



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 219662

(11)

(B1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(22) Prihlášené 14 11 80

(21) (PV 7726-80)

(40) Zverejnené 27 08 82

(45) Vydané 01 12 85

(51) Int. Cl.³
G 01 N 31/16

(75)

Autor vynálezu

BERNÁTOVÁ MÁRIA ing., CIMERMANOVÁ JANA,
SMIERČÁKOVÁ MÁRIA ing., POPRAD, STARIGAZDA JÁN ing.,
ŠANDA KAREL ing., SVIT

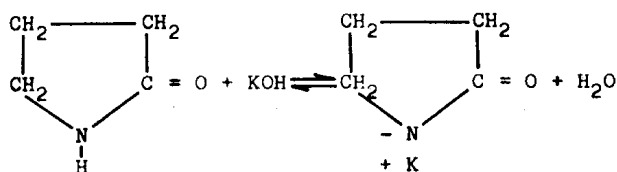
(54) Spôsob stanovenia obsahu zložiek iniciačného systému v polymerizačnej zmesi pre prípravu poly-2-pyrolidónu

Predmet vynálezu sa týka spôsobu stanovenia zložiek iniciačného systému v polymerizačnej zmesi pre prípravu poly – 2-pyrolidónu, prípadne len obsahu alkalickéj soli kyseliny 4-aminobutánovej od ktorej v značnej miere závisí spracovateľnosť pripraveného poly 2-pyrolidónu, najmä na výrobu vlákien. Pri stanovení jednotlivých zložiek iniciačného systému v polymerizačnej zmesi sa zhydrolyzuje a po hydrolýze sa neutralizačnou titráciou odmerným roztokom silnej minerálnej kyseliny stanoví obsah soli alkalického kovu 2-pyrolidónu ako obsah hydroxidu alkalického kovu, obsah alkalickéj soli karboxylátu 2-pyrolidónu ako obsah hydrogenuhličitanu a/alebo uhličitanu alkalického kovu a obsah soli alkalického kovu kyseliny 4-aminobutánovej. Spôsob stanovenia má význam pre správne zloženie násady a vedenie polymerizácie vo výrobe najmä vláknotvorného poly-4-pyrolidónu.

Vynález sa týka spôsobu stanovenia obsahu zložiek iniciačného systému v polymerizačnej zmesi pre prípravu poly-2-pyrolidónu, prípadne len obsahu solí alkalických kovov kyseliny 4-aminobutánovej v polymerizačnej zmesi.

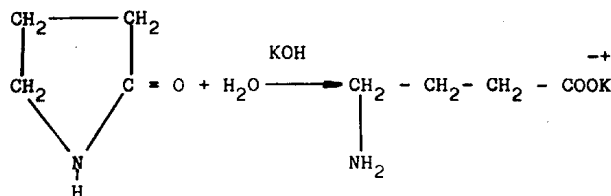
Pre posúdenie polymerizačnej zmesi, pripravenej pre aniónovú polymerizáciu 2-pyrolidónu na poly-2-pyrolidón, je veľmi dôležité poznať kvalitatívne a kvantitatívne zloženie iniciačného systému, pozostávajúceho najčastejšie zo soli alkalických

kovov 2-pyrolidónu (A) a solí alkalických kovov karboxylátu 2-pyrolidónu (B). Tieto sa tvoria v 2-pyrolidóne in situ po pridaní bázy a kyslíčnika uhličitého. V uvedenom systéme vzniká ešte v menšom alebo väčšom množstve, podľa podmienok prípravy iniciačného systému, soľ alkalického kovu kyseliny 4-aminobutánovej. Ak báza použitá pre vytvorenie iniciátora je napr. hydroxid draselný, potom reakcia s 2-pyrolidónom prebieha podľa nasledovnej rovnice:



Voda, ktorá vzniká vzájomnou reakciou lúhu a 2-pyrolidónu, spôsobuje vzhľadom na alkalitu prostredia hydrolyzu monoméru - 2-pyrolidónu

za vzniku (pri použití hydroxidu draselného) draselnej soli kyseliny 4-aminobutánovej, podľa nasledovnej rovnice:



Pretože soľ alkalického kovu kyseliny 4-aminobutánovej (C) pôsobí nad určitú koncentráciu inhibične, táto reakcia je v procese prípravy iniciačného systému nežiadúca. Do určitej miery sa jej však nedá zabrániť.

Po zavedení plynného kyslíčnika uhličitého do systému, pozostávajúceho z 2-pyrolidónu a soli alkalického kovu 2-pyrolidónu, reaguje táto s kyslíčnikom uhľičitým čiastočne alebo úplne, podľa množstva pridaného kyslíčnika uhličitého. Reakciou vzniká soľ alkalického kovu karboxylátu 2-pyrolidónu (C)- aktivátor aniónovej polymerizácie 2-pyrolidónu.

Doteraz nie sú známe spôsoby stanovenia zloženia jednotlivých zložiek vedľa seba v iniciačnom systéme pre polymerizáciu 2-pyrolidónu.

Predmetom vynálezu je spôsob stanovenia obsahu zložiek iniciačného systému v polymerizačnej zmesi pre prípravu poly-2-pyrolidónu, pozostávajúceho zo soli alkalického kovu 2-pyrolidónu a soli alkalického kovu kyseliny 4-aminobutánovej. Podstata spôsobu podľa vynálezu spočíva v tom, že sa polymerizačná zmes zhydrolyzuje prebytkom vody. Hydrolyzou sa soľ alkalického kovu 2-pyrolidónu premení na hydroxid alkalického kovu, soľ alkalického kovu karboxylátu 2-pyrolidónu na hydrouhlčitan a/ alebo uhličitan alkalického kovu, prípadne prítomná soľ alkalického kovu kyseliny 4-aminobutánovej sa hydrolyzou nezmení. Obsah hydroxidu alkalického kovu hydrouhlčitanu a/ alebo uhličitanu alkalického kovu a soli alkalického kovu kyseliny 4-aminobutánovej sa stanoví

neutralizačnou titráciou odmerným roztokom silnej minerálnej kyseliny.

Navrhovaný postup umožňuje stanoviť zložky jednotlivo alebo v ich vzájomnej kombinácii. Rovnako sa dá týmto postupom stanoviť izolovaná soľ alkalického kovu 2-pyrolidónu, izolovaná soľ alkalického kovu karboxylátu 2-pyrolidónu resp. izolovaná soľ alkalického kovu kyseliny 4-aminobutánovej v práškovom stave, po prevedení do roztoku činidlom spôsobujúcim kvantitatívnu hydrolytickú premenu, napríklad vodou, na zlúčeniny titrovateľné odmerným roztokom silnej minerálnej kyseliny. Takto možno stanoviť aj čistotu príslušných uvedených zlúčenín po ich izolácii z polymerizačnej zmesi, resp. po ich syntéze.

Pri analýze sa postupuje nasledovne:

Do odváženej 100 ml odmernej banky, v ktorej je cca 10 ml prevarenej destilovanej vody sa pridá za účelom zhydrolyzovania cca 10 ml vzorky neznámeho zloženia, s predpokladaným obsahom aspoň jednej z uvedených zložiek. Po doplnení vodou po značku sa z takto pripraveného roztoku vzorky odpipetuje presne 20 ml na titráciu do titračnej nádoby. Potom sa prevedie vlastná titrácia roztokom silnej minerálnej kyseliny klasicky alebo na automatickom titračnom zariadení so zapisovačom. Titrácia sa robí v dvoch podieloch vzorky. V prvom sa stanoví v oblasti pH ≈ 8

spotreba na KOH + $\frac{\text{K}_2\text{CO}_3}{2} + \frac{\text{C}}{2}$ / (ak si pri

príprave polymerizačnej zmesi použil hydroxid draselný) v druhom po vyzrážaní 10 % roztokom

BaCl_2 , len $\text{KOH} + \frac{C}{2}$. Charakteristický zápis

potenciometrickej titrácie vzorky, ktorá obsahovala všetky stanoviteľné zložky je znázornený na výkrese, kde na osi x je vynesená potreba ml odmerného roztoku kyseliny chlorovodíkovej a na osi y hodnota pH roztoku.

Spotrebu odmerného roztoku HCl na draselnú soľ kyseliny 4-aminobutánovej, ktorá je dvojfunkčná, možno určiť zo zápisov obidvoch podielov. Jej bod ekvivalencie pre K^+ ióny zo skupiny –COOK sa nachádza v oblasti $\text{pH}=8$ a pre $-\text{NH}_2$ skupiny v oblasti $\text{pH}=3$. Tu je daný inflexným bodom titračnej krivky v oblasti tohoto pH. Zo spotrieb, určených spôsobom vyznačeným na zázname, sa vypočítajú spotreby na jednotlivé zložky zmesi, podľa nasledujúcich vzťahov:

$$S_1 = S_{\text{KOH}} + \frac{S_C}{2}$$

$$S_2 = S_{\text{KOH}} + \frac{S_C}{2} + \frac{S_{\text{K}_2\text{CO}_3}}{2}$$

$$S_3 = S_{\text{KOH}} + \frac{S_C}{2} + S_{\text{K}_2\text{CO}_3}$$

$$S_{\text{K}_2\text{CO}_3} = (S_1 - S_2) \cdot 2$$

$$S_C = (S_3 - S_1 - S_{\text{K}_2\text{CO}_3})$$

$$S_{\text{KOH}} = A - \frac{S_C}{2}, \text{ kde}$$

S_1, S_2, S_3 = spotreba ml odmerného roztoku kyseliny chlorovodíkovej

S_{KOH} = spotreba ml odmerného roztoku kyseliny chlorovodíkovej na hydroxid draselný

$S_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ = spotreba ml odmerného roztoku kyseliny chlorovodíkovej na uhličitan draselný

S_C = spotreba ml odmerného roztoku kyseliny chlorovodíkovej na draselnú soľ kyseliny 4-aminobutánovej

Zo spotrieb odmerného roztoku kyseliny chlorovodíkovej sa vypočítajú mmól hydroxidu draselného/g zmesi, mmól uhličitanu draselného/g zmesi resp. mmól draselnej soli kyseliny 4-aminobutánovej/g zmesi podľa nasledovného vzťahu

$$\text{mmól zložky/g zmesi} = \frac{S \cdot f \cdot M \cdot z}{n}, \text{ kde}$$

S – spotreba odmerného roztoku kyseliny chlorovodíkovej na príslušnú zložku v ml

f – faktor odmerného roztoku kyseliny chlorovodíkovej

M – koncentrácia odmerného roztoku kyseliny chlorovodíkovej

z – zriedenie

n – navážka vzorky v gramoch

Pričom platí, že vypočítané

mmól hydroxidu draselného/g zmesi =

= mmól draselnej soli 2-pyrolidónu/g zmesi

mmól hydrouhličitanu draselného/g zmesi =

= mmól draselnej soli karboxylátu 2-pyrolidónu/g zmesi

Príklad 1

Do odváženej 100 ml odmernej banky, v ktorej bolo cca 10 ml prevarenej destilovanej vody sa pridalo 10,0887 g pripravenej polymerizačnej násady s obsahom iniciátora a aktivátora polymerizácie 2-pyrolidónu. Po titracii 20 ml vzorky 0,2 M odmerným roztokom kyseliny chlorovodíkovej prevedenej podľa uvedeného pracovného postupu, bola určená spotreba odmerného roztoku kyseliny chlorovodíkovej

na hydroxid draselný = 4,91 ml

na uhličitan draselný = 6,14 ml

na draselnú soľ kyseliny 4-aminobutánovej = 5,42 ml

a vypočítané

mmól draselnej soli 2-pyrolidónu/g zmesi = 0,1865

mmól draselnej soli karboxylátu 2-pyrolidónu/g zmesi = 0,6093

mmól draselnej soli kyseliny 4-aminobutánovej/g zmesi = 0,2689

Bolo zistené, že pripravená polymerizačná násada obsahovala okrem iniciátora draselnej soli 2-pyrolidónu, aktivátora polymerizácia 2-pyrolidónu-draselnej soli karboxylátu 2-pyrolidónu aj značné množstvo draselnej soli kyseliny 4-aminobutánovej.

Príklad 2

Do odváženej 100 ml odmernej banky, v ktorej bolo cca 10 ml prevarenej destilovanej vody sa pridalo 11,2093 gramov pripravenej polymerizačnej násady. Po titracii 5 ml vzorky 0,2 M odmerným roztokom kyseliny chlorovodíkovej prevedenej podľa uvedeného pracovného postupu, boli určené spotreby na nasledovné zložky:

$S_{\text{KOH}} = 1,78$ ml 0,2 M roztoku kyseliny chlorovodíkovej

$S_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 0$ ml

$S_C = 0,1$ ml

a vypočítané

mmól draselnej soli 2-pyrolidónu/g zmesi = 0,6346

mmól draselnej soli kyseliny 4-aminobutánovej/g zmesi = 0,0089

Príklad 3

Do 50 ml odmernej banky bolo navážené 1,4564 g sodnej soli kyseliny 4-aminobutánovej a doplnené prevarenou destilovanou vodou po

značku. Po rozpustení bola vzorka titrovaná 0,1 M roztokom kyseliny sírovej na indikátor metyl-oranž. Po zmene farby roztoku z oranžovej na červenú prvou kvapkou odmerného činidla sa odčítala spotreba 19,1 ml 0,1 M roztoku kyseliny sírovej a vypočítal skutočný obsah sodnej soli kyseliny 4-aminobutánovej.

Čistota sodnej soli kyseliny 4-aminobutánovej bola 92 % hm.

Spôsobom stanovenia obsahu zložiek iniciačného systému v polymerizačnej zmesi pre prípravu poly-2-pyrolidónu podľa vynálezu je možné stanoviť ako jednotlivé zložky iniciačného systému zmesi, tak i jeho jednotlivé samostatné súčasti.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob stanovenia obsahu zložiek iniciačného systému v polymerizačnej zmesi pre prípravu poly-2-pyrolidónu, pozostávajúceho zo soli alkalického kovu 2-pyrolidónu a soli alkalického kovu karboxylátu 2-pyrolidónu, prípadne soli alkalického kovu kyseliny 4-aminobutánovej, vyznačený tým, že polymerizačná zmes sa zhydrolyzuje napríklad vodou a po hydrolyze sa neutralizačnou

titráciou odmerným roztokom silnej minerálnej kyseliny stanoví obsah soli alkalického kovu 2-pyrolidónu ako obsah hydroxidu alkalického kovu, obsah soli alkalického kovu karboxylátu 2-pyrolidónu ako obsah hydrogenuhličitanu a/alebo uhličitanu alkalického kovu a obsah soli alkalického kovu kyseliny 4-aminobutánovej.

219 662

