 °C a impregnována nánosem aminosilanu A 1100, jako v příkladě 1, včetně vyvolání a stanovení barevného komplexu.

Příklad 10

Upravený kaolín, například postupem podle příkladu 1, s použitou koncentrací aminosilanu A 1100 (nebo A 1120), například 1 hmotnostní % na kaolín, se rozetřením nanese v tenké vrstvě na filtrační papír. Stejným způsobem se vedle impregnovaného kaolínu nanese kaolín neupravený. Na oba

vzorky se nakápne několik kapek ninhydrinového činidla (0,5 g ninhydrinu/50 ml etanolu) a vzorky se zahřejí nad ploténkou elektrického vařiče, anebo v sušárně na teplotu 80 až 110 °C. Během 10 až 60 s se v místech nanesení činidla objeví na upraveném kaolínu sytě zbarvené, typicky modrofialové skvrny barevného komplexu, zatímco na neupraveném kaolínu se vyvolají jen neznatelně narůžovělé skvrny ninhydrinu. Tuto kvalitativní zkoušku přítomnosti aminosilanové úpravy lze provádět jakoukoliv technikou tečkovacích reakcí, s každým typem omega-aminosilanu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

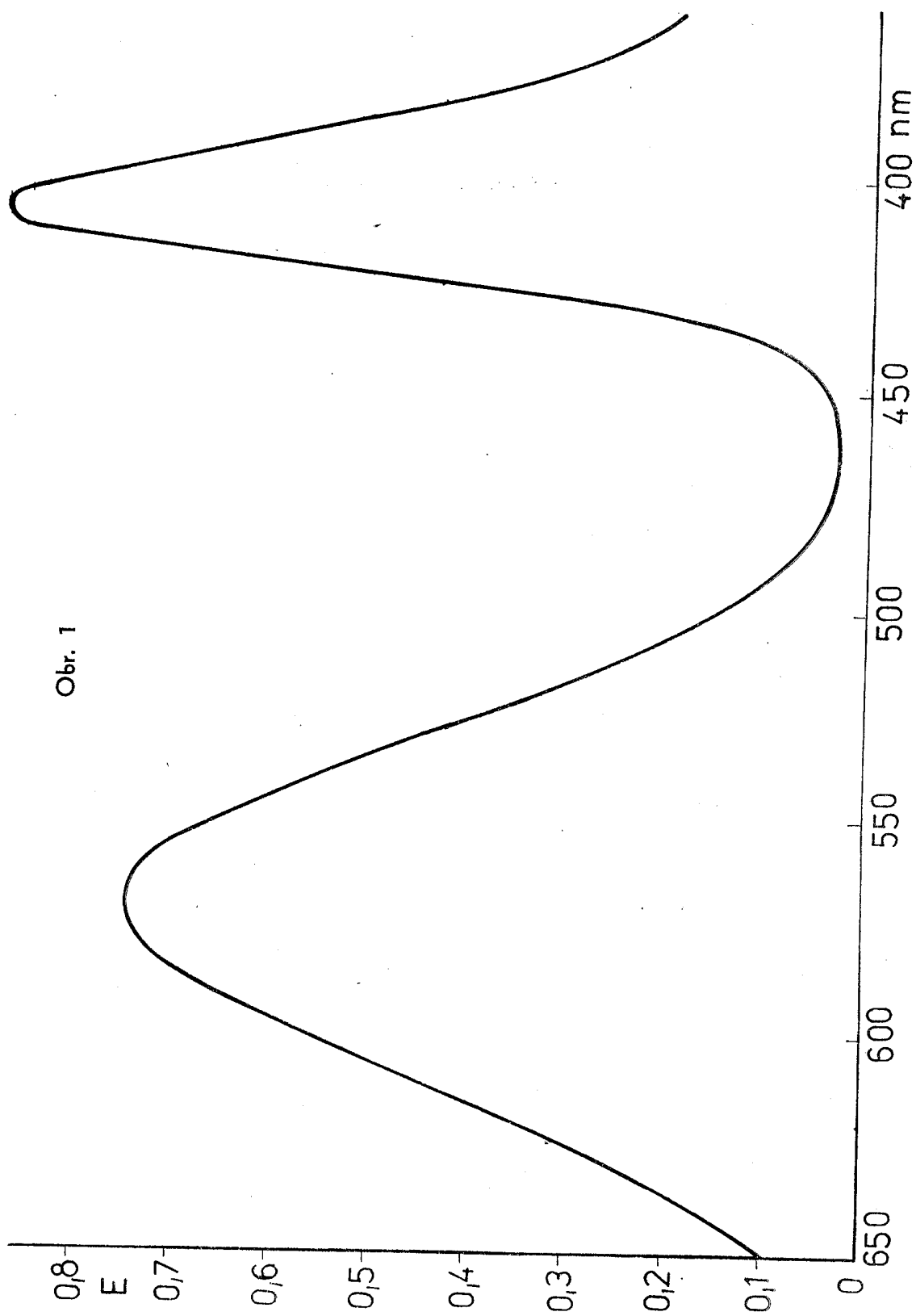
Způsob stanovení aminosilanových spojovacích prostředků na povrchu anorganických plniv, například silikátů a alumosilikátů kolorimetricky reakcí s roztokem 2,2-dihydroxy-1,3-indan-dionu, vyznačený tím, že barevný komplex 2,2-dihydroxy-1,3-indan-dionu s aminosilanem se před kolorimetrickým stanovením extrahuje z anorganického

plniva při teplotě 50 až 100 °C po dobu 20 až 25 minut etanolem, obsahujícím 10 až 50 % objemových vody s upravenou koncentrací vodíkových iontů v rozmezí hodnot pH 4,5 až 9,5 a stabilizovaným 0,01 až 0,1 % hmotnostních fenolického antioxidantu.

2 listy výkresů

195896

Obr. 1



195896

Обр. 2

