

文章编号:1674-2869(2011)08-0037-03

三元乙丙橡胶接枝顺酐接枝率测定的影响因素

周 毅,周亚洲*

(孝感学院化学与材料科学学院,湖北 孝感 432000)

摘 要:针对三元乙丙橡胶接枝顺酐接枝率测定的误差较大的现象,研究了影响接枝率测定的各种因素,如:沉淀剂及其用量、溶剂及其用量、KOH 用量、回流时间、光照时间等.研究表明 EPDM-g-MAH 接枝率测定的最适宜条件为:反应混合物与沉淀剂丙酮的体积比为 1:4;光照时间为 4~8 h,以接枝物不被烤黄(焦)为宜.测定接枝率时以甲苯为溶剂与接枝物的用量比为 1 g:200 mL;回流时间为 2~3 h;接枝物与氢氧化钾-乙醇溶液用量比为 1 g:100 mL.

关键词:三元乙丙橡胶-顺酐接枝物;接枝率;测定;影响因素

中图分类号:O631.11;TQ330.1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.08.009

0 引 言

由于三元乙丙橡胶(EPDM)双键含量低,具有优异的耐候性、耐臭氧、耐老化等性能,广泛的应用于汽车业、建筑业、电线电缆、改性剂等领域^[1],同时还可以作为改性剂^[2-4]与其它橡胶或塑料共混,改善其它橡胶和塑料的性能.但 EPDM 也存在一些缺陷,如:熔点低、耐热性,耐油性差、拉伸强度也不高,为了弥补这些不足,通常在 EPDM 分子链上接枝极性基团. EPDM 接枝顺丁烯二酸酐(MAH)后可以显著地提高其粘结能力和亲水性,及其与极性高分子的相容性^[5-6].这些性能在很大程度上与接枝产物的接枝率、接枝位置及结构等各种因素密切相关,因此对接枝物的表征也就显得极为重要.又由于 EPDM 的双键含量低,MAH 接枝量非常少,所以对于接枝产物的纯化处理以及表征一直是接枝改性研究中的重点与难点^[7].本研究探讨并研究了影响接枝率测定的各种因素,通过滴定法测定三元乙丙橡胶接枝顺酐接枝率,找到了 EPDM-g-MAH 接枝率测定的最佳条件.

1 实验部分

1.1 原料

顺丁烯二酸酐(MAH),中国医药集团上海化学试剂公司生产;过氧化丙甲酰(BPO),湖北大学化工厂生产,丙酮,武汉市江北化学试剂厂生产;

三元乙丙橡胶(EPDM),兰化橡胶厂生产;甲苯,武汉市江北化学试剂有限责任公司生产;二甲苯,武汉市江北化学试剂有限责任公司生产.

1.2 接枝物的沉淀和干燥

接枝反应的条件不变,当反应进行到指定时刻时,将反应物倒入丙酮中,将接枝物沉淀并分离出来,撕碎后,再置于定量丙酮中搅拌过夜,然后取出用红外灯照射干燥.沉淀剂丙酮的用量和光照时间的长短都可能对接枝率的测定有影响,故分别试验丙酮用量和干燥时间对接枝率测定的影响.

1.3 接枝率的测定

准确称取一定质量的接枝聚合物 EPDM-g-MAH 置于锥形瓶中,加入定量的甲苯和已知浓度的氢氧化钾-乙醇溶液,加热回流一段时间,加入酚酞指示剂,趁热用已知浓度的盐酸-乙醇溶液进行滴定,至溶液由红色变为无色即为滴定终点,记下消耗的盐酸-乙醇溶液体积.按下式计算接枝率:

$$\text{接枝率} = (V_{\text{KOH}} \times C_{\text{KOH}} - V_{\text{HCl}} \times C_{\text{HCl}}) \times M \times 100\% / 2 \times 1\,000 \times m$$

M-顺酐的分子量 98.06 g/mol;m-接枝物的质量-g.

2 结果与分析

影响三元乙丙橡胶接枝马来酐接枝率测定的因素很多,本实验主要讨论沉淀剂的用量、光照时

收稿日期:2011-06-08

作者简介:周毅(1983-),男,湖北孝感人,本科,助理实验师.研究方向:高分子材料.

指导老师:周亚洲,男,教授.*通信联系人

间、滴定时溶剂的种类及用量、回流时间、氢氧化钾-乙醇溶液的用量等影响因素。

2.1 沉淀剂用量对接枝率的影响

如 1.2 所述,接枝物先在丙酮中沉淀、撕碎后,再置于丙酮中搅拌过夜,然后取出干燥.因此,沉淀剂丙酮的用量可能对接枝物的接枝率有影响,取不同量的丙酮进行沉淀,滴定回流过程不变,测定其接枝率如下:

表 1 沉淀剂用量对接枝率的影响

Table 1 The influence of grafting yield on the dosage of the precipitator

编号	1	2	3	4	5
V _{丙酮} /mL	40	60	80	100	120
接枝率/%	1.42	1.43	1.43	1.45	1.50

注:接枝物质量 0.2 g,溶剂甲苯 40 mL;回流时间 2 h.

从表 1 可知,沉淀剂用量为 120 mL 时,接枝率最高;沉淀剂量分别为 40 mL 时,接枝率最低.但接枝率的差距很小(28 样品与前四组的接枝率的差别较大,这是由于进行前四组实验时,28 号样品进行了较长时间灯光照射的原因,而光照时间的长短可能对接枝率有影响),考虑到读数的误差,可以认为沉淀剂的用量对接枝率的影响很小,甚至可以忽略.

2.2 光照时间对接枝率的影响

由上面的分析可知,光照时间对接枝率测定有影响.将某个样品置于红外灯下光照,隔一段时间测定其接枝率.结果如下:

表 2 红外灯照射时间对接枝率的影响

Table 2 The influence of grafting yield on the illumination time

编号	6	7	8	9	10
光照时间/h	0	4	8	12	24
接枝率/%	1.50	1.59	1.62	1.68	1.80

注:接枝物质量 0.2 g,溶剂甲苯 40 mL;回流时间 2 h.

从表 2 可知,29 号是从干燥器中取出的样品(即照射时间为零)的接枝率最低,而随着照射时间的增长,接枝物的接枝率也逐渐增大.这可能是因为随着照射时间的延长,样品中的溶剂被干燥得更彻底,相同质量的接枝物,结果接枝率增大.但照射时间超过 8 h 会导致样品被烤焦,从而导致接枝率的虚高,所以照射时间应控制在 4~8 h 之间为好.

2.3 溶剂对接枝率的影响

在接枝率的测定过程中接枝物的溶解程度对接枝率的影响很大,而不同的溶剂对接枝物的溶解能力是不同的,本实验研究了不同溶剂对接枝率的影响,而溶剂又分为单一溶剂和混合溶剂.

2.3.1 单一溶剂 由表 3 可以得知,在样品质量、溶剂用量、回流时间以及氢氧化钾-乙醇溶液体积相同的情况下,使用甲苯作溶剂时接枝率最高,这表明甲苯对接枝物的溶解性相对于其它溶剂而言有较好的效果.这可能因为 EPDM 接枝 MAH 后有弱极性,而甲苯也有微弱极性,所以其溶解能力较强,测定的接枝率也相对较高.

表 3 不同种类的溶剂对接枝率的影响

Table 3 The influence of grafting yield on the variety of solvents

编号	11	12	13	14	15
溶剂种类	甲苯	环己烷	苯	二甲苯	正己烷
接枝率/%	1.11	0.99	1.02	0.74	0.75

注:接枝物 0.2 g;回流时间 2 h;C_{KOH} = 0.065 97, C_{HCl} = 0.059 96(下同).

2.3.2 混合溶剂 在表 3 实验的基础上,取接枝率排在前三位的溶剂,按 1:1 的体积比两两混合作为溶剂回流测定接枝率,结果如表 4.

表 4 等体积混合溶剂对接枝率的影响

Table 4 The influence of grafting yield on the mixed solvent of equality volume

编号	16	17	18
混合溶剂(1:1)	苯—甲苯	甲苯—环己烷	苯—环己烷
接枝率/%	0.90	1.03	0.89

注:接枝物 0.2 g,溶剂甲苯 40 mL;回流时间 2 h.

由表 4 可知,甲苯和环己烷组成的混合溶剂的接枝率最高,甲苯与苯组成的混合溶剂次之,而环己烷与苯组成的混合溶剂接枝率最小.将表 3 表 4 结合起来,发现单一溶剂中接枝率高的组成混合溶剂之后,接枝率也较高,这可能是由于混合溶剂的极性降低的原因.

在表 4 实验的基础上,取接枝率最高的甲苯-环己烷混合溶剂按不同的比例进行配比之后作为回流溶剂测定接枝率,结果如下:

表 5 不同比例甲苯/环己烷混合溶剂对接枝率的影响

Table 5 The influence of grafting yield on the different proportion of mixed solvent

编号	19	20	21	22	23	24	25
V _{甲苯} /V _{环己烷}	1:0	4:1	2:1	1:1	1:2	1:4	0:1
接枝率/%	1.11	1.08	1.05	1.03	1.0	0.98	0.96

注:接枝物质量 0.2 g;回流时间 2 h;溶剂总量 40 mL.

从表 5 可知,当混合溶剂全为甲苯时(即 1:0),接枝率最高,而当混合溶剂全为环己烷时(即 0:1),接枝率最低.这表明,随着甲苯比重的减小和环己烷比重的增大产物的接枝率逐渐减低,即在混合溶剂中,接枝率越高的单一溶剂所占的比例越大,其产物的接枝率越高.

上面的各种实验数据表明,甲苯作为溶剂接枝率最高,故在以后的实验中,均采用甲苯作为滴定时溶剂。

2.4 回流时间对接枝率的影响

在接枝率测定时,回流是氢氧化钾与顺酐的中和反应,为保证所有接枝到 EPDM 高分子链上的顺酐被中和完全,回流时间将是一个很重要的影响因素,故将回流时间作为一个影响因素进行了研究,结果如下:

表 6 回流时间对接枝率的影响

Table 6 The influence of grafting yield on the circumfluence time

编号	26	27	28	29
t/h	0.5	1.0	2.0	4.0
接枝率/%	0.92	0.96	1.11	1.18

注:接枝物 0.2 g;溶剂甲苯 40 mL.

从表 6 可知,随着回流时间的延长,接枝率依次增加.这是因为回流时间越长,接枝到 EPDM 上的顺酐被中和得越彻底,消耗 KOH 的量越多,从而使滴定氢氧化钾时盐酸的消耗量越少,故而使接枝率增大.但随着回流时间的再延长,接枝率增大速度下降,综合考虑,以 2~3 h 为宜.

2.5 氢氧化钾-乙醇溶液用量对接枝率的影响

氢氧化钾的用量对中和反应有影响,故而对接枝率也有影响,取不同量的氢氧化钾-乙醇溶液进行回流并测其接枝率.结果如下:

表 7 氢氧化钾-乙醇溶液的用量对接枝率的影响

Table 7 The influence of grafting yield on the dosage of the Potassium hydroxide-ethanol solution

编号	30	31	32	33
V _{KOH-乙醇} /mL	10	15	20	25
V _{HCL} /mL	10.32	15.75	21.08	26.48
接枝率/%	1.0	1.11	1.36	1.51

注:接枝物质量 0.2 g,溶剂甲苯 40 mL;回流时间 2 h.

由表 7 可知,氢氧化钾-乙醇溶液体积为 25 mL 时,接枝物接枝率最高,而体积为 10 mL 时接枝率最低.结合其它两组数据可知,随着氢氧化钾-乙醇溶液体积的增大,接枝物的接枝率逐渐增加.这是因为随着氢氧化钾-乙醇溶液体积的增加,接枝的顺酐被中和得越完全,所以接枝率升高.

3 结 语

综上所述,EPDM 接枝 MAH 接枝率测定的最佳条件为:反应混合物与沉淀剂丙酮的体积比为 1:4,光照时间为 4~8 h,以接枝物不被烤黄(焦)为宜.测定接枝率时以甲苯为溶剂,与接枝物的用量比为 1 g:200 mL;回流时间为 2~3 h;接枝物与氢氧化钾-乙醇溶液用量比为 1 g:100 mL.

参考文献:

[1] 孙玉琴.三元乙丙橡胶技术发展[J].石化发展,1999,6(1):50-53.

[2] 张爱民.我国合成橡胶工业的现状与发展[J].合成橡胶工业,2000,47(2):107-116.

[3] 黄伯芬,李丹,李泉,等.三元乙丙橡胶接枝马来酸酐共聚物对 PA6/PP 共混物结构和性能的影响[J].化工新型材料,2009(9):76-78.

[4] 付锦锋,麦剑章,王炼石,等.悬浮法 EPDM-g-MS/PS 的冲击和耐候性能的研究[J].塑料工业,2010(12):21-25.

[5] Monthos M, Dagli S S. compatilization of polymer blends by reactive processing[J]. Polym Engng and Sci, 1991,31(13):929-935.

[6] Shyu. process for grafting maleic anhydride or styrene-maleic anhydride onto polyolefins: US, 4753997[P]. 1988-06-28.

[7] 尹俊,张军.马来酸酐与聚烯烃接枝产物的表征[J].功能高分子学报,2002(1):23-25.

(下转第 44 页)