

## 实验二 高氯酸滴定法测定环氧值

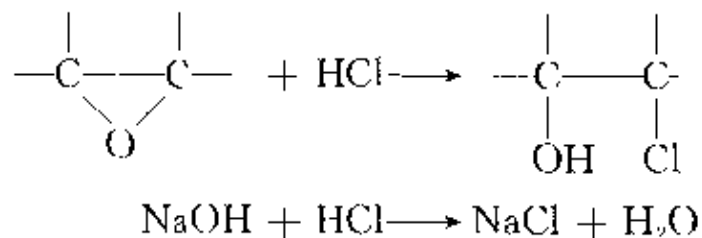
### 一、实验目的

- 1.掌握环氧值的几种测定方法并了解各测定方法的优缺点。
- 2.熟悉使用各种分析仪器。

### 二、实验原理

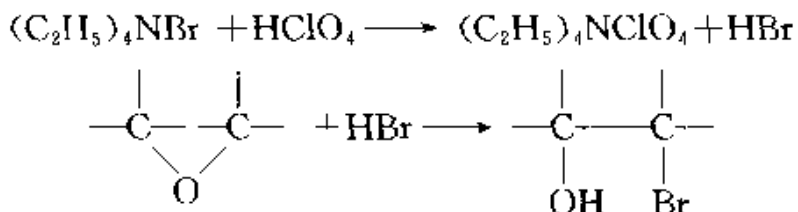
环氧值可以利用环氧基与氯化氢或溴化氢的加成反应来测定。以氯化氢为加成试剂的方法分盐酸吡啶法、盐酸丙酮法、盐酸二氧杂环己烷法三种。盐酸吡啶法是经典的方法，通常反应要在加热回流的情况下进行，操作较麻烦，而且吡啶刺激性气味大。盐酸丙酮法可在室温反应，终点敏锐，但分子量高的环氧树脂，由于在丙酮中溶解性差而无法测定。盐酸二氧杂环己烷法较为理想，反应可在室温下进行，且二氧杂环己烷是环氧树脂的良溶剂，测定范围宽，但由于商品二氧杂环己烷质量不稳定，需经纯化处理。

以氯化氢为加成试剂的反应原理如下：



过量的盐酸用 NaOH 乙醇溶液滴定至粉红色(酚酞作指示剂)。

以溴化氢为加成试剂的高氯酸滴定法是日前最理想的方法。它在室温下反应迅速，试剂也易于制备，此法已成为国际标准。在冰醋酸—氯仿溶液中，先将试样与溴化四乙铵混合，然后在结晶紫指示剂存在下逐滴加入高氯酸标准溶液，高氯酸与溴化四乙铵作用生成的初生态溴化氢立即与环氧基反应。终点时，过量的高氯酸使结晶紫由紫色变为绿色。反应式如下：



本实验主要以盐酸吡啶法和高氯酸滴定法为例，比较这两种方法的优缺点。但无论哪种方法，当试样有酸值时，计算时必须考虑进去。

### 三、实验仪器设备及流程

磨口锥形瓶 回流冷凝管 盐酸 吡啶 氢氧化钠 乙醇 酚酞 高氯酸 冰醋酸 氯仿 溴化四乙铵 结晶紫

### 四、实验操作步骤

准确称取约含 0.6~0.9mmol 环氧基的试样于 250ml 锥形瓶中，加 10ml 氯仿，搅拌使试样溶解。如试样难溶，可在水浴上温热后冷至室温。加入 20ml 冰醋酸，准确加入 10ml 溴化四乙铵试剂，并加入 2~3 滴结晶紫指示剂溶液，立即用 0.1mol/L 高氯酸标准溶液滴定，以稳定的绿色出现为终点。记录此时高氯酸溶液的温度(T)，同时进行—空白试验。环氧值定义为 100g 试样中环氧基的摩尔数。结果按下式计算：

$$EPV=(V_0-V_1)M/(10W)$$

式中 EPV—环氧值

$V_0$ 、 $V_1$ —空白滴定、样品滴定所消耗的高氯酸标准溶液的体积(ml)

M—温度 T 时高氯酸标准溶液的浓度(mol/L)

W—样品的重量(g)

由于高氯酸溶液的膨胀系数较大，因而其浓度必须经温度校正，校正公式如下：

$$M=M_s \times (1 - (T - T_s) / 1000)$$

式中  $M_s$ —标定时高氯酸溶液的浓度(mol/L)

$T_s$ —标定时高氯酸溶液的温度，K

T—测定试样和空白时高氯酸溶液的温度，K

### 五、数据处理

将实验数据处理后填入实验报告，分别写出用两种方法测得的环氧值。

### 六、分析讨论题

比较该两种方法测环氧值的优缺点。

(执笔人：鲁钢)