

# 聚醚及含聚醚油剂的pH影响初探

葛 启 王 兵 葛继钧 张 涛

(天津纺织工学院)

**【摘要】** 本文以聚醚类表面活性剂和 POY 油剂为研究对象,初步探索了不同中和剂、抗氧化剂及贮存温度的影响。结果表明导致 pH 下降的主要原因是聚醚热态下的缓慢氧化生成游离酸所致,添加少量抗氧化剂可有效减缓此过程。

聚醚型表面活性剂作为一种高性能油剂组分,已越来越多地被用于反映高新技术的第四,第五代油剂中。而对聚醚及含聚醚油剂的 pH 影响因素,笔者尚未见诸报道。油剂的 pH 值过大或过小对纤维质量与纺丝设备都不利,而且 pH 值的变化也反映了油剂内在质量的变化。我们在油剂研制中,发现聚醚及其油剂的 pH 值受外界条件影响较大,甚至贮存温度都有影响。

本文以无规聚醚和 POY 油剂为研究对象,初步探索了中和剂,抗氧化剂及贮存温度对 pH 稳定性的影响。

## 一、实验部分

### (一)样品及试剂

1. 样品:1<sup>#</sup>为丁酸聚氧乙烯氧丙烯醚;2<sup>#</sup>为丁醇聚氧乙烯氧丙烯醚;3<sup>#</sup>为 POY 油剂,有效成份 100%。

2. 试剂:单乙醇胺,二乙醇胺,三乙醇胺,抗氧化剂。

### (二)实验方法

#### 1. pH 值的测定

分别配制 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>样品的 1% 水溶液各 50 克,在 pH 计上测定 pH 值,每个样品测三次,取其平均值。

#### 2. 羟值<sup>[4]</sup>, 酸值, 皂化价的测定<sup>[1]</sup>

(1)羟值的测定:精确称量 1 克左右样品,用邻苯二甲酸酐于 115℃ 酰化 2 小时,然后水解,用 NaOH 标准溶液滴定至终点,同时做空

白试验。

(2)酸值测定:精确称取 10 克左右样品,采用微量滴定管,用 KOH 标准液滴至终点,同时做空白试验。

(3)皂化价测定:精称 1 克左右样品,用 KOH 皂化 1 小时,再用 HCl 标准溶液滴定,并做空白试验。

### 3. pH 值的考察方法

(1)室温下贮存,18±2℃,在存放前测 pH,两周以后测一次,一月以后再测一次。

(2)热态下贮存,50±2℃,存放前测 pH,以后每隔三天测一次,直到 pH 值平衡为止。

### 4. 三个化学值的考察方法

(1)室温下贮存的样品,贮存前测一次,一个月后再测一次。

(2)热态下贮存的样品,贮存前测一次,pH 变化最大的三天后测一次,然后在 pH 基本恒定后再测一次。

## 二、结果与讨论

### 1. 中和剂对 pH 值的影响

本文考察了 POY 油剂常用的三种中和剂<sup>[2]</sup>,三乙醇胺,二乙醇胺和单乙醇胺对 pH 值的影响,表 1 是 1<sup>#</sup>样室温下以三种中和剂中和后试样 pH 值的变化情况。

从表 1 可知,三种中和剂中和的试样在室温下贮存,其 pH 值并不随时间的延长而下降,反略有上升,但趋于中性。

表 1 1#中和后 pH 变化

时 间(天)	0	14	30
单乙醇胺	6.00	6.42	6.30
二乙醇胺	6.04	6.30	6.30
三乙醇胺	6.32	6.65	6.80

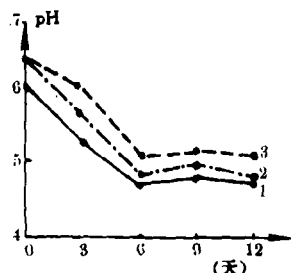


图 1 1#热态贮存 pH 变化  
1—单乙醇胺中和; 2—二乙醇胺中和; 3—三乙醇胺中和。

图 1 是 1# 样用这三种中和剂中和后, 于 50±2℃ 下贮存的实验结果。由图可知。在热态下贮存无论用哪种中和剂, 其 pH 值均会随时间的

延长而下降, 曲线的形状基本相似, pH 值在第六天基本达平

衡值, 此后, 随时间的延长 pH 值基本不变。

表 2 为 1# 中和后贮存中羟值的变化, 表 3, 表 4, 分别为 1# 热态贮存试样酸值和皂化值的变化。

表 2 1#羟值的变化

时 间(天)		0	3	30
室温下 贮存	单乙醇胺中和	41.29	—	42.25
	二乙醇胺中和	40.28	—	41.83
	三乙醇胺中和	40.20	—	39.64
热态下 贮存	单乙醇胺中和	41.29	43.01	43.11
	二乙醇胺中和	40.28	43.11	43.12
	三乙醇胺中和	40.20	39.25	42.78

表 3 1#热态酸值的变化

时 间(天)	0	3	30
单乙醇胺中和	0.2427	0.5532	1.0405
二乙醇胺中和	0.6128	0.5850	0.9746
三乙醇胺中和	0.9081	0.8567	1.3014

表 4 1#热态皂化值的变化

时 间(天)	0	3	30
单乙醇胺中和	29.2611	28.3150	30.78
二乙醇胺中和	28.2925	29.1656	31.19
三乙醇胺中和	26.1313	28.8645	30.82

由表 2 可知, 室温下羟值基本上不随时间延长而变化, 表明聚醚在 18±2℃ 条件下贮存是比较稳定的。不发生分子链的断裂, 表现在 pH 值也不随时间而下降。对于 50℃ 下贮存的

试样, 从表 2 结合表 4 可知, 它们的羟值及皂化值均明显变大, 这表明聚醚的分子量变小了, 即在热态下聚醚分子发生了部分断裂。这可能是由于聚醚链中聚氧丙烯链节上叔碳原子上氢具不稳定性<sup>[3]</sup>, 在热态时易于氧化断裂所致。

从表 3 可知, 热态贮存试样的酸值明显增加了, 一是由于上述氧化断裂过程中可能产生部分游离酸, 另一个是聚醚若用固体氢氧化钾催化聚合, 某些聚合物的末端, 往往含有不饱和和双键<sup>[4]</sup>, 尽管量微, 但在热态下, 在微量水和氧的作用下亦可形成游离酸而导致 pH 值的下降。

以上结果表明, pH 值的下降与中和剂的品种无关, 而与样品的贮存温度有关。

### 2. 抗氧剂对 pH 值的影响

分别在样品 1#, 2#, 3# 中添加 500ppm 的抗氧剂, 再分别用三乙醇胺中和, 使其 pH 值达 7 左右, 然后考察它们在室温和 50℃ 贮存时 pH 值随时间的变化。

表 5 室温下试样 pH 值的变化

时 间(天)		0	14	30
三乙醇胺中和	1#	6.32	6.65	6.80
	2#	6.49	6.79	6.90
	3#	7.12	7.54	6.40
三乙醇胺中和 并添加抗氧剂	1#	6.30	6.60	6.90
	2#	6.48	6.81	6.80
	3#	7.18	7.51	7.00

表 5 为室温下添加抗氧剂与未添加时 pH 值随时间变化的对比值。由此可见, 在室温下无论抗氧剂添加与否, 也无论是聚醚的品种是否相同或是它们的复配体系, 其 pH 值随时间的延长都变化不大。图 2、3、4 分别为 1#, 2#, 3# 试样添加抗氧剂与未添加时热态下的 pH 值随时间而变化的曲线图。由图可知, 添加抗氧剂后, 其 pH 值变化幅度明显变小, 曲线较未添加时平坦。从第 12 天的 pH 值与第 1 天的 pH 值差值来看, 1# 为 0.4, 未添加时为 1.4; 2# 为 1.4, 未添加时为 2.7; 3# 为 0.5, 未添加时为 1.4; 由此可知, 添加少量抗氧剂对阻止聚醚及其油剂在热态下 pH 值的下跌有明显效果。

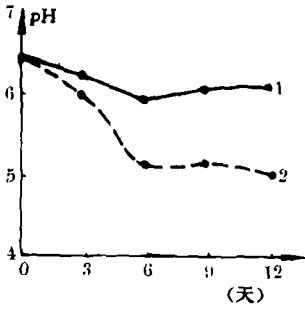


图2 1#热态下pH变化曲线  
1—抗氧剂/三乙醇胺; 2—三乙醇胺中和(下图同)。

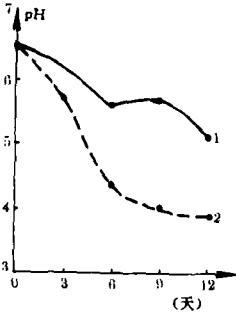


图3 2#热态下pH变化曲线

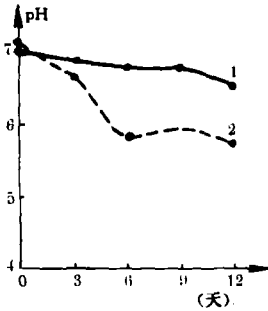


图4 3#热态下pH变化曲线

表6为样品羟值的变化,表7为50℃贮存时样品酸值的变化,由表6可知,室温下样品羟值在一个月内基本变化不大,故pH值变化也不大(见表5)。50℃下贮存,样品的羟值发生了较大变化,这可认为聚醚在长时间热的作用下,部分发生了氧化断裂。从而使其平均分子量有所降低,羟值变大。从表7可知,聚醚分子发生键的氧化开裂后,有游离酸生成,故酸值

增大。而添加少量抗氧剂后,酸值增大幅度明显减小,故pH值的下跌也明显变小,这与pH值变化实测结果是一致的(见图2,3,4)。

表7 热态贮存时酸值的变化

时 间(天)	0	3	30	增加(%)	
1#	A	0.9081	0.8563	1.3014	43.3
	A+B	0.7807	0.8235	0.9524	22.9
2#	A	0.1756	0.4358	2.2472	1179.7
	A+B	0.1587	0.3048	0.4490	182.9
3#	A	0.2063	0.3495	0.5998	190.7
	A+B	0.2455	0.3091	0.3862	57.3

实验结果表明,添加抗氧剂可比较有效地减弱聚醚分子在热态贮存时的氧化断裂,从而较为有效地减弱pH值的下跌。

### 3. 贮存温度的影响

从图1~4结合表1,5可知,贮存温度对pH值的影响是很大的。实验结果表明在室温下贮存,pH值基本不变或变化不大,而在50℃或在较高的气温下保存则变化很大,其主要原因是由于聚醚分子易于发生热催化下的氧化断键反应,生成游离酸所至。

## 三、结 论

聚醚及其油剂在热态下贮存时pH值会明显下降,添加适量的抗氧化剂能比较有效地减少pH值的降低。贮存聚醚及油剂产品时要注意温度对其内在质量的影响。最好放在阴凉处。

## 参 考 资 料

- [1]解如阜,高世伟编,《纺织助剂实用分析》,P.225,纺织工业出版社,1987年第一版。
- [2]《合成纤维》,1984.No.2,P1.
- [3]A. Meffert,《J. A. O. C. S》,1984,[2]255~258.
- [4]南京塑料厂编,《环氧化物合成聚醚》,P21,石油化学工业出版社,1976.4第一版。

表6 样品羟值的变化

时 间(天)		0	3	30	
18℃	1#	A	40.20	—	39.64
		A+B	40.76	—	43.48
	2#	A	39.71	—	37.44
		A+B	37.37	—	36.69
	3#	A	54.88	—	55.52
		A+B	54.27	—	54.94
50℃	1#	A	40.20	39.25	42.78
		A+B	40.76	41.34	46.21
	2#	A	39.71	37.32	40.10
		A+B	37.37	37.28	39.89
	3#	A	54.88	56.09	61.44
		A+B	54.27	57.95	64.32

注: A—三乙醇胺, B—抗氧剂(下表同)。