

文章编号 :1009 - 038X(2000)05 - 0503 - 03

DMDPB 的自由基合成和阻燃应用

沈晓东¹, 王建新²

(1. 江南学院应用化学系,江苏无锡 214063 ; 2. 无锡轻工大学化学与材料工程学院,江苏无锡 214036)

摘 要 :利用自由基合成途径对 2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷(DMDPB)进行了合成.在此基础上,对 DMDPB 进行了红外光谱和核磁共振谱测定,从实验结果确定了产物的结构.将 DMDPB、阻燃剂与聚烯烃通过挤出机成型,用标准方法对材料的阻燃性能进行了测定.

关键词 :2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷;自由基引发剂;阻燃

中图分类号 :0625 **文献标识码 :**A

The Free Radical Synthesis and Fireproofing Application of DMDPB

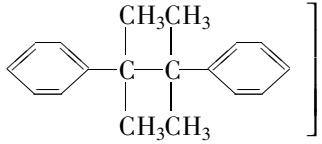
SHEN Xiao-dong¹, WANG Jian-xin²

(1. Department of Applied Chemistry Jiangnan College. Wuxi 214063 2. School of Chemical and material Engineering, Wuxi University of Light Industry. Wuxi 214036)

Abstract : DMDPB was prepared from free radical synthesis and determined by IR and NMR methods in this paper. The structure of the product was confirmed from the data of IR and NMR Curves. DMDPB was combined with other fireproofing agents to measure its fireproofing function. DMDPB was extruded with polystyrene to modify the polymers, and the function of fireproofing was to measured according GB2408 - 80/ I.

Key words : 2,3-dimethyl-2,3-diphenylbutane ;free radical initiator ;fireproofing

2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷(DMDPB)是国外开发的新型高分子材料添加剂,它有两个主要用途:一是作为高分子材料的阻燃增效协和剂^[1,2],二是作为聚合物交联^[3]、接枝共聚^[4]的催化剂或引发剂.该化合物广泛用于聚烯烃、聚丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚醚等各种聚合物的改性.DMDPB 的结构简式

为  由于相应季碳原子间的键离解能不高,在加热或光照条件下易离解而

形成自由基.因此,它对聚合物的改性作用是通过自由基而实现的^[5].一般的自由基引发剂,引发温度较低,常用于单体的聚合,当温度升高时,半衰期变短,使用受到限制.而 DMDPB 的裂解温度较高,可在 200℃以上使用,此温度超出一般单体的自由基聚合温度.因此,DMDPB 一般不用于自由基聚合反应的引发,而用于聚合物的改性.

DMDPB 的用途与一般自由基引发剂不尽相同,与常见的引发剂相比较,它的引发温度高,化学稳定性好,贮存方便,使用安全,应用范围广.

收稿日期:1999-12-23;修订日期:2000-05-26.

作者简介:沈晓东(1964-),男,江苏无锡人,工学硕士,讲师.

万方数据

作者用异丙苯和自由基引发剂合成了 DMDPB, 并对它的红外光谱、核磁共振谱、熔点进行了测定。将 DMDPB 与卤素阻燃剂复配, 在聚苯乙烯中进行了阻燃试验, 得到了较为满意的结果。

1 实验部分

1.1 DMDPB 的合成和提纯

称取 34 g 异丙苯与 14.6 g 二叔丁基过氧化物放入三颈瓶中, 油浴加热, 搅拌, 回流 16 h, 蒸馏除去未反应的液体, 冰浴冷却、过滤即得白色针状晶体。将所得晶体溶于石油醚中, 加热回流 10 min, 冷却结晶, 过滤, 得产物 9.7 g。经测定, 该产物熔点为 119 °C (文献值为 119 ~ 120 °C)。红外光谱 (KBr 法) 3100 cm^{-1} (苯环 C-H 伸缩振动); 3000 cm^{-1} (C-H 伸缩振动); 1600 cm^{-1} (苯环泛频吸收); 1372 与 1381 cm^{-1} (异丙基的 -CH₃ 伸缩振动); 780 与 700 cm^{-1} (苯环一取代)。核磁共振谱 (TMS 外标) $\delta = 2.2$, 单峰 (甲基氢); $\delta = 7.9$, 单峰 (苯环氢) 峰面积之比为 6:5, 由此判断产物为 DMDPB。

1.2 过氧化物质量分数的测定

在反应过程中每隔 2 h 用碘量法^[6]测定过氧化物的质量分数。

1.3 阻燃 PS 塑料的制备

阻燃 PS 塑料的配方: PS 粒子 250 g, 八溴醚 6 g, DMDPB 3 g, 液体石蜡 少量。

将 250 g 聚苯乙烯放入大烧杯中, 加 6 g 八溴醚和 3 g DMDPB, 搅拌时滴加少量液体石蜡, 使聚乙烯粒子表面湿润并沾上八溴醚和 DMDPB 粉末, 混和均匀后备用。

接通挤出机的电源, 调节挤出机出口三段区的温度, 调节温度分别为 140、190、220 °C, 调节挤出机转速为 15 r/min, 加料挤出, 得条状 PS 塑料。

1.4 阻燃性试验

阻燃性试验按 GB 2408-80 中塑料燃烧性能试验方法进行。

2 结果与讨论

2.1 有关 DMDPB 的合成方法

DMDPB 的合成方法有两种, 一是以 α -甲基苯乙烯为原料, 合成中间体卤化物, 再经偶联而得产物^[7]; 另一是以异丙苯作为原料, 用自由基引发剂生成相应自由基, 然后相连而得^[8]。第一种方法由于生成的卤化物稳定性不高, 且偶联时使用活泼金属如锌、镁等, 成本较高, 而利用自由基合成

DMDPB 是一种较为实用的方法, 不仅反应简单, 易于操作, 成本低, 并且产率高, 反应过程中产生的副产物及原料可重复使用, 减少了对环境的污染。

2.2 过氧化物的分解和 DMDPB 的合成

用自由基引发剂合成 DMDPB 的反应分 3 步进行, 首先是过氧化物的分解生成自由基, 其次是异丙苯自由基的生成, 最后是异丙苯自由基的偶联。过氧化物的分解是反应的关键所在, 二叔丁基过氧化物的半衰期与温度有关, 在 126 °C 为 10 h, 193 °C 为 1 min, 温度升高有利于过氧化物的分解。但在反应时, 温度受到反应物沸点的限制, 二叔丁基过氧化物的沸点为 111 °C。在反应过程中, 随着反应的进行, 过氧化物不断分解, 生成叔丁醇, 叔丁醇沸点 (82.3 °C) 更低, 其含量增加, 使回流温度下降, 降低了过氧化物的分解速度。反应 16 h 后, 过氧化物质量分数基本不变。反应过程中的过氧化物质量分数用碘量法测定, 结果见图 1。由于过氧化物遇热有危险性, 因此反应时质量分数不易过高, 缓慢升温有利于反应平稳进行。但温度较低时过氧化物的分解速度很慢且分解率不高, 为促进引发剂的分解, 增加产率, 在反应中加入过氧羧酸酯, 此时, 过氧化物分解率为 70%, 在此基础上 DMDPB 的产率可达 60%。

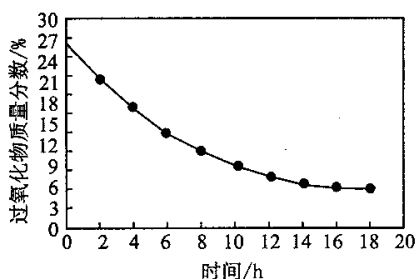


图 1 过氧化物的分解曲线

Fig.1 Decomposition curve of peroxide

反应的第二步是异丙苯自由基的生成, 在异丙苯分子中有 7 个可反应的氢原子, 其中苯环的 α -H 反应活性较大, 在 40 °C 条件下, 与甲基氢相比, 反应活性高 68 倍^[9], 同时反应生成的异丙苯自由基是共振稳定的, 因而此步反应具有足够的选择性。反应的最后一步是异丙苯自由基的偶联形成稳定的分子 DMDPB。

在合成过程中, 自由基引发剂是作为反应物参与合成, 产物通过自由基的终止而生成, 因而引发剂的分解率和效率对反应结果有很大的影响。在反应过程中部分引发剂未分解、自由基的歧化, 引发剂局部浓度过高而引起的笼效应等, 这些都消耗了过氧化物和自由基而影响产率, 另外反应物的含量

高低、生成物的分解也是影响产率的因素之一。

反应过程中产生的叔丁醇经分离后,可用过氧化氢和浓 H_2SO_4 处理重新合成二叔丁基过氧化物使用,未反应的异丙苯蒸馏后可继续反应。

2.3 阻燃性试验

有关 DMDPB 的阻燃应用,国外每年有大量的专利和应用报道,主要集中于聚烯烃类的高分子材料方面。作者合成的 DMDPB 对含卤素类有机阻燃剂有协同作用,可减少阻燃剂的用量,达到较好的阻燃效果。阻燃材料可用挤出机和捏合机加工,由于 DMDPB 的分解温度在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,因此,加工过程要在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上进行。

PS 用 DMDPB 和阻燃剂处理后,阻燃级别达 GB2408-80/I,阻燃效果明显。而不加 DMDPB 的样品则继续燃烧,说明 DMDPB 对阻燃剂有明显的增效作用。

3 结 论

DMDPB 的制备可利用异丙苯作为原料,用自由基引发剂生成相应自由基,尔后相连而得,二叔丁基过氧化物是可选择使用的引发剂之一。产物结构可用红外光谱和核磁共振谱测定,熔点测定值与文献报道值相同。将 DMDPB 与卤素阻燃剂复配,对聚苯乙烯有明显的阻燃效果。

参考文献

- [1] HAHN Klans, GUHR Uwe. Fire-resistant expandable styrene polymer particles[P]. 德国专利 :DE 3843536, 1990-06-28.
- [2] BERTELLI Guido. Polymeric compositions endowed with improved flame-resistance properties[P]. 欧州专利 :EP 200217, 1986-11-05.
- [3] WEBER Reinhold, HAHN Klans. Extruded styrene polymer foam with high compressive strength[P]. 德国专利 :DE 3843537, 1990-06-28.
- [4] URAWA Shotro, NAGATA Keiichi. Maleic acid-modified polyolefin[P]. 日本专利 :JP 61276808, 1986-12-06.
- [5] 沈晓东,丁先锋,王建新. 新型的聚合物改性剂[J]. 江南学院学报, 1999, 14(3): 85~88.
- [6] 汪正范. 二叔丁基过氧化物含量的测定方法的改进[J]. 化学试剂, 1988, 10(6): 365~368.
- [7] NOSEK J. Modification of Frankland Reaction. Collection Czech[J]. **Chem Commun**, 1964, 29(3): 597~602.
- [8] RAUER Kurt, ZIEGLER Angelika. Dimerization by Dehydrogenation[P]. 德国专利 :DE 3503886, 1986-08-07.
- [9] 穆光照. 自由基反应[M]. 北京:高等教育出版社, 1985.

(责任编辑 朱 明)