

环氧固化剂胺值的测定

张兰芬 周秀丽

摘要：介绍了高氯酸非水滴定法标准溶液的配制，试剂选用、测定及计算，目的是提高胺值测定的准确性、科学性。

关键词：环氧固化剂；胺值；测定方法

0 前言

环氧树脂的固化反应是通过加入固化剂来实现的。固化剂大多是直接参加反应而结合在漆膜结构中，当采用聚酰胺树脂为固化剂时，其分子结构内含有活泼的氨基，可在常温下与环氧树脂中的环氧基反应，交联而成网状结构。确定聚酰胺树脂与环氧树脂的配比，必须考虑胺值的大小。而表征聚酰胺树脂中氨基的含量常以胺值来表示，即指中和每 1 g 样品所需的酸，以与其相当的氢氧化钾毫克数来表示(mgKOH / g)。以往测定胺值采用 $c(\text{HCl})=0.1 \text{ mol / L}(0.1\text{N})$ 的盐酸-乙醇液滴定，该方法只适用于脂肪胺，用以测定聚酰胺树脂时则胺值偏低，终点显示不明显。目前国外主要采用高氯酸非水滴定法(non aqueous titration)，作者根据该方法经过大量的分析试验对比，结果验证了其具有准确、测试方便、快速等特点，下面简略介绍用高氯酸非水滴定法的测定过程。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

烘箱、分析天平(万分之一)、量筒(100 mL、10 mL)、锥形瓶(250 mL)、酸式滴定管、干燥器。

70%高氯酸(分析纯)、冰乙酸(分析纯)、纯苯(分析纯)、醋酸酐(分析纯)、邻苯二甲酸氢钾(基准物)、甲基紫(指示剂)。

1.2 配制溶液

指示剂：0.1%甲基紫冰乙酸溶液。

溶剂：冰乙酸:纯苯=2:1

1.3 标准溶液的配制

量取 70%高氯酸溶液 4.3 mL，溶于 500 mL 分析纯冰乙酸中，然后再取分析纯醋酸酐 7.5 mL，分数次加入，摇动至混合均匀，放置过夜，使与高氯酸中含的水分反应，转变为醋酸，即为 $[c(\text{HClO}_4)=0.1 \text{ mol / L}(0.1\text{N})]$ 高氯酸标准溶液。

1.4 标定

称取 0.2~0.3 g 已于 105~110℃ 烘至恒质量的基准物邻苯二甲酸氢钾，准确至 0.0001 g，置于干燥的锥形瓶中，加入 50 mL 冰乙酸，温热溶解，加入 3~4 滴甲基紫指示剂，用配制好的高氯酸标准溶液 $[c(\text{HClO}_4)=0.1 \text{ mol / L}]$ 滴定至溶液由紫色变为纯蓝色，即为终点。

1.5 计算

$$c(\text{HClO}_4)=m / (V \times 0.2042)$$

式中：

$c(\text{HClO}_4)$ ——高氯酸标准溶液的浓度，mol / L；

m ——邻苯二甲酸氢钾的质量，g；

V ——消耗的高氯酸标准溶液体积，mL；

0.2042——与 1.00 mL 高氯酸标准溶液 $[c(\text{HClO}_4)=0.1 \text{ mol / L}]$ 相当的以克表示的邻苯二甲酸氢钾的质量。

注：本溶液使用前标定。标定高氯酸标准溶液时的温度应与使用该标准溶液滴定时的温度相同。

1.6 测定方法

精确称取适量的样品(聚酰胺树脂)，置于 250 mL 锥形瓶中，加入约 25 mL 冰乙酸—纯苯溶剂，摇动至完全溶解后，(如样品不容易溶解时，可稍微加热然后让它冷却到室温)，加入甲基紫指示剂 3~4 滴，用 $[c(\text{HClO}_4)=0.1 \text{ mol / L}]$ 高氯酸标准溶液滴定至溶液由紫色转变成纯蓝色，即为终点。

1.7 计算

$$AN(\text{mgKOH / g})=(cV \times 56.1) / m$$

式中： C ——高氯酸标准溶液的浓度，mol / L；

V ——消耗的高氯酸标准溶液体积，mL；

M ——样品的质量，g；

56.1——每摩尔氢氧化钾的质量。

1.8 测定结果的对比

盐酸-乙醇溶液的测定见表 1，高氯酸溶液的测定见表 2。

表 1 盐酸-乙醇溶液的测定

称样量/g	消耗 HCl (mL)	实测胺值	平均值
0.3704	12.30	203.43	
0.3702	12.40	205.20	
0.3710	12.40	204.75	
0.3641	12.20	205.26	
0.3591	12.01	204.88	204.70

表 2 高氯酸溶液的测定

称样量/g	消耗 HClO_4 (mL)	实测胺值	平均值
0.3232	14.40	240.45	
0.3442	15.40	241.46	
0.3366	15.00	240.50	
0.3320	14.80	240.58	
0.3305	14.70	240.04	240.60

2 结果与讨论

表 1、表 2 检测的结果，为用户提供的聚酰胺固化剂胺值 240~260 mg KOH / g，用盐酸-乙醇液法测定，数据明显偏低，造成实际配漆工作中聚酰胺用量过多，漆膜弹性增加，但耐化学品性有所下降。用高氯酸法测得的胺值比较接近用户提供的胺值，结果比较准确，有利于我们制定正确的配比。在分析中应注意：(1)试样溶液中不可含水，以免终点判断困难，并使结果偏低。(2)冰乙酸体积随温度变化显著，最好在恒温室内操作，若标定

和分析不在同一温度，则胺值须乘以校正系数(Ft)：温度每上升1℃，乘(1.000-0.001)，温度每下降1℃，乘(1.000+0.001)。

3 结语

高氯酸非水滴定法较盐酸乙醇法准确，特别适用于聚酰胺的胺值测定。