

氯化天然橡胶的热降解研究

彭政 钟杰平 魏永才 余和平 李思东

(华南热带农产品加工设计研究所, 湛江 524001)

摘要 用傅立叶变换红外光谱法和热失重分析法研究了氯化天然橡胶(CNR)的热氧降解和热降解过程。结果表明, CNR的热降解为一步反应, 在160~390 °C时 CNR发生脱氯化氢反应, 在390 °C时 CNR仍有质量分数为0.35的残留物存在, 而且较稳定。CNR的热氧降解为两步反应, 在160~390 °C时, 产生氯化氢和二氧化碳; 在390~575 °C时分解产物为二氧化碳, 且分解彻底。

关键词 氯化天然橡胶, 热降解, 热氧降解

氯化天然橡胶(CNR)是由NR通过溶液法或乳液法氯化改性而制取的^[1]。由于其具有优良的成膜能力及独特的耐腐蚀性、抗渗性、阻燃性和热稳定性, 因而广泛应用于船舶漆、集装箱漆、防腐漆、胶粘剂及油墨添加剂等方面, 对CNR的制备^[2,3]、结构^[4,5]与氯化机理^[6~8]的研究, 已有大量报道, 而对CNR降解的研究则报道较少。本研究采用傅立叶变换红外光谱法与热失重分析法联用(FTIR-TG)研究了CNR的热降解和热氧降解过程, 分析了CNR在降解过程中质量损失情况和各阶段逸出气体成分, 讨论了反应气氛对CNR降解过程的影响。

1 实验

1.1 样品制备

在三颈圆底烧瓶中注入适量蒸馏水, 水浴加热, 通入氯气至饱和后, 边搅拌边加入已稳定的NR胶乳, 同时不断通入氯气, 制得初步氯化的CNR。继续通入氯气, 反应至预定时间后, 停止反应。用浓度较低的氢氧化钠溶液中和至中性, 将产物过滤、洗涤, 在50 °C下真空干燥, 得到粉末状CNR样品。

1.2 FTIR-TG分析

FTIR-TG分析在Nicolet-550红外与Dupont-2100热重联用仪上进行。气氛分别为空气与氮气, 流量为0.05 L·min⁻¹, 将8 mg左右的CNR样品装于TG天平上, 以1.0 °C·min⁻¹的升温速率从30 °C升至600 °C, 样

品热解而释放出来的气体由空气或氮气连续送入FTIR-TG接口里的气体池中, TG记录下样品的热失重曲线, 同时对气体池中的TG释放气体进行红外光谱(IR)扫描并记录下光谱数据。

2 结果与讨论

2.1 CNR的热氧降解

2.1.1 CNR热氧降解过程

CNR的热氧降解反应在空气中进行。图1所示为CNR在空气中热氧降解的TG与微分热重分析(DTG)曲线, 从图1可以看出, DTG曲线有2个峰, 这说明CNR的热氧降解是分两步进行。第一步从160 °C至390 °C, 第二步从390 °C至575 °C, 这两步反应释放大量的降解产物, 第一步反应样品质量损失率达69.22%, 第二步反应样品质量损失率达30.48%, 当温度达到575 °C时, 降解率已达99.70%, 表明反应进行得很彻底。样品质量仅剩0.30%, 这表明CNR的灰分的质量分数为0.003。

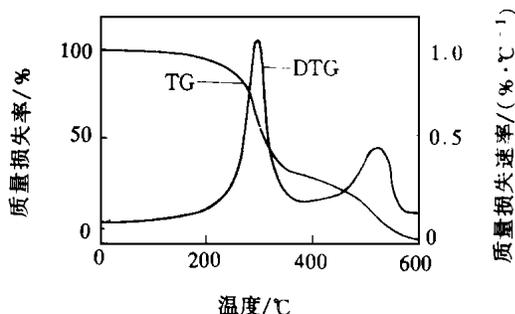


图1 CNR热氧降解的TG和DTG曲线

2.1.2 降解逸出气体的FTIR分析

作者简介 彭政, 男, 1971年出生。助理工程师, 在职研究生。1994年毕业于南昌大学食品化学专业。主要从事NR和改性天然橡胶性能方面的研究。已发表论文8篇。

利用 Gram-Schmidt 正交向量法计算,可以得到 CNR 热氧降解释放气体的重建色谱图(见图 2)。由图 2 可以看出,27.27~28.31 min 的峰对应的是第 1 步降解逸出的气体,46.54~51.43 min 的峰对应的是第 2 步降解逸出的气体。

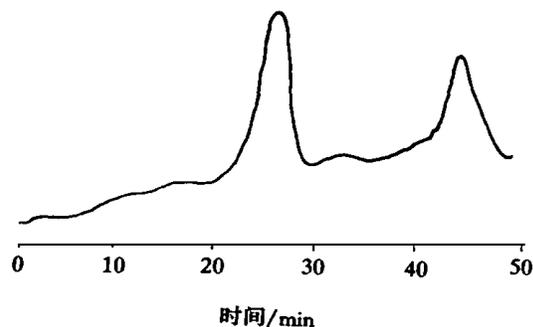


图 2 CNR 热氧降解逸出气体的重建色谱图

图 3 所示为 27.27~28.31 min 的降解逸出气体的 IR 谱图,与标准谱图对照可以看出,主要是氯化氢与二氧化碳的吸收,这说明在 160~390 °C 时, CNR 分子链上的 C-Cl 键和 C-H 键断裂,发生脱氯化氢反应,另外也发生少量的氧化反应。

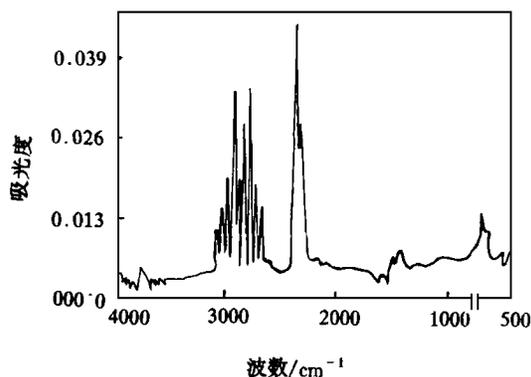


图 3 CNR 第一步热氧降解逸出气体的 IR 谱图

图 4 所示为 46.54~51.43 min 的降解逸出气体的 IR 谱图,此时的产物只有二氧化碳,这是 CNR 主链发生氧化断裂的结果。

2.2 CNR 的热降解

CNR 的热降解是在氮气中进行的,图 5 所示为 CNR 在氮气中的热降解 TG 和 DTG 曲线,从图 5 中可以看出,DTG 曲线只有 1 个峰,这说明 CNR 的热降解是一步反应。从 160 °C 至 390 °C,样品质量损失率为 69.02%,390 °C 以后,样品较稳定。图 6 所示为 CNR 热降解释放气体的重建色谱图,图中 26.22~30.36 min

的峰对应的是降解逸出的气体,图 7 所示为降解逸出气体的 IR 谱图,产物为氯化氢。

2.3 反应气氛对 CNR 降解的影响

由图 1 和 5 可以看出, CNR 的热氧降解和热降解过程不同,热氧降解除了具有热降解的第一步反应外,还有第二步反应。两种降解第一步反应的温度及降解率是相近的,但热氧降解反应中,产物始终有二氧化碳。这是由于热氧降解过程有氧气的存在,降解始终伴随有氧化反应,在 390 °C 以后 CNR 可以继续氧化,并

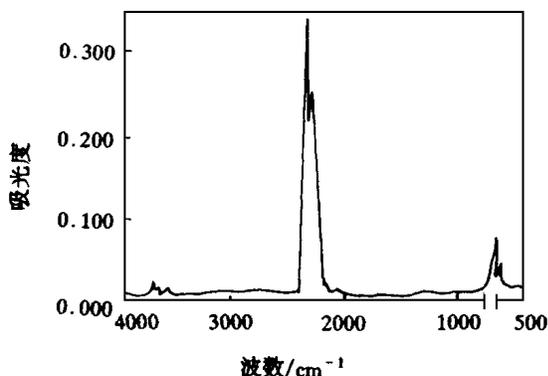


图 4 CNR 第二步热氧降解逸出气体的 IR 谱图

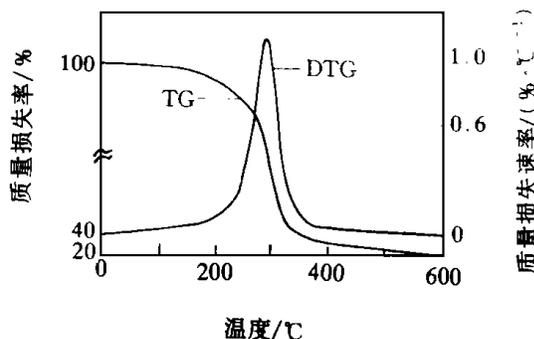


图 5 CNR 热降解的 TG 和 DTG 曲线

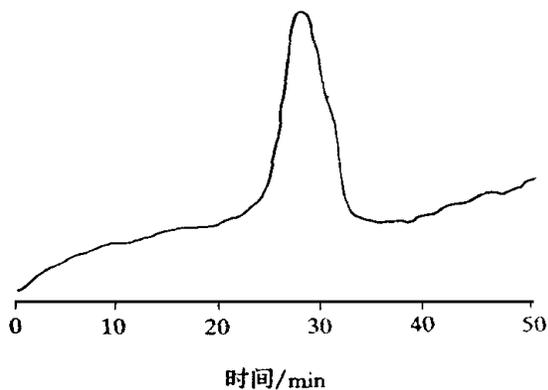


图 6 CNR 热降解逸出气体的重建色谱图

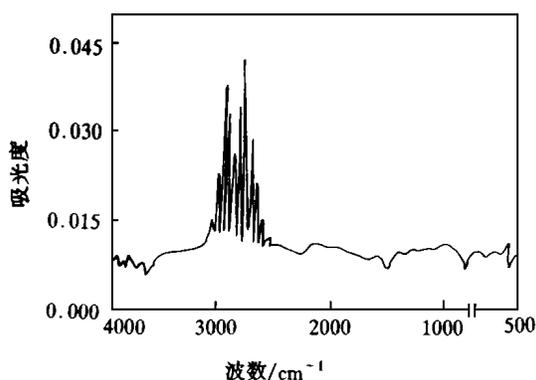


图 7 CNR 热降解逸出气体的 IR 谱图

且完全分解。这说明两种降解机理是不相同的。

3 结论

(1) CNR 的热氧降解为两步反应, 160 ~ 390 °C 降解产物为氯化氢和二氧化碳, 390 °C 以后的降解产物为二氧化碳。

(2) CNR 的热降解为一步反应, 160 ~ 390 °C 降解产物为氯化氢, 390 °C 以后样品较稳定。

(3) 由于氧气的存在, CNR 的热氧降解在

第一步反应中除了产生与热降解相同的氯化氢外, 还有二氧化碳, 并且在 390 °C 以后, 能完全氧化分解为二氧化碳。

参考文献

- 1 黄云翔. 氯化橡胶的制造、性能和用途. 广州化工, 1989 (2): 8
- 2 钟杰平, 邓东华, 孟 刚. 用天然胶乳制备氯化天然橡胶的研究. 热带农产品加工, 1995(3): 1
- 3 Bloomfield. The preparation of chlorinated rubbers from latex. Rubber Chem. and Technol., 1934, 7: 320
- 4 Eskina M V. On the structure of chlorinated natural rubber proton and carbon-13 NMR data. Eur. Polym. J., 1990, 26 (2): 181
- 5 Eskina M V. Carbon-13 NMR study of the structure of chlorinated natural rubber. Vysokomol Soedin., Ser. A, 1988, 30 (1): 142
- 6 Van Amerongen G J. Chlorinated rubber from latex. Rubber Chem. and Technol., 1952, 25(3): 609
- 7 Koningsberger C. A study of the chlorination of natural rubber. Rubber Chem. and Technol., 1953, 26(2): 406
- 8 Gerard K, Reynolds W B. Chlorination of natural and synthetic polyisoprene. Rubber Chem. and Technol., 1951, 24(4): 970

收稿日期 1998-09-16

登录普开发新型水基粘合剂

英国《轮胎和配件》1998 年 9 期 34 页报道:

登录普粘合剂公司最近开发了一系列翻胎用水基粘合剂, 使翻胎公司无需投入巨额资金, 便可满足环保法规的苛刻要求。该系列产品既有适用于轿车轮胎的, 也有适用于载重轮胎的, 其中还包括专用于载重轮胎含防锈剂的产品。将采用这种粘合剂翻新的轮胎安装在各种车辆上并在不同条件下进行道路试验, 结果表明它们的使用性能完全符合高标准要求。与传统溶剂基粘合剂相比, 新型水基粘合剂有许多优点。如每升溶剂基粘合剂仅能喷涂 12 条轮胎, 而新型水基粘合剂则可喷涂 70 条轮胎。

由于其喷涂容易, 且需要量少, 因而提高了成本效益。此外, 其粘合力大, 所需压力小, 也是该产品优于溶剂基粘合剂之处。粘合剂里的专用指示剂由白变透明, 使操作工可凭目测保证粘合剂干燥后再成型胎面, 这是使用溶剂基粘合剂所办不到的。使用新型水基粘合剂保证

了操作工的健康安全, 而且还不需要安装价格昂贵的溶剂回收装置。

(涂学忠摘译)

孟加拉发展橡胶种植业

英国《欧洲橡胶杂志》1998 年 180 卷 10 期 18 页报道:

孟加拉国说, 就气候和土壤条件而言, 其橡胶种植业将有光明的前途。该国的目标是生胶自给自足, 但其种植园的特点是树龄老化, 产量低, 每公顷年产量为 400 kg, 仅为马来西亚平均产量的 1/6。目前该国的国内生胶需求量估计为 3 万 t, 2000 年将增至 4.1 万 t, 2010 年将增至 7 万 t。孟加拉林业开发公司 (BFIDC) 生胶年产量仅约 3 200t, 价值 500 万元左右。

孟加拉国于 1955 年开始试种橡胶, 当时已发现该国条件十分有利于橡胶种植, 1960 年种植面积达 16 公顷。1975 年该国推出生胶自给自足计划。

(涂学忠摘译)