

以盐酸为氯源不采用四氯化碳溶剂制备氯化橡胶

徐叶君 李春喜* 王子镐

(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘 要: 文中介绍了一种制备氯化橡胶的半水相新方法, 其过程为先将固体天然橡胶溶解于四氯乙烯溶剂中, 然后加入 20 % 的盐酸和引发剂 ABIN, 边搅拌边滴加双氧水。利用盐酸与双氧水反应生成的氯气与橡胶反应生成氯化橡胶, 产品为白色固体, 根据反应条件的不同氯质量分数在 10 % ~ 50 % 之间。该方法可以利用废盐酸为氯源, 溶剂水循环利用, 是一种清洁的氯化橡胶生产方法。

关键词: 氯化橡胶; 盐酸; 双氧水; 四氯化碳

中图分类号: TQ333.5

氯化橡胶(CR)是由天然橡胶经氯化改性而成的一种天然橡胶衍生物, 外观为白色或淡黄色粉末, 广泛用于油漆、涂料、粘合剂、油墨、颜料等领域^[1-3]。近年来随着国民经济的发展, 对防腐质量要求的提高, 氯化橡胶的需求量成倍增长, 市场供不应求。

在目前氯化橡胶的生产工艺中, 绝大多数都采用四氯化碳溶剂, 根据《蒙特利尔议定书》, 四氯化碳于 2010 年之前彻底淘汰, 因而, 开发以水为溶剂和非四氯化碳溶剂法生产氯化橡胶的新技术, 以满足产品的市场需求^[4-6]。氯化橡胶的水相法工艺采用天然橡胶乳和 10 % 的盐酸水溶液以及乳化剂, 然后通氯气进行氯化反应^[7-8]。由于水相法氯化的均匀性质较差, 产品质量的稳定性不如有机溶剂方法。采用非四氯化碳溶剂生产氯化橡胶的溶剂有氯氟苯、二氯乙烷、四氯乙烯等。其过程是将天然橡胶的胶块溶解于上述选定的溶剂中, 通入氯气进行氯化, 然后将溶剂蒸发得到产品^[9-10]。这种方法的溶剂挥发量大, 长时间使用后溶剂会逐渐氯化变质, 而且有的溶剂如氯氟苯价格昂贵, 目前尚未见工业化生产的报道。

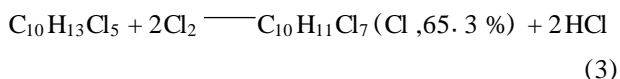
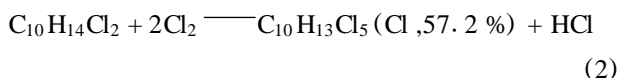
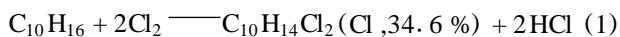
本研究主要采用水为溶剂同时用少量的四氯乙烯溶剂溶解橡胶, 兼具溶剂法和水相法特点, 另外本

研究采用盐酸为氯源可望提供废盐酸综合利用的途径。本文主要考察了温度、时间、物料比等反应条件对氯化橡胶氯含量的影响。

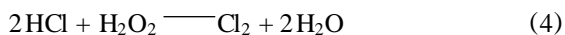
1 实验部分

1.1 实验原理

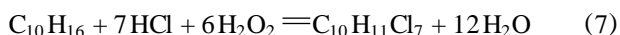
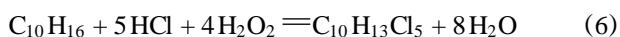
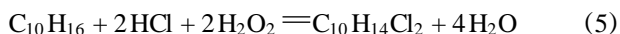
天然橡胶的结构很复杂, 其中包括链状和环状结构单元而且含有部分双键属于嵌段共聚物, 其相对分子质量范围在几十到几百万之间。天然橡胶的氯化过程包括双键加成、取代和结构环化等过程^[11-12]。采用 $C_{10}H_{16}$ 表示天然橡胶的平均结构单元, 则其氯化反应可表示为



本实验采用盐酸先对天然橡胶溶液进行酸化处理, 然后在一定的反应条件下, 向酸化液滴加双氧水。利用双氧水与盐酸反应生成的氯气对天然橡胶进行氯化以制备一定氯化度的氯化橡胶。盐酸与双氧水的化学反应为



由上面四个反应式可以得到以下反应计量关系式



收稿日期: 2005-01-20

基金项目: 国家环保总局资助项目(F / S / 04 / 170)

第一作者: 男, 1976 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: licx@mail.buct.edu.cn

由式(5)、(6)、(7)可以看出,制备氯化度为 35 % ~ 65 % 的氯化橡胶,理论上所需的氯化氢与过氧化氢的摩尔比在 1.1 ~ 1.2 之间。

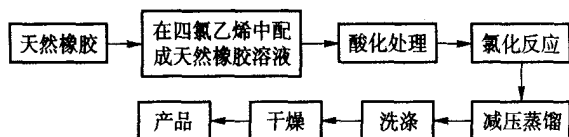
1.2 主要药品与仪器

天然橡胶(标准胶一级),盐酸,硝酸,碳酸氢钠,硝酸银,30 % 双氧水,偶氮二异丁腈(ABIN),四氯乙烯,铬酸钾,去离子水。

JJ-1 定时电动搅拌机,旋转蒸发器,HH-YS 型恒温水浴锅,KQ-100F 型化油器超声波清洗器,三口球形烧瓶,球形冷凝管,恒压滴液漏斗。

1.3 工艺流程

实验中,先把天然橡胶溶解于四氯乙烯配成质量分数为 5 % 左右的天然橡胶乳液,再加入一定量的盐酸和去离子水进行酸化处理。将酸化液装入三颈圆底烧瓶中,并按天然橡胶质量的 1 % 加入引发剂 ABIN,边搅拌边滴加 20 % 的双氧水,同时加热,在一定的温度下保温氯化一定时间。反应结束后弃去水相,将氯化液减压蒸馏,水洗至中性,烘箱干燥,即得到氯化橡胶样品,然后进行氯含量分析。具体工艺流程如下。



1.4 氯含量的测定

用精密电子天平称取氯化橡胶样品 20 ~ 50 mg (精确到 0.001 g),均匀平铺在剪好的旗型滤纸上,然后滴加 2 ~ 3 滴酒精于试样上,卷好滤纸固定于燃烧瓶塞上的铂丝上,在 500 mL 燃烧瓶中加入 50 mL 1 % 氢氧化钠溶液,通氧 0.5 min 置换空气,点燃滤纸尾部迅速插入瓶中按紧,待样品充分燃烧后,使瓶中气体完全被氢氧化钠溶液吸收。用酚酞作指示剂,以 6 mol/L 硝酸溶液调节至无色,再加饱和碳酸氢钠溶液调 pH 值为 7 ~ 9,加 10 滴 50 g/L 铬酸钾指示剂,用 0.1 mol/L 硝酸银溶液滴定至砖红色为终点。这样就可以计算出样品中氯质量分数 X ,具体计算公式如下^[13-14]

$$X = \frac{c(V_2 - V_1) \times 35.45 \text{ (g/mol)}}{m} \times 100$$

式中, V_2 为滴定样品液时硝酸银标准溶液的体积, mL; V_1 为滴定空白时硝酸银标准溶液的体积, mL; c 为硝酸银标准溶液的浓度, mol/L; m 为氯化橡胶样品质量, mg; 35.45 (g/mol) 为氯的摩尔质量。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对氯化橡胶氯含量的影响

盐酸是易挥发酸,而双氧水也容易受热分解,因此温度高不利于反应原料的充分利用;另一方面,橡胶氯化的反应温度通常在四氯化碳的沸点左右即 60 ~ 75 之间。可见,优化的反应温度既要能抑止过氧化氢的热分解,又要能保证氯化反应的正常进行,这样才能在最小的原料消耗下得到一定氯化度的产品。表 1 给出了 50 ~ 80 区间的试验结果,可见,60 左右的反应温度是比较合适的。温度升高产品中氯的质量分数 $w(\text{Cl})$ 降低很可能是由于过氧化氢的热分解造成的,而温度低于 50 时氯化反应的速度比较慢,在特定反应时间内,产品的氯化度也不高。反应温度对氯化程度具有重要影响。

表 1 反应温度对氯化橡胶的氯含量的影响

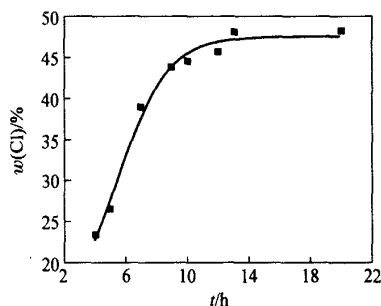
Table 1 Effect of temperature on the chlorine content of chlorinated rubber

实验编号	1	2	3	4	5
反应温度/	52	61	70	75	80
$w(\text{Cl})/\%$	30.10	43.86	33.69	22.93	17.85

注:实验中,天然橡胶与引发剂质量比为 100/1,按氯化橡胶 $w(\text{Cl}) = 65\%$ 计算盐酸量, H_2O_2 与 HCl 的摩尔比为 1.5/1;开始时,边搅拌边升温,20 % 双氧水在 30 min 滴加完,温度从 30 左右升到指定温度,在搅拌下反应时间共 7 h。

2.2 反应时间对氯化橡胶氯含量的影响

图 1 表示氯化橡胶氯质量分数 ($w(\text{Cl})$) 随反应



实验中反应原料配比条件同表 1;反应温度从 30 左右在约 30 min 升到 62, 20 % 双氧水滴加时间为 30 min,在搅拌中保温反应到指定的时间。

图 1 氯化反应时间对 CR 氯含量的影响

Fig. 1 Effect of reaction time on chlorine content of chlorinated rubber

时间 t 的变化趋势。由图 1 可知,产品氯含量随着氯化时间的延长而显著提高,当氯化时间超过 14 h

后, $w(\text{Cl})$ 已无明显变化, 在氯化时间为 16 h, $w(\text{Cl})$ 可达 50 %。

2.3 H_2O_2 与 HCl 摩尔比对氯化橡胶氯含量的影响

采用正交法设计实验方案, 在其它实验条件一定的情况下, 考察双氧水与盐酸的摩尔比对氯化橡胶氯含量的影响。实验结果表明: 从成品的颜色来看, 随着摩尔比的增大, 也就是双氧水的用量加大, 产品的颜色越白, 由于双氧水的漂白作用; 从氯化橡胶氯含量来看, 如图 2 所示, 当其摩尔比增大时, 氯含量也增大, 当其摩尔比超过 1.5 之后, 氯含量没有明显的提高。

天然橡胶与引发剂质量配比和盐酸用量计算同表 1; 反应温度从 30 左右在 30 min 内升到 62, 20 % 双氧水在 30 min 内滴加完, 反应时间共 7 h

图 2 双氧水与盐酸的摩尔比对 CR 氯质量分数的影响

Fig. 2 Effect of mole ratio of hydrogen peroxide to hydrochloric acid on chlorine content of chlorinated rubber

2.4 溶剂回收情况的考察

实验中制得的产品混合液先分离出水层, 然后通过减压蒸馏, 从旋转蒸发器中蒸馏四氯乙烯和水的两相混合液, 由于四氯乙烯的密度比水大在下层, 水在上层。由表 2 可以看出四氯乙烯的回收率比较大, 高达 89.97 %。虽然四氯乙烯在长期使用中会出现少量的氯化现象, 但生成的产物主要是六氯乙烷, 不会对臭氧产生新的危害, 也不影响产品质量。因此, 对四氯乙烯溶剂可以采取减压回收利用, 有利于工业化生产。

表 2 四氯乙烯溶剂的回收实验结果

Table 2 Recovery of ethylene tetrachloride solvent

实验组	四氯乙烯加入质量/g	四氯乙烯回收质量/g	回收率/%
1	66.80	60.10	89.97
2	53.55	45.11	84.24
3	59.97	52.76	87.98
4	61.24	47.67	77.84

3 结论

采用盐酸与过氧化氢反应产生的氯气与天然橡胶的四氯乙烯溶液反应, 可以生产出氯含量在 50 % 左右的氯化橡胶产品。这种方法为废盐酸的综合利用开辟了一条新的途径, 同时也是替代四氯化碳溶剂法生产氯化橡胶的新方法之一, 具有重要的开发价值。通过实验考察, 得出以下结论: 反应温度在 65 左右, 反应时间应维持在 12 ~ 15 h 范围内, 双氧水与盐酸的物质的量比应选在 1.1 ~ 1.25 之间, 是比较适宜的反应条件。

参 考 文 献

- [1] 梁诚. 氯化橡胶的生产与应用[J]. 氯碱工业, 2001 (1): 35 - 37
- [2] 何兰珍, 郭旋华, 陈冰. 我国氯化橡胶的生产和发展概况[J]. 橡胶工业, 2003, 50(6): 376 - 378
- [3] 费平. 氯化橡胶的应用及生产技术进展[J]. 氯碱工业, 2002(5): 28 - 30
- [4] 李春喜, 汪文川, 杨礼荣, 等. 四氯化碳过程助剂及其替代技术的应用与发展现状[J]. 氯碱工业, 2000 (12): 25 - 28
- [5] 张霓, 卢贵武, 李春喜, 等. 四氯化碳催化加氢制氯仿的实验研究[J]. 北京化工大学学报, 2004, 31(2): 18 - 20
- [6] 冯拥军, 李春喜, 徐咏蓝. 四氯化碳作为反应原料的研究进展[J]. 化工进展, 2002, 21: 183 - 184
- [7] Kurita N, Hisano J, Konishi M, *et al.* Process and apparatus for producing chlorinated rubber [P]. USA, P6323261. 2001-11-21
- [8] Kimura I, Nobori K, Hikasa S, *et al.* Method of producing chlorinated rubber [P]. USA, P5143980. 1992-09-01
- [9] Stevenson Donald R, Kodali Satyanarayana. Norrozone depleting chlorinated solvents [P]. USA, P5495058. 1996-02-27
- [10] Brugel Edward G. Chlorination of olefin polymers in chlorofluorobenzene [P]. USA, P5214107. 1993-05-25
- [11] 杨丹, 贾德民, 李思东. 氯化天然橡胶的研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2002, 25(1): 57 - 59
- [12] 杨丹, 钟杰平, 李思东, 等. 天然胶乳氯化反应历程研究[J]. 高分子学报, 2003, 8(4): 489 - 494
- [13] 中国标准出版社第二编辑室, CJ/T 74-1999. 中国环境保护标准汇编(废气废水废渣分析方法) [S]. 北京: 中国标准出版社, 2000
- [14] 王洁, 李俊萍. 氯化石蜡氯含量分析方法的改进[J]. 氯碱工业, 2000(9): 44 - 45

(下转第 19 页)

- gene expression and severe tissue iron overload in upstream stimulatory factor 2 (USF2) knockout mice[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2001, 98(15): 8780 - 8785
- [5] Nicolas G, Bennoun M, Porteu A, *et al.* Severe iron deficiency anemia in transgenic mice expressing liver hepcidin[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2002, 99(7): 4596 - 4601
- [6] Schäggar H, Jagow G V. Tricine-sodium dodecyl-polyacrylamide gel electrophoresis for the separation of proteins in the range from 1 to 100kDa[J]. *Anal Biochem*, 1987, 166: 368 - 379
- [7] 汪家政, 范明. 蛋白质技术手册[M]. 北京: 科学出版社, 2000, 90 - 92
- [8] Bradford M M. A rapid and sensitive method for the quantitation of protein utilizing the principles of protein-dye binding[J]. *Anal Biochem*, 1976, 72: 248 - 254

Purification of recombinant hepcidin fusion protein by immobilized metal ion affinity chromatography

ZHANG Huai YUAN Qi-peng ZHU Ya-ping MA Run-yu

(College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Hepcidin fusion protein having a N-terminal hexahistidine tag was expressed in *E. coli* as inclusion bodies. In this paper, different pH and imidazole elution methods were investigated for the purification of Hepcidin fusion protein by immobilized metal ion affinity chromatography under denaturation conditions. At last, two-step elution was used for purification of fusion protein. After contaminant proteins were removed by 60 mmol/L imidazole, the fusion protein fraction having a purity of > 95 % was eluted with pH4.0 buffer. Moreover, the purified protein didn't contain imidazole and had a high concentration of protein. The binding capacity of Ni^{2+} -IDA Sepharose Fast Flow for Hepcidin fusion protein was about 30.4 mg/mL resin, and the recovery of Hepcidin fusion protein was no less than 90 %.

Key words: Hepcidin; fusion protein; hexahistidine tag; inclusion body; immobilized metal ion affinity chromatography (责任编辑 云志学)

(上接第 14 页)

Preparing of chlorinated rubber by using semi-aqueous process and hydrochloric acid as a chlorine source

XU Ye-jun LI Chun-xi WANG Zi-hao

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Carbon tetrachloride is a solvent widely used in conventional production of chlorinated rubber (CR), however, as an ozone depleting substance which is being phased out under Montreal Protocol, accordingly the development of a CR production process based on aqueous phase or non-carbon tetrachloride solvent is imperative. In this paper, a semi-aqueous phase CR production process was proposed that the solid natural rubber was firstly dissolved in tetrachloride ethylene and then mixed with 20 % hydrochloric acid and some initiating agent AIBN followed by dropwise titration of hydrogen peroxide along with stirring. The natural rubber was reacted with chlorine generated by a reaction between hydrochloric acid and hydrogen peroxide, and CR with chlorine content ranging from 10 % to 50 % was obtained. The characteristic of this process is that it uses industrial waste hydrochloric acid as chlorine source, the water is in recycle and hence it is a cleaner process for the production of chlorinated rubber.

Key words: chlorinated rubber; hydrochloric acid; hydrogen peroxide; carbon tetrachloride

(责任编辑 云志学)