



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

231795

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

G 01 N 31/00

C 08 F 8/08

C 08 F 10/06

(22) Prihlášené 24 01 83

(21) [PV 459-83]

(40) Zverejnené 14 05 84

(45) Vydané 15 12 86

(75)

Autor vynálezu

CITOVICKÝ PAVOL ing. CSc., CHRÁSTOVÁ VIERA ing. CSc.,
BENISKA JOZEF prof. ing. DrSc., BRATISLAVA,
MEJZLÍK JIRÍ ing. CSc., BRNO, FANČOVIČ KAROL ing. CSc.,
RATTAY VLADIMÍR ing., KIZLINK JURAJ ing. CSc., BRATISLAVA,
MALÍK JÁN ing., KOCHANOVCE, MAJER JOSEF RNDr. CSc., BRNO

[54] Spôsob stanovenia epoxidických skupín

1

2

Vynález spadá do odboru makromolekulárnej chémie. Týka sa stanovenia epoxidických skupín viazaných na práškovom izotaktickom polypropyléne s obsahom 0,5 až 2,0 % hmotnostných epoxidického kyslíka. Podstatou spôsobu podľa vynálezu je, že 1 hmotnostný diel práškoveho izotaktického polypropylénu reaguje s 0,3 až 0,4 hmotnostných dielov látky obsahujúcej v molekule pohyblivý atóm vodíka viazaný na atóm dusíka alebo síry, s výhodou sukcinimidom, 2-merkaptobenzotiazolom alebo dietanolamínom v prostredí 3,6 až 4,8 hmotnostných dielov organických rozpúšťadiel, s výhodou n-heptánu, dioxánu, dimetylformamidu alebo ich zmesi, prípadne za prítomnosti 0,02 až 0,4 hmotnostných dielov katalyzátora, ktorým je terciárny amín, počas 2 až 5 hodín pri teplote 90 až 100 °C. Stanovuje sa hmotnostný prírastok na práškovom polypropyléne a/alebo viazaný dusík, síra.

Vynález sa týka spôsobu stanovenia epoxidických skupín.

Kvantitatívne stanovenie epoxidických skupín predstavuje jednu z najobtiažnejších úloh v organickej analýze. Hlavnú komplikáciu spôsobuje veľká reaktivita tejto funkčnej skupiny, umožňujúca reakcie spojené s otvorením epoxidového kruhu, rôzne prešmyky za tvorby karbonylových funkčných skupín, vzniku enolov alebo polymérov, príp. ďalších reakčných produktov vznikajúcich z produktov primárnych premien epoxidickej funkčnej skupiny. Vedenie reakcie epoxidickej funkčnej skupiny tak, aby ju bolo možné použiť na jej kvantitatívne stanovenie vyžaduje zvyčajne rozsiahlu optimalizáciu podmienok stanovenia.

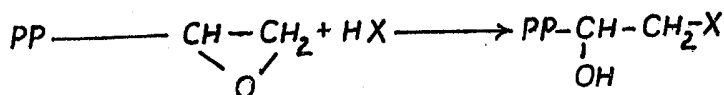
Metódy stanovenia epoxidických skupín v polyméroch sú vo väčšine prípadov založené na adícii halogenovodíka najčastejšie voľného chlorovodíka alebo v pyridínium chloride alebo pyridínium perchloráte na epoxidovú skupinu vo vodnom prostredí. Ako činidlá sa používajú tiež tiosíran sodný, siričitan sodný, alebo kyselina jodistá. Metódy prevedenia sú najčastejšie titračné, prípadne s turbidimetrickým meraním. Pri nepriamej metóde sa určí prebytok činidla, ktorý nezreagoval. Určitým riešením je použitie fyzikálnych alebo fyzikálno-chemických inštrumentálnych metód pri stanovení. Stanovenie epoxidických funkčných skupín viazaných na polyméry má svoje špecifické zvláštnosti, najmä ak sú polyméry v tuhom stave, pretože tu vystupujú do popredia adsorpčné javy prebiehajúce na povrchu tuhej fázy.

Uvedené nedostatky sú odstránené u spo-

sobu stanovenia epoxidických skupín podľa vynálezu viazaných na práškovom izotaktickom polypropyléne s obsahom 0,5 až 2,0 percent hmotnostných epoxidického kyslíka, podstatou ktorého je, že 1 hmotnostný diel práškoveho izotaktického polypropylénu reaguje s 0,3 až 0,4 hmotnostných dielov látky, obsahujúcej v molekule pohyblivý atóm vodíka viazaný na atóm dusíka alebo síry, s výhodou sukcínimidom, 2-merkaptobenzotiazolom alebo dietanolamínom v prostredí 3,6 až 4,8 hmotnostných dielov organických rozpúšťadiel, s výhodou n-heptánu, dioxánu, dimetylformamidu alebo ich zmesi, prípadne za prítomnosti 0,02 až 0,04 hmotnostných dielov katalyzátora, ktorým je terciárny amín, počas 2 až 5 hodín pri teplote 90 až 100 °C a epoxidické skupiny sa stanoví z hmotnostného prírastka na práškovom izotaktickom polypropyléne a/alebo z obsahu viazaného dusíka alebo síry stanovených elementárnou analýzou. Práškový izotaktický polypropylén s obsahom 0,5 až 2,0 % hmot. epoxidického kyslíka sa získava očkovaním nízkooxidovaného polypropylénu 2,3-epoxypropylmetakrylátom vo vodnej emulzii pri teplote 30 °C za aktivácie reakcie chelátom dvojmocného železa.

Metóda podľa vynálezu umožňuje získať presné výsledky pri časovom priebehu reakcií polymérov, prejavujúcich sa poklesom obsahu epoxidických skupín, resp. ich vzniku.

Epoxidické funkčné skupiny môžu za určitých podmienok reagovať s látkami obsahujúcimi pohyblivý vodík, ako to už bolo popísané v čs. AO č. 218 602



Látky obsahujúce mimoriadne pohyblivý vodík je možné použiť na kvantitatívne stanovenie epoxidických funkčných skupín viazaných na práškovom izotaktickom polypropyléne. Použitá látka musí mať z dôvodov jednoznačnej interpretácie výsledku iba jeden pohyblivý vodík schopný sa viazať na epoxidickú skupinu, pričom je užitočné ju použiť v molovej prevahe. Ako vhodnými sa ukázali činidlá ako sukcínimid, 2-merkaptobenzotiazol a dietanolamín. Ich účinok môže byť podporený pridaním katalytického množstva terciárneho amínu, ktorý skracuje dobu potrebnú k stanoveniu a znižuje teplotu reakcie. Použitie rozpúšťadla má za úlohu sprostredkovať styk činidla s povrchom polyméru. Teplota stanovenia je určená stabilitou epoxidickej funkčnej skupiny a je volená tak, aby ešte nedochádzelo k iným reakciám. Je výhodné stanovenie robiť v inertnej atmosfére, ako na príklad pod dusíkom.

Výsledok stanovenia sa vyčíslí z prírastku hmotnosti vzorky po jej premytí a vysušení, preto použité činidlá musia mať dostatočne vysokú molekulovú hmotnosť, aby prírastok hmotnosti vzorky bol spoľahlivo identifikovateľný. Prítomnosť presne definovaného množstva dusíka alebo síry v činidle umožňuje overiť výsledok vázkovej analýzy tiež elementárnou analýzou — stanovením ich obsahu v stanovenej vzorke.

Spôsob stanovenia podľa vynálezu je možné použiť na sledovanie časového priebehu rôznych reakcií poklesom obsahu epoxidických funkčných skupín v polyméri, alebo tiež priebeh ich vzniku. Výhodné je toto sledovať v ampulkách v statickom prevedení pri použití série vzoriek.

Chyba stanovenia epoxidickej skupiny uvedenou metódou bola zrovnateľná s chybou získanou u iných postupov v homogénnej fáze.

Predmet vynálezu je doložený na nasledujúcich príkladoch.

Príklad 1

Do ampulky s obsahom 15 cm^3 v inertnej dusíkovej atmosfére sa nadáva 1,0 g práškoveho izotaktického polypropylénu s obsahom 0,5 až 2,0 % hmotnostné epoxidického kyslíka, činidlo, ktorým je 0,3 g sukcinimidu v dvojmolovom prebytku voči epoxidickým skupinám, 5 cm^3 zmesi rozpúšťadiel, ktorým je 3,1 g n-heptánu a 0,5 g di-oxánu a katalyzátor, ktorým je 0,04 g trietylamínu.

Po uzavretí sa obsah ampulky premieša pretrepaním a ampulka sa umiestni staticky do vytemperovaného kúpeľa. Po určenom čase od 2 do 5 hodín, tu 3 hodiny sa ampulka ochladí a jej obsah sa kvantitatívne preniesie do 100 ml metanolu. Po 2 hodinách sa tuhá fáza oddelí na sklenej frite S 2. Na nej sa premyje vodou a acetonom a suší na vzduchu pri laboratórnej teplote do konštantnej hmotnosti.

Z prírastku hmotnosti vzorky sa určí množstvo naviazaného činidla, ktoré prepočítané na počet molov udáva súčasne počet molov epoxidického kyslíka v 1 g skúmanej vzorky. Vynásobením tohoto údaju číslom 1600 sa získajú hmotnostné % epoxidického kyslíka vo vzorke. Výsledok sa uvádza ako aritmetický priemer dvoch navzájom nezávislých paralelných stanovení.

Obsah epoxidického kyslíka sa zistí aj z výsledku stanovenia dusíka alebo síry vo vzorkách organoanalytickými postupmi.

Chyba stanovenia epoxidického kyslíka vázkove bola $\pm 0,7 \%$ z analýzy na obsah dusíka $\pm 1,6 \%$, z analýzy na obsah síry $\pm 1,5 \%$.

Výsledky ďalších stanovení uvedených v príklade 2 až 4 sú v tabuľke 1.

Príklad 2

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že k 1,0 g práškoveho izotaktického polypropylénu sa nadáva 0,3 g 2-merkaptobenzťiazolu a 4,8 g dimetylformamidu.

Príklad 3

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že k 1,0 g práškoveho izotaktického polypropylénu sa nadáva 0,4 g 2-merkaptobenzťiazolu, 0,02 g trietylamínu a 4,4 g o-xylénu.

Príklad 4

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že k 1,0 g práškoveho izotaktického polypropylénu sa nadáva 0,3 g dietanolamínu a zmes 3,1 g n-heptánu a 0,5 g di-oxánu.

TABUĽKA 1

Podmienky pre kvantitatívne stanovenie epoxidického kyslíka v množstve 0,5 až 2,0 % hmot. viazaného na izotaktický práškový polypropylén

Príklad č.	Číslo (druh)	(g)	n-heptán (g)	Rozpúšťadlo o-xylén (g)	dioxán (g)	dimetyl- formamid (g)	Kataly- zátor Trietyl- amín (g)	Teplota pri stanovení (°C)	Doba stano- venia (hod.)	Výsledok stanovenia epoxidu (%)
1	Sukcínimid	0,3	3,1		0,5		0,04	95	3	0,51 ± 0,01
2	2-merkaptobenzotiazol	0,4				4,8		100	5	0,70 ± 0,01
3	2-merkaptobenzotiazol	0,4		4,4			0,02	95	3	1,20 ± 0,02
4	Dietanolamín	0,3	3,1		0,5			90	2	1,83 ± 0,03

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob stanovenia epoxidických skupín viazaných na práškovom izotaktickom polypropyléne s obsahom 0,5 až 2,0 % hmotnostných epoxidického kyslíka, vyznačený tým, že 1 hmotnostný diel práškového izotaktického polypropylénu reaguje s 0,3 až 0,4 hmotnostných dielov látky, obsahujúcej v molekule pohyblivý atóm vodíka viazaný na atóm dusíka alebo síry, s výhodou sukcinimidom, 2-merkaptobenzťiazolom, alebo dietanolamínom, v prostredí 3,6 až 4,8 hmot-

nostných dielov organických rozpúšťadiel, s výhodou n-heptánu, dioxánu, dimetylformamidu alebo ich zmesi, prípadne za prítomnosti 0,02 až 0,04 hmotnostných dielov katalyzátora, ktorým je terciárny amín, počas 2 až 5 hodín pri teplote 90 až 100 °C a epoxidické skupiny sa stanovia z hmotnostného prírastka na práškovom izotaktickom polypropyléne a/alebo z obsahu viazaného dusíka alebo síry stanovených elementárnou analýzou.