

酸碱滴定法测定马来酸酐接枝聚丙烯中的酸酐含量

高永芝 张建斌 刘建伟

(山东东辰工程塑料有限公司, 济南 250220)

摘要 研究了利用酸碱中和滴定法测定马来酸酐接枝聚丙烯中酸酐含量的测试方法, 分析了取样量、KOH-乙醇标准溶液浓度、滴定温度等因素对测试结果的影响, 进而得到优化的试验方法。该方法具有操作简单、投资少等优点, 适合于接枝物产量小的中小型企业使用。

关键词 马来酸酐 聚丙烯 接枝 滴定分析

马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)赋予了聚丙烯(PP)极性和可粘接性, 因而 PP-g-MAH 常被作为增容剂和粘接剂使用。在保证颜色、气味、熔体流动速率(MFR)的前提下, PP-g-MAH 中的酸酐含量越高, 就越能提高 PP 与碳酸钙、玻璃纤维、云母等无机填料的粘接力, 从而能提高 PP 的拉伸强度、热变形温度等, 因此测定 PP-g-MAH 中的酸酐的含量(接枝率)具有很重要的实际意义。

酸酐含量的测定方法一般有两种: 酸碱中和滴定法与红外分光光度法。用滴定法测定 PP-g-MAH 中酸酐含量的原理是将酸酐溶于酸碱中, 利用中和反应并根据滴定结果计算出样品中的酸酐含量。红外分光光度法是在绘出样品的红外谱图之后, 将酸酐的特征峰与 PP 的内标峰的峰面积比作为表征酸酐含量的相对值, 但要想绘制红外定量分析的工作曲线并测定酸酐含量的绝对值, 必须将相对接枝率与滴定法得到的绝对接枝率作图, 因为 MAH 的熔点较低(52~54℃), 且易升华, 不宜作为基准物制作标样。不管用哪种方法测定接枝率, 都需要采用酸碱中和滴定法, 所以研究酸碱中和滴定法显得尤为重要。

1 实验部分

1.1 主要原料及试剂

PP: 2401, 北京燕山石油化学工业公司;

MAH: 分析纯, 上海化学试剂三厂;

二甲苯: 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂;

丙酮: 分析纯, 山东中科泰斗化学有限公司;

盐酸: 分析纯, 淄博化学试剂厂;

氢氧化钾(KOH): 分析纯, 北京东方精细化工厂;

异丙醇: 分析纯, 天津津东天正精细化学试剂厂;

无水乙醇: 分析纯, 天津市德恩化学试剂有限公

司。

1.2 主要仪器及设备

挤出机: TE-75 型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

切粒机: LQ-500 型, 江苏泰州鑫力橡塑机械有限公司;

加热套: 250 mL, 龙口市先科仪器公司;

加热套: 500 mL, 山东鄄城华鲁仪器公司;

万用可调电炉: 1500 W, 黄骅市综合电器厂;

电子天平: FA2004 型, 上海精科天平仪器厂;

真空烘箱: ZK072 型, 上海市实验仪器总厂;

蒸馏瓶: 250 mL, 盐城市龙冈镇玻璃仪器厂;

冷凝管: 250 mL, 北京玻璃仪器厂;

滴定管: 50 mL, 江苏建湖长城仪器制造有限公司。

1.3 试样制备

制备 PP-g-MAH 接枝物在双螺杆挤出机上进行, 其制备工艺流程如图 1 所示。

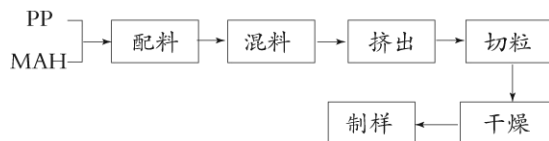


图1 接枝物制备工艺流程

1.4 标准溶液的配制和标定

(1) KOH-乙醇标准溶液(0.1 mol/L)的配制
称取 30 g KOH 溶于 30 mL 蒸馏水中, 用乙醇稀释至 1000 mL, 放置 24 h, 待用。

(2) KOH-乙醇标准溶液的标定

准确称取烘干的邻苯二甲酸氢钾 0.6000 g, 溶于 50 mL 蒸馏水中, 加入 2 滴酚酞指示剂(10 g/L), 用配好的 KOH-乙醇溶液滴定至溶液成粉红色。

同时作空白试验。KOH - 乙醇标准溶液物质的量浓度按(1)式计算:

$$C_{\text{KOH-乙醇}} = m / (V_1 - V_2) \times 0.2042 \quad (1)$$

式中: $C_{\text{KOH-乙醇}}$ —— OH - 乙醇标准溶液物质的量浓度, mol/L;

m —— 邻苯二甲酸氢钾质量, g;

V_1 —— KOH - 乙醇溶液的用量, mL;

V_2 —— 空白试验中 KOH - 乙醇溶液的用量, mL;

0.204 2 —— 与 1.00 mL KOH - 乙醇溶液 ($C_{(\text{KOH-乙醇})} = 1.000 \text{ mol/L}$) 相当的以 g 表示的邻苯二甲酸氢钾的质量。

(3) HCl - 异丙醇标准溶液(0.1 mol/L) 的配制
称取 9 mL 盐酸, 用异丙醇稀释至 1 000 mL, 摇匀。

(4) HCl - 异丙醇标准溶液的标定

准确称取烘干至质量恒定的无水碳酸钠 0.2000 g, 溶于 50 mL 蒸馏水中。加入 10 滴溴甲酚绿 - 甲基红混合指示液, 用配好的 HCl - 异丙醇标准溶液滴定由绿色变成暗红色, 煮沸 2 min, 冷却后继续滴溶液至暗红色。同时作空白试验。HCl - 异丙醇标准溶液物质的量浓度按(2)式计算:

$$C_{\text{HCl-异丙醇}} = m / (V_1 - V_2) \times 0.05299 \quad (2)$$

式中: $C_{\text{HCl-异丙醇}}$ —— Cl - 异丙醇标准溶液物质的量浓度, mol/L;

m —— 无水碳酸钠质量, g;

V_1 —— HCl - 异丙醇溶液的用量, mL;

V_2 —— 空白试验中 HCl - 异丙醇溶液的用量, mL;

0.052 99 —— 与 1.00 mL HCl - 异丙醇溶液 ($C_{(\text{HCl-异丙醇})} = 1.000 \text{ mol/L}$) 相当的以 g 表示的无水碳酸钠的质量。

1.5 接枝物的分析测试

(1) 接枝物的精制

称取约 4 g 接枝物, 与 200 mL 二甲苯一并加入 250 mL 蒸馏瓶中加热溶解, 回流 8 ~10 h, 冷却后加入丙酮摇匀, 静置沉淀后过滤, 再用丙酮洗涤, 将过滤物放入 90℃ 烘箱中干燥 10 h, 冷却待用。

(2) PP-g-MAH 中酸酐含量的测定

称取约 2 g 已精制的接枝物, 置于 250 mL 蒸馏瓶中, 加入约 80 mL 二甲苯, 加热回流约 20 min 至

接枝物溶解。冷却后加入过量的 0.1 mol/L KOH - 乙醇标准溶液, 再加热回流 6 h, 冷却后以酚酞作为指示剂, 用 0.1 mol/L HCl - 异丙醇标准溶液反滴过量的 KOH - 乙醇标准溶液, 记录过量所消耗的碱量和中和的酸量, 并按(3)式计算接枝率:

$$G_{\text{MAH}} = 9.806 (V_1 C_1 - C_2 V_2) / 2m \quad (3)$$

式中: G_{MAH} —— 1 g PP 接枝物上的 MAH 质量分数, %;

C_1 —— KOH - 乙醇标准溶液浓度, mol/L;

C_2 —— HCl - 异丙醇标准溶液浓度, mol/L;

V_1 —— 加入过量 KOH - 乙醇标准溶液的体积, mL;

V_2 —— 反滴定中和碱所消耗的 HCl - 异丙醇标准溶液体积, mL;

m —— 接枝物精制样品的质量, g。

(3) PP-g-MAH 中单体残留率的测定

PP-g-MAH 中单体残留率按(4)式计算:

$$X = (G_{\text{总}} - G_{\text{精}}) / G_{\text{总}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: X —— 单体残留率, %;

$G_{\text{总}}$ —— 用未经精制的接枝物测得的接枝率, %;

$G_{\text{精}}$ —— 用已精制的接枝物测得的接枝率, %。

2 结果与讨论

为了使测试结果更加准确, 更能具体反映有多少 MAH 接枝到 PP 分子链上, 对同一种样品进行多次试验, 并对取样量、KOH - 乙醇标准溶液浓度、滴定温度等因素进行研究, 得到优化的试验方法。

2.1 取样量对测试结果的影响

对同一种精制后的接枝物取不同试样量进行试验, 表 1 列出不同取样量下测得的接枝率。

表 1 不同取样量下测得的接枝率

取样量/g	接枝率/%					平均值/%
0.5	1.3	1.1	1.2	0.8		1.100
1.0	1.2	1.0	1.1	0.9		1.050
2.0	1.0	1.0	1.0	0.9		0.975
4.0	0.9	1.0	1.0	1.0		0.975

从表 1 可以看出, 在取样量达到 2 g 时测试结果重复性好, 因为 MAH 单体是极性分子, 而 PP 熔体是非极性的, MAH 在 PP 中的溶解度很小, 若取样量小会造成测试结果重复性不好, 而取样量过大会造成不必要的损耗。

2.2 KOH - 乙醇标准溶液浓度对测试结果的影响

表 2 列出不同 KOH - 乙醇标准溶液浓度下测得的接枝率。

表 2 不同 KOH - 乙醇标准溶液浓度下测得的接枝率

KOH - 乙醇 标准溶液浓 度 / mol · L ⁻¹	接枝率 / %				平均值 / %
2.00	1.5	1.3	1.1	1.3	1.300
1.00	1.2	1.3	1.0	1.1	1.150
0.10	1.0	1.0	1.0	0.9	0.975
0.01	1.0	1.0	0.9	1.0	0.975

从表 2 可以看出, KOH - 乙醇标准溶液浓度较大时, 消耗的 KOH - 乙醇标准溶液体积比理论消耗体积大, 这样滴定结果与实际结果偏差也较大, 进而严重影响最终结果的准确性; 反之溶液浓度较小, 消耗标准溶液量较多, 不利于滴定。因此采用标准溶液的浓度一定要合适, 通过比较分析, 建议采用标准溶液浓度为 0.10 mol/L。

2.3 滴定温度的影响

随着滴定温度的变化, 样品中分子运动速度也随之变化, 样品在溶液中的溶解量也随之变化, 同时标准溶液体积因热胀冷缩而发生变化, 导致浓度变化, 进而影响测试结果的准确性。图 2 示出滴定温度与接枝率关系。为了保证试验结果的准确性, 测

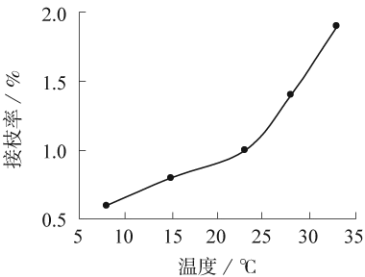


图 2 滴定温度与接枝率的关系

试最好在标准温度, 即 (23 ±2) °C 下进行。

3 结论

用滴定法测定马来酸酐接枝聚丙烯中酸酐的含量具有操作简单、投资少、难度系数小等优点, 但由于接枝 PP 大分子链的活动性不如低分子, 为了使之充分反应, 滴定法一般需要时间很长, 此方法适合于接枝物产量小的中小型企业及接枝物采购商。

参考文献

1 魏无际, 李乔钧, 刘国智. 聚丙烯熔接枝马来酸酐的研究. 现代塑料加工应用, 1995, 7(7): 9
2 张玉峰, 郭宝华, 张建民. 马来酸酐接枝聚丙烯的固相合成以及酸酐含量的测定. 清华大学学报(自然科学版), 2001, 41(10): 5

STUDY ON THE ACID ANHYDRIDE CONTENT IN MALEIC ANHYDRIDE GRAFT POLYPROPYLENE BY NEUTRALIZATION TITRATION

Gao Yongzhi, Zhang Jianbin, Liu Jianwei
(Shandong Dongchen Engineering Plastic Co. Ltd., Jinan 250220, China)

ABSTRACT The method of determining acid anhydride content in maleic anhydride graft polypropylene by neutralization titration was studied. The effects of factors such as the quantity of the refined sample, the concentration of KOH - ethanol standard solution, the titration temperature was analysed, and a optimized experimental method was achieved. The method had advantages such as operating simply, small investment for equipment, and it was suitable for minitype corporation which had a small out of grafted materials.

KEYWORDS maleic anhydride, polypropylene, grafting, titration analysis

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告, 如读者需要查询更详细的资料或了解情况, 请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料, 以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品, 我社将帮助您联系, 以保证产品质量, 争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡 No _____

读者姓名 _____ 单位 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ 邮政编码 _____

欲获得《工程塑料应用》 _____ 年第 _____ 期第 _____ 页 _____

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够, 请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社 邮政编码: 250031