

天然胶乳氯化反应历程研究*

杨 丹^{1,3**} 钟杰平² 李思东² 贾德民³

(¹ 湛江海洋大学理学院 湛江 524088)(² 华南热带农产品加工设计研究所 湛江 524001)

(³ 华南理工大学材料科学与工程学院 广州 510641)

摘 要 采用红外光谱和化学分析方法,对天然胶乳的氯化反应进行了跟踪分析,其反应历程应与溶液法工艺氯化历程相似:1)取代氯化 and 环化,由 Cl^+ 进攻天然橡胶分子,产生的最初取代,伴随环化,导致二个异戊二烯单元中一个 $\text{C}=\text{C}$ 双键转化为 $\text{C}-\text{C}$ 单键;2)加成-消除,伴随 $\text{C}-\text{C}$ 基团的转移;3)纯粹取代.但胶乳法在第三步“纯粹取代”的同时,生成了一定量的叔碳 $\text{C}-\text{Cl}$ 键;红外光谱还跟踪纪录了胶乳法 CNR 中 $\text{ClC}-\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{ClC}-\text{COOH}$ 基团的生成,此二点为胶乳法 CNR 和溶液法 CNR 结构上最大的不同之处,也是导致胶乳法 CNR 稳定性差于溶液法 CNR 的主要因素.从 ^{13}C -NMR 对胶乳法 CNR 分析得出样品中含有的伯、仲、叔碳 $\text{C}-\text{Cl}$ 键的比例,结合 IR 光谱和裂解色谱-质谱分析,得出胶乳法 CNR 氯化反应的历程,氯原子的取代与加成顺序;并由结果分析可知,胶乳法 CNR 的结构不如溶液法 CNR 规整,其主要原因为氯化起始阶段有 HOCl 加成、生成了较多的叔碳 $\text{C}-\text{Cl}$ 键以及氯化后期有一定量的 $\text{ClC}-\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{ClC}-\text{COOH}$ 基团生成.此外,还得出结论:胶乳法制备 CNR 的氯化反应在所有的 NR 分子上均匀发生.

关键词 氯化天然橡胶, 氯化历程, 红外光谱分析, ^{13}C -NMR

氯化天然橡胶(CNR)是由天然橡胶(NR)通过氯化改性而制得,具有优异的成膜性、粘附性、耐候性、耐磨性、快干性、抗渗透性、抗腐蚀性、难燃性、绝缘性和热稳定性等优点,在油漆、涂料、粘合剂、油墨等方面获得广泛应用,是工业上最重要的橡胶衍生物之一. CNR 的生产主要有两种工艺,传统的“溶液法”是将 NR 溶于 CCl_4 中,通入氯气进行氯化;新的“胶乳法”是将 NR 胶乳稳定后,通入氯气进行氯化^[1].

有关氯化天然橡胶(CNR)氯化机理及结构的研究,有很多结果报道^[2-8],但一般都是对溶液法 CNR 进行的研究,胶乳法 CNR 少有报道.本工作采用傅立叶红外光谱分析, ^{13}C -NMR 核磁共振和高分辨裂解气相色谱-质谱分析,对胶乳法 CNR 的氯化历程进行跟踪分析,并对氯化反应机理进行了分析研究.

1 实验部分

1.1 CNR 样品制备

胶乳法产品,由华南热带农产品加工设计研究所生产,在 CNR 氯化的生产过程中,在不同氯化阶段取样,用水洗涤至中性,60℃ 真空干燥.

1.2 傅立叶红外光谱

采用 Perkin-Elmer Spectrum-GX-1 型红外光谱仪,光谱分辨率为 4 cm^{-1} . 试样天然胶乳为膜片,其余为 KBr 压片.

1.3 ^{13}C -NMR 核磁共振

采用 Varian NMR Spectrometer 400 核磁共振仪,室温,频率为 100 MHz,扫描范围 2048,驰豫时间 4 s.

1.4 高分辨裂解气相色谱-质谱

JHP-3S 型居里点裂解器, HP6890/5973GC-MS;裂解室温度 250℃,裂解温度为 485℃,裂解时间 5 s;GC 为条件为 HP-5 熔融石英毛细柱,50℃ (2 min) ~ 280℃ (30 min),升温速率 5 K/min,高纯氮;质谱条件为电子轰击(EI)源,230℃,70 eV;样品用量 0.20 ~ 0.30 mg.

1.5 氯含量的测定

准确称取 CNR 样品 0.05 ~ 0.10 g 置于滤纸中,叠好固定于碘量瓶塞上的铂丝上,在 500 mL 碘量瓶中加入 100 mL 2% 氢氧化钠溶液,通氧以置换空气,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 1:1 硝酸溶液调节体系中 $[\text{H}^+] = 0.1 \sim 1\text{ mol/L}$,逐滴加入

* 2002-08-13 收稿,2002-09-15 修稿;国家自然科学基金(基金号 59863002; 50263002)资助项目和农业部天然橡胶加工重点开放实验室开放基金(基金号 20008)资助项目; ** 通讯联系人

20 mL 0.1 mol/L 的硝酸银标准溶液, 再加 1~2 mL 铁铵矾饱和溶液, 1~2 mL 邻苯二甲酸甲酯, 用 0.1 mol/L 硫氰酸铵标准溶液滴定至终点. 氯含量 $X(\%)$ 按下式计算:

$$X = \frac{(c_1 \nu_1 - c_2 \nu_2) \times 0.0355}{m} \times 100\%$$

式中, c_1 、 ν_1 分别为硝酸银标准溶液的浓度 (mol/L) 和体积 (mL); c_2 、 ν_2 分别为硫氰酸铵标准溶液的浓度 (mol/L) 和体积 (mL); m 为样品的质量 (g).

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

本实验中 F 组样品为一组不同氯化程度的 CNR 样品, 以氯化进行至的氯含量为 64.8% 时, 中断氯化反应, 计为一个时间单位. 在此时间单位内, 间隔不同的时间, 即在不同的相对时间取样,

用化学分析方法测得各样品氯含量, 其与相对时间所对应的关系见表 1.

从已发表的有关 CNR 氯化机理和结构的研究看来, CNR 的氯化机理可归纳为: 1) 取代氯化 and 环化, 由 Cl 进攻天然橡胶 (NR) 分子, 产生的最初取代, 伴随环化, 导致二个异戊二烯单元中一个 C=C 双键转化为 C—C 单键; 2) 加成-消除, 伴随 C=C 基团的转移; 3) 纯粹取代. 这已为很多工作所证实, 并得到认同^[2-6]. 反映在化学反应式中为:

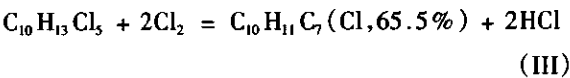
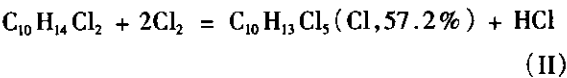
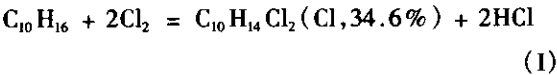


Table 1 Relationship between relative time and chlorine content

Example	F0	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
Relative time	0	1/12	1/6	1/4	1/3	1/2	5/6	1
Chlorine content (%)	0	14.6	32.3	36.0	41.6	49.5	58.4	64.8
Equal to the number of Cl in one (C ₁₀ H ₁₆)	0	0.65	1.80	2.12	2.69	3.70	5.26	6.80

该反应式假定分子中甲基不参与氯化反应, 但实际上有少量的甲基在反应中被氯化取代生成了亚甲基^[4]. 当 CNR 氯化至氯含量为 65% 左右时, 产物的稳定性较佳^[8], 在工艺上为控制指标. 继续氯化仍可进行, 可氯化至 70% 以上, 但极慢. 为简化问题的讨论, 以氯化至 65% 左右时, 作为反应终点.

胶乳法的氯化工艺与溶液法有很大的不同, 但两种工艺方法制备的 CNR 具有相似的主体结构, 只是精细结构有差别^[9,10]. 对于主体结构来说, 应具有相同的氯化历程, 则表 1 中氯含量的数据与氯化反应式 (I)、(II)、(III) 对应为: 胶乳法反应进行到约 1/5 的程度时, 为第一阶段; 1/5 至约 5/6 时为第二阶段, 5/6 以后为第三阶段.

图 1 为一组对表 1 中各样品所作的红外光谱. 图 1(a) 为对照样 F0, 图 1(b)~(g) 依次对应于 F2~F7. 对图 1 进行分析, 可得如下结果:

1) 在 F0 谱图中, 3040 cm⁻¹ 和 1662 cm⁻¹ 处的峰, 表明有顺式 C=C 基团存在, 这两个峰一直保持到 F5 的谱图上, 在 F6 中消失, 说明此时双键已不存在; 在 F2~F5 的谱图上, 由于相邻氯原子的影响, 1662 cm⁻¹ 处的峰位移至 1642 cm⁻¹ 左右.

2) 2960 cm⁻¹ 处的强峰为 C—H 键的伸缩振动, 1448 cm⁻¹ 处的峰和 1375 cm⁻¹ 处的峰为 C—H 键的弯曲振动, 由于氯化反应将一些 C—H 键转化为 C—Cl 键, 因此随反应的进行, 从 F0~F7, 该组峰的峰强有所减弱.

3) 在 F2 谱图中 1715 cm⁻¹ 处的强峰, 应为试样中吸附的助剂酯分子中的羰基, 强度很大, 这一个峰在 F3~F4 中都有出现, 随反应进行, 助剂消

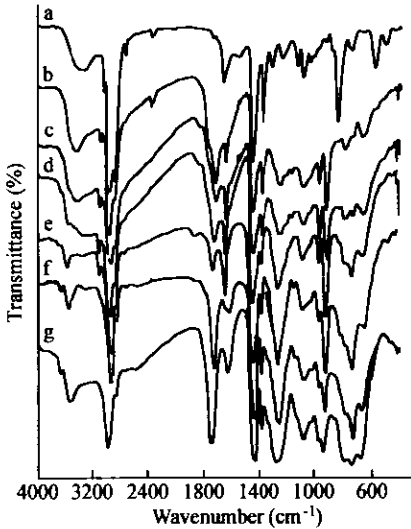
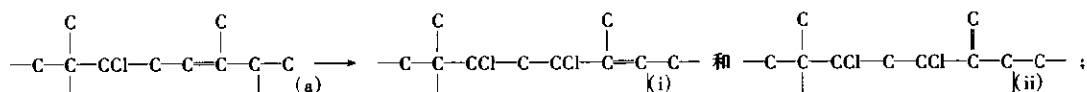


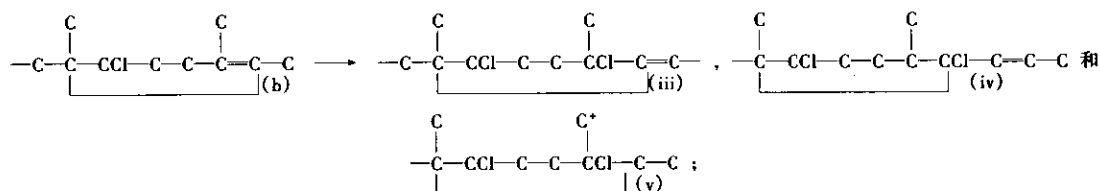
Fig. 1 IR spectra of CNR samples

式(2)也可以发生与式(1)类似的反应,但还会引出其它的副反应.随着氯化反应的进行,体系中有 HCl 产生,不利于 HOCl 的生成,所以,除最初的氯化阶段外,都是以 Cl_2 为主导氯化剂,CNR 上带有的一OH,也在氯化的过程,逐渐被—Cl 取代.

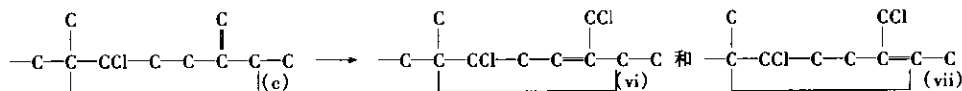
从上述反应产生的中间物分析可知,式(I)和(IV)生成仲碳 C—Cl 键,式(II)生成叔碳 C—Cl 键,而式(III)发生的双键转移,再与 —Cl^+ 结合,导致有少量的伯碳 C—Cl 键产生,式(2)也有同样的反应发生.所以试样 F1 含有的各种 C—Cl 键,此



式(b)得叔碳 C—Cl 键:



式(c)得伯碳 C—Cl 键:



从各种 C—Cl 键的增长可知,以式(a)的反应为主,式(b),(c)都有发生.从 F2 到 F4,C—Cl 键总数增为 2.69,基本上全部增加的都是仲碳 C—Cl 键,应以式(i),(iii),(iv)和(vi)上的反应为主.红外谱图也说明了这一点,在表示各种 C—Cl 键的 3 个小峰中,中间的峰发展最快.F5 的样品中,二个异戊二烯单元中含有总数为 3.70 个 C—Cl 键.从 F4 到 F5,各种 C—Cl 键增加的顺序为:叔 > 仲 > 伯,红外光谱证实,依旧发生的是加成-消除,双键转移反应.因在 F5 中表示 $\text{C}=\text{C}$ 的振动范围 1650 cm^{-1} 处,还存在一个中等强度的峰.从上述反应中间物分析,可知:式(i)和(iii)引入一个 Cl^+ 离子后,形成叔碳正离子,与一个 Cl^- 离子加成,形成叔碳 C—Cl 键, $\text{C}=\text{C}$ 双键转化为 $\text{C}-\text{C}$ 单键.式(ii)与一个 Cl^+ 离子加成后,形成伯碳 C—Cl 键,并发生与式(i)类似的 $\text{C}=\text{C}$ 转移反应.式(iv)与一个 Cl^+ 离子加成后,形成仲碳 C—Cl 键和仲碳正离子,仲碳正离子与一个 Cl^- 离子加成,也生成仲碳 C—Cl 键, $\text{C}=\text{C}$ 双键转化为 $\text{C}-\text{C}$ 单键.式(v)与一个 Cl^- 离子加成,形成伯碳 C—Cl 键, $\text{C}=\text{C}$ 双键转化为 $\text{C}-\text{C}$ 单键.式(vi)与一个

时二个异戊二烯单元中含有总数为 0.65 个 C—Cl 键,是氯化的最初阶段.

从 F1 到 F2,二个异戊二烯单元中 C—Cl 键的总数增加到 1.80,其中以仲碳 C—Cl 键为主,叔碳 C—Cl 键和伯碳 C—Cl 键各有少部分.胶乳法 CNR 具有六元环的主体结构,所以其主体反应为,在式(II)成环后,发生双键转移,得式(a),(b),(c),式(a),(b),(c)由此形成碳正离子,继续发生双键转移:

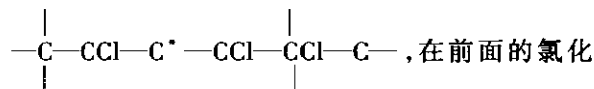
其中式(a)引入一个 —Cl^+ 后,主要生成仲碳 C—Cl 键:

Cl^+ 离子加成后,形成仲碳 C—Cl 键,并发生与式(vii)类似的 $\text{C}=\text{C}$ 转移反应.这一过程持续到二个异戊二烯单元中含有总数约为 5 个 C—Cl 键,然后为纯粹取代.

从表 3 还可看出,胶乳法 CNR 的最终产物 F7 中,C—Cl 键的总数为 6.80,相当于在二个异戊二烯单元中的分布为:1 个伯碳 C—Cl 键,2 个叔碳 C—Cl 键,4 个仲碳 C—Cl 键.说明有相当量的甲基氢在氯化反应中被氯取代,即在一个 $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}_7$ 中,有一个氯代发生在甲基上.

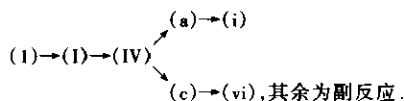
最终两个—Cl 的取代反应,应有一个可能发生在环上,另一个发生在链上或甲基碳上.对于溶液法 CNR 来说,主要是生成仲碳 C—Cl 键和伯碳 C—Cl 键.胶乳法的主导反应也为此.即 $\text{C}=\text{C}$ 全部饱和后,环上除与主链相连的碳原子外,仍有一个未被氯代的亚甲基.这在高分辨裂解气相色谱-质谱分析中得到说明.对氯含量分别为 51.0% (G1),52.4% (G2),55.1% (G3) 的 3 个样品进行高分辨裂解气相色谱-质谱分析,发现裂解碎片中,除了常见的甲苯和苯外,还检出大量的 1,4-环己二烯,且随氯含量增加而增加,这一碎片不可能在

裂解的高温下形成. 1,4-环己二烯在碎片总量中所占的量分别为: G1 中 9.47%, G2 中 27.20%, G3 中 31.34%. 应为下述环状物生成:



反应推出的中间产物中, 式(i), (ii), (vi)和(vii)均可得出该结构. C^* 为可能发生最终取代的环上碳原子. 此时在二个异戊二烯单元中含有 $C-Cl$ 键总数(n)为: $4 \leq n \leq 5$, 除了环上取代的 3 个 $-Cl$ 外, 其余的氯代发生在甲基或/和主链的碳原子上. 但对胶乳法来说, ^{13}C -NMR 核磁共振和红外光谱均显示, 从 F5 至 F7 有相当量的叔碳 $C-Cl$ 键生成, 此由副反应生成. 这是胶乳法制备 CNR 所特有的, 叔碳 $C-Cl$ 键较伯碳 $C-Cl$ 键和仲碳 $C-Cl$ 键的活性高, 这也是导致胶乳法 CNR 稳定性差于溶液法 CNR 的另一因素.

综上所述, 胶乳法氯化过程中的主导反应应为:



值得注意的是, F2 至 F4 经历了反应的 1/6 个时间段, 这是一段相当长的时间. 在此时间段里, 几乎只有仲碳 $C-Cl$ 键生成, 对应于式(a) $\rightarrow$ (i), 式(b) $\rightarrow$ (iii) 和 (iv), 式(c) $\rightarrow$ (vi). 说明胶乳法制备 CNR 的氯化反应是在所有的 NR 分子上基本上

同时均匀发生的. 因为如果反应不同步的话, 在这么长的时间里不可能只有一种 $C-Cl$ 键生成.

采用化学分析方法、红外光谱和 ^{13}C -NMR 分析, 对现行工艺条件下, 天然胶乳的氯化反应进行跟踪分析, 其反应历程应与溶液法氯化历程相对应: 1) 取代氯化 and 环化, 由 Cl 进攻天然橡胶(NR)分子, 产生的最初取代, 伴随环化, 导致二个异戊二烯单元中一个 $C=C$ 双键转化为 $C-C$ 单键; 2) 加成消除, 伴随 $C=C$ 基团的转移; 3) 纯粹取代. 红外光谱和 ^{13}C -核磁共振分析均得出胶乳法生产工艺在第三步“纯粹取代”的同时, 生成了一定量的叔 $C-Cl$ 键, 此为副反应所致; 红外光谱跟踪纪录了胶乳法 CNR 中 $ClC-C=O$ 和 $ClC-COOH$ 基团的生成, 此为胶乳法 CNR 和溶液法 CNR 结构上二点最大的不同之处. 也是导致胶乳法 CNR 稳定性差于溶液法 CNR 的主要因素.

从 ^{13}C -NMR 对胶乳法 CNR 分析得出样品中含有的伯、仲、叔 $C-Cl$ 键的比例, 结合 IR 光谱和裂解色谱-质谱分析, 得出胶乳法 CNR 氯化反应的历程, Cl 原子的取代与加成顺序.

天然胶乳的氯化反应是在所有的 NR 分子上均匀发生的. 胶乳法 CNR 的结构不如溶液法 CNR 规整, 其主要原因为氯化起始阶段有 $HOCl$ 加成、生成了较多的叔 $C-Cl$ 键以及氯化后期有一定量的 $ClC-C=O$ 和 $ClC-COOH$ 基团生成.

REFERENCES

- 1 Zhong Jieping, Li Sidong, Wei Yongcai, Yu Heping, Peng Zheng. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 73(12): 2863 ~ 2867
- 2 Bloomfield G F. J Chem Soc, 1943, (2): 289 ~ 295
- 3 Taft Jr Robert W. J Am Chem Soc, 1948, 70(10): 3364 ~ 3369
- 4 van Amerongen G J, Koningsberger C, Salomon G. J Polym Sci, 1950, 5(6): 639 ~ 652
- 5 Siku Makani, Maryvonne Brigodiot, Ernest Marechal. J Appl Polym Sci, 1984, 29(12): 4081 ~ 4089
- 6 Krentsel L B, Travin S O, Litmanovich A D. Eur Polym J, 1985, 21(4): 405 ~ 408
- 7 Eskina M V, Khachaturov A S, Krentsel L B, Litmanovich A D. Eur Polym J, 1990, 26(2): 181 ~ 188
- 8 Tatsumi Yamamoto. Rub Chem Tech, 1936, 9: 311 ~ 317
- 9 Yang Dan(杨丹), Li Sidong(李思东), Jia Demin(贾德民). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 2001, 24(6): 302
- 10 Yang Dan, Li Sidong, Fu Weiwen, Zhang Jieping, Jia Demin. J Appl Polym Sci, 2003, 87(2): 199 ~ 204
- 11 Dong Qingnian(董庆年). IR Spectra(红外光谱法). Beijing(北京): China Petrochem Publishing House(石油化学工业出版社), 1977. 182

STUDY OF CHLORINATION REACTION MECHANISM OF LATEX

YANG Dan^{1,3}, ZHONG Jieping², LI Sidong², JIA Demin³*(¹ Zhanjiang Ocean University Science Institute, Zhanjiang 524088)**(² South China Processing, Design and Research Institute of Tropic Plants, Zhanjiang 524001)**(³ South China University of Technology, Material Science and Engineering College, Guangzhou 510641)*

Abstract Fourier transform infrared spectroscopy and chemical analysis were applied to study the chlorination reaction mechanism of latex. The results showed that the chlorination mechanism of latex is similar to that from solution: (1) substituted chlorination and cyclization (The initial substitution was created by that chlorine attacked natural rubber molecules with concomitant cyclization reaction), (2) addition-elimination accompanied by a shifting of the C=C group and (3) pure substitution. Furthermore, the production of ClC—C=O and RCIC—COOH groups was recorded by Fourier transform infrared spectroscopy. This is the largest difference between CNR prepared from latex and from solution. From the ratio of primary, secondary and tertiary C—Cl bands analyzed by ¹³C-NMR, combined with IR spectrometry and high resolution pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry, the chlorination mechanism of CNR from latex and the sequence of —Cl substitution and addition could be introduced. The structure of CNR from latex is not as regular as CNR from solution. The main reason was that HOCl formed at the initial stage of chlorination, and RCIC—COOH produced at the later stage of chlorination. Furthermore, a conclusion could be deduced that the chlorination reaction takes place evenly on all NR molecules in the chlorination process in latex.

Key words Chlorinated natural rubber, Chlorination mechanism, Infrared spectroscopy analysis, ¹³C-NMR