

TERESA GAJEWSKA, ALICJA KASZUBA, HANNA CZUBA, EWA GÓRECKA

Instytut Chemii Przemysłowej
Zakład Usług i Ekspertyz Analitycznych
01-793 Warszawa, ul. Rydygiera 8
e-mail: Alicja.Kaszuba@ichp.pl

Oznaczanie grup hydroksylowych w środowisku acetonu w wyniku reakcji z dibezwodnikiem piromelitowym katalizowanej 1-metyloimidazolem

DETERMINATION OF HYDROXYL GROUPS IN ACETONE ENVIRONMENT AS A RESULT OF THE REACTION WITH PYROMELLITIC DIANHYDRIDE, CATALYSED WITH 1-METHYLIMIDAZOLE

Summary — A quick and precise method of determination of organic hydroxyl groups content is presented. The method is based on hydroxyl groups acylation with pyromellitic dianhydride (DBPM) in acetone, catalyzed with 1-methylimidazole (MIA). Acylation occurs within 5 minutes at room temperature and the excess of DBPM is quickly hydrolyzed. This method is applicable for aliphatic hydroxyl groups determination in alcohols, polyesters and polyethers (Tables 1, 2 and 3). Phenolic and epoxy groups do not react in the reaction conditions. The precision of the method is as follows: repeatability (expressed as RSD_r) 2 % and reproducibility (expressed as RSD_R) 3 %.

Key words: hydroxyl groups determination, acylation with pyromellitic dianhydride, analysis conditions, precision of a method.

Znormalizowane metody oznaczania grup hydroksylowych w produktach i półproduktach przemysłu tworzyw sztucznych są czasochłonne i uciążliwe, a ponadto wymagają stosowania toksycznych odczynników, np. bezwodnika kwasu octowego bądź pirydyny. Celem naszej obecnej pracy było znalezienie warunków prostego, szybkiego i precyzyjnego sposobu oznaczania grup hydroksylowych z zastosowaniem odczynników o niskim stopniu toksyczności. Opracowana w Instytucie Chemii Przemysłowej metoda oparta na katalizowanym imidazolem acylowaniu grup hydroksylowych bezwodnikiem ftalowym w środowisku acetonu [1] daje pozytywne wyniki, ale w przypadku obecności drugorzędowych grup hydroksylowych czas oznaczania jest stosunkowo długi.

Siggia, Hanna i Culmo [2] podają, że dibezwodnik piromelitowy (DBPM) jest bardziej reaktywny niż bezwodnik ftalowy. Oznaczali oni grupy hydroksylowe acylując je DBPM w środowisku tetrahydrofuranu z udziałem pirydyny jako katalizatora. Kingston, Garey i Hellwig [3] do acylowania grup OH za pomocą DBPM zastosowali imidazol (katalizator) i dimetyloformamid (środowisko). Autorzy ci podają, że DBPM ma ograniczoną rozpuszczalność; spośród rozpuszczalników, w których można przygotować roztwór o stężeniu wynoszącym co najmniej 0,2 mol/l wymieniają pirydynę,

sulfotlenek dimetylowy, dimetyloformamid i tetrahydrofuran.

W naszej pracy do acylowania grup hydroksylowych został użyty DBPM rozpuszczony w acetonie, a katalizatorem był 1-metyloimidazol (MIA).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki i roztwory

- Aceton cz.d.a. suszony sorbentem kapilarnym 4A.
- Dibezwodnik piromelitowy (do syntezy) firmy Merck-Schuchardt. W przypadku gdy DBPM jest zawilgocony, przed użyciem należy go odwodnić w suszarce w temp. 200 °C przez co najmniej 24 h.
- 1-Metyloimidazol (do syntezy) firmy Merck-Schuchardt.
- Roztwór do acylowania: 5 g DBPM rozpuszcza się w odwodnionym acetonie, dodaje 1-metyloimidazol i uzupełnia acetonem do objętości 100 ml. Roztwór stosuje się natychmiast po sporządzeniu.
- Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór wodny o stężeniu 0,5 mol/l.
- Tymoloftaleina (wskaźnik), 1-proc. roztwór w alkoholu etylowym.

— Wskaźnik mieszany (0,1-proc. roztwór błękitu ty-molowego w alkoholu etylowym zmieszany z 0,1-proc. roztworem czerwieni krezolowej w alkoholu etylowym w stosunku 3:1).

Sposób postępowania

Do kolby stożkowej pojemności 250 ml odważano badaną próbkę z dokładnością do $\pm 0,0001$ g i dodawano MIA oraz 25 ml roztworu DBPM w acetonie o stężeniu 5 % *m/v* lub 25 ml mieszaniny acylującej. Kolbę pozostawiano w temperaturze pokojowej na okres 5–15 min. Następnie dodawano 25 ml wody i miareczkowano roztworem wodorotlenku sodowego wobec wskaźnika; równolegle wykonywano ślepią próbę. Zawartość grup hydroksylowych obliczano z zależności:

$$L_{OH} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot c \cdot 56,1}{m} + L_k \quad (1)$$

gdzie: L_{OH} — liczba hydroksylowa, V_1 i V_2 — odpowiednio objętość roztworu NaOH (w ml) zużyta do zmiareczkowania ślepej próby i badanej próbki, c — stężenie roztworu NaOH, m — odważka badanej próbki w g, 56,1 — równoważnik KOH w g/mol, L_k — liczba kwasowa (tu równa 0).

ZAKRES BADAŃ I WYNIKI

Do badań nad dobraniem optymalnych warunków reakcji acylowania grup hydroksylowych za pomocą DBPM zastosowaliśmy próbki wzorcowych alkoholi alifatycznych pierwszo- i drugorzędowych, glikoli, polieteroli oraz poliestroli. Reakcję acylowania prowadziliśmy stosując acetonowe roztwory DBPM (5 % *m/v*) z różną zawartością MIA. Ocenialiśmy wpływ obecności wody w acetonie oraz kwasu piromelitowego w DBPM na klarowność roztworu acylującego. Stosowaliśmy różną kolejność dodawania odczynników: najpierw MIA a następnie roztwór DBPM, bądź też przygotowany wstępnie dwuskładnikowy gotowy już roztwór mieszaniny acylującej zawierający DBPM + MIA.

Empirycznie wyznaczyliśmy czas acylowania oraz ustaliliśmy optymalny skład mieszaniny acylującej. Określiliśmy wpływ stężenia MIA na wynik oznaczania liczby hydroksylowej na przykładach drugorzędowego butanolu, cykloheksanolu i polieterolu „Rokopol 330” (tabela 1).

Na przykładzie cykloheksanolu zbadaliśmy wpływ stosunku molowego DBPM:grupy OH na oznaczane wartości L_{OH} (tabela 2). Określiliśmy rolę 1-metyloimidazolu w procesie oznaczania grup hydroksylowych.

W próbkach technicznych (m.in. nienasyconych i nasyconych żywic poliestrowych) porównaliśmy precyzję oznaczania grup OH metodami znormalizowanymi oraz naszą metodą z dibezwodnikiem piromelitowym, a także obliczyliśmy precyzję oznaczanych wartości (tabela 3). W badaniach międzylaboratoryjnych scharakte-

ryzowaliśmy powtarzalność i odtwarzalność opisanej tu metody z DBPM.

T a b e l a 1. Wpływ zawartości 1-metyloimidazolu (MIA) w mieszaninie acylującej na wartość L_{OH}

T a b l e 1. Effect of 1-methylimidazole (MIA) content in acylating mixture on the hydroxyl number value L_{OH}

Ilość MIA w 25 ml mieszaniny acylującej		L_{OH} , mg KOH/g		
ml (% <i>v/v</i>)	mole	drugorzędowy butanol (wartość teoretyczna 757)	cykloheksanol (wartość teoretyczna 560)	„Rokopol 330” (wartość wg katalogu producenta 44–49)
0,5 (2)	0,006	704	535	44,4
1,0 (4)	0,013	734	538	44,6
2,0 (8)	0,025	—	541	44,6
3,0 (12)	0,038	727	536	47,4
4,0 (16)	0,050	715	545	45,0
5,0 (20)	0,063	737	555	46,0

T a b e l a 2. Wpływ stosunku molowego DBPM:grupy OH (w cykloheksanolu) na oznaczaną wartość L_{OH}

T a b l e 2. Effect of molar ratio of pyromellitic dianhydride (DBPM) and OH groups (in cyclohexanol) on the determined value of L_{OH}

Stosunek molowy DBPM:grupy OH	L_{OH} , mg KOH/g
0,36	545
0,37	547
0,73	560
0,75	553
0,75	560
0,77	551
1,31	497
1,36	489
1,41	510
1,44	460

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Roztwór DBPM i MIA w acetonie łatwo jest sporządzić, jeżeli aceton jest bezwodny a MIA nie zawiera kwasu piromelitowego, w przeciwnym bowiem razie następuje wytrącanie się soli tego kwasu i MIA.

Zmiana zawartości MIA w przedziale 4–20 % *v/v* w mieszaninie acylującej nie powoduje istotnych różnic w otrzymanych wartościach L_{OH} związków wzorcowych (drugorzędowego butanolu i cykloheksanolu — tabela 1).

1-Metyloimidazol, będący w zasadzie katalizatorem reakcji acylowania grup hydroksylowych, spełnia również inne zadania, zwłaszcza, gdy obecny jest w stężeniu przekraczającym 12 % *v/v*, mianowicie:

— Ułatwia sporządzanie klarownego roztworu acylującego. W przypadku małej ilości MIA (do 4 % *v/v*)

T a b e l a 3. Porównanie wyników oznaczania L_{OH} (w mg KOH/g) próbek technicznych metodami znormalizowanymi oraz metodą z zastosowaniem DBPM + MIA

T a b l e 3. Comparison of the results of determination of hydroxyl number values of technical samples, obtained with using of standard methods and the method with DBPM + MIA application

Próbka	Metoda oznaczania							
	PN-93/899052.03		PN-90/C-89406 p. 2.2		PN-EN ISO 2554:2001		DBPM + MIA	
	L_{OH}	RSD_r^{**} , %	L_{OH}	RSD_r , %	L_{OH}	RSD_r , %	L_{OH}	RSD_r , %
„Rokopol 330” ⁾ (wg katalogu producenta)	49	2	48	2	—	—	45	1
Cykloheksanol ⁾	552	—	—	—	—	—	555	1
Alkohol butylowy II rz. ⁾	717	2	—	—	—	—	727	2
Próbka 1 (nienasycona żywica poliestrowa)	—	—	72	1	69	2	73	1
Próbka 2 (nasycona żywica poliestrowa)	—	—	—	—	59	2	56	1
Próbka 3 (nasycona żywica poliestrowa)	111	2	113	2	—	—	109	1
Próbka 4 (nasycona żywica poliestrowa)	200	2	347	1	—	—	346	2
Próbka 5 (nasycona żywica poliestrowa)	422	1	434	2	—	—	426	1

⁾ Teoretyczna wartość L_{OH} — por. tabela 2.

^{**}) RSD_r — *Relative Standard Deviation*, czyli współczynnik zmienności.

zauważyliśmy wytrącanie się osadu, nawet po dokładnym odwodnieniu pozostałych składników.

— W badaniach próbek o złożonym składzie, które mogą reagować z DBPM w sposób inny niż acylowanie grup hydroksylowych, MIA zapobiega tym ubocznym reakcjom.

— Niekiedy obecność MIA ułatwia rozpuszczanie próbki w mieszaninie acylującej. Wskazane jest wówczas dodawanie najpierw MIA (4 ml), a następnie acetonowego roztworu DBPM.

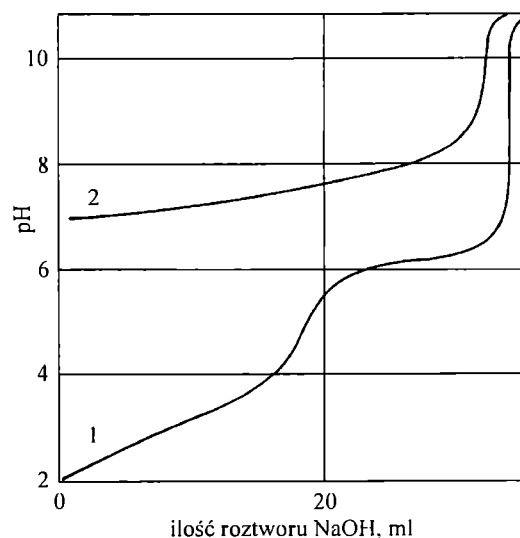
Ustaliliśmy, że liczba moli DBPM musi być większa od liczby gramorównoważników grup hydroksylowych. Wynika z tego, że w warunkach analizy tylko jedna grupa dibezwodnikowa reaguje z grupami hydroksylowymi.

Na podstawie naszych badań ustaliliśmy, że optymalny skład mieszaniny acylującej powinien odpowiadać stosunkowi molowemu DBPM:MIA:grupy OH = 1:8,8:0,7. W praktyce, do próbki zawierającej ok. 4 miligramorównoważników grup OH dodaje się 25 ml 5-proc. (v/v) acetonowego roztworu DBPA i 4 ml MIA.

Acylowanie pierwszo- i drugorzędowych alifatycznych grup OH przebiega całkowicie w ciągu 5 minut. Hydroliza nadmiaru DBPA pod wpływem wody jest natychmiastowa.

Istotny problem analizy stanowi miareczkowanie mieszaniny reakcyjnej po hydrolizie nadmiaru DBPA, czyli miareczkowanie kwasu piromelitowego obok MIA. W roztworze tworzy się sól kwasu piromelitowego z 1-metyloimidazolem, co stwarza trudności w określeniu końca miareczkowania. Reakcja tej soli z roztworem NaOH lub KOH nie jest natychmiastowa i podczas szybkiego miareczkowania obserwuje się w pobliżu punktu równowagi cofanie się barwy wskaźnika. Aby uniknąć błędów należy miareczkowanie ślepej próby i badanej próbki zakończyć w jednakowych warunkach — najlepsze jest miareczkowanie ich wobec tymolaftaleiny

i przerwanie miareczkowania po pojawieniu się niebieskiego zabarwienia tego wskaźnika.



Rys. 1. Krzywe miareczkowania wodnym roztworem NaOH kwasu piromelitowego (1) oraz kwasu piromelitowego w obecności 1-metyloimidazolu (2)

Fig. 1. Potentiometric titration, with aqueous solution of NaOH, of pyromellitic acid (1) and pyromellitic acid in the presence of 1-methylimidazole (2)

Z analizy krzywej miareczkowania (rys. 1) wynika, że punkt równoważnikowy odpowiada wartości pH w przedziale 9–10. W tak alkalicznym środowisku niektóre poliestry (np. nienasycone) mogą ulegać częściowej hydrolizie, co jest powodem zmniejszenia uzyskiwanej wartości L_{OH} . Tego rodzaju poliestry należy miareczkować etanolowym roztworem KOH i kończyć miareczkowanie z zastosowaniem scharakteryzowanego uprzednio wskaźnika mieszanego.

T a b e l a 4. Porównanie warunków reakcji oznaczania grup OH wg metod znormalizowanych oraz metodą z dibezwodnikiem piromelitowym

T a b l e 4. Comparison of the reaction conditions of hydroxyl number values determination by standard methods and the method with DBPM + MIA application

Metoda	Warunki stosowane w metodzie				
	bezwodnik	rozpuszczalnik	katalizator	temperatura reakcji, °C	czas reakcji, min
PN-93/899052.03	ftalowy	pirydyna	imidazol	100	15
PN-90/C-89406 p. 2.2	octowy	pirydyna	pirydyna	100	120
PN-EN ISO 2554:2001	octowy	octan etylu	kwas <i>p</i> -toluenosulfonowy	50	45
Metoda proponowana	dipiromelitowy	aceton	1-metyloimidazol	pokojowa	5

Tabela 4 zawiera porównanie warunków oznaczania wartości L_{OH} wg metod znormalizowanych oraz opisanej tu metody; nasza metoda jest szybsza i mniej toksyczna od pozostałych. Jej powtarzalność (wyrażona jako RSD_r) nie przekracza 2 % i jest porównywalna z wartościami powtarzalności metod znormalizowanych. Wyznaczona w badaniach międzylaboratoryjnych od-twarzalność proponowanej metody oznaczania grup OH z zastosowaniem DBPM (wyrażona jako RSD_r) wynosi 3 %.

LITERATURA

1. Gajewska T., Czuba H., Górecka E.: *Polimery* 1991, **36**, 114.
2. Siggia S., Hanna J. G., Culmo R.: *Anal. Chem.* 1961, **33**, 900.
3. Kingston B. H. M., Garey J. J., Hellwig W. B.: *Anal. Chem.* 1969, **41**, 86.

Otrzymano 14 II 2003 r.