

高粘度氯化橡胶的研制

孙同华¹, 张咏², 陈晓萌³

(1. 上海交通大学 环境工程学院, 上海 200240; 2. 常州技术师范学院 应用化学系, 江苏 常州 213001; 3. 中原石油勘探局 氯化橡胶厂, 河南 濮阳 457000)

摘要: 研究了NR溶液中NR质量分数、引发剂用量和反应温度对氯化液和氯化橡胶粘度的影响。试验结果表明, NR质量分数较小时, 难以制得高粘度氯化橡胶; NR质量分数较大时, 氯化液粘度峰值过大, 使反应难以进行, 比较理想的NR质量分数为0.033, 此时, 氯化橡胶粘度随反应时间变化的经验模型为: $\eta_p = 2.828t^{-1.7}$, 对生产具有一定的指导意义, 合适的引发剂用量为0.75~1份, 反应温度为60~65℃。

关键词: NR; 氯化橡胶; 氯化液; 粘度

中图分类号: TQ332.5 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2002)09-0532-03

高粘度氯化橡胶为白色、无味的均匀粉末, 氯的质量分数 ≥ 0.63 , 其粘度(25℃, 甲苯质量分数为0.20的甲苯溶液)为0.1~0.3 Pa·s, 是一种重要的粘合剂基料或胶粘剂的改性添加剂, 可用于CR, NBR和PU等粘合剂, 提高粘合剂成膜时的内聚强度和粘合强度, 改善粘合接头在常温和较高的温度下的耐久性及其耐各种化学药品的稳定性, 提高粘合剂的抗凝胶生成性能^[1~3]。

国内中、低粘度氯化橡胶已有生产, 但无高粘度氯化橡胶的生产, 一直依赖进口。据统计, 高粘度氯化橡胶的年进口量约为1000 t, 进口价格为10万元·t⁻¹, 因此, 开发高粘度氯化橡胶, 可减少进口量, 节省外汇, 满足国内用户的需求^[4]。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 1号标准胶, 杂质质量分数 ≤ 0.0005 , 海南大丰农场产品; 氯气, 杂质质量分数 ≤ 0.005 , 常州化工厂产品; 偶氮二异丁腈(引发剂ABIN), 熔点为102℃, 上海试剂四厂产品; 二氯乙烷, 杂质质量分数 ≤ 0.005 , 南通农药厂产品。

1.2 配方

基本配方: NR 100; 引发剂 1。

1.3 试验设备及仪器

J-50型电动搅拌机和1L电加热器, 上海标本设备厂产品; WZK-1型温度控制仪, 上海医用仪器设备四厂产品; XK-250型开炼机, 江苏武进橡塑机械厂产品; 球形冷凝器, 江苏武进前黄玻璃厂产品。

1.4 工艺

将NR在开放式炼胶机中进行塑炼, 使其粘度下降至0.15 Pa·s左右, 然后将NR溶解在二氯乙烷溶剂中, 配成NR质量分数不同的NR溶液, 分别加入引发剂ABIN, 升温至65℃左右通氯气(1g NR的氯气用量为500 mL·min⁻¹)氯化7h以上, 搅拌速度为610 r·min⁻¹, 待氯的质量分数达到0.63后停止通氯气, 制得氯化液, 尾气进入尾气吸收系统。采用适合的乳化剂(由聚乙烯醇与吐温-80复配而成)使氯化液在75℃左右的蒸发区内进行乳化脱除溶剂, 当残留溶剂的质量分数小于0.90时, 橡胶成颗粒析出, 经水洗、过滤烘干制得高粘度氯化橡胶。

1.5 分析方法

氯质量分数: 采用氧瓶燃烧法按GB 9872—1998方法进行测定。粘度: 采用乌氏粘度计, 在25℃下进行测定。

2 结果与讨论

2.1 NR溶液中NR质量分数对氯化反应的影响

采用基本配方, NR溶液中NR质量分数对

作者简介: 孙同华(1963-)男, 江苏高邮人, 上海交通大学在读博士生, 主要从事聚合物合成及改性等方面的研究工作。

氯化液粘度的影响见图1。

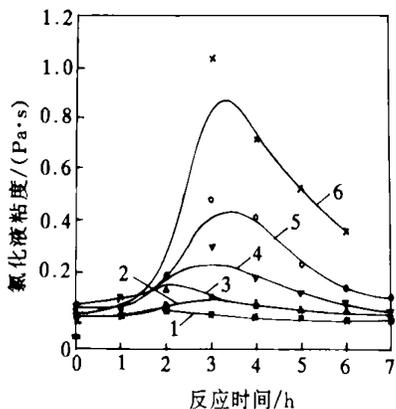


图1 NR 溶液中 NR 质量分数对氯化液粘度的影响

NR 质量分数: 1—0.020; 2—0.025; 3—0.027;
4—0.030; 5—0.033; 6—0.035

由图1可见,随着反应时间的延长,氯化液粘度基本呈抛物线变化,当氯化反应达7h时,氯化液粘度基本趋于稳定;随着NR质量分数的增大,氯化液起始粘度也增大,且氯化液粘度的变化范围也增大。若NR质量分数较大,则氯化液粘度较大,从而影响搅拌效果,使氯化反应速度降低。比较理想的NR质量分数为0.033,此时氯化液粘度的峰值为0.473 2 Pa·s,该条件在工业生产中可行性较高。

2.2 NR 溶液中 NR 质量分数对氯化橡胶粘度的影响

氯化橡胶粘度是氯化过程中氯化反应与降解反应两者竞争的结果,而NR溶液中NR质量分数对氯化及降解反应均有影响。NR质量分数越小,氯化反应速度越快,同时,降解速度也加快,因此很难得到高粘度的氯化橡胶。

采用基本配方,NR溶液中NR质量分数对氯化橡胶粘度的影响见图2。

由图2可见,随着NR质量分数的增大,氯化橡胶的粘度增大,当NR质量分数为0.033时,反应终止时氯化橡胶的粘度为0.1 Pa·s以上。若NR质量分数太小,则很难得到高粘度氯化橡胶。

为了得到可表征氯化橡胶粘度与反应时间关系的经验模型,根据图2可以假设氯化橡胶的粘度(η_p)与反应时间(t)之间满足以下非线性方程式:

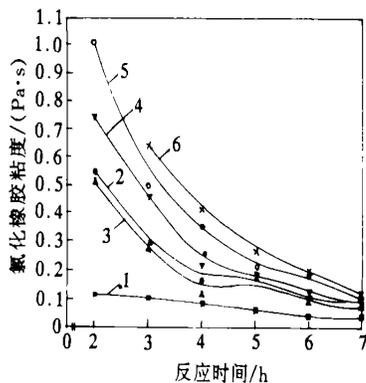


图2 不同 NR 质量分数对氯化橡胶粘度的影响

注同图1

$$\eta_p = at^b \tag{1}$$

式中, a 和 b 均为待定系数。式(1)经数据处理可归纳出对应于不同NR质量分数的氯化橡胶粘度与反应时间关系的经验模型。如当NR质量分数为0.033时,其经验模型为:

$$\eta_p = 2.828 t^{-1.7} \tag{2}$$

式中 η_p ——氯化橡胶粘度, Pa·s;
 t ——氯化反应时间, h。

根据公式(2)可以预测当NR质量分数为0.033时,氯化过程中氯化橡胶在任一时间的粘度。通过控制反应时间可以控制氯化橡胶的粘度。

2.3 引发剂 ABIN 用量对氯化液和氯化橡胶粘度的影响

引发剂用量对氯化过程中氯化及降解反应均有影响,但对降解反应的影响较为显著。引发剂用量较小时,产生的自由基较少,使降解深度及降解速度均降低。

当NR溶液中NR质量分数为0.033时,引发剂ABIN用量对氯化液和氯化橡胶粘度的影响见图3和4。

由图3可见,引发剂用量越小,降解反应越慢,氯化液粘度越大,越有利于高粘度氯化橡胶的生产,但相应的氯化液粘度峰值也越大。当引发剂用量为0.5份时,氯化液粘度的最大值为1.035 7 Pa·s,此粘度不利于工艺操作。当引发剂用量大于1.0份时,引发剂用量对氯化液粘度影响的变化范围较小。

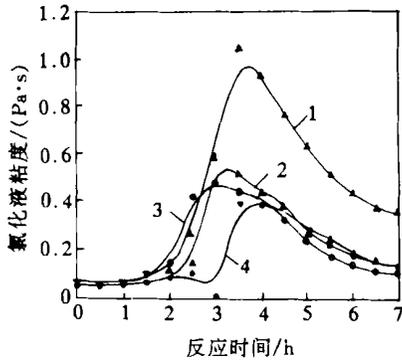


图3 引发剂用量对氯化液粘度的影响
引发剂用量: 1—0.5份; 2—0.75份; 3—1份;
4—1.5份

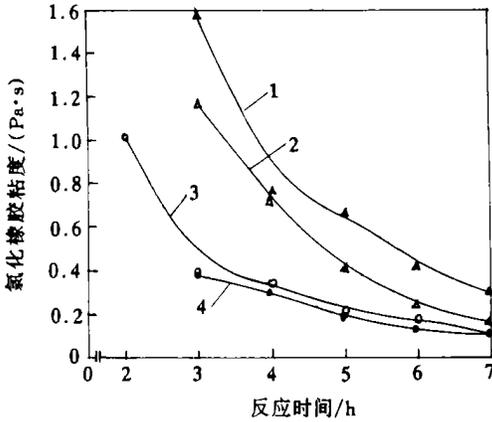


图4 引发剂用量对氯化橡胶粘度的影响
注同图3

由图4可见,随着引发剂用量的增大,氯化橡胶的粘度减小,因此,调节引发剂的用量可以制得不同粘度的氯化橡胶。为了获得高粘度氯化橡胶并使反应平稳进行,合适的引发剂用量为0.75~1份。

2.4 反应温度对氯化橡胶粘度的影响

采用基本配方,研究反应温度对氯化橡胶粘度的影响,结果见图5。

由图5可见,温度越高,氯化橡胶的粘度越小。这主要是由于温度升高,降解反应加剧造成的。当反应温度 $\geq 70^\circ\text{C}$ 时,氯化橡胶的粘度 $\leq 0.05\text{ Pa}\cdot\text{s}$,不符合高粘度氯化橡胶的要求,

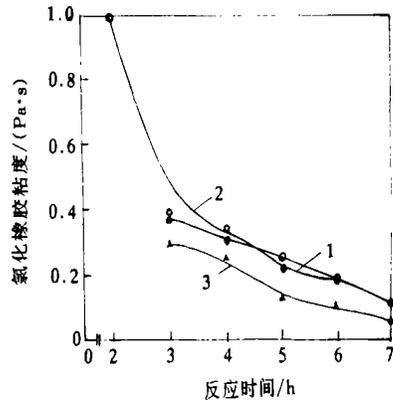


图5 温度对氯化橡胶粘度的影响
温度: 1— $(60\pm 1)^\circ\text{C}$; 2— $(65\pm 1)^\circ\text{C}$; 3— $(70\pm 1)^\circ\text{C}$
因此,合适的温度范围为 $60\sim 65^\circ\text{C}$ 。

3 结论

(1) NR 溶液中 NR 质量分数对氯化液和氯化橡胶粘度的影响较大。NR 质量分数较小时,难以制得高粘度氯化橡胶; NR 质量分数较大时,氯化液粘度峰值过大,使反应难以进行,比较理想的 NR 质量分数为 0.033。

(2) 当 NR 的质量分数为 0.033 时,氯化橡胶的粘度随反应时间变化的经验模型为: $\eta_p = 2.828t^{-1.7}$,该模型对实际生产具有一定的指导意义。

(3) 引发剂用量对氯化液的粘度和氯化橡胶的粘度均有影响,合适的引发剂用量为 0.75~1 份。

(4) 反应温度过高或过低均难以制得高粘度氯化橡胶,合适的反应温度为 $60\sim 65^\circ\text{C}$ 。

参考文献:

- [1] A A 顿佐夫. 氯化聚合物[M]. 北京: 化学工业出版社, 1981. 10-16.
- [2] 黄云翔. 氯化橡胶的合成与应用[J]. 广州化工, 1989(2): 8-11.
- [3] 葛发祥. 氯化橡胶及其生产工艺的开发[J]. 安徽化工, 1995(2): 10-12.
- [4] 王会昌. 氯化橡胶的开发及前景[J]. 化工商品科技情报, 1994(2): 3-7.