

环氧化合物环氧当量的测定

Epoxide compounds Determination of epoxide equivalent

本标准等效于ISO 3001-1978《塑料——环氧化合物——环氧当量的测定》。

1 适用范围

本标准规定了测定环氧当量的方法。此方法适用于所有的环氧化合物；对环氧胺来说，则需要使用在附录A（补充件）中规定的修正方法。

2 定义

环氧当量：含一个克分子环氧基的物质质量（克）。

3 原理

基于0.1N高氯酸标准滴定液与溴化四乙铵作用所生成的初生态溴化氢同环氧基的反应。使用结晶紫作指示剂，或对于深色产物使用电位滴定法测定终点。

4 试剂

在分析过程中，只使用公认的分析纯试剂。

4.1 冰乙酸。

4.2 乙酸酐。

4.3 三氯甲烷。

4.4 邻苯二甲酸氢钾。

4.5 结晶紫指示剂溶液：在100毫升冰乙酸中溶解100毫克结晶紫。

4.6 高氯酸：0.1N标准滴定液。

4.6.1 制备

将300毫升冰乙酸加到8.5毫升70%（质量/质量）高氯酸水溶液中，再加20毫升乙酸酐，用冰乙酸稀释到1升并充分混匀。

4.6.2 标定

用200.0毫克邻苯二甲酸氢钾溶于50毫升冰乙酸中，来标定高氯酸溶液（邻苯二甲酸氢钾使用前在120℃干燥2小时），用4~6滴结晶紫溶液作指示剂，进行终点滴定，滴定至得到稳定的绿色。记下标准滴定液的温度 t_s 。

注：① 如果使用电位滴定法测定环氧当量，则需使用相同的方法标定高氯酸。

② 推荐使用安全护目镜和安全网。

4.6.3 浓度计算

高氯酸当量浓度 N 按式（1）计算：

$$N = \frac{m}{V \times 0.20422} \dots\dots\dots (1)$$

式中： m ——所用邻苯二甲酸氢钾质量，克；
 V ——滴定时耗用的高氯酸溶液体积，毫升；

0.20422——每毫克当量邻苯二甲酸氢钾之克数。

4.7 溴化四乙铵试剂溶液：在 400 毫升冰乙酸中溶解 100 克溴化四乙铵。加入几滴结晶紫指示剂溶液，如果溶液变色，用高氯酸标准溶液使它恢复到原来的颜色。

注：对于若干低活性的环氧化合物，可以使用碘化四丁铵，或者用固体，或者用 10% 三氯甲烷溶液。在此情况下，应尽可能避光。碘化四丁铵的三氯甲烷溶液是不稳定的，每次滴定必须重新配制。

5 仪器

- 5.1 天平：感量 0.1 毫克。
- 5.2 锥形烧瓶：100 或 200 毫升，具磨口塞。
- 5.3 滴定管：有密封式贮器的微量滴定管或经校正的容量为 10 毫升的滴定管。
- 5.4 玻璃仪器：有磨口接头，出口用氯化钙管防潮。
- 5.5 磁力搅拌器：应附涂有聚四氟乙烯的搅拌棒。
- 5.6 温度计：经校正，测量精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。
- 5.7 移液吸管：容量为 10 毫升。

6 步骤

称取含 0.6~0.9 毫克分子的环氧化合物试样（准确至 0.2 毫克，这相当于 $0.6\sim 0.9 \times EE$ 毫克之间的质量，其中 EE 是估计的环氧当量），放入烧瓶中。加入 10 毫升三氯甲烷，然后搅拌溶解试样，如果需要的话，可稍加热。冷却至室温，加入 20 毫升冰乙酸，然后用移液吸管加入 10 毫升溴化四乙铵试剂溶液，并加入 4~6 滴结晶紫指示剂溶液。立即用高氯酸溶液滴定，同时用磁力搅拌器搅拌，直至得到稳定的绿色。记下高氯酸溶液的温度 t 。

同时进行无试样的空白试验。

7 结果的表示

以每克分子的克数表示的环氧当量 EE 按式 (2) 计算：

$$EE = \frac{1000 \times m}{(V_1 - V_0) \left(1 - \frac{t - t_s}{1000}\right) N} \dots\dots\dots (2)$$

式中： m ——试样质量，克；
 V_0 ——空白试验耗用高氯酸溶液体积，毫升；
 V_1 ——测定时耗用高氯酸溶液体积，毫升；
 t ——测定过程中高氯酸溶液的温度， $^\circ\text{C}$ ；
 t_s ——标定高氯酸溶液时溶液的温度， $^\circ\text{C}$ ；
 N ——高氯酸溶液的当量浓度（通常为 0.1N）。

注：使用校正因子是必要的，因为高氯酸溶液膨胀系数大 ($1.07 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)，这相当于每摄氏度使体积变化 0.1%。如在控制温度的室内操作，可以避免使用这个因子。

结果有时表示为环氧指数，用每千克物质中的环氧化合物的克分子数表示。按式 (3) 表示：

$$\text{环氧指数} = \frac{1000}{EE} \dots\dots\dots (3)$$

8 试验报告

试验报告应包括以下几项:

- a. 试样的鉴定;
- b. 环氧当量;
- c. 如果不是使用溴化四乙铵试剂, 应写明使用何种试剂;
- d. 可能对结果有影响的任何其他因素。

附录 A
适用于环氧胺的修正方法
(补充件)

A.1 应用范围

当按照本标准正文中所述方法测定含氮环氧树脂时，环氧当量的测定值太低。这是由于高氯酸和氨基氮之间反应的结果，这一反应导致生成一种盐。

如果考虑到包括在生成的盐中的高氯酸，则本标准也能用于测定环氧胺的环氧当量。

A.2 原理

用 0.1N 高氯酸标准滴定液滴定环氧胺中的氨基氮。这样得到的第二个空白值被用来校正按 A.4 计算的环氧当量。

A.3 步骤

按本标准的第 6 章测定第二个空白值，但是不加入溴化四乙铵溶液。

A.4 结果的表示

用每克分子中的克数表示环氧胺的环氧当量 EE 按下式计算：

$$EE = \frac{1000 \times m}{(V_1 - V_0 - V_2 \frac{m}{m_1}) (1 - \frac{t - t_s}{1000}) N}$$

式中： m_1 ——在第二个空白试验中用试样的量，克；

V_2 ——在第二个空白试验中耗用的高氯酸溶液的体积，毫升。

其他的符号与本标准第 7 章中的符号有相同意义。

附加说明：

本标准由中华人民共和国化学工业部提出，由全国塑料标准化技术委员会化学方法分会技术归口。

本标准由上海树脂厂负责起草。

本标准主要起草人李伯清、包丽敏、吴荣栋。