

氯丁橡胶 1,2 结构单元的中低温异构化转变研究

虞远忠,夏浙安*,叶炜,孙聪敏
(华东理工大学材料科学与工程学院,上海 200237)

摘要:将牌号为 CR232 的氯丁橡胶溶解在甲苯中分别与 $ZnCl_2$ 等助剂在 $80^\circ C$ 下反应,通过核磁共振氢谱对反应物的结构进行表征分析,发现了 1,2 结构单元异构化的结构,且胶液未出现交联状态。改变助剂种类和用量、反应气氛、反应时间以及反应温度进行试验研究,结果表明,在 $80^\circ C$ 时使用 $ZnCl_2$ (其质量相当于氯丁橡胶质量的 0.6%) 能够使 CR 的 1,2 结构单元在 1 h 内全部异构化;同样条件下,以丙烯酸锌 (ZDA)、 $CuCl_2$ 和 $Zn(OH)_2$ 为助剂时只有较少部分的 CR 的 1,2 结构单元发生异构化;以 ZnO 或 $MgCl_2$ 作助剂时,未发现明显异构化。将反应氛围由氮气改为空气后,异构化过程加快。当反应温度高于 $60^\circ C$ 时,随温度升高,异构化过程加速。在能发生异构化的体系中加入过氧化苯甲酰 (BPO),可提升异构化完成速度,同时也加剧了 CR 上活性氯的脱出。

关键词:氯丁橡胶;1,2 结构单元;异构化; $ZnCl_2$;BPO

中图分类号:TQ430

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)09-0213-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.09.037

Isomerization transformation of 1,2 structural units in chloroprene rubber

YU Yuan-zhong, XIA Zhe-an*, YE Wei, SUN Cong-min

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: CR232 chloroprene rubber is dissolved in toluene, and reacts with $ZnCl_2$ and other additives at $80^\circ C$, the structure of the reactive products is characterized by means of 1H -NMR spectroscopy. It is found there is a structural isomerization of 1,2 structural units, and there is not any cross-linking state in rubber solution. The research is conducted through changing the types and amounts of additives, reaction atmosphere, reaction time, and reaction temperature in chloroprene rubber solution. It is found that at $80^\circ C$, adding $ZnCl_2$ with an amount as much as 0.6% of CR232 weight can isomerize all 1,2 structural units of CR232 within 1 hours. While zinc acrylate (ZDA), $CuCl_2$, and $Zn(OH)_2$ can only isomerize a few of the 1,2 structural units in CR232 under the same conditions. As ZnO or $MgCl_2$ is served as the additive, no obvious isomerization is observed. The isomerization process will accelerate when the reaction atmosphere changes from nitrogen to air. At a temperature exceeding $60^\circ C$, the time required for isomerization declines as the temperature increases. In the system where isomerization can occur, adding benzoyl peroxide accelerates the completion of isomerization and also intensifies the release of active chlorine on CR.

Key words: chloroprene rubber; 1,2 structural units; isomerization; zinc acrylate; benzoyl peroxide

氯丁橡胶 (CR) 是世界上工业化最早、应用领域广泛的合成橡胶^[1]。CR 一般由 2-氯-1,3-丁二烯通过自由基乳液法聚合而成,现代波谱分析 (IR, NMR) 表明其分子链结构以 1,4 结构单元为主,1,2 结构单元和 3,4 结构单元分别占 1.5% 和 1% 左右^[2-3]。以往的研究结果都认为,用 ZnO 或 MgO 为硫化剂进行硫化时,1,2 结构单元或其异构化形成的含有叔烯丙基氯的异构体单元是 CR 产生交联反应的点位^[4-8];1,2 结构单元上的氯被认为是容易脱落的活泼氯^[9]。

一般的 CR 干胶中,几乎没有 1,2 结构单元的异构体存在,经过 $120^\circ C$ 及以上的高温老化处理后

或交联后的萃取胶中,检测到了 1,2 结构单元的异构体;然而,在高温下 1,2 结构单元的异构化与其导致的 CR 交联会一起发生,同时也导致了 CR 的脱氯化氢及断链现象发生^[10-11]。因此,如果能在中低温环境中实现 1,2 结构单元的异构化,对 CR 交联的研究和应用有一定的现实意义,也将为 CR 交联在胶粘剂方面应用提供支撑。

本研究以 $40^\circ C$ 乳液聚合、含有相对较多 1,2 结构单元的 CR232 氯丁橡胶为原料,甲苯为溶剂,在传统氯丁橡胶溶液接枝反应所用的中低温环境下,研究助剂种类及其用量、反应气氛、反应时间、反应温度对氯丁橡胶上 1,2 结构单元发生异构化

收稿日期:2024-11-26;修回日期:2025-07-03

作者简介:虞远忠 (1998-),男,硕士生,研究方向为特种高分子胶粘剂,2842130746@qq.com;夏浙安 (1970-),男,博士,副研究员,研究方向为聚合物加工和应用,通讯联系人,xiazhean@ecust.edu.cn。

的影响。

1 材料与仪器

1.1 材料

氯丁橡胶,工业级(牌号 CR232),山西霍家长化橡胶有限公司提供。氘代氯仿(CDCl_3),光谱纯;BPO,化学纯;ZnO、丙烯酸锌(ZDA)等其他化学品均购于上海泰坦科技股份有限公司。

1.2 仪器

恒温加热磁力搅拌器,BMS-14,上海泰坦科技股份有限公司生产;电子精密天平,MP500B,上海良平仪器仪表有限公司生产;核磁共振波谱仪,AVANCE III 400,德国 Bruker 公司生产。

2 实验

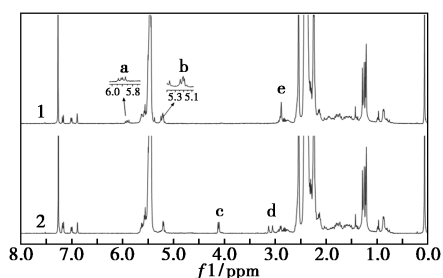
将 10 g CR232 和 66 g 甲苯置于玻璃反应釜中进行搅拌,水浴升温至 50°C ,使胶块与甲苯形成均匀的溶液后,继续升温至反应温度 80°C ,加入助剂(如 ZnCl_2),反应持续一段时间后取样,室温晾干除去甲苯,并以氘代氯仿为溶剂进行核磁共振氢谱表征。

改变助剂种类、助剂用量、反应气氛、反应时间以及反应温度,得到经不同条件下处理后 CR232 的核磁共振表征图谱。

3 结果与讨论

3.1 1,2 结构单元异构化前后 CR232 的核磁共振氢谱分析

由图 1 可知,a 峰(化学位移 5.9 ppm 附近的 4 个小峰)以及 b 峰(化学位移 5.25 ppm 和 5.38 ppm 的 2 个小峰)分别代表 CR232 的 1,2 结构单元中两种不饱和氢[参见图 2 中(a)和(b)示意]。在 1,2 结构单元异构化后 CR232 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱中,代



1—CR232 原胶;2—CR232 异构胶

图 1 1,2 结构单元异构化前后 CR232 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱

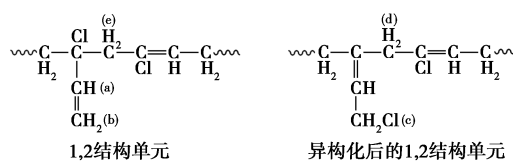
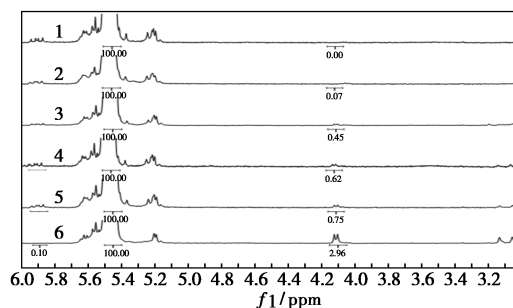


图 2 异构化前后 CR232 的 1,2 结构单元简式变化

表 1,2 单元的 a 峰和 b 峰均消失,在化学位移 4.1 ppm 和 3.1 ppm 左右分别出现了新的质子峰 c 和 d。其中,c 峰代表异构化的 1,2 结构单元— CH_2Cl 上的 2 个氢[参考图 2 中的(c)示意],d 峰代表紧邻异构化的 1,2 结构单元的亚甲基[参考图 2 中的(d)示意]^[7]。因此,观察 a 峰、b 峰、e 峰是否变化或消失及处峰是否出现,可以判别 1,2 结构单元异构化的情况。

3.2 助剂品种及用量和反应时间对 1,2 结构单元异构化的影响

如图 3 所示,采用 0.06 g ZnCl_2 (相当于 CR232 质量的 0.6%左右)在 80°C 下经过 1 h 的反应能够使氯丁橡胶中所有的 1,2 结构单元异构化;采用 ZDA、 CuCl_2 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 也能够使 CR232 的 1,2 结构单元发生异构化,但程度较低,所产生的异构化 1,2 结构单元的量约为采用 ZnCl_2 时的 1/6 左右。同样反应条件下,采用 ZnO 或 MgCl_2 均不能使 CR232 的 1,2 结构单元发生明显的异构化。就 ZnO 而言,Vukov^[8] 研究指出,相当于 CR 胶重量 5% 的 ZnO 能够在 150°C 下交联 CR,是因为部分 ZnO 与 1,2 结构单元上的氯反应产生 ZnCl_2 并进一步诱导异构、脱氯和交联。但本实验发现 80°C 下,ZnO 几乎不起作用。



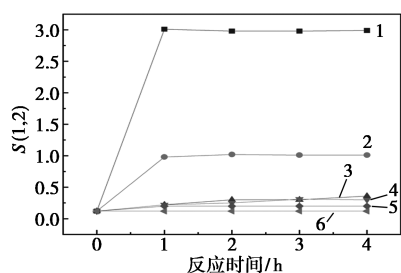
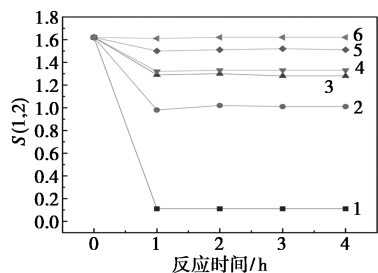
1— MgCl_2 ;2—ZnO;3— CuCl_2 ;4—ZDA;5— $\text{Zn}(\text{OH})_2$;6— ZnCl_2

图 3 CR232 与不同助剂反应后产物的 $^1\text{H-NMR}$ 局部放大图谱

CR232 中反式 1,4 结构单元占总数的 95% 以上,1,4 结构单元上不饱和氢的出峰位置在化学位移 5.4~5.5 ppm 之间,其出峰面积很大,在反应前

后基本没有发生变化,以其峰积分面积为参照基准,设为100.00;出现的c峰(化学位移4.1 ppm处)面积标注为 $S(iso)$,其值越大,说明异构化程度越高;用 $S(1,2)$ 标注为a峰(化学位移5.9 ppm处)的面积积分,其值越高表示未被异构化的1,2结构单元越多。

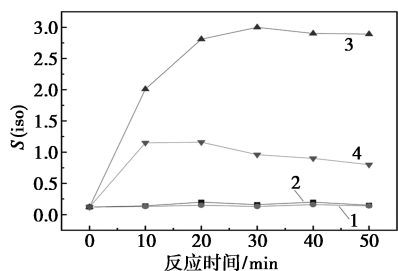
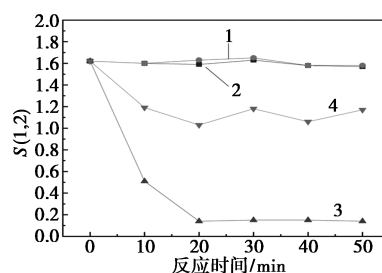
如图4所示,采用0.06 g $ZnCl_2$ 进行反应, $S(iso)$ 值很快达到3左右。根据质子峰面积与氢原子个数之间的关系计算可得,氯丁橡胶中1.5%的1,2结构单元完全发生异构化后的 $S(iso)$ 最大值也正好为3左右,说明用0.06 g $ZnCl_2$ 能够使10 g CR232中异构化1,2结构单元的数量达到最高,并随时间的延长基本保持不变。对比 $S(iso)$ 与 $S(1,2)$ 发现, $S(1,2)$ 相对于反应起始值的减少正好导致 $S(iso)$ 的两倍量增加;核磁图中c峰的产生都来源于CR232中1,2结构单元的异构化。

(a) $S(iso)$ (b) $S(1,2)$

1— $ZnCl_2$; 2—ZDA; 3— $Zn(OH)_2$; 4— $CuCl_2$; 5— ZnO ; 6— $MgCl_2$

图4 不同添加剂、反应时间对1,2结构单元异构化的影响

如图5所示,当 $ZnCl_2$ 助剂用量分别为0.015 g和0.03 g时,在1 h反应时间内, $S(iso)$ 值均较低;

(a) $S(iso)$ 随时间变化(b) $S(1,2)$ 随时间变化

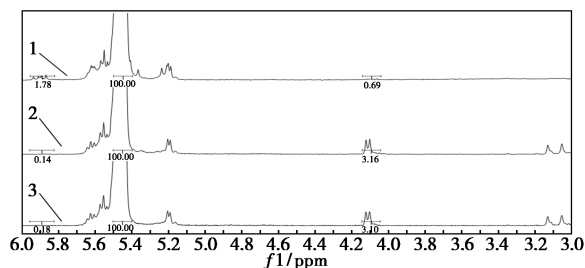
1—0.015 g $ZnCl_2$; 2—0.03 g $ZnCl_2$; 3—0.06 g $ZnCl_2$;
4—0.12 g $ZnCl_2$

图5 不同 $ZnCl_2$ 用量和反应时间对1,2结构单元异构化的影响

当 $ZnCl_2$ 用量为0.06 g(相当于CR232质量的0.6%左右)时,反应20 min后 $S(iso)$ 值几乎达到最高。当继续增加 $ZnCl_2$ 的用量到0.12 g时, $S(iso)$ 值又开始降低,说明过少或过多的 $ZnCl_2$ 用量,均会使1,2结构单元异构化数量有所降低。

3.3 气体氛围对1,2结构单元异构化的影响

如图6所示,在80℃、10 g CR232、0.06 g $ZnCl_2$ 下气体氛围对CR的1,2结构单元异构化有影响。采用 $ZnCl_2$ 进行反应,空气氛围下20 min内,CR的1,2结构单元已全部异构化;但在氮气氛围下20 min时,图谱还有较高的a峰(5.9 ppm)、b峰(5.38/5.25 ppm),表示还保留了很多1,2结构单元,转化成的异构单元不多;但延长反应时间至4 h时,1,2结构单元则几乎完全异构化。结果表明氧气能够促进1,2结构单元的异构化转变;而在氮气氛围中延长反应时间也能够促进1,2结构单元的异构化转变。



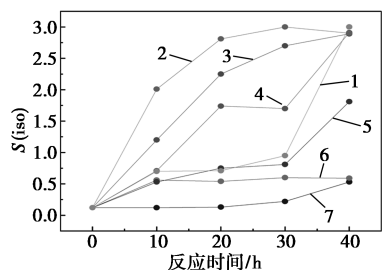
1—氮气氛围反应20 min; 2—空气氛围反应20 min;
3—氮气氛围反应4 h

图6 不同气氛下反应样品的 1H -NMR局部放大谱图

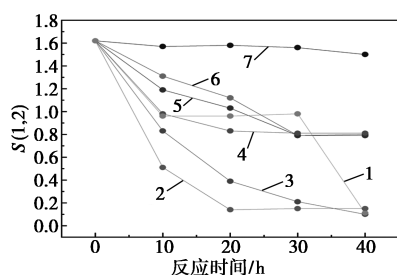
3.4 反应温度对1,2结构单元异构化的影响

如图7和图8所示,在空气氛围、10 g CR、0.06 g $ZnCl_2$ 、60~90℃温度范围内进行反应,温度越高,1,2结构单元的异构化越快。在50℃下,4 h

反应也能使 CR 的 1,2 结构单元几乎全部异构化。



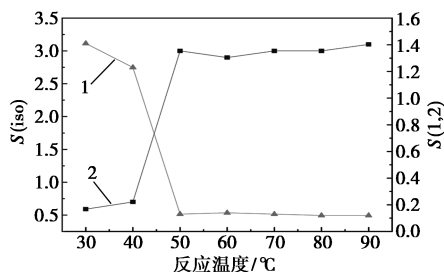
(a) S(iso)



(b) S(1,2)

1—90℃; 2—80℃; 3—70℃; 4—60℃; 5—50℃;
6—40℃; 7—30℃

图 7 不同温度、不同时长下 1,2 结构单元异构化的比较



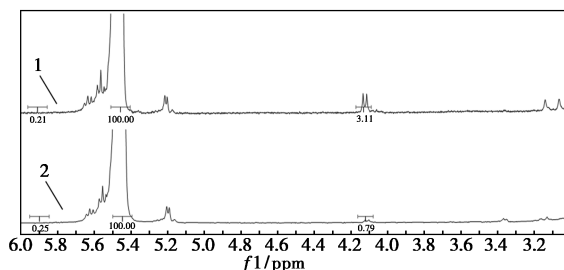
1—S(1,2); 2—S(iso)

图 8 不同温度下反应 4 h 后异构化的比较

3.5 加入 BPO 对 1,2 结构单元异构化的影响

如图 9 所示,在 80℃ 下,单独使用 0.06 g ZnCl₂ 处理 10 g CR232 样品 4 h 后,能看到 CR 的 1,2 结构单元完全异构化并保持在异构化状态。在 80℃ 下,使用 0.07 g BPO 和 0.06 g ZnCl₂ 联合处理 10 g CR232 样品 4 h 后,4.1 ppm 处的峰变小了,这表明有 BPO 存在时,CR 的 1,2 结构单元没有保持在异构化结构状态,而且 5.9 ppm 以及 5.25 ppm 附近的峰未出现,说明异构化的 1,2 结构单元并没有反向转变回 1,2 结构单元,而是参与了某种反应。同时,在 ZnCl₂/BPO 联合处理 CR232 的过程中,发现在 4 h 的反应后,胶液颜色由黄色变成了黑色,反应瓶内也伴随着白色雾状的 HCl 气体生成,这说明 CR 发生了少量 HCl 脱除的反应,而且主要发生在异构

化的 1,2 结构单元。

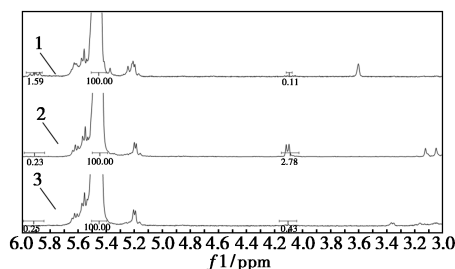


1—仅用 ZnCl₂ 处理; 2—使用 ZnCl₂/BPO 处理

图 9 分别使用 ZnCl₂ 和 ZnCl₂/BPO 处理的 CR232 的 ¹H-NMR 局部放大谱图

3.6 BPO/ZDA 对 1,2 结构单元异构化的影响

如图 10 所示,在 80℃ 下,使用 0.06 g ZDA 对 10 g CR232 处理 4 h,CR232 中 1,2 结构单元异构化的程度很低,说明 80℃ 下,仅依靠锌离子无法让 CR 的 1,2 结构单元发生异构化;当改用 BPO/ZDA 联合处理 4 h 后,其 1,2 结构单元基本上能完全异构化,这可能表示 BPO 分解产生的自由基能使氯丁橡胶上的某些氯脱出,与 ZDA 中的锌离子结合生成 ZnCl₂,进而促进 1,2 结构单元发生异构化转变。在用 ZDA 和 BPO 共同处理到 6 h 后,4.1 ppm 处的小峰没有变大,而是明显变得更小;同时,CR232 胶液也出现变黑的现象,反应瓶中也有白色雾状的 HCl 生成,这也进一步说明加入 BPO 后并不能保持 1,2 结构单元的异构化结构。而随着时间的延长,BPO 分解产生的更多自由基加剧 CR 中异构化 1,2 结构单元中氯的脱出。这是因为异构化后的烯丙基氯的活泼性更高^[9]。在 Cl 被脱除后,4.1 ppm 处 H 质子峰的位置发生了变化,可能隐藏在 5.4 ppm 的大质子峰中。



1—加入 0.06 g ZDA 反应 4 h;

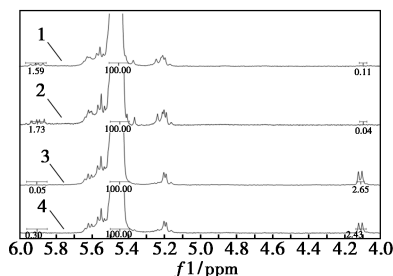
2—加入 0.06 g ZDA 和 0.07 g BPO 反应 4 h;

3—加入 0.06 g ZDA 和 0.07 g BPO 反应 6 h

图 10 分别使用 ZDA 和 ZDA/BPO 处理的 CR232 的 ¹H-NMR 局部放大谱图

如图 11 所示,在 80℃、10 g CR232、0.07 g ZDA

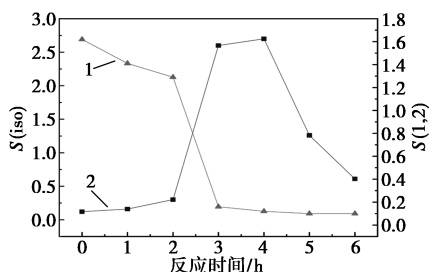
条件下处理 4 h, 不加 BPO 或者 BPO 含量过少, CR 的 1,2 结构单元基本上没有发生异构化反应; 当 BPO 含量增加后, 1,2 结构单元基本上能全部完成异构化转变。



1—无 BPO; 2—0.035 g BPO; 3—0.07 g BPO; 4—0.14 g BPO

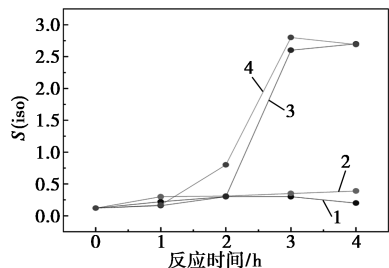
图 11 以不同用量 BPO 处理的 CR232 的 $^1\text{H-NMR}$ 局部放大谱图

如图 12 所示, 在 80°C 、10 g CR232、0.07 g ZDA 条件下, 加入 0.07 g BPO 后, 3 h 内 CR 的 1,2 结构单元就完全异构化, 但是远长于使用 ZnCl_2 作为助剂时所需的时间 (20 min)。在 ZDA 体系中, 当 BPO 含量较高时, 1,2 结构单元在 3 h 内能够基本全部异构化, 进一步说明是 BPO 分解产生的自由基先使氯丁胶中的活泼氯脱出, 形成 ZnCl_2 , 然后促进 CR 的 1,2 结构单元的异构化。



1— $S(1,2)$; 2— $S(\text{iso})$

(a) 0.07 g BPO 处理



1—无 BPO; 2—0.035 g BPO; 3—0.07 g BPO; 4—0.14 g BPO

(b) 不同用量 BPO 处理

图 12 用 ZDA/BPO 处理的 CR232 的 $S(\text{iso})$ 与时间关系图

4 结论

(1) 在 80°C 时, ZnCl_2 、ZDA、 CuCl_2 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$

都能够使 CR232 的 1,2 结构单元发生不同程度的异构化转变。其中, 用 CR 质量的 0.6% 的 ZnCl_2 在 20 min 内就能够基本使 CR232 所有的 1,2 单元发生异构化; 在同样条件下 ZDA、 CuCl_2 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 只能使少量的 1,2 结构单元发生异构化; MgCl_2 作助剂时, CR232 的 1,2 结构单元未发现明显异构化。

(2) 采用 ZnCl_2 异构化 CR 时, 氧气能够促进 1,2 结构单元的异构化转变; 在氮气氛围中延长反应时间, 有助于 1,2 结构单元的异构化转变; 在 $60\sim 90^\circ\text{C}$ 范围内, 温度越高, 1,2 结构单元的异构化越快。

(3) 在能发生异构化的体系中加入 BPO, 能大幅提升异构化完成速度, 但同时加剧了 CR 中活性氯的脱出。

参考文献

- [1] 张泗文. 世界氯丁橡胶生产现状和前景[J]. 现代化工, 1998, 18(6): 37-39.
- [2] Chapman A, Johnson T. The role of zinc in the vulcanisation of styrene-butadiene rubbers[J]. KGC Rubberpoint, 2005, 58(7): 358-361.
- [3] Fariz A, Muhammad S, Mohsin S, et al. Enhancement in bonding strength and ageing resistance of polychloroprene solvent-base adhesives through graft copolymerization[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2021, 35(16): 1752-1763.
- [4] Miyata Y, Atsumi M. Zinc oxide crosslinking reaction of polychloroprene rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1989, 62(1): 1-12.
- [5] Miyata Y, Atsumi M. Spectroscopic studies on the initial stages of thermal degradation of polychloroprene[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1988, 26(9): 2561-2572.
- [6] Berry K, Liu M, Chakraborty K, et al. Mechanism for cross-linking polychloroprene with ethylene thiourea and zinc oxide[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2015, 88(1): 80-97.
- [7] Mallon P, McGill W, Shillington D. A DSC study of the crosslinking of polychloroprene with ZnO and MgO [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 55(5): 705-721.
- [8] Vukov R. Zinc oxide crosslinking chemistry of halobutyl elastomers—A model compound approach[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1984, 57(2): 284-290.
- [9] Andersen D E, Arnold R G. Aging stability of neoprene latex[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1953, 45(12): 2727-2730.
- [10] Xue Y P, Chen Z F, Frisch H L. Low-temperature cross-linking of polychloroprene rubber with "DYTEK" A amine[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 51(7): 1353-1355.
- [11] Desai H, Hendrikse K G, Woolard C D. Vulcanization of polychloroprene rubber. I. A revised cationic mechanism for ZnO crosslinking[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105(2): 865-876.