

STANOVENIE VOĽNÉHO ETYLÉNGLYKOLU V JEHO POLYESTEROCH

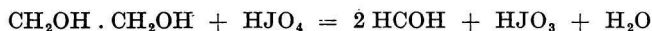
O. MLEJNEK, H. SEČKÁŘOVÁ

Výskumný ústav káblov a izolantov v Bratislave

V dôsledku rovnovážneho charakteru polyesterifikačných reakcií zostáva aj v konečných produktoch nezreagovaná časť monomérov, ktorých množstvo závisí od pomeru východiskových komponentov a od reakčných podmienok. Pretože polyestery pre technické účely sa zväčša vyrábajú za použitia vyššieho pomeru polyalkoholu k dvojsýtnej kyseline, obsah etylénglykolu v jeho hotových polyesteroch je dôležitým kritériom pre posúdenie ich vlastností, ako aj priebehu polykondenzačných reakcií.

Hoci pre stanovenie samotného etylénglykolu [1], ako aj pre stanovenie celkového obsahu etylénglykolu v jeho polyesteroch [2—15] existuje rad presných a citlivých metód, o stanovení voľných polyolov v týchto materiáloch sme nenašli zmienku.

Na stanovenie voľného etylénglykolu v jeho polyesteroch sme použili známu oxydačnú reakciu s kyselinou jodistou, ktorá prebieha podľa schémy



Podľa tejto reakcie oxydujú sa všetky polyalkoholy, ktoré majú hydroxylové skupiny na susedných uhlíkoch, pričom hydroxylové skupiny viazané ako estery sa na reakcii nezúčastňujú [16—21]. Hlavným problémom bolo upraviť metódu tak, aby bolo možné stanovovať malé množstvo voľného etylénglykolu za prítomnosti veľkého nadbytku jeho esterov s dvojsýtnymi kyselinami, a to v nevodných rozpúšťadlách. Z tohto dôvodu sme za základ zvolili metódu M. Kruteho a spolupracovníkov [17], podľa ktorej sa voľné polyalkoholy najprv oddelia od esterov vytrepaním do vody a potom sa podrobia oxydácii. Nespotrebované množstvo kyseliny jodistej sa stanoví v mierne alkalickom prostredí, kde reakciou vzniknutá kyselina jodičná nereaguje. Túto metódu sme prispôbili pre žiadaný účel.

Experimentálna časť

Chemikálie

Etylénglykol

Výrobok fy Merck, označený ako „pre vedecké účely“, index lomu $n_D^{20} = 1,436$, obsah etylénglykolu 98,97 %.

Kyselina jodistá

Výrobok fy T. Schueckard, Mníchov s označením „pre histochemický dôkaz glykol-proteínov“. Zásobný roztok sa pripraví rozpustením 3 g v destilovanej vode a doplnením

na 100 ml. Tento roztok je stály. Pre analýzu pripraví sa z neho roztok pipetovaním 5 ml do 100 ml odmernej banky a doplnením bezvodým metylalkoholom po značku. Tento roztok je stály iba 4—5 dní.

Jodid draselný — kyslý uhličitán sodný

75 g KJ a 50 g NaHCO₃ čistoty p. a. sa rozpustí v destilovanej vode a doplní sa na 1000 ml.

Kyslíčnik arzenitý 0,05 N

2,4728 g čerstvo presublimovaného As₂O₃ sa odváži do 1000 ml odmernej banky, pridá sa 7,5 g tuhého NaOH a rozpustí sa v 200—300 ml destilovanej vody. Nato sa pridáva mierny prúd kyslíčnika uhličitého, až roztok reaguje na fenoltaleín iba slabó do ružova. Potom sa roztok doplní po značku.

Štandardné polyesterý

Polyestery etylénglykolu a kyseliny maleínovej, ftalovej, adipovej a sebacínovej sa pripravili známymi spôsobmi. Za účelom odstránenia voľných monomérov sa podrobili prežrážaniu: 5 g polyesteru sa rozpustilo v 10—50 ml acetónu a do roztoku sa pridávala destilovaná voda, až sa už netvorila nijaká zrazenina. Po izolácii sa zrazenina vysušila za vákua pri izbovej teplote.

Zásobné roztoky polyesterov

Vzorky polyesterov sa rozpustia v zmesi chloroform—metylalkohol (9 : 1) a touto zmesou sa doplnia na 100 ml. Návažok polyesteru sa riadi podľa očakávaného množstva etylénglykolu; v prípade jeho obsahu pod 1 % sa navažuje 2—5 g, ak jeho obsah pre-
vyšuje 1 %, stačí 0,2—2 g.

Pracovný postup

Do štyroch 500 ml odmerných baniek sa odpipetuje po 25 ml roztoku kyseliny jodistej v metylalkohole. Do dvoch z nich sa odpipetuje 25 ml roztoku vzorky a ostávajúce dve slúžia ako slepé pokusy. Obsah baniek sa na vriacom vodnom kúpeli zahreje do varu a nechá sa 30 minút voľne vychladnúť za občasného pomiešania. Potom sa pridá 200 ml destilovanej vody, dobre sa pretrepe a odstaví sa na 5 minút. Nadbytok kyseliny jodistej sa stanoví titráciou 0,05 N-As₂O₃ po pridaní 40 ml roztoku KJ + NaHCO₃ za použitia škrobového mazu ako indikátora.

Obsah voľného etylénglykolu sa vypočíta podľa vzorca

$$\% \text{ etylénglykolu} = \frac{(S-A) \cdot 0,6207}{N},$$

kde S = spotreba 0,05 N-As₂O₃ na slepý pokus,

A = spotreba 0,05 N-As₂O₃ na vzorku,

N = návažok vzorky v gramoch.

Výsledky a diskusia

Za účelom ohodnotenia metódy analyzovali sme podľa uvedeného postupu čistý etylénglykol, z ktorého sme pripravili zásobný roztok o koncentrácii 0,1013 g/100 ml. Pre analýzu sme brali podiely po 10 ml. Z piatich súbežných

hodnôt sme zistili priemernú hodnotu 98,96 % oproti 98,99 % zisteným štandardnou metódou [1]. Pravdepodobná relatívna chyba stanovenia bola $\pm 0,86$ %.

Vplyv prítomnosti polyesterov na stanovenie voľného etylénglykolu sme zisťovali tak, že do vzoriek prezrážaných polyesterov sme pridávali známe množstvá etylénglykolu. Dosiahnuté výsledky sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1

Ohodnotenie metódy na stanovenie voľného etylénglykolu v jeho polyesteroch

Číslo	Druh polyesteru	Dodané 2,00 % etylénglykolu		Dodané 0,20 % etylénglykolu	
		zistené % etylénglykolu	pravdepodobná relatívna chyba v %	zistené % etylénglykolu	pravdepodobná relatívna chyba v %
1	glykolmaleát	1,97	$\pm 1,49$	0,23	$\pm 19,5$
		1,96		0,22	
		1,94		0,19	
2	glykolftalát	1,97	$\pm 1,37$	0,20	$\pm 11,3$
		1,98		0,22	
		1,98		0,20	
3	glykoladipát	1,99	$\pm 1,98$	0,22	$\pm 14,8$
		2,00		0,22	
		2,02		0,23	
4	glykolebacinát	2,01	$\pm 0,31$	0,21	$\pm 16,9$
		2,02		0,20	
		2,02		0,19	

Vplyv prítomnosti samotných dvojsýtnych kyselín sme zisťovali analyzovaním vzoriek čistých dvojsýtnych kyselín podľa uvedeného postupu. Zistili sme, že za uvedených podmienok dvojsýtna kyseliny reagujú iba v nepatrnej miere a môžu zapríčiniť maximálne 0,1 % chybu.

Presnosť metódy sme zisťovali aj analýzou štyroch vzoriek technických polyesterov, ktoré neboli prezrážané. V tomto prípade však nebolo možné hodnotiť správnosť metódy, pretože obsah voľného etylénglykolu nebol známy. Zhodnotením výsledkov piatich súbežných stanovení sme zistili, že pravdepodobná relatívna chyba stanovenia sa v prípade 1—4 % obsahu voľného etylénglykolu pohybuje v rozmedzí ± 3 —5 %.

Naše merania poukazujú na to, že metóda dáva správne výsledky, ktoré ležia v hranici skutočnej hodnoty. Presnosť metódy je vyhovujúca predovšetkým pri vyššom obsahu etylénglykolu; pri jeho 2 % obsahu je pravdepodobná relatívna chyba maximálne 2 %. Naproti tomu znižovaním množstva prítomného etylénglykolu sa znižuje presnosť stanovenia a pri jeho obsahu 0,2 % je pravdepodobná relatívna chyba až ± 20 %. Tým je súčasne daná aj citlivosť uvedenej metódy.

Opísanú metódu bolo by možné využiť i na stanovenie voľného glycerínu

v jeho polyesteroch. Keďže však glycerín poskytuje aj primárny ester, ktorý takisto reaguje s kyselinou jodistou, bolo by výhodné v tomto prípade zamerať sa na stanovenie kyseliny mravčej, vzniknutej oxydáciou voľného glycerínu.

Súhrn

Opisuje sa známa jodistanová metóda pre stanovenie polyalkoholov, modifikovaná na stanovenie voľného etylénglykolu v jeho polyesteroch. Metóda umožňuje určiť 1—4 % etylénglykolu s presnosťou 2—5 %. V prípade nižšieho obsahu etylénglykolu klesá presnosť stanovenia až na ± 15 % pri jeho 0,2 % obsahu. Prítomnosť voľných dvojsýtnych kyselín stanovenie neruší.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОГО ЭТИЛЕНГЛИКОЛА В ЕГО ПОЛИЭФИРАХ

О. МЛЕЙНЕК, Г. СЕЧКАРЖОВА

Исследовательский институт кабелей и изоляционных материалов
в Братиславе

Выводы

Описан известный иодный метод для определения полиспиртов модифицированный на определение свободного этиленгликоля в его полиэфирах. Метод позволяет определить 1—4 % этиленгликоля с точностью 2—5 %. В случае низшего количества этиленгликоля точность определения падает до ± 15 % при его 0,2 % содержании. Наличие свободных двухосновных кислот не мешает определению.

Поступило в редакцию 20. 10. 1960 г.

BESTIMMUNG VON FREIEM ÄTHYLENGLYCOL IN SEINEN POLYESTERN

О. МЛЕЙНЕК, Н. СЕЧКАРЖОВА

Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe in Bratislava

Zusammenfassung

Die Autoren beschreiben die bekannte Perjodat-Methode für die Bestimmung von Polyalkoholen, welche für die Bestimmung von freiem Äthylenglycol in seinen Polyestern modifiziert wurde. Diese Methode ermöglicht die Bestimmung von 1—4 % Äthylenglycol mit einer Genauigkeit von 2—5 %. Im Falle eines niedrigeren Gehalts an Äthylenglycol sinkt die Genauigkeit der Bestimmung bis auf ± 15 % bei dessen Gehalt von 0,2 %. Die Anwesenheit freier zweibasischer Säuren übt keinen störenden Einfluss auf diese Bestimmung aus.

In die Redaktion eingelangt den 20. 10. 1960

LITERATÚRA

1. Mlejnek O., *Alkoholýza rastlinných olejov*. Dizertačná práca, Výskumný ústav káblov a izolantov, Bratislava 1955. — 2. Poisson R., *Peint. Pigm. Vernis* 32, 39 (1956). — 3. Jordan Ch., *Anal. Chem.* 26, 1657 (1954). — 4. Kappelmeier C. P. A., *Verfkroniek* 27, 291 (1954). — 5. Kappelmeier C. P. A., *Peint. Pigm. Vernis* 32, 214 (1956). — 6. Gulinsky E., Schmilling E., *Fette, Seifen* 59, 860 (1957). — 7. Van Goor, *Chimie de Peintures et Vernis* 1, 4 (1948). — 8. Hanson N. W., *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 32, 137 (1949). — 9. Giger A. a spolupracovníci, *Chim. & ind. (Paris)* 79, 759 (1958). — 10. Skay J. F., *Anal. Chem.* 26, 652 (1954).
11. Arendt I., Schenk H. J., *Kunststoffe* 48, 111 (1958). — 12. Tawn A. R. H., May G. J., *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 40, 528 (1957). — 13. Kappelmeier C. P. A., Mostert J., *Verfkroniek* 30, 48 (1957). — 14. Mlejnek O., *Bulletin Výskumného ústavu káblov a izolantov* 11, 83 (1958). — 15. Rejhová H. a spolupracovníci, *Chem. průmysl* 7, 212 (1957). — 16. Troy A., Alsop W., *J. Am. Oil Chemists' Soc.* 25, 394 (1948). — 17. Kruty M., Segur J. B., *J. Am. Oil Chemists' Soc.* 31, 466 (1954). — 18. Pohle W. D., Mehlenbacker V. C., *J. Am. Oil Chemists' Soc.* 27, 54 (1950). — 19. Dowse C. M., Sanders J. A., *Biochem. J.* 62, 455 (1956). — 20. Martin—Pérez C. S., Santoz Molero M. T., *Grasas y Aceites* 6, 135 (1955). — 21. Guilin P., Weiser J., Jr., *J. Am. Oil Chemists' Soc.* 35, 325 (1958).

Do redakcie došlo 20. 10. 1960

Adresa autorov:

Inž. Otakar Mlejnek, C. Sc., Helena Sečkářová, Bratislava, Továrnská 12, Výskumný ústav káblov a izolantov.