

# 新型橡胶氯化剂的合成与表征

李艳丽 石淑先 夏宇正\* 焦书科  
(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:**文中以次氯酸钠、叔丁醇和冰醋酸为原料制备次氯酸叔丁酯,考查了反应温度、反应物配比、投料方式、反应时间对产物的收率及纯度的影响;产物放置时间对其储存稳定性的影响;并用色谱-质谱对其纯度、杂质含量及产物结构进行了表征。结果表明,次氯酸叔丁酯合成最佳工艺条件为:次氯酸钠与冰醋酸摩尔比 1:1,次氯酸钠与叔丁醇摩尔比 1.4:1,叔丁醇和冰醋酸一次性投料,反应温度 0℃,反应 3 min,产物收率达 72.2%,纯度达 92%。产物纯度随存放时间的延长下降,杂质叔丁醇含量增加。将次氯酸叔丁酯用于镍系顺丁橡胶的氯化,<sup>1</sup>H-NMR 和 FTIR 结果表明,此氯化反应系加成反应,得到了氯化的顺丁橡胶。

**关键词:**橡胶氯化试剂;次氯酸叔丁酯;氯化顺丁橡胶

**中图分类号:** O623.12

## 引言

次氯酸叔丁酯(简称为(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COCl)是一种高效的氯化剂。可用于羟基的氯代(如制备烯丙基氯)、酮的氯化及一些含氮化合物的 N-氯代和醚的光氯化等。它还常作为一种高效氧化剂,用于醇氧化成酮(醛)或生成 α-氯代酮,还可将硫醚氧化成亚砷<sup>[1]</sup>。

次氯酸叔丁酯的合成虽早有报道,但文献仅报道了关于它的简单合成方法,由于次氯酸叔丁酯是一种强氧化剂,极易分解爆炸,很难运输,因此无论是实验研究用还是作为工业原料大多是自用自产,尤其是次氯酸叔丁酯的放置时间对其纯度的影响未见详细的文献报道。因此研究其合成工艺控制、储存稳定性,尤其是对大量使用次氯酸叔丁酯的单位显得更为重要。文献<sup>[1]</sup>报道的次氯酸叔丁酯的合成方法有两种:一种是叔丁醇与氯气、氢氧化钠反应;另外一种为叔丁醇与次氯酸钠、冰醋酸反应。后者相对于前者有诸多优点:不采用氯气,也不会通氯期间因温度偏高而爆炸;装置简单,反应时间短;成本低,以及产品纯度高。因此本文初步研究了

次氯酸钠与叔丁醇反应制备次氯酸叔丁酯的工艺条件及控制。并考察了与顺丁橡胶的氯化反应。

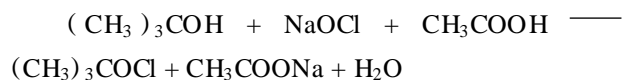
## 1 实验方法

### 1.1 主要原料及规格

叔丁醇,分析纯,天津市化学试剂三厂;次氯酸钠溶液,分析纯,有效氯不低于 10%,天津市北方玻璃购销中心;冰醋酸,分析纯,天津市化学试剂六厂;碳酸钠、三氯甲烷,分析纯,北京化工厂;氯代醋酸,分析纯,天津市化学试剂一厂;无水乙醇,分析纯,北京世纪红星化工有限责任公司;2,6-叔丁基-4-甲基苯酚,食品级,燕山石化公司合成橡胶厂提供;去离子水,电阻 300 kΩ,北京化工大学;顺丁橡胶原胶液,质量分数 20%,燕山石化公司橡胶厂提供。

### 1.2 反应方程式

叔丁醇可以和次氯酸钠、冰醋酸反应得到次氯酸叔丁酯,反应式如下



### 1.3 次氯酸叔丁酯合成

将装有冷凝管、搅拌器的三口烧瓶置于冰浴中,先加入计量的次氯酸钠溶液,开启搅拌,待温度降到 0℃,然后依次加入叔丁醇和冰醋酸。待反应完全后,先用 10%的碳酸钠溶液洗涤一次,中和未反应的冰醋酸。再用去离子水洗涤三次,洗去未反应的原料。用无水氯化钙干燥后装入盛有无水氯化钙的棕色试剂瓶置于冰箱中保存。

收稿日期: 2003-11-28

基金项目: 中国石油化工股份有限公司资助课题(X050999)

第一作者: 女,1977年生,硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: xyz62@263.net

### 1.4 顺丁橡胶的氯化反应

将顺丁橡胶的原胶液用氯仿稀释至 3% 左右,将定量稀释的顺丁橡胶溶液加入到三口瓶中,搅拌、加热至 60℃,加入一种氯化剂氯代醋酸。待温度升到反应温度时,开始滴加次氯酸叔丁酯,滴加时间控制在 2 h。滴加完毕后,继续反应 1 h。反应后的橡胶溶液在强搅拌下用去离子水洗涤、静置、分出水相。分相后的橡胶液缓慢注入到加入抗氧剂的无水乙醇中析出。将析出后的氯化顺丁橡胶置于温度为 35℃ 左右,真空度为 6325 Pa 的真空烘箱中烘干,装袋、备用。

### 1.5 次氯酸叔丁酯以及氯化顺丁橡胶的表征

美国惠普公司的 HP 5890 色谱仪与英国的 XG70-SE 质谱仪联用对产物的含量和产物的结构进行鉴定。以氘代氯仿为溶剂,在德国 BRUKER 公司生产的 AV600 MHz 的  $^1\text{H-NMR}$  上测定其氯结合量。在 Nicolet FTIR 60SXb 205 型仪器上测定氯化顺丁橡胶的红外光谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 次氯酸钠与冰醋酸摩尔比对收率的影响

在制备次氯酸叔丁酯的反应中,真正的反应物是次氯酸和叔丁醇,而加入冰醋酸的目的是将次氯酸钠酸化,转变为次氯酸。因此,本文先考察了次氯酸钠与冰醋酸的摩尔比对收率的影响。固定次氯酸钠与叔丁醇的摩尔比为 1.4:1,加料方式为一次性投料,反应温度为 0℃,反应时间为 3 min。考察次氯酸钠与冰醋酸摩尔比对产物收率的影响(如图 1)。

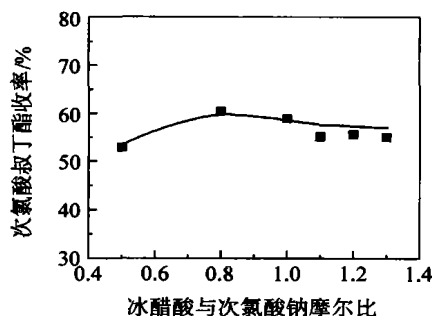


图 1 冰醋酸与次氯酸钠摩尔比对收率的影响

Fig. 1 Effect of ratio of glacial acetic acid to sodium hypochlorite on yields of *t*-butyl hypochlorite

由图 1 中可以看出,在实验范围内,冰醋酸的加入量对产物的收率几乎没有影响。这是因为,当冰

醋酸的量少于叔丁醇的量时,不能生成足够的次氯酸与叔丁醇反应生产次氯酸叔丁酯,当冰醋酸与次氯酸钠的比例大于 0.7 时,所有实验点冰醋酸量下由次氯酸钠转化的次氯酸物质的量均可满足与叔丁醇等摩尔反应(最低的为 0.98 mol,其余均大于 1),但是随着冰醋酸量的增加,收率稍有下降。

### 2.2 次氯酸钠与叔丁醇的摩尔比对产物收率的影响

考虑到次氯酸钠与冰醋酸反应生产次氯酸,次氯酸钠的量也应对产物收率有一定影响,故考察次氯酸钠与叔丁醇摩尔比对产物收率的影响。固定反应温度为 0℃,冰醋酸与叔丁醇物质的量相等,加料方式为一次性加料,反应时间为 3 min。考察次氯酸钠与叔丁醇不同摩尔比对产物收率的影响,如图 2。

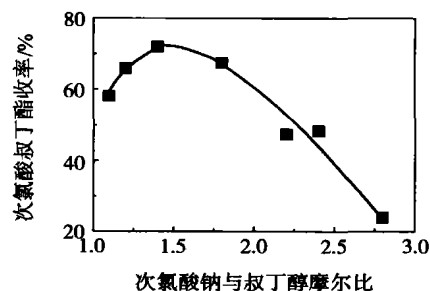


图 2 次氯酸钠与叔丁醇摩尔比对产物收率的影响

Fig. 2 Effect of ratio of sodium hypochlorite to *t*-butanol on yields of *t*-butyl hypochlorite

由图 2 可以看出,随着次氯酸钠与叔丁醇摩尔比的增加,产物的收率增加,在 1.4:1 左右达到峰值,产物的收率最大,继续增大次氯酸钠与叔丁醇的摩尔比,产物的收率反而下降。这是由于随着次氯酸钠用量的增大,次氯酸自催化分解本身及分解产物所致。图 1 也佐证了这种实验结果。

### 2.3 反应温度对产物收率的影响

固定次氯酸钠与叔丁醇的摩尔比为 1.4:1,冰醋酸与叔丁醇等摩尔,加料方式为一次性加料,固定反应时间为 3 min。考察不同温度对产物收率的影响,如图 3。

由图 3 可以看出,随着温度的升高,收率下降。这和文献报道的结果是一致的<sup>[2]</sup>。这是因为次氯酸叔丁酯比无机次氯酸盐更容易分解,且温度越高,分解速度越快,其分解产物是丙酮和氯甲烷。

当反应温度低于 0℃ 时,由于反应物料均由液相变为固相导致反应无法正常进行,因此 0℃ 是本反应的最低极限温度。

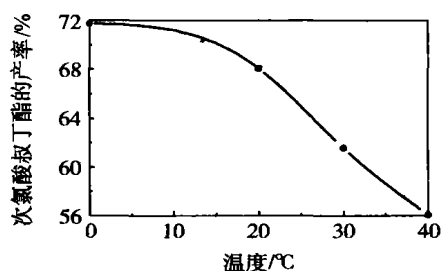


图 3 温度对次氯酸叔丁酯收率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on yields of t-butyl hypochlorite

## 2.4 反应时间的确定

固定次氯酸钠与叔丁醇的摩尔比为 1.4 : 1, 冰醋酸与叔丁醇等摩尔, 加料方式为一次性加料, 反应温度为 0。考察反应时间对产物收率的影响, 如图 4。

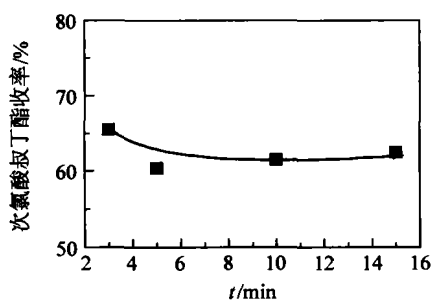


图 4 反应时间对收率的影响

Fig. 4 Effect of time of reaction on yields of t-butyl hypochlorite

由图 4 可以看出, 反应时间对产物的收率几乎没有影响, 当反应时间为 3 min 时, 已达到最高的收率。所以固定反应时间为 3 min。

## 2.5 加料方式对产物收率的影响

由于只有冰醋酸加到反应物中才能与次氯酸钠反应生产次氯酸, 继而与叔丁醇反应, 得到次氯酸叔丁酯, 所以只需考察冰醋酸的加入方式即可。次氯酸钠与叔丁醇的摩尔比为 1.4 : 1, 冰醋酸与叔丁醇等摩尔, 反应时间为 3 min, 反应温度为 0 时考查了冰醋酸的加料方式对产物收率的影响, 研究发现一次性投料时产物的收率较大。以 0, 20, 40 时, 投料方式对产物收率影响如表 1。

表 1 的数据表明, 一次性投料的加料方式所制得的产物的收率较高, 这可能是因为生成的次氯酸叔丁酯极易分解, 尤其是在光线下分解更快。长时间反应, 在反应的过程中已经有一部分合成的次氯酸叔丁酯发生分解, 使总体的收率降低。

表 1 加料方式对产物收率的影响

Table 1 Effect of addition pattern on yields of t-butyl hypochlorite

温度/	次氯酸叔丁酯收率/%	
	一次性投料	滴加*
0	71.73	62.62
20	68.08	60.44
40	56.07	48.65

\*注: 滴加时间为 30 min。

## 2.6 次氯酸叔丁酯的表征

2.6.1 结构的鉴定 为了鉴定次氯酸叔丁酯的结构和含量, 用色谱-质谱联用仪对其结构和含量进行研究。图 5 和图 6 分别为所制得的次氯酸叔丁酯的色谱图和质谱图。

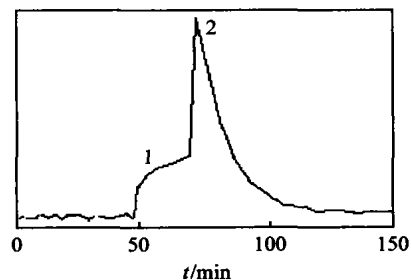
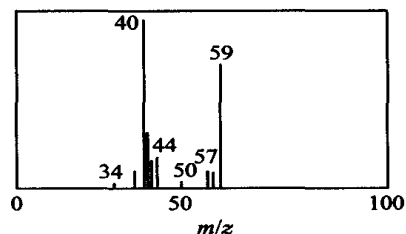
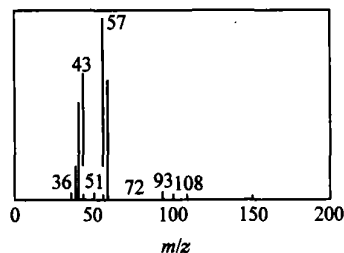


图 5 产物次氯酸叔丁酯的色谱图

Fig. 5 Gas chromatogram of t-butyl hypochlorite



(a) 图 5 中峰 1 的质谱图



(b) 图 5 中峰 2 的质谱图

图 6 产物各组分的质谱图

Fig. 6 Mass spectrum of t-butyl hypochlorite

由图 5 色谱图可以看出, 产物含有两种组分(峰 1, 2)。从质谱图 6 分析得到, 图 a 即为图 5 中峰 1

原料叔丁醇的峰。图 b 即为图 5 中峰 2 产物次氯酸叔丁酯的峰。对峰面积积分得到,两者的质量分数分别为 9.2%,90.75%。

从不同组质谱-色谱图的积分得到,洗涤三次与洗涤十次的产品,次氯酸叔丁酯的质量分数分别为 90.75%,92%。说明洗涤不是提高产物收率的有效方法。当洗涤到一定程度时,叔丁醇在产物中的溶解度达到一定的平衡,继续洗涤不能除去叔丁醇。

为了提高产物的纯度,本文对产物进行了精馏,精馏前纯度为 77.03%,精馏后为 77.23%。由此可见精馏不能使产物的纯度提高,这不仅是因为叔丁醇和产物的沸点差小(前者沸点 82.55,后者 78),更因为它们形成了共沸组分所致(共沸点 80,共沸质量比为 77.23)。

2.6.2 储存稳定性的研究 氯化实验发现:随着次氯酸叔丁酯存放时间的延长,所得氯化橡胶产物的氯化度及凝胶含量发生明显变化,因此本文研究了次氯酸叔丁酯在储存过程中的纯度及结构变化。通过四次色谱-质谱联用面积积分得到的结果如图 7。

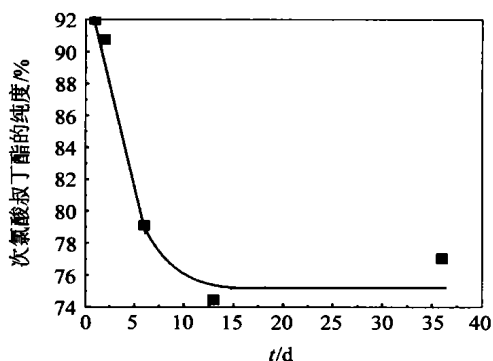


图 7 次氯酸叔丁酯储存稳定性

Fig. 7 Stability of t-butyl hypochlorite

图 7 实验结果说明,次氯酸叔丁酯在储存过程中就会分解,其含量会大大降低。分解到 15 d 时,含量基本不再变化。其分解的产物为叔丁醇。这和文献记载的次氯酸叔丁酯在光线下的分解历程相符<sup>[3]</sup>。

2.6.3 氯化顺丁橡胶的结构表征 用次氯酸叔丁酯和氯代醋酸对顺丁橡胶进行氯化,两者的比例为 1:1,对氯化度为 25% 的氯化顺丁橡胶进行<sup>1</sup>H-NMR 分析,和橡胶原胶液的谱图对比如图 8。

由图 8 可以看出,氯化后的顺丁橡胶除了具有

原胶液的 1 ( $\text{CH}_2^*-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$ )、5 ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ) 的位置出现的吸收峰外,还出现了 2,3,4 和 6 的吸收峰。2 和 3 处为加成在双键上氯代醋酸基团的氢和主链上氢的峰,即  $\text{ClCH}_2^*\text{COO}-$  和  $\text{ClCH}_2\text{COOCH}^*$  的吸收峰,4 为  $\text{CH}_2-\text{ClCH}^*$  的峰,6 为加成后的  $\text{CH}_2-\text{CH}_2^*-\text{CHCl}$  的峰。和预测的结果一致,说明顺丁橡胶的双键被加成,不但引入了惰性氯,而且在氯化反应的同时,引入羧甲基氯,这种羧甲基氯是活性氯型丙烯酸酯橡胶的硫化点,可与多种基团进行反应,尤其与双环戊二烯二羧酸盐反应,可将常规橡胶制成耐高温的热塑性弹性体<sup>[4]</sup>。

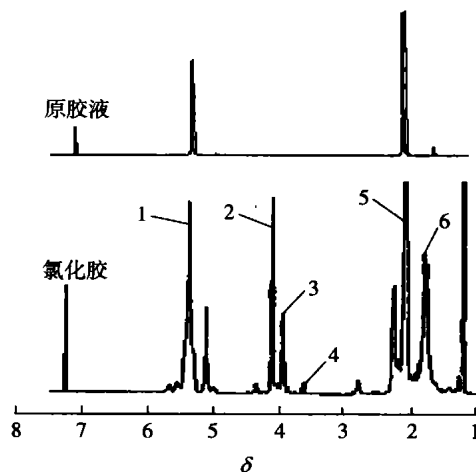


图 8 原胶液和氯化顺丁橡胶的<sup>1</sup>H-NMR 谱图比较

Fig. 8 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of PB and CPB

对原胶液和氯化后的顺丁橡胶进行傅立叶红外光谱图的比较,如图 9。

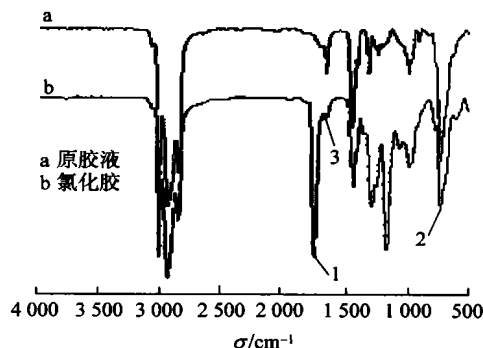


图 9 PB 和 CPB 的红外谱图对比

Fig. 9 FTIR spectrum of PB and CPB

由图 9 可以看出,原来的顺丁橡胶的双键的吸收峰 1,2 减小,又多了酯基峰 3。说明氯代醋酸的酯基引入到了顺丁橡胶中,并加成在双键上。

通过<sup>1</sup>H-NMR 和 FTIR 两者结合说明, 顺丁橡胶的双键被打开, Cl 原子与羰甲基氯加成在双键上。

#### 4 结论

1) 合成次氯酸叔丁酯的最佳的工艺条件: 反应温度为 0, 次氯酸钠与叔丁醇的摩尔比为 1.4 : 1, 次氯酸钠与冰醋酸的摩尔比为 1 : 1, 叔丁醇和冰醋酸采用一次性投料的加料方式, 反应时间为 3 min。

2) 次氯酸叔丁酯在存放过程中就可自行分解, 而且分解速度快, 因此应现用现制为佳。

3) 将其应用在顺丁橡胶氯化方面, 得到了氯化的顺丁橡胶。

#### 参 考 文 献

- [1] 黄 枢, 谢如刚, 田宝芝, 等. 有机合成试剂制备手册 [M]. 成都: 四川大学出版社, 1978, 72 - 73
- [2] 易健民, 施天益, 张一甫, 等. 硝苯柳胺的合成 [J]. 中南工业大学学报, 1999, 30(5), 519 - 521
- [3] Stimson V R. The thermal stability of tertiary butyl hypochlorite [J]. J Chem, 1965, 18: 126 - 127
- [4] 焦书科, 夏宇正, 付志峰, 等. 丙烯酸类热塑性弹性体 [J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(3): 129 - 435

## Synthesis and characterization of a novel chlorinating agent used in unsaturated rubber

Li Yan-li Shi Shu-xian Xia Yu-zheng Jiao Shu-ke

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** T-butyl hypochlorite is a chlorination agent used in unsaturated rubber. The synthesis of t-butyl hypochlorite with sodium hypochlorite and t-butanol in the presence of glacial acetic acid were studied in detail. The effects of reaction temperature, ratio of reagents and addition pattern on purity and yield of t-butyl hypochlorite were investigated and the optimum technical condition was confirmed. The reaction system of t-butyl hypochlorite were characterized by gas chromatogram-mass spectrum. The results show that the content of t-butyl hypochlorite is decrease and the content of impurity of tert-butanol is increase with the time of storage. Studies on the chlorination reaction of the agent with nickel-polybutadiene were also carried out. It can be confirmed that the reaction is an addition reaction, and the chlorinated polybutadiene was synthesized.

**Key words:** chlorinating agent of rubber; t-butyl hypochlorite; chlorinated polybutadiene

(责任编辑 朱晓群)

### 本刊 2003 年 2 ~ 5 期 EI PAGE ONE 收录情况

本刊 2 ~ 5 期共刊登文章 143 篇, 收录 72 篇, 收录率 50.35 %。

单位	化工、生物	材料	理学院	机电	信息	经管	外稿
文章数	39	30	25	22	19	1	7
EI 收录	37	23	2	3	1		6
收录率/ %	95	77	8	14	5		86

注: EI 只提供了 2003 年 2 ~ 5 期的详细收录情况。