

文章编号: 1005—8893 (2002) 04—0054—04

DMDPB 在聚合物中的热分解行为^{*}

俞 强¹, 林明德¹, 丁永红¹, 何明阳²

(1. 江苏石油化工学院 材料科学与工程系, 江苏 常州 213016; 2. 江苏石油化工学院)

摘要: 使用示差扫描量热方法对 2, 3—二甲基—2, 3—二苯基丁烷 (DMDPB) 在聚合物基体中的热分解行为进行了研究。实验发现 DMDPB 在聚合物基体中的分解温度低于纯 DMDPB 的分解温度; DMDPB 等温分解时起始速率最大, 随后以指数形式衰减, 表现出一级分解反应的特征。DMDPB 分解速率常数随 DMDPB 含量增加略有增加。在 HDPE 基体中 DMDPB 的分解活化能为 20 kJ/mol 左右, 远低于过氧或偶氮类自由基引发剂的分解活化能。由于 DMDPB 非常慢的分解速率以及自由基的弱脱氢能力, DMDPB 在 HDPE 和 EPDM 基体中分解反应后没有导致聚合物形成凝胶。

关键词: 2, 3—二甲基—2, 3—二苯基丁烷; 分解动力学; 示差扫描量热; 聚乙烯; 乙丙橡胶

中图分类号: O 631

文献标识码: A

2, 3—二甲基—2, 3—二苯基丁烷 (DMDPB) 是一种新型的聚合物改性添加剂, 在加热条件下其分子结构中季碳原子间化学键可以发生均裂形成自由基, 从而诱导聚合物大分子的反应, 产生各种改性作用^[1~6]。但是与过氧或偶氮类自由基型引发剂相比 DMDPB 的分解温度较高, 目前它主要有两方面的用途: 一是作为高分子材料的阻燃增效剂^[2~4], 二是作为聚合物接枝、交联的引发剂^[4~6]。

DMDPB 的热分解速率以及对温度的依赖性对于其在聚合物阻燃体系中的应用以及在聚合物接枝、交联改性中的应用非常重要。目前有关 DMDPB 热分解行为的研究未见报道, 为此本文使用示差扫描量热 (DSC) 方法对 DMDPB 在聚合物中的热分解行为进行了考察, 并对其分解动力学进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原料

二甲基二苯基丁烷的合成见文献 [1], 产物经

无水乙醇重结晶提纯, 纯度为 98%; 过氧化二异丙苯 (DCP) 为工业品。另外选择高密度聚乙烯 (HDPE, 5000S, 扬子石化公司) 和乙丙三元胶 (EPDM, 3745, 美国杜邦公司) 作为聚合物基体。

1.2 DMDPB 与聚合物的混合

将 DMDPB 按一定配比与聚合物在双辊混炼机上进行混合。乙丙橡胶与 DMDPB 的混合在常温下进行, 而高密度聚乙烯与 DMDPB 的混合则需在 130~140℃ 之间进行。混合物组成见表 1。

表 1 DMDPB 与聚合物的配比

混合体系	混合物配比	混合体系	混合物配比
HDPE—1	2.5/100	EPDM—1	2.5/100
HDPE—2	5/100	EPDM—2	5/100
HDPE—3	10/100	EPDM—3	10/100
HDPE—4	15/100	EPDM—4	15/100

1.3 样品的 DSC 扫描

使用 Perkin—Elmer DSC—4 型示差扫描量热计对样品进行扫描。扫描按两种方式进行: ①以 20℃/min 的升温速率将样品从 50℃ 加热到 350℃, 得到 DMDPB 在聚合物中的非等温分解曲线。②将样品从室温以 200℃/min 的升温速率迅

* 收稿日期: 2002—11—06

作者简介: 俞强 (1957—), 男, 江苏南京人, 副教授, 主要从事聚合物材料改性研究。

速升至一定温度 (240 ℃、250 ℃、260 ℃), 在恒定温度下记录 DMDPB 在聚合物基体中等温分解的热效应对时间的谱图。

1.4 DMDPB 在聚合物基体中的反应

将混有不同比例 DMDPB 的 HDPE (或 EPDM) 样品放入 250 ℃ 的平板硫化机中, 在聚合物的熔融状态进行反应, 热压时间为 30 min。将反应产物用沸腾的二甲苯萃取回流 12 h 后测定产物的凝胶含量, 使用乌氏粘度计测定反应前后样品在甲苯溶液中相对粘度的变化, 以此来比较聚合物基体与 DMDPB 反应前后聚合物分子量的变化。

2 结果与讨论

2.1 DMDPB 在聚合物基体中热分解行为

图 1 和图 2 分别给出了 DMDPB/HDPE、DMDPB/EPDM 两个混合体系的非等温 DSC 扫描曲线。为了比较起见, 在相同的条件下对 HDPE、EPDM、和 DMDPB 纯样品也进行了扫描。由图 1 可以看出, 纯 HDPE 在 130 ℃ 有一个结晶熔融峰, 然后一直到 330 ℃ 开始发生分解之前都没有其它峰出现。纯 DMDPB 样品的 DSC 曲线在 120 ℃ 也出现了一个吸热峰, 它与 DMDPB 的结晶熔融相对应; 当温度升高到 230 ℃ 后 DMDPB 开始发生热分解, 在 230 ~ 300 ℃ 之间形成一个很宽的分解放热峰, 该分解峰的宽度比一般过氧或偶氮类自由基引发剂的分解峰要宽, 表明 DMDPB 的分解速率比较慢。对于 DMDPB/HDPE 混合样品的 DSC 曲线, 在 120 ~ 140 ℃ 左右出现的较宽的吸热峰可以归结于样品中两个组份结晶熔融峰叠加的结果; 随着温度进一步升高, 混合样品中的 DMDPB 开始发生热分解, 但是与纯 DMDPB 样品相比, 分解温度明显降低, 在 210 ~ 280 ℃ 之间形成出现了较宽的分解放热峰。

由于 EPDM 是无定型聚合物, 所以 EPDM 纯样品在 310 ℃ 开始发生分解之前没有表现出任何热效应 (图 2)。但有趣的是对于 DMDPB/EPDM 混合样品, 其 DSC 曲线在 120 ℃ 附近却没有出现与 DMDPB 的熔融相对应的吸热峰, 为何在 EPDM 基体中 DMDPB 的结晶熔融峰会消失其原因尚不得而知。DMDPB 在 EPDM 基体中的热分解温度也明显低于纯 DMDPB 样品, 分解峰出现在 210 ~ 280 ℃

温度范围。

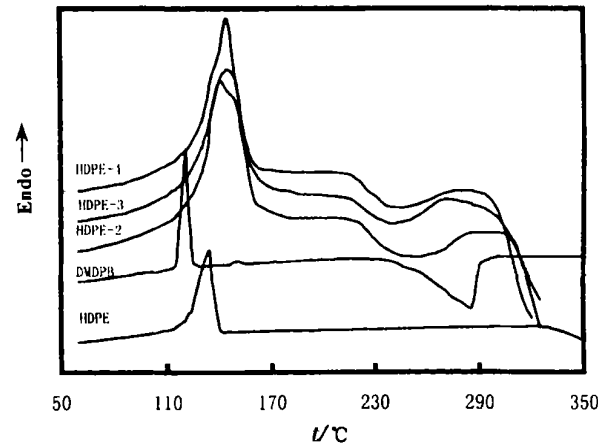


图 1 DMDPB/HDPE 样品非等温 DSC 扫描曲线

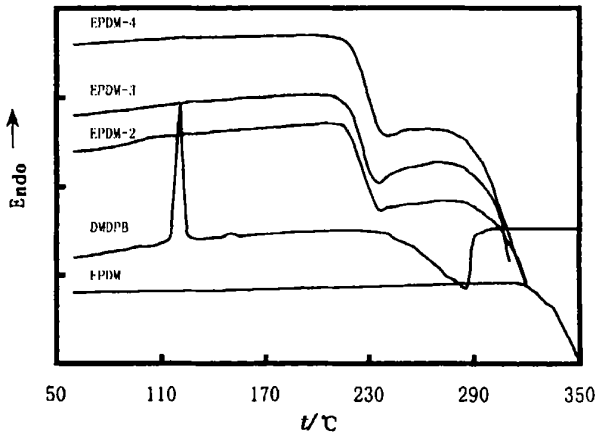


图 2 DMDPB/EPDM 样品非等温 DSC 扫描曲线

此外从图 1 和图 2 我们可以注意到, DMDPB 在聚合物基体中的分解对聚合物的热稳定性产生了不利影响, 导致聚合物热分解温度降低。

表 2 数据表明 DMDPB 在 HDPE 和 EPDM 基体中的分解温度与聚合物中 DMDPB 的含量有关。随 DMDPB 用量增加, 分解温度进一步下降。但是 DMDPB 在聚合物基体中的分解热焓略高于 DMDPB 纯组份的分解热焓, 随 DMDPB 用量增加, 分解热焓呈减小趋势。

表 2 DMDPB 在聚合物基体中的分解温度及热焓

样品	峰起始温度 / ℃	峰顶温度 / ℃	峰结束温度 / ℃	热焓 / (J/g)
HDPE-2	211.5	238.8	281.8	-325
HDPE-3	210.4	234.1	279.6	-310
HDPE-4	210.2	233.3	278.5	-306
EPDM-2	211.5	237.0	—	—
EPDM-3	211.5	236.5	—	—
EPDM-4	210.8	235.8	—	—

说明: 纯 DMDPB 组份的分解峰顶温度和热焓分别为 283.1 ℃ 和 295 J/g。

2.2 DMDPB 在聚合物中的等温分解行为

在等温分解模式中, DMDPB 的分解速率与分解过程的放热速率 (dH/dt) 应该成正比:

$$R_d = -\frac{dC}{dT} = \frac{C_0 (dH/dt)}{\Delta H_0} \quad (1)$$

式中: C_0 为 DMDPB 在聚合物基体中的质量浓度 (mol/g); ΔH_0 是 DMDPB 完全分解的热焓 (J/g)。根据公式 (1) 我们可以将等温分解模式下得到的 DSC 热谱图转变为 DMDPB 在聚合物基体中分解的速率曲线 (图 3)。

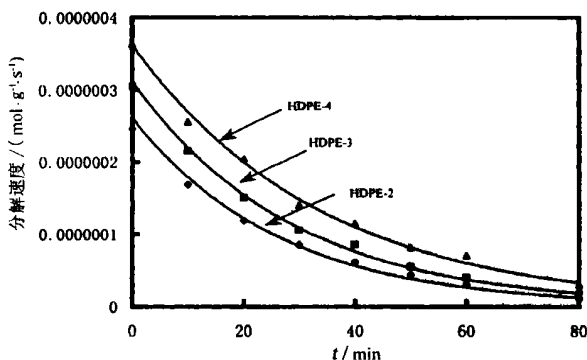


图 3 DMDPB 在 HDPE 基体中等温分解的速率曲线

由图 3 可以看出, 开始时 DMDPB 的分解速率最大, 随后以指数形式衰减, 表明 DMDPB 在聚合物基体中的分解具有一级反应的特征。分解反应的速率与 DMDPB 在聚合物中的质量浓度有关, DMDPB 质量浓度越高, 起始的分解速率越快。根据 DMDPB 的一级分解反应特征, 其在聚合物基体中的质量浓度变化可以表达为^[7]:

$$\ln (C_0/C) = kt \quad (2)$$

式中 k 为 DMDPB 的分解速率常数。结合公式 (1) 与 (2) 我们可以得到:

$$\frac{C_0}{C} = \frac{1}{1 - \int_0^t \frac{(dH/dt)}{\Delta H^0} dt} \quad (3)$$

根据 DMDPB 在 HDPE 基体中等温分解的 DSC 谱图, 以 $\ln C_0/C$ 对 t 作图就可以得到其分解速率常数, 由此可以计算出 DMDPB 的分解半衰期 $t_{1/2}$, 结果列于表 3。

表 3 DMDPB 在 HDPE 基体中的分解速率常数 (min^{-1})

样品	240 °C	250 °C	260 °C
HDPE-2	0.025 3	0.027 5	0.030 1
HDPE-3	0.025 5	0.027 8	0.030 5
HDPE-4	0.025 8	0.028 3	0.030 8

表 3 的结果表明, DMDPB 的分解速率常数随

着分解温度升高而增大, 但其增加速率远小于过氧化物及偶氮类引发剂。此外我们还发现随 HDPE 基体中 DMDPB 质量浓度的增加其分解速率常数略有加快, 但是与温度的影响相比增加幅度不大。

2.3 DMDPB 的分解活化能

根据温度对 DMDPB 分解速率常数的影响, 按照 Arrhenius 关系式对表 3 的数据进行处理, 可以得到 DMDPB 在 HDPE 基体中分解的活化能, 结果见表 4。

表 4 DMDPB 在 HDPE 基体中分解的反应活化能

样品	HDPE-2	HDPE-3	HDPE-4
$E_a/(\text{kJ/mol})$	20.15	20.38	20.16

DMDPB 在 HDPE 基体中的分解活化能仅为 20 kJ/mol 左右, 比通常的过氧或偶氮类自由基引发剂的分解活化能小一个数量级^[9]。说明 DMDPB 的分解反应对温度的依赖性很小。这与 DMDPB 非等温 DSC 分解曲线上出现的很宽的分解峰是一致的。

2.4 DMDPB 在聚合物基体中诱导的反应

由于 DMDPB 受热后分解出自由基的作用, 有人曾使用 DMDPB 作为自由基接枝反应的引发剂, 进行聚乙烯、聚丙烯与马来酸酐的熔融接枝^[4,5], 也有人尝试使用 DMDPB 作为自由基聚合的引发剂进行苯乙烯的聚合^[6]。在研究 DMDPB 热分解行为的基础上, 我们选择反应温度为 250 °C, 探索了 DMDPB 作为交联剂对 HDPE 和 EPDM 进行交联改性的效果, 反应时间为 30 min。

使用过氧化物作为交联剂交联聚乙烯或乙丙橡胶, 一般在 2% 的用量下即可得到凝胶含量大于 90% 的交联产物。但是对 DMDPB 作为交联剂的体系, 即使当 DMDPB 用量达 10% 时仍没有发现凝胶生成。为了解 DMDPB 在聚合物基体内分解所诱导形成的大分子自由基之间的反应, 我们使用乌氏粘度计对反应前后 DMDPB/EPDM 样品在甲苯溶液中的相对粘度进行了测定 (表 5)。

表 5 反应前后 DMDPB/EPDM 体系样品的相对粘度

样品	反应前相对粘度	反应后相对粘度
EPDM-1	4.532	4.593
EPDM-2	4.482	4.532
EPDM-3	4.358	4.416

说明: 样品在甲苯溶液中的质量浓度均为 0.011 5 g/mL, 测试温度为 30 °C。

样品反应前后在甲苯溶液中相对粘度的变化表明反应后 EPDM 的分子量有所增大, 但增加幅度

很小。这说明在 DMDPB 所诱导的 EPDM 交联体系中, 大分子自由基之间发生双基偶合终止的几率很小, 聚合物大分子的扩链程度较轻。

DMDPB 在 EPDM 和 HDPE 基体中分解不能导致生成交联聚合物的原因可能与以下因素有关: ①DMDPB 较慢的分解速率; ②低活性的自由基及较弱的脱氢能力。对 DMDPB 分解动力学研究已经表明, DMDPB 在聚合物基体中分解反应的速率很慢, 单位时间内生成的自由基浓度很低; 另外 DMDPB 分解产生的自由基是二甲基苯基甲基自由基, 这种叔碳自由基的反应活性比较弱, 从大分子链上脱氢的能力远低于氧自由基^[9]。尽管 DMDPB 作为接枝引发剂在较高用量下可以在聚乙烯分子链上接枝马来酸酐的事实表明 DMDPB 碳自由基具有一定脱氢能力, 但是其较低的接枝率则说明了其脱氢能力不强。因此 DMDPB 分解后不容易在聚合物分子链上形成大分子自由基。非常低的大分子自由基浓度使得大分子自由基之间发生双基偶合反应的几率很小, 从而对交联网络的形成产生不利影响。

3 结 论

DMDPB 在聚合物基体中的分解温度低于 DMDPB 纯样品的分解温度, 其分解峰出现在 210 ~ 280 °C 范围; 随 DMDPB 含量增加分解峰进一步

向低温方向移动。DMDPB 在 HDPE 基体中的分解速率常数随其含量增加略有增加, 其分解活化能在 20 kJ/mol 左右, 远低于过氧或偶氮类自由基引发剂的活化能。DMDPB 极慢的分解速率、以及所形成的自由基的弱脱氢能力使其不适宜作为聚合物交联的交联剂。

参考文献:

- [1] 沈晓东, 王建新. DMDPB 的自由基合成与阻燃应用 [J]. 江南学院学报, 2000, (5): 70—73.
- [2] Bertelli Guido. Polymeric Compositions Endowed with Improved Flame—resistance Properties [P]. EP: 200217, 1986—11—05.
- [3] Bertelli Guido, Locatelli Renato. Polymeric Compositions Endowed with Self—extinguishing Properties, Containing Melamina Hydrobromide [P]. EP: 154946, 1985—9—18.
- [4] 沈晓东, 王建新. 二甲基二苯基丁烷的应用 [J]. 中国塑料, 2001, 15 (2): 65—67.
- [5] 丁永红, 承明联, 何明阳, 等. 新型引发剂 DMDPB 在 LLDPE 熔融接枝 MAH 中的应用 [J]. 中国塑料, 2001, 15 (10): 71—73.
- [6] Brichta Corrado, Vezzoli Annibale. Self—extinguishing Compositions Based on Ethylene—vinyl Acetate Copolymers Suitable for the Preparation of Foamed Materials [P]. EP: 144015, 1985—06—12.
- [7] 潘祖仁. 高分子化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1995.
- [8] Brandrup J, Immergut E H. Polymer Handbook [M]. 3rd ed. New York: Wiley, 1989.

Behavior of Thermal Decomposition of DMDPB in Polymer Matrix

YU Qiang¹, LIN Ming—de¹, DING Yong—hong¹, HE Ming—yang²

(1. Department of Materials Science and Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China; 2. Jiangsu Institute of Petrochemical Technology)

Abstract: The behavior of thermal decomposition of 2, 3—dimethyl—2, 3—diphenylbutane (DMDPB), dispersed in polymer matrix was studied using differential scanning calorimetry (DSC). It was found that the decomposition temperature of DMDPB in HDPE and/or EPDM matrix was much lower than that of pure DMDPB. When decomposed isothermally in HDPE matrix, the fastest decomposition rate of DMDPB was observed in the beginning of the decomposition processes, and then it slowed down with the feature of the first—order kinetics. The decomposition rate constants of DMDPB in HDPE/DMDPB system increased slightly with the DMDPB contents. The apparent activation energy for the decomposition of DMDPB in HDPE matrix was about 20 kJ/mol, much lower than those of peroxide or azo radical initiators. The gels were not found within the reaction products of HDPE and/or EPDM with DMDPB as a crosslinking agent, which could be attributed to the lower decomposition rate of DMDPB and the weaker dehydrogenation capability of DMDPB radicals from the polymer chains.

Key words: 2, 3—dimethyl—2, 3—diphenylbutane; kinetics of decomposition; DSC; HDPE; EPDM