

|                                 |   |                       |
|---------------------------------|---|-----------------------|
| WYROBY PRZEMYSŁU<br>CHEMICZNEGO | NORMA BRANŻOWA  | BN-68                 |
|                                 | Żywice ftalowe lakiernicze<br>(Ftalaki)                             | 6111-10               |
|                                 | Oznaczanie średniego ciężaru cząsteczkowego<br>metodą kriometryczną | Grupa katalogowa X 29 |

## 1. WSTĘP

**1.1. Przedmiot normy.** Przedmiotem normy jest oznaczanie średniego ciężaru cząsteczkowego żywic ftalowych metodami kriometrycznymi.

**1.2. Zakres stosowania normy.** Norma dotyczy żywic ftalowych lakierniczych, z wyjątkiem żywic modyfikowanych olejem rycynowym dehydratyzowanym lub jego kwasami tłuszczowymi.

**1.3. Rodzaje metod badań.** Norma zawiera dwie metody badań:

- metodę klasyczną z termometrem Beckmanna,
- metodę Rasta stapiania z kamforą.

Metodę Rasta należy stosować w przypadku braku możliwości uzyskania poprawnych wyników metodą opisaną w 2.2 na skutek złej rozpuszczalności badanej żywicy w benzenie w temperaturach bliskich temperaturze krzepnięcia rozpuszczalnika. W takich przypadkach, niezależnie od braku powtarzalności różnic temperatur w zależności od stężenia, obserwuje się zmętnienie roztworu, z którego wytrąca się żywica.

### 1.4. Dokumenty związane

Farmakopea Polska III

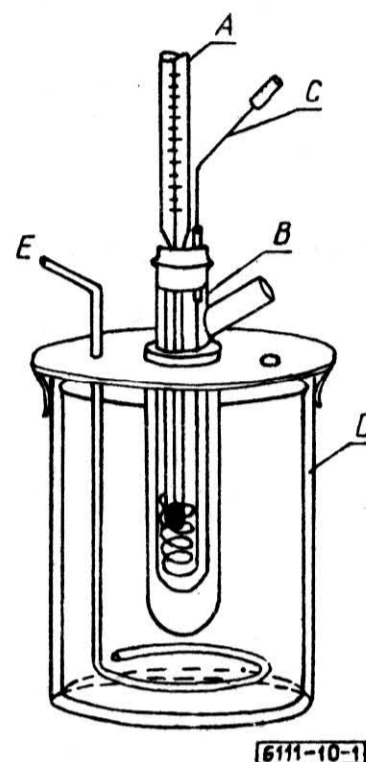
## 2. METODY OZNACZANIA

**2.1. Zasada oznaczania** polega na określeniu obniżenia temperatury krzepnięcia roztworu badanej substancji w odniesieniu do temperatury krzepnięcia czystego rozpuszczalnika.

**2.2. Oznaczanie średniego ciężaru cząsteczkowego metodą Beckmanna**

### 2.2.1. Aparatura i przyrządy

- Zestaw wg rys. 1.
- Termometr Beckmanna o zakresie skali  $1^{\circ}\text{C}$  i wartości działki elementarnej  $0,002^{\circ}\text{C}$ .
- Pipeta pojemności 20 ml.
- Lupa o powiększeniu pięciokrotnym.
- Sekundomierz.



Rys. 1: A - termometr rtęciowy o zakresie pomiarowym  $15 \div 20^{\circ}\text{C}$ , B - probówka z płaszczem adiabaticznym, C - mieszadło, np. z drutu miedzianego, poruszane ręcznie lub mechanicznie z możliwością regulacji obrotów, D - naczynie cylindryczne pojemności 1 l na mieszaninę oziębiającą wraz z obudową, E - mieszadło z drutu do mieszania mieszaniny oziębiającej.

### 2.2.2. Odczynniki i materiały

- Benzen cz.d.a.
- Mieszanina oziębiająca: woda z lodem.

**2.2.3. Nastawianie termometru Beckmanna.** Termometr nastawić tak, by słupek rtęci w temperaturze krzepnięcia benzenu znajdował się mniej więcej w połowie skali.

**2.2.4. Oznaczanie temperatury krzepnięcia rozpuszczalnika.** Czystą i suchą probówkę B zamkniętą korkiem zważyć z dokładnością do 0,01 g, następnie odmierzyć do niej 20 ml benzenu. Probówkę

Zjednoczenie Przemysłu Farb i Lakierów  
Ustanowiona przez Dyrektora ZPFiL dnia 2 stycznia 1968 r.  
jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 1 października 1968 r.  
(Mon. Pol. nr 27/1968 poz. 185)

zamknąć korkiem i zważyć ponownie z tą samą dokładnością. Termometr Beckmanna i mieszadło C osadzić w próbówce w taki sposób, aby mieszadło nie ocierało o zbiornik rtęci termometru. Zbiornik rtęci termometru powinien być całkowicie zanurzony w rozpuszczalniku, przy czym jego odległość od dna próbówki powinna wynosić co najmniej 10 mm. Następnie umieścić próbówkę w naczyniu D i zestawić całość aparatu jak na rys. 1.

Temperatura mieszaniny oziębiającej powinna wynosić  $0^{\circ}\text{C}$  i być utrzymywana w tym stopniu przez cały czas oznaczania. Rozpuszczalnik mieszać bez przerwy mieszadłem C ze stałą prędkością  $60 \div 70$  suwów na 1 min. W momencie spodziewanej temperatury krzepnięcia rozpuszczalnika oraz tworzenia się kryształków rozpuszczalnika zwiększyć intensywność mieszania do  $120 \div 140$  suwów na 1 min. W czasie wykonywania oznaczania należy okresowo mieszać mieszaninę oziębiającą.

Za temperaturę krzepnięcia należy przyjąć najwyższą temperaturę odczytaną przez interpolację z dokładnością do  $0,001^{\circ}\text{C}$ . Następnie wyjąć próbówkę z naczynia D i ogrzać ją delikatnie, np. dłonią, do momentu stopienia się kryształków i włożyć ponownie do naczynia z mieszaniną oziębiającą. Czynność oziębiania, odczytu temperatury krzepnięcia i ogrzewania należy powtórzyć co najmniej trzy razy.

Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników trzech oznaczeń, przy czym wyniki skrajne nie powinny różnić się między sobą więcej niż o  $0,001^{\circ}\text{C}$ .

**2.2.5. Wykonanie oznaczania.** Do próbówki zawierającej rozpuszczalnik wprowadzić badaną żywicę. Odważkę żywicy wykonać przez nałożenie jej na pręcik szklany i kolejne zważenie z dokładnością do  $0,0002$  g. Następnie zdjąć żywicę przez lekkie ocieranie pręcika o zbiornik rtęci termometru Beckmanna ostrożnie wyjętego z próbówki B. Po tej czynności, wykonanej możliwie szybko, termometr umieścić ponownie w rozpuszczalniku, a odważkę żywicy określić z ubytku masy pręcika. Odważka żywicy powinna wynosić  $0,02$  g.

W przypadku żywicy o konsystencji stałej lub pozwalającej na uformowanie granulki - odważkę żywicy należy wprowadzić do rozpuszczalnika bocznym tubusem próbówki B.

Po całkowitym rozpuszczeniu żywicy należy wykonać oznaczanie temperatury krzepnięcia roztworu postępując w sposób podany w 2.2.4.

Oznaczanie temperatury krzepnięcia roztworu wykonać 3 razy dla różnych stężeń badanej żywicy, począwszy od około  $0,02$  g do około  $0,06$  g na  $20$  ml rozpuszczalnika. Każda nowa odważka badanej żywicy powinna być kolejno wprowadzana do roztworu.

Za wynik oznaczania temperatury krzepnięcia roztworu dla każdego stężenia należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej trzech oznaczeń, przy czym wyniki skrajne oznaczeń nie powinny różnić się między sobą więcej niż o  $0,001^{\circ}\text{C}$ .

**2.2.6. Obliczanie wyników.** Średni ciężar cząsteczkowy ( $M_1$ ) obliczyć osobno dla każdego stężenia wg wzoru

$$M_1 = \frac{K_1 \cdot g_1 \cdot 1000}{\Delta t_1 \cdot g_2}$$

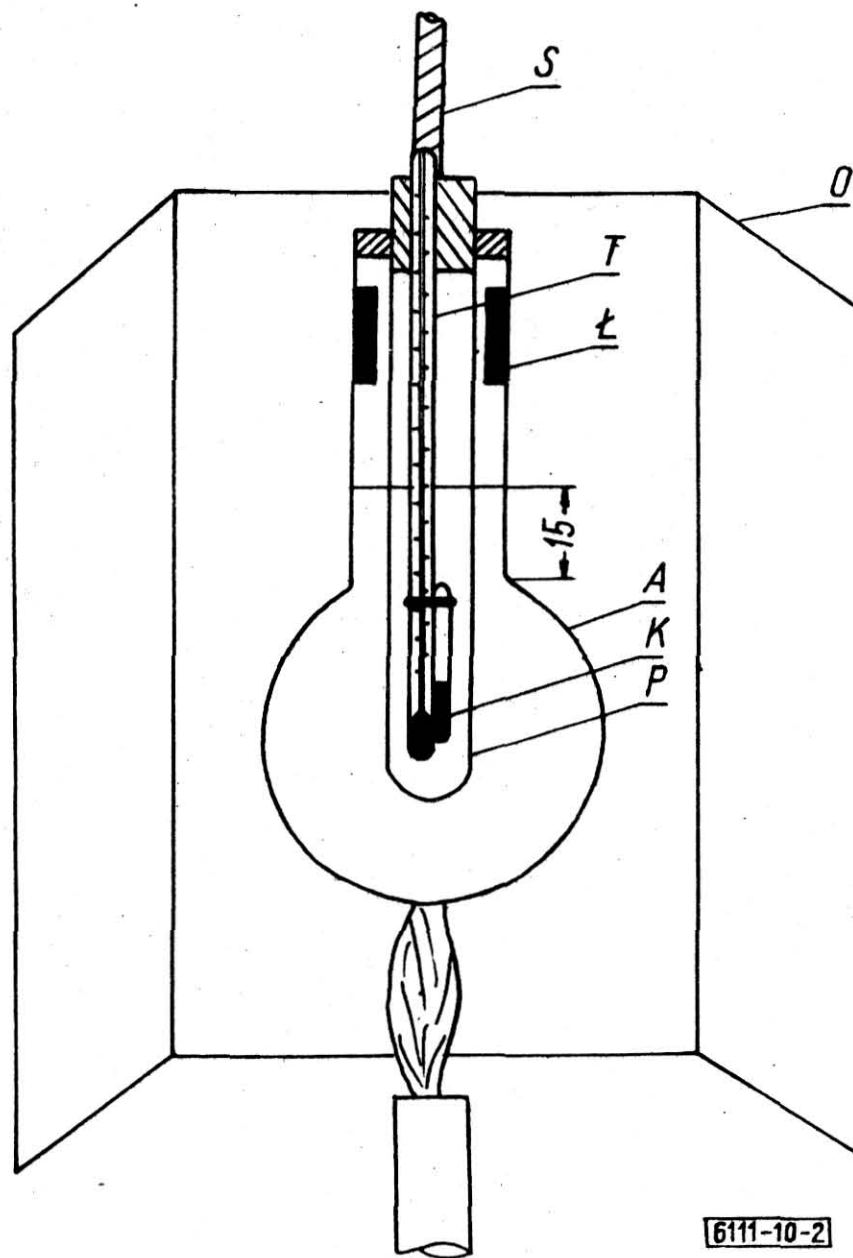
w którym:

- $K_1$  - stała kriometryczna benzenu -  $5,227$ ,
- $g_1$  - odważka badanej substancji, g,
- $g_2$  - odważka rozpuszczalnika, g,
- $\Delta t_1$  - różnica temperatur (między temperaturą krzepnięcia rozpuszczalnika a temperaturą krzepnięcia roztworu przy danym stężeniu),  $^{\circ}\text{C}$ .

**2.2.7. Wynik.** Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników trzech oznaczeń nie różniących się od ich średniej arytmetycznej więcej niż o 3%.

**2.3. Oznaczanie średniego ciężaru cząsteczkowego metodą Rasta**

**2.3.1. Przyrządy.** Zestaw wg rys. 2.



Rys. 2: A - kolba kulista pojemności  $250$  ml ze szkła odpornego na działanie wysokiej temperatury, T - termometr rtęciowy o zakresie pomiarowym  $150 \div 200^{\circ}\text{C}$ , o działce elementarnej co najmniej  $0,2^{\circ}\text{C}$ , P - próbówka, K - próbówka cienkościennej z łatwo topliwego szkła o średnicy  $4 \pm 1$  mm i długości  $80 \pm 2$  mm (kapilara), O - osłona, S - statyw, Ł - łoża.



### 2.3.2. Odczynniki i materiały

- a) Kamfora cz.d.a., świeżo przesublimowana.
- b) Olej parafinowy wg FP III.

2.3.3. Oznaczanie temperatury krzepnięcia kamfory. Do trzech kapilar wprowadzić stopniowo kamforę, ubijając ją pręcikiem szklanym na wysokość 6-7 mm, po czym część probówki zawierającej kamforę owinąć w kawałeczek bibuły do sączenia zwilżonej wodą i probówkę zatopić w miejscu odległym od poziomu kamfory co najmniej o 20 mm.

Zatopioną kapilarę z kamforą umocować do termometru np. gumką tak, aby jej dolny koniec znajdował się w połowie wysokości zbiornika rtęciowego i ściśle przylegał do niego. Termometr wraz z kapilarą umieścić w probówce, którą następnie umieścić w kolbie napełnionej ciekłą parafiną do poziomu pokazanego na rys. 2. Probówka z kapilarą powinna znajdować się w odległości  $\frac{1}{3}$  od dna kolby.

Następnie łaźnię ogrzewać palnikiem Bunzera z taką intensywnością, aby temperatura wzrastała nie więcej niż o  $1^{\circ}\text{C}$  na 1 min. Całość aparatury powinna być osłonięta w sposób pokazany na rys. 2. Ogrzewanie prowadzić do momentu stopienia kamfory.

Za temperaturę topnienia kamfory należy przyjąć moment całkowitego stopienia się kryształków. Następnie odstawić palnik i obserwować moment, w którym pojawią się pierwsze kryształki kamfory. Odczytana w tym momencie temperatura stanowi temperaturę krzepnięcia kamfory.

Czynność oznaczania temperatury topnienia i krzepnięcia kamfory powtórzyć trzykrotnie dla każdej kapilary. Wyniki oznaczeń temperatury krzepnięcia i topnienia nie powinny różnić się między sobą więcej niż o  $2^{\circ}\text{C}$ .

Za wynik ostateczny należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej trzech oznaczeń, przy czym wyniki skrajne oznaczeń nie powinny różnić się między sobą więcej niż o  $0,2^{\circ}\text{C}$ .

2.3.4. Przygotowanie odważki żywicy i stopu z kamforą. Czystą i suchą kapilarę odważyć, a następnie odmierzyć pipetą do kapilary żywicę. W tym celu około 2 g żywicy należy przenieść do naczyn-

ka wagowego i ogrzać w suszarce o temperaturze  $50 \div 70^{\circ}\text{C}$ . Ogrzaną żywicę zassać za pomocą gruszki w niewielkiej ilości do pipety wykonanej z rurki o średnicy około 3 mm i długości około 90 mm, której koniec wciągnięty jest w kapilarę o średnicy 1,5 mm. Następnie pipetę wytrzeć z zewnątrz bibułą do sączenia zwilżoną acetonem, a jej zawartość przenieść na dno kapilary odważonej uprzednio z dokładnością do 0,0002 g. Kapilarę ponownie zważyć z tą samą dokładnością. Różnica masy stanowi odważkę żywicy. Odważka żywicy powinna wynosić około 0,005 g. Kolejno należy wprowadzić do kapilary dziesięciokrotnie większą od odważki żywicy ilość kamfory, tj. około 0,05 g, odważoną z dokładnością do 0,0002 g. Należy zwrócić uwagę, by wprowadzona kamfora nie pozostała na ściankach probówki. Następnie probówkę natychmiast zatopić w sposób podany w 2.3.3. Zatopioną kapilarę umieścić w łaźni olejowej o temperaturze  $179 \div 180^{\circ}\text{C}$  w celu stopienia zawartości. Kapilarę wraz ze stopioną zawartością przechylać 3-4 razy dla uzyskania jednorodnego stopu.

2.3.5. Wykonanie oznaczania. Kapilarę ze stopem umieścić w probówce, a następnie na łaźni olejowej, postępując dalej jak w 2.3.3 i przyjmując także wyniki oznaczeń oraz ich interpretację wg 2.3.3.

2.3.6. Obliczanie wyników. Średni ciężar cząsteczkowy ( $M_2$ ) obliczyć wg wzoru

$$M_2 = \frac{K_2 \cdot g_2 \cdot 1000}{\Delta t_2 \cdot g_3}$$

w którym:

- $K_2$  - stała kriometryczna kamfory - 39,7,
- $g_2$  - odważka badanej żywicy, g,
- $g_3$  - odważka kamfory, g,
- $\Delta t_2$  - różnica temperatur (między temperaturą krzepnięcia kamfory a temperaturą krzepnięcia stopu),  $^{\circ}\text{C}$ .

2.3.7. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników trzech oznaczeń nie różniących się od ich średniej arytmetycznej więcej niż o  $\pm 5\%$ .