

配方和工艺对熔融法天然橡胶接枝马来酸酐结构的影响

邹梦娇,陈福林,龚湛林,岑 兰,吴泽波,周彦豪

(广东工业大学 材料与能源学院,广东 广州 510006)

摘要:研究配方和工艺对熔融法天然橡胶接枝马来酸酐(NR-*g*-MAH)接枝率和接枝效率的影响。结果表明:加入 1,2-聚丁二烯(1,2-PB)对提高 NR-*g*-MAH 接枝率具有明显效果;马来酸酐用量为 5 份、1,2-PB 用量为 6 份、引发剂 DCP 用量为 0.2 份、反应温度为 135 ℃、转子转速为 50 r·min⁻¹、反应时间为 4 min 时,NR-*g*-MAH 的接枝率和接枝效率较高。

关键词:天然橡胶接枝马来酸酐;熔融接枝;1,2-聚丁二烯;接枝率

中图分类号:TQ332.6;TQ330.38 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)07-0408-04

天然橡胶(NR)具有优良的弹性、粘弹性和电绝缘性,但耐油性、自粘性和互粘性差。为了拓宽其应用范围,往往需要对 NR 进行改性,常用的改性方法有接枝、环氧化、氯化等。NR 通过与马来酸酐(MAH)的接枝反应引入强极性基团,获得强极性和反应性,成为一种多功能的高分子界面相容剂及填料填充聚合物的偶联剂,具有广泛的应用前景。例如,加入 NR 接枝 MAH(NR-*g*-MAH)能改善 NR 与壳聚糖的相容性,使共混物的电绝缘性能得到有效提高^[1];以 NR-*g*-MAH 作为 NR/尼龙短纤维复合材料^[2]和 NR/剑麻纤维复合材料^[3]的相容剂可增大其界面粘合强度,一定程度地提高复合材料的力学性能。提高 NR-*g*-MAH 的接枝率是提高其相容效果的关键,增大接枝单体用量^[4]、改变引发剂种类和用量^[2,5]、改变聚合物聚集状态^[6-7]和加入第三接枝单体^[8-10]等方法均可提高 NR-*g*-MAH 的接枝率。

1,2-聚丁二烯(1,2-PB)具有优异的耐寒、回弹、低生热、耐老化及抗湿滑性能,与 NR 相容性良好。其分子链上的烯丙基氢比较活泼,易与 MAH 发生接枝反应^[11-12]。有研究表明,通过溶液接枝法可制备接枝率高达 17.5%的 MAH 化低相对分子质量聚丁二烯^[11]。因此,在熔融接枝

反应中加入适量 1,2-PB 作为第三单体,有可能减少副反应,以得到高接枝率 NR-*g*-MAH。

本工作研究 1,2-PB 和 MAH 用量及反应工艺条件对 NR-*g*-MAH 接枝率和接枝效率的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR(3[#] 标准胶)和 1,2-聚丁二烯(数均相对分子质量为 3 000 g·mol⁻¹),广东信力科技有限公司提供;过氧化二异丙苯(DCP),阿拉丁试剂(上海)有限公司产品。

1.2 NR-*g*-MAH 的制备和提纯

将 NR 加入到 xSS-300 型转矩流变仪中塑炼 2 min,然后加入 MAH、1,2-PB 和引发剂 DCP 混合物,反应 4 min,通过分别改变 MAH、1,2-PB 和引发剂 DCP 用量以及转子转速和反应温度,得到不同接枝产物。

将接枝产物和二甲苯放入烧瓶加热至完全溶解,趁热洗涤数次,然后用丙酮索氏提取 24 h,除去未反应的引发剂 DCP 和 MAH,提纯后产物于真空干燥箱中 80 ℃干燥 10 h,得纯化接枝物。

1.3 分析与测试

1.3.1 傅里叶转换红外光谱(FTIR)分析

采用美国 Nicolet 公司生产的 MAGNA-IR550 型红外光谱仪进行测定。取少量纯化产物压片,进行表面衰减全反射测试。

1.3.2 接枝率和接枝效率测定

用电子天平准确称取 0.2 g 纯化接枝物, 完全溶解于二甲苯中, 然后加入过量的浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钾/乙醇溶液进行皂化回流反应 1 h, 加入几滴酚酞指示剂, 然后用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙酸/二甲苯溶液趁热滴定。

NR-g-MAH 的接枝率(G_y)计算式为

$$G_y = \frac{C_1 V_1 - C_2 V_2}{2W} \times 98 \times 10^{-3} \times 100\%$$

式中 W ——接枝物中 MAH 质量, g;

C_1 ——氢氧化钾/乙醇溶液浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

C_2 ——乙酸/二甲苯溶液浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

V_1 ——氢氧化钾溶液滴定消耗体积, mL;

V_2 ——乙酸/二甲苯溶液反滴定消耗体积, mL。

接枝效率(G_e)计算式为

$$G_e = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100\%$$

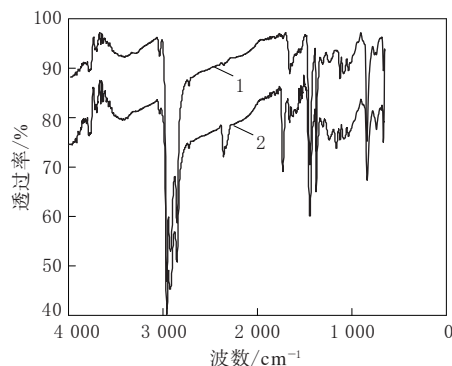
式中 m_1 ——接枝的 MAH 质量, g;

m_2 ——未接枝的 MAH 质量, g。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

NR-g-MAH 的 FTIR 谱见图 1。



1—NR; 2—NR-g-MAH。配方: 1,2-PB 6, MAH 3, 引发剂 DCP 0.2; 反应温度 145°C , 转子转速 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

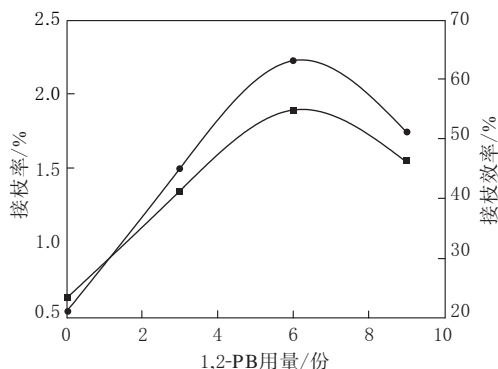
图 1 NR-g-MAH 的 FTIR 谱

从图 1 可见, MAH 单体的特征峰(1592 和 1060 cm^{-1})并未出现, 据此可判断未反应的 MAH 单体已除尽。聚马来酸酐在 1790 cm^{-1} 附近会出现 2 个重叠的吸收峰^[13], 图 1 未出现此

峰, 说明提纯后 MAH 均聚物已除尽。 1730 cm^{-1} 处出现的 MAH 羰基特征峰表明 MAH 已成功接枝到 NR 上。

2.2 1,2-PB 用量对接枝率和接枝效率的影响

1,2-PB 用量对 NR-g-MAH 接枝率和接枝效率的影响见图 2。



■—接枝率; ●—接枝效率。配方: MAH 3, 引发剂 DCP 0.2; 反应温度 145°C , 转子转速 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

图 2 1,2-PB 用量对接枝率和接枝效率的影响

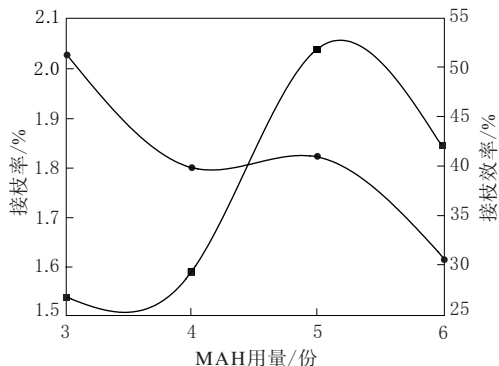
从图 2 可见, 1,2-PB 对 NR-g-MAH 接枝率和接枝效率影响明显。当 1,2-PB 用量为 6 份时, 有最大接枝率, 为 1.89%, 比未添加 1,2-PB 时提高了近 3 倍。这是由于 1,2-PB 分子链上的烯丙基氢比较活泼, 容易与 MAH 进行接枝反应^[11-12], 生成 1,2-PB-g-MAH, 1,2-PB-g-MAH 再与 NR 进行接枝或交联反应^[8-9]。

另外, 1,2-PB 的加入可能减少了接枝副反应的产生, 从而大幅提高了 NR-g-MAH 的接枝率。过氧化物分解产生的自由基在引发 NR 大分子的同时也引发 MAH 单体, 激发态的 MAH 会从 NR 大分子链上夺取氢而导致 β 键断裂^[14]。而添加 1,2-PB 作为给电子基团, 可以进攻激发态的 MAH, 抑制大分子自由基的 β 键断裂, 以降低橡胶大分子降解程度^[10]。

2.3 MAH 用量对接枝率和接枝效率的影响

熔融接枝反应属自由基反应, 在该反应体系中, 高分子自由基扩散比小分子自由基扩散运动剧烈, 因此该反应更多地取决于小分子 MAH 自由基的扩散。MAH 用量对 NR-g-MAH 接枝率和接枝效率的影响见图 3。

从图 3 可见, NR-g-MAH 接枝率随 MAH 用



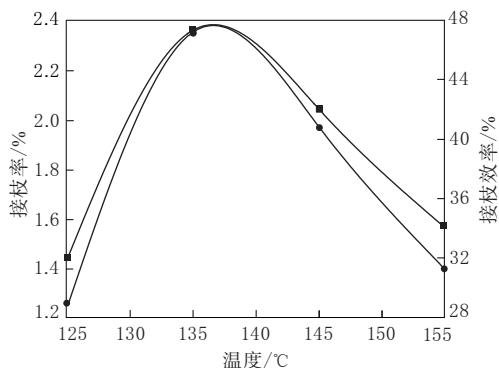
■, ● 注同图2。配方: 1,2-PB 6, 引发剂 DCP 0.2; 反应温度 145 °C, 转子转速 50 r·min⁻¹。

图3 MAH用量对接枝率和接枝效率的影响

量的增大先提高后降低,这是由于MAH增多,更多的MAH能获得自由基并与橡胶分子链上的自由基反应,提高了接枝率;但在引发剂用量一定的情况下,过多的MAH会消耗大量自由基,使大分子自由基数量减小,同时由于MAH具有对称性结构,空间位阻大,自由基双基终止而失去活性^[15],使得实际能够接枝到NR上的MAH减少。因此当MAH用量大于5份后,NR-g-MAH的接枝率随着MAH用量的增大而降低。

2.4 反应温度对接枝率和接枝效率的影响

反应温度对NR-g-MAH接枝率和接枝效率的影响见图4。



■, ● 注同图2。配方: 1,2-PB 6, MAH 5, 引发剂 DCP 0.2; 转子转速 50 r·min⁻¹。

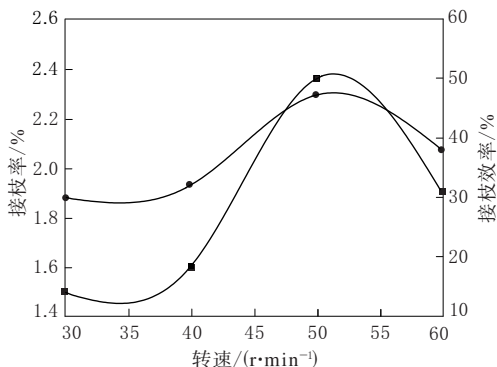
图4 反应温度对接枝率和接枝效率的影响

从图4可见,在原料配比、转子转速和反应时间一定,反应温度在125~155 °C范围内时,随着反应温度的升高,产物的接枝率和接枝效率出现一个最大值。这主要是由于反应温度较低时,引

发剂的分解半衰期较长,在一定反应时间内分解不完全,在NR大分子链上形成的活性点较少,因此接枝到单体的量较小;随着反应温度的升高,引发剂分解半衰期缩短,在较短时间内便可分解产生大量活性自由基,加之温度升高使熔体粘度降低,链段运动更加自由,使得NR大分子链自由基与MAH间反应几率增大,接枝率迅速提高^[16]。但反应温度过高时,引发剂DCP分解过快,会有相当一部分初级自由基来不及进攻NR大分子即消亡,接枝率反而下降。本试验条件下,反应温度在130~140 °C比较合适。

2.5 转子转速对接枝率和接枝效率的影响

转子转速对NR-g-MAH接枝率和接枝效率的影响见图5。



■, ● 注同图2。配方: 1,2-PB 6, MAH 5, 引发剂 DCP 0.2; 反应温度 135 °C。

图5 转子转速对接枝率和接枝效率的影响

在原料配比、反应温度和反应时间一定时,转子转速增大,橡胶分子链断裂增多,大分子自由基间及大分子自由基与MAH单体碰撞几率均提高,因此反应产物接枝率和接枝效率先增大。但大分子自由基数目主要取决于引发剂DCP用量,当引发剂DCP和MAH单体用量一定时,能够接枝到NR大分子上的MAH量有限,转子转速再继续提高,对提高接枝率和接枝效率作用不大,且转子转速增大,NR受到剪切作用增强,其降解和交联程度增大,从而导致接枝率和接枝效率下降。本试验条件下转子转速选50 r·min⁻¹较合适。

3 结论

(1)随着1,2-PB和MAH用量及反应温度和

转子转速的增大,NR-*g*-MAH 接枝率先增大后减小;1,2-PB 的加入能够明显提高 NR-*g*-MAH 的接枝率和接枝效率。

(2)MAH 用量为 5 份、1,2-PB 用量为 6 份、引发剂 DCP 用量为 0.2 份、反应温度为 135 ℃、转子转速为 50 r·min⁻¹、反应时间为 4 min 时,熔融法 NR-*g*-MAH 接枝率和接枝效率较高。

参考文献:

- [1] Jobish Johns, Charoen Nakason. Dielectric Properties of Natural Rubber/Chitosan Blends: Effects of Blend Ratio and Compatibilization[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2011, 357(7): 1816-1821.
- [2] 董智贤, 周彦豪. 马来酸酐接枝天然橡胶的制备及应用研究[J]. 弹性体, 2010, 20(2): 10-15.
- [3] Wongsorat Wittawat, Suppakarn Nitinat, Jarukumjorn Kasama. Sisal Fiber/Natural Rubber Composites: Effect of Fiber Content and Interfacial Modification[J]. Advanced Materials Research, 2012, 410: 63-66.
- [4] Nakason C, Saiwaree S, Tatun S, et al. Rheologica, Thermal and Morphological Properties of Maleated Natural Rubber and Its Reactive Blending with Poly(Methyl Methacrylate) [J]. Polymer Testing, 2006, 25(5): 656-667.
- [5] Jazani O M, Azar A A. Blends of Poly(Ethylene Terephthalate) Bottle Waste with Modified Styrene Butadiene Rubber through Reactive Mixing[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(2): 1615-1623.
- [6] 董智贤, 贾德民, 周彦豪, 等. 马来酸酐改性天然胶乳的制备及应用[J]. 合成橡胶工业, 2005, 28(3): 200-204.
- [7] Vikram T, Nando G B. Synthesis and Characterization of Car-

danol-grafted Natural Rubber—The Solution Technique [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105(3): 1280-1288.

- [8] Lei C H, Chen D H, Wu B, et al. Melt-Grafting Mechanism Study of Maleic Anhydride onto Polypropylene with 1-Decene as the Second Monomer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 121(6): 3724-3732.
- [9] Lei C H, Li S L, Chen D H, et al. Melt Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene with 1-Decene as a Second Monomer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 119(1): 102-110.
- [10] Saelao J, Phinyocheep P. Influence of Styrene on Grafting Efficiency of Maleic Anhydride onto Natural Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 95(1): 28-38.
- [11] Tai Y L, Miao J B, Qian J S, et al. An Effective Way to Stabilize Silicon Nitride Nanoparticles Dispersed in Rubber Matrix by a One-step Process [J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 112(2): 659-667.
- [12] 倪红波, 李旭东, 黄宝琛, 等. 低相对分子质量反式聚丁二烯接枝马来酸酐的研究[J]. 弹性体, 2004, 14(5): 11-15.
- [13] de Roover B, Sclavons M, Carlier V, et al. Molecular Characterization of Maleic Anhydride Functionalized Polypropylene[J]. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 1995, 33(5): 829-842.
- [14] Machado A V, Covas J A, Vanduin M. Effect of Polyolefin Structure on Maleic Anhydride Grafting[J]. Polymer, 2001, 42(8): 3649-3655.
- [15] 陈立军, 陈丽琼, 张欣宇, 等. 马来酸酐接枝聚丙烯的方法及其发展[J]. 合成树脂及塑料, 2006, 23(6): 68-71.
- [16] Li Y, Xie X M, Guo B H. Study on Styrene as Sisted Melt Free Radical Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene[J]. Polymer, 2001, 42(8): 3419-3425.

收稿日期: 2014-02-24

Influence of Formulation and Process on the Structure of Maleic Anhydride Grafted NR Prepared by Melt Grafting Method

ZOU Meng-Jiao, CHEN Fu-lin, GONG Zhan-lin, CEN Lan, WU Ze-bo, ZHOU Yan-hao

(Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The influence of formula variables and process parameters on the grafting ratio and grafting efficiency of maleic anhydride grafted NR(NR-*g*-MAH) by melt grafting method was investigated. The results showed that the grafting ratio of NR-*g*-MAH was improved significantly by adding 1,2-PB. The optimized formulation and process were as follows: the addition level of MAH was 5 phr, 1,2-PB was 6 phr, initiator DCP was 0.2 phr, reaction temperature was 135 ℃, rotor speed was 50 r·min⁻¹ and reaction time was 4 min.

Key words: NR-*g*-maleic anhydride; melt grafting; 1,2-PB; grafting ratio