

羟基聚丁二烯羟值测定新方法*

罗魁德

(红星化学研究所, 湖北)

摘 要

本文建立了两个相关的 $\sum Aa_i-B_i$ 型凝胶化反应方程, 含试样官能团数和重均官能度两个未知数。解联立方程, 得到一元二次方程。通过测定该方程的系数, 间接测得试样官能团数和重均官能度。该方法用于 H_2O_2 引发的羟基聚丁二烯羟值测定, 其结果比目前国内外通用的经典酰化法高一倍以上。证明新的羟值数据是正确的。

关键词 羟值、羟基聚丁二烯、重均官能度、凝胶化理论的应用

从小分子醇类化合物纯度分析, 过渡到羟基聚合物官能团值的测定, 国内外历来通用经典酰化法。方法的可靠性常用标样的对比分析证明。但对于聚合物, 特别是分子支化度或分子量较高的聚合物, 到目前为止尚未找到合适标样。

继经典酰化法之后, 文献上报道了一系列改进的酰化法^[1-3]、羟基衍生光谱法^[4-8]和直接红外光谱法^[9-11]。这些方法或以经典酰化法为基础, 或找到一种条件使所测羟值与经典法相接近。因此, 羟值测定的准确性问题一直没有讨论。本文脱离了传统思路, 运用凝胶化理论建立了羟值与重均官能度同时测定法。结果证明用经典酰化法所测羟基聚丁二烯羟值和由此导得的官能度确实严重地偏低了。

理 论 推 导

Fogiel^[12] 和本文作者^[13]根据 $\sum Aa_i-B_i$ 型凝胶化反应所建立的重均官能度测定方法依据的公式为 $a = 1 + 1/r_c$ 式中 a 为被测预聚物重均官能度; r_c 为固化剂官能团数对预聚物官能团数临界配料比。但如果预聚物官能团数变成待测值, r_c 便成为未知数。将前式衍生为 $a = 1 + N/N_c$, N 为预聚物试样官能团数, N_c 为该试样产生凝胶化反应的固化剂临界用量。为同第二个方程相区别, 此式改写为

$$a_x = 1 + X/N_{c1} \cdots \cdots (1)$$

(1) 式中 a_x 和 x 均是未知数, 不能求解。所以, 必须建立第二个相关的凝胶化方程。取相同量的预聚物, 加入一定量的羟值和官能度已知的基准物(假定其羟基与预聚物羟基活性相等, 将在讨论中加以证明), 再测定混和体系凝胶化反应固化剂的临界用量 N_{c2} , 得到

$$a_2 = 1 + (X + Na)/N_{c2} \cdots \cdots (2)$$

* 1986年3月12日收到。

式中 Na 为加入的基准物官能团数, 再根据重均官能度的加和性质^[4]

$$a_2 = X \cdot a_z / (X + Na) + Na \cdot a' / (X + Na) \dots \quad (3)$$

(3) 式中 a' 为基准物重均官能度, 因其为小分子化合物, 官能度为均一分布, 重均等于数均。本文 $a' = 2$ 。将(2)式代入(3)式, 再与(1)式联立, 整理得到

$$(Nc_2 - Nc_1)X^2 - 2Nc_1NaX - Nc_1Na(Na - Nc_2) = 0 \dots \quad (4)$$

在方程式(4)中, Na 为选定值, 只要实验上测出 Nc_1 和 Nc_2 , X 即可从方程式中解出。

本文以 H_2O_2 引发聚合的羟基聚丁二烯(HTPB)为被测物, 以一缩二乙二醇(DG)为羟基基准物, 以甲苯二异氰酸酯(TDI)为固化剂基准物, 进行了方法研究。

实 验 部 分

1. 基准物的精制

依文献[13]方法精制 TDI, 异氰酸酯基含量为理论值。DG 为分析纯试剂经 5A 分子筛干燥后精馏, 截取中间馏份。羟基含量为理论值。

2. 实验方法

(1) 混胶的配制: 称取一定量的 DG, 加入不少于 30 倍量的 HTPB, 即 DG 含量不大于 3.5%。混均, 置干燥器中备用。计算重量百分含量。

(2) Nc_1 的测定: 方法与文献[13]类似。以管状瓶准确称量 5—6 克 HTPB (此量一经决定不可再变) 3—4 个, 准确加入不同量的 TDI, 混均。再加入约等重量的干燥的高氯酸铵粉或玻璃粉(100—140 目)混均。置于 $60 \pm 1^\circ\text{C}$ 烘箱中固化 24 小时。取固化样约 1 克, 放入磨口瓶中, 加入约 20 毫升二氯甲烷, 溶胀过夜。摇动几秒钟以消除分子链缠结, 观察有无凝胶。反复一、二次, 直至有无凝胶的两个最靠近的实验 TDI 用量相差在 0.0010 克之内为止。取其中值为 HTPB 该用量下 TDI 临界用量 Nc_1 。

(3) Nc_2 测定: 与 Nc_1 的测定类似, 但事先要算好混胶的用量, 其中含纯胶量应和测定 Nc_1 所用胶量相等。按计算量称取混胶, 测出其 TDI 临界用量, 即 Nc_2 。

3. 实验结果

配制混胶, DG 占 3.3820%, HTPB 占 96.6180%。称混胶 6.0000g, 其中含 HTPB 5.7971g, DG 0.2029g, $Na = 3.82397 \times 10^{-3}\text{mol}$ 。其 Nc_2 测定如表 1。表 1 给出 6.0000g 混胶 TDI 临界用量为 0.1758g, 即 $Nc_2 = 2.01883 \times 10^{-3}\text{mol}$ 。 Nc_1 的测定见表 2, 5.7971g HTPB 的临界 TDI 用量为 0.0815g, 即 $Nc_1 = 9.3592 \times 10^{-4}\text{mol}$ 。

表 1 Nc_2 测定

TDI 用量 (g)	混胶量 (g)	溶胀结果*
0.1783	6.0000	Δ
0.1775		Δ
0.1758		$\sim$
0.1740		$\checkmark$
0.1709		$\checkmark$

表 2 Nc_1 测定

TDI 用量 (g)	HTPB 量 (g)	溶胀结果*
0.0843	5.7971	Δ
0.0825		Δ
0.0815		$\sim$
0.0805		$\checkmark$
0.0785		$\checkmark$

* Δ 代表有凝胶; $\checkmark$ 代表无凝胶, 即全部为溶胶; $\sim$ 代表似有非有, 即极靠近临界点

把 N_a 、 N_{c_1} 、 N_{c_2} 值代入(4)式。解出 $X_1 = 7.4144 \times 10^{-3} \text{mol.}$; X_2 为负值舍去。试样羟值 $= 7.4144 \times 10^{-3} \text{mol.} / 5.7971 \text{g} = 1.279 \times 10^{-3} \text{mol./g}$, X 和 N_{c_1} 值代入(1)式, $a_s = 8.926$

应用本法测定了一系列批号的 HTPB, 结果列于表 3。该表同时也给出了经典酰化法所测定的羟值及其所对应的重均官能度。

表 3 各批号 HTPB 羟值和重均官能度

THPB 批 号	本 方 法		经 典 法	
	羟 值 $\text{mol/g} \times 10^3$	重均官能度	羟 值 $\text{mol/g} \times 10^3$	重均官能度
78-13	1.279	8.926	0.605	4.76
79-12	1.300	4.988	0.588	2.80
81-09	1.422	4.495	0.673	2.65
80-95	1.307	5.434	0.489	3.09
82-2	1.151	4.970	0.549	2.89
83061	1.051	4.744	0.547	2.96
82-3	1.382	6.061	0.584	3.14
混-1	1.583	6.840	0.506	2.86
混-2	1.308	5.520	0.540	2.90
混-3	1.025	4.640	0.525	2.87
混-4	0.9986	4.711	0.530	2.97
混-5	1.414	6.533	0.531	3.08
R45M	1.290	3.684	0.812	2.48

讨 论

1. 基准物 DG 羟基活性与 HTPB 羟基活性不等对测定结果的影响

H_2O_2 引发聚合的 HTPB, 主要含烯丙基伯羟基, 其反应活性比普通伯羟基大 3—5 倍^[17]。由此估算 DG 羟基活性比 HTPB 羟基平均活性低 4 倍。这样的活性差别正好和甘油中伯、仲羟基活性差别相当。Flory^[16]、唐敦庆^[17]、Miller^[18] 研究不等活性对凝胶化反应的影响时指出, 比伯羟基活性低 4 倍的仲羟基, 仅使凝胶点反应程度增加 1% 左右, 影响很小。

为证明这个结论对本研究是适用的, 假定本测定中 DG 与 HTPB 羟基活性相差较大。那么, 在混胶中活性较低的 DG 含量越大, 其重均官能度比按等活性计算的越低, 其所对应的羟值就越大。现配制各种 DG 含量的混胶, 分别测定相应的 N_{c_2} , 计算羟值。由表 4 可见, DG 含量相差 6.7 倍, 所对应的羟值在 0.4% 的偏差内重复。这说明 DG 与 HTPB 羟基活性不等的影响可以忽略不计。理论推导中的假定是可以满足的。

2. ΣAa_i-B_2 型反应的条件保证

本方法的依据是 ΣAa_i-B_2 型反应凝胶化方程。因此, 实验上必须保证反应只在 A 基和 B 基之间发生, 无内环化及其他付反应。Fogiel 已经证明, 在分子量较大的预聚物本体反应条件下, 内环化付反应可以忽略^[12]。本文作者在文献[19]中报告了 HTPB-TDI 反应按 ΣAa_i-B_2 型进行的条件。本工作在固化体系加入了 DG, 如果比例太大, 羟基密

表 4 不同 DG 含量下 Nc_2 的测定及相应羟值

混胶中 DG 含量重量(%)	含 5.791g HTPB 混胶量(g)	含 DG 量(g)	$Na \times 10^3$ (mol)	TDI 临界用量(g)	$Nc_2 \times 10^3$ (mol)	羟值 $\times 10^3$ (mol/g)	与平均值的偏差(%)
3.3820	6.0000	0.2029	3.82397	0.1758	2.01883	1.279	0.04
2.0000	5.9154	0.1183	2.22955	0.1329	1.52618	1.278	-0.04
1.0000	5.8557	0.0586	1.10441	0.1057	1.21383	1.274	-0.4
0.5000	5.8262	0.0291	0.548435	0.0931	1.06913	1.283	0.4

度过高,反应热累积可以引起烯键的聚合。同理催化剂活性太大也会产生相同的效果。实验表明 DG 含量大于 5% 或使用有机锡催化剂(用量 $\geq 0.1\%$) 均可引起烯键的热聚合。所以,要限定 DG 用量不超过 5% 和使用极温和的催化剂。

3. 方法的适用范围

凡是符合 $\sum Aa_i - B_b$ 型的固化反应体系,均可用此法测预聚物官能团值。当预聚物重均官能度远大于 2 时,固化剂官能度(b 值)和基准参照物官能度可选为 2;当预聚物重均官能度接近于 2 时,所选择的固化剂官能度和(或)基准参照物官能度应选为 3,否则反应体系不凝胶或凝胶化突跃不明显。由于本法费时较多,那些能用经典化学分析法测准官能团值的试样,最好不用此法,而那些分子支化度较高(如侧长链聚醚多元醇、聚乙烯醇缩醛等)或分子量较大(如聚酯 5000 以上,直链聚醚 3000 以上,硅橡胶 10000 以上)的试样,非用此法不可。

新羟值数据可靠性的证明

以往各种 HTPB 羟值的测定方法相互偏差可达 20% 左右。本法所测羟值比经典酰化法高出 1 倍以上。如此严重的差别最初也使作者难以置信。必须找到不依赖于理论实验证明。

以小安瓶分别称取 6.4447g 和 5.8031g HTPB,分别加 5 倍摩尔(按经典法羟值为 10 倍)的乙醇和苯异氰酸酯;0.0236g 对甲苯磺酸(一水合物,非挥发份为 0.0214g)和 0.0072g 二月桂酸二丁基锡。烧结封口,置 60℃ 下反应 7 天。开封后真空处理(5~10 mmHg)至恒重(4 小时重量不变)。前者 6.7397g,增加 0.2959g;后者 6.7035g,增加 0.8932g。

HTPB 同乙醇反应,每反应一个羟基净增分子量 42.05。由此算得羟值为 1.092×10^{-3} mol/g。该值比本方法羟值低 15%,意味着可能剩余羟基;比经典酰化法羟值高 80%,有乙酸挥发不完全之疑。为此,恒重的反应产物及其外加 5% 冰醋酸的混合物分别做红外光谱检查,见图 1—2。前者确有羟基吸收(3460),说明酰化反应不完全;后者在 2300—3600 范围有明显的弱而宽的羧基(缔合)吸收,羟基吸收峰仍清晰可见。图 1 和图 2 比较,说明恒重的反应产物中乙酸挥发完全,增重确实为 HTPB 中羟基反应所致。该实验乙醇大大过量,反应时间如此之长,又在封管中 60℃ 下进行,反应尚不完全。那么,经典酰化法反应在稀溶液中、短时间、常压下进行,反应不完全就是不言而喻的了。

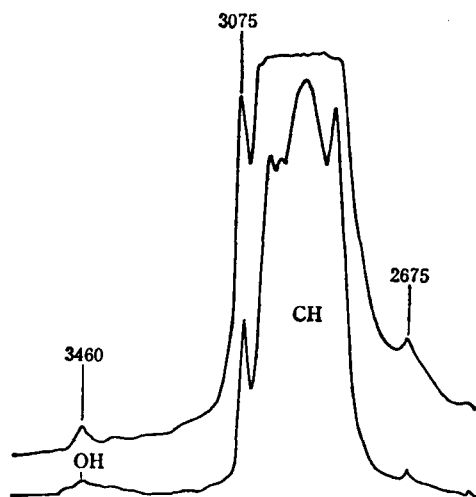


图 1 HTPB 和 5 倍量的乙醇在封管中 60℃ 反应 7 天，
真空处理互恒重，反应产物 IR 谱图

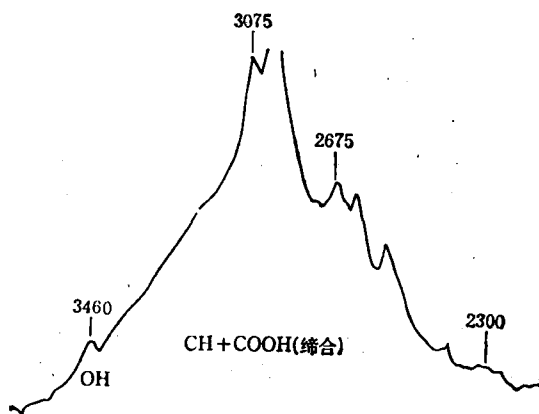


图 2 图 1 试样加入 5% 的冰醋酸 IR 谱图

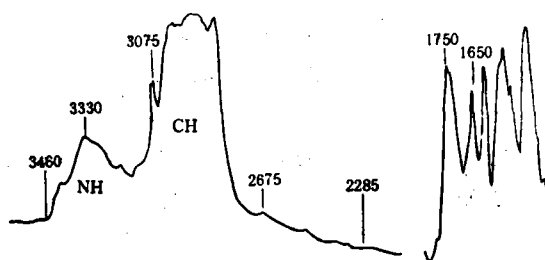


图 3 HTPB 和 5 倍量的苯异氰酸酯在封管中 60℃ 反应 7 天，
真空处理至恒重，反应产物 IR 谱图

HTPB 同苯异氰酸酯反应，每反应一个羟基分子量增加 119.13。由此计算羟值为 $1.292 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 。该值与本法羟值 $1.279 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 相比，显然为实验误差。恒重的

反应产物红外光谱(见图 3) 没有检测到羟基(3460) 和异氰酸酯基吸收峰(2285)。说明羟基反应完全, 过量的苯异氰酸酯挥发干净。谱图中仅有氨基甲酸酯基之羰基吸收峰(1750), 无其他类型的羰基吸收峰, 说明无二次活泼氢反应。本实验增重纯属 HTPB 羟基与苯异氰酸酯反应的结果。新的羟值数据是正确的。

参 考 文 献

- [1] Connors, K. A., *Anal. Chem.*, 1978, 50, 1542.
- [2] Dee, L. A., *Anal. Chem.*, 1980, 52, 572.
- [3] Van Houwelingen, G. B. D., *Analyst*, London, 1981, 106, 1267.
- [4] Muenker, A. H., AD 847505 1968; *J. Macromol. Sci., -Chem.*, 1969, A₂(7), 1465.
- [5] Ramey, D. K., ADA 001669, 1974.
- [6] Andeson, J. N., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1975, 19, 2255.
- [7] Yamashita, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, 23, 1951.
- [8] Carver, J. G., ADA 103806, 1981.
- [9] Law, R. D., *J. Polym. Sci., Part A1*, 1971, 9, 589.
- [10] Tompa, A. S., *Anal. Chem.*, 1972, 44, 628.
- [11] 沈德言<红外光谱在分子研究中的应用>科学出版社, 1982, 165页,
- [12] Fogiel, A. W., *Macromolecules*, 1969, 2, 581.
- [13] 罗魁德, 宇航学报, 1985, 4, 25.
- [14] 罗魁德, 宇航学报, 1987, 1, 16.
- [15] Baumgartner, W. E., etc., AD 760579 1978.
- [16] Flory, P. J., *(Principle of polymer Chemistry)* New York, 1953, 354 页
- [17] 王逢利等, 吉林大学学报, 1977, 4, 32.
- [18] Miller, D. R., etc., *Macromolecules*, 1978, 11, 656.
- [19] 罗魁德, 宇航学报, 1986, 3, 19.

A NEW METHOD ON HYDROXYL NUMBER DETERMINATION OF HYDROXYL TERMINATED POLYBUTADIENE

LUO Kuide

(Redstar Institute of Chemistry, Hubei Province)

ABSTRACT

The present paper establishes two equations on gelation reaction of type ΣA_n-B_m , containing two unknown numbers of functional group and weight average functionality. A quadratic equation is obtained by solving the simultaneous equation. Coefficient of the equation, functional group number and weight average functionality /indirectly measured. When the method is applied to hydroxyl number determination of HTPB initiated by H_2O_2 , the hydroxyl number is two times as large as one obtained by existing classical acetylizing method.

Key words Hydroxyl number, HTPB, Weight average functionality, Application of gelation theory