



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

225866

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 03 09 81
(21) (PV 6490-81)

(51) Int. Cl.³
G 01 N 31/00

(40) Zveřejněno 29 07 83

(45) Vydáno 15 10 85

(75)
Autor vynálezu

LEŠEK FRANTIŠEK ing. CSc., DRÁBEK JAN ing., HÁJEK KAREL ing.,
KAŠKA JIŘÍ ing. CSc., PARDUBICE, NOVÁK JIŘÍ ing., CHRUDIM,
MACKŮ VLADISLAV ing., Ústí nad Labem

(54) Způsob stanovení stupně konverze u nenasycených polyesterů

1

Vynález se týká způsobu stanovení stupně konverze u nenasycených polyesterů určením meze rozpustnosti aromatických uhlovodíků v reakční směsi. Dosahuje se tímto způsobem možnosti rychlého stanovení stupně zreagování výchozích složek při použití nenáročné laboratorní techniky.

Nenasycené polyesteru jsou produktem polyesterifikace, která se provádí při teplotách 140 až 240 °C, přičemž stupeň konverze, tj. stupeň zreagování karboxylových skupin kyseliny nebo jejich anhydridů s hydroxylovými skupinami dvojmocných, popřípadě trojmocných alkoholů se sleduje různými metodami, např. zjišťováním čísla kyselosti, hydroxylového čísla, viskozity, vodivosti, dielektrické konstanty apod. reakční směsi.

Dosavadní právě uvedené metody stanovení stupně konverze vykazují určité nedostatky. Běžně používaná metoda stanovení čísla kyselosti reakční směsi je jednoduchá, trvá relativně krátkou dobu, 15 až 20 minut, vyžaduje však v každém případě přesné vážení vzorků a dodržení pracovních podmínek, běžných v laboratoři, ale obtížně realizovatelných přímo v provozu. Stanovení hydroxylového čísla je časově podstatně náročnější, trvá minimálně hodinu, jeho hlavním nedostatkem je však to, že při čísle kyselosti nad 200 mg KOH/g se nedostávají reprodukovatelné výsledky a jeho stanovení u vzorků s rozmezím čísla kyselosti 150 až 200 mg KOH/g je zatíženo značnou chybou.

Měření stupně konverze podle viskozity vyžaduje změnu teplotního rozsahu, v němž je měřena viskozita vzorků a nutnost měnit měřicí rozsahy přístrojů, poněvadž viskozita reakčního média je výrazně závislá na teplotě a prudce vzrůstá se stupněm konverze, zejména v teplotním rozsahu 20 až 100 °C. Sledování stupně konverze podle vodivosti i podle dielektrické konstanty jsou obtížně reprodukovatelná. Měření stupně konverze spektroskopickými technikami, jako např. v infračervené i v ultrafialové oblasti vyžaduje náročnou měřicí techniku.

Uvedené nevýhody odstraňuje předložený vynález, který se týká způsobu stanovení stupně konverze při přípravě nenasycených polyesterů z polykarboxylových kyselin a/nebo jejich anhydridů a vícemocných alkoholů nebo od nich odvozených derivátů. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se přidavkem aromatických uhlovodíků ze skupiny zahrnující benzen, toluen a xylen při teplotě od 15 °C do teploty varu použitého uhlovodíku nebo směsi uhlovodíků zjistí nejprve mez rozpustnosti reakčního produktu v tomto rozpouštědle a pak se z předem vypracovaného kalibračního diagramu závislosti rozpustnosti příslušného aromatického uhlovodíku nebo směsi uhlovodíků v reakční směsi na stupni konverze reakčních složek stanoví stupeň konverze nenasyceného polyesteru. Mez rozpustnosti se zjistí buď ze spotřeby aromatických uhlovodíků nebo směsi uhlovodíků přidávaných ke vzorku reakční směsi až do vzniku prvního patrného zákalu nebo z objemu spodní oddělené vrstvy, vytvořené po rozdělení heterogenního systému, vzniklého přidáním nadbytku uhlovodíků či směsi uhlovodíků ke vzorku reakční směsi.

Předností tohoto vynálezu je možnost rychlého stanovení stupně zreagování výchozích složek při použití nenáročné laboratorní techniky, která lze provádět bezprostředně ve výrobním provozu. Zároveň tímto způsobem odpadá i potřeba vážení vzorků, neboť moderní výrobní aparatury jsou již vybaveny zařízením, které přímo umožňuje odběr vždy stejného objemu reakční směsi.

Uvedený způsob stanovení vychází ze zjištění, že rozpustnost aromatických uhlovodíků v reakční směsi nenasycených polyesterů stoupá se stupněm konverze výchozích složek, to znamená, že je nepřímo úměrná hodnotě čísla kyselosti nebo čísla hydroxylového reakční směsi, dále se zvyšuje se vzrůstající teplotou. Rovněž je závislá na druhu použitého aromatického uhlovodíku, přičemž klesá v řadě benzen > toluen > xylén a i na typu nenasyceného polyesteru, resp. na typu glykolové složky použité při jeho syntéze. Např. rozpustnost v polyesteru na bázi 1,2-propandiolu < než v případě 1,3-propandiolu. Zjištění meze rozpustnosti reakčního produktu v rozpouštědle, kterým jsou uvedené aromatické uhlovodíky či směsi těchto uhlovodíků podle předloženého vynálezu, se může provádět dvojím postupem.

V prvním případě se ke vzorku polyesteru ochlazeného na vhodnou teplotu přidá základní dávka aromatického uhlovodíku nebo směsi uhlovodíků, která nepřesahuje předpokládanou mez jejich rozpustnosti. Pak se opět začne přidávat aromatický uhlovodík nebo směs uhlovodíků za míchání až do vzniku zákalu indikujícího mez rozpustnosti. Nebo se hned zpočátku přidá takový objem aromatického uhlovodíku nebo směsi uhlovodíků, že okamžitě vzniká zákal a takto získaná heterogenní směs se za míchání ohřeje na teplotu při níž zakalení mizí.

Potom se obvykle teplota roztoku nechá klesnout až se zákal znovu objeví a z kalibračního diagramu se odečte stupeň konverze podle hodnoty teploty tohoto zákalu a obsahu aromatického uhlovodíku nebo směsi uhlovodíků. Ve druhém případě zjištění meze rozpustnosti se přidá takový nadbytek aromatického uhlovodíku nebo směsi uhlovodíků ke vzorku polyesteru, že vznikne za míchání při dané teplotě heterogenní soustava, která po zastavení míchání se rozdělí na dvě fáze, spodní polyesterovou a horní uhlovodíkovou. Objem polyesterové fáze, tj. stupeň zbotnění nenasyceného polyesteru uhlovodíkem, je přímo úměrný stupni konverze. V horní uhlovodíkové fázi je sice rozpouštěn nenasycený polyester, ale jeho rozpustnost nepřesahuje při teplotě do 40 °C 2 % hmot.

Pro každý typ polyesteru je vhodné sestavit kalibrační diagram závislosti rozpustnosti aromatického uhlovodíku na stupni konverze. Postup podle druhého případu má přednost v tom, že je možné stanovit závislost objemu polyesterové fáze V na číselně střední molekulové hmotnosti $\bar{M}_0$, vypočítávané ze vztahu $\bar{M}_0 \approx 112 \cdot 220 / (/\text{číslo kyselosti}/ + /\text{číslo hydroxylové}/)$, a z vhodné kombinace vztahů mezi V a $\bar{M}_0$, např. ze závislosti $V/\bar{M}_0$ na $\bar{M}_0$, zpracované do formy diagramu, odečíst odpovídající hodnotu $\bar{M}_0$ a při samostatném a nezávislém stanovení čísla kyselosti je pak možno dojít k odhadu hodnoty hydroxylového čísla dříve, než je to možné běžnými analytickými metodami. To je významné právě v počáteční fázi polyesterifikace, kdy stanovení hydroxylového čísla je zatíženo značnou chybou. Způsob stanovení stupně konverze

podle předloženého vynálezu umožňuje odhalit, např. brzy i odchylky v navážce, zejména glykolů, od předepsané receptury.

Při přípravě nenasycených polyesterů azeotropním postupem je třeba vzít v úvahu objem aromatického uhlovodíku, který je již rozpuštěn v reakční směsi. Tento objem se však dá udržet na konstantní hodnotě vhodným propojením děliček a reaktoru, a připočítává se k objemu aromatického uhlovodíku, přidávaného do vzorku polyesteru při vlastním stanovení. Výše uvedení propojení je již běžné u pokusných i průmyslových aparatur. Podle typu polyesteru je účelné volit i příslušnou směs uhlovodíků, např. benzenu a toluenu nebo isomerů xylenu, aby se dosáhlo, např. optimálního objemu spodní polyesterové fáze.

V dalším jsou uvedeny příklady provedení vynálezu.

Příklad 1

Během přípravy polyesteru na bázi maleinanhydridu, ftalanhydridu a 1,2-propandiolu v molárním poměru 2,3:1,0:3,84 tavným způsobem při teplotě 140 až 205 °C byly odebrány vzorky reakční směsi, z nichž bylo odváženo 200, resp. 150 g do baňky o obsahu 500 ml. Baňka opatřená míchadlem a teploměrem byla umístěna v elektrickém topném hnízdě. Do vzorků o teplotě 40 až 50 °C byl přidáván toluen do vzniku zákalu. Jakmile vznikl zákal, byl roztok ohřát na teplotu o 10 až 20 °C vyšší než byla teplota zákalu, tím zákal zmizel a za míchání byl roztok ponechán k volnému chladnutí. V okamžiku, kdy se zákal znovu objevil, byla opět odečtena teplota, která byla považována za teplotu zákalu. Tímto způsobem byla u 6 vzorků stanovena závislost teploty zákalu na množství přidávaného toluenu. Interpolací množství přidávaného toluenu s teplotou zákalu na stejnou teplotu 60 °C byla pak zjištěna následující závislost rozpustnosti toluenu na číslu kyselosti reakční směsi:

Číslo kyselosti mg KOH/g	220,1	109,0	93,0	70,2	65,9	26,7
% hm. toluenu v roztoku	20,5	36,0	39,3	46,7	51,9	77,4

U opakované přípravy polyesteru podle téže receptury bylo možno odebrané roztoky již zčásti naředit přímo toluenem, tím se teplota roztoků snížila, a ihned nato se zjišťoval bod zákalu. Tím se docílilo zrychlení celého stanovení. Po interpolaci rozpustnosti toluenu na teplotu 60 °C bylo možno podle výše uvedené kalibrační tabulky odhadovat stupeň konverze.

Příklad 2

Byly připravovány polyesteru na bázi maleinanhydridu, ftalanhydridu v molárním poměru 1:1 a nadbytku 1,2-etandiolu; série I byla připravena s 1 % mol., série II s 5,2 % mol. a série III s 11 % mol. nadbytkem 1,2-etandiolu. Během přípravy při teplotě 140 až 230 °C byly odebrány vzorky. Způsobem podle příkladu 1 byla měřena rozpustnost xylenu v příslušných vzorcích. Xylen obsahoval cca 70 % obj. p- a m-isomeru, cca 29 % o-isomeru a cca 1 % etylbenzenu.

Hodnoty čísla kyselosti a hydroxylového čísla, dále rozpustnost xylenu v příslušných vzorcích při referenční teplotě 80 °C jsou pro sérii I uvedeny v tab. č. 1, pro sérii II v tab. č. 2 a pro sérii III v tab. č. 3.

Tab. č. 1

Číslo vzorku	Číslo kyselosti mg KOH/g	Číslo hydroxylo- vé mg KOH/g	% hm. xylenu v roztoku
1	205,7	174,8	9,82
2	178,3	158,8	10,20
3	136,6	109,2	11,48
4	107,1	83,0	13,33

Tab. č. 2

Číslo vzorku	Číslo kyselosti mg KOH/g	Číslo hydroxylo- vé mg KOH/g	% hm. xylenu v roztoku
1	197,6	211,0	9,52
2	135,5	147,8	10,79
3	103,1	115,1	12,51
4	67,2	79,3	14,22

Tab. č. 3

Číslo vzorku	Číslo kyselosti mg KOH/g	Číslo hydroxylo- vé mg KOH/g	% hm. xylenu v roztoku
1	173,7	207,0	9,46
2	132,3	175,1	10,71
3	88,0	127,8	12,43
4	57,0	98,8	13,46

Z dat v tabulce č. 1 až 3 je patrné, že měřením rozpustnosti xylenu ve vzorcích polyesteru je možno při interpolaci na stejné číslo kyselosti (jež je možno stanovit poměrně rychle) měřením rozpustnosti aromatického uhlovodíku v polyesteru zjistit odchylku od požadované hodnoty hydroxylového čísla dříve, než se to dá zjistit analyticky. Při vyšším čísle hydroxylovém při jinak stejné hodnotě čísla kyselosti je rozpustnost aromatického uhlovodíku nižší.

P ř í k l a d 3

U polyesteru, připravovaného na bázi maleinanhydridu, ftalanhydridu, 1,2-standiolu a 1,2-propandiolu při molárním poměru 1,0:1,45:2,05:0,55 při teplotě 140 až 210 °C byly odbírány vzorky a byla u nich zjišťována rozpustnost toluenu. Závislost rozpustnosti toluenu na stupni konverze, vyjádřeném číslem kyselosti, při 80 °C, je uvedena v tab. č. 4.

Tab. č. 4

Číslo vzorku	Číslo kyselosti mg KOH/g	% hm. toluenu v roz- toku
1	185,5	18,83
2	120,7	23,58
3	92,6	25,08
4	79,3	25,91
5	65,4	28,49
6	38,0	30,73

Příklad 4

U polyesteru připravovaného tavným způsobem v rozmezí teplot 150 až 210 °C na bázi maleinanhydridu, ftalanhydridu a 1,2-propandiolu při jejich molárním poměru 2,3:1,0:3,76 byly odebrány během polyesterifikace vzorky č. 1 až 5. Tyto vzorky byly míchány s benzenem ve váhovém poměru, uvedeném v tab. č. 5, a současně bylo v nich stanoveno číslo kyselosti a číslo hydroxylové. Po smíchání s benzenem došlo u nich za klidu k rozdělení soustavy na dvě fáze, a to na spodní pryskyřičnou, resp. polyesterovou a na horní benzenovou.

Toto rozdělení probíhalo poměrně rychle (během 10 až 15 minut bylo úplné), a dá se ještě urychlit centrifugováním. V příslušných odměrných válcích byly při teplotě obou fází 25 °C odečteny celkové objemy soustavy a objemy polyesterových fází V_i . Z hodnot čísla kyselosti a hydroxylového čísla byly vypočítány číselně střední molekulové hmotnosti polyesterů $\bar{M}_{oi}$, dále byl z hodnot V_i a $\bar{M}_{oi}$ vypočítán poměr $V_i/\bar{M}_{oi} = \phi_i$. Ukázalo se, že objem polyesterové fáze V_i stoupal s pokračujícím stupněm konverze, tj. s hodnotou $\bar{M}_{oi}$, a za relace $V_i/\bar{M}_{oi} = f(\bar{M}_{oi})$ vykazovala spojitý průběh, daný křivkou, charakteristickou pro shora uvedený typ polyesteru. Příkladem uvedených hodnot je tab. č. 5.

Tab. č. 5

Číslo vzorku	Číslo kyselosti mg KOH/g	Číslo hydroxylové mg KOH/g	$\bar{M}_{oi}$	Dáno polyesteru g	Dáno benzenu g	V_i ml	ϕ_i
1	233,9	317,3	204	100	100	108	0,53
2	207,3	264,4	238	100	100	114	0,48
3	166,3	226,2	286	100	100	128	0,45
4	122,0	166,9	388	100	100	154,5	0,40
5	92,3	130,5	504	100	250	185	0,37

Z dat v tab. č. 5 je patrný vzestup objemu polyesterové fáze se stupněm konverze, tak, že při použití křivky $V_i/\bar{M}_{oi} = f(\bar{M}_{oi})$ je možné iteračním výpočtem při dosažení vhodného $\bar{M}_{oi}$ dojít k hodnotě $\bar{M}_0$, která po zjištění čísla kyselosti dovoluje odvodit i příbližnou hodnotu hydroxylového čísla.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob stanovení stupně konverze u nenasycených polyesterů z polykarboxylových kyselin a/nebo jejich anhydridů a vícemocných alkoholů nebo od nich odvozených derivátů, vyznačující se tím, že se přidavkem aromatických uhlovodíků ze skupiny zahrnující benzen, toluen a xylen při teplotě od 15 °C do teploty varu použitého uhlovodíku nebo směsi uhlovodíků zjistí nejprve mez rozpustnosti reakčního produktu v tomto rozpouštědle a pak se z kalibračního diagramu závislosti rozpustnosti příslušného aromatického uhlovodíku nebo směsi uhlovodíků v reakční směsi na stupni konverze reakčních složek stanoví stupeň konverze nenasyceného polyesteru.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že mez rozpustnosti se zjistí ze spotřeby aromatických uhlovodíků nebo směsi uhlovodíků přidávaných ke vzorku reakční směsi až do vzniku prvního patrného zákalu.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že mez rozpustnosti se zjistí z objemu spodní oddělené vrstvy, vytvořené po rozdělení heterogenního systému, vzniklého přidáním nadbytku uhlovodíků nebo směsi uhlovodíků ke vzorku reakční směsi.