

PATENTSCHRIFT 147 582

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11) 147 582 (44) 08.04.81 3(51) G 01 N 31/22
(21) WP G 01 N / 217 265 (22) 30.11.79

(71) siehe (72)

(72) Ewert, Karl-Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Jugel, Werner,
Dipl.-Chem., DD

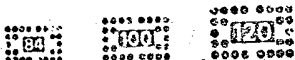
(73) siehe (72)

(74) VEB Chemiefaserwerk „Herbert Warnke“, Abt. Schutzrechte
und Neuererwesen, 7560 Wilhelm-Pieck-Stadt Guben, Straße der
Chemiearbeiter

(54) Verfahren zur Herstellung analysengerechter Proben

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung analysengerechter Proben von modifizierten Polymeren durch druckhydrolytische Depolymerisation. Das Ziel der Erfindung besteht darin, durch die Herstellung analysengerechter Proben von modifizierten Polymeren, die quantitativen Analysenverfahren chemikalien-, zeit- und arbeitssparend durchzuführen, die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Werte und die Selektivität bezüglich unterschiedlicher Modifikatoren zu verbessern. Aufgabe der Erfindung ist es, durch ein Verfahren von modifizierten Polymeren analysengerechte Proben herzustellen, die zur Durchführung quantitativer Analysenverfahren mit geringen Chemikalien, Zeit- und Arbeitsaufwand geeignet sind und die die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Werte und die Selektivität unterschiedlicher Modifikatoren verbessern. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die druckhydrolytische Depolymerisation der modifizierten Polymerprobe in Gegenwart von Zink-II-Chlorid als Reaktionsbeschleuniger durchgeführt wird. Die Anwendung der Erfindung erfolgt beim Chemiefaserproduzenten in den Forschungs- und Prüflabors.

10 Seiten



217265 -1-

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung analysengerechter Proben

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung analysengerechter Proben von modifizierten Polymeren, insbesondere Modifikatoren enthaltenden Polyamiden und Copolyamiden durch druckhydrolytische Depolymerisation, wobei der aromatische Grundkörper der Modifikatoren auch durch funktionelle Gruppen wie Alkyl-, Aryl-, Phosphonat-, Carboxyl- oder Metallsulfonatresten sowie Aminogruppen und dergleichen substituiert sein kann. Neben diesen chemisch gebundenen Modifikatoren erstreckt sich die Erfindung auch auf inkorporierte Bestandteile, wie Metallkomplexe mit aromatischen und heteroaromatischen Liganden, Weichmachermodifikatoren, antistatischen Komponenten sowie Thermostabilisatoren.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß mit dem Natriumsalz der Sulfoisophthalsäure modifizierte Polyamidfasern in einem Farbbad unterschiedliche Farbtiefen und Farbtöne annehmen, wenn der Färbeprozess nach dem differential-dyeing Verfahren durchgeführt wird. Da bereits Konzentrationsschwankungen

von 1 bis 2 Mikroäquivalenten pro Gramm des Natriumsulfonats beziehungsweise der Sulfoisophthalsäure färberisch äquivalent sind, ist die quantitative Bestimmung der den Färbemechanismus bestimmenden funktionellen Gruppen und aromatischen Anteile notwendig, um zum Beispiel eine Zusammenstellung von Chargen mit einheitlicher Modifikatorkonzentration vornehmen zu können. Von gleicher Bedeutung ist die quantitative Bestimmung anderer Modifikatoren, z. B. Weichmacher, Thermostabilisatoren und Antistatika, im Polymeren.

Zur quantitativen Bestimmung des Modifikatorgehaltes beziehungsweise der inkorporierten Anteile wird die Polyamid- oder Copolyamidprobe in einer vorgelagerten Analysenstufe der druckhydrolytischen Depolymerisation unterworfen. Diese erfolgt zum Beispiel in einem Glasbombenrohr bei Temperaturen über 100 °C im sauren oder alkoholischen Milieu. Die vollständige Hydrolyse ist in der Regel zwischen 120 und 140 °C in 3 bis 4 Stunden abgeschlossen. Nach Abkühlung der Bombenrohre wird der Inhalt in einem Meßkolben überführt, mit Wasser aufgefüllt und mit einer kleinen Menge dieser analysengerechten Probelösung das UV-VIS-Spektrum registriert.

Ein Nachteil dieser so hergestellten analysengerechten Proben besteht darin, daß durch die lange Hitzeeinwirkung ein Teil der analytischen Information, die der Komponente innewohnt, bereits zerstört worden ist. Ein weiterer Nachteil liegt darin, daß die mit diesen Probelösungen durchgeführten Analysenverfahren unzureichende reproduzierbare Werte liefern, zum Beispiel bei einem Schwefelgehalt des modifizierten Polyamids im Millispurenbereich zwischen 10^{-3} und 10^{-1} Gewichtsprozent, wobei in Abhängigkeit vom angewandten Analysenverfahren meistens ein weiterer Teil der der Komponente innewohnenden analytischen Information zerstört wird. Ein Mangel ist weiterhin die geringe Selektion.

tivität in Gegenwart von Sulfaten und unterschiedlichen schwefelhaltigen Verbindungen bei der nachfolgenden Spektrenregistrierung. Um diesen Nachteil zu beheben und von Matrixeinflüssen frei zu sein, wird zum Beispiel bei der röntgenfluorimetrischen Schwefelbestimmung eine präparative Abtrennung über Ionenaustauscher in getrennten Verfahrensschritten vorgenommen, wobei eine vorherige qualitative Identifizierung der Modifikatormoleküle vorgenommen wird. Damit erhöht sich zwangsläufig der Analysenumfang.

Unzureichend ist auch die Selektivität bezüglich unterschiedlicher organischer phosphorhaltiger Komponenten und anorganischer Phosphate. Wird ein Modifikator verwendet, der eine Phosphorsäuregruppe trägt, zum Beispiel die Phosphonisophthalsäure oder werden aromatische Verbindungen mit Aminogruppen oder heterogenatomfreie Verbindungen eingesetzt, so muß jeweils ein anderes Analysenverfahren problemorientiert optimiert werden. Das bedeutet, daß erst durch Vorversuche das geeignete Analysenverfahren ermittelt werden muß.

Die Unzulänglichkeiten der bekannten Analysenverfahren bezüglich der quantitativen Modifikatorbestimmung in Polymeren, werden durch einen erhöhten Meßumfang auszugleichen versucht, was ebenfalls arbeits-, zeit- und chemikalienaufwendig ist.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, durch die Herstellung analysengerechter Proben von modifizierten Polymeren, insbesondere von Modifikatoren enthaltenden Polyamiden und Copolyamiden, die quantitativen Analysenverfahren chemikalien-, zeit- und arbeitssparend durchzuführen, die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Werte sowie die Selektivität bezüglich unterschiedlicher chemisch gebundener und inkorporierter Modifikatoren zu verbessern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, durch ein Verfahren analysengerechte Proben von modifizierten Polymeren, insbesondere von Modifikatoren enthaltenden Polyamiden und Copolyamiden, herzustellen, die zur Durchführung quantitativer Analyseverfahren mit geringen Chemikalien-, Zeit- und Arbeitsaufwand geeignet sind, reproduzierbare Werte ermöglichen und eine hohe Selektivität bezüglich chemisch gebundener und inkorporierter unterschiedlicher Modifikatoren gewährleisten.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung analysengerechter Proben von modifizierten Polymeren, insbesondere Modifikatoren enthaltenden Polyamiden und Copolyamiden gelöst, das dadurch charakterisiert ist, daß eine genau eingewogene Menge einer modifizierten Polyamid- oder Copolyamidprobe in Gegenwart von Zink-II-chlorid als Reaktionsbeschleuniger druckhydrolytisch depolymerisiert wird, anschließend das Reaktionsprodukt in einen Meßkolben überführt, dieser mit einem Lösungsmittel aufgefüllt und dann temperiert wird.

Aus dieser so hergestellten analysengerechten Probelösung wird für die Registrierung des UV-VIS-Spektrums eine kleine Menge entnommen.

Die druckhydrolytische Depolymerisation einer genauen Einwaage einer modifizierten Polymerprobe erfolgt in einem Glasbombenrohr bei Temperaturen über 100 °C in saurem oder alkoholischen Milieu. Durch die erfindungsgemäße Zugabe von Spuren von Zink-II-chlorid erreicht man eine hohe Reaktionsbeschleunigung, das heißt, die druckhydrolytische Depolymerisation erfolgt in einer sehr kurzen Reaktionszeit. Durch die nur kurzzeitige Hitzeeinwirkung bleibt die zu bestimmende Modifikatorkomponente quantitativ erhalten. Höhere Temperaturen, insbesondere über 140 °C, sind zu ver-

meiden. Diese führen zur Braunfärbung der Probe und heben den spektralen Untergrund an. Die chemische Beständigkeit des Modifikators in diesem Temperaturbereich muß deshalb von Fall zu Fall untersucht werden.

Nach beendeter Depolymerisation wird der Inhalt des Bombenrohres in einen Meßkolben überführt, aufgefüllt und temperiert. Eine kleine Menge wird für das UV-VIS-Spektrum entnommen. Die UV-VIS-Spektren aromatischer Substanzen zeigen das für diese Verbindungsklasse typische 3-Bandensystem, von dem die langwelligste Bande oft mit einer stoffspezifischen Schwingungsstruktur registrierbar ist. Aus diesem Spektrum wird sowohl die qualitative als auch die quantitative analytische Information entnommen. Die Sicherheit der qualitativen Identifizierung aus den Spektren wird erhöht, indem man die Lösungsmittelpolarität ändert beziehungsweise im sauren und alkoholischen Milieu registriert.

Durch die erfindungsgemäße Zugabe von Zink-II-Chlorid werden sowohl die Löslichkeit des Polymeren, insbesondere des Polyamids in Äthanol als auch die Depolymerisation erheblich verbessert. Es wurde auch festgestellt, daß die Gegenwart von Zink-II-Chlorid die Spektrenregistrierung nicht stört. Die erfindungsgemäß hergestellten analysengerechten Proben zeichnen sich ferner dadurch aus, daß man mit geringen Konzentrationen und wenig Messungen, vorzugsweise einer Doppelbestimmung, nach Registrierung des UV-VIS-Spektrums reproduzierbare quantitative Werte erhält. Ein weiterer Vorteil der Erfindung ist die hervorragende Selektivität für substituierte aromatische Modifikatoren in Gegenwart von Sulfaten und unterschiedlichen schwefelhaltigen Verbindungen, von Phosphaten und unterschiedlichen phosphorhaltigen Komponenten und anderer Verbindungen bei der nachfolgenden Spektrenregistrierung.

Bei Anwendung der Erfindung erzielt man somit eine erhebliche Senkung des Chemikalienverbrauchs, der Analysenzeit

und des Arbeitsaufwandes.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachstehend an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert werden:

Beispiel 1

Herstellung einer analysengerechten modifizierten Polyamidprobe zur quantitativen Bestimmung der Sulfoisophthalsäure.

Ein Gramm getrockneten Polyamids auf Basis ϵ -Aminocaprolactam wird mit analytischer Genauigkeit in ein Glasbombenrohr eingewogen. Dazu werden 4,5 ml konzentrierte Salzsäure und eine Spur Zink-II-Chlorid gegeben. Das Rohr wird abgeschmolzen und der Druckhydrolyse bei einer Temperatur von 140 °C im Wärmeschrank unterworfen.

Durch die Zugabe von Zink-II-Chlorid als Reaktionsbeschleuniger ist die druckhydrolytische Depolymerisation in 2 Stunden abgeschlossen. Anschließend wird der Bombeninhalt gekühlt und in einen 25 ml Meßkolben überführt, dann mit Wasser aufgefüllt und bei 20 °C temperiert. Das UV-VIS-Spektrum einer kleinen Menge dieser meßgerechten Probe wird im Bereich $\nu = 43000$ bis 28000 cm^{-1} in 1 cm Quarzküvetten gegen verdünnte Salzsäure registriert. Zur quantitativen Auswertung wird die Teilbande bei 34200 cm^{-1} herangezogen. Der Eichkurve wird Sulfoisophthalsäure zugrundegelegt. Aus der Berechnung folgt, daß 1 Mikroäquivalent Modifikator in 1 g Polyamid 0,0268 Gewichtsprozent des Natriumsalzes der Sulfoisophthalsäure und 0,0032 Gewichtsprozent Schwefel entsprechen. Das zugefügte Zinkchlorid stört die Spektrenregistrierung nicht.

Fehlerbetrachtung: Im Bereich von 0,4 bis 1 Gewichtsprozent des Natriumsalzes der Sulfoisophthalsäure beträgt die Standardabweichung $S = 0,0035$ Gewichtsprozent und der Variationskoeffizient $V = 1 \%$.

Ein Vergleichsversuch ergab, daß ohne Zugabe von Zink-II-Chlorid die druckhydrolytische Depolymerisation im Bombenrohr etwa 4 Stunden beträgt. Ein weiterer Vergleichsversuch ergab, daß bei Anwendung höherer Temperaturen als 140°C Zersetzungserscheinungen unter Braunfärbung auftreten.

Beispiel 2

Herstellung einer analysengerechten modifizierten Polyamidprobe zur quantitativen Bestimmung der Benzoylaminoendgruppen.

1,5 g des Polycaproamids, welches Benzoesäure als Kettenregler enthält, werden mit 5 ml konzentrierter Salzsäure und wenig Zink-II-Chlorid als Reaktionsbeschleuniger im Bombenrohr bei 130°C in 2,5 Stunden druckhydrolytisch depolymerisiert. Anschließend wird die Lösung in einen 25 ml Meßkolben überführt, aufgefüllt und bei 20°C temperiert.

Mit einer kleinen Menge dieser Lösung registriert man das UV-VIS-Spektrum im Bereich von $\nu = 40000$ bis 28000 cm^{-1} in 1 cm Quarzküvetten. Zur quantitativen Auswertung wird die maximale Extinktion bei $\nu_{\text{max}} = 36500\text{ cm}^{-1}$ herangezogen. Der Eichkurve wird Benzoesäure und benzoylendgruppenfreies Polycaproamid zugrundegelegt.

Aus der Berechnung folgt, daß die Reproduzierbarkeit S bei einem Mittelwert von $\bar{x} = 20,0$ Mikroäquivalente pro

Gramm Polyamid, die Standardabweichung $S = 0,25$ Mikroäquivalente pro Gramm Polyamid und der Variationskoeffizient $V = 1,5 \%$ betragen.

Beispiel 3

Herstellung einer analysengerechten modifizierten Polyamidprobe zur quantitativen Bestimmung von Dibenzyläther.

0,5 g des modifizierten getrockneten Polyamids werden mit analytischer Genauigkeit in ein Glasbombenrohr eingewogen. Man addiert 5 ml konzentrierte Salzsäure und eine Spur Zink-II-chlorid als Reaktionsbeschleuniger. Die druckhydrolytische Depolymerisation wird im abgeschmolzenen Rohr bei 140°C in 2 Stunden durchgeführt. Nach dem Abkühlen und Öffnen des Glasbombenrohres wird die Lösung quantitativ in einen 25 ml Meßkolben überführt und bei 20°C mit destilliertem Wasser aufgefüllt.

Die notwendigen Eichlösungen werden hergestellt, indem zu je 0,5 g Polyamid 1 ... 10 mg Dibenzyläther mit 5 ml konzentrierter Salzsäure wie oben beschrieben vorbereitet werden.

Die Extinktionsmessung erfolgt bei $V_{\text{max}} = 36500 \text{ cm}^{-1}$. Aus der Berechnung folgt, daß die Reproduzierbarkeit S bei einem Mittelwert von $\bar{x} = 3 \%$ Dibenzyläther, die Standardabweichung $S=0,08 \%$ Dibenzyläther und der Variationskoeffizient $V = 1,5 \%$ beträgt.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung analysengerechter Proben von modifizierten Polymeren, insbesondere von Modifikator enthaltenden Polyamiden und Copolyamiden durch druckhydrolytische Depolymerisation und Überführung des Reaktionsproduktes in einen Meßkolben, anschließendes Auffüllen mit einem Lösungsmittel und Temperierung der Meßlösung, gekennzeichnet dadurch, daß die druckhydrolytische Depolymerisation der modifizierten Polyamid- oder Copolyamidprobe in Gegenwart von Zink-II-Chlorid als Reaktionsbeschleuniger durchgeführt wird.