

Politechnika Rzeszowska
Katedra Technologii Tworzyw Sztucznych

**Badanie wybranych właściwości
fizykochemicznych polieteroli jako substratów
do syntezy poliuretanów**

Rzeszów, 2010

Celem ćwiczenia jest oznaczenie wybranych właściwości fizykochemicznych polieteroli:

1. liczby kwasowej,
2. temperatury zapłonu w tyglu otwartym metodą Marcussona,
3. zawartości wody,
4. gęstości metodą piknometryczną lub areometryczną,

Zagadnienia do kolokwium:

Metody miareczkowe stosowane do oznaczania zawartości różnych grup funkcyjnych (karboksylowych, hydroksylowych, epoksydowych, izocyjanianowych),

Wpływ budowy chemicznej polieterolu na jego parametry fizykochemiczne,

Podstawowe metody oznaczania parametrów fizykochemicznych polieteroli (gęstość, lepkość, temperatura zapłonu, zawartość wody).

Literatura:

1. Praca zbiorowa „Analiza polimerów syntetycznych” WNT, W-wa, 1971.
2. Z. Wirpsza „Poliuretany, chemia, technologia, zastosowanie” WNT, W-wa 1991.
3. PN-EN ISO 1675:2002 Tworzywa sztuczne -- Żywice ciekłe -- Oznaczanie gęstości metodą piknometryczną.
4. PN-C-89052-02:1985: Polietero do poliuretanów -- Metody badań -- Oznaczanie liczby kwasowej

1. Oznaczanie liczby kwasowej

Odczynniki:

Wodorotlenek potasu, r-r 0,1n w alkoholu

Chloroform

Fenoloftaleina, r-r 1%

Wykonanie oznaczenia:

W naczynku wagowym odważyć na wadze analitycznej około 0,2 g polieterolu z dokładnością do 0,0001 g. Próbkę wraz z naczynkiem umieścić w kolbie stożkowej o poj. 250 ml i dodać 15 ml chloroformu. Po rozpuszczeniu polieterolu dodać się 3 krople fenoloftaleiny i miareczkować 0,1 n alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego do wystąpienia różowego zabarwienia, utrzymującego się przez 15 sekund.

Liczbę kwasową (LK) oblicza się ze wzoru:

$$LK = \frac{0,00561 \cdot n \cdot v}{m} \cdot 1000 = \frac{n \cdot v}{m} \cdot 5,61$$

v- objętość 0,1n roztworu KOH zużytego do miareczkowania [ml]

n- normalność roztworu KOH,

m- odważka polieterolu [g]

0,00561 – ilość wodorotlenku potasowego zawartego w 1ml 0,1n r-ru KOH [g]

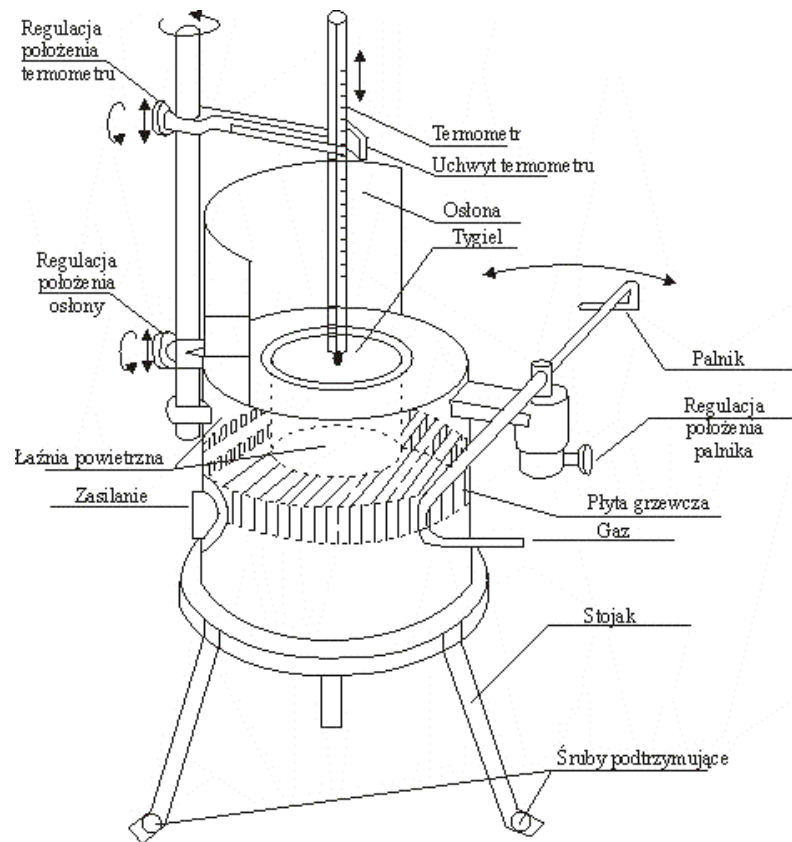
2. Oznaczanie temperatury zapłonu w tyglu otwartym metodą Marcussona

Wprowadzenie

Ogrzewanie cieczy organicznych, do których zalicza się większość płynów eksploatacyjnych powoduje wydzielanie się z nich lotnych składników. Tworzą one z powietrzem mieszaniny, które w zetknięciu z płomieniem lub iskłą, mogą ulec zapłonowi. Warunkiem powstania zapłonu jest, aby stężenie par w mieszaninie z powietrzem było zawarte w określonych granicach, zwanych *granicami zapłonu*, a iskła lub płomień wnoszą do układu energię większą od niezbędnej do wywołania reakcji palenia. Wyróżnia się dolną i górną granicę zapłonu. *Dolna granica zapłonu* jest to minimalne stężenie par produktu w powietrzu, przy którym wprowadzenie płomienia lub iskry, o energii większej niż energia zapłonu, spowoduje zapłon. *Górna granica zapłonu* jest to stężenie par produktu, powyżej którego zapłon nie wystąpi. Granice zapłonu zależą od wielu czynników, z których najważniejsze to:

- skład chemiczny par substancji,
- ciśnienie,
- stężenie tlenu,
- stężenie i rodzaj gazów obojętnych,
- kształt przestrzeni otaczającej obszar, w którym wystąpi zapłon,
- umiejscowienie płomienia.

Temperatura zapłonu jest to najniższa temperatura, w której ciecz ogrzewana w znormalizowanych warunkach wydzieli ilość par, wystarczającą do wytworzenia z powietrzem mieszaniny zapalającej się po zbliżeniu płomienia. W tych warunkach ilość wytwarzanych par jest niewystarczająca do podtrzymania palenia, gdyż w stanie pary przedostaje się zbyt mało cząstek produktu w jednostce czasu. Po wypaleniu się tych par, płomień gaśnie. Dalsze podnoszenie temperatury prowadzi do osiągnięcia stanu, w którym ilość wydzielanych par w jednostce czasu jest równa ilości par spalanych. Wystarcza to do podtrzymywania palenia. Temperaturę, w której nastąpi taka równowaga nazywa się *temperaturą palenia*.



Rys. 1. Aparat do oznaczenia temperatury zapłonu w tyglu otwartym metodą Marcussona

Wykonanie ćwiczenia

Pomiar oznaczania temperatury zapłonu w tyglu otwartym metodą Marcussona należy wykonywać przy wyłączonej wentylacji i zamkniętych oknach.

1. Napełnić tygielkę wymaganą ilością badanej cieczy, tj. do poziomu dolnej kreski przy badaniu produktów o temperaturze zapłonu powyżej 250°C, a do górnej kreski dla pozostałych cieczy.
2. Napełniony tygiel umieścić w urządzeniu na płycie grzejnej w łożni powietrznej.

UWAGA:

Temperatura aparatu przed umieszczeniem w nim tygielka powinna być mniejsza o 60°C od temperatury zapłonu.

3. Zanurzyć w próbce termometr o odpowiednim zakresie skali:

- zakres pomiarowy 40-260°C - dla substancji o temperaturze zapłonu poniżej 230°C,
- zakres pomiarowy 190-410°C - dla substancji o temperaturze zapłonu powyżej 230°C.

Termometr powinien znajdować się w odległości 5 mm od ścianki i 2 mm od dna tygielka oraz nie powinien utrudniać przesuwu palnika.

4. Włączyć układ nagrzewania ustawiając szybkość nagrzewania za pomocą układu regulacji mocy. Przyrost temperatury w początkowej fazie (do ok. 30°C poniżej przewidywanej temperatury zapłonu) powinien wynosić ok. 6 °C /min.

5. Przy temperaturze paliwa ok. 30 °C poniżej przewidywanej temperatury zapłonu zmniejszyć wartość prądu przepływającego przez transformator tak, aby przyrost temperatury wynosił 3°C /min.

6. Zapalić i wyregulować palnik tak, aby długość płomienia wynosiła 1cm.

7. Wykonać próbę zapalności przesuwając palnik nad otwartym tygłem. Czas przebywania płomienia nad zwierciadłem cieczy powinien wynosić ok. 1 s.

8. Próbę zapalności powtarzać co 1 °C przyrostu temperatury cieczy.

9. Odczytaną najniższą temperaturę, przy której pary paliwa zapalają się od płomienia i natychmiast gasną po odsunięciu palnika przyjąć jako *temperaturę zapłonu*.

10. Kontynuować ogrzewanie próbki powtarzając próbę zapalności aż do momentu, gdy pary cieczy zapalając się od płomienia nie gasną po oddaleniu palnika. Jest to *temperatura palenia* substancji ciekłych.

11. Wyjąć termometr i zgasić palącą się próbkę nakładając płytkę metalową na otwór tygielka.

12. Wyłączyć zasilanie grzałki elektrycznej.

13. Po ostygnięciu próbki wyjąć tygielek i przelać jego zawartość w wyznaczone miejsce.

14. Po zakończeniu wszystkich oznaczeń upewnić się, że został zamknięty główny zawór dopływu gazu sieciowego.

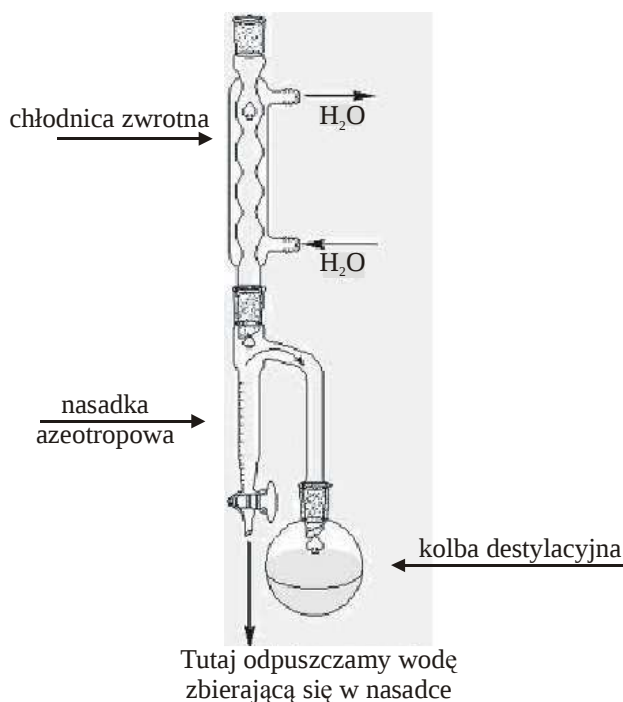
3. Oznaczanie zawartości wody

Wprowadzenie

Metoda destylacji azeotropowej zaliczana jest do bezpośrednich metod oznaczania zawartości wody. Polega ona na wydzieleniu wody z badanej próbki na drodze destylacji z cieczami niemieszącymi się z wodą, lecz tworzącymi z nią mieszaniny azeotropowe o temperaturze wrzenia powyżej 100°C . Oznaczenie przeprowadza się w specjalnych aparatach, gdzie skroplony w chłodnicy destylat jest odbierany w kalibrowanej probówce, stąd objętość warstwy wodnej odczytuje się bezpośrednio na skali probówki (po rozdzieleniu się destylatu na dwie warstwy).

Stosowane w tej metodzie rozpuszczalniki powinny być praktycznie nierozpuszczalne w wodzie, powinny charakteryzować się dostatecznie wysoką (ale nie za wysoką) temperaturą wrzenia oraz mieć gęstość znacznie różną od 1 g/cm^3 (najczęściej poniżej 1 g/cm^3), jest to np. toluen (temp. wrz. 111°C , $d = 0.867\text{ g/cm}^3$) czy ksylen (temp. wrz. 140°C , $d = 0.862\text{ g/cm}^3$). Metoda ta jest najbardziej przydatna do oznaczania zawartości wody w produktach nieulegających rozkładowi w temperaturze wrzenia zastosowanego rozpuszczalnika oraz niezawierających składników lotnych rozpuszczalnych w wodzie po oddestylowaniu. Badany produkt powinien zawierać nie mniej niż 0,5% i nie więcej niż 40% wody.

Źródłem błędów w tej metodzie może być niedokładne odczytanie objętości wody w odbieralniku na skutek tworzenia się emulsji rozpuszczalnika z wodą, bądź zatrzymywanie się kropelek wody w górnej części aparatury.



Rys. 2. Aparat do oznaczania zawartości wody metodą destylacji azeotropowej

Wykonanie ćwiczenia

W kolbie kulistej okrągłodennej o poj. 250cm^3 zaopatrzonej w nasadkę azeotropową i chłodnicę zwrotną umieścić 60cm^3 ksylenu i 100g badanej cieczy. Kolbę ogrzewać za pomocą płaszcza grzejnego do temperatury wrzenia rozpuszczalnika. Skroplona w chłodnicy mieszanina azeotropowa zbiera się w wyskalowanej rurce nasadki. Następuje w niej oddzielenie wody od lżejszego ksylenu. Uważnie zlać wodę do odbieralnika (może tworzyć się emulsja rozpuszczalnika z wodą). Następnie oszacować ilość zebranej wody wagowo lub objętościowo. Pozostały w kolbie roztwór poliolu w ksylenie zlać do odpowiedniego pojemnika i pozostawić do kolejnych oznaczeń.

4. Oznaczanie gęstości

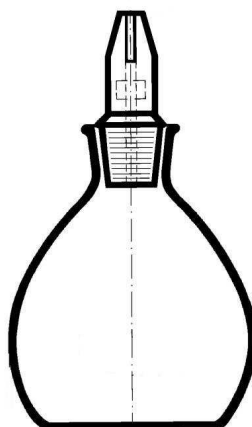
a. metoda piknometryczna

Wprowadzenie

Masa pozorna w powietrzu to wartość otrzymana przez ważenie w powietrzu, z użyciem standardowych odważników, bez uwzględnienia poprawki na wypór powietrza dla odważników i ważonego obiektu.

Gęstość zmierzona to wartość otrzymana przy użyciu piknometru ze szkła sodowo-wapniowego w temperaturze pomiaru różnej od temperatury wzorcowania piknometru, bez poprawek na rozszerzalność lub kurczliwość szkła.

Gęstość względna to stosunek masy danej objętości substancji w temperaturze t_1 do masy takiej samej objętości innej substancji w temperaturze t_2 . Temperatuty t_1 i t_2 mogą być równe. Często tą inną substancją jest woda, co oznacza, że gęstość względna jest stosunkiem gęstości substancji w temperaturze t_1 do gęstości wody w temperaturze t_2 .



Rys. 3. Piknometr

Wykonanie ćwiczenia

1. Przed wykonaniem ćwiczenia należy upewnić się czy piknometr jest suchy.
2. Czysty i suchy piknometr należy zważyć z dokładnością 0,0001g.
3. Wypełnić piknometr badanym roztworem przy użyciu pipety do pełna, po czym starannie umieścić korek uważając, aby nie pozostały pod nim pęcherzyki powietrza.
4. Nadmiar cieczy, który wypłynie z korka zetrzeć bibułą tak, aby menisk w kapilarze był na poziomie górnej powierzchni korka.

5. Zabrudzenia na zewnątrz piknometr wytrzeć ręcznikiem nasączonym acetonem.
UWAGA: Starać się nie dotykać piknometru rękoma, aby nie spowodować ogrzania cieczy.
6. Napełniony badanym roztworem piknometr wraz z umieszczonym korkiem zważyć na wadze analitycznej.
7. Zlać badany roztwór i oczyścić piknometr.
8. Napełnić piknometr wodą (przy napełnianiu piknometru wodą należy stosować te same zasady jak przy wypełnianiu go badaną cieczą).
9. Napełniony wodą piknometr zważyć na wadze analitycznej.

Opracowanie wyników

Gęstość cieczy wyznaczoną przy użyciu piknometr należy obliczyć ze wzoru:

$$\rho = \frac{(m_b - m_s)\rho_c}{(m_w - m_s)}$$

gdzie:

m_s - masa suchego, czystego piknometr [g];

m_b - masa piknometr napełnionego badanym roztworem [g];

m_w - masa piknometr napełnionego wodą [g];

ρ_c - gęstość wody.

b. metoda areometryczna

Aparatura:

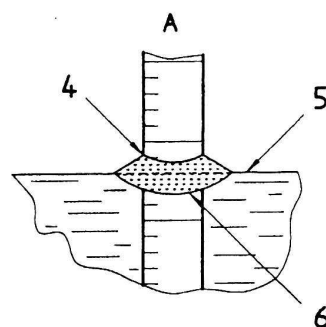
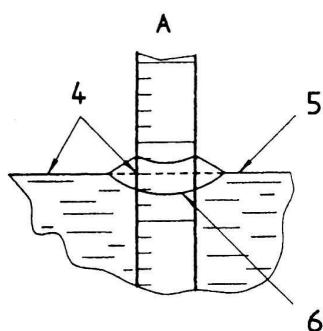
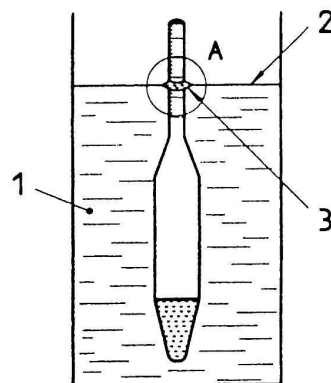
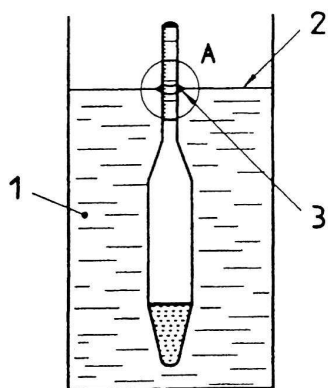
- areometr,
- termometr
- cylinder do pomiarów areometrycznych,

wykonany z przezroczystego szkła lub tworzywa sztucznego, lub metalowy, o średnicy wewnętrznej co najmniej 25 mm większej niż zewnętrzna średnica areometru i o wysokości takiej, aby areometr pływał w badanej próbce, a prześwit między dolnym końcem areometru a dnem cylindra wynosił co najmniej 25 mm.

Wykonanie ćwiczenia

1. Do cylindra wprowadzić bez rozpryskiwania, unikając tworzenia się pęcherzyków powietrza ok. 250cm^3 badanej cieczy.
2. Usunąć pęcherzyki powietrza, które zbierają się na powierzchni próbki przez dotykanie ich kawałkiem czystej bibuły filtracyjnej.
3. Odpowiedni areometr zanurzyć w cieczy i pozwolić na swobodne ustalenie jego położenia w równowadze, uważając aby nie została zwilżona część trzpienia areometru znajdująca się powyżej poziomu, na którym areometr pływa swobodnie. Obserwować kształt menisku, kiedy areometr jest naciskany tak, aby zanurzył się 1 mm lub 2 mm poniżej poziomu równowagi i uwalniany, aby wrócił do równowagi. Jeśli kształt menisku zmienia się, należy oczyścić trzpień areometru. Powtórzyć procedurę do chwili, kiedy kształt menisku pozostanie bez zmian.
4. W przypadku cieczy nieprzezroczystych pozwolić, aby areometr spokojnie ustalił swoje położenie w cieczy.
5. W przypadku cieczy przezroczystych, o małej lepkości nacisnąć areometr, tak aby zanurzył się w cieczy o około dwie działki elementarne i zwolnić nacisk. Pozostała część trzpienia areometru, która znajduje się powyżej powierzchni cieczy powinna pozostać sucha, ponieważ niepożądana ciecz na trzonie wpływa na wskazania areometru.
6. Wprowadzić areometr w lekki obrót i puścić go, co pomoże mu swobodnie unosić się z dala od ścian cylindra. Pozostawić dostateczny czas na ustalenie się swobodnego położenia areometru i na wypłynięcie na powierzchnię wszystkich pęcherzyków. Przed odczytem usunąć wszystkie pęcherzyki z powierzchni areometru.
7. Kiedy areometr zacznie spokojnie i swobodnie pływać z dala od ścian cylindra, odczytać wskazanie areometru na poziomie przecięcia podziałki areometru i płaszczyzny swobodnej powierzchni cieczy (Rys 4).

8. W przypadku cieczy nieprzezroczystych zanotować wskazania areometru na poziomie do którego podnosi się próbka obserwowana przy ustawieniu wzroku nieco powyżej płaszczyzny powierzchni cieczy (Rys 5).



Rys. 4. Odczyt wskazania areometru w przypadku cieczy przezroczystych

Rys. 5. Odczyt wskazania areometru w przypadku cieczy nieprzezroczystych

Objaśnienia:

1. badana ciecz
2. pozioma płaszczyzna powierzchni cieczy
3. dolna krawędź menisku
4. miejsce odczytu wskazania areometru
5. pozioma płaszczyzna powierzchni cieczy
6. menisk