高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

氯化反式丁二烯-异戊二烯共聚橡胶的结构调控

邢宇航, 王　莉, 赵季若, 邵华锋, 贺爱华
(青岛科技大学高分子科学与工程学院, 山东省高性能聚烯烃材料与循环利用重点实验室, 橡塑材料与工程教育部重点实验室/山东省高性能橡胶材料与工程重点实验室, 青岛 266042)

摘要　反式丁二烯-异戊二烯共聚橡胶(TBIR)中可参与氯化反应的结构复杂, 其氯化产物氯化反式丁二烯-异戊二烯共聚橡胶(CTBIR)的橡胶弹性和极性主要取决于分子链中的双键和烯丙基氯两种结构. 本文通过控制氯化反应时间、温度、氯气的通入方式以及自由基捕捉剂和紫外光辐照等氯化反应条件, 实现了对CTBIR中双键和烯丙基氯结构的调控. 实验结果表明, 高的起始反应温度可以保留TBIR中的双键含量, 但氯含量降低; 循环通入氯气的方式有利于在获得高氯含量的同时保持较高的双键含量; 氯化反应中加入2,2,6,6-四甲基-1-氧基哌啶(TEMPO)有利于保持CTBIR中的双键含量. CTBIR中烯丙基氯结构的含量可以通过反应温度和时间以及TEMPO的加入量来进行调控. 对氯化反应产物结构的调控可以为橡胶的氯化反应及氯化产物的调控提供依据, 并为CTBIR后续的结构修饰提供可选择的反应位点.

关键词　氯化反应; 反式丁二烯-异戊二烯共聚橡胶; 烯丙基氯; 结构调控; 分子量
中图分类号　O631　　**文献标志码**　A　　doi: 10.7503/cjcu20250184

Structure Regulation of Chlorinated *Trans*-1,4-butadiene-co-isoprene Rubber

XING Yuhang, WANG Li, ZHAO Jiruo, SHAO Huafeng*, HE Aihua*
(*Shandong Key Laboratory of High Performance Polyolefin Materials and Recycling, Key Laboratory of Rubber-Plastics, Ministry of Education/Shandong Province Key Laboratory of High Performance Rubber Materials and Engineering, School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao* 266042, *China*)

Abstract　The structure of *trans* butadiene-isoprene copolymer rubber (TBIR) involved in chlorination reaction is complex, and its derivative, chlorinated *trans*-1,4-poly(butadiene-co-isoprene) rubber (CTBIR), achieves rubber elasticity and polarity mainly depending on its double bond and allyl chloride structures. This article aims to regulate the double bond and allyl chloride structure in CTBIR by controlling the chlorination reaction conditions, such as chlorination time, temperature, chlorine gas introduction methods, free radical scavengers, and UV irradiation. A high initial reaction temperature preserves the double bond content in CTBIR while reducing its chlorine content. The method of circulating chlorine gas facilitates achieving high chlorine content while maintaining high double bond

收稿日期: 2025-07-04. 网络首发日期: 2025-10-14.
联系人简介: 邵华锋, 男, 博士, 教授, 主要从事高分子材料合成与改性研究. E-mail: hfshao@qust.edu.cn
贺爱华, 女, 博士, 教授, 主要从事有机高分子材料合成与应用研究. E-mail: ahhe@qust.edu.cn
基金项目: 国家重点研发计划项目[批准号: 2022YFB3704700(2022YFB3704702)]、国家自然科学基金(批准号: 52473096)、山东省重大科技创新工项目(批准号: 2021CXGC010901)及泰山学者工程专项经费资助.
Supported by the National Key Research and Development Program of China[No. 2022YFB3704700(2022YFB3704702)], the National Natural Science Foundation of China(No. 52473096), the Major Scientific and Technological Innovation Project of Shandong Province, China (No.2021CXGC010901) and the Taishan Scholar Program, China.

content. The adding of 2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-1-oxyl(TEMPO) is beneficial for maintaining the double bond content in CTBIR. The allyl chloride structure in CTBIR can be regulated by reaction temperature, reaction time and the addition of TEMPO. Regulating the structure of chlorination product provides a basis for the halogenation reaction of rubber. The regulation of halogenation products can provide the selection of reaction sites for the subsequent structural modification of CTBIR.

Keywords Chlorination; *Trans*-1,4-poly(butadiene-co-isoprene) rubber; Allyl chlorine; Structure regulation; Molecular weight

作为一种功能性橡胶，高反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶(TBIR)具有一定的结晶度[1]，使得含有TBIR的橡胶具有高的硬度和模量[2~4]. TBIR作为多功能相容剂与天然橡胶(NR)、顺丁橡胶(BR)或NR/BR并用时，展现出优异的加工性能、耐磨性、动态疲劳性和低生热[5~10]，因而备受关注.

TBIR的主链上含有双键结构，可通过化学改性改善其性能并扩展其应用. 极性化改性是对非极性的二烯烃类橡胶性能衍生的主要途径[11~14]. 在橡胶中引入氯原子增加其导电性和极性，合成兼具丙烯酸酯和羧酸功能的氯化橡胶等已经成为近年来的研究热点[15,16]. 由于不同种类橡胶的结构差异很大，虽然卤化反应的最基本反应是游离基的取代反应和亲电加成反应，但对于不同橡胶主链的活性基团不同，其卤化反应结构存在很大差异[17~19]. He等[20]报道了TBIR的氯化反应机理和氯化产物结构.

本文对TBIR氯化改性过程中分子链中重要结构的调控进行了分析探讨，并从分子结构设计角度提出结构调控的机理和手段. 实验结果表明，在一定条件下引入紫外光、添加自由基捕捉剂、改变氯气通入方式可调控CTBIR分子链中的双键和烯丙基氯等重要结构的含量.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

TBIR，山东华聚高分子材料有限公司，$ML_{3+4}^{100\,℃}$=23，丁二烯摩尔含量为40.7%，异戊二烯单元的反式结构摩尔分数为95.6%，丁二烯单元的反式结构摩尔分数为99.9%；氯气(Cl_2)，工业级，青岛海晶化工集团有限公司；二甲苯，分析纯，天津市富宇精细化工有限公司；2,2,6,6-四甲基-1-氧基哌啶(TEMPO)，分析纯，上海泰坦科技股份有限公司；乙醇，分析纯，山东丰德化工有限公司.

VERTEX-70型红外光谱仪(IR)，德国Brucker公司；Varian Unity-500型核磁共振波谱仪(^{1}H NMR)，美国Varian Associates公司；WATERS 410型凝胶渗透色谱仪(GPC)，美国Waters公司.

1.2 CTBIR的制备

将TBIR剪碎并加入到装有搅拌器、温度计和导气管的三口烧瓶中，加入二甲苯，在150 r/min的搅拌速度下搅拌溶解，得到浓度为3%(质量分数)的TBIR/甲苯溶液. 在一定条件下，采用不同的方式通入氯气，氯气流量为10 mL/min，在加/不加自由基捕捉剂TEMPO以及有/无紫外光辐照的条件下反应一定时间后得到CTBIR. 通过真空抽排和空气置换10 min，排除反应体系内残留的氯气，然后向体系中加入无水乙醇，得到白色沉淀，过滤并用无水乙醇洗涤，重复3次后真空干燥至恒重.

1.3 测试与表征

1.3.1 CTBIR中氯含量的测定 将40~50 mg干燥至恒重的样品用无灰滤纸包裹后夹在螺旋状铂丝中，在氧燃烧瓶中加入1 mL氢氧化钾溶液(4 g/L)、5 mL过氧化氢溶液(30%，质量分数)和10 mL去离子水. 连接氧气钢瓶，以2 L/min的流速通氧气1 min. 点燃滤纸燃烧后，静置1 h，反复冲洗瓶塞、铂丝及燃烧瓶内侧3次；用硝酸汞标准溶液滴定至溶液呈粉红色且30 s内不褪色，记录硝酸汞溶液的用量. 在相同条件下做一组空白实验. 按照下式计算氯含量(w_{Cl}，%)[21]：

$$w_{Cl}(\%) = \frac{(V_1 - V_0) \times c_2 \times 2 \times 35.45}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中：V_1(mL)为滴定试样消耗的硝酸汞标准溶液的体积；V_0(mL)空白实验中消耗的硝酸汞标准溶液的体积；c_2(mol/L)为硝酸汞标准溶液的浓度；m(mg)为试样的质量.

1.3.2 核磁共振氢谱(^{1}H NMR)表征 以氘代氯仿($CDCl_3$)为溶剂，测试频率为500 MHz，以四甲基硅烷为标样，采集时间为2 s，弛豫延迟为10 s，扫描次数为64次. 采用下式计算CTBIR分子链上不同结构单元的相对含量[21]：

$$X_i = W_i \Big/ \left[M_i \sum_{i=1}^{n} (W_i/M_i) \right] \tag{2}$$

式中：X_i(%，摩尔分数)为某一特定的分子链序列结构在CTBIR分子链中的含量；W_i为该分子链序列在核磁共振氢谱图中的积分面积；M_i为该序列结构中氢原子的数目；n为CTBIR分子链中分子链序列结构的总数.

1.3.3 凝胶渗透色谱(GPC)表征 利用窄分布聚苯乙烯校准色谱柱，以THF作为流动相，流动相速率为1.00 mL/min.

2 结果与讨论

2.1 双键反应性的控制

在TBIR氯化过程中，如果大量双键发生加成反应，会在较大程度上使得CTBIR无法进行硫化，从而失去橡胶弹性. 同时，双键被氯气加成后产生的1,2-二氯取代结构易于降解，使聚合物的稳定性大大下降. 因此，控制双键的加成反应对二烯类橡胶的氯化反应极其重要.

2.1.1 氯化时间的影响 图1示出了起始反应温度24 ℃下持续通入氯气反应得到的氯化产物CTBIR中双键含量随氯含量(质量分数)的变化. He等[20]报道，随着TBIR氯化时间的延长，产物CTBIR中的氯含量逐渐增加. 从图1可以看出，TBIR的双键摩尔分数为61.8%. 在氯化反应初期，CTBIR中的双键含量就略有降低，说明双键加成反应非常容易发生. 当氯含量低于9.42%时，双键含量仍维持到原料双键摩尔分数的81.7%. 随着氯含量的进一步增加，即氯化反应时间的延长，CTBIR中的双键含量急剧降低. 当氯质量分数为24.7%时，CTBIR中的双键摩尔分数从60%降低至约9.15%. 随后在氯含量进一步增加的情况下，双键含量基本保持不变.

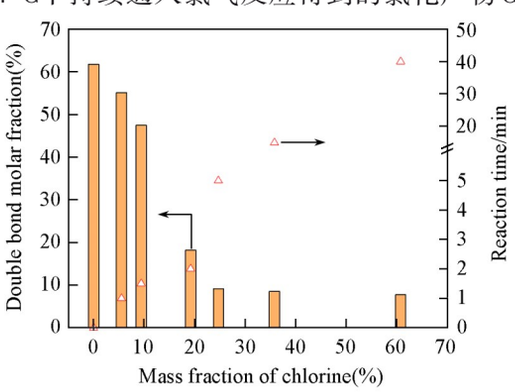


Fig. 1 Relationship of chlorine content, double bond content and reaction time of CTBIR

在CTBIR的氯含量从25%增加到60%的过程中，由于CTBIR中双键的摩尔分数已经降低至起始双键含量的13%且不再降低，推断该阶段的氯化反应主要是以氯与烯丙基位甲基上的氢发生取代反应的方式进入到聚合物分子链，而不是双键加成. 因此，仅通过氯化反应时间来调控CTBIR中的残余双键含量是不可取的. 氯化反应时间较短时，双键含量较高，但氯质量分数均低于20%；而延长反应时间后，虽然氯含量迅速提高，但双键摩尔分数随即降低至不足10%，无法同时实现高的氯含量和双键含量.

2.1.2 反应温度的影响 将反应体系设定在不同起始温度(3，24和100 ℃)下持续通入氯气反应1 min，考察反应温度对双键含量的影响，结果列于表1. 从表1可以看出，随着起始反应温度的升高，CTBIR的氯含量呈现降低的趋势，残余双键含量升高. 升高反应温度会使副反应增加，从而削弱双键

Table 1 Content of double bond in CTBIR with different initial reaction temperature

Initial reaction temperature/℃	Time/s	Mass fraction of chlorine(%)	Molar fraction of double bond(%)
3	60	12.1	29.8
24	60	9.0	52.3
100	60	7.7	54.6
24	70	11.8	51.4

加成反应. 而双键加成反应是主要的氯化反应. 在起始反应温度为24 ℃时将反应时间延长到70 s, 所得CTBIR的氯含量增加, 双键含量降低. 因此, 选择适宜低的起始反应温度, 有利于双键加成反应, 提高CTBIR的氯含量.

2.1.3 氯气通入方式的影响 进一步考察了循环通氯和持续通氯两种不同的氯气通入方式对氯化反应的影响. 为了便于对比, 控制最终产物CTBIR中氯含量相同来调节不同氯气通入方式的反应时间.

循环通氯方式为每次通入氯气10 s后停止通入, 然后在密闭状态下反应10 min, 反复进行20次, 合计通氯时间为200 s, 总反应时间为203 min. 持续通氯方式为持续通氯气900 s, 总反应时间为900 s. 两种不同氯气通入方式的起始反应温度为24 ℃, 其它反应参数和所得CTBIR的双键和氯含量见表2. 循环通氯时, 反应体系的氯气浓度在增加-衰减-增加的变化中维持20次, 体系中总的氯自由基浓度也经历了升高-降低-升高的往复变化, 反应速率也发生同样的变化, 体系总放热不高, 体系温度最高达到28 ℃. 而采用持续通氯方式时, 反应体系的氯气浓度高, 氯自由基浓度及反应速率一直维持在较高水平, 放热量高, 体系温度达到72 ℃.

He等[20]发现, 维持一定氯气浓度下反应2 min后, CTBIR中的双键含量基本保持不变, 而氯含量仍持续增加, 这说明反应后期进行的主要是甲基或亚甲基上的取代反应, 而不是双键加成反应. 因此, 采用循环通氯方式时, 在每个反应循环的后期, 体系氯气浓度降低, 实际上降低了氯自由基的瞬间浓度, 双键反应少, CTBIR中残余的双键含量变多. 而持续通氯时, 体系中氯气浓度一直维持较高水平, 即氯自由基浓度一直较高, 双键加成的机会大大增加, 使得CTBIR双键的残余含量降低. 由表2可以看出, 获得相同氯含量(约35.5%, 质量分数)的CTBIR, 持续通入氯气进行氯化反应得到的CTBIR中的双键含量降低至9.15%(摩尔分数), 而循环氯气通入方式获得的CTBIR中的双键含量为18.8%(摩尔分数).

Table 2 Effect of different ways of passing chlorine gas on double bond content

Chlorine passing mode	Reaction temperature$_{max}$/℃	Molar fraction of double bond(%)	Mass fraction of chlorine(%)
Cyclic	28	18.8	35.4
Continuous	72	9.15	35.8

通过以上分析可知, 通过控制不同的氯气通入方式, 可以调控氯化反应在TBIR分子链上发生的位点, 并控制产物CTBIR中残余双键含量, 有利于CTBIR与其它橡胶并用共硫化. 值得关注的是, 循环通入氯气可以有效调控体系的反应最高温度不超过30 ℃, 降低副反应发生的概率. 这对CTBIR结构的调控, 如分子量及其分布有很大影响. 由图2可见, 与循环通氯方式相比, 持续通入氯气反应得到的CTBIR的重均分子量($\overline{M}_w$)显著增加, 分子量分布曲线非常宽, 同时在高分子量部分出现2个峰. 推测是因为持续通入氯气时, 体系中氯自由基浓度非常高, 反应速度更快, 反应温度更高, 导致TBIR分子链与氯气以及自由基发生了更多的副反应, 产生如支化或交联等不同结构, 导致分子量分布变宽[20].

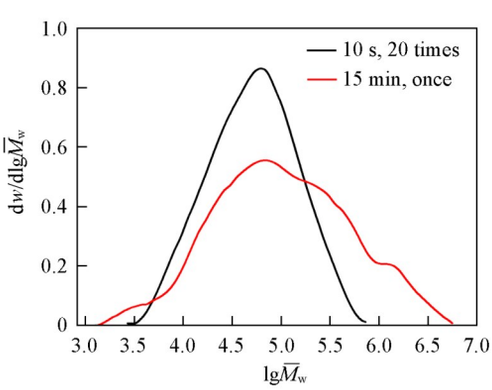


Fig. 2 GPC curves of CTBIR with different addition method of chlorine

2.1.4 TEMPO的影响 TEMPO是一种稳定的氮氧自由基, 常用作自由基捕捉剂[22]. TBIR的氯化反应包含双键加成和取代两种主要反应[20]. 作为一对竞争反应, 发生双键加成反应需要的氯自由基浓度比取代反应的要高. 将TEMPO与TBIR按质量比1.25∶1加入到反应体系中, 设定起始反应温度为24 ℃, 持续通入氯气反应40 min. TEMPO的加入实质是作为自由基捕捉剂与氯自由基反应变成稳定的化合物, 减少体系中氯自由基浓度, 从而达到降低双键加成几率的效果.

由表3可以看出, 在保持CTBIR氯含量相近的情况下, TEMPO对抑制双键加成、保留分子链双键含量具有显著的效果. 与未加TEMPO相比, 加入TEMPO后CTBIR双键含量可以维持在31.5%(摩尔分

数)，是未加TEMPO体系的3倍多．加入TEMPO体系的反应温度比未加入TEMPO的高6 ℃，表明取代反应程度增加，放热增加．

Table 3　Effect of TEMPO on double bonds and chlorine content of TBIR

m(TEMPO)/m(TBIR)	Molar fraction of double bond(%)	Mass fraction of chlorine(%)	Reaction temperature/℃
0	9.15	35.8	72
1.25∶1	31.5	36.4	78

为进一步确定TEMPO的作用，对有/无TEMPO所得的CTBIR样品进行了ATR红外光谱和GPC测试(图3)．

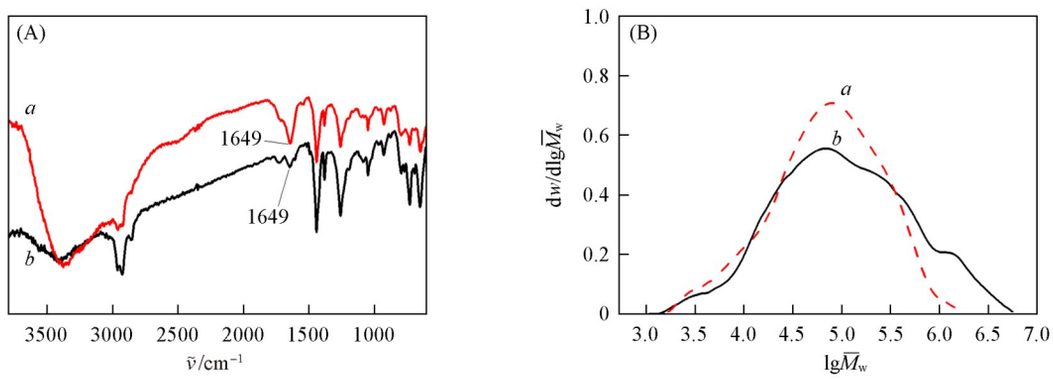
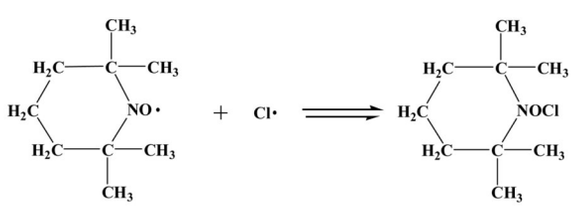


Fig. 3　Infrared spectra(A) and GPC plots(B) of CTBIR with(*a*) or without(*b*) TEMPO

由图3(A)可以看出，两条谱线无显著差别，表明TEMPO没有结合到CTBIR分子链上．推测在反应体系中TEMPO发生了如下反应：



(3)

TEMPO的主要作用是减少了体系中氯自由基的浓度．结合表3结果可以确定，降低氯自由基浓度能有效地保留TBIR分子链上的双键．这表明添加TEMPO和采取循环通氯方式均为控制氯化反应体系中自由基浓度的手段．

由图3(B)可见，加入TEMPO后，曲线峰值向低分子量方向移动，且分子量分布变窄．推测是由于TEMPO的加入降低了氯自由基的浓度，减少了分子链的支化和交联．

2.1.5　紫外光辅助的影响　考察了紫外光辅助对TBIR氯化反应的影响(24 ℃下持续通入氯气反应，不添加TEMPO)，结果见表4.

Table 4　Influence of ultraviolet light on double bond in molecular chain of CTBIR

UV light	Reaction time/min	Molar fraction of double bond(%)	Mass fraction of chlorine(%)	Rection temperature/℃
−	1	54.7	5.51	28
+	1	52.3	6.08	30
−	5	9.2	24.70	45
+	5	31.5	32.20	41

−: Without UV radiation; +: with UV radiation.

当反应时间较短(1 min)时，有/无紫外光辐照得到的CTBIR的氯含量和残余双键含量相差不大，且反应温度差异不明显．当紫外光辐照时间延长至300 s时，CTBIR的残余双键含量是无紫外光辐照反应时的3倍多，同时CTBIR的氯含量较无紫外光辐照时提高了约30%．由此推测，紫外光辐照会加快取代反应的速度，抑制双键加成反应速率，从而得到同时具有高氯含量和高残余双键含量的CTBIR．值得注意的是，紫外光辐照反应体系的最终温度低于无紫外光辐照的体系，这有利于对氯化反应温度的

调控，尤其是对获得高氯含量CTBIR的反应控制十分有利.

当反应时间为1 min时，副反应发生得较少，因此选择该反应时间来探讨紫外光辐照对CTBIR分子量及其分布的影响. 由图4可见. 紫外光辐照所得CTBIR的重均分子量略增加，推测原因是紫外光辐照加快反应速度，使得产物氯含量提高. 有/无紫外光辐照的CTBIR的分子量分布基本一致.

通过以上分析可知，氯含量增加会导致双键含量的降低. 采用持续通入氯气方式并仅通过延长反应时间来提高CTBIR的氯含量时，会使得双键含量降低，得到的CTBIR虽然极性增加，但由于双键含量的降低而丧失了硫化速度和弹性. 通过设计循环通氯方式结合加入TEMPO和紫外光辐照等手段，可获得同时具有高氯含量和双键含量的CTBIR. ”

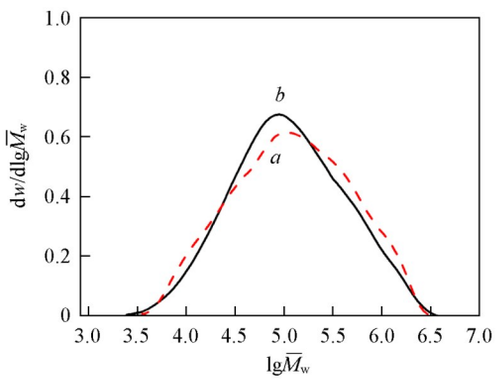


Fig. 4　GPC curves of CTBIR with(*a*) or without(*b*) UV

2.2　烯丙基氯结构的控制

从前述氯化反应进程分析可知，氯化反应前期发生的主要是双键加成；随着反应时间的延长，双键摩尔含量降低至10%以下，而CTBIR中氯的质量分数从25%增加到60%，推测这期间主要发生的是烯丙基位的取代反应，即TBIR中异戊二烯链节和丁二烯链节上的烯丙基氢和氯气发生的取代反应[20]，产生烯丙基氯. 烯丙基氯是一个比较重要的结构，可以为CTBIR的进一步化学改性提供可选择的反应位点.

2.2.1　*反应温度的影响*　在紫外光辅助下，将反应体系控制在相同起始温度下反应1和5 min，对产物进行^{1}H NMR和GPC表征(图5)，体系中烯丙基氯的含量列于表5.

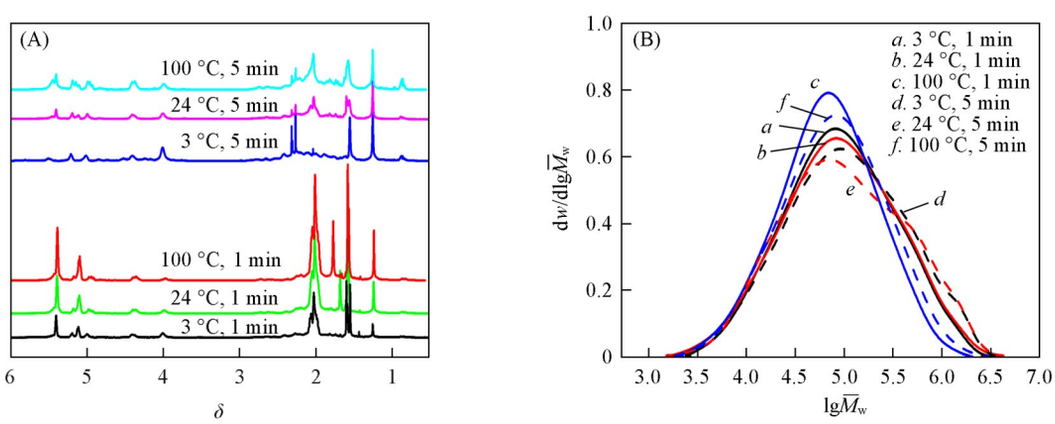


Fig. 5　^{1}H NMR spectra and GPC plots of CTBIR at different initial temperatures and reaction times

Table 5　Chemical shifts and contents of allyl chlorine in CTBIR at different initial temperatures

Main structure	^{1}H NMR, δ	Time/min	Molar content of allyl chlorine(%)		
			3 ℃	24 ℃	100 ℃
~~H$_2$C—C(CH$_2$Cl)=CH—CH$_2$~~	4.01—4.03	1	3.9	4.5	2.3
		5	9.8	4.9	2.7
~~H$_2$C—HC=CH—CH(Cl)~~	5.45—5.93	1	2.9	3.2	4.2
		5	3.9	4.3	5.7

从表5可以看出，反应初期(Time=1 min)温度变化对烯丙基氯含量虽有影响，但并不显著．升高温度更倾向于生成CTBIR中聚丁二烯链节的烯丙基氯结构．当反应时间为5 min时，随着初始反应温度的升高，异戊二烯链节中的烯丙基氯结构含量逐渐降低，丁二烯链节中的烯丙基氯结构含量逐渐升高．低温对异戊二烯链节的烯丙基氯有促进的效果，而温度升高对烯丙基氯结构含量的影响不明显．从GPC曲线可以看出，反应温度对分子量的影响并不显著．

2.2.2　TEMPO的影响　图6和表6示出了TEMPO的加入对CTBIR中烯丙基氯含量的影响．

TEMPO的加入对聚异戊二烯链节上烯丙基氯的生成影响不大，但有利于聚丁二烯链节上烯丙基氯结构的生成．TEMPO的加入可降低反应体系氯自由基浓度，异戊二烯链节的甲基虽然比较容易反应，但其相对含量较低．低的甲基自由基浓度使其与氯自由基接触并发生反应的机会降低，反而增加了烯丙基处亚甲基(归属于丁二烯链段)的反应机会，使烯丙基亚甲基氯含量增加．

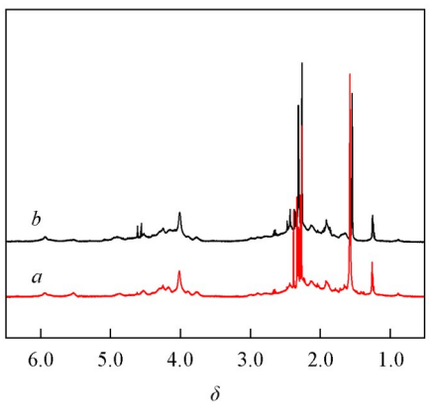


Fig. 6　^{1}H NMR spectra of CTBIR with(*a*) or without(*b*) TEMPO

Table 6　Chemical shift and content of allyl chlorine in ^{1}H NMR spectra with or without TEMPO

Main structure	^{1}H NMR, δ	Molar content of allyl chlorine(%)	
		With TEMPO	Without TEMPO
~~H$_2$C—C(CH$_2$Cl)=CH—CH$_2$~~	4.01—4.03	14.8	15.4
~~HC(Cl)—C(CH$_2$Cl)=CH—CH$_2$~~			
~~HC—HC=CH—CH(Cl)~~	5.93	9.4	6.7

2.2.3　紫外光辅助的影响　He等[20]报道了氯化反应初始时丁二烯链节的烯丙基氯几乎不存在．引入紫外光后，无论是异戊二烯还是丁二烯链节，烯丙基氯结构含量显著提高．由于紫外光可使反应速度加快，推测高反应速率有利于氯自由基在大分子链烯丙基位上发生取代反应．

分别以紫外光辐照反应体系1和5 min，对所得产物CTBIR-1和CTBIR-5进行^{1}H NMR测试(图7)，分子链中烯丙基氯含量见表7．

由表7可见，随紫外光辐照时间的延长，总的烯丙基氯含量增加，但丁二烯段烯丙基氯含量略有降低，异戊二烯链节上烯丙基氯结构明显增加．与聚异戊二烯链节相比，聚丁二烯链节的结构对称，位阻大，反应相对迟缓．随着紫外光辐射时间延长，位阻小、更容易反应的异戊二烯链节更容易与自由基反应，使其结构中的烯丙基氯含量增加．

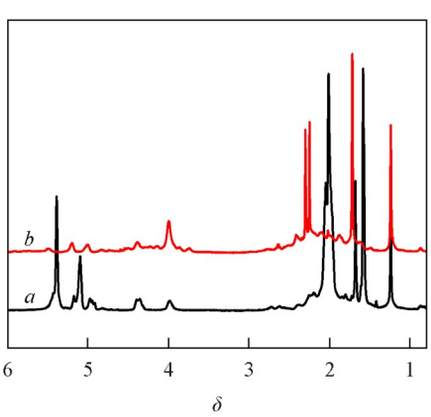
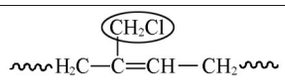
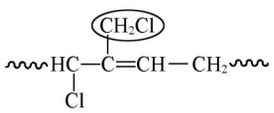
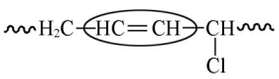


Fig. 7　^{1}H NMR spectra of CTBIR-1(*a*) and CTBIR-5(*b*)

Table 7　Chemical shifts and contents of CTBIR in ^{1}H NMR spectra

Main structure	^{1}H NMR, δ	Molar content of allyl chlorine(%)	
		CTBIR-1	CTBIR-5
	4.01—4.03	1.82	15.48
			
	5.45	4.03	2.23

3　结　　论

通过改变起始反应温度、氯气通入方式、紫外辅助辐照以及添加自由基捕捉剂等方式，实现了TIBR氯化反应位点的有效调控，并获得双键含量和烯丙基氯含量可调节的CTBIR. 高的起始反应温度和循环通氯方式有利于提高CTBIR中的双键含量. 在保持相同氯含量的前提下，采用循环通入氯气方式获得的CTBIR的双键含量为18.8%(摩尔分数)，较持续通氯方式提高1倍. 氯化反应的主要形式是双键的氯化，因而氯含量越高，双键含量越少. 采用紫外光辐照和加入自由基捕捉剂TEMPO可以在兼顾高氯含量的情况下，获得双键保留量高的CTBIR. 加入TEMPO时，获得的相同氯含量CTBIR的双键含量从未加入TEMPO时的9.15%提高到31.5%(摩尔百分比). 紫外光辐照有利于提高CTBIR中烯丙基氯结构的生成，在保留CTBIR弹性的同时，为其后续的进一步改性反应提供了更多的位点.

参　考　文　献

[1] Shao H. F., Ren S. T., Wang R. G., He A. H., *Polymer*, **2020**, *186*, 122015
[2] Li W. T., Nie H. R., Shao H. F., Ren H. C., He A. H., *Polymer*, **2018**, *156*, 148—161
[3] Liu X. Y., Li W. T., Niu Q. T., Wang R. G., He A. H., *Polymer*, **2018**, *140*, 255—268
[4] Qian Z. H., Wang S., Zong X., Cai L., He A. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(8), 20230023(钱浙濛, 王硕, 宗鑫, 蔡磊, 贺爱华. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(8), 20230023)
[5] Wu Y. F., Li H. Y., Cai L., He A. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2020**, *41*(3), 565—571(武营飞,李洪昱,蔡磊,贺爱华. 高等学校化学学报, **2020**, *41*(3), 565—571)
[6] Guo Q. R., Shao H. F., He A. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2020**, *41*(4), 789—794(国钦瑞, 邵华锋, 贺爱华. 高等学校化学学报, **2020**, *41*(4), 789—794)
[7] Wang H., Zhang X. P., Nie H. R., Wang R. G., He A. H., *Compos. Part A-Appl. S.*, **2019**, *116*, 197—205
[8] Wang H., Song L. Y., Ma Y. S., Wang R. G., He A. H., *Acta Polym. Sin.*, **2018**, *3*, 419—428
[9] Wang H., Zou C., He A. H., *Acta Polym. Sin.*, **2015**, *12*, 1387—1395
[10] Luo S. F., Zhao Y. J., Wang S., Zhou R. C., Yang X., He A. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, *46*(8), 20250067(罗淑芳, 赵远进, 王硕, 周润川, 杨霞, 贺爱华. 高等学校化学学报, **2025**, *46*(8), 20250067)
[11] Radabutra S., Thanawan S., Amornsakchai T., *Eur. Polym. J.*, **2009**, *45*(7), 2017—2022
[12] Cao R. W., Zhao X. Y., Zhao X. Y., Wu X. H., Li X. L., Zhang L. Q., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2019**, *58*(36), 16645—16653
[13] Xue X. H., Liu Y. F., Han X. P., Li G., Wang Z. Y., *J. Wuhan Univ. Technol.*, **2019**, *34*(1), 201—206
[14] Vitiello R., Tesser R., Turco R., Santacesaria E., Compagnone G., Di Serio M., *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **2017**, *22*(4), 348—360
[15] Nihmath A., Ramesan M.T., *Polym. Adv. Technol.*, **2018**, *29*(8), 2165—2173
[16] Yang L., Wang J. C., Luo L. Z., Li S. F., Zhao J. R., Feng Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2018**, *135*(48), 46880
[17] Tuampoemsab S., Nimpaiboon A., Sakdapipanich J. T., *Polym. Test.*, **2015**, *43*, 21—26
[18] Eskina M. V., Khachaturov A. S., Krentsel L. B., Litmanovich A. D., *Eur. Polym. J.*, **1990**, *26*(2), 181—188
[19] Lenko D., Schlogl S., Kramer R., Kern W., Schaller R., Holzner A., *Macromolecular Symposia*, **2012**, *311*(1), 9—17
[20] Song X. P., Wang L., Shao H. F., Zhao J. R., He A. H., *Polym. Eng. Sci.*, **2025**, *65*(3), 1530—1539
[21] Brame E. G., *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **1971**, *9*(7), 2051—2061
[22] Novak I., Harrison L. J., *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*(22), 7628—7634

(Ed.: W, K, M)