

影响 C₅ 树脂碘值测定结果的因素

钟萍, 李文东, 刘俐, 王丽

(桦林轮胎股份有限公司, 黑龙江 牡丹江 157032)

摘要: 研究了称样量范围及试验温度对 C₅ 树脂碘值测定结果的影响。试验结果表明 C₅ 树脂碘值测定结果随称样量的增大而减小, 随试验温度的升高而增大。确定 C₅ 树脂碘值测定的称样量范围为 (0.2000 ± 0.0050) g, 试验温度为 25℃ 左右。

关键词: C₅ 树脂; 碘值; 称样量; 试验温度

中图分类号: TQ330.38⁺7; TQ330.1 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2002)06-0363-03

C₅ 树脂是由聚合 C₅ 成分(脂肪族二烯)构成的脂肪烃树脂。该树脂在轮胎用橡胶的配合中有增粘作用, 特别体现在半成品部件的表面粘性上, 对工艺操作影响很大。C₅ 树脂的性能与其碳-碳不饱和和双键的含量有很大关系, 通过碘值的测定, 可估算其不饱和和双键的多少。本文对倍耐力公司提供的碘值测定方法中影响测定结果的因素进行讨论。

1 实验

1.1 主要原材料

C₅ 树脂, 1[#]样品为法国进口产品, 2[#]样品为齐鲁乙烯鲁华化工厂产品。

1.2 方法原理

在一定试验条件下, 不饱和物可与氯化碘定量进行加成反应, 生成卤代物。因此采用氯化碘处理 C₅ 树脂试样, 过量的氯化碘与碘化钾作用生成碘, 然后用硫代硫酸钠滴定碘, 通过计算即可得到试样的碘值。

1.3 操作步骤

倍耐力公司提供的碘值测定方法如下:

(1)根据推测的碘值决定称样量, 推测碘值为 0~30, 31~50, 51~100, 101~160和161~200 g·(100 g)⁻¹时, 称样量分别为 1, 0.6, 0.3, 0.2 和 0.15 g。

(2)将试样置于 500 mL 碘量瓶中, 加 10 mL 三氯甲烷溶剂, 盖严摇至试样溶解完全。如果试样难溶, 可将溶剂量增大至 30 mL, 并微热, 以助试样溶解。同时做一空白试样对比试验。

(3)用移液管准确移取 25.00 mL 威杰斯试剂[19 g 氯化碘溶于 1 000 mL 冰醋酸和四氯化碳混合液(体积比为 7:3)中, 并加入几毫克金属钠。该溶液须保存于棕色玻璃瓶中]。必要时待溶液冷却至室温后再加, 塞紧瓶盖、摇匀, 在暗处放置 2 h。

(4)加 15 mL 质量分数为 0.10 的碘化钾溶液, 用 0.1 mol·L⁻¹ 的硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色; 加 5 mL 质量分数为 0.01 的淀粉溶液, 溶液呈蓝色, 继续滴定至蓝色消失, 并保持 30 s 以上。

1.4 计算公式

碘值 X 按下式计算:

$$X = (V_0 - V)C \times 12.69 / m$$

式中 V_0 ——滴定空白溶液所用硫代硫酸钠标准溶液体积, mL;

V ——滴定 C₅ 树脂试样所用硫代硫酸钠标准溶液体积, mL;

C ——所用硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol·L⁻¹;

m ——试样质量, g。

2 结果与讨论

2.1 称样量范围的确定

经测定, 称样量为 0.2 g 时所用 C₅ 树脂的碘

值约为 $150\text{ g}^{\circ}(100\text{ g})^{-1}$,称样量为 0.3 g 时碘值接近 $100\text{ g}^{\circ}(100\text{ g})^{-1}$,依据方法给定条件,确定称样量在 0.2 g 左右。

根据确定的称样量,我们在室温 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,进行了一组 1[#]样品 0.2 g 左右称样量的碘值测定,结果见表 1。由表 1 可见,称样量不同时,碘值测定结果不同。这说明试样在测定过程中并未反应完全,而只是达到一定的反应平衡,称样量对碘值的测定结果有很大影响。在加入一定量的威杰斯试剂(25.00 mL),即一定量的氯化碘时,随着称样量的增大,每个 C_5 分子的 $\text{C}=\text{C}$ 双键对应的氯化碘分子相对减少,反应几率下降,导致测定结果逐渐减小。

这就要求我们在一定范围内控制称样量。我们对不同称样量的碘值测定结果用平均值的置信区间进行分析。标准偏差 S 计算公式如下:

$$S = \left[\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n - 1} \right]^{1/2}$$

式中, n 为取值个数。
则

$$\text{平均值置信区间} = \bar{X} \pm \frac{tS}{n^{1/2}}$$

式中, t 为置信因数。
根据表 1 数据可得:

$$n = 8 \quad \bar{X} = 150.6$$
$$\sum (X - \bar{X})^2 = 95.88 \quad S = 3.70$$

设置信度为 95% ,查表得 t 为 2.36 ,则置信区间为 150.6 ± 3.1 。由此可得可信度范围为 $147.5 \sim 153.7$,则称样量取值范围为 $0.195\text{ g} \sim 0.206\text{ g}$,此时碘值测定平均值为 $150.7\text{ g}^{\circ}(100\text{ g})^{-1}$ 。

倍耐力公司提供的 C_5 技术指标为(表征值) $100\text{ g}^{\circ}(100\text{ g})^{-1}$,如果不控制称样量范围,则有可能将接近表征值的样品判为可用品,影响工艺质量。因此在操作过程中,要严格控制称样量在 $(0.200\text{ g} \pm 0.005\text{ g})$ 范围内。

2.2 试验温度的影响

1[#]和 2[#]样品不同试验温度下的碘值测定结果分别见表 2 和 3。由表 2 和 3 可见,当称样量相同(或相近)时,随温度的升高,碘值测定结果增大。这是由于 C_5 分子中 $\text{C}=\text{C}$ 键是由一个 σ 键

表 1 25^oC 下不同称样量的碘值测定结果及计算

项 目	1	2	3	4	5	6	7	8
称样量/g	0.187 8	0.195 1	0.198 3	0.200 1	0.200 9	0.202 4	0.206 1	0.210 5
碘值 $X/[\text{g}^{\circ}(100\text{ g})^{-1}]$	157	152	151	152	150	151	148	144
测定平均值 $\bar{X}/[\text{g}^{\circ}(100\text{ g})^{-1}]$	150.6							
$\bar{X} - X/[\text{g}^{\circ}(100\text{ g})^{-1}]$	+6.4	+1.4	+0.4	+1.4	-0.6	+0.4	-2.6	-6.6

表 2 1[#]样品不同试验温度下的碘值测定结果

试验温度/ $^{\circ}\text{C}$	称样量/g	碘值/ $[\text{g}^{\circ}(100\text{ g})^{-1}]$
16	0.171 1	136
	0.187 3	133
	0.2062	127
	0.2346	120
	0.2475	118
25	0.171 6	165
	0.187 8	157
	0.206 1	148
	0.235 0	136
	0.247 9	122
33	0.172 0	166
	0.188 0	161
	0.209 6	151
	0.235 8	140
	0.248 1	134

表 3 2[#]样品不同试验温度下的碘值测定结果

试验温度/ $^{\circ}\text{C}$	称样量/g	碘值/ $[\text{g}^{\circ}(100\text{ g})^{-1}]$
16	0.200 0	105
20	0.200 0	109
25	0.200 1	111
28	0.200 0	115
32	0.200 1	120

和一个 π 键组成, π 键键能较弱,在获得较低化学能条件下即可断裂发生加成反应。因此,温度升高使得加成反应易于进行,测得碘值增大。这也说明碘值测定终点只是一个反应平衡,是一定质量和一定温度下某原材料不饱和键的特征反应。因此,原方法不完善,参照 GB 9104.1—88 标准,原碘值测定方法的第 3 步应改为“塞紧、摇匀,在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右环境温度下于暗处放置 2 h ”,以保证碘

值反应达到平衡。

在我国不同季节,一般实验室的温差很大,特别是北方地区。这就要求我们要创造合适的环境温度。如果室温高,就要安装空调或者采取早晚班办法,一定要在室温合适的时候测定;如果室温低,可以采取烘箱恒温法,即将碘量瓶于 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 恒温烘箱中放置 2 h 再继续操作,室温和测定温度的温差对滴定体积的影响可利用空白试验消

除,因此烘箱恒温法不会影响碘值的测定结果。

3 结论

由以上讨论可以得出,进行 C₅ 树脂碘值测定时,称样量应严格控制在 $(0.2000 \pm 0.0050)\text{g}$ 范围内;测定温度控制在 25°C 左右。

收稿日期: 2001-12-31

保证胶粘剂 RM-1 粘合效果的措施

中图分类号: TQ330.6⁺8 文献标识码: B

胶粘剂 RM-1 是一种无毒胶粘剂,其粘合力度高,价格低廉,应用范围也很广,但它有一个缺点,就是季节变化常导致其粘合效果不稳定而出现粘合脱胶问题。在此便讨论一下保证胶粘剂 RM-1 粘合效果的措施。

1 金属骨架表面处理的影响

金属骨架在与橡胶进行粘合前,必须先进行喷砂(丸)、酸洗或脱脂处理。

对于壁厚骨架,可采取喷丸(钢丸)处理。如果喷丸力度不够,金属件表面的麻面不均则易产生脱胶。较好的工艺为:每次喷丸量 1 500 件,喷丸时间 10~12 min。

2 硫化速度的影响

胶料的硫化速度由胶料配方决定,胶料的硫化速度过快或过慢都会影响粘合效果。如果胶料硫化速度过快,胶液硫化程度尚不足,胶料将冲走胶液造成脱胶;如果胶料硫化速度过慢,胶液在胶料硫化前便已固化,就不能与胶料形成有效的粘合。因此要对胶料配方进行优化,使胶料与胶液的硫化速度相匹配。

3 胶液配比的影响

胶粘剂 RM-1 呈粉末状,使用前要先将其溶解于甲醇中。季节变化会使胶液的使用环境发生很大变化,尤其是 7~9 月,气温较高,甲醇挥发加快,导致胶液浓度增大,从而造成涂膜不均而产生脱胶。

胶液中胶粘剂 RM-1 与甲醇的质量比通常为

1:7,夏季时,考虑到溶剂挥发过快,可将配比改为 1:9。另外还要根据骨架表面积的大小,再对胶液配比进行适当调整。通常,表面积大的骨架所用胶液中的溶剂含量还要再大些。

4 骨架振动次数的影响

骨架振动是将骨架放入一个可转动的六边形滚筒中,滚筒每转过一边即视为其中骨架振动一次。适当的骨架振动可使其表面胶液分布均匀从而促进粘合。但实验表明,振动次数太多易导致骨架“花脸”,即骨架表面有的地方有胶液,有的地方没有;而振动次数少则会造成胶液层变厚,且烘干时易起泡从而导致脱胶。

试验证明,通常骨架的适宜振动次数为 100~120 次。

5 骨架烘干条件的影响

骨架烘干是为了去除其表面的挥发分,同时使胶液达到半硫化状态。烘干时间长短和烘干温度的高低影响着胶液的半硫化程度。如果胶液的半硫化程度与胶料的硫化速度不匹配,就容易产生脱胶。

固定烘干时间为 20 min,设定烘干温度为 $145 \sim 150^\circ\text{C}$ 。试验表明,烘干条件与胶液配比及骨架振动次数有很大关系,胶液中溶剂多、骨架振动次数多所需的烘干温度就可低一些。

6 烘箱内部温度的影响

胶粘剂 RM-1 的热敏感性强,烘箱内温度分布不均会影响其粘合效果。因此在烘干时要选用内部温度分布均匀的烘箱。

(哈尔滨市利民橡胶厂 刘书斌供稿)