

端羟基树脂羟值与红外光谱峰值面积关系

童小丽,吴璧耀*

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:采用苯酐-吡啶法研究了样品质量与酞酐质量对树脂羟值的影响,获得测试羟值小于 100 的树脂的最佳条件为:试样的质量应大于 3 g,酞酐量应为理论酞酐量的 1.8 倍左右.采用红外光谱的相对积分面积法分析测试树脂的羟值,以树脂的甲基峰面积为基准,用积分法求得羟基峰的面积 S_2 与甲基峰的面积 S_1 的比值与树脂的羟值存在较好的线性关系.

关键词:端羟基树脂;羟值;峰值面积;积分法;红外光谱

中图分类号:O623.4

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.01.016

0 引 言

端羟基树脂的羟值(I_{OH})对于了解端羟基树脂的进一步反应及其性能非常重要,一般有酞酐常温催化酞化法、苯酐加热回流酞化法、酞酐加热回流酞化法等^[1-4].本文采用苯酐二酞化法^[5],这种方法虽然酞化能力强,但也存在一些不足,如邻苯二甲酸酐的用量会对结果有影响,操作过程复杂;耗时较长,一般需要 2 h 以上;并以吡啶为溶剂,但吡啶是易挥发、有恶臭的液体,吸入少量会引起头晕、恶心等现象,大量吸入会麻痹中枢神经,引起肝、肾的损害;对健康有不良影响.

红外吸收光谱是分子光谱,近红外光是介于可见光与中红外光之间的电磁波,波长为 780~2 526 nm.有机物分子中 C—H, O—H, C=O 等基团振动频率的合频与倍频吸收在近红外区.红外光谱中 OH 伸缩振动所引起的吸引峰的强弱决定于羟值的高低,即单位质量端羟基树脂羟值含量.羟值高则吸引峰强度大,反之则强度小.所以可以应用此关系来测量端羟基树脂的羟值.吸光度的测定一般采用基线法,即峰高法.峰高法虽然简便,但不能反映峰的宽窄,很多仪器操作条件因素都会导致定量误差.因而更准确的方法是用积分强度法,即峰面积法.

本文先用邻苯二甲酸酐-吡啶酞化法方法准确测量端羟基树脂的羟值,然后寻找红外光谱中羟基峰面积与甲基峰面积之比与羟值的关系.发现羟值与峰值面积存在一定的线性关系.根据这

一线性关系,通过求红外光谱峰值面积就可以快速分析低聚物的羟值,而且分析的精度也比较高.

1 主要试剂与仪器

端羟基树脂,本实验合成了 M、N 两组不同羟值的样品,这两组样品是在有机过氧化物与芳叔胺体系下,用不同还原剂的 MMA 单体的自由基聚合而得的聚甲基丙烯酸甲酯,通过改变链转移剂的用量调节羟基.

邻苯二甲酸酐,分析纯,天津基准化学试剂有限公司;吡啶,化学纯,天津博迪化工股份有限公司;酚酞指示剂,1%(质量分数)的乙醇溶液;氢氧化钠,分析纯,天津市化学试剂三厂.

2 实验部分

2.1 M、N 两组样品的制备方法

M 组样品:将 1/3 的一定比例的单体 MMA:BA,全部的链转移剂以及 4/5 的溶剂(二甲苯)加入装有温度计和搅拌器的四口烧瓶中在 120℃左右回流 1 h,然后从滴液漏斗中加入 2/3 单体和 1/2 氧化剂,反应 3 h 后再从滴液漏斗中将 1/2 氧化剂与 1/5 溶剂分 3 次加入,每次中间间隔为 1 h.反应结束后得到棕色的聚合物溶液.

N 组样品:将 1/3 的一定比例的单体 MMA:BA,全部的链转移剂和还原剂以及 4/5 的溶剂(二甲苯)加入装有温度计和搅拌器的四口烧瓶中在 120℃左右回流 1 h,然后从滴液漏斗中加入 2/3 单体和 1/2 氧化剂,反应 3 h 后再从滴液漏斗中将

收稿日期:2010-10-08

作者简介:童小丽(1987-),女,湖北监利人,硕士研究生.研究方向:材料物理与化学.

指导老师:吴璧耀,男,硕士,教授,硕士生导师.研究方向:功能高分子材料.*通信联系人

1/2 氧化剂与 1/5 溶剂分 3 次加入,每次中间间隔为 1 h. 反应结束后得到棕色的聚合物溶液.

2.2 羟值的测量方法

称量端羟基树脂试样 2.0~4.0 g 左右(精确至0.000 1 g)于碘量瓶中,加入 100 mL 邻苯二甲酸酐的无水吡啶溶液,摇动使试样溶解. 盖好瓶塞,瓶塞用吡啶润湿,置于水浴上加热 1 h. 用 10 mL水冲洗瓶塞和瓶壁,再加热 3 min,冷却后,用 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液滴定. 计算公式为

$$\text{羟值} = (V_1 - V_2)c \times 56.1/m$$

式中: V_1 为空白消耗的氢氧化钠标准溶液量,mL;
 V_2 为样品消耗的氢氧化钠标准溶液量,mL;
 c 为氢氧化钠标准溶液浓度,mol/L;
 m 为样品的质量,g.

3 结果与讨论

3.1 样品质量的确定

样品的理论羟值比较小,均低于 100. 取不同试样量,测试其羟值的结果如表 1 所示. 从表 1 可知,当试样量大于 3 g 后,所测羟值无明显变化,与理论羟值接近.

表 1 样品质量与羟值的关系

Table 1 The relationship between sample weight and hydroxyl value

样品质量/g	2.397 3	3.374 8	3.490 9	4.536 7
羟值	8.2	16	16.5	16.72

3.2 邻苯二甲酸酐质量的确定

根据酰化原理,酸酐量应比理论值大,酸酐的用量对测试羟值的影响如表 2 所示. 从表 2 可以看出当苯酐的用量是理论量的1.8倍时,所测羟值与理论羟值最接近,继续增加邻苯二甲酸酐量对羟值影响不大.

表 2 邻苯二甲酸酐的用量对羟值的影响

Table 2 The aspect to hydroxyl value of the weight of phthalic anhydride

邻苯二甲酸酐的实际用量与理论用量的倍率	1.2	1.5	1.8	2.0
羟值	6	8.2	16.7	16.5

3.3 红外光谱测试样品的羟值

样品的红外光谱如图 1 所示,在 $1\,370\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰归属于甲基的伸缩振动,甲基是试样中较稳定的基团,以其面积为基准较为合理. $1\,060\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰归属于羟基的弯曲振动,用 oringe 软件积分可计算出各样品甲基和羟基吸收峰的面积分别为 A 和 B,求出其相对面积. 表 3 和表 4 分别为 M 组和 N 组样品的峰值面积和相对面积数据.

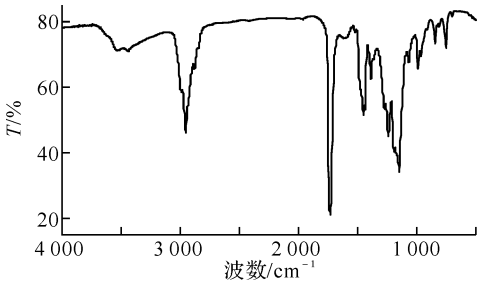


图 1 样品的红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectroscopy of sample

表 3 M 组样品峰值面积和相对面积数据

Table 3 Data of peak areas of sample M and relative area

M 组 样品	羟基峰面积 S_2	甲基峰面积 S_1	相对面积 S_2/S_1	实测羟值
1	173.0	663.0	0.2609	2.65
2	93.5	336.5	0.2779	2.85
3	18.0	62.0	0.2832	3.18
4	201.0	635.3	0.3164	5.20
5	86.0	244.5	0.3517	6.96
6	169.0	494.0	0.3423	6.70

表 4 N 组样品峰值面积和相对面积数据

Table 4 Data of peak areas of sample N and relative area

N 组样品	羟基峰面积 S_2	甲基峰面积 S_1	相对面积 S_2/S_1	实测羟值
1	138.5	617.5	0.2242	1.70
2	86.2	327.0	0.2637	2.67
3	191.5	659.0	0.2906	5.80
4	181.0	550.5	0.3288	8.80
5	157.2	408.0	0.3853	12.48
6	61.5	145.5	0.4227	16.72
7	177.0	367.0	0.4824	20.58

以相对面积为横坐标,实测羟值为纵坐标,M 组样品和 N 组样品当中二者之间的关系分别如图 2 和图 3 所示.

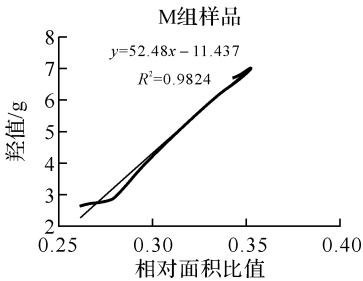


图 2 M 组样品相对峰面积与所测羟值的线性关系

Fig. 2 Lineal formula between peak areas of sample M and hydroxyl value

从图 2 和图 3 可以看出,利用红外光谱的相对积分面积法分析测试树脂的羟值可以获得较好的规律,并且相对峰面积与羟值存在良好的线性关系. 对于 M 组样品,相对面积(x)与羟值(y)的线性关系为: $y = 52.48x - 11.43$;对于 N 组样品,相对面积(x)与羟值(y)的线性关系为: $y = 79.96x - 16.54$. 根据这一线性关系,只需求出相对峰面积即可求得树

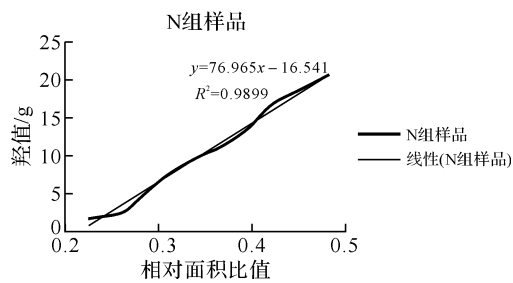


图 3 N 组样品相对峰面积与所测羟值的线性关系
Fig. 3 lineal formula between peak areas of sample N and hydroxyl value

脂的羟值,将免去有毒溶剂吡啶条件下苯酐的酐化工艺,并可大大节省时间,提高效率.

4 结 语

本文通过红外光谱的相对积分面积法分析测试树脂的羟值,获得如下结论:

a. 考察了样品质量与酐酐量对羟值的影响,当预计羟值小于100时,试样量应大于3g,酐酐

量应为理论酐酐量的 1.8 倍以上;

b. 树脂的甲基与羟基的相对面积值与树脂的羟值存在较好的线性关系,用其线性关系可以分析端羟基树脂羟基含量.

参考文献:

[1] 龚云表,石安富. 合成树脂及塑材手册[M]. 上海:上海科技出版社,1992:423.
[2] 曾曼玲,陈兆莲. 聚酯多元醇中羟值测定条件的选择[J]. 聚氨酯工业,1995,10(2):41.
[3] David D J. Analytical chemistry of the polyurethanes wiley-Inter-science [M]. Wiley-Interscience, New York,1969:361.
[4] 吴爱芹,于静,庄健,等. 核磁共振内标法测定羟值[J]. 分析化学研究简报,2006,5(5):695-698.
[5] Freeman S K. Applications of Laser Raman Spectroscopy[M]. New York: John Wiley & Sons, 1974.

Determination of hydroxyl value for hydroxyl-terminated polymers by peak area method in infrared spectroscopy

TONG Xiao-li , WU BI-yao

(School of Materials Science and Engineering of Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: In this paper, the hydroxyl value of polymers was measured by heating phthalic anhydride via acylation method. To measure hydroxyl value lower than 100 of polymers the best conditions is; the weight of sample should be more than 3g; the weight of phthalic anhydride should be as 1.8 times as theory phthalic anhydride. We study hydroxyl value of polymers using the relative area method of infrared spectroscopy. Taking the $-\text{CH}_3$ peak of polymers as bases, the $-\text{CH}_3$ peak area S_1 and $-\text{OH}$ peak area S_2 were integrated by a origin soft. We found that hydroxyl has a good lineal formula with relative area(RA) S_2/S_1 .

Key words: hydroxyl-terminated polymers; hydroxyl value; peak area; integrated; infrared spectroscopy

本文编辑:龚晓宁