

醋酐—丙酮法羟值的测定

蔡润芝 李 雷 蒋元力

(郑州工学院化工系)

摘 要: 本文对难以分析的有机高分子聚酯化合物羟值的测定, 提出了设备简单、快速适用的酞酐—丙酮法。文中叙述了此法的原理、操作程序, 并对其稳定性进行了讨论。

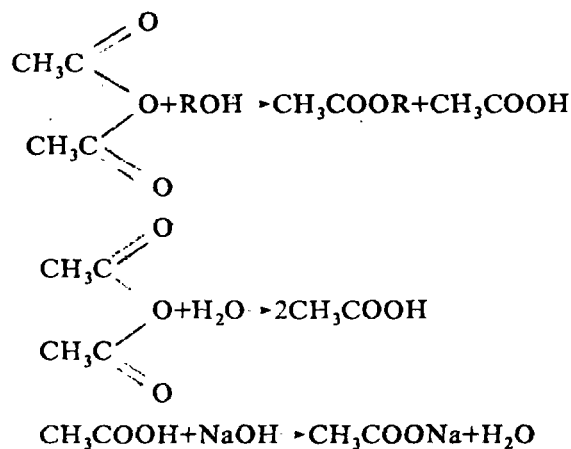
关键词: 羟值、酰化、酰化剂。

中图分类号: 0656

羟值测定是有机定量分析中的重要项目之一，同时羟值是表征聚酰胺醇性质的重要参数。不同羟值的聚酰胺可以得到性质迥然不同的制品，测定羟值一般都采用邻苯二甲酸酐—吡啶法，酞酐—吡啶法等，这些方法酞化能力强稳定可靠，但也存在一些不足的地方：(1) 操作过程复杂，邻苯二甲酸酐—吡啶法中需将试样置入碘量瓶中装上冷凝管在 $115 \pm 2^\circ\text{C}$ 甘油浴中反应一小时，加热完成后，取出酞化瓶于室温冷却后，加入 10ml 吡啶溶液，在冷凝管的上方加入冲洗冷凝管，然后再进行滴定分析，因此，此法不易大批量处理。(2) 操作时间较长酞酐—吡啶法需二小时以上。(3) 上述方法中都以吡啶为溶剂，吡啶有异味，操作需在通风橱中进行，长时间操作对工作人员身体不利，故有改进方法，缩短操作时间的必要，我们提出酞酐—丙酮法。

1 原理

一定条件并在催化剂苯磺酸的作用下，丙酮作溶剂醋酐和聚醚中羟基起定量反应。过量的醋酐在反应完成后经水解为醋酸，用标准 NaOH 溶液进行滴定，反应式如下：



2 仪器与试剂

碘量瓶	100ml	滴定管	50ml
移液管	100ml	烘箱	准确控制温度
醋酐	AR	丙酮	AR

酚酞指示剂: 1%的乙醇溶液

氢氧化钠溶液: $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

酰化剂: 配制方法 (10ml 醋酐、加入醋酐量 3% 的苯磺酸, 加入 90ml 为丙酮, 使用时新配制)

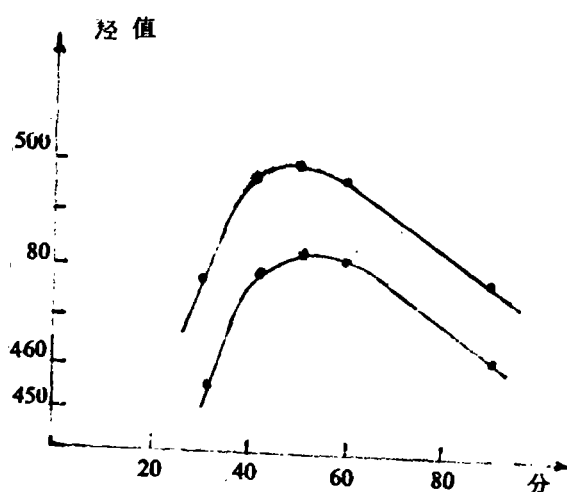
3 测定步骤

称取样品 0.5g 左右 (精确至 0.0001g, 置于干燥碘量瓶中, 准确加入 10ml 酰化剂, 塞紧瓶塞并摇匀至溶解完全, 置入烘箱中需在 $52 \pm 1^\circ\text{C}$ 条件下, 烘 50 分钟, 取出冷却后, 加入 10ml 蒸馏水, 使过量的醋酐水解, 然后加入数滴酚酞指示剂, 用 0.5CNaOH 标准溶液滴定至淡红色并在 15 秒钟保持不褪色为终点, 在同样条件下, 作空白实验。

计算式

$$\text{羟值} \quad \text{mgKOH} / \text{g} = C_{\text{NaOH}}(V_{\text{空}} - V_{\text{样}}) \times 56.1 / G$$

校正羟值 = 羟值 + 酸值



4 讨论

图 1

4.1 酰化时间的确定

两种不同羟值的试样, 酰化 30、40、50、60、90 分种后滴定分析, 同时作空白实验, 数据如下:

表 1 不同酰化时间测定羟值的比较

酰化时间(分)	30	40	50	60	90	注
1号样品羟值(mgKOH / g)	476.00	495.30	499.60	494.00	472.42	500.13
2号样品羟值(mgKOH / g)	453.00	478.12	479.00	478.26	459.13	479.26

注: 1号、2号样品真实羟值

因温度高有利于酰化进行, 但是丙酮的沸点比较低, 所以酰化温度不能选择太高, 选 $52 \pm 1^\circ\text{C}$ 下, 进行最佳酰化时间选择。

50 分种最合适, 时间长羟值降低、颜色变深。

4.2 三种样品平行测定及相对误差

表 2 本法测定不同平行样品稳定情况

编号	羟值范围	平行样编号	分析结果	平行结果	相对误差
			mgKOH / g	mgKOH / g	mgKOH / g
I	500 ± 30	1	499.30	502.23	± 0.58
		2	505.15		
II	470 ± 20	1	477.53	478.34	± 0.17
		2	479.18		
III	450 ± 20	1	462.18	458.91	± 0.71
		2	455.64		

4.3 同酯酐—吡啶法比较

表 3 三种样品不同测定方法分析结果比较

样品编号	酯酐—吡啶法	酯酐—丙酮法
	mgKOH / g	mgKOH / g
1	500.03	499.30
2	480.00	479.18
3	461.38	462.18

4.4 注意事项

- (1) 本法不适合测定低羟值试样
- (2) 作空白实验时, 滴定至溶液颜色开始出现淡红色为终点后, 溶液颜色逐渐加深。
- (3) 酰化瓶磨口一定要严实, 否则结果偏低。
- (4) 加热系统温控数据要准确, 否则影响分析结果。

此文经王福安教授审阅, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- (1) 山西省化工研究所, 聚氨酯弹性体 化学工业出版社
- (2) 杨玉莲 《江苏化工》1982, 第二期 40-41
- (3) 曹正宝, 《聚氨酯工业》
- (4) 邱敏葆, 胡耿源等《分析化学》, 第八卷, 第 7 期 (1981) 518 页

The determin of hydroxyl value with acetic anhydride acetone method

Cai Runzhi Li Lei Jiang Yuanli
(Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: In this paper, We advanced a new method called "acetic anhydride-acetone" for determin hydroxyl value of macromolecular ether compound that is difficult to determin with genaral method. This method is quick, suitable and simple. In this paper, We narrated the principle operation program of this method and discuss about its stability.

Keywords: hydroxyl value, acylation, acetylating agent.