

# 受热历程中氯化天然橡胶脱氯化氢的研究

何兰珍<sup>1</sup> 钟杰平<sup>2</sup> 杨磊<sup>3</sup> 周江<sup>3</sup>

(湛江海洋大学 1. 理学院; 2. 现代生物化学实验中心, 广东 湛江 524088;

3. 农业部天然橡胶加工重点开放实验室, 广东 湛江 524001)

**摘要:** 电导法测定氯化天然橡胶(CNR)的脱 HCl 速率, 具有测试精度高、再现性好的特点, 可连续测定 CNR 脱氯化氢的速率, 是研究 CNR 在低温下热降解行为的有效方法。文中研究了温度、试样量、粒度和制备方法等对脱 HCl 的影响, 在这些因素中, 其中温度对脱 HCl 量的影响较大, 但在低温下, 其脱 HCl 的量仍然不多, 对 CNR 的质量和性能几乎没有影响。

**关键词:** 电导法; 氯化天然橡胶; 脱氯化氢速率

**中图分类号:** TQ331.2

## 引言

氯化天然橡胶(CNR)是以天然橡胶或合成橡胶为原料经氯化反应改性而成。由于具有优良的成膜性、黏附性、耐磨性、抗腐蚀性以及突出的快干性和防水性, 可用作一种重要的涂料。氯化橡胶可广泛用于生产船舶漆、集装箱漆、道路标志漆、汽车底盘漆、建筑及化工设备的重防腐防火涂料等, 而且由于漆膜具有耐水性好、耐腐蚀性强、耐候性佳等特点, 它还广泛应用在重大工程涂装中<sup>[1]</sup>。

氯化高聚物的热稳定性及热氧稳定性对其制造、贮存、加工和应用性能等方面有重要的影响。CNR 分子链上含有较多 C—Cl 键, 由于其分子链上结合氯的不规整性, 易受光、热、氧、酸等作用产生脱 HCl, 导致 CNR 分子结构及性能的变异。有研究报告<sup>[2]</sup>, 干燥的条件下 CNR 在 130℃ 以上开始热分解, 而在潮湿条件下 60℃ 即开始分解。新型工艺胶乳法 CNR 产品的干燥一般在 60℃ 左右, 在干燥过程中会有 HCl 脱出, 其脱出的速率对 CNR 的制备、性能等有一定的将产生影响。本文借鉴 D. Braun<sup>[3]</sup> 等人提出的用电导法连续测定脱 HCl 速率的方法来研究 PVC 的热降解特性的方法, 研究了胶乳法工艺 CNR 产品在模拟干燥过程中 HCl 的脱出速率, 对胶乳法工艺的制定具有重要的指导意义。

收稿日期: 2003-10-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50063001); 农业部天然橡胶加工重点开放实验室资助项目

第一作者: 女, 1966年生, 湛江海洋大学教师

E-mail: hlzh8557 @21cn.com

## 1 实验部分

### 1.1 仪器设备和试剂

**1.1.1 主要仪器设备** Perkin-Elmer Spectrum-GX1 型红外光谱仪, Perkin Elmer 公司; DDS-307 G 型电导率仪, 上海精密科学仪器公司。

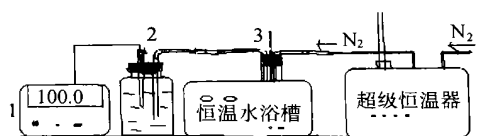
**1.1.2 CNR** 由华南热带农产品加工所氯化橡胶厂生产。

### 1.2 样品的制备

由“胶乳法”制得的 CNR 经中和、洗涤、抽滤处理后, 用 0.970, 1.362, 2.575 mm 的不锈钢网过筛, 制成不同大小的 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup> 样品颗粒, 然后放入底部装水的干燥器 2 d, 以保持试验物料有均一的初始含水量。

### 1.3 脱 HCl 量的测定

使用自行设计的加热装置, 如图 1 所示。



1. 电导率仪; 2. 吸收池; 3. 反应器

图 1 实验装置图

Fig. 1 Experimental apparatus sketch map

参考文献[4]的方法: 准确称取 CNR 试样 15.000 g, 置于 500 mL 平底烧瓶中, 接通载气, 放进恒温槽中, 反应放出的 HCl 被载气 N<sub>2</sub> 或 O<sub>2</sub> 带出用水完全吸收, 定时用 DDS-307 G 型电导率仪(上海精密科学仪器公司)测定 HCl 水溶液的电导率(实验终止时间为电导率的变化值小于 200 S/m), 由于电

导率在很宽的范围内与 HCl 的浓度成正比,所以可根据电导率与溶液体积计算出放出的 HCl 的质量。

脱 HCl 的质量分数  $y$ :

$$y = \frac{c_t \times 0.500 \text{ L} \times 36.46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{m} \times 100 \% \quad (1)$$

式中  $c_t$  为  $t$  时刻电导率所对应的 HCl 的浓度; 0.500 L 为吸收池中水的体积;  $36.46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  HCl 的摩尔质量;  $m$  为 CNR 试样的质量。

#### 1.4 CNR 含水量的测定

按沪 Q/HG 6-012-87《氯化橡胶》进行测定。

#### 1.5 氯含量的测定

按沪 Q/HG 6-012-87《氯化橡胶》进行测定。

#### 1.6 傅立叶红外光谱 (FTIR)

在 Perkin-Elmer Spectrum GX1 型红外光谱仪上进行,光谱分辨率为  $4 \text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数为 5 次。天然胶乳为涂膜制样,其余为 KBr 压片。

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度的影响

图 2,3 分别是 1<sup>#</sup> 样品,  $\text{N}_2$  流量为  $1.5 \text{ L/min}$  时的 CNR 样品在 55, 60, 65, 70 $^{\circ}\text{C}$  下,脱 HCl 量和脱 HCl 速率随时间的变化曲线。

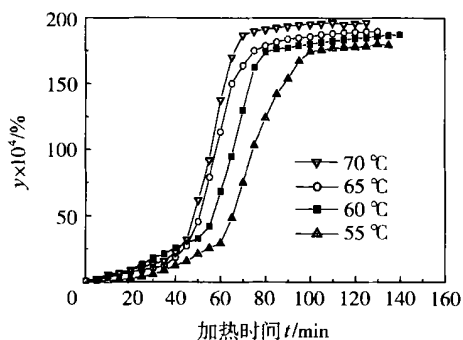


图 2 氮气温度对脱 HCl 量的影响

Fig. 2 Influence of nitrogen temperature on content of HCl escaped

从图 2 可见,温度对脱 HCl 量有影响,脱 HCl 量依温度升高而略增,可分为诱导期、高速降解期和低速降解期,在高速降解期脱 HCl 量呈现直线上升,其曲线均为平滑的曲线,其斜率(即脱 HCl 平均速率)依温度升高(55 60 65 70 $^{\circ}\text{C}$ )而增加( $4.68 \times 10^{-6}$   $6.25 \times 10^{-6}$   $7.03 \times 10^{-6}$   $8.82 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ );在低速降解期脱 HCl 的量几乎不变,斜率接近零,说明此时几乎没有 HCl 脱出;图 2 曲线只有一个台阶,反应在其微分曲线上只有一个明

显的峰(如图 3),这说明 CNR 在氮气中的脱 HCl 反应较为简单,为一步反应,峰高依温度升高(55 60 65 70 $^{\circ}\text{C}$ )峰值( $5.481 \times 10^{-6}$   $6.74 \times 10^{-6}$   $7.11 \times 10^{-6}$   $7.82 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ )升高,亦即最大反应速度依温度升高而呈现上升趋势。

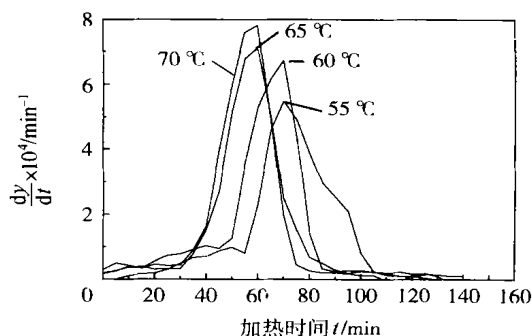


图 3 氮气温度对脱 HCl 速率影响图

Fig. 3 Influence of nitrogen temperature on escaping rate of HCl

从图 4 中可以见,脱 HCl 量与温度呈直线关系,用 Origin 6.0 软件进行回归分析,可得如下方程:  $y = -238.86 + 1.268 T$

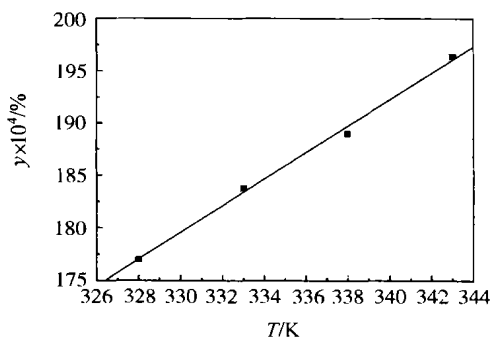


图 4 氮气温度与脱 HCl 量关系图

Fig. 4 Relationship between content of HCl escaped and nitrogen temperature

相关因数  $R = 0.9980$ , 可能的计算误差 ( $P$ ) 值为 0.0020, 其斜率为  $1.268 > 1$ , 由此可知, 温度越高, 其对脱 HCl 量的影响就越大。

### 2.2 试样量对脱 HCl 的影响

图 5、6 分别是 1<sup>#</sup> 样品的 CNR 试样在 60 $^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{N}_2$  流量为  $1.5 \text{ L/min}$  时不同质量的 CNR 脱 HCl 量及速率曲线, 从图 5 中可见, 总脱 HCl 量随着试样量的增大(15.000 10.000 5.000 g)而增大, 但脱氯量随试样量变化不大, 其脱 HCl 速率随试样量增大而减小(如图 6 所示), 这是因为试验中试样均是平铺于同一规格的平底烧瓶底, 其单位质量受热面积

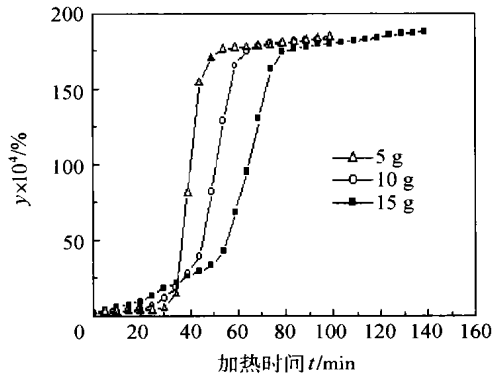


图 5 氮气中 CNR 试样量对脱 HCl 的影响

Fig. 5 Influence of quantity of CNR sample on content of HCl escaped in nitrogen

随试样量增大而减小所致。

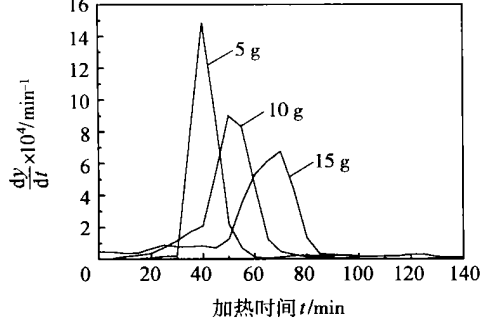


图 6 氮气中 CNR 试样量对脱 HCl 速率的影响

Fig. 6 Variation of HCl escaping rate with quantity of CNR sample in nitrogen

2.3 样品粒度对脱 HCl 的影响

图 7,8 分别是不同粒度的试样在 60 , N<sub>2</sub> 流量为 1.5 L/ min 时的脱 HCl 量及速率图。

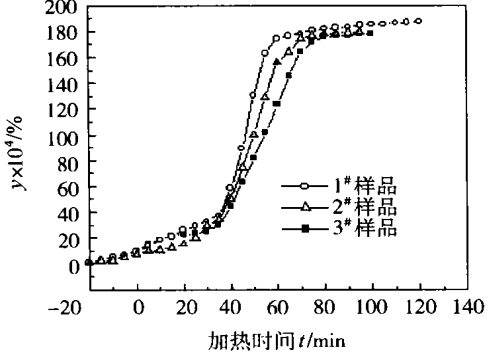


图 7 氮气中 CNR 试样粒度对脱 HCl 量的影响

Fig. 7 Variation of content of HCl escaped with granularity of CNR sample in nitrogen

由图 7 可见,脱 HCl 量随粒度的减小而略增,但增大幅度较小;在高速降解期,其平均脱 HCl 速率也依次增大 ( $4.036 \times 10^{-6}$   $4.96 \times 10^{-6}$   $6.24 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ );最大脱 HCl 速率也依次增大 ( $4.42 \times 10^{-5}$   $5.6 \times 10^{-5}$   $7.32 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ ) (见图 8)。这是因为试样表面积增大,亦即受热面积增

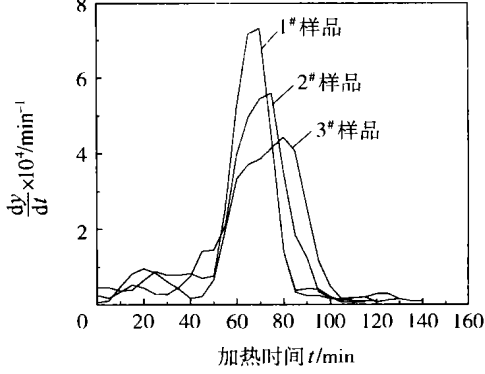


图 8 氮气中 CNR 试样粒度对脱 HCl 速率影响

Fig. 8 Variation of HCl escaping rate with granularity of CNR sample in nitrogen

大,脱 HCl 速率加快的缘故。这与杨智明等人对 PVC 研究的情况一致<sup>[5]</sup>。

2.4 制备方法的影响

图 9 是 1# 样品,55 和 70 时“胶乳法”和“溶

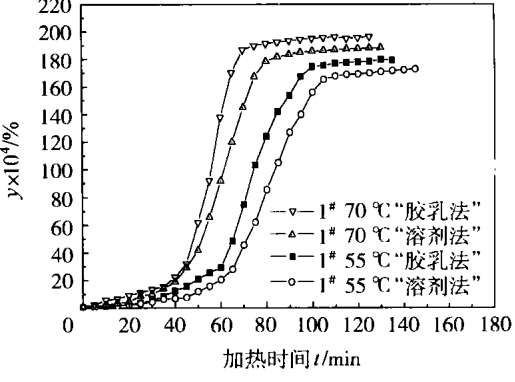


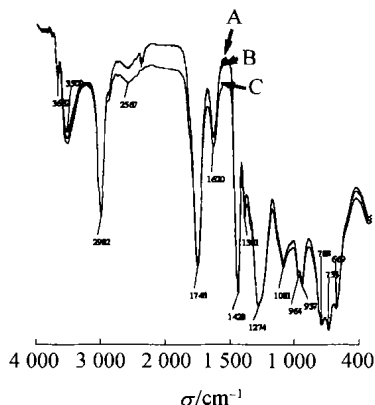
图 9 制备方法对脱 HCl 量的影响

Fig. 9 Variation of content of HCl escaped with preparation methods

剂法”CNR 脱 HCl 量图。如图 9 所示,“胶乳法”CNR 和“溶剂法”CNR 在相同的外界条件下,前者比后者脱 HCl 量要大。这是因为“胶乳法”CNR 与“溶剂法”CNR 在结构上的存在差异,前者稳定性比后者差,因而在受热历程中放出更多的 HCl<sup>[6]</sup>。

## 2.5 加热试验对产品的影响

图 10 为加热试验前与试验后的产品的红外光



A: 1# 样品加热前试样 B: 3# 样品加热前的试样 C: 1# 样品加热后的试样

图 10 试验前后试样的红外光图

Fig. 10 FTIR spectra of the sample before and after experiment

谱图,由图 10 可见,加热前后其分子结构基本相同,其含氯量  $w(\text{Cl})$  亦基本不变(如表 1 所示)。由此可见,在实验温度下对产品进行加热(或干燥)虽有少量 HCl 脱出,只要控制好条件,不会对产品质量、性能等造成影响。

表 1 氯的质量分数

Table 1 Chlorination content

样品	$w(\text{Cl})/\%$	
	试验前	试验后
1#	67.8	67.7
2#	67.9	67.9
3#	68.0	68.1

## 2.6 热降解活化能的测定<sup>[7]</sup>

反应速率方程可写为

$$dy/dt = Kf(x) \quad (1)$$

$$K = A \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

将 2 式(阿伦乌斯公式)两边取自然对数可得

$$\ln K = -E_a/RT + \ln A \quad (3)$$

由于是固体的反应, $dy/dt$  等于  $K$ 。以  $-\lg(dy/dt)$  为纵坐标, $1/T$  为横坐标作图(如图 11 所示),可得一条直线,斜率即为  $E_a/2.303R$ 。由此可算得其活化能为  $37.6 \text{ kJ/mol}$ 。

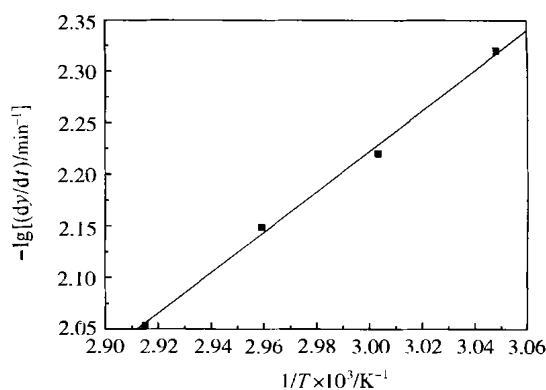


图 11 试样的 Arrhenius 曲线

Fig. 11 Arrhenius curve of the sample

## 3 结束语

用电导率法测定氯化天然橡胶脱 HCl 速率是一种简单易行的方法,可连续测定试验过程中的 HCl 脱出量,并可以求出其动力学参数——降解活化能。

CNR 脱 HCl 量及速度随着温度升高而增大,随粒度增大而减小,试样量对脱 HCl 总量几乎没有影响,但随试样量增大其速率减小;制备方法对脱 HCl 量也有影响,“胶乳法”产品比“溶剂法”产品脱 HCl 量大;在这些因素中,温度对脱 HCl 量的影响较大。

## 参 考 文 献

- [1] 贺以乐. 氯化天然橡胶的生产应用及发展[J]. 四川化工与腐蚀控制, 2002, 5(2): 55 - 58
- [2] 杨丹. 氯化天然橡胶研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2002, 25(1): 310 - 312
- [3] Braun D Kuntstoffe. Catalytic of degradation of polyethylene[J]. Appl Sci, 1966, 56(2): 81
- [4] 邹从炎. 低度氯化聚乙烯脱氯化氢反应动力学研究[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 1994, 28(2): 221 - 226
- [5] 杨智明, 许淑贞. 电导法测定氯乙烯的脱氯化氢速率[J]. 青岛化工学院学报, 1991, 12(3): 23 - 29
- [6] 钟杰平, 邓东华, 孟刚, 等. 用天然橡胶乳制备氯化天然橡胶的研究[J]. 热带农产品加工, 1995, 57(3): 1 - 7, 18
- [7] 邹从炎, 赵斌. 低度氯化聚乙烯制备条件与其结构和性能的研究[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 1998, 专辑(1): 131 - 133

## Removal of HCl from chlorinated natural rubber during a heating process

He Lan-zhen<sup>1</sup> Zhong Jie-ping<sup>3</sup> Yang Lei<sup>2</sup> Zhou Jiang<sup>3</sup>

(1. Science Institute, 2. Experimental Modern Biochemistry Center, Zhanjiang Ocean University, Guangdong Zhanjiang 524088;

3. Key lab of Ministry of Agriculture for Natural Rubber Processing, Guangdong Zhanjiang 524001, China)

**Abstract:** The conductance method used to measure the rate of HCl escaped from chlorinated natural rubber (CNR) has the characteristics of high measuring accuracy and repetitiveness, which can be used to measure the rate of HCl escaped from CNR continuously and is an effective method to study the thermal degradation of CNR at low temperature. The effects of the temperature and the quantity, granularity and the method for preparation of the test sample were studied. It is shown that among them the temperature has a remarkable effect on the rate of HCl escaped and at a low temperature, the amount of HCl escaped is too little to affect the quality and application of CNR either in oxygen or in nitrogen.

**Key words:** conductance method; chlorinated natural rubber; rate of HCl escaped from CNR

(责任编辑 曾宪玉)

(上接第 76 页)

## Preparation of NiO nanoparticles by homogeneous precipitation method and its characterization

Guo Guang-sheng Zheng Dong-hua Wang Zhi-hua Lu Jie-huan Guo Hong-you

(The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of

Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** NiO nanoparticles were prepared by a homogeneous precipitation method with an aqueous solution of nickel nitrate hexahydrate and urea. The effects of  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{CO}(\text{NH}_2)_2$  ratio, reaction temperature and heat-treating temperature on NiO yield and mean size were discussed. The samples of NiO precursors and particles were characterized by TG-DTA, XRD, TEM, etc. It was found that the decomposition temperature of the precursor began at 320 °C. The prepared NiO particles under optimum conditions are pure with a spherical shape and a mean size of 15 nm and well dispersed. The particles are of a single crystal phase (belong to cubic syngony).

**Key words:** nickel oxide; nanoparticles; homogeneous precipitation

(责任编辑 曾宪玉)