

STANOVENIE VOĽNÉHO MALEÍNOVÉHO ANHYDRIDU V POLYESTEROVÝCH ŽIVICIACH

OTAKAR MLEJNEK

Výskumný ústav kábelov a izolantov v Bratislave

Úvod

Stanovenie malého množstva maleínového anhydridu za prítomnosti voľnej kyseliny maleínovej a jej kyslých esterov s ricínovým olejom sa nepodarilo vyriešiť metódami bežne používanými pre stanovenie anhydridov za prítomnosti voľných kyselín. Úplne zlyhala diferenčná titrácia vodnými alkáliami a alkalickými alkoholátmi, ktorú navrhli Siegel a Moran [1], aplikovali Garrett a spolupracovníci [2] pre stanovenie maleínového anhydridu v kopolyméroch so styrénom a modifikovali Školman a Popová [3] pre stanovenie ftalového anhydridu v polyesterových živiciach. Okrem malej citlivosti treba pri tomto spôsobe zdôrazniť ľahkú hydrolyzovateľnosť esterov maleínového anhydridu s kyselinou ricínoolejovou, čo má za následok obťažné sledovanie konečného bodu a tým podstatné zníženie presnosti.

Pre vysoký obsah voľných karboxylových skupín v kyslých esteroch sa neosvedčil ani spôsob stanovenia založený na titrácii anilínových kyselín, ktoré vznikli z anhydridu a nadbytku anilínu [4, 5]. Sľubnou sa spočiatku zdala metóda, pri ktorej sa k anhydridu pridáva nadbytok terciárneho amínu. Jeho nespotrebované množstvo sa stanoví potenciometrickou titráciou štandardnou kyselinou soľnou alebo chloristou [6—8]. Zatiaľ čo sa v prípade samého maleínového anhydridu získali dobré výsledky, metóda nebola použiteľná za prítomnosti polyesterov.

Rozhodli sme sa preto preskúmať možnosť využitia známej reakcie maleínového anhydridu s dimetylanilínom pre kolometrické stanovenie. Táto reakcia sa používa ako kvalitatívny test pri sledovaní adičných reakcií maleínového anhydridu [4].

Experimentálna časť

a) Chemikálie

Maleínový anhydrid: čistota purum. Obsah maleínového anhydridu stanovený metódou Školmanovou [3] bol $95,4 \pm 0,5$ %, obsah voľnej kyseliny maleínovej bol $5,3 \pm 0,3$ %.

Bezvodý acetón: čistota p. a. Ponechá sa za občasného pomiešania stáť 24 hod. s chloridom vápenatým, načo sa predestiluje.

Dimetylanilín: čistota purum; čerstvo predestilovaný.

Ostatné chemikálie boli tej istej čistoty, ako sa používajú pri syntéze polyesterových živíc.

b) *Zariadenie*

Na fotometrovanie sa použil dvojbunkový kolorimeter typu Lange (Laboratoriumi Felszerelések Gyára, Budapešť). Kývety mali obsah 20 ml a hrúbku 10 mm.

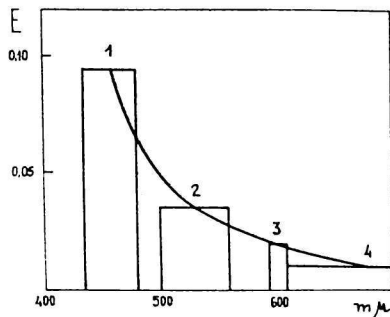
Výsledky a diskusia

a) *Volba rozpúšťadla*

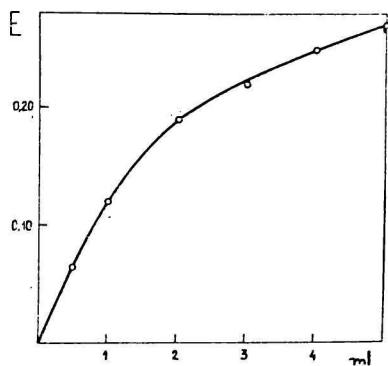
Z celého radu použitých rozpúšťadiel najlepšie sa osvedčil acetón, a to nielen pre dobrú rozpustnosť polyesterov, ale aj pre optimálnu intenzitu a stálosť dimetylanilínového komplexu s maleínovým anhydridom. Na zamedzenie hydrolyzy anhydridu na kyselinu je však potrebné acetón odvodňovať.

b) *Volba vhodného filtra*

Meraním absorpcie svetla žltočerveného komplexu za použitia rozličných filtrov sa zistilo, že maximálnu absorpciu poskytuje modrý filter (obr. 1). Preto sa všetky ďalšie merania robili týmto filtrom.



Obr. 1. Závislosť absorpcie svetla od farby použitého filtra. 1. modrý, 2. zelený, 3. oranžový, 4. červený.



Obr. 2. Vplyv nadbytku dimetylanilínu na intenzitu sfarbenia.

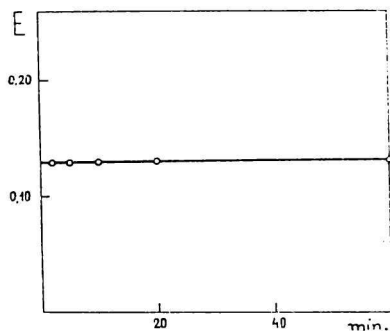
c) *Vplyv nadbytku dimetylanilínu*

Pretože nadbytok dimetylanilínu má podstatný vplyv na intenzitu sfarbenia komplexu, bolo potrebné zistiť jeho optimálne množstvo. Na tento účel poslúži obr. 2, z ktorého vyplýva, že použitie 5 ml dimetylanilínu na 20 ml vzorky zaistí maximálnu citlivosť a presnosť.

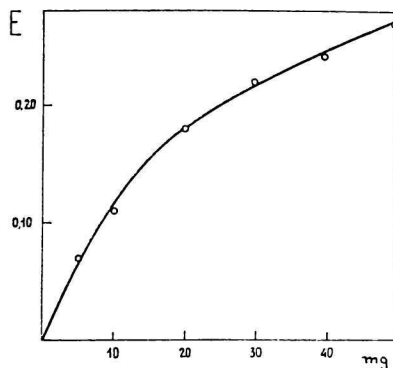
d) *Závislosť intenzity sfarbenia od času*

Pre zistenie stálosti sfarbeného komplexu, t. j. závislosti intenzity sfarbenia od času merala sa absorpcia svetla komplexu dimetylanilínu s maleínovým

anhydridom za neprítomnosti iných zložiek a v rozličných časových intervaloch. Ako vidieť na obr. 3, nenastala zmena ani po jednohodinovom vystavení vzorky dennému svetlu. Chovanie komplexu v závislosti od času za prítomnosti rozličných zložiek uvádzame ďalej.



Obr. 3. Závislosť intenzity sfarbenia od času.



Obr. 4. Kalibračná krivka. Závislosť intenzity sfarbenia od množstva maleinového anhydridu.

e) Zhotovenie kalibračnej krivky

Na podklade uvedených výsledkov zvolili sme pre zhotovenie kalibračnej krivky tento postup: Najprv sa pripraví zásobný roztok maleinového anhydridu známej čistoty v bezvodom acetóne (1 g na 100 ml). Z tohto sa 0,5–5 ml odpipetuje do 25 ml odmerných baniek. Obsah baniek sa doplní bezvodým acetónom asi na $\frac{2}{3}$ a pipetou sa pridá 5 ml čerstvo predestilovaného dimetylanilínu. Po doplnení odmernej banky acetónom po značku a pomiešaní obsahu sa žltočervený roztok vleje do 20 ml kolorimetrickej kyvety a zmeria sa extinkcia oproti slepému pokusu. Meranie sa robí aspoň 3 krát a pre zhotovenie kalibračnej krivky sa berie aritmetický priemer. Závislosť medzi množstvom maleinového anhydridu v mg a príslušnou extinkciou udáva obr. 4.

f) Zhodnotenie metódy

Pre zhodnotenie vypracovanej metódy sa pripravil nový zásobný roztok maleinového anhydridu v acetóne. Alikvotné podiely vzorky obsahujúce 30 mg maleinového anhydridu sa analyzovali tým istým spôsobom, ako je uvedené pri zhotovení kalibračnej krivky. Aritmetický priemer výsledkov piatich súbežných stanovení bol 30,32 mg, smerodajná odchýlka $\pm 0,63$ mg a pravdepodobná relatívna chyba $\pm 2,56$ %.

K polyesterovej živici zbavenej voľného maleínového anhydridu prefukovaním prúdom CO_2 pri 140—160 °C sme pridali 10 % maleínového anhydridu. Analýzou diferenciálnou titráciou podľa Školmana [3] sme zistili $9,17 \pm \pm 1,03$ % anhydridu. Z tejto vzorky sme vážili po 0,3 g do piatich 25 ml odmerných baniek a po rozpustení v bezvodom acetóne sme pipetou pridali 5 ml dimetylanilínu. Ďalší postup bol ten istý, ako sa uvádza pri zhotovení kalibračnej krivky. Výsledky sme opäť zhodnotili pomocou štatistickej matematiky, pričom sme zistili tieto hodnoty: aritmetický priemer 10,10 %, smerodajná odchýlka $\pm 0,15$ % a pravdepodobná relatívna chyba $\pm 1,81$ %. Z výsledkov vidieť, že v prípade samého maleínového anhydridu, ako aj za prítomnosti polyesterovej živice sú výsledky vyhovujúce, pretože pravdepodobná relatívna chyba sa pohybuje okolo 2 %.

Ak bol prítomný kondenzačný produkt maleínového anhydridu s ricínovým olejom, stabilizovaný hydrochinónom, stretli sme sa s nežiadúcim zjavom: intenzity sfarbenia dimetylanilínového komplexu časom značne ubúdalo. Snažili sme sa preto zistiť, ktorá zo zložiek kondenzačného produktu zapríčiňuje túto nestálosť komplexu. Za tým účelom sme k 30 mg maleínového anhydridu postupne pridávali skúšané zložky, a to v pomere, v akom sú prítomné v kondenzáte. Nato sme stanovili obsah anhydridu uvedeným spôsobom. Výsledky analýz piatich súbežných vzoriek podáva tab. 1.

Tabuľka 1

Vplyv rozličných zložiek na stanovenie maleínového anhydridu

Č.	mg maleínového anhydridu				
	zložka	teoreticky	nájdené	rozdiel	chyba (%)
1	—	30	30,32	+ 0,32	1,05
2	ricínový olej	30	30,10	+ 0,10	0,35
3	kyselina maleínová	30	30,70	+ 0,70	2,29
4	hydrochinón	30	30,12	+ 0,12	0,40
5	styren	30	30,60	+ 0,60	1,96

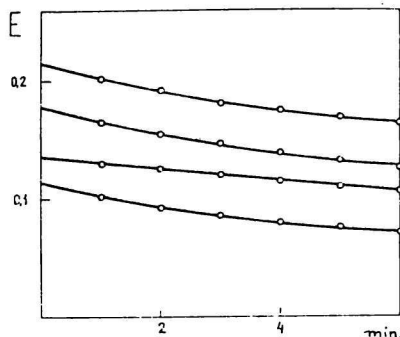
Ani jedna z uvedených zložiek nielenže podstatne neovplyvňuje na výsledky analýz, ale nemá vplyv ani na stálosť komplexu. Preto treba predpokladať, že zmenu intenzity sfarbenia v závislosti od času spôsobuje niektorý z reakčných produktov kondenzácie maleínového anhydridu s ricínovým olejom.

Pretože sa nám nepodarilo zistiť príčinu nestálosti dimetylanilínového komplexu, preskúšali sme v tomto prípade pre stanovenie maleínového anhydridu tento spôsob: Extinkciu roztokov sme merali v jednomínútových intervaloch

(pomocou stopiek) a získané hodnoty v závislosti od času sme zobrazili graficky (obr. 5). Extrapoláciou na nulový čas sme potom zistili extinkciu na počiatku a len túto sme použili pri vyhľadávaní príslušného množstva maleinového anhydridu z kalibračnej krivky. Uvedeným spôsobom sme analyzovali vzorku kondenzátu v piatich súdebných stanoveniach za použitia návažkov od 0,8 do 1,2 g. Zhodnotením výsledkov sme získali pravdepodobnú relatívnu chybu v rozmedzí $\pm 10,75\%$.

Na overenie správnosti takéhoto spôsobu analýzy pridali sme k štyrom vzorkám kondenzátu známe množstvo maleinového anhydridu a urobili sme spomenutý rozbor. Výsledky uvádzame v tab. 2.

Z výsledkov vyplýva, že uvedeným spôsobom možno obsah voľného maleinového anhydridu stanoviť aj za prítomnosti kondenzačného produktu maleinového anhydridu s ricínovým olejom. Stanovenie je však zatažené väčšou pravdepodobnosťou chýb, čo sa prejaví nižšou presnosťou stanovenia. Pravde-



Obr. 5. Pokles intenzity sfarbenia v závislosti od času za prítomnosti kondenzačného produktu maleinového anhydridu s ricínovým olejom.

Tabuľka 2

Stanovenie maleinového anhydridu v kondenzáte

Č.	% maleinového anhydridu			
	teoreticky	nájdené	rozdiel	chyba (%)
1	1,16	1,28	+ 0,12	+ 9,4
2	2,83	1,69	- 0,14	- 8,3
3	2,92	2,60	- 0,30	- 11,5
4	3,80	3,51	- 0,29	- 8,3

podobná relatívna chyba asi $\pm 10\%$ je síce veľká, avšak v porovnaní s inými metódami, kde sa chyba pohybovala v rozmedzí $\pm 100\%$, vyplynú nám prednosti tohto spôsobu stanovenia.

Postup stanovenia

Na podklade uvedených výsledkov odporúčame pre stanovenie voľného maleinového anhydridu v polyesterových živiciach tento postup:

Potrebné množstvo vzorky (v prípade 1—5 % maleinového anhydridu 1—0,5 g vzorky, v prípade 5—10 % anhydridu 0,5—0,3 g vzorky; ak sa obsah

anhydridu pohybuje pod 1 %, návažok vzorky musí byť asi 2 g) sa odváži do 25 ml odmernej banky, vzorka sa rozpustí v bezvodom acetóne a pridá sa presne 5 ml dimetylanilínu; od tohto okamihu sa meria čas stopkami. Obsah odmernej banky sa doplní bezvodým acetónom po značku a dobre sa premieša. Absorpcia svetla vyjadrená pomocou extinkcie sa v jednominútových intervaloch meria v 20 ml kvetkách za použitia modrého filtra. Z piatich nameraných hodnôt sa graficky zistí extinkcia pre nulový čas. Z takto extrapolovanej extinkcie sa pomocou kalibračnej krivky nájde príslušné váhové množstvo maleínového anhydridu.

Сúhrn

Uvádza sa nový spôsob fotometrického stanovenia voľného maleínového anhydridu v polyesterových živiciach pomocou dimetylanilínu. Čo do presnosti a citlivosti metóda značne prevyšuje dosiaľ používané spôsoby stanovenia.

Študujú sa podmienky stanovenia potrebné na dosiahnutie optimálnej reprodukovateľnosti, presnosti a citlivosti stanovenia: voľba vhodného filtra, závislosť intenzity sfarbenia od času a od nadbytku dimetylanilínu.

Stanovenie možno robiť za prítomnosti kyseliny maleínovej, hydrochinónu, styrénu a ricínového oleja. Ruší benzoylperoxyd.

V prípade samých polyesterových živíc pohybuje sa pravdepodobná relatívna chyba stanovenia v rozmedzí $\pm 2\%$; v prípade, že je prítomný kondenzačný produkt maleínového anhydridu s ricínovým olejom, chyba je až $\pm 10\%$. V tomto prípade sa totiž prejavuje nestálosť farebného komplexu, a preto je potrebné robiť závislosť intenzity sfarbenia komplexu od času a extrapolovať ju na nulový čas.

Uvedeným spôsobom možno s dostatočnou presnosťou stanoviť ešte 0,2 % maleínového anhydridu v polyesterových živiciach.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОГО МАЛЕИНОГО АНГИДРИДА В СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛАХ

ОТАКАР МЛЕЙНЕК

Исследовательское учреждение кабелей и изолянтов в Братиславе

Выводы

Приводится новый способ фотометрического определения свободного малеинового ангидрида в сложных полиэфирных смолах с применением диметиланилина. Метод значительно превосходит до сих пор использованные способы определения, что касается точности и чувствительности.

Изучаются условия определения, необходимые для получения оптимальной воспроизводимости, точности и чувствительности определения: избрание подходящего фильтра, зависимость интенсивности краски от времени и от избытка диметиланилина.

Определение можно проводить в присутствии малеиновой кислоты, гидрохинона и рицинолового масла. Мешает перекись бензоила.

В случае одних сложных полиэфирных смол вероятная относительная ошибка определения не превосходит $\pm 2\%$; в случае присутствия конденсационного продукта ма-

ленного ангидрида с рициноловым маслом ошибка доходит до $\pm 10\%$. Именно, в этом случае проявляется неустойчивость красочного комплекса и поэтому необходимо делать зависимость интенсивности краски комплекса от времени и экстраполировать ее до нулевого значения времени.

Приведенным способом можно определить еще 0,2 % маленного ангидрида в сложных полиэфирных смолах с достаточной точностью.

Поступило в редакцию 22. 11. 1956 г.

BESTIMMUNG VON FREIEM MALEINSÄUREANHYDRID IN POLYESTER-HARZEN

OTAKAR MLEJNEK

Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe in Bratislava

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird ein neues Verfahren der photometrischen Bestimmung freien Maleinsäureanhydrids in Polyester-Harzen mittels Dimethylanilin angeführt. Diese Methode übertrifft hinsichtlich ihrer Genauigkeit und Empfindlichkeit die bisher verwendeten Bestimmungsmethoden.

Es wurden die Bedingungen der Bestimmung studiert, die für die Erzielung einer optimalen Reproduzierbarkeit, Genauigkeit und Empfindlichkeit erforderlich sind: d. i. die Wahl eines geeigneten Filters, die Abhängigkeit der Farbintensität von der Zeit und vom Überschuss des Dimethylanilins.

Die Durchführung der Bestimmung ist auch in Gegenwart von Maleinsäure, Hydrochinon, Styrol und Rizinusöl möglich, dagegen stört die Anwesenheit von Benzoylperoxyd.

Im Falle von Polyester-Harzen als solchen bewegt sich der wahrscheinliche relative Fehler der Bestimmung im Bereich von $\pm 2\%$; im Falle der Anwesenheit eines Kondensationsprodukts von Maleinsäureanhydrid mit Rizinusöl beträgt der Fehler bis zu $\pm 10\%$. In diesem Fall äussert sich nämlich die Unbeständigkeit des farbigen Komplexes und deshalb ist es notwendig, die Abhängigkeit der Farbintensität des Komplexes von der Zeit ausfindig zu machen und diese Abhängigkeit auf die Nullzeit zu extrapolieren.

Nach dem angeführten Verfahren kann man noch 0,2 % Maleinsäureanhydrid in Polyester-Harzen mit ausreichender Genauigkeit bestimmen.

In die Redaktion eingelangt den 22. 11. 1956

LITERATÚRA

1. Siegel E. F., Moran M. K., J. am. chem. Soc. 69, 1457—1459 (1947). — 2. Garrett E. R., Guile R. L., J. am. chem. Soc. 73, 4533—4535 (1951). — 3. Školman E. E., Popova J. A., Ž. prikl. Chim. 22, 135—144 (1949). — 4. Kappelmeier C. P. A., van der Neut J. H., Kunststoffe 40, 81—87 (1950). — 5. Zavarov G. V., Zavod. Lab. 21, 791—795 (1955). — 6. Siggia S., Gordon H., Anal. Chem. 23, 1717—1718 (1951). — 7. Hogsett J. N., Katsy H. W., Johnson J. B., Anal. Chem. 25, 1207—1211 (1953). — 8. Johnson J. B., Funk G. L., Anal. Chem. 27, 1464—1465 (1955).

Došlo do redakcie 22. 11. 1956