

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2022

Jakub Horák

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Studium vlivu katalyzátoru při stanovení hydroxylového čísla v polyesterových
pryskyřicích

Bakalářská práce

2022

Jakub Horák

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Jakub Horák**
Osobní číslo: **C19468**
Studijní program: **B0531A130017 Polymerní materiály a kompozity**
Téma práce: **Studium vlivu katalyzátoru při stanovení hydroxylového čísla v polyesterových pryskyřicích**
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši v souvislosti se zadaným tématem.
2. Porovnejte výsledky stanovení hydroxylového čísla u několika vybraných polyesterových pryskyřic získané klasickým pyridinovým postupem za horka a metodou používanou v analytických laboratořích SYNPO Pardubice, která je za laboratorní teploty.
3. Proveďte studium vlivu množství katalyzátoru při stanovení metodou za laboratorní teploty.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **prof. Ing. Štěpán Podzimek, CSc.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání bakalářské práce: **17. prosince 2021**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2022**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

doc. Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 22. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem „Studium vlivu katalyzátoru při stanovení hydroxylového čísla v polyesterových pryskyřicích“ jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 22. 7. 2022

Jakub Horák

PODĚKOVÁNÍ

Především bych rád poděkoval prof. Štěpánu Podzimkovi za jeho konzultace a rady spojené s tématem této bakalářské práce.

Zároveň chci vyjádřit velký dík společnosti SYNPO, akciová společnost za veškeré poskytnuté prostředky nutné ke zpracování zadaného tématu.

ANOTACE

Práce se věnuje stanovení obsahu hydroxylových skupin. Porovnává normovanou metodu (tzv. „za horka“) a dlouhodobě zavedený postup stanovení ve společnosti SYNPO Pardubice (tzv. „za laboratorní teploty“). U zavedeného postupu bude zkoumat vliv a množství katalyzátoru. Získané výsledky budou porovnány a diskutovány.

KLÍČOVÁ SLOVA

Hydroxylové číslo, polyesterové pryskyřice, N-methylimidazol, titrační stanovení

TITLE

Study of the effect of the catalyst during determining the hydroxyl number in polyester resins.

ANNOTATION

The work is devoted to determining the content of hydroxyl groups. It compares the standardized method (so-called „at hot“) and the long-established determination procedure in the company SYNPO Pardubice (so-called „at laboratory temperature“). With the established procedure will examine the effect and amount of catalyst. The obtained results will be compared and discussed.

KEYWORDS

Hydroxyl number, polyester resins, N-methylimidazole, titration determination

OBSAH

OBSAH 8

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK	10
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	11
TERMINOLOGIE	12
ÚVOD	13
1. Hydroxylové číslo	14
2. Teoretický princip stanovení hydroxylového čísla	15
3. Instrumentace	17
4. Postup dle Normy ČSN EN ISO 4629-1:2017	19
4.1 Použité látky a směsi.....	19
4.2 Hydroxid draselného 0,5M	20
5. Stanovení za laboratorní teploty.....	21
6. Stanovení čísla kyselosti.....	22
7. Alternativní metody stanovení č. OH.....	22
7.1 ČSN EN ISO 4629-2.....	23
7.2 ČSN EN ISO 4629-3.....	23
8. Ekonomický rozměr.....	24
8.1 Stanovení za laboratorní teploty	25
8.2 Stanovení dle normy, první část	25
8.3 Stanovení dle normy, část druhá.....	26
8.4 Stanovení dle normy, třetí část	26
8.5 Vyhodnocení ekonomické stránky metod.....	27
9. Měřené vzorky	27
10. Experimentální porovnání metody za horka a za studena	28
10.1 Měření standardizace a slepé pokusy.....	28
10.2 Naměřené hodnoty metodou za horka	31
10.3 Naměřené hodnoty metodou za studena	31

10.4 Závěr z porovnání	32
11. Měření potřebného množství katalyzátoru	33
12. Doplnující měření ČK.....	36
ZÁVĚR	38

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1: Rovnice acetylace [3].....	15
Obrázek 2: Rovnice rozkladu acetanhydridu [4]	15
Obrázek 3: Titrační reakce [15]	16
Obrázek 4: Vzorec pro výpočet č. OH [1,2]	16
Obrázek 5: Analytické váhy a ultrazvuková lázeň [13, 14].....	17
Obrázek 6: Automatický titrátor T5 a skleněná byretu [15, 18].....	17
Obrázek 7: Míchadlo, elektroda, software LabX [17, 18, 19]	18
Obrázek 8: kyselina p-toluensulfonová [26].....	18
Obrázek 9: Reakce standardizace [25].....	20
Obrázek 10: výpočet koncentrace KOH [11]	20
Obrázek 11: 1-methylimidazol [35].....	21
Obrázek 12: Titrační reakce [11]	22
Obrázek 13: Výpočet ČK.....	22
Obrázek 14:Konverze na Karbamát [3]	24
Obrázek 15: Standardizace KOH.....	29
Obrázek 16: křivka slepého pokusu metody za studena	30
Obrázek 17: Křivka slepého pokusu metody za horka	30
Obrázek 18: Stanovení ČK	37
Tabulka 1: Cena měření za laboratorní teploty.....	25
Tabulka 2: Cena za měření pyridinovou metodou.....	26
Tabulka 3: Cena za měření druhou částí normy	26
Tabulka 4: Cena za měření třetí částí normy	27
Tabulka 5: Stanovení koncentrace KOH	28
Tabulka 6: Slepé pokusy pro obě metody.....	30
Tabulka 7: Přehled měření metodou za horka	31
Tabulka 8: Přehled měření metodou za studena	32
Tabulka 9: Vliv katalyzátoru na slepý pokus.....	33
Tabulka 10: vliv katalyzátoru na alkydy.....	34
Tabulka 11: vliv katalyzátoru na AKR a Glycerol	35
Tabulka 12: ČK a skutečné č. OH	36

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

ČK	Číslo kyselosti
č. OH	Hydroxylové číslo
p.a.	per analysis
NMP	N-methylpyrrolidon
Alkyd	Polyesterová pryskyřice
AKR	vzorek akrylátového pojiva

TERMINOLOGIE

Metoda za studena: resp. metoda za laboratorní teploty je dlouhodobě zavedený postup pro stanovení Hydroxylového čísla ve společnosti SYNPO Pardubice. Tento postup provádí acetylaci hydroxylových skupin za laboratorní teploty s přítomností katalyzátoru.

Metoda za horka: jedná se o interní označení metody ČSN EN ISO 4629:2016 (část 1), která provádí acetylaci hydroxylových skupin za zvýšení teploty. Zároveň je tato metoda spojována s použitím pyridinu.

Hydroxylové číslo: tímto termínem obě normy označují obsah hydroxylových skupin ve vzorku.

Číslo kyselosti: tento termín vyjadřuje obsah karboxylových skupin ve vzorku.

ÚVOD

Z dostupných postupů, kterým se budeme v této práci podrobněji věnovat je patrné, že mechanismus obou reakcí je založen na stejném principu. Rozdíly jsou pouze ve způsobu provedení acetylace hydroxylových skupin. I přes tento fakt panuje ve firmě SYNPO, a.s. určitá nejistota vůči kvalitě výsledků metodou za laboratorní teploty. Na základě tohoto povědomí byl firmou zadán požadavek na porovnání dvou zmíněných metod. Metoda za laboratorní teploty je obecně vzato rychlejší, technicky jednodušší na provedení, a také s menším rizikem dopadů na zdraví. Předpokladem této práce je shodnost výsledků z obou metod. Nebo případná diskuse nad neshodou.

Metoda za laboratorní teploty využívá katalýzy N-methylimidazolu, který se vzhledem k navážce vzorku přidává v nadměrném množství. Proto je druhým požadavkem firmy SYNPO, a.s. zkoumat možnosti snížení přídatku N-methylimidazolu.

1. Hydroxylové číslo

Úvodní kapitolou této práce je snaha definovat pojem hydroxylového čísla, a krátce popsat možnosti stanovení.

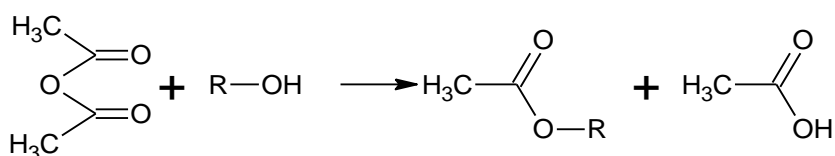
Pokud jde o alifatické hydroxylové deriváty, používá se obecné označení alkoholy. Fenoly je analogické označení pro hydroxyly vázané na aromatickém jádře. Ač tato funkční skupina má blíže k bazickému charakteru, tak pro popis obsahu funkčních skupin se užívá jednotka mg KOH/g. Lze vysvětlit jako spotřeba hydroxidu draselného v miligramech, odpovídající obsahu –OH funkčních skupin, v jednom gramu měřeného vzorku. Jedná se o souhrnné vyjádření množství primárních sekundárních a terciálních hydroxylů. V závislosti na možnostech stanovení, resp. Požadavcích na vzorek stanovení. Nejlépe se problematika bude popisovat na reakcích alkoholů. Zde je nutné doplnit, že postupy stanovení se vymezují vůči stanovení fenolických pryskyřic. Fenoly jsou v první řadě kyselější než alkoholy, ale zároveň jsou velmi závislé na formě a poloze dalších substituentů. U alkoholů je také třeba věnovat pozornost přítomnosti jiných funkčních skupin, ale obecně vzato lze reakční mechanismu lépe předvídat. Alkoholy je možné nacházet ve formě kratších uhlovodíkových řetězců, které jsou zpravidla kapalné s nízkou hustotou a bodem varu. S rostoucí délkou řetězce, roste hustota, viskozita (vč. bodu varu). Tomuto vlivu dopomáhají i vznikající vodíkové můstky mezi molekulami. [1, 5, 6]

Stanovení obsahu hydroxylových skupin popisuje norma ČSN EN ISO 4629. Starší verze z 1999 byla v posledních letech nahrazena, a dokonce rozvedena do třech typů stanovení. Obecně jsou označeny jako části 1 až 3. První část (v české republice vydána v roce 2017) se zabývá opsanou verzí normy z roku 1999. Obecně je určena pro pojiva barev a nátěrových hmot (konkrétně např. polyestery, polyalkoholy a vyšší mastné kyseliny). Základním znakem je acetylace za zvýšené teploty a použití pyridinu. Druhý postup (vydáno v roce 2017) je novým pojetím tematiky stanovení hydroxylového čísla. Zde se používá katalyzované acetylace. Charakteristickým znakem je delší doba acetylace a reakce bez záhřevu. Tento postup je analogický k internímu postupu společnosti SYNPO Pardubice. Konkrétním rozdílem bude věnována pozornost v následujících kapitolách. Třetí část (vydána v roce 2021) uvádí alternativní formu stanovení, která je rychlejší, vhodná i pro menší obsahy hydroxylů, a bez použití pyridinu. Reakčně je odlišná od všech dosud známých stanovení. Ač je rozdílů více jako charakteristické znaky je možné označit rychlost stanovení a použití titračního činidla o silnější bazicitě. [1, 2, 3]

2. Teoretický princip stanovení hydroxylového čísla

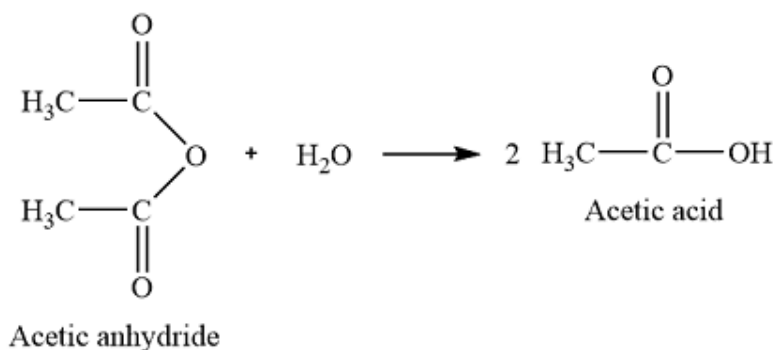
V této kapitole bude pozornost věnována obecným principům stanovení za použití acetylce anhydridem kyseliny octové. Tzn. Tato kapitola je slučitelná s první i druhou částí normy ČSN EN SIO 4629, ale také s interním postupem SYNPO Pardubice.

Vzorek se vždy naváží s přesností na čtyři desetinná místa. Rozpustí se v doporučeném. Pokud to není možné rozpouštědlo lze zaměnit (nutno provést slepý pokus, pro každé rozpouštědlo). Tento krok je možné urychlit zahřevem, nebo mícháním. Následuje přidání acetylační směsi (případně i katalyzátoru). Dobra reakce závisí na zvoleném postupu, ale také poloze hydroxylových skupin v molekule vzorku. Sekundární alkoholy vyžadují delší dobu reakce. Přidání demineralizované vody je ukončena acetylce, a naopak spuštěna hydrolýza nezreagovaného acetanhydridu. Během obou reakcí vzniká kyselina octová, která je následně titrována hydroxidem draselným o koncentraci 0,5 mol/l. [1, 2]



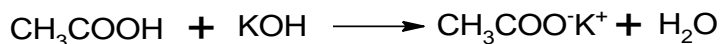
Obrázek 1: Rovnice acetylce [3]

Obrázek výše Vykresluje reakci acetanhydridu s alkoholem. Je nutné doplnit, že pro první část normovaného stanovení a interní postup SYNPO Pardubice nelze pracovat s fenolickými pryskyřicemi. Zároveň není jisté, zda lze stanovit terciální alkoholy. I když to není z obrázku patrné, tak v praktické části vyjadřuje pouze reakci primárních a sekundárních alkoholů. Pro následné úvahy je dobré zdůraznit, že z jednoho molu acetanhydridu vzniká jeden mol kyseliny octové. [1, 2]



Obrázek 2: Rovnice rozkladu acetanhydridu [4]

Jak už bylo řečeno, tak acetylace je ukončena přidáním vody. Nezreagovaný acetanhydrid je vodou rozložen na molárně dvojnásobné množství kyseliny octové. Tato reakce je exotermní. [1, 2]



Obrázek 3: Titrační reakce [15]

Titrace je základní acidobazickou reakcí kyseliny octové s hydroxidem draselným. Optimální koncentrace hydroxidu draselného je 0,5 mol/l. Spotřeba titračního roztoku na slepý pokus bude zpravidla větší než na vlastní měření vzorku. [1, 2]

Problém může nastat u vzorků, které obsahují karboxylové. V takovém případě je nutné změřit tzv. číslo kyselosti (ČK), které vyjadřuje obsah –COOH skupin ve vzorku. Jednotkou ČK jsou opět miligramy KOH odpovídající obsahu karboxylových skupin v jednom gramu vzorku (mg KOH/g). Konkrétním měřením ČK dle normy ČSN EN ISO 2114:2000 bude věnována pozornost v samostatném oddíle. [1, 2, 15]

$$\text{č. } OH = \frac{(V_0 - V_1) \cdot c \cdot 56,1}{m} + \text{ČK}$$

Obrázek 4: Vzorec pro výpočet č. OH [1,2]

Vzorec obsahuje rozdíl mezi spotřebou titračního činidla na slepý pokus (V_0) a na vlastní měření (V_1), obojí vyjádřeno v jednotkách mililitrů. Dále pak navážka testovaného vzorku v gramech (m), a koncentrace hydroxidu draselného v molech na litr. Proměnná s označením ČK vyjadřuje naměřenou hodnotu ČK. Poslední je konstanta 56,1. Ta převádí naměřené moly látky na gramy hydroxidu draselného. [1, 2]

Jako platný výsledek je považován průměr ze dvou měření, jehož dílčí výsledky se neliší o více jak 5 %. [1, 2]

3. Instrumentace

Tato kapitola bude věnována popisu vybavení, se kterým bude prováděna experimentální část této práce.



Obrázek 5: Analytické váhy a ultrazvuková lázeň [13, 14]

Analytická laboratoř společnosti SYNPO Pardubice je vybavena analytickými váhami značky Sartorius, s přesností na 4 desetinná místa gramu. [13] Pro účely rozpouštění se používá ultrazvuková lázeň, popřípadě magnetické míchadlo s ohřevem. [14, 1]



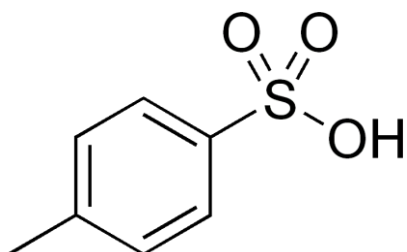
Obrázek 6: Automatický titrátor T5 a skleněná byretu [15, 18]

Hlavním bodem této kapitoly je seznámení s instrumentačním kompletem od společnosti Mettler Toledo. V první řadě se jedná o automatický titrátor, který je obsluhován pomocí

softwarového rozhraní v připojeném počítači. Zatímco titrátor zpracovává aktuálně měřená data, počítačový software umožňuje práci s daty již naměřenými. Nejde pouze o zálohu, ale samotnou kompletaci všech dat v rámci výpočtů jednotlivých metod. Na obrázku 6 je vidět polypropylenový titrační kelímek, který nahrazuje většinou rozšířenou titrační baňku. Důvodem je snadná kompatibilita nasazení. Dále je na stejném obrázku vidět automatická byreta, která je složená z odměrné části skleněné byrety, na těsně vsunutého pístu a dvojcestného ventilu. Veškeré softwarové rozhraní titrátoru je řízené počítačovým programem LabX. V rámci programu je možné automatizovat výpočet na základě naměřené spotřeby, a známé koncentrace titračního činidla. Uchovává také kalibrační záznamy skleněné pH elektrody. Kvalita kalibrace pH elektrody je zodpovědná za plynulý průběh potenciometricky naměřené titrace. Kalibrace je zpravidla třibodová na pufrů o známé hodnotě pH. V rámci této práce bude výpočet pH automaticky zpracovaný programem LabX. Stejně tak platí pro výpočet CK a koncentrace hydroxidu draselného. Jediným specifický výpočet bude součet experimentálně naměřeného pH a CK . [19, 20, 21]



Obrázek 7: Míchadlo, elektroda, software LabX [17, 18, 19]



Obrázek 8: kyselina *p*-toluensulfonová [26]

4. Postup dle Normy ČSN EN ISO 4629-1:2017

Norma určuje stanovení vzorků pojiv pro nátěrové hmoty a barvy. Hydroxylové skupiny mohou být přítomny ve formě polyalkoholů, parciálních esterů, konců polyesterových skupin, nebo hydroxylovaných mastných kyselin. Zároveň se norma vymezuje vůči vzorkům obsahující epoxidové skupiny, nitráty celulózy a fenolické pryskyřice. Vzorek se váží do skleněné baňky se zábrusem, s přesností 0,1 miligramu. Pro účely rozpouštění je doporučeno použít ethylacetát. Zároveň je možné v případě potřeby použít i jiné rozpouštědlo. Proces rozpouštění lze urychlit mírným zahřátím. V takovém případě je třeba před dalším krokem nechat vzorek vychladit na laboratorní teplotu. Následuje přidání přesně 5 ml acetylační směsi. Dle normy směs obsahuje 33 ml acetanhydridu, 4 g monohydrátu kyseliny p-toluensulfonové a 100 mililitrů ethylacetátu. Následuje nasazení pod zpětný chladič a 20minutová reakce při 50 °C. Za občasného míchání. Vzorek se nechá volně zchladit na teplotu okolí a přidáním 2 mililitrů demineralizované vody [23] dojde k ukončení acetylace. Stěny chladiče se opláchnou 10 mililitry směsi pyridin/voda (v objemovém poměru 3:1). Směs se promíchá a nechá 5 minut stát. Před titrací se opláchnou stěny chladiče a baňky 30 mililitry směsi toluen:butanol (v objemovém poměru 1:2). Tento přírůstek má významný účinek pro dostatečný ponor elektrody. Titrace se provádí 0,5M hydroxidem draselným v ethanolu. Vyhodnocení bodu ekvivalence je potenciometrické, eventuálně může být i na indikátor fenolftalein. V rámci výpočtu je třeba dbát pozornost přítomnosti nejen karboxylových skupin, ale i aminových (vyjma terciárních). Výsledek se zaokrouhlí na celá čísla. [1]

4.1 Použité látky a směsi

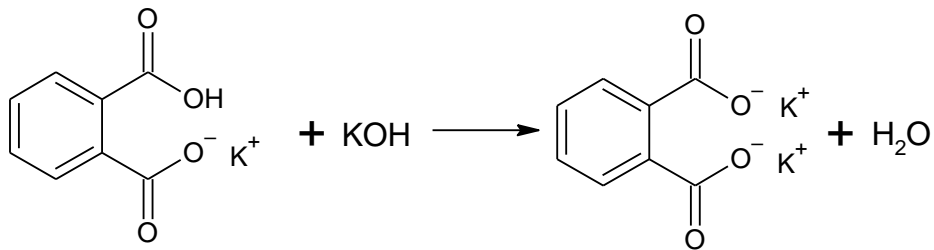
Všechna rozpouštědla jsou používána v kvalitě p.a. Do této kategorie zapadá také acetanhydrid. Každá komponenta přítomná v této metodě musí být bezvodá, nebo s minimálním obsahem vody. [1]

Kyselina p-toluensulfonová výrazně snižuje pH při reakci acetylační směsi. Kyselé prostředí je nutné pro vznik esterů kyseliny octové a příslušných alkoholů (vzorek). [6, 26, 27]

Voda použitá pro hydrolyzu acetanhydridu musí být při nejmenším kvality destilované vody. Pro účely této práce bude využita voda demineralizovaná. [24]

4.2 Hydroxid draselného 0,5M

V závislosti na objemu připravovaného roztoku se naváží na předvážkách hydroxid draselný. Nutno brát ohled na čistotu pevného hydroxidu. Z důvodu nízké rozpustnosti v ethanolu (resp. v methanolu), je vhodné nejprve převést navážku do minimálního objemu vody. Tato reakce je velmi exotermní. Následuje doplnění do předem zvoleného objemu. Konkrétně na objem 1000 ml se naváží 28 g hydroxidu draselného. [1, 32]



Obrázek 9: Reakce standardizace [25]

Standardizace je prováděna na základní látku hydrogenftalanu draselného, který je rozpuštěn ve demineralizované vodě. Vodu je vhodné předvařit (odstranění plynného oxidu uhličitého). Roztok základní látky se titruje hydroxidem. Vyhodnocení může být opět indikátorové, ale bude v tomto případě bude opět využito potenciometrického vybavení laboratoře. [1, 33]

$$c = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot 204,22}$$

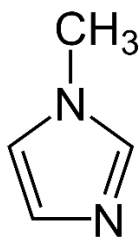
Obrázek 10: výpočet koncentrace KOH [11]

Výpočet vyjadřuje koncentraci v mol/l. Spotřeba KOH je vyjádřena v ml a navážka základní látky v g. Číselná konstanta 204,22 je molární hmotností KHP v g/mol. Druhá konstanta převádí jednotky spotřeby z mililitrů na jednotky koncentrace, tj. litr. [1, 11]

5. Stanovení za laboratorní teploty

Jelikož vytvoření tohoto postupu je historicky spojeno s titrační laboratoří SYNPO, není možné z legislativních důvodů prezentovat tento postup v úplném znění. V rámci této kapitoly nebudou popisovány přesné objemy využívaných chemických látek a směsí. Tento postup je v akademickém světě známý, proto je diskrétnost vůči postupu směřována ke konkrétnímu provedení. Obecný mechanismus je dohledatelný z několika zdrojů. [28, 30, 31]

Metoda příliš nespecifikuje požadovaný charakter měřeného vzorku. Spíše se prezentuje jako alternativní měření k normě ČSN EN ISO 4629. Převážně s ohledem na provádění bez záhřevu. Navážka vzorku je se stejnou přesností (0,1 miligramu) vkládána do polypropylenového titračního kelímku kompatibilním s automatickým titrátořem. Tento postup byl vytvářen s ohledem na instrumentační vybavení analytické titrační laboratoře společnosti SYNPO, a.s. Jako rozpouštědlo postup uvádí N,N-dimethylformamid. Opět zde platí možnost využití jiného rozpouštědla. Roztok acetylační směsi je složen pouze z acetanhydridu v roztoku tetrahydrofuranu. Koncentrace acetanhydridu je nižší než u postupu normy. Do rozpuštěného vzorku se pipetuje přesné množství této směsi. Souběžně se do roztoku přidá 4 mililitry katalyzátoru N-methylimidazolu. Zde je uvedeno konkrétní množství, jelikož se budeme zabývat vlivem tohoto katalyzátoru na acetylační reakci. Celkové trvání acetylace je 15 minut, bez potřeby záhřevu. Následuje ukončení reakce destilovanou vodou. Tato reakce je exotermní. Jelikož je postup alternativou pro stanovení za horka, neměli by být vzorky vystavené zvýšené teplotě. Mohlo by docházet k rozkladu vzniklých esterů. Z toho důvodu je reakce chlazená ve vodní lázni. Před titrací se přidá směs rozpouštědel aceton:toluen. Dle dostupných informací má tato směs stejný význam jako směs butanol:toluen u druhého postupu. Vzorek se titruje 0,5M hydroxidem draselným v ethanolu. Postup neuvádí statistická očekávání jako u normy ČSN EN ISO 4629-1. Protože budou metody porovnávány mezi sebou, můžeme procentuální toleranci vůči průměru převzít z postupu normy, tj. 5 %. [1, 38, 30, 31]

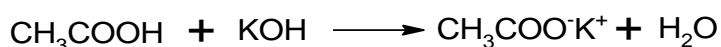


Obrázek 11: 1-methylimidazol [35]

Stanovení koncentrace hydroxidu draselného podléhá stejnému popisu, jako u dříve zmíněné normy. [1]

6. Stanovení čísla kyselosti

V tomto oddílu bude popsáno stanovení čísla kyselosti. Oba postupy odkazují na stejnou normu ČSN EN ISO 2114:2000. Jako vhodné vzorky jsou zde označeny polyesterové pryskyřice a pojiva nátěrových hmot. Tato norma obsahuje dvě části. První se zabývá přímou titrací koncových karboxylových skupin ve vzorcích. Druhá část předpokládá obsah anhydridových skupin, které jsou před titrací rozloženy vodou na příslušné kyseliny. Pro účely této práce postačí zaměřit pozornost na první část této normy. [11]



Obrázek 12: Titrační reakce [11]

Jedná se o přímou titraci ethanolickým hydroxidem draselným o koncentraci 0,1 mol/l. Jako rozpouštěcí směs slouží ethanol:toluen v poměru 1:2. Norma doporučuje provést slepý pokus, nicméně předpokládá se zanedbatelná spotřeba. Vzhledem k předmětu této bakalářské práce lze uvažovat obsah karboxylových skupin za zanedbatelný. I přesto bude, v experimentální části této práce, číslo kyselosti měřeno taktéž. Postup přípravy i standardizace 0,1M KOH je v podstatě analogický k práci s 0,5M hydroxidem draselným. [11, 12]

$$\check{C}K = \frac{56,1 \cdot (V_1 - V_2) \cdot c}{m}$$

Obrázek 13: Výpočet ČK

Výslednou jednotkou jsou opět mg KOH na 1 g vzorku. Objemy slepého pokusu (V_2) a vlastního stanovení (V_1) jsou dosazeny v ml. Navážka vzorku (m) je míněna v g. Konstanta 56,1 opět vyjadřuje přepočet na molární hmotnost KOH. [11]

7. Alternativní metody stanovení č. OH

Začátkem této práce byly uvedeny dva další postupy stanovení hydroxylového čísla. Nyní budou více rozvedeny a definovány důvody, proč jim doposud nebyla věnována hlubší pozornost.

7.1 ČSN EN ISO 4629-2

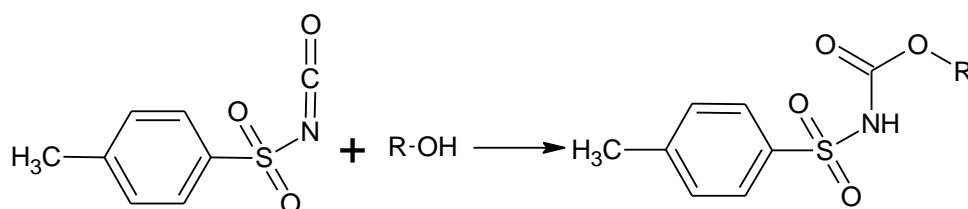
Definice vzorků je v základu stejná. Norma udává situační možnost použití i pro hydroxyly vázané na aromatickém jádře. První změnou je volba rozpouštědla, zde je ethylacetát nahrazen N-Methylpyrrolidonem (NMP). Vzorek se ale nerozpouští v čistém NMP, nejprve se vytvoří 1 %-ní roztok katalyzátoru 4-N-dimethylaminopyridin v rozpouštědle NMP. Této směsi se odměří 30 ml pro rozpuštění navážky vzorku. Acetylační směs se přidává ve větším objemu (10 ml), ale s nižší koncentrací (10 %). Poté se směs nechá reagovat při laboratorní teplotě nejméně 15 minut. Ale při použití na sekundární alkoholy je nutná reakce nejméně 60 minut. Poslední změnou je náhrada směsi butanol:toluen za Methylethylketon. Dále už je postup analogický k první části normy. Tentokrát jsou nutná tři platná měření. [2]

Výhodou postupu je snazší realizace v porovnání s předchozí částí normy. Nevýhodou je nejistý průběh reakce. Mnohdy není jisté, zda analyzovaný vzorek obsahuje sekundární alkoholy, nebo ne. Stejná nejistota panuje u měření fenolických pryskyřic. Tento postup má formu stanovení velmi blízkou internímu postupu SYNPO, a.s. Oba katalyzátory projevují obdobný charakter chování během acetylace. [36] Nicméně z dosud ověřené praxe, je reakce s N-methylimidazolem podstatně spolehlivější v časovém intervalu 15 minut. Další nevýhodou je ekonomická volba rozpouštědla N-N-Dimethylformamide je dostupný v cenových jednotkách stokorun za litr [43], naopak NMP se pohybuje kolem tisíce korun za litr. [52] Navíc norma uvádí nutnost měřit každý vzorek třikrát, což opět zvyšuje náklady na titraci jednoho vzorku. Metodu lze označit jako vhodnou alternativu k první části normy, ale velmi neefektivní náhradou pro tzv. metodu za studena.

7.2 ČSN EN ISO 4629-3

Tento postup přivádí úplně nové pojetí stanovení hydroxylového čísla. Principiálně se jedná o stanovení primárních a sekundárních alkoholů, které reagují s toluen-4-sulfonylisocyanátem. Reakčním centrem je isokyanátová skupina. Reakcí s alkoholem vzniká zvláštní odvozenina karboxylové kyseliny, karbamát. Většinou jsou v polymerní chemii známé pod pojmem uretany. Při tomto stanovení je opět nutné dbát na absenci vody. Před titrací se nezreagované isokyanátové skupiny hydrolyzují, do té doby je stanovení bezvodé. Kupříkladu, norma káže použití rozpouštědla acetonitrilu v čistotě pro kapalinovou chromatografii. Což výrazně zvedá cenu měření. Titrace je také odlišná od předchozích částí. Nepoužívá se zde hydroxid draselný, nýbrž hydroxid tetrabutylamonný, který lze charakterizovat jako velmi silnou bázi.

Titrace se provádí do druhého stupně. A obsah hydroxylových skupin se počítá z rozdílu mezi druhým a prvním bodem ekvivalence. Acetonitril zde nepůsobí pouze jako rozpouštědlo, ale i vhodné prostředí pro zvýšení účinků bazicity organického hydroxidu. Hydroxid tetrabutylamonný je v organické chemii často používán pro svou dobrou mísitelnost s dalšími organickými rozpouštědly. Tento specifický způsob stanovení sebou nese výrazné omezení z hlediska charakteru vzorku. Je vhodný pouze pro neutrální vzorky. Kyselý charakter by zkresloval hodnotu výsledku hydroxylového čísla. Zároveň tento postup neuvádí jakýkoliv odkaz na jinou analýzu (ani stanovení ČK). Obecně lze tento postup označit jako velmi nákladný a selektivní. Velkým kladem je naopak rychlost měření, který reakčně vychází na 8 minut (5 minut reakce alkoholu s izokyanátem, a 3 minuty hydrolyza nezreagovaného isokyanátu), navíc bez potřeby slepého pokusu. [3, 37, 48, 39, 40]



Obrázek 14: Konverze na Karbamát [3]

8. Ekonomický rozměr

Následuje kapitola zabývající se cenovou dostupností jednotlivých stanovení. Každé rozpouštědlo má jinou kupní hodnotu, stejně tak reakční činidla a katalyzátory. Jak již bylo dříve zmíněno konkrétní popis stanovení hydroxylového čísla interním postupem SYNPO Pardubice není veřejně přístupné. Proto je byla, mimo záznam této bakalářské práce, provedena kalkulace platného výsledku jednoho vzorku. Slepý pokus bude uveden jako dodatečný fixní náklad, který pochopitelně, s rostoucím počtem vzorků, ztrácí význam. V rámci každé kalkulace bude voda, oplachová rozpouštědla, technické vybavení, energie a další vedlejší náklady nezahrnuty. Technické zázemí není předmětem řešení této práce. Destilovaná voda (nebo čistší) je ve většině chemických provozů všedně dostupná. Oplachovými rozpouštědly jsou méně čistá rozpouštědla, jako třeba denaturovaný líh, nebo destilovaný aceton, zde je cena k chemikáliím v čistotě p.a. zanedbatelná. Jako objektivní zdroj porovnání bude sloužit distributor Sigma Aldrich, resp. firma Merck spol. s.r.o. Na trhu se jistě najdou levnější dodavatelé, jako třeba Lach-Ner s.r.o. nebo VWR Internatiom s.r.o. U těchto dodavatelů je ovšem cenová nabídka pouze na vyžádání a

s ohledem na aktuální skladové možnost, to může vést k různým nabídkám napříč i jednoho ročního období.

8.1 Stanovení za laboratorní teploty

Použitými chemikáliemi jsou: Acetanhydrid [41], Aceton [42], N,N-dimethylformamid [43], N-methylimidazol [44], Toluén [45], Tetrahydrofuran [46] kvality p.a. Zde zanedbáme náklady spojené s titračním roztokem a jeho standardizací (malá cenová položka na jeden vzorek). Každý vzorek i slepý pokus je měřen dvakrát, pokus odchylka nepřesáhne hodnotu 5 %, vzhledem k průměru. Výsledná cena v tabulce níže odpovídá ceně za dvě měření. Cena za slepý pokus je shodná s cenou za jeden vzorek.

Tabulka 1: Cena měření za laboratorní teploty

Chemická látka	Cena za litr [Kč]	Cena za vzorek [Kč]
Acetanhydrid	1160	129,4
Aceton	903	
N,N-dimethylformamid	2130	
N-methylimidazol	5790	
Toluén	1120	
Tetrahydrofuran	2000	

8.2 Stanovení dle normy, první část

Zde jsou použity: Ethylacetát [47], Toluén [45], Butanol [48], Pyridin [49], Acetanhydrid [41], p-toluensulfonová kyselina [50] opět v kvalitách p.a. Také zde zanedbáme náklady spojené s titračním roztokem a jeho standardizací. Norma káže pro platný výsledek dvě měření. Slepý pokus odpovídá stejným nákladům jako měření vzorku.

Tabulka 2: Cena za měření pyridinovou metodou

Chemická látka	Cena za litr [Kč]	Použité množství na jedno měření	Cena za vzorek [Kč]
Acetanhydrid	1160	1,24 ml	193,6
Toluen	1120	10 ml	
Ethylacetát	1120	8,76	
Butanol	1850	20 ml	
Pyridin	4950	7,5 ml	
p-toluensulfonová kys.	1600 (kg)	0,15 g	

8.3 Stanovení dle normy, část druhá

Chemikálie: Methylethylketon [51], N-methylpyrolidon [52], Acetanhydrid [41], 4-N-dimethylaminopyridin [53] v čistotě p.a. Titrační roztok je na stejném principu jako u předchozích metod. Tento postup vede ke třem měřením na jeden vzorek. I zde je cena za slepý pokus shodná s cenou jednoho vzorku. Methylethylketon zde slouží jako oplachové medium pro stěny chladiče a zábrusy, pro účely kalkulace budeme předpokládat objem 20 ml (dle vzoru předchozích metod).

Tabulka 3: Cena za měření druhou částí normy

Chemická látka	Cena za litr [Kč]	Použité množství na jedno měření	Cena za vzorek [Kč]
Acetanhydrid	1160	1 ml	322,1
Methylethylketon	1180	20 ml	
N-methylpyrolidon	1880	38,7 ml	
4-N-dimethylaminopyridin	3280 (100 g)	0,3 g	

8.4 Stanovení dle normy, třetí část

Použité látky: Toluen [45] a toluen-4-sulfonylisokyanát [54] v čistotě p.a., acetonitril [55] v čistotě pro HPCL (kapalinová chromatografie), hydroxid tetrabutylamonný o koncentraci 0,1M v methanolu [56]. Postup zde nabádá ke koupi již připraveného roztoku titračního činidla, proto bude oproti ostatním postupům zahrnut v kalkulaci (nejedná se o zanedbatelnou částku). Předpokládaná spotřeba je přibližně 20 ml. Každý vzorek se měří nejméně dvakrát. Slepý pokus se výjimečně neprovádí.

Tabulka 4: Cena za měření třetí částí normy

Chemická látka	Cena za litr [Kč]	Použité množství na jedno měření	Cena za vzorek [Kč]
Toluen	1120	3 ml	367,1
Toluen-4-sulfonylisokyanát	1540 (100 g)	0,4 g	
Acetonitril	1310	46,6 ml	
Hydroxid tetrabutylamonný	13800	20 ml	

8.5 Vyhodnocení ekonomické stránky metod

Z dostupných komerčních nabídek a požadavků jednotlivých postupů vychází pozitivní závěr pro interní postup SYNPO a.s. Pyridinový postup je srovnatelnou adaptací z pohledu ceny. Nutno podotknout, že cena za pyridin je zde nezvykle vysoká [58]. Tato kalkulace je velmi orientační, s kvalitním obchodním oddělením by cena s konkurenčními nabídkami mohla klesnout i o desítky procent. Nicméně důležitým faktorem, který můžeme pozorovat je porovnání metod mezi sebou. K tomu ale lze porovnávat nákladnost jednotlivých položek. U interního postupu můžeme hledat možnost úspory katalyzátoru, tedy nejnákladnější položky stanovení. U normovaných metod je možné zvážit změnu rozpouštědel, nebo požadavků na jejich čistotu. Je dobré zdůraznit, že nutnost měřit druhou částí normy vzorky třikrát, zvyšuje cenový rozdíl vůči metoda za studena. I přes skutečnost, že metody jsou principiálně stejné (kyselá katalýza).

9. Měřené vzorky

Následuje úvod do experimentální části práce. Předmětem porovnání bude několik vzorků, které si v této kapitole více popíšeme. Jelikož se jedná 4 neznámé vzorky z výzkumného oddělení SYNPO Pardubice, tak není možné zjistit konkrétní molekulové hmotnost a konkrétní obsah primárních a sekundárních hydroxylových skupin. Nicméně pro ověření validity výsledků metody za studena bude požit standard Glycerolu od MERCK spol. s.r.o. [57]

V rámci porovnání budou zpracovány výsledky č. OH tři alkydových pryskyřic. Každá z těchto alkydových pryskyřic má trochu jinou strukturu. Aby nedošlo k záměně nebo chybnému vyhodnocení, budou tyto pryskyřice označeny jako Alkyd 1 až 3. První vzorek tedy bude nazván jako „Alkyd 1“. Výchozí suroviny byly více než dvou funkční. Konkrétně Alkyd 1 lze označit jako dlouze rozvětvený. Zároveň se předpokládá nízký obsah koncových

hydroxylových skupin. Alkyd 2 je oproti tomu s kratšími řetězci, což znamená větší množství koncových skupin, tedy větší č. OH. Alkyd 3 nemá definovaný stupeň rozvětvení, ale neměl by přesahovat hodnotu č. OH Alkydu 2. Jelikož alkydy polyestery karboxylových kyselin (většinou vyšších mastných), tak lze předpokládat i menší obsah těchto koncových skupin. Čtvrtým vzorkem je akrylátové pojivo pro nátěrové hmoty, které je kopolymerem obsahujícím hydroxylové skupiny. Zde už není jistota koncových hydroxylových skupin. Může být očekáván i obsah sekundárních alkoholů. Předpokládá se zanedbatelný obsah karboxylových skupin. Pro zjednodušení zápisu bude vzorek označován jako „AKR“ nebo „Akrylát“. Poslední vzorek bude použit pouze pro ověření funkčnosti metody za studena. Bude jím Glycerol o předpokládané hodnotě 1819 mg KOH/g (přepočteno na čistotu 99,5 %). Mimo měření je glycerol skladován mimo dosah vzdušné vlhkosti (exsikator). Alkydové pryskyřice a polyakrylát je nutno těsně uzavírat, aby se neměnil obsah sušiny. [60, 61]

10. Experimentální porovnání metody za horka a za studena

Obě metody byly měřeny stejným softwarovým rozhraním, proto naměřené hodnoty jsou v jednotkách mg KOH/gram. Jako doplňkový údaj jsou uvedeny i spotřeby.

10.1 Měření standardizace a slepé pokusy

O několik stránek dříve je možné pozorovat teoretický princip standardizace hydroxidu draselného na základní látku hydrogenftalanu draselného. Za použitelnou hodnotu koncentrace je považován výsledek z alespoň čtyř měření. V tabulce a ilustračních exportech z titrátoru je místo koncentrace použitý pojem faktor. Je to ve firmě SYNPO a.s. dlouhodobě zavedená konstanta. Skutečná koncentrace počítá jako přímý násobek faktoru a teoreticky koncentrace (v tomto případě 0,5). Faktor by měl nabývat hodnoty přibližně jedna. Pro lepší přehled je v tabulce výsledek přepočítán na koncentraci v mol/l.

Tabulka 5: Stanovení koncentrace KOH

Navážka základní látky [g]	Spotřeba 0,5M KOH [ml]	Hodnota faktoru	Koncentrace KOH [mol/l]	Ø Koncentrace [mol/l]
0,8262	7,24	1,1176	0,5588	0,5586
0,8676	7,61	1,1171	0,5586	
0,8603	7,54	1,1168	0,5584	
0,7896	6,92	1,1170	0,5585	

Titration - Report

LabX

Method

Method ID B010

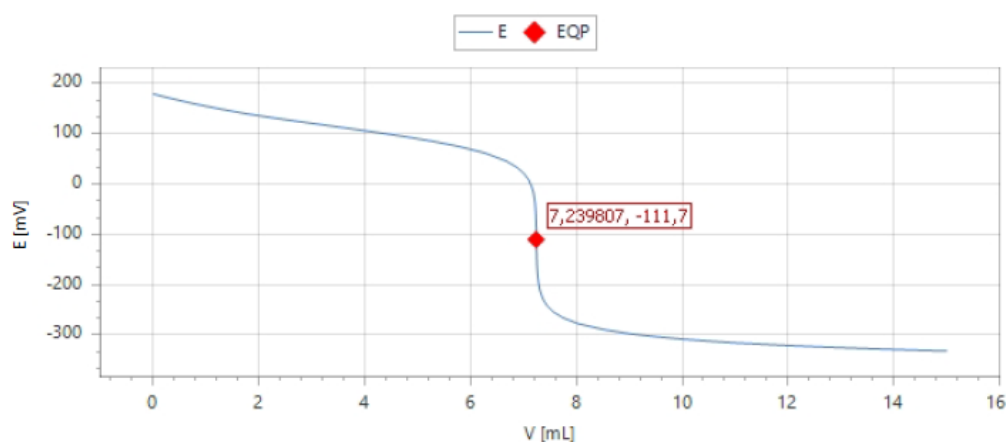
Summary

Samples

Sample ID	Name	Result	State
1	Potassium hydrogen phthalate		
	Sample size	0,8262 g	
	Titer R1	1,1176	OK
	Spotreba R3	7,24 ml	OK
	Weight R4	0,8262 g	OK

Titration (EQP) [1] Scope 1/1, Sample 1/5

E - V Curve Scope 1/1, Sample 1/5

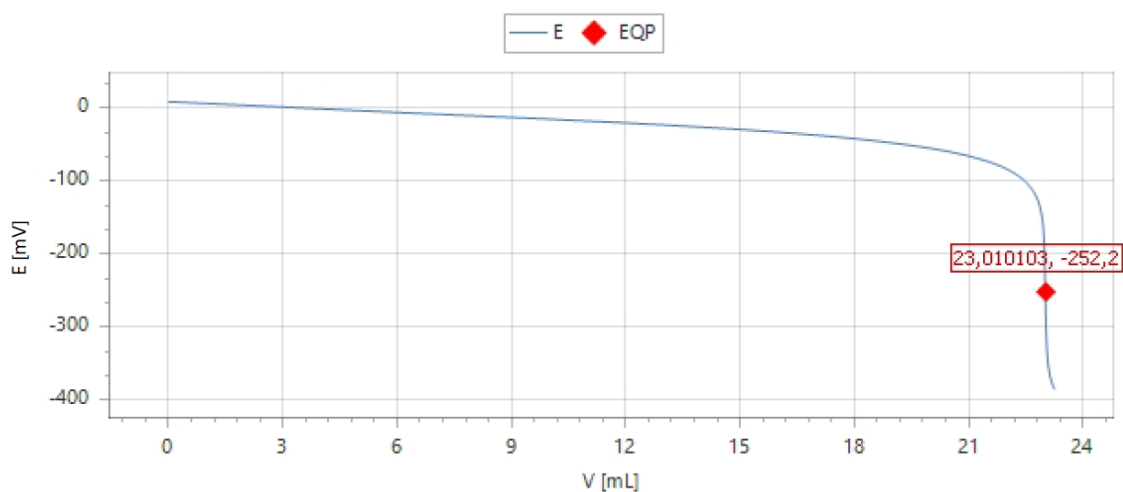


Obrázek 15: Standardizace KOH

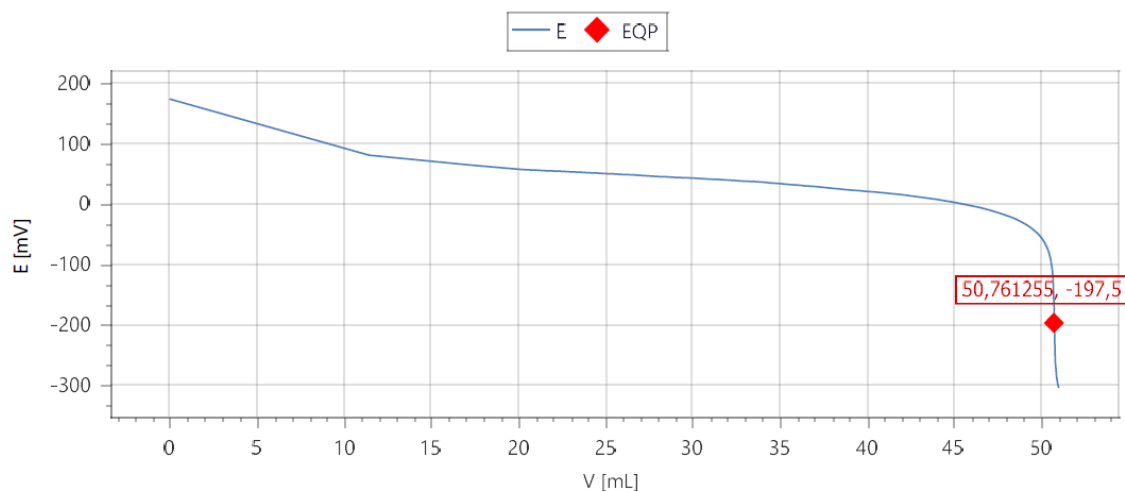
Samotná měření počínaje slepými pokusy nabývají vyšších spotřeb. Jelikož je acetanhydrid citlivý na vzdušnou vlhkost je nutné slepý pokus opakovat každý den, nebo při výrazné změně klimatu laboratoře. Jelikož titrační laboratoř analytického oddělení SYNPO a.s. disponuje klimatizační jednotkou není třeba slepé pokusy měřit častěji než jednou za den. Jelikož experimentální část vyžadovala spotřebu více než jednoho roztoku hydroxidu draselného, ale více než jedenu směs acetanhydridu, tak z těchto důvodů jsou přiložené údaje brány jako příkladové/ilustrační. Z obrázků 16 a 17 je viditelná silnější koncentrace acetylační směsi při použití metoda za horka (dle normy).

Tabulka 6: Slepé pokusy pro obě metody

Použitá metoda	Spotřeba KOH [ml]	Spotřeba KOH [mmol]	Ø Spotřeba [mmol]
Za studena	23,010	12,8523	12,8611
	23,027	12,8616	
	23,041	12,8693	
Za horka	50,761	27,9365	28,0222
	50,910	28,0183	
	51,202	28,1789	



Obrázek 16: křivka slepého pokusu metody za studena



Obrázek 17: Křivka slepého pokusu metody za horka

10.2 Naměřené hodnoty metodou za horka

Očekává spotřeba je tedy mezi 25 až 50 ml. Optimální spotřeba je cca 40 ml. K platnému výsledku postačí dvě měření s odchylkou do 5 % vzhledem k průměru. Průměrný výsledek se zaokrouhlí na celá čísla. [1]

Tabulka 7: Přehled měření metodou za horka

Vzorek	Navážka [g]	Spotřeba [ml]	Výsledek [mg KOH/g]	Ø Výsledek [mg KOH/g]	Odchylka měření [%]
Alkyd 1	7,3611	39,3	37,1	37	0,3
	6,7735	40,0	37,0		
Alkyd 2	2,5129	41,6	80,8	82	2,1
	3,5364	41,5	82,5		
Alkyd 3	4,6288	42,3	57,6	57	3,5
	5,1198	41,7	55,6		
AKR	5,2313	41,2	57,5	57	0,9
	5,6337	40,6	57,0		

10.3 Naměřené hodnoty metodou za studena

Očekává se spotřeba mezi 12 až 23 ml. Tentokrát je optimální spotřeba cca 19 ml. Jelikož postup neuvádí statistické požadavky na průměr, tak byla použita maximální odchylka z metody za horka (5 %). Aby výsledky tohoto porovnání měli větší důvěru byly všechny vzorky měřeny třikrát, namísto postupem doporučovaných dvou měření.

Tabulka 8: Přehled měření metodou za studena

Vzorek	Navážka [g]	Spotřeba [ml]	Výsledek [mg KOH/g]	Ø Výsledek [mg KOH/g]	Odchylka měření [%]
Alkyd 1	1,7823	20,8	39,2	39	1,6
	2,0342	20,5	38,8		
	1,6765	21,0	38,6		
Alkyd 2	1,6568	18,9	77,4	77	0,5
	1,7909	18,6	77,4		
	2,1048	17,9	77,0		
Alkyd 3	1,4535	20,3	58,7	59	0,7
	1,9144	19,4	58,6		
	1,5961	20,1	58,3		
AKR	1,6438	20,0	57,1	57	0,7
	1,8345	19,7	56,9		
	2,0856	19,3	56,7		
Glycerol	0,1053	16,9	1809,5	1813	0,4
	0,0871	18,0	1816,3		
	0,0760	18,6	1811,9		

10.4 Závěr z porovnání

Výsledky měření oběma metodami jsou velmi přesné. Odchylka ani u jednoho vzorku nepřesáhla hodnotu 5 %. Z dostupných dat lze vyhodnotit měření za laboratorní teploty (inertní postup SYNPO a.s.) jako přesnější. Problematiku přesnosti je nutno brát s rezervou. Jedná se pouze o minimální počet měření s cílem metody porovnat, resp. ověřit přesnost metody za laboratorní teploty. Pro posouzení rozdílů mezi přesností jednotlivých metod by bylo třeba více druhů alkoholů a větší množství měření. Výsledky obou metod se od sebe liší jen o několik málo miligramů. Zároveň nelze říci, že jedna metoda vychází ve všech případech vyšší než druhá. To napovídá právě zmíněné chybě měření. Uspokojivým výsledkem jsou i naměřené hodnoty vzorku glycerolu, které se od předpokládané hodnoty liší také jen o jednotky miligramů. Z dostupných dat není důvod předpokládat nevěrohodnost výsledkům. Zároveň je patrné, že katalyzovaný způsob reakce za správných podmínek funguje bezchybně.

Měření potřebného množství katalyzátoru

Předchozí odstavec naznačil důležitost správného průběhu katalyzované reakce. V této kapitole bude cílem snížit množství katalyzátoru na minimum pro jednotlivé vzorky. Jako neměnný faktor tohoto výzkumu bude brána doba acetylace (15 minut). Z tabulky 9 je vidět stoupající závislost vlivem úbytku katalyzátoru.

Tabulka 9: Vliv katalyzátoru na slepý pokus

Objem katalyzátoru [ml]	Spotřeba [mmol]	Ø Spotřeba [mmol]
5	12,6198	12,6176
5	12,6154	
3	12,6746	12,6749
3	12,6752	
2	12,6775	12,6834
2	12,6892	
1	12,696	12,6955
1	12,6949	
0,5	12,7085	12,7057
0,5	12,7029	
0,4	12,7099	12,7128
0,4	12,7156	
0,3	12,7208	12,7199
0,3	12,719	
0,2	12,7281	12,7248
0,2	12,7214	
0,1	12,7117	12,7131
0,1	12,7145	

Následuje vlastní měření vzorků z předchozí kapitoly pro zjištění minimálního množství katalyzátoru pro acetylaci. Pod pojmem odchylka je v tabulce 10 míněný přepočet, kde naměřenou hodnotu zahrneme do výpočtu průměru v tabulce 8. Jakmile odchylka přesáhne hodnotu 5% lze usoudit, že výsledek je zkreslený nedostatkem katalyzátoru.

Tabulka 10: vliv katalyzátoru na alkydy

Vzorek	Navážka [g]	Objem katalyzátoru [ml]	č. OH [mg KOH/g]	Odchylka [%]
Alkyd 1	1,9537	5	38,3	2,3
	1,9741	2	38,9	1,5
	1,9666	1	38,4	2,1
	1,9808	0,5	38,5	1,8
	1,9487	0,1	38,1	2,8
	1,9437	0,1	39,2	1,5
Alkyd 2	1,8953	5	76,8	0,8
	1,9607	2	77,1	0,5
	1,9448	1	76,9	0,6
	1,9730	0,5	76,3	1,4
	1,9958	0,4	74,0	4,4
	1,9297	0,4	75,9	2,0
	1,9554	0,3	72,9	5,9
	1,9420	0,2	72,3	6,7
	1,9464	0,1	65,9	15,5
Alkyd 3	2,0012	5	57,7	1,7
	1,8680	2	58,1	1,0
	1,9279	1	57,8	1,5
	1,9153	1	57,2	2,6
	1,9114	0,5	57,6	1,9
	1,9033	0,4	57	2,9
	1,8525	0,3	56,7	3,4
	1,9037	0,3	56,5	3,8
	1,9688	0,2	55,2	6,1
	1,9064	0,1	49,4	16,5

Tabulka 11: vliv katalyzátoru na AKR a Glycerol

Vzorek	Navážka [g]	Objem katalyzátoru [ml]	č. OH [mg KOH/g]	Odchylka [%]
AKR	1,9274	5	55,4	3,0
	1,914	3	54,2	5,2
	1,9239	3	54,1	5,3
	1,9310	2	53,4	6,6
	1,9688	1	47,8	17,0
	2,0216	0,5	39,7	33,1
	1,926	0,1	20,6	76,3
Glycerol	0,08000	5	1799	1
	0,0903	2	1818,2	0,1
	0,0756	1	1808,2	0,4
	0,0891	1	1800,5	0,9
	0,0812	0,5	1808,7	0,4
	0,0926	0,4	1775,7	2,3
	0,0809	0,4	1797,2	1,1
	0,0815	0,3	1667,5	8,4
	0,0917	0,2	1723,8	5,2
	0,9000	0,1	556,2	84,1

Statistické zhodnocení této experimentální části není příliš uspokojivé. Polyesterové pryskyřice reagují na množství katalyzátoru různorodě. Alkyd 1 je měřitelný i s přidavkem pouze 0,1 ml katalyzátoru. Naopak Alkydy 2 a 3 vyžadují alespoň 0,4 ml. Zároveň je viditelný klesající trend hodnot výsledků č. OH se snižujícím se obsahem katalyzátoru. Např. snížením přidavku katalyzátoru na 0,4 ml by pro Alkyd 2 a 3 znamenat zbytečné snížení přesnosti měření. Vzhledem k důvěryhodným výsledkům a odchylkám měření v kapitole 10. vychází jako optimální a univerzální přidavek 0,5-1 ml N-methylimidazolu. To platí pouze pro polyesterové pryskyřice. Velké zklamání přineslo tetování akrylátových pojiv, kde výsledky jasně poukazují na potřebu stávajícího množství čtyř ml katalyzátoru. Lze předpokládat možnost snížení přidávaného katalyzátoru alespoň o několik desetin mililitru. Tato skutečnost, by ale v běžném procesu analytické laboratoře s sebou nesla složitější proces

dávkování (použití dalšího dávkovače, nebo odměřování do válce). Zároveň by úspora byla zanedbatelná. O poznání více překvapivé jsou výsledky vlivu množství katalyzátoru na stanovení glycerolu. Vzhledem k vysokému obsahu hydroxylových skupin je snížení až na 0,5 ml velmi atraktivní. Nejen že tento fakt platí pro vyšší obsahy hydroxylů. Ale snížení spotřeby katalyzátoru nemá ani stanovení sekundárních alkoholových skupin.

11. Doplnující měření ČK

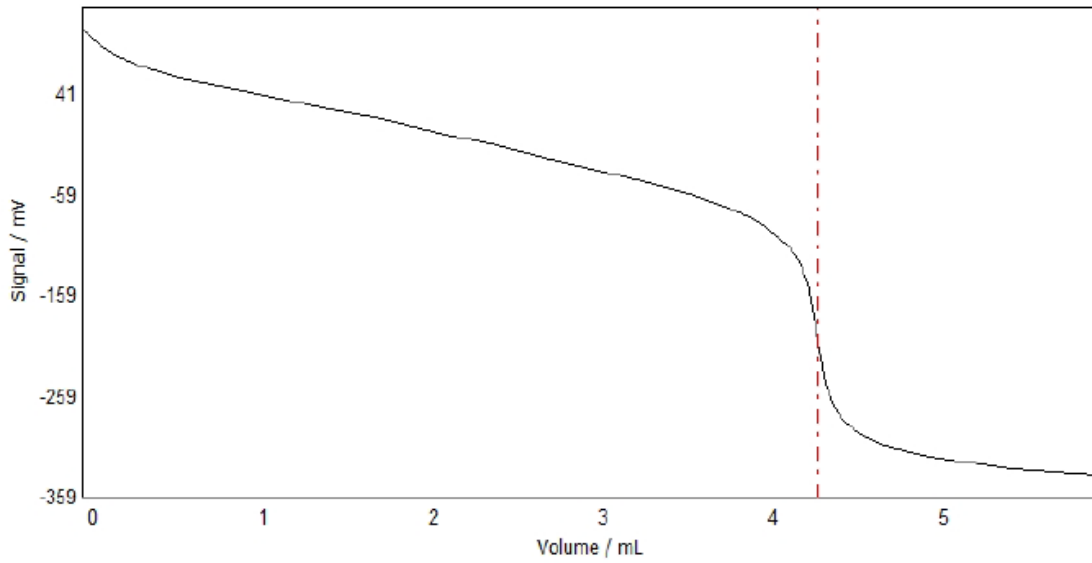
I přes skutečnost, že ČK není pro účely této práce potřeba, není důvod nestanovit i obsah karboxylových skupin v alkydech a akrylátu. Ani u jednoho vzorku se nepředpokládá vysoký obsah ČK. Proto bylo vhodné přejít rovnou k vyšším navážkám vzorku. Směs Ethanolu a Toluenu je výborným rozpouštědlem, a v objemu 50 mililitrů nebyly ani desetigramové navážky problematické. Následuje tabulka, která pro každý vzorek stanovuje ČK, a rovnou přepočítává experimentálně naměřenou hodnotu č. OH na reálnou, s ohledem na chybu vlivem přítomnosti karboxylových skupin. Vzorek glycerolu netřeba ověřovat na ČK, jelikož se jedná o koupený standard (předpokládá se nulové ČK).

Tabulka 12: ČK a skutečné č. OH

Vzorek	Navážka [g]	ČK [mg KOH/g]	Ø ČK [mg KOH/g]	Č. OH [mg KOH/g]
Alkyd 1	1,9223	7	7,1	46
	4,0817	7,1		
	7,2565	7,1		
Alkyd 2	1,4929	3,0	3,1	80
	6,2958	3,1		
	9,2765	3,1		
Alkyd 3	5,0840	4,2	4,1	63
	8,3972	4,1		
	9,4567	4,1		
AKR	4,1398	1,4	1,4	58
	8,4842	1,4		
	10,5878	1,4		

No.	Comment / ID	Start time	Sample size and results		
2/3	Metoda A Alkyd 1, CK	3.7.2022 13:10:18	4.0817	g	
			R1 = 7.1	mg KOH/g	Acid Number nonaq.
			R2 = 4.3	mL KOH	Consumption KOH
			R4 = 4.0817	g	Weight of sample

E - V curve EQP titration [1]
Sample 2/3



Obrázek 18: Stanovení ČK

ZÁVĚR

Firma SYNPO a.s. vznesla požadavek na porovnání metody za laboratorní teploty a metody za horky (s pyridinem). Na základě teoretické i experimentální části této práce není důvod nedůvěřovat internímu postupu analytické titrační laboratoře. Experimentálně naměřená data nabývají podobných hodnot (do 5% odchylky). Naopak interní postup úspěšně konkuruje cenou stanovení na jeden vzorek, technickou jednoduchostí, a menšími zdravotními riziky [9]. Nad rámec zadání byly prozkoumány i nově vzniklé normy na katalyzovanou acetylaci a rychlotest neutrálních alkoholů. Oba postupy jsou pro titrační laboratoř SYNPO a.s. náročné pro zavedení, a bez výrazného benefitu. Rychlotest je na potřeby výzkumného ústavu příliš selektivní a katalyzovaný způsob je spíše analogií k zavedenému stanovení za laboratorní teploty. Druhým požadavkem byla experimentální studie vlivu množství katalyzátoru na stanovení polyesterových pryskyřic. Zde je možné aplikovat snížení katalyzátoru univerzálně na 1 ml pro polyesterové pryskyřice a vícesytné alkoholy (ověřeno na glycerol). O poznání hůře vychází alkoholové skupiny v akrylátových pojivech. U těchto vzorků je snížení pro potřeby zadavatele praktické zbytečné zkoumat. Obecně vzato je snížení katalyzátoru u většiny vzorků výzkumného ústavu SYNPO a.s. možné, ale vždy s potřebou otestovaný daný typ vzorku na určený snížený objem (doporučením této práce je rozmezí 0,5 až 1 ml). Tato práce otevírá možnosti dalšího zkoumání. Normy nejsou výřečné v oblasti zkrácení výsledků vlivem přítomných aminových skupiny a anhydridů. Tuto skutečnost lze otestovat na metody ČSN EN ISO 2114:2000 metoda B (číslo kyselosti ve vodném prostředí) [11] a ČSN EN ISO 9702 (celkový i dílčí obsah vázaného dusíku) [62]. Přítomnost těchto látek mohla být důvodem vzniku nedůvěry v interní stanovení č. OH.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] ČSN EN ISO 4629-1. *Pojiva pro nátěrové hmoty – Stanovení hydroxylového čísla – Část 1: Titrační metoda bez použití katalyzátoru*. 2017. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1999.
- [2] ČSN EN ISO 4629-2. *Pojiva pro nátěrové hmoty – Stanovení hydroxylového čísla – Část 2: Metoda s použitím katalyzátoru*. 2017. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2017.
- [3] ČSN EN ISO 4629-3. *Pojiva pro nátěrové hmoty – Stanovení hydroxylového čísla – Část 3: Rychlá zkouška*. 2021. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2021.
- [4] Study.com. [online]. Mountain View (Kalifornie): Study.com, ©2022. Last Revised: 2022 [cit. 30. 6. 2022]. Dostupné z: <https://study.com/academy/answer/a-the-name-acetic-anhydride-implies-that-the-compound-will-react-with-water-to-form-acetic-acid-write-the-equation-for-the-reaction-b-write-the-equation-for-the-reaction-by-which-aspirin-decomposes-in-an-aqueous-ethanol-solution.html>
- [5] *Wikipedie: Otevřená encyklopedie: Hydroxyderiváty* [online]. ©2021 [citováno 22. 07. 2022]. Dostupný z WWW: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Hydroxyderiv%C3%A1ty>
- [6] HANOUSEK, Jiří. *Organická chemie: Vlastnosti a reaktivita organických sloučenin (Bakalářský studijní program, 2. sešit)*. 5. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2018. ISBN 978-80-7560-125-4.
- [7] ČSN EN ISO 15528. *Nátěrové hmoty a jejich suroviny - Vzorkování*. 3. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2021.
- [8] Acetic Anhydride. *The Merck Index* online* [online]. Whitehouse Station (New Jersey): Royal Society of Chemistry, 2022, 2013 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z: <https://www.rsc.org/Merck-Index/monograph/m1325/acetic%20anhydride?q=unauthorize>
- [9] Pyridine. *The Merck Index* online* [online]. Whitehouse Station (New Jersey): Royal Society of Chemistry, 2022, 2013 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z: <https://www.rsc.org/Merck-Index/monograph/m9351/pyridine?q=unauthorize>

- [10] *Wikipedia contributors, 'Acetic anhydride', Wikipedia, The Free Encyclopedia* [online]. ©2021 [citováno 22. 07. 2022]. Dostupný z:
https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Acetic_anhydride&oldid=1095328391
- [11] ČSN EN ISO 2114. *Plasty (polyesterové pryskyřice) a nátěrové hmoty (pojiva) - Stanovení dílčího a celkového čísla kyselosti*. 2. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2001.
- [12] Potassium acetate. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-, 2022 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z:
https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Potassium_acetate&oldid=1096991056
- [13] Quintix® Analytical Balance 220 g x 0.1 mg. *Sartorius* [online]. Germany: Sartorius Lab Instruments GmbH & Co., 2022 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z:
<https://www.sartorius.com/shop/ww/en/usd/applications-laboratory-weighing-laboratory-balances/quintix-analytical-balance-220-g-x-0-1-mg/p/QUINTIX224-1CN>
- [14] Bandelin Sonorex Super RK 156 BH ultrazvuková čistička. *Grandic.cz* [online]. Břeclav: Grandic.cz, 2022 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z:
<https://www.grandic.cz/cistici-technika-bandelin-bandelin-sonorex-super-rk-156-bh-ultrazvukova-cisticka>
- [15] Titrator Excellence T5. In: *METTLER TOLEDO* [online]. Praha: METTLER TOLEDO, 2022 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z:
https://www.mt.com/int/en/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/Product_Family_Browse_titrators_main/Titration_Excellence/T5_Titrator.html
- [16] DGi113-SC. In: *METTLER TOLEDO* [online]. Praha: METTLER TOLEDO, 2022 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z:
https://www.mt.com/int/en/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/Product_Family_Browse_titrators_main/Product_Family_Titration_Sensors/Titration_pH_glass_sensors_Family/DGi113-SC_combined_pH_electrode.html
- [17] Mettler Toledo Ph Electrode DG113-SC 21934 w/ Free S&H. In: *LabPlanet.com* [online]. Northbrook (Illinois): OpticsPlanet, 2022 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z:
<https://www.labplanet.com/mettler-toledo-ph-electrode-dg113-sc-21934.html>
- [18] Ettlter Toledo T70 Titrator with 10 mL Burette, Stirrer, Electrodes, Tested, Working. In: *Southernscientificinstruments.com* [online]. Granite Quarry (NC): Southern Scientific Instruments, 2022 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z:

- https://www.southernscientificinstruments.com/store/p2128/Mettler_Toledo__T70_Titrator_with_10_mL_Burette,_Stirrer,_Electrodes,_Tested,_Working.html
- [19] All-in-one LabX software | Network Your Lab for Seamless Processes: Mettler Toledo LabX Software for Laboratory. [online]. Jordan, 2022 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z: <https://taawon.com/JO/products/AnalyticalSolutions/AnalyticalInstruments/MettlerToledoLabXSoftwareforLaboratory>
- [20] Beran, Rudolf, et al. „Wood adhesives from waste-free recycling depolymerisation of flexible polyurethane foams". *Journal of Cleaner Production*, roč. 305, 2021, s. 127142, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127142>
- [21] Anatomy of pH Electrodes. *Ysi.com* [online]. Yellow Springs (OH): Xylem, 2022 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z: <https://www.ysi.com/ysi-blog/water-blogged-blog/2019/02/anatomy-of-ph-electrodes>
- [22] LabX Titration Software. In: *METTLER TOLEDO* [online]. Praha: METTLER TOLEDO, 2022 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z: <https://www.mt.com/us/en/home/products/laboratory-software/labx-software/labx-titration-software.html#overviewpl>
- [23] Understanding Purity And The Types Of Water Used In A Laboratory. In: *Technical Safety Services* [online]. Berkeley (CA): Technical Safety Services, 2020 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z: <https://techsafety.com/blog/water-type-differences>
- [24] ČSN ISO 3696. *Jakost vody pro analytické účely. Specifikace a zkušební metody. 2.* Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1994.
- [25] BARTOŠ, Martin, Aleš EISNER a Jitka ŠRÁMKOVÁ. *Analytická chemie. 2.* Pardubice: Univerzita Pardubice, 2018. ISBN 978-80-7395-188-9.
- [26] p-Toluenesulfonic Acid. *The Merck Index* online* [online]. Whitehouse Station (New Jersey): Royal Society of Chemistry, 2022, 2013 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z: <https://www.rsc.org/Merck-Index/monograph/m10962/toluenesulfonic%20acid?q=unauthorize>
- [27] Krieble, R. H., a C. A. Burkhard. „Cyclic Dimethylpolymethylenedioxysilanes". *Journal of the American Chemical Society*, roč. 69, č. 11, American Chemical Society, listopad 1947, s. 2689–92, doi:[10.1021/ja01203a040](https://doi.org/10.1021/ja01203a040).
- [28] ASTM D4274-21. *Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols. 2.* West Conshohocken (PA): ASTM International, 2021, 10 s. DOI: 10.1520/D4274-21.

- [29] P-Toluenesulfonic acid. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2022-07-22]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/P-Toluenesulfonic_acid
- [30] PODZIMEK, S., et al. „EPOXY-RESINS BASED ON AROMATIC GLYCIDYLAMINES .1. ANALYSIS OF N,N-DIGLYCIDYLANILINE BY GPC AND HPLC". *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE*, roč. 41, č. 5–6, WILEY, 1990, s. 1151–60.
- [31] MAKES J; HORKY, J. „Schnellbestimmung von Hydroxygruppen in Epoxidharzen". *Farbe + Lack*, 1988.
- [32] Potassium Hydroxide. *The Merck Index* online* [online]. Whitehouse Station (New Jersey): Royal Society of Chemistry, 2022, 2013 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z: <https://www.rsc.org/Merck-Index/monograph/m9031/potassium%20hydroxide?q=unauthorize>
- [33] Potassium Biphthalate. *The Merck Index* online* [online]. Whitehouse Station (New Jersey): Royal Society of Chemistry, 2022, 2013 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z: <https://www.rsc.org/Merck-Index/monograph/m9003/potassium%20biphthalate?q=unauthorize>
- [34] *Method for catalytically synthesizing pentaerythritol stearate by using immobilized ionic liquid*. 2019. CN201711361223A. Uděleno 18. 12. 2017. Zapsáno 25. 6. 2019.
- [35] 1-Methylimidazole. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2022-07-22]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/1-Methylimidazole>
- [36] LIN, S. F., a K. A. CONNORS. „KINETICS OF TRANS-CINNAMIC ANHYDRIDE REACTIONS CATALYZED BY PYRIDINE, 4-DIMETHYLAMINOPYRIDINE, AND N-METHYLIMIDAZOLE". *JOURNAL OF PHARMACEUTICAL SCIENCES*, roč. 70, č. 3, AMER PHARMACEUTICAL ASSN, 1981, s. 235–38, doi:10.1002/jps.2600700302.
- [37] Carbamate. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2022-07-22]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Carbamate>
- [38] Curtius rearrangement. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2022-07-22]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Curtius_rearrangement

- [39] Tetrabutylammonium hydroxide. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2022-07-22]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Tetrabutylammonium_hydroxide
- [40] SERIN, S., a M. KURTOGLU. „POTENTIOMETRIC TITRATIONS OF SOME AZO DYES CONTAINING A HYDROXY GROUP WITH TETRABUTYLAMMONIUM HYDROXIDE IN ACETONITRILE". *ANALYST*, roč. 119, č. 10, ROYAL SOC CHEMISTRY, 1994, s. 2213–15, doi:10.1039/an9941902213.
- [41] Acetic anhydride. *Sigmaaldrich.com* [online]. Germany: Merck, 2022 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/sial/33214m>
- [42] Acetone. *Sigmaaldrich.com* [online]. Germany: Merck, 2022 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/sial/32201m>
- [43] N,N-Dimethylformamide. *Sigmaaldrich.com* [online]. Germany: Merck, 2022 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/sial/33120m>
- [44] 1-Methylimidazole. *Sigmaaldrich.com* [online]. Germany: Merck, 2022 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/mm/805852>
- [45] Toluene. *Sigmaaldrich.com* [online]. Germany: Merck, 2022 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/sial/32249m>
- [46] Tetrahydrofuran. *Sigmaaldrich.com* [online]. Germany: Merck, 2022 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/sial/87368m>
- [47] Ethyl acetate. *Sigmaaldrich.com* [online]. Germany: Merck, 2022 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/sial/33211m>
- [48] 1-Butanol. *Sigmaaldrich.com* [online]. Germany: Merck, 2022 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/mm/33065m>
- [49] Pyridine. *Sigmaaldrich.com* [online]. Germany: Merck, 2022 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/sial/33553m>
- [50] P-Toluenesulfonic acid monohydrate. *Sigmaaldrich.com* [online]. Germany: Merck, 2022 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/aldrich/27815>
- [51] Ethyl methyl ketone. *Sigmaaldrich.com* [online]. Germany: Merck, 2022 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/mm/109708>

- [52] 1-Methyl-2-pyrrolidinone. *Sigmaaldrich.com* [online]. Germany: Merck, 2022 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z:
<https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/sigald/m79603>
- [53] 4-(Dimethylamino)pyridine. *Sigmaaldrich.com* [online]. Germany: Merck, 2022 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z:
<https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/aldrich/107700>
- [54] P-Toluenesulfonyl isocyanate. *Sigmaaldrich.com* [online]. Germany: Merck, 2022 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z:
<https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/aldrich/189278>
- [55] Acetonitrile. *Sigmaaldrich.com* [online]. Germany: Merck, 2022 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/mm/114291>
- [56] Tetrabutylammonium hydroxide solution. *Sigmaaldrich.com* [online]. Germany: Merck, 2022 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z:
<https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/sial/230189>
- [57] Glycerol. *Sigmaaldrich.com* [online]. Germany: Merck, 2022 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/sigma/49767>
- [58] Pyridin. *Pentachemicals.eu* [online]. Praha: Ing. Petr Švec – PENTA, 2022 [cit. 2022-07-22]. Dostupné z: <https://www.pentachemicals.eu/chemikalie/pyridin-416>
- [59] Alkyd. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2022-07-22]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Alkyd>
- [60] ŠŇUPÁREK, Jaromír. *Makromolekulární chemie: Úvod do chemie a technologie polymerů*. 3. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2014. ISBN 978-80-7395-761-2.
- [61] Feng, Jun, a Daiyong Ye. „Polymerizable ZnO photoinitiators of surface modification with hydroxyl acrylates and photopolymerization with UV-curable waterborne polyurethane acrylates". *EUROPEAN POLYMER JOURNAL*, roč. 120, PERGAMON-ELSEVIER SCIENCE LTD, 2019, doi:10.1016/j.eurpolymj.2019.109252.
- [62] ČSN EN ISO 9702. *Plasty – Aminová tvrdidla pro epoxidy - Stanovení obsahu dusíku v primárních, sekundárních a terciárních aminových skupinách*. 1999. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1999.