

酚醛增粘树脂酸值测定方法的研究

胡小娜,李秋荣,高剑琴

(北京彤程创展科技有限公司 橡胶功能材料测试技术工程实验室,北京 100176)

摘要:对比常见的13种酸值测定方法,研究溶解溶剂、滴定液溶剂、指示剂、常规化学指示剂滴定和电位滴定对酚醛增粘树脂酸值测定结果的影响。结果表明:因树脂酸值测试不同于常规的酸碱中和反应,无明显反应终点,无论是指示剂滴定或电位滴定,本质上都是设置了某个pH值作为滴定终点;因测定方法不同,滴定终点的pH值不同,树脂酸值测定结果并不可比,但不同方法下树脂酸值的变化趋势具有一致性。

关键词:酚醛增粘树脂;酸值;指示剂滴定;电位滴定;pH值

中图分类号:TQ330.38⁺7;TQ330.7⁺2

文章编号:2095-5448(2023)06-0305-04

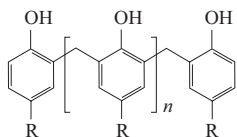
文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2023.06.0305



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

酚醛增粘树脂(结构见图1)作为功能性助剂被广泛应用于轮胎和橡胶制品中,由于分子结构中存在酚羟基极性结构,具有相互形成氢键的能力,可起到增粘的功效。酸值是增粘树脂的重要指标之一,主要用于表征树脂产品中酸性物质(酚羟基、催化剂等)的含量,并随着聚合度的增大而减小。有报道^[1]称,酸值过大或过小都会使增粘树脂的增粘效果降低,也有研究认为酸值会影响胶料的硫化速度。



R为烷基链。

图1 酚醛增粘树脂结构通式

酸值的定义是中和1 g产品中酸性物质所需的氢氧化钾(KOH)质量。目前酸值的测试方法主要有酸碱滴定法(颜色指示剂法)和电位滴定法等^[2-7]。目前轮胎厂和原料供应商等有各自的测定方法,由于使用不同的溶解溶剂和指示剂,

导致同一树脂样品的测试结果存在差异,无法对增粘树脂酸值进行评价,而且深色树脂存在无法判断其滴定终点的情况,对产品评价和实验室数据比对造成一定困扰^[8-11]。

为此本工作比较不同酸值测定方法的差异并分析原因,力图找到最可行的方法,为酚醛增粘树脂的测试、比对和评价提供参考。

1 实验

1.1 试剂

甲苯、乙醇、丙酮、异丙醇、乙醚和氯化钠(分析纯);蒸馏水(符合GB/T 6682—2016的三级水);KOH-水标准溶液;KOH-甲醇标准溶液;酚酞指示剂、甲酚红指示剂和 α -萘酚苯。

1.2 主要仪器与设备

ZDJ-3D型全自动电位滴定仪,北京先驱威峰技术开发公司产品;6503型pH值复合电极,上海罗素科技有限公司产品;电子天平(感量0.1 mg)、250 mL烧杯、磁力搅拌装置,市售品。

1.3 酸值测定方法

化学指示剂滴定法的原理是利用乙醇、石油醚或异丙醇等溶剂对样品中的酸性物质进行提取(样品完全溶解),再用已知浓度的KOH滴定液进

作者简介:胡小娜(1984—),女,山西运城人,北京彤程创展科技有限公司高级工程师,硕士,主要从事化学分析方向的研究。

E-mail:xiaona.hu@rachem.com

行滴定,根据指示剂颜色的变化判断滴定终点,同时做空白试验进行参照。

电位滴定法的原理是利用已知浓度的KOH滴定液进行滴定,以出现明显变化的电动势突跃为滴定终点,计算KOH的消耗量(即为酸值)。

酸值(A_v)计算公式为

$$A_v = \frac{56.11(V - V_0)c}{m}$$

式中, V 为样品消耗KOH标准溶液的体积,mL; V_0 为空白试验消耗KOH标准溶液的体积,mL; c 为KOH标准溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; m 为样品的质量,g;56.11为KOH的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

取两种市售叔辛基苯酚(PTOP)系列增粘树脂(样品A和B),其中样品A的重均相对分子质量

为1 510,样品B的重均相对分子质量为1 385,采用不同测试方法对样品酸值进行测定,测试2个平行样,结果取其平均值。增粘树脂酸值测定方法及结果如表1所示。

2 结果与讨论

2.1 增粘树脂的理论酸值

在PTOP系列增粘树脂中,和KOH反应的主要为游离的PTOP和PTOP-甲醛聚合体两端的酚羟基,根据酸值的定义和平均相对分子质量简单换算,样品A的理论酸值约为74,样品B的理论酸值约为81。

无论采用哪种方法,实际测定的酸值与理论酸值都有一定差距,这主要是因为酚羟基和KOH

表1 增粘树脂酸值测试方法及结果

方法	样品	样品质量/g	溶解溶剂 ¹⁾	滴定标准溶液	指示剂	滴定终点	酸值
1	样品A	5	120 mL甲苯/乙醇(70/50), 25 mL饱和氯化钠溶液,5 g氯化钠晶体	0.2 mol · L ⁻¹ KOH-水溶液	10滴酚酞	淡粉色,30 s不褪色	24.56
	样品B	5	120 mL甲苯/乙醇(70/50), 25 mL饱和氯化钠溶液,5 g氯化钠晶体	0.2 mol · L ⁻¹ KOH-水溶液	10滴酚酞	淡粉色,30 s不褪色	27.88
2	样品A	5	120 mL甲苯/乙醇(70/50), 25 mL饱和氯化钠溶液,5 g氯化钠晶体	0.2 mol · L ⁻¹ KOH-甲醇溶液	10滴酚酞	淡粉色,30 s不褪色	38.96
	样品B	5	120 mL甲苯/乙醇(70/50), 25 mL饱和氯化钠溶液,5 g氯化钠晶体	0.2 mol · L ⁻¹ KOH-甲醇溶液	10滴酚酞	淡粉色,30 s不褪色	42.44
3	样品A	2	100 mL95%乙醇	0.2 mol · L ⁻¹ KOH-甲醇溶液	10滴酚酞	微红/紫色,30 s不褪色	69.54
4	样品A	2	100 mL95%乙醇	0.2 mol · L ⁻¹ KOH-甲醇溶液	10滴甲酚红	微红/紫色,30 s不褪色	47.45
5	样品A	2	100 mL甲苯/水/异丙醇 (500/5/495)	0.2 mol · L ⁻¹ KOH-甲醇溶液	10滴α-萘酚苯	颜色突变	52.61
6	样品A	2	100 mL甲苯/异丙醇(1/1), 25 mL饱和氯化钠溶液,5 g氯化钠晶体	0.2 mol · L ⁻¹ KOH-甲醇溶液	10滴酚酞	颜色突变	44.77
7	样品A	2	100 mL甲苯/异丙醇(1/1)	0.2 mol · L ⁻¹ KOH-甲醇溶液	10滴酚酞	颜色突变	42.96
8	样品A	2	100 mL丙酮/甲苯/水(85/ 10/5)	0.2 mol · L ⁻¹ KOH-甲醇溶液	10滴酚酞	颜色突变	51.67
9	样品A	2	100 mL乙醚/乙醇(65/35)	0.2 mol · L ⁻¹ KOH-甲醇溶液	10滴酚酞	颜色突变	48.87
10	样品A	2	100 mL乙醇/甲苯(90/10)	0.2 mol · L ⁻¹ KOH-甲醇溶液	10滴酚酞	颜色突变	60.29
11	样品A	2	100 mL乙醇/甲苯(65/35)	0.2 mol · L ⁻¹ KOH-甲醇溶液	10滴酚酞	颜色突变	46.13
12	样品A	2	100 mL丙酮/甲苯/水(85/ 10/5)	1 mol · L ⁻¹ KOH-水溶液		pH值为9.20	19.88
	样品B	2	100 mL丙酮/甲苯/水(85/ 10/5)	1 mol · L ⁻¹ KOH-水溶液		pH值为9.20	28.33
13	样品A	1	100 mL乙醇/甲苯(90/10)	0.2 mol · L ⁻¹ KOH-水溶液		pH值为11.4	64.32
	样品B	1	100 mL乙醇/甲苯(90/10)	0.2 mol · L ⁻¹ KOH-水溶液		pH值为11.4	68.41

注:1)括号内数值为体积比。

的反应不是常规的酸碱中和反应,而是非水溶液下的强碱弱酸反应,样品本身结构复杂,中和反应并没有明显的突跃点,据此不能判断哪种酸值检测方法更为准确。

2.2 溶解溶剂

方法1,2和6中的溶解溶剂繁多,正常情况下溶液分3层,上层为甲苯层,底层为氯化钠溶液层,中间为乙醇或异丙醇和水的混合溶剂层,滴定终点需观察中间层。但滴定过程中要不断搅拌,溶液会变浑浊,要观察终点就只能先停止滴定,等待溶液分层,造成滴定过程缓慢。这3种方法耗时较长,但是终点容易判断,人员误差较小。

方法3和4仅用到乙醇溶剂,部分树脂不能完全溶解,对样品有选择性。

方法7,9,10和11选用甲苯、乙醚、异丙醇和乙醇等为溶剂,KOH-甲醇溶液作滴定溶液,整个滴定过程都在非水溶液中进行。由于样品溶解在有机溶剂中呈现淡黄色,选用酚酞作指示剂,滴定过程中呈黄色、橙色和红橙色的渐变过程,检测人员很难准确判断终点,容易造成滴定过量,导致酸值测定结果偏大,而不同检测人员对终点的判定会有较大的差异。

溶剂不同,酸值测定结果也会有差异。酸值大小主要取决于 H^+ 在溶剂中的电离程度。

2.3 滴定液溶剂

滴定液不同,其检测结果有较大差异。方法1和2的区别是标准滴定液溶剂不同,方法1为KOH-水溶液,方法2为KOH-甲醇溶液,由于在有机溶剂中, H^+ 很难电离,随着滴定液的加入,方法1先达到终点,即方法1的酸值小于方法2。

酸值的大小与样品量也有很大关系,样品量太小,滴定误差大;样品量太大,样品在滴定液溶剂中溶解不完全,在滴定的过程中还可能出现包裹现象,使测试结果偏小。

2.4 指示剂

指示剂显色的pH值范围不同,导致滴定终点不同,从而影响酸值测定结果。如方法3和4仅是指示剂不同,在95%乙醇溶剂和KOH-甲醇溶液条件下,用甲酚红作指示剂比用酚酞作指示剂测定的酸值小,这是由于不同试剂的终点pH值不同,消耗的KOH量不同。不同指示剂的pH值范围如表2所示。

表2 不同指示剂的pH值范围

项 目	甲酚红	酚酞	α -萘酚苯
pH值	7.2~8.8	8.0~10.0	8.5~9.8
变色范围	黄色至紫红色	无色至红紫色	黄色至绿色

化学滴定法不适用于部分酚醛增粘树脂,原因是树脂本身颜色较深,溶解后溶液颜色较红,无法观察到指示剂变色的终点。

方法5选用甲苯和异丙醇作溶剂,KOH-甲醇溶液作滴定液,整个滴定过程是在少量水溶液中进行。但此检测方法选用 α -萘酚苯作指示剂,终点颜色突变是从橙色变为绿色,检测人员很容易判断终点,可操作性比较强。

2.5 常规化学指示剂滴定与电位滴定的区别

由于此反应为强碱弱酸反应,终点突变不明显,同样选择电位滴定也观察不到电位突跃点,因此不能选择等当点滴定模式,否则测不出酸值。在用电位滴定测定酸值的时候,需要设定终点的pH值,pH值不同,则检测结果不同。方法12设定终点pH值为9.2,方法13设pH值为11.4,酸值测定结果大为不同。

电位滴定法过程中滴定步长、样品量、滴定终点的确定和复合电极的灵敏度等都会影响测试结果。选择电位滴定法时,最好统一样品量、滴定步长、测试终点、溶解溶剂、滴定液溶剂等因素。

2.6 不同测试方法对酸值测定结果的影响

对比4种测试方法(方法1,2,12和13)的酸值测定结果可以看出,虽然每种方法测得的酸值不同,但趋势相同,即样品A的酸值总是小于样品B的酸值。

3 结论

本工作对比了业内常见的13种增粘树脂酸值测试方法,研究了溶液溶剂、滴定液溶剂、指示剂、常规化学指示剂滴定和电位滴定对酸值测试结果的影响,得到如下结论。

(1) 依靠指示剂颜色变化来指示滴定终点的常规化学指示剂滴定,受树脂本身颜色、在溶剂中的溶解性和指示剂变色的pH值范围等影响,终点判断存在差异,实操不易。

(2) 电位滴定更加敏锐,试验误差小,测定结果更为准确。但不能选择等当点滴定模式,需以

设定终点pH值的方式滴定,终点pH值设置不同,酸值测定结果不同。

(3) 因酚醛增粘树脂本身结构复杂,其酸值测试是在非水溶液中进行,不同于常规的酸碱中和反应,反应终点不明显。无论是指示剂滴定还是电位滴定,本质上都是设置了某个pH值作为滴定终点,因不同测试方法的终点pH值不同,酸值数据并不可比,但不同方法下树脂酸值的变化趋势具有一致性。

参考文献:

- [1] 全国塑料标准化技术委员会塑料树脂产品分会. 210松香改性酚醛树脂:HG/T 2705—1995[S]. 北京:中国标准出版社,1995.
- [2] 全国塑料标准化技术委员会通用方法及产品分会. 塑料 聚酯树脂 部分酸值和总酸值的测定:GB/T 2895—2008[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [3] 全国塑料标准化技术委员会塑料树脂通用方法和产品分会. 石油树脂:GB/T 24138—2009[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
- [4] 冶金工业信息标准研究院. 固体古马隆-茛树脂酸碱度测定方法:YB/T 5095—2005[S]. 北京:中国标准出版社,2005.
- [5] DIN. Plastics (polyester resins) and paints and varnishes (binders)—Determination of partial acid value and total acid value:ISO 2114:2000[S]. 北京:中国标准出版社,2000.
- [6] 全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会石油燃料和润滑剂分技术委员会. 石油产品酸值的测定 电位滴定法:GB/T 7304—2014[S]. 北京:中国标准出版社,2014.
- [7] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. 塑料用聚酯树脂、色漆和清漆用漆基 部分酸值和总酸值的测定:GB/T 6743—2008[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [8] 杨建高. 烷基酚醛增粘树脂的研究进展[J]. 橡胶科技,2020,18(9):489–492.
- [9] 王艳武,周凡皓,杨琨,等. 基于厚膜传感器技术监测机油劣化程度的研究[J]. 兵器装备工程学报,2022,43(4):179–183.
- [10] 邵健. 甲醇钠滴定法测定聚异丁烯丁二酸酐的总酸值[J]. 当代化工研究,2022,108(7):47–49.
- [11] 王家兴,张雁玲. 电位滴定法测定原油酸值的不确定度评定[J]. 化学试剂,2020,42(7):828–831.

收稿日期:2023-02-05

Study on Determination Method of Acid Value of Phenolic Tackifier Resin

HU Xiaona, LI Qiurong, GAO Jianqin

(Beijing Red Avenue Innova Co., Ltd, Beijing 100176, China)

Abstract: The influence of the type of dissolution solvent, titration solvent, indicator, and titration method (conventional chemical indicator titration and potentiometric titration) on the acid value test result of phenolic tackifier resin was studied by comparing 13 common acid value test methods. Because the acid value test of resin was different from the conventional acid-base neutralization reaction, there was no obvious reaction end point. In essence, whether it was indicator titration or potentiometric titration, a certain pH value needed to be set as the titration end point. Therefore, since the titration end point pH value was different for different test methods, the acid value test result of the resin from different test methods was not comparable. However, the variation trend of the acid value test result under different methods was consistent.

Key words: phenolic tackifier resin; acid value; indicator titration; potentiometric titration; pH value

声 明

《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》均不收取审稿费。任何机构、个人以任何名义向作者收取审稿费均为诈骗行为。请广大作者互相转告,勿信诈骗信息。作者投稿请直接登录官网(www.rubbertire.com.cn),在投稿系统中可查询稿件录用结果。有任何疑问请及时与编辑部联系。