

胶粉的含氧基团及其测定

黄家湛 韩 鹏

(四川联合大学高分子研究所,成都 610065)

摘要 分别用酸碱滴定法和羟胺法测定胶粉的酸值和羰基含量。考察了胶粉粒径对胶粉酸值及羰基含量的影响。结果表明,胶粉中含有大量含氧基团,胶粉粒径越小,胶粉酸值越大;胶粉粒径对羰基含量影响不大。

关键词 胶粉,酸值,羰基

为了降低成本,人们越来越多地在橡胶制品中使用胶粉。了解胶粉中含氧基团的含量,有助于更好地应用胶粉。橡胶制品在使用过程中因受损伤和老化而报废,在粉碎过程中,废橡胶经受强烈的剪切和氧化作用,可以推测,在胶粉中会生成含氧基团。如果胶粉中含氧基团很多,显然会影响硫化,也会影响胶粉/基质胶界面间的结合;大量含氧基团的存在也为胶粉改性提供了条件。本文研究了胶粉的含氧基团及其测定方法。

1 实验

1.1 主要原材料

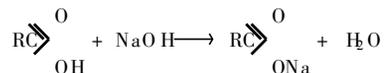
从再生胶厂生产的半成品胶粉(30目)中筛分出40目以下的胶粉(粒径为0.45~0.66 mm)、40~60目的胶粉(粒径为0.28~0.45 mm)和60目以上胶粉(粒径0.28 mm以下)。氢氧化钠、盐酸、乙醇、酚酞、盐酸羟胺、溴甲酚绿、氯化钠等均为化学纯或分析纯试剂。

1.2 胶粉酸值的测定

胶粉的酸值用酸碱滴定法测定^[1,2]。胶粉中的酸性基团主要是羧基,其它种类酸性基团含量不多,而且很难区分,在一般情况下

也没有必要进行区分。为简便起见,本文只测定胶粉的酸值,以每100 g胶粉消耗的氢氧化钠的量(mg)表示,并近似地认为酸值反映了胶粉羧基的含量,也就是说,近似地把胶粉中的酸性基团都当作羧基。

将胶粉与过量的氢氧化钠溶液反应,以盐酸溶液进行反滴定,根据氢氧化钠和盐酸的消耗量来计算胶粉中的羧基含量,即酸值。其反应式如下:



具体操作步骤如下:准确称取10 g胶粉放入碘量瓶中,加入几滴乙醇作表面活性剂以利于浸润胶粉,用移液管准确量取适当过量的氢氧化钠溶液注入碘量瓶中,再加入少量的水使溶液浸没胶粉,摇动均匀,在不同的温度和时间下进行反应,然后过滤、洗涤,将滤液与洗液合并于锥形瓶中,加入酚酞指示剂,用盐酸溶液滴定。酸值计算式如下:

$$\text{酸值} = \frac{N_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} - N_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}}{G} \times 40 \times 100$$

式中 N_{NaOH} ——氢氧化钠溶液的浓度, mol · L⁻¹;

V_{NaOH} ——氢氧化钠溶液的体积, mL;

N_{HCl} ——滴定用盐酸溶液的浓度, mol · L⁻¹;

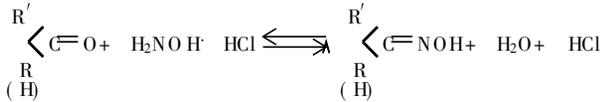
V_{HCl} ——滴定时消耗的盐酸溶液的体积, mL;

G ——胶粉样品质量, g

作者简介 黄家湛,男,1945年出生,副教授。1967年毕业于华南工学院橡胶专业。主要从事废橡胶脱硫的研究。已在国内外期刊上公开发表论文数篇。

1.3 胶粉中羰基含量的测定

将胶粉中的羰基与盐酸羟胺反应,根据



这是一个可逆反应,为了使反应的平衡向生成肟的方向偏移,必须用过量的盐酸羟胺试剂(一般过量 100%),同时在反应混合物中加入碱(本实验用的是三乙醇胺),以中和反应产生的盐酸。采用酸碱滴定法测定盐酸羟胺消耗量,即用标准酸去滴定反应后所剩下的碱,同时进行空白滴定,由这两个滴定的差值可以推算出反应产生的盐酸量,亦即与胶粉样品反应的盐酸羟胺的消耗量。

具体操作步骤如下。

先称取 0.7 g 盐酸羟胺溶于 10 mL 水中,加入 0.5 g 三乙醇胺,用 95% 乙醇稀释到 100 mL,制成羟胺试剂。

准确量取一定量的羟胺试剂放入碘量瓶中,加入准确称取的 10 g 胶粉,摇动均匀,塞好磨口瓶塞,在室温下静置 8 h,将过滤、水洗后所得的滤液以标准盐酸溶液滴定。平行进行空白试验,在羟胺试剂中加入适量饱和氯化钠水溶液及指示剂,用标准盐酸溶液滴定。空白滴定可以作为在滴定样品时观察指示剂终点颜色的对照标准。因为蒸馏水的 pH 值比滴定至终点时溶液的 pH 值大得多,所以必须另取 20 mL 蒸馏水,加入指示剂,滴定至终点。由此可以计算出因加入水而消耗的盐酸体积数。

胶粉中羰基含量以每 100 g 胶粉中羰基的毫克当量数表示,计算式如下:

$$k(\text{羰基}) = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot (A - B + C)}{G}$$

式中 N_{HCl} ——标准盐酸溶液浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

A ——空白滴定消耗的盐酸的体积, mL;

盐酸羟胺的消耗量计算胶粉中的羰基含量其反应式如下:

B ——胶粉滴定消耗的盐酸的体积, mL;

C ——蒸馏水消耗的盐酸的体积, mL;

G ——胶粉质量, g

2 结果与讨论

2.1 胶粉酸值与反应时间的关系

随着反应时间的延长,氢氧化钠消耗量(即胶粉酸值)增大,见图 1。由于酸碱反应的速度很快,可以认为反应初期的氢氧化钠消耗量就是胶粉表层的酸值,其主要成分是羧基。

随着反应时间的延长,氢氧化钠可逐渐渗入胶粉颗粒的内部,并与胶粉颗粒内的羧基反应,因此氢氧化钠消耗量随反应时间的延长而增大。虽然胶粉中的酯基也可能会慢慢水解,但因试验温度不高(仅为 40°C),所以酯基皂化反应对结果的影响不大。胶粉的酸值主要反映的是羧基的含量。

细粒子胶粉容易被溶液浸透,反应 2 h 后,其氢氧化钠消耗量随反应时间的延长只略有增大(见图 1 中曲线 1)。

2.2 胶粉酸值与反应温度的关系

反应温度升高,胶粉的氢氧化钠消耗量(即胶粉酸值)增大,见图 2。温度升高,分子迁移速度加快,反应速度提高。这意味着,氢氧化钠可以更快、更多地迁移至胶粉内部,胶粉中的羧基与氢氧化钠的反应更完全。温度升高,酯基的水解(皂化)速度加快;胶粉中的羰基也会因氧化而转化为羧基。这些都会增大氢氧化钠的消耗量。

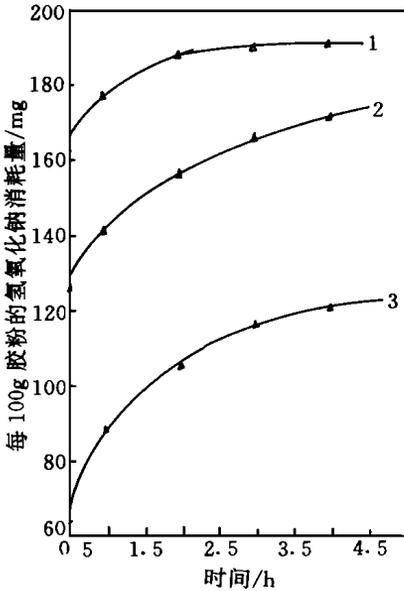


图 1 氢氧化钠消耗量与反应时间的关系
(反应温度为 40℃)
1— 60 目以上胶粉; 2— 40~ 60 目胶粉;
3— 40 目以下胶粉

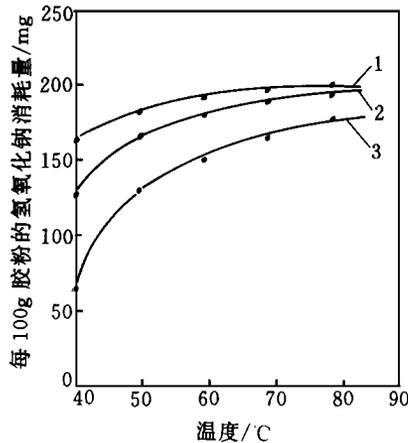


图 2 氢氧化钠消耗量与反应温度的关系
(反应时间为 0.5 h)
注同图 1

2.3 胶粉酸值与胶粉粒径的关系

由图 1 和 2 可见,胶粉的粒径越小(目数越大),其酸值越大。这是由于胶粉表层最容易被氧化,胶粉表层酸性基团浓度很高所致。胶粉粒径越小,表面积就越大,其表面累积生成的酸性基团就越多;而且胶粉表面积越大,其表层的酸性基团也就能更迅速、更完全地与氢氧化钠反应。故胶粉的粒径越小,氢氧化钠的消耗量就越大。

此外,本试验用的胶粉是常温粉碎胶粉,胶粉的粒径越小,意味着胶粉经受过的剪切机会越多,分子链网络结构的破坏程度越严重。被剪切断开的橡胶分子链成为游离基,很容易与氧结合;即使是未被剪切断开的橡胶分子链,其中的一部分也会因反复应力活化而较易被氧化。这些氧化产品会逐渐变成羰基乃至羧基,因此,胶粉粒径越小,其酸值越大。

2.4 胶粉中的羰基

由于羰基与盐酸羟胺的反应是可逆的,因此反应期间不宜加水,加水将使反应平衡逆向移动,胶粉中的羰基不能反应完全,致使试验失败。我们以空白试验的方法选择适当的指示剂,在试用过的多种指示剂中,最后确定选用溴甲酚绿。测得的胶粉羰基含量见表 1。

表 1 胶粉的羰基含量 $\text{mmol} \cdot (100\text{g})^{-1}$

胶粉细度	反应条件	
	室温下反应 8 h	41℃ 恒温 170 min 后再 在室温下反应 8 h
	40 目以下	4.76
40~ 60 目	4.78	4.70
60 目以上	4.80	4.68

由表 1 可见,3 种胶粉的羰基含量差别很小,但这些细小的变化还是比较有规律的。在室温下反应时,随着粒径的减小,测得的胶粉羰基含量略有增大。加热一段时间后,胶粉羰基含量略有降低,而且随着胶粉粒径的减小,测得的胶粉羰基含量也略有降低。

如前所述,胶粉粒径越小,受到的剪切和氧化作用越大,生成的羰基就应越多。在空气条件下加热,部分羰基(首先是醛基)会转化为羧基。胶粉粒径减小,其表面积增大,胶粉表层的羰基也就较易氧化成羧基,因此加热后胶粉的羰基含量随胶粉粒径的减小而略有降低,因为羰基是橡胶烃氧化的中间产物,很多羰基会逐渐进一步氧化成羧基,而剩下的只是那些不易被氧化的羰基,所以,虽然粒径对胶粉酸值的影响很大,但对胶粉羰基含量的影响是有限的。

额外升高温度并延长反应时间(如为 $41^{\circ}\text{C} \times 170 \text{ min}$),胶粉羰基含量的测定值没有多大变化,可以认为,用羟胺法测定胶粉的羰基含量,在室温下反应 8 h即可。

3 结语

胶粉酸值可以用酸碱滴定法测定,胶粉中的羰基含量可以用羟胺法测定。

本试验所用胶粉的酸值较大。胶粉粒径越小,其酸值越大,可以近似地认为,胶粉的酸值主要反映了胶粉羧基的含量。所用胶粉的羰基含量也不少,胶粉羰基含量受粒径的影响很小。在应用胶粉时,应考虑到这些含氧基团的存在,当胶粉掺用量大时更应如此。如果要对胶粉进行改性,也可以利用这些含氧基团。当然,胶粉含氧基团的含量与很多因素有关,例如,橡胶制品种类及其胶料组成、橡胶制品使用过程、废橡胶堆放条件、废橡胶粉碎方式等。因此,胶粉含氧基团的含量不是一个固定值。然而,定量地认识胶粉含氧基团含量的范围,对于用好胶粉还是有很大帮助的。

参考文献

- 1 张志贤. 实用有机定量分析. 上海: 科学技术出版社, 1965. 3~ 4, 183~ 208, 252~ 270
- 2 陈耀祖. 有机分析. 北京: 高等教育出版社, 1981. 190 ~ 199, 252~ 254

收稿日期 1997-02-01

第 11 届国际塑料橡胶工业展览会 将在上海举行

由欧洲塑料和橡胶工业机械制造商协会、务强企业有限公司和雅式展览服务有限公司联合主办的“第 11 届国际塑料橡胶工业展览会”将于 1997 年 10 月 14~ 18 日在上海举行。

自 1983 年开始,橡塑展已成为中国最为重要的塑料及橡胶工业展览会。而从 1987 年起,已连续 8 届获得欧洲塑料和橡胶工业机械制造商协会的大力支持。

继 1996 年在北京成功举行后,今年的展览会反应更加热烈,上海国际展览中心场馆已经供不应求。面对海外厂商对展台的不断需求,主办单位决定在展馆旁边的新展馆——上海世贸商城展览厅预留地方作为

1997 年橡塑展之用。德国、意大利、奥地利、英国和美国再一次组织展团参展,另外还有来自澳大利亚、比利时、加拿大、丹麦、芬兰、法国、香港地区、日本、韩国、马来西亚、中国、新加坡、西班牙、瑞典、荷兰、香港和台湾省等国家或地区的 300 多家参展商参与。1997 年上海橡塑展将成为今年中国最具规模的塑料及橡胶工业展览会。

在展品方面,有各类型塑料及橡胶加工机械、塑料包装及印刷设备、测试及控制器以及各类型辅助设备等。今年展会更特设有“化工及原料专区”,超过 30 家国际知名的化工及原料供应商将为 1997 年上海橡塑展带来各式各样的化工及原料产品。

(本刊讯)