

文章编号:1671-6833(2005)03-0001-03

# 正己烷对氯化聚丙烯—甲苯溶液稀释比值的研究

刘大壮<sup>1</sup>, 刘 敏<sup>1</sup>, 欧玉静<sup>2</sup>

(1. 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002; 2. 兰州理工大学化工系, 甘肃 兰州 730050)

**摘 要:**采用浊度法和激光浊度法测定了不同温度下氯化聚丙烯(CPP) — 甲苯溶液浓度对正己烷稀释比值的影响规律, 结果发现稀释比值随温度的升高而增大, 随浓度的增加而减小. 氯化聚丙烯—甲苯溶液浓度大于  $0.01 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 稀释比值随浓度改变的速率较小, 可以作为一个特征数字表征该体系的性质. 测定还发现 CPP 的稀释比值随其氯化度的增大而降低, CPP 接枝马来酸酐接枝物的稀释比值随其接枝率的增加而减小. 对比可知, 上述规律均是由分子极性的增加造成的. 可以将稀释比值随氯化度和接枝率的变化关系统一在一个经验方程中.

**关键词:**氯化聚丙烯; 氯化度; 接枝率; 稀释比值

**中图分类号:** TQ 325.1<sup>+4</sup> **文献标识码:** A

## 0 引言

溶剂型涂料是将涂料溶解在溶剂中涂刷施工使用的涂料. 如果良溶剂价格较高而不良溶剂价格较低, 常常是先将该涂料溶于一定量的良溶剂中, 然后加入不良溶剂, 用这样的混合溶剂以降低成本. 但不良溶剂的加入量是有限度的, 超过一定的比例, 就会出现浑浊、沉淀而不能使用. 为了确定在良溶剂中非溶剂允许加入的最大量, 常用稀释比值作量化描述. 所谓稀释比值指的是在良溶剂中滴加非溶剂直到混浊时非溶剂与良溶剂的体积比, 是涂料使用中重要的基础数据之一. 除了降低成本, 使用混合溶剂还可以调节涂料的挥发速率和表面张力, 进而影响到该涂料溶剂挥发完后的漆膜光泽、附着力、表面状态等多方面性能.

稀释比值的测定方法也可用来测定高聚物的溶度参数. 具体方法是选择一种溶度参数比良溶剂高的非溶剂和一种溶度参数比良溶剂低的非溶剂, 分别测定其稀释比值, 按照混合溶剂的加和规则, 分别算出该高聚物溶度参数的上限和下限, 取二者的平均值得到该高聚物溶度参数的点估计值<sup>[1,3]</sup>. 因此, 虽然稀释比值是从生产需要提出的, 但它在理论研究中也具有一定的价值. 例如文献[3]介绍了硝酸纤维素在不同溶剂中的稀释比

值. 文献[4,5]也用稀释比值法考察了马来酸酐接枝到氯化聚丙烯上后引起分子极性的变化.

氯化聚丙烯(CPP) 是一种涂料助剂<sup>[9]</sup>, 用以提高涂料对聚丙烯塑料的附着力. 它易溶于甲苯或二甲苯, 而不溶于 200<sup>#</sup> 汽油. 由于许多溶剂型涂料用的溶剂是 200<sup>#</sup> 汽油, 所以在研究 CPP 与其它溶剂型涂料树脂复配时, 需要考虑 200<sup>#</sup> 汽油对 CPP — 甲苯溶液的稀释比值. 因此研究 200<sup>#</sup> 汽油对 CPP — 甲苯溶液的稀释比值的规律具有重要的实际意义. 200<sup>#</sup> 汽油是烷烃的混合物, 因此我们采用正己烷作为 200<sup>#</sup> 汽油的模型化合物进行研究, 系统考察了浓度和氯化度对 CPP — 甲苯溶液稀释比值的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

原料: 氯化聚丙烯(CPP-GD, 氯含量为 30%)、0.04~0.05Pa s、0.3Pa s 和 0.35Pa s, 广东金珠江化学有限公司; 氯化聚丙烯(CPP SX, 氯含量为 40%), 山西忻州市化工厂; PPB, 台湾德谦企业股份有限公司; 过氧化氢; 氢氧化钠标准溶液; 正己烷, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心; 甲苯, 分析纯, 天津市北宏试剂厂.

仪器: 由晶体管激光发生器、光电转换器和光

收稿日期: 2005-04-11; 修订日期: 2005-05-27

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目(0311022700)

作者简介: 刘大壮(1934-), 男, 河南省太康县人, 郑州大学教授, 博士生导师, 主要从事催化及高分子方面的研究.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

强数码显示仪组成的激光测定系统;PHS-3C 型酸度计;10 mL 微量滴定管;定量滤纸;500 mL 锥形瓶;新电炉丝;分析天平;磁力搅拌器.

1.2 稀释比值的测定方法

分别采用浊度法和激光浊度法进行测定,具体操作详见文献[7].

1.3 氯化度的测定

采用氧瓶燃烧法测定.

2 结果与讨论

2.1 氯化聚丙烯-甲苯溶液的浓度对稀释比值的影响

分别测定了不同温度、不同浓度下氯化聚丙烯-甲苯溶液的稀释比值.为了比较激光测定和肉眼观察浊点的差别,系列1用激光测定浊点,系列2和系列3用肉眼观察浊点,结果如表1所示.

表1 不同条件下的稀释比值

Tab.1 Dilution ratio at different conditions

CPP 甲苯溶液 的浓度 $c/(g \cdot mL^{-1})$	滴加正己烷的体积/mL		
	25 ℃ 系列1	20 ℃ 系列2	12 ℃ 系列3
0.002	3.30	2.98	2.50
0.004	3.16	2.66	2.16
0.006	2.88	2.41	2.14
0.008	2.73	2.38	1.60
0.010	2.68	2.35	1.37
0.030	2.22	1.38	0.89
0.050	1.62	1.05	0.77
0.070	1.45	1.00	0.74
0.090	0.97	0.76	0.68
0.100	0.99	0.73	0.64
0.150	0.73	0.69	0.57
0.200	0.65	0.52	0.50

3个系列均表明,稀释比值随着温度的升高而增大,因此在工业上为稀释比值选取数据时应注意温度的一致性.如果测定时的温度高,按照此稀释比值配成的涂料在天气变冷时就可能会出现沉淀,也就是说,工业使用时加入非溶剂的量要留有余地.表1中的数据还表明,在同一温度下,随着浓度的增加稀释比值在降低.这与硝酸纤维素稀释比值的结果是一致的.

这3组稀释比值和浓度的关系,可以用同一组方程拟合.若用 $y$ 表示稀释比值,用 $c$ 表示浓度,则该式为

$$y = Ac^{-B} \tag{1}$$

对于系列1, $A = 0.449\ 2$ , $B = 0.363\ 3$ ;对于系列2, $A = 0.317$ , $B = 0.394\ 3$ ;对于系列3, $A = 0.273\ 9$ , $B = 0.366\ 5$ .从稀释比值随浓度下降的

速率上看,浓度低时下降快,浓度高的下降慢.为了量化表示,将式(1)求导得

$$\frac{dy}{dc} = -ABc^{-B-1} \tag{2}$$

将表1的数据代入式(2),算出斜率作图,即图1.

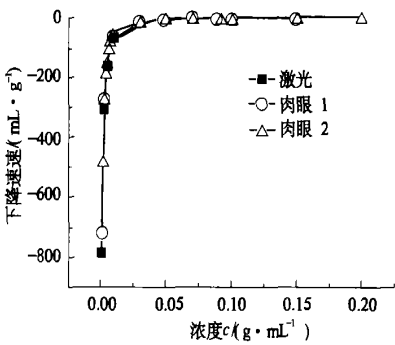


图1 稀释比值下降速率随浓度的变化关系

Fig.1 The relation of decline speed and concentration

由图中可知,虽然不同温度和浓度下的稀释比值不同,但它们下降的速率却大体上落在同一条曲线上.这条曲线以浓度为 $0.01g \cdot mL^{-1}$ 作为分界点, $0.008 \sim 0.03g \cdot mL^{-1}$ 之间为过渡区.小于 $0.008g \cdot mL^{-1}$ 时,速率下降非常迅速,大于 $0.03g \cdot mL^{-1}$ 时,速率下降非常缓慢,宛若两条相交直线.如果粗略地用两条直线表示这种趋势,算出两条直线相交于 $0.009g \cdot mL^{-1}$ 处.这个结果告诉我们,如果只测定一个稀释比值的数据作为稀释比值的特征数字,需要在大于 $0.009g \cdot mL^{-1}$ ,粗略地说就是大于 $0.01g \cdot mL^{-1}$ 的浓度下测定,因为这时稀释比值随浓度变化比较缓慢.而在 $0.008g \cdot mL^{-1}$ 以下,由于稀释比值随浓度变化显著,不能用一个点代表稀释比值的变化.由于不同温度、不同浓度和不同测定浊点的方法都遵守这样一个规律,所以这个规律具有一般化的意义,对其它高聚物稀释比值的测定也具有重要参考价值.

2.2 氯化聚丙烯氯化度对稀释比值的影响

用激光浊度法测定了不同氯化度样品的稀释比值,结果见表2.测定时CPP-甲苯溶液的浓度保持 $0.013\ 7g \cdot mL^{-1}$ 左右,温度为 $25\ ^\circ C$ .

表2 各种样品的稀释比值

Tab.2 Dilution ratio of samples

组分	PPB	CPP-GD	CPP-SX	0.04~ 0.05Pa s	0.3Pa s	0.35Pa s
				氯化度/%	稀释比值	稀释比值
25	30	40	27.84	32.37	35.08	
6.11	2.44	0.64	4.41	1.66	1.3	

从测定结果看,稀释比值和氯化度之间存在

着明显的相关关系. 氯化度越高, 稀释比越低. 将上述数据用经验方程式拟合, 发现式 (3) 能较好的拟合所得数据, 相关系数  $R=0.99$ .

$$y=0.009\ 69x^{-4.671\ 8}\tag{3}$$

式中:  $y$  表示稀释比值,  $x$  表示氯化度.

在某厂选用氯化聚丙烯时, 需要将氯化聚丙烯和改性的醇酸树脂(溶剂是 200 号汽油)复配. 他们对比了多种牌号, 发现只有牌号为 PPB 的产品可用, CPP-GD, CPP-SX 等产品都不可用. 以前并不清楚原因. 当我们对测得的这个结果分析以后, 认为主要原因在于氯化聚丙烯的氯化度不同. 该厂所要求的 CPP 样品稀释比值较大而其它样品的稀释比值相对较小, 因而不能满足要求. 所以我们建议该厂试用金珠江化学有限公司的新产品 0.04~0.05Pa s 的 CPP(氯化度为 27.84%). 经该厂试验, 果然取得成功. 结果证明我们对稀释比值的测定和其相关规律的研究确实是可以指导实际生产的.

2.3 马来酸酐取代 CPP 中部分氯后对稀释比值的影响

我们实验室曾制备了氯化聚丙烯的马来酸酐(MAH)接枝物<sup>[9]</sup>, 并测定了 CPP-GD 中少量氯被马来酸酐取代(接枝)后稀释比值的变化. 在非极性溶剂中随着马来酸酐接枝率的增加溶解度降低, 在中等极性溶剂中随着马来酸酐接枝率的增加溶解度增加. 由此证明马来酸酐的引入增大了分子的极性, 见表 3<sup>[4]</sup>.

表 3 不同接枝率下的稀释比值

Tab.3 Dilution ratio at different grafting yield

组分	CPP-GD	1 <sup>#</sup> 接枝物	2 <sup>#</sup> 接枝物	3 <sup>#</sup> 接枝物	4 <sup>#</sup> 接枝物
接枝率/%	0.00	2.20	2.87	3.94	5.83
稀释比值	2.44	2.17	1.95	0.81	0.73

稀释比值的减小, 说明随着马来酸酐接枝率的增加, 分子极性也在增加. 因为氯原子的极性显然要比氢原子极性大, 笔者测定出了随着氯化度的增大稀释比值在减小的规律, 同样也说明随着氯化度的增加分子极性在增大. 这样, 单从分子极性的角度看, 马来酸酐的接枝和氯化度的增加起着同样的作用, 经过转换有可能用一个统一的方程式描述. 为此进行了优化计算, 得出如下关系:

$$x_1=0.3+1.5g\tag{4}$$

式中:  $g$  为马来酸酐的接枝率,  $x_1$  为换算后的当量氯化度. 对于未接枝的氯化聚丙烯, 当量氯化度就等于其氯化度. 将当量氯化度绘在图 2 上发现, 当量氯化度的确可以落在方程 (3) 的曲线附近.

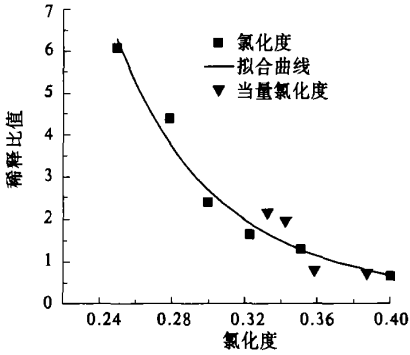


图 2 当量氯化度与原拟合曲线的比较  
Fig.2 The comparison of chlorine content after conversion and fit curve

3 结论

(1) 分别测定了不同浓度和温度下正己烷对 CPP-甲苯溶液的稀释比值, 发现稀释比值随温度的升高而增大, 随浓度的增加而减小. 计算了稀释比值随浓度降低的速率, 发现当氯化聚丙烯的浓度大于  $0.01\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  后, 不同温度下稀释比值降低的速率都很小, 因此为测定稀释比值采用大于  $0.01\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  的浓度找到了根据.

(2) 用激光浊度法测定了氯化度对 CPP 的稀释比值的影响规律, 发现二者有明显的相关关系, 即  $y=0.009\ 69x^{-4.671\ 84}$ . 随着氯化度的增加, 稀释比值在减小.

(3) 将 CPP-g-MAH 接枝物的接枝率转换成当量氯化度后, 它对稀释比值的影响规律与氯化度对稀释比值的影响规律可用同一个方程来描述.

参考文献:

[1] 北京大学化学系高分子教研室. 高分子实验与专论[M]. 北京: 北京大学出版社, 1990. 505~508.  
[2] 刘大壮, 董雪茹. 马来酸酐改性的丙稀-丁烯共聚物的溶度参数[J]. 郑州大学学报(工学版), 2004, 25(2): 1~6.  
[3] 袁保厘. 涂料工艺(上)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997. 952~954.  
[4] HU D Z, FAN Z L, SUN P Q, et al. Solution Properties of Chlorinated Polypropylene and Maleic Anhydride Grafted Chlorinated Polypropylene[J]. Physics and Chemistry of Liquids, 2004, 42(6): 551~560.  
[5] FAN Z L, HU D Z, WANG J J. Study on Miscibility of Chlorinated Polypropylene with Alkyd Resin by Dilute Solution Viscometry[J]. Physics and Chemistry of Liquids, 2003, 41(4): 391~397.

(下转第 7 页)

[ 6 ] BENTEZ J , DIAZ A , LAURENT Y . Study of alu -  
minophosphate oxynitride ( APON ) materials by Xray  
photoelectron( XPS ) and diffuse reflectance Fourier trans -  
formIR spectroscopy( DRIFTS)[J] . J Mater Chem , 1998 ,  
8 ( 3 ) : 687 ~ 691 .

Preparation of New Catalysis Material Aluminophosphate Oxynitride ( APON)

ZHAN Yu -zhong , CHEN Yi -liang , XU Jun , GUO Shi -ling , LIU Da -zhuang

(School of Chemical Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450002 , China)

**Abstract :** The new catalysis material aluminophosphate oxynitrides ( APONs ) are prepared by nitradation porous a -  
lunionphosphate precursor with ammonia at 800℃ . The effects of the size of alunionphosphate precursor , ammonia  
flow and nitridation temperature on preparation of APON are investigated . It is found that the size of precursor in -  
fluences the preparation , but the effect can be ignored if the size is smaller than 0.25 mm . The very high ammonia  
flow must be used during the nitridation procedure . If the flow is small , the rate of nitridation reaction will be very  
low and the preparation will last very long . The nitridation temperature influences greatly the preparation . The high -  
er the temperature , the quicker the rate of preparation . The obvious loss of phosphorus can be observed at 800℃ .  
The P /AL rate decreases from 1 to 0.75 during the initiative 5h , then it keeps constant . The apparent first order ki -  
netics equation which describes the nitrogen content and nitradation time is established . The equation fits the kinet -  
ics experiment results .

**Key words :** porous alunionphosphate ; nitridation ; aluminophosphate oxynitrides ( APONs ) ; preparation ; first order  
kinetics equation

( 上接第 3 页 )

[ 6 ] 范忠雷 , 唐四叶 , 刘大壮 , 等 . 氯化聚丙烯研究进展  
[J] . 现代化工 , 2004 , 24 ( 12 ) : 16 ~ 19 .

[ 7 ] 范忠雷 , 刘 扬 , 刘大壮 , 等 . 氯化聚丙烯相关物性参  
数的测定 [J] . 塑料工业 , 2003 , 31 ( 4 ) : 44 ~ 47 .

[ 8 ] 马向东 . 氯化聚丙烯接枝物的合成及其与醇酸树脂  
的相容性 [D] . 郑州 : 郑州大学 , 2004 .

Study on Dilution Ratio of N-Hexane  
to Chlorinated Polypropylene -Toluene Solution

LIU Da -zhuang<sup>1</sup> , LIU Mn<sup>1</sup> , OU Yu -jing<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> . School of Chemical Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450002 , China ; <sup>2</sup> . Department of Chemical Engineering , Lanzhou  
University of Technology , Lanzhou 730050 , China)

**Abstract :** The law of dilution ratio influenced by temperature and the concentration of chlorinated polypropylene -  
toluene solution is studied using laser monitoring observation system and classical method of turbidity . Results show  
that the dilution ratio increases with the increasing temperature , and declines with the increasing concentration .  
When the concentration is more than 0.01g · mL<sup>-1</sup> , the decline speed of dilution ratio with concentration is slower .  
The laws that dilution ratio decreases with the increasing chlorine content and it declines with the increasing grafting  
yield are also found . The results are caused by the increasing molecular polarity . The relation between dilution ratio  
and chlorine content and the relation between dilution ratio and grafting yield can be described by the same equa -  
tion .

**Key words :** chlorinated polypropylene ; chlorine content ; grafting yield ; dilution ratio