



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

265 385

(21) PV 5750-87.Z
(22) Přihlášeno 03 08 87

(40) Zveřejněno 10 02 89
(45) Vydáno 22.6.1990

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. 4
G 01 N 33/44

(75)
Autor vynálezu

MAKEŠ JAROSLAV PhMr., PŘELOUČ,
ŠÍMA MILAN ing., PARDUBICE

(54)

Způsob stanovení hydroxylových skupin
v epoxidových pryskyřicích

(57) Řešení zjednodušuje, zpřesňuje a zrychluje postup stanovení volných hydroxylových skupin acetylační metodou při použití derivátů imidazolu jako katalyzátorů acetylce. Katalyzátory v tomto případě jsou 1-alkylimidazoly s počtem uhlíkových atomů v alkylové skupině 1 až 6, které umožňují rychlý průběh acetylce při teplotě 15 až 30 °C a z toho důvodu bez nežádoucích konkurenčních reakcí. Vynález se uplatní v rámci hodnocení technických parametrů epoxidových pryskyřic při jejich výrobě i dalším zpracování.

Předmětem vynálezu je stanovení hydroxylových skupin v epoxidových pryskyřicích novou metodou založenou na acetylacei acetanhydridem v prostředí vhodného katalyzátoru.

Znalost obsahu hydroxylových skupin v epoxidových pryskyřicích je důležitá z hlediska kinetiky vytvrzovacího procesu a je podmíněna spolehlivou a rychlou analytickou metodou. Přísně selektivní stanovení volných hydroxylových skupin běžně používanou acetylační metodou v prostředí pyridinu jako katalyzátoru není možné, protože při reakci vznikající kyselina octová při zvýšené teplotě dané bodem varu reakční směsi otvírá oxiranový kruh. Vznikající hydroxylová skupina reaguje známým způsobem s acetanhydridem za vzniku volné kyseliny octové s následnou reakcí epoxiskupiny. I když je tato následná reakce pomalá a analyticky se nedá využít, přesto má vliv na pozitivní chyby při stanovení hydroxylových skupin. Z těchto důvodů je obsah hydroxylových skupin v epoxidových pryskyřicích často vypočítáván jako rozdíl z esterového hmotnostního ekvivalentu a obsahu epoxidových skupin (Lidařík M. a kol.: Epoxidové pryskyřice, SNTL Praha (1983), str. 192). Při tomto postupu lze vhodnou úpravou experimentálních podmínek využít ke stanovení již zmíněné acetylce acetanhydridem v pyridinu za přítomnosti pyridiniumchloridu, jehož účinkem se při vlastní reakci neotevře oxiranový kruh za vzniku chlorhydrinových skupin a v dalším průběhu se esterifikují původní i chlorhydrinové hydroxylové skupiny acetanhydridem. Zároveň se provede samostatné stanovení epoxidových skupin a z výsledků obou metod se vypočítá obsah hydroxylových skupin v epoxidové pryskyřici. Při tomto analytickém postupu vznikají chyby odvislé od dvou různých titračních

stanovení s použitím různých činidel, které znehodnocují přesnost výsledků. K přímému stanovení hydroxylových skupin v epoxidových pryskyřicích se využívá stanovení aktivního vodíku založené na reakci analyzovaného vzorku s tetrahydridohlinitanem lithným v tetrahydrofuranu za vzniku plynného vodíku (Ulbrich V., Makeš J.: Chem. prům. 8/33 (1958), str. 163). Většina metod založených na stanovení aktivního vodíku je modifikací klasické metody Zerewitinovy a kromě toho, že vyžaduje odpovídající plynoměrné aparaturní vybavení, přináší experimentální obtíže spočívající v pomalé reakci analyzovaných epoxidových pryskyřic, v náročné přípravě reakčního činidla a v nutnosti provádět analýzu bez přístupu vzdušné vlhkosti. Z uvedených důvodů je tato metoda pro provozní analytickou kontrolu nevhodná. Jiným způsobem je simultánní stanovení epoxidových a volných hydroxylových skupin v epoxidových pryskyřicích po reakci s acetylbromidem, které je založené na několika zároveň probíhajících reakcích (Kerker R., Störi M.: Chimia 33 (1979), str. 84). Při reakci acetylbromidu s volnou hydroxylovou skupinou vzniká kyselina bromovodíková, která otvírá epoxidový kruh za vzniku příslušného bromhydrinu, jehož OH skupina reaguje s acetylbromidem a reakcí vzniká opět ekvivalentní množství kyseliny bromovodíkové. Následnou hydrolýzou se nespotřebovaný acetylbromid rozloží na kyselinu octovou a bromovodíkovou, které se stanoví ve dvou stupních potenciometrickou titrací odměrným alkoholickým roztokem hydroxidu draselného. Z rozdílu spotřeb na titraci obou kyselin, stanovených ve slepém pokusu a vlastním stanovení, se vypočte obsah epoxidových a hydroxylových skupin v analyzovaném vzorku. Nevýhodou této metody je poměrně dlouhá reakční doba, silná afinita acetylbromidu ke vzdušné vlhkosti a nebezpečí určitých chyb, plynoucích z toho, že na výsledcích se podílejí dvě na sobě závislé spotřeby odměrného roztoku určené z jedné dvoustupňové titrace.

Nedostatky uvedených metod odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem je způsob stanovení hydroxylových skupin v epoxidových pryskyřicích acetylací acetanhydridem v přítomnosti derivátů imidazolu jako katalyzátorů s vyloučením konku-

renční reakce epoxidových skupin. Podstata vynálezu spočívá v tom, že acetylace se provádí v přítomnosti katalyzátoru ze skupiny 1-alkylimidazolů s počtem uhlíkových atomů v alkylovém substituentu 1 až 6 při teplotě 15 až 30 °C.

Způsob stanovení podle vynálezu má řadu výhod proti dosavadním metodám. Několikanásobně zkracuje dobu potřebnou k analýze, umožňuje přímé stanovení hydroxylových skupin bez potřeby stanovení epoxidových skupin, je použitelný v širokém koncentračním rozsahu od stanovení nízkých koncentrací hydroxylových skupin vedle vysokých koncentrací epoxidových skupin až po stanovení uve-
dených skupin v opačném koncentračním poměru. Kromě toho poskytuje velmi dobře reprodukovatelné a přesné výsledky.

Navážka analyzovaného vzorku se rozpustí ve vhodném rozpouštědle, nejlépe v dimethylformamidu nebo v dimethylacetamidu, k roztoku vzorku se přidá katalyzátor, s výhodou 1-methylimidazol, který kromě progresivních katalytických vlastností je navíc výborným rozpouštědlem, a acetylační směs připravená z acetanhydridu rozpuštěného v dimethylformamidu nebo dimethylacetamidu. Reakční směs se nechá reagovat při teplotě 15 až 30 °C 5 až 7 minut a po této době se přebytek nespotřebovaného acetanhydridu hydrolyzuje přidávkem destilované vody. Vysrážená zreagovaná pryskyřice se rozpustí přidáním vhodné rozpouštědlové směsi (např. aceton + toluen, aceton + dimethylformamid apod.) a roztok se titruje odměrným roztokem vodného nebo alkoholického hydroxidu sodného NaOH vizuálně na thymolftalein jako indikátor nebo potenciometricky. Stejným způsobem se provede slepý pokus bez vzorku. Z rozdílu spotřeb se provede výpočet obsahu hydroxylových skupin v analyzovaném vzorku.

Přesnost a reprodukovatelnost způsobu podle vynálezu byla ověřena na směsích modelových vzorků (tabulka I) i na vzorcích řady technických epoxidových pryskyřic (tabulka II). V tabulkách jsou uvedeny dosažené výsledky, z kterých je patrné, že metoda je použitelná ve velmi širokém koncentračním rozsahu analyzované složky s výbornými výsledky. Při 4 paralelních stanoveních bylo dosaženo maximální směrodatné odchylky průměru 1,5 % relat.

Tabulka I

265 385

Vypočteno (mol.kg ⁻¹)		Stanoveno (mol.kg ⁻¹)				
epoxy- skupin	hydroxy- skupin	epoxyskupin stanoveno	epoxyskupin Ø Δabs.	hydroxyskupin stanoveno	hydroxyskupin Ø Δabs.	
0,49	8,56	0,49	0,49 ±0,00	8,59	8,49	-0,07
		0,49		8,42		
		0,49		8,46		
1,83	6,18	1,80	1,80 -0,03	6,16	6,14	-0,04
		1,80		6,14		
		1,81		6,11		
2,48	5,00	2,47	2,48 ±0,00	4,99	5,00	±0,00
		2,50		5,00		
		2,47		5,00		
3,65	2,92	3,66	3,65 ±0,00	2,93	2,93	+0,01
		3,64		2,92		
		3,65		2,93		
4,74	0,97	4,76	4,75 +0,01	0,99	1,00	+0,03
		4,75		1,00		
		4,75		1,01		
5,03	0,45	5,03	5,03 ±0,00	0,48	0,48	+0,03
		5,03		0,48		
		5,02		0,48		

K přípravě modelových směsí bylo použito oktylglycidyletheru a oktyletheru glycerinu, u nichž byly stanoveny epoxidové a hydroxylové skupiny. V modelových směsích i v základních látkách byly stanoveny epoxyskupiny reakcí s cetyltrimethylamoniumbromidem a hydroxylové skupiny postupem podle vynálezu.

Tabulka II

265 385

Označení vzorku	navážka n	spotřeba titrantu V(ml)	obsah OH skupin (mol.kg ⁻¹) nalezeno	skupin ø	směrodat. průměru (s _x) abs.	odchylka (s _x) relat. (%)
Epikote 828	1,4794	1,74	0,59	0,59	0,003	0,52
	1,5966	1,87	0,59			
	1,6770	1,96	0,59			
	1,7391	2,02	0,58			
Epikote 834	1,1952	4,24	1,78	1,78	0,006	0,37
	1,2889	4,58	1,78			
	1,0539	3,72	1,77			
	1,1738	4,14	1,77			
Epikote 1001	0,4582	2,57	2,81	2,87	0,042	1,47
	0,4958	2,88	2,91			
	0,5440	3,13	2,89			
	0,5067	2,90	2,87			
Epikote 1004	0,7002	4,38	3,14	3,15	0,031	0,99
	0,6652	4,13	3,11			
	0,6460	4,05	3,14			
	0,6072	3,86	3,19			
Epikote 1007	0,5005	3,56	3,57	3,57	0,018	0,51
	0,6143	4,35	3,55			
	0,5192	3,69	3,56			
	0,4925	3,53	3,59			
Epikote 1009	0,5582	4,25	3,82	3,80	0,021	0,55
	0,5903	4,46	3,79			
	0,5728	4,36	3,82			
	0,5750	4,33	3,78			

Jako titrační činidlo byl používán vodný odměrný roztok NaOH,
c (NaOH) = 0,5 mol . l⁻¹, f = 1,003.

Příklad 1

265 385

Na analytických vahách se odváží přesně 1,1952 g epoxidové pryskyřice a navážka se rozpustí za míchání elektromagnetickou míchačkou ve 4 ml dimethylformamidu. K roztoku se přidají 4 ml 1-methylimidazolu jako katalyzátoru a pipetou přesně 5 ml acetylační směsi, která se připraví zředěním 6 ml acetanhydridu dimethylformamidem na celkový objem 50 ml. Reakční směs se promíchá a nechá stát 7 minut při teplotě 16 °C. Po této době se nezreagovaný acetanhydrid zhydrolyzuje přidávkem 5 ml destilované vody, případně vzniklá sraženina se rozpustí přidáním 20 ml směsi acetonu a toluenu v poměru 2 : 1 a po 5 minutách se přidá 15 kapek 0,2 % etanolického roztoku thymolftaleinu jako indikátoru a za stálého míchání se titruje do modrého zabarvení vodným odměrným roztokem hydroxidu sodného NaOH, $c(\text{NaOH}) = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Spotřeba titračního roztoku = 20,40 ml. Stejným způsobem se provede bez navážky vzorku slepý pokus při zkrácené reakční době 3 minut. Spotřeba titračního roztoku = 24,68 ml, faktor odměrného roztoku = 1,003.

$$\text{Výsledek tedy je } \frac{(24,68 - 20,40) \cdot 1,003 \cdot 0,5}{1,1952} = 1,78 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Příklad 2

Navážka 0,5971 g epoxidové pryskyřice se rozpustí za míchání ve směsi 4 ml dimethylacetamidu a 4 ml 1-pentylimidazolu a po rozpuštění se přidá přesně 5 ml acetylační směsi připravené zředěním 6 ml acetanhydridu dimethylacetamidem na celkový objem 50 ml. Reakční směs se promíchá a nechá stát 5 minut při teplotě 28 °C. Po této době se nezreagovaný acetanhydrid zhydrolyzuje přidávkem 5 ml destilované vody, sraženina zreagované pryskyřice se rozpustí přidáním 20 ml směsi acetonu a toluenu v poměru 2 : 1 a po 5 minutách se přidá 15 kapek 0,2 % etanolického roztoku thymolftaleinu jako indikátoru a za stálého míchání se titruje do modrého zabarvení vodným odměrným roztokem hydroxidu sodného

NaOH, $c(\text{NaOH}) = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Spotřeba titračního roztoku činila 20,03 ml. Stejným způsobem se provede bez navážky vzorku slepý pokus při zkrácené reakční době 3 min. Spotřeba titračního činidla byla 24,50 ml, faktor 1,003.

Výsledek tedy je

$$\frac{(24,50 - 20,03) \cdot 1,003 \cdot 0,5}{0,5971} = 3,75 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob stanovení hydroxylových skupin v epoxidových pryskyřicích acetylací acetanhydridem v přítomnosti derivátů imidazolu jako katalyzátorů s vyloučením konkurenční reakce epoxidových skupin, vyznačující se tím, že acetylace se provádí v přítomnosti katalyzátoru ze skupiny 1-alkylimidazolů s počtem uhlíkových atomů v alkylovém substituentu 1 až 6 při teplotě 15 až 30 °C.