

## ANALIZA TECHNICZNA – LABORATORIUM

Studia stacjonarne, rok III, semestr V

### ĆWICZENIE NR 8

Ćwiczenia prowadzone są przez

Dr inż. Joannę Wolską i Dr hab. inż. Dorotę Jermakowicz-Bartkowiak

- W trakcie zajęć prowadzone są jednocześnie dwa ćwiczenia cw.7 i cw.8.
- Grupa studencka dzielona jest losowo na dwie podgrupy.
- Studenci zobowiązani są do znajomości treści obu instrukcji oraz zakresu tematycznego dotyczącego danego ćwiczenia.
- Przed przystąpieniem do zajęć studenci piszą krótkie kolokwium sprawdzające.
- Niezaliczone kolokwium musi być zdane w terminie 7 dni w godzinach konsultacji.
- Sprawozdania muszą być dostarczone w terminie 1 tygodnia od daty ćwiczenia.
- Sprawozdania studenci dostarczają i umieszczają w oznakowanej skrzynce na listy w budynku H-6, 1 piętro obok korkowej tablicy ogłoszeń.

### ŚREDNI LICZBOWY CIĘŻAR CZĄSTECZKOWY POLIAMIDU 6

W niektórych polimerach na końcach makrocząsteczek występują grupy funkcyjne zdolne do reakcji chemicznej. W polimerach kondensacyjnych najczęściej występują końcowe grupy: karboksylowe, aminowe, hydroksylowe lub aldehydowe. Ilościowa analiza grup jest podstawą metody oznaczania średniego liczbowego ciężaru cząsteczkowego – metoda grup końcowych. Ograniczenia w zastosowaniu tej metody: może być ona stosowana jedynie do oznaczania ciężarów cząsteczkowych polimerów liniowych i do polimerów o ciężarach poniżej  $5 \times 10^4$  (im większy ciężar cząsteczkowy tym mniejsza dokładność pomiaru). Istotną zaletą tej metody jest brak wstępnego kalibrowania (metoda bezpośrednia) i niezależność uzyskanych wyników od stężenia i stanu polimeru w roztworze.

#### Wykonanie ćwiczenia:

- a. Przygotować roztwór poliamidu w alkoholu benzylovym
  - 0,5 g poliamidu rozpuścić w 25 cm<sup>3</sup> alkoholu benzylovego ogrzewając na łaźni olejowej do temperatury do 170 – 180°C pod chłodnicą zwrotną,
  - uzyskany roztwór oziębia się do 60°C i wlewa do 25 cm<sup>3</sup> mieszaniny metanol-woda (2:1).
- b. przeprowadzić miareczkowanie roztworu polimeru metodą konduktometryczną (w tej samej próbce grupy aminowe i karboksylowe),
  - stężenie grup aminowych przez miareczkowanie metanolowo-wodnym (2:1) roztworem kwasu solnego o stężeniu 0,1 N,
  - następnie stężenie grup karboksylowych przez miareczkowanie alkoholowym roztworem wodorotlenku potasu o stężeniu 0,1 N.

#### Obliczenia:

Wyznaczony średni liczbowy ciężar cząsteczkowy ( $M_n$ ) obliczyć ze wzoru:

$$M_n = \frac{2000m}{V_1 N_1 + V_2 N_2},$$

w którym:

$m$  – masa polimeru [g],  $V_1$  – liczba  $\text{cm}^3$  HCl zużyta na miareczkowanie grup aminowych,  $N_1$  – stężenie HCl,  $V_2$  – liczba  $\text{cm}^3$  KOH zużyta na miareczkowanie grup karboksylowych,  $N_2$  – stężenie KOH.

### Sprawozdanie:

Sprawozdanie ma zawierać:

- wszystkie wyniki miareczkowania w tabeli,
- wykres miareczkowania – przewodnictwo jako funkcja objętości roztworów stosowanych do miareczkowania,
- wyliczoną wartość ciężaru cząsteczkowego.

### Literatura:

1. J.F. Rabek, „Podstawy fizykochemii polimerów”, Pol. Wrocł. , Wrocław 1977, str. 117-119.
2. J. Ostrowska i in., „Podstawy chemii i fizykochemii polimerów, pod red. A. Narębskiej, UMK Toruń 1984m str. 191-194.
3. A. Błędzki i in. , „Oznaczanie mas cząsteczkowych polimerów i ich rozkładu, Pol. Szczecińska 1981, str. 12-23 i 65-72.

### Zagadnienia:

- Metody oznaczania ciężaru cząsteczkowego, rodzaje ciężarów cząsteczkowych
- Znajomości składu, budowy, otrzymywania, zastosowania i właściwości polimeru użytego podczas ćwiczenia
- Metodyka pomiarów konduktometrycznych, budowa elektrody, zasada działania konduktometru

W tej samej próbie poliamidu oznacza się stężenie grup aminowych przez miareczkowanie metanolowo-wodnym /2:1/ roztworem kwasu solnego o stężeniu 0,1 n, a następnie stężenie grup karboksylowych przez miareczkowanie alkoholowym 0,1 n roztworem KOH.

Opór początkowy elektrolitu zależy od stałej pojemności oporowej naczynia, stężenia poliamidu i jego masy cząsteczkowej i może się wahać w granicach od 100 do 1000 omów. Orientacyjnie krzywą miareczkowania przedstawia rys.22. Krzywa ta ma kilka odcinków i punktów przegięcia. Punkt a odpowiada punktowi równoważnikowego wysycenia po zobojętnieniu grup aminowych. Na odcinku ab przewodnictwo rośnie skutkiem dodania nadmiaru kwasu solnego. W punkcie b rozpoczyna się miareczkowanie wodorotlenkiem potasowym i na odcinku bc zobojętnieniu ulega nadmiar dodanego kwasu. Dopiero dalszy ciąg krzywej, od punktu c do d odpowiada zobojętnieniu grup karboksylowych.

Tak, jak poprzednio, podstawą do obliczenia stężenia grup aminowych jest liczba miliwoli HCl zużyta na zmiareczkowanie na odcinku od początku do punktu a, podczas gdy stężenie grup karboksylowych odpowiada liczbie miliwoli KOH zużytych na zmiareczkowanie na odcinku cd. Jeżeli po zobojętnieniu nadmiaru HCl, dla związania grup aminowych, doda się formaliny, to krzywa może ulec przesunięciu /punkt e/, lecz całkowita ilość KOH, zużywana na zmiareczkowanie grup karboksylowych pozostaje taka sama. Błąd może wprowadzić jedynie obecność kwasu mrówkowego w formalinie, lub utlenienie się alkoholu benzylowego do kwasu. Obydwa te błędy można uwzględnić przez przeprowadzenie prób ślepych.

