

酸碱滴定法测定马来酸酐接枝氯化聚丙烯的接枝率

王学敏 刘大壮

(郑州大学化工学院, 郑州 450002)

摘要 讨论了测定马来酸酐接枝氯化聚丙烯[(PP-C)-g-MAH]接枝率的重要意义,分析了几种接枝率测定方法的优缺点。针对(PP-C)-g-MAH的特殊结构,研究了一种利用酸碱滴定法准确测定接枝物酸值的测定方法。通过考察(PP-C)-g-MAH主链上叔碳氯脱除量的影响因素,确定了接枝率测定方法的工艺参数,并对误差情况进行分析。

关键词 马来酸酐 接枝 氯化聚丙烯 酸碱滴定 接枝率

氯化聚丙烯(PP-C)的分子极性较小,在使用过程中存在内聚能密度低和粘接强度低等问题。为了进一步提高 PP-C 分子的极性,通常采用马来酸酐(MAH)作为接枝单体对 PP-C 进行接枝改性^[1-2]。研究文献表明,MAH 与 PP-C 的接枝产物——马来酸酐接枝氯化聚丙烯[(PP-C)-g-MAH]在粘接强度、耐水性及与极性基材的粘接性能等方面都得到了改善,而这些性能改善的程度与(PP-C)-g-MAH 的接枝率大小密切相关。此外,MAH 本身难以均聚,在与 PP-C 接枝反应过程中通常是以单个分子或短链的形式悬挂在 PP-C 分子的侧链上,使接枝产物有利于同其它预聚物继续反应,合成出具有复合性能的聚合物^[3]。而在对(PP-C)-g-MAH 进一步改性时,也需要预先测定样品的接枝率。因此准确测定(PP-C)-g-MAH 的接枝率对于接枝工艺研究和接枝产物的应用都具有重要的实际意义。

近年来,国内多家研究机构开展了(PP-C)-g-MAH 的合成和性能研究。由于 MAH 的结构对称,共轭双键的活性不高,与 PP-C 接枝反应时的接枝率一般较低,因此准确测定(PP-C)-g-MAH 的接枝率并不容易。有关(PP-C)-g-MAH 接枝率测定方法的研究尚未有文献报道,研究人员在测定接枝率时,多沿用 MAH 接枝聚丙烯(PP-g-MAH)或 MAH 接枝聚氯乙烯(PVC-g-MAH)接枝率的测定方法^[4-6]。其测定方法一般分为酸碱滴定法和红外光谱法。酸碱滴定法通过测定样品的酸值来计算接枝率;而红外光谱法需要采用酸碱滴定法提供的准确数据进行曲线拟合^[7]。笔者在实验过程中发现,由于 PP-C 分子结构与 PP、PVC 有所差异,简单沿用 PP-g-MAH 或 PVC-g-MAH 的测定方法会存在如下问题:①(PP-C)-g-MAH 在碱性环境中受热时,会发生 PP-C 主链上叔碳氯的消除反应,脱除的 HCl 也将与碱发生中和反应,从而导致实测的酸值偏高,这种偏离的

程度随碱浓度、水解时间、水解温度的不同而不同;②滴定过程中存在着滴定体系乳化或样品沉淀析出等现象,严重影响酸碱反应进行的程度和终点判断^[8]。笔者通过研究 PP-C 主链脱氯和滴定体系乳化的影响因素,确定了最佳的测定(PP-C)-g-MAH 接枝率的方法。

1 实验部分

1.1 主要原料

二甲苯:分析纯,洛阳化学试剂厂;

HCl:分析纯,洛阳化学试剂厂;

异丙醇:分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;

HCl-异丙醇标准溶液:0.1 mol/L,按 GB/T 264-1983 配制和标定;

KOH、无水乙醇:分析纯,北京化工厂;

KOH-乙醇标准溶液:0.1 mol/L,按 GB/T 601-2002 配制和标定;

PP-C:工业品,氯含量 30%,广州金珠江化学公司;

(PP-C)-g-MAH:自制。

1.2 分析测试

1.2.1 几种测试方法的分析和比较

针对(PP-C)-g-MAH 接枝率测定过程中存在的问题和难点,通过实验考察了以下几种测试方法的可行性,并分析了各方法存在的问题和优缺点。

(1) 催化水解后用碱正滴法^[9]:将一定量的(PP-C)-g-MAH 或 PP-C 样品经二甲苯溶解-丙酮沉淀,反复数次后烘干。然后将其溶解于二甲苯中,待其完全溶解后,加入适量水和水解催化剂(吡啶或二甲基甲酰胺),使接枝的 MAH 水解成对应的酸,然后直接用 KOH-乙醇标准溶液滴定至终点。

实验发现,水解催化剂的碱性很弱,水解过程中不会引起 PP-C 主链上叔碳氯的脱除,对滴定终点也无影响。但存在的问题是水解过程进行缓慢,滴定时体系容易发生乳化。

(2) 加碱回流后用酸反滴法:这是文献中经常采用的测定接枝产物接枝率的经典方法。与方法(1)不同的是,待(PP-C)-g-MAH 或 PP-C 样品完全溶解于二甲苯后,加入过量的 KOH-乙醇标准溶液回流到预定时间,冷却后或趁热以酚酞作指示剂,用 HCl-异丙醇标准溶液反滴至终点。该方法的优点是酸酐能和碱充分反应,但也存在诸多不足,如:滴定时颜色变化不明显;滴定过程中容易发生体系乳化或样品沉淀、析出现象,其中包裹的 KOH 使滴定终点提前,或附着于瓶壁,与酚酞指示剂作用后呈现红色,干扰终点的判定。这些都严重影响了分析结果的准确性。

(3) 萃取滴定法:为了使方法(2)中包裹的 KOH 完全中和,在加碱回流结束后,先向体系中加入水,萃取出其中未反应的碱,然后再用 HCl-异丙醇标准溶液滴定水相中过量的碱。实验发现,该方法能有效萃取出样品中包裹的 KOH,用酸滴定时颜色突变明显。在进行 PP-C 样品的空白分析时,滴定体系基本不发生乳化,可以比较准确地测定空白 PP-C 的酸值。但在测定(PP-C)-g-MAH 的酸值时,由于 MAH 基团的亲水性,体系的乳化现象较为严重。

(4) 加酸中和过量碱,再用碱反滴法:即按照方法(2)回流使酸酐与碱充分反应后,向体系中加入过量 HCl-异丙醇标准溶液,然后以酚酞为指示剂,用碱滴定至终点。实验发现,由于异丙醇、中和反应生成的 KCl 及体系呈酸性的共同作用,使得滴定时滴定体系均一透明、颜色突变明显,终点容易判定。该方法克服了体系乳化或样品沉淀析出等缺点,能够比较准确地测定 PP-C 和(PP-C)-g-MAH 样品的酸值,并保证了(PP-C)-g-MAH 的接枝率的精确计算。

1.2.2 分析方法描述和接枝率计算

实验采用方法(4)来测定(PP-C)-g-MAH 的接枝率。具体操作过程为:将(PP-C)-g-MAH 样品经二甲苯溶解-丙酮沉淀,反复数次后烘干。准确称取 0.4 g 烘干好的(PP-C)-g-MAH 样品置于 250 mL 具塞锥形瓶中,加入约 80 mL 二甲苯,待样品充分溶解后,用移液管移取适量 KOH-乙醇标准溶液,于

一定温度下回流至预定时间,冷却后一边充分摇动锥形瓶,一边用移液管移取适量 HCl-异丙醇标准溶液。然后加入 1~2 滴酚酞指示剂,用 KOH-乙醇标准溶液滴定,当体系由无色变为浅红色时为滴定终点。记录样品回流时所加 KOH-乙醇标准溶液体积 V_0 、滴定消耗的 KOH-乙醇标准溶液体积 V_1 和所加 HCl-异丙醇标准溶液的体积 V_2 ,并按式(1)计算(PP-C)-g-MAH 样品的酸值。

$$A_{\text{接枝}} = ((V_0 + V_1)C_1 - V_2C_2) / m \quad (1)$$

式中: $A_{\text{接枝}}$ ——接枝样品的酸值, mmolKOH/g;

V_0 ——接枝样品回流时所加 KOH-乙醇标准溶液的体积, mL;

V_1 ——滴定消耗 KOH-乙醇标准溶液的体积, mL;

V_2 ——中和时所加的 HCl-异丙醇标准溶液的体积, mL;

C_1 ——KOH-乙醇标准溶液的浓度, mol/L;

C_2 ——HCl-异丙醇标准溶液的浓度, mol/L;

m ——(PP-C)-g-MAH 样品的质量, g。

同时测定 PP-C 的酸值。(PP-C)-g-MAH 的接枝率按式(2)计算:

$$G = (A_{\text{接枝}} - A_{\text{PP-C}}) \times 9.806 / 2 \quad (2)$$

式中: G ——(PP-C)-g-MAH 样品的接枝率, %;

$A_{\text{接枝}}$ ——(PP-C)-g-MAH 样品的酸值, mmolKOH/g;

$A_{\text{PP-C}}$ ——PP-C 的酸值, mmolKOH/g。

2 结果与讨论

2.1 水解温度的影响

PP-C 及(PP-C)-g-MAH 的酸值随水解温度的变化如图 1 所示。接枝率测定值随水解温度的变化如图 2 所示。从图 1、图 2 可以看出,PP-C 在测定条件下的酸值随水解温度升高而增大;而(PP-C)-g-MAH 的酸值随温度升高的程度比 PP-C 明显,测得的接枝率也随温度升高而显著增大。这说明 PP-C 在与碱共热时主链上的叔碳氯会发生消除反应,且消除反应程度受水解温度影响较大。因此,为减小叔碳氯脱除对测定结果的影响,应精确控制水解温度。实际操作过程中,选择在乙醇的沸点 78℃ 下进行水解中和。

2.2 碱用量的影响

采用 PP-C 作空白分析实验,通过酸值测定考察了回流时碱用量对 PP-C 主链上叔碳氯脱除量的影响,其结果见表 1。从表 1 可以看出,PP-C 的酸值

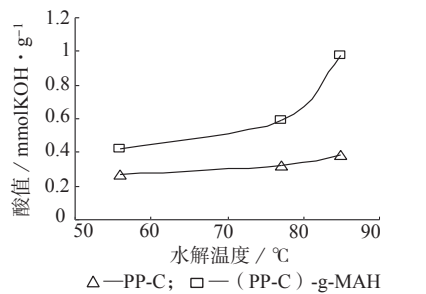


图 1 水解温度对 PP-C 及 (PP-C)-g-MAH 酸值的影响

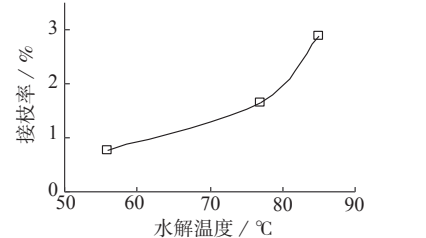


图 2 水解温度对 (PP-C)-g-MAH 接枝率测定值的影响

随碱用量的增加而明显增大,表明碱用量对 PP-C 主链上叔碳氯脱除量有较大影响。因此在测定 (PP-C)-g-MAH 及 PP-C 的酸值时,需要选取适宜的碱用量。

表 1 碱用量对 PP-C 主链上叔碳氯脱除量的影响			
水解温度 / °C	水解时间 / h	碱用量 / mL	酸值 / mmolKOH · g ⁻¹
76	1	5.0	0.320 8
76	1	3.7	0.312 0
76	2	5.0	0.512 2
76	2	3.7	0.478 3

在测定 (PP-C)-g-MAH 酸值时,如果碱用量过多,PP-C 主链上叔碳氯的脱除量和由此产生的酸值将增大,接枝 MAH 对接枝产物总酸值的贡献率将随之降低,可能会引起较大的分析误差,故其用量以过剩 35% 左右为宜。按取样量 0.4g、样品接枝率 2% 时估算,选择碱用量为 5 mL。如果接枝率偏离 2% 较多时,可以调节取样量。

在测定 PP-C 酸值时,消耗的碱仅用于 PP-C 主链脱氯;而在测定 (PP-C)-g-MAH 酸值时,消耗的碱用于 PP-C 主链脱氯和接枝 MAH 的水解中和。如果两者采用相同的碱用量,则在测定 PP-C 酸值时用于主链上脱氯的碱量要多于 (PP-C)-g-MAH,导致空白酸值增大,按式 (2) 计算得到的 (PP-C)-g-MAH 接枝率将小于真实值。因此,在测定 PP-C 酸值时应将 (PP-C)-g-MAH 接枝率测试过程中所消耗的碱量减去中和接枝 MAH 所消耗的碱量所得到的值来作为 PP-C 酸值测定的碱用量。按上述的取样量 0.4 g、样品接枝率 2%、碱用量 5 mL 计算,在上述条件下 PP-C 测定的碱用量约为 3.7 mL。

2.3 水解时间的影响

PP-C 和 (PP-C)-g-MAH 的酸值随水解时间的变化如图 3 所示。(PP-C)-g-MAH 的接枝率随水解时间的变化如图 4 所示。

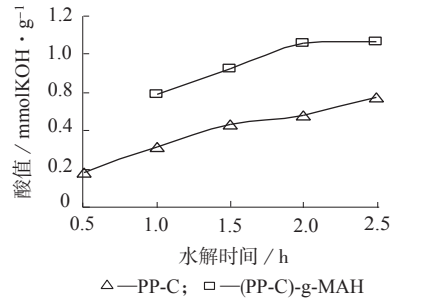


图 3 水解时间对 PP-C 和 (PP-C)-g-MAH 酸值的影响

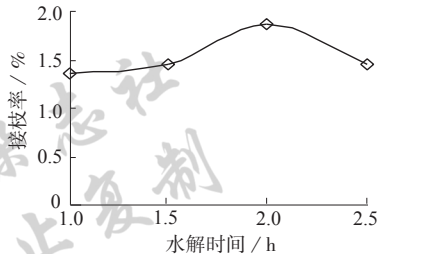


图 4 水解时间对 (PP-C)-g-MAH 接枝率测定值的影响

从图 3 和图 4 可以看出,PP-C 的酸值随水解时间延长而不断增加,而 (PP-C)-g-MAH 的酸值先随水解时间延长而增加,当水解时间超过 2 h 后变化不明显;(PP-C)-g-MAH 的接枝率也是先随水解时间延长而增加,在 2 h 达到最大值后开始降低。这说明接枝 MAH 的水解中和反应 2 h 已基本完成。

2.4 平行测定的误差分析

平行测定的误差分析见表 2。从表 2 可以看出,采用方法 (4) 测定 (PP-C)-g-MAH 的酸值,平行测定值的相对误差小于 0.3%;按式 (2) 计算得到的接枝率基本相同,能够满足研究和应用的精度要求。

表 2 平行测定的误差分析						
样品质量 / g	耗碱量 / mL	耗酸量 / mL	酸值 / mmolKOH · g ⁻¹	酸值均值 / mmolKOH · g ⁻¹	相对误差 / %	接枝率 / %
0.4256	13.25	10.06	0.6299	0.6283	0.25	0.74
0.4194	13.25	10.09	0.6291	0.6283	0.13	0.74
0.4262	13.33	10.14	0.6268	0.6283	0.24	0.73
0.4208	13.45	10.28	0.6272	0.6283	0.18	0.73
0.4174	13.12	10	0.6268	0.6283	0.24	0.73
0.4218	13.16	10	0.6301	0.6283	0.29	0.74

注:对应条件下 PP-C 的酸值为 0.4783 mmolKOH / g。

2.5 分析测试方法的误差分析

在接枝率的测定中,由于 (PP-C)-g-MAH 主链脱氯所产生的酸值无法确定,只能通过 PP-C 的空白分析得到近似值,结果会造成接枝率测定值与真

实值偏离。

假设 $G = 2\%$, 则 (PP-C) -g-MAH 的酸值为 0.4082 mmolKOH/g , 当 (PP-C) -g-MAH 的取样量为 0.42 g 时, 接枝 MAH 对应的酸值为 0.1714 mmolKOH/g 。若加入 5 mL 、KOH 浓度为 0.1165 mol/L 的 KOH - 乙醇标准溶液将其水解, KOH 与接枝 MAH 反应后剩余 0.4111 mmol , 对应碱标准溶液体积为 3.53 mL 。考虑到 KOH 与接枝 MAH 的反应是一个较慢的过程, 在测定 PP-C 时加入的碱量为 3.7 mL , 这样在 $G = 2\%$ 左右时应有一接枝率测定值与真值 $G_{\text{真}}$ 相符, 设为 G_0 。当某 (PP-C) -g-MAH 样品接枝率测定值 $G > G_0$ 时, 由于样品中用于脱氯的碱量小于空白实验加入的碱量, 减去的空白值偏大, $G < G_{\text{真}}$; 反之, $G < G_0$ 时, $G > G_{\text{真}}$ 。也就是说 G 向 G_0 趋同。

选择 $G = 2\%$ 为计算依据, 根据已有的研究结果看, (PP-C) -g-MAH 的接枝率多为 2% 左右, 试验测得的 G 比较接近真实值 $G_{\text{真}}$, 这对工艺研究具有较强的指导意义。另外, 当 G 偏离 2% 较多时, 虽然可能造成 G 与 $G_{\text{真}}$ 偏差增大, 但不会影响到彼此间的相对大小, 从而不会影响工艺条件的优化和配方筛选。

3 结论

(1) 确定了测定 (PP-C) -g-MAH 接枝率的测定方法, 即先将 (PP-C) -g-MAH 样品完全溶解于二甲苯中, 加碱回流至预定时间, 冷却后一边摇动锥形瓶一边加入过量酸中和, 然后再用碱滴定过量的酸。

该方法具有滴定体系不乳化、待测样品不沉淀析出、终点容易判断等优点。

(2) 考察了在测定 (PP-C) -g-MAH 接枝率时, 水解温度、水解时间及碱用量对 PP-C 主链脱氯的影响; 确定了合适的接枝率测定方法的参数。

(3) 平行测定证明利用方法 (1) 所测得的 (PP-C) -g-MAH 酸值相对误差小于 0.3% 。

参考文献

- [1] 赵兴顺, 张军华, 郑朝晖, 等. 溶液法马来酸酐接枝氯化聚丙烯的研究[J]. 功能高分子学报, 2003, 16(1): 77-80.
- [2] 马向东, 刘大壮, 孙培勤. 氯化聚丙烯接枝马来酸酐的合成研究[J]. 涂料工业, 2007, 37(7): 29-31.
- [3] Miyamoto Takahito, Fujiwara Kunitaka, Kano Masanori, et al. Modified chlorinated polypropylene, process for producing the same and use thereof: US, 5430093[P]. 1995-07-04.
- [4] 谈晓宏, 曾繁淦, 陈玉光. 马来酸酐改性氯化聚乙烯的合成及粘接性能研究[J]. 中国胶粘剂, 1999, 8(6): 5-8.
- [5] 张立峰, 郭宝华, 张增民. 马来酸酐接枝聚丙烯的固相合成以及酸酐含量的测定[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2001, 41(10): 5-8.
- [6] 高永芝, 张建斌, 刘建伟. 酸碱滴定法测定马来酸酐接枝聚丙烯中的酸酐含量[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(5): 46-48.
- [7] 马向东, 刘大壮, 孙培勤. 氯化聚丙烯接枝马来酸酐接枝率的测定[J]. 粘接, 2002, 23(5): 12-14.
- [8] 尹骏, 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, 15(1): 99-106.
- [9] 陈森灿, 刘涛, 赵玲, 等. 非水滴定和傅立叶红外在聚丙烯马来酸酐接枝物表征中的应用[J]. 功能高分子学报, 2005, 18(2): 334-339.

STUDY ON THE GRAFTING YIELD OF MALEIC ANHYDRIDE GRAFTED CHLORINATED POLYPROPYLENE BY NEUTRALIZATION TITRATION

Wang Xuemin, Liu Dazhuang

(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

ABSTRACT The important significance of measuring the grafting rate of maleic anhydride grafted chlorinated polypropylene [(PP-C) -g-MAH] was discussed, and the merits and demerits of several methods for measuring the grafting rate were analyzed. A method for exactly measuring the acid value of (PP-C) -g-MAH by neutralization titration was researched according to its special structure. The parameters of method for measuring the grafting rate was established by investigating influence factors of dechlorinating of (PP-C) -g-MAH main chain tertiary carbon chlorine and the error conditions were analysed.

KEYWORDS maleic anhydride, graft, chlorinated polypropylene, neutralization titration, grafting yield

高效钒系 PE 催化剂将解决 HDPE 性能不佳等问题

2008 年 12 月 10 日, 中国石油石化研究院与俄罗斯科学院西伯利亚分院鲍列斯科夫催化研究所在北京签订了合同, 共同开发高效钒系聚乙烯 (PE) 催化剂。

聚烯烃是中国石油炼化工业的重要组成部分, 其核心技术是催化剂。为增强中国石油在聚烯烃技术领域的核心竞争力, 石化院积极探索与国际知名院所的合作途径, 此

次合作开发的钒系烯烃聚合催化剂将解决高密度聚乙烯 (HDPE) 浆液法生产工艺聚合产品分子量分布相对较窄、较高分子量聚合产品加工性能不佳等问题。

俄罗斯国家科学院鲍列斯科夫催化研究所在该领域进行了多年研究, 成功开发出钒系 PE 催化剂, 适用于浆液法生产装置在单反应釜内生产宽分子量分布的 HDPE 产品。

(慧聰网)