

环氧树脂的环氧值的测定实验

一、实验目的

掌握低分子量环氧树脂的环氧值测定方法及计算

二、实验方法原理及步骤

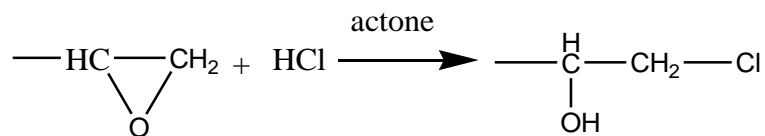
环氧值是指每 100g 树脂中含环氧基的当量数(环氧基团的摩尔数)，它是环氧树脂质量的重要指标之一，也是计算固化剂用量的依据。分子量愈高，环氧值就相应降低，一般低分子量环氧树脂的环氧值在 0.48~0.57 之间。

环氧基的结构中含有醚键。一般醚键对许多化学试剂是惰性的，因而比较稳定。而环氧基则不然，它是一个三元环的结构，有张力，所以有较强的化学活性，能与许多试剂发生反应而导致环的破裂，生成加成产物。环氧树脂就是根据这一性质进行测定的。

测定方法 1：盐酸-丙酮法

1.1 方法原理

分子量小于 1500 的环氧树脂，其环氧值测定用盐酸-丙酮法，树脂试样与一定量的盐酸丙酮反应时，环氧基开环生成氯醇，剩余的盐酸以甲基红为指示剂，用 NaOH 标准溶液滴定，由滴定空白和试样时消耗的 NaOH 标准溶液体积的差值计算环氧值反应式为：



1.2 实验仪器和试剂

1) 仪器

250ml 具塞锥形瓶；20ml 移液管；酸碱滴定管

(2) 试剂

盐酸丙酮溶液（将浓盐酸和丙酮以体积比为 1:40 混合均匀现配现用）；0.1%甲基红指示剂溶液；0.1 mol/L NaOH 标准溶液

1.3 实验步骤

- (1) 称 0.5g 树脂试样（称量准确到千分之一）于 250mL 锥形瓶中
- (2) 用移液管加入 20 毫升丙酮盐酸溶液于锥形瓶中（盐酸-丙酮溶液配制：将 2ml 浓盐酸溶于 80ml 丙酮中，均匀混合即成（现配现用））
- (3) 盖上瓶盖，摇动。待试样完全溶解后，在阴凉处放置 30min 冷却。（若室温下试样未完全溶解，可用水浴加热的方法使试样溶解）
- (4) 加入 0.1%甲基红指示剂 2~3 滴，用 0.1 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定到红色到黄色，并作空白试验

环氧值（当量 /100g 树脂）E 按下式计算：

$$E = \frac{(V_0 - V_1)N}{1000W} \times 100$$

式中：V₀：空白滴定所消耗 NaOH 的溶液毫升数；

V₁：样品测试所消耗 NaOH 的溶液毫升数；

N：NaOH 溶液的浓度（mol/L）；

W：树脂重量（g）；

1.4 实验说明及注意事项

(1)该方法对高分子量(2000 以上)的环氧树脂不适用，因为高分子量的环氧树脂在丙酮中的溶解性差，并在滴定过程中有大量的白色氯代醇胶状物析出，部分盐酸被包在其中，致使终点不敏锐而产生较大误差。

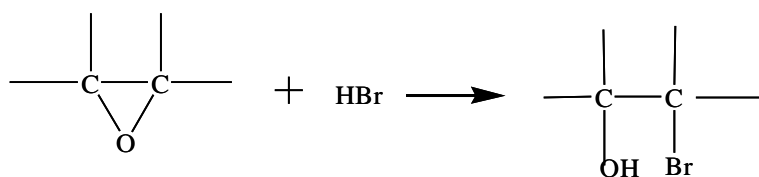
(2)盐酸丙酮溶液要现配现用

(3)所称的不同型号环氧树脂质量大致为：E-51(0.5g)； E-44(0.5g)； E-42(0.5g)； E-20 (1.0g)； E-12 (1.5g)；

测定方法 2:高氯酸滴定法

2.1 方法原理

在冰醋酸—氯仿溶液中，先将试样与四乙基溴化铵混合，然后逐滴滴加高氯酸标准溶液。高氯酸与四乙基溴化铵作用生成的新生态溴化氢，溴化氢立即与环氧基发生开环反应生成溴醇，待到等当量点时，过量的高氯酸使结晶紫指示剂由紫色变成绿色。反应式为：



2.2 实验仪器和试剂

(1) 仪器

250ml 具塞锥形瓶；20ml 移液管；酸式滴定管；磁力搅拌器

(2) 试剂

四乙基溴化铵试剂（在 400ml 冰醋酸中溶解 100g 四乙基溴化铵，加入几滴结晶紫指示剂溶液，如果溶液变色，则用高氯酸标准溶液滴到原来的颜色）；0.1 mol/L 高氯酸标准溶液；0.1% 结晶紫指示剂溶液（将 0.1g 结晶紫溶于 100ml 冰醋酸）。

2.3 实验步骤

(1) 称一定量的树脂试样（称量准确到千分之一）于 250ml 锥形瓶中；

(2) 加入 10ml 氯仿，搅拌，使树脂溶解。（若室温下试样未完全溶解，可用水浴加热的方法使试样溶解）；

(3) 加入 20ml 冰醋酸，再用移液管加入 10ml 四乙基溴化铵试剂，并加入 2~3 滴 0.1% 结晶紫指示剂溶液。立即用 0.1mol/L 高氯酸标准溶液滴定，同时用磁力搅拌器搅拌。当溶液出现稳定的绿色时即为终点。同时进行空白实验。

环氧值（当量 /100g 树脂）E 按下式计算：

$$E = \frac{(V_0 - V_1)N}{1000W} \times 100$$

式中：V₀：滴定试样时所消耗高氯酸标准溶液的体积（ml）；

V₁：滴定空白时所消耗高氯酸标准溶液的体积（ml）；

N：高氯酸标准溶液的浓度（mol/L）；

W：树脂重量（g）；

2.4 实验说明及注意事项

(1) 该方法不适用于含有氮环的环氧树脂（在测定含有氮环的环氧树脂时需要

添加空白实验修正)。

(2)高氯酸标准溶液的膨胀系数较大，每摄氏度的体积变化达 1%，标定时的当量浓度必须经过校准，校准公式为：

$$N=N_s \left(1 - \frac{T-T_s}{1000} \right)$$

式中， N_s 为标定时高氯酸标准溶液的当量浓度； T_s 为标定时高氯酸标准溶液的温度， $^{\circ}\text{C}$ ； T 为滴定试样和空白时高氯酸标准溶液的温度， $^{\circ}\text{C}$

思考题

- (1) 为什么盐酸—丙酮法中的盐酸丙酮溶液要现配现用？
- (2) 为什么所称的不同型号环氧树脂质量不同？
- (3) 环氧树脂的环氧值在实际中有什么用处？
- (4) 高氯酸滴定法为什么不能滴定含有氮环的环氧树脂？
- (5) 若用高氯酸滴定含有氮环的环氧树脂，能用什么方法修正数据？
- (6) 常用的环氧当量和环氧指数与环氧值之间有什么关系？