

BR 和 SBR 的溴化及其产物热稳定性的研究

生 瑜 来 芳 章文贡

(福建师范大学高分子研究所 350007)

摘要 采用以水为分散介质,添加少量卤代烃的快速异相溴化加成的新制备方法,可以合成出溴含量高达 67.4% 的溴化 BR 和溴含量高达 62.6% 的溴化 SBR。用红外光谱(IR)、热解重量分析(TGA)和差示扫描量热法(DSC)等方法对其产物的结构及性能进行了研究,热性能分析结果表明,两者热稳定性均不理想,采用添加热稳定剂的方法来改善其热稳定性,有一定效果。

关键词 溴化 BR, 溴化 SBR, 热稳定性, 阻燃剂

随着人们对高分子材料阻燃问题的日益重视,开发新型、高效、无毒、低烟的高分子阻燃剂已成为发展趋势。高分子阻燃剂可以解决阻燃剂的析出性、挥发性和光热稳定性等问题,能提高阻燃剂与高分子材料的混溶性,降低阻燃剂的毒性和对高分子材料性能的影响。80 年代末期,美国、日本等国各大公司相继推出了性能优异的新型高分子阻燃剂,如聚三溴苯乙烯(商品名为 Pyro-chek 60PB, 68PB 及 LMPB)、溴化环氧树脂(Thermogard 210, 220, 240)、聚(五溴甲基)丙烯酸酯(FR-1025)、聚二溴苯醚(PO-64),未公开结构的有:FSB-100(溴含量 56%),FSB-113(溴含量 64%)和 FSB-114(溴含量 73%)。对一些具有双键的橡胶进行溴化加成,可以得到高溴含量的聚合物,这类聚合物由于阻燃性能得到明显改善,有可能成为新型的高分子阻燃剂。据专利介绍^[1-5],橡胶的溴化加成需使用大量的溶剂,反应产物的后处理比较复杂。我们研究出一种新的橡胶溴化方法,与文献报道的方法相比有明显的改进。

1 实验

1.1 原料

BR, SBR(工业级)(苯乙烯含量为 23.5%,摩尔百分比),溴(A.R.),蒸馏水,试验所用溶剂均为分析纯。

1.2 BR 和 SBR 的溴化

称取一定量的 BR 或 SBR,将其剪碎,放于适量的水中,分批加入溶剂 1,2-二氯乙烷(每克橡胶加 1mL)。加热装有计量溴的烧瓶,使溴以一定速度扩散到反应器中,与分散在水中的橡胶发生加成反应。随着反应的进行,橡胶颗粒逐渐变成白色,粒径也逐渐变大,反应结束后,溶液由黄色变为无色。溴化产物经水洗,离心分离,晾干,即可得到白色的高溴含量的溴化 BR 或溴化 SBR。整个溴化反应约需 4—6h。

合成加热稳定剂的溴化 BR 和溴化 SBR 采用类似的方法,即将 BR 或 SBR 与 10% 的热稳定剂在炼胶机上混合压片,然后再进行溴化。热稳定剂采用聚氯乙烯户外产品用的热稳定剂。

a large number of tests to simulate the rubber filling process. The resultant values were treated with Grapher software. The influence of various factors on the filling process was expressed directly by figures and tables.

Keywords rubber injection moulding, injection moulding pressure

1.3 测试方法

(1) 溴含量测定

采用钠熔融法将溴化橡胶破坏,用硝酸银标准溶液滴定,铬酸钾作指示剂。

(2) 红外光谱法

采用 Perkin-Elmer 577 型红外分光光度计测定,溴化钾压片,定量法测定。

(3) 热分析法

差示扫描量热法(DSC)及热解重量分析(TGA)采用美国 Perkin-Elmer 公司 DEITA SERIES DSCT 型热分析系统测定,参比物为三氧化二铝,气氛为氮气,升温速率为 $5\text{ C} \cdot \text{min}^{-1}$,DSC 法试样用量为 3mg,TGA 法试样用量为 5mg。

2 结果与讨论

2.1 高溴含量溴化 BR 和溴化 SBR 的物理化学性质

高溴含量溴化 BR(溴含量为 67.4%)、溴化 SBR(溴含量为 62.6%)为白色脆性固体,它们均已失去原有的橡胶弹性,且不溶于石油醚、甲苯、二甲苯、乙腈、四氯化碳等有机溶剂,微溶于四氢呋喃。

2.2 BR 和 SBR 溴化条件的探讨

(1) 添加少量卤代烃的影响

研究发现:如果在反应体系中加入少量的卤代烃(如 1,2-二氯乙烷)将大大地提高

溴与橡胶加成的速度。一方面由于少量卤代烃渗透到橡胶中,使其部分溶解,橡胶的分子链间的距离变大,有利于溴的扩散和加成反应,而溴化后的产物不溶于卤代烃,使溴化区域向橡胶颗粒内部扩散,有利于溴加成反应的进一步进行;另一方面,少量的卤代烃对溶解在水中的溴有富集作用,而这种作用又是发生在橡胶颗粒的表面,十分有利于橡胶的溴化加成。因此,与前人采用大量溶剂的溴化方法相比,这种添加少量卤代烃的方法有含溴量高,产率高,后处理方便等明显优点。

(2) 阴离子的影响

有人认为是^[6],由于烯烃的加成反应是亲电加成,增加体系中阴离子浓度有利于加成反应的进行。我们在反应体系中加入浓度为 5%的溴化钾,发现其反应速度与未加溴化钾相比并无明显差别。这可能是由于橡胶是大分子,与烯烃等小分子的加成有所不同,且采用溴化钾使阴离子处于水相,不易扩散到橡胶颗粒内部对正碳离子反应发生作用的缘故。

2.3 溴化 BR 和溴化 SBR 的红外光谱分析

BR 及溴化 BR 的红外光谱图见图 1。从图 1 可以看出,BR 经过溴化后,部分碳-碳双键消失,引起与之相关的特征吸收峰的变化, 1640cm^{-1} 处的碳-碳双键伸缩振动和 $3000\text{—}3100\text{cm}^{-1}$ 处 $=\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动都不同程度

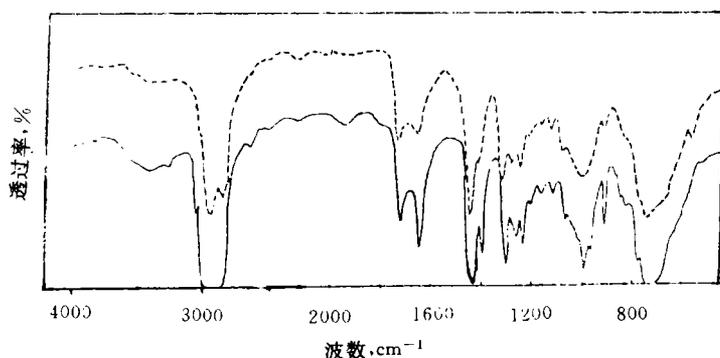


图 1 BR 和溴化 BR 的红外光谱图

— BR; --- 溴化 BR

地减弱乃至消失,表示碳-碳双键上碳氢键面外变形振动吸收的吸收峰 970,990,910 cm^{-1} 处强度都明显减弱了。我们以红外光谱中 1640 cm^{-1} 处碳-碳双键的伸缩振动吸收峰作定量分析峰,计算出溴化 BR 的溴含量为 68%,与采用络合滴定法测出的溴含量为

67.4%的值相当吻合。

图 2 为 SBR 和溴化 SBR 的红外光谱图。从图 2 可以看出,溴化 SBR 在 3100—3000 cm^{-1} 处和 1640 cm^{-1} 处的吸收峰强度明显地减弱或消失,在 970 cm^{-1} 处的反式双取代 =C—H 面外变形振动的吸收峰强度也明

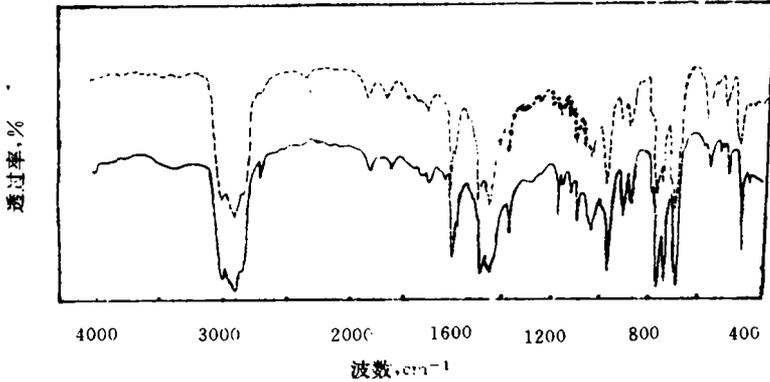


图 2 SBR 和溴化 SBR 的红外光谱图

— SBR; 溴化 SBR

显减弱。

2.4 溴化 BR 和溴化 SBR 的热性能

采用 TGA 和 DSC 方法对溴化 BR 和溴化 SBR 的热性能进行了分析。图 3 和 4 分别是未添加和添加 10%热稳定剂的溴化 BR 和溴化 SBR 的 TGA 和 DSC 谱图,热分析数据分别列于表 1 和 2。

从表 1 的 TGA 数据可以看出,溴化 BR

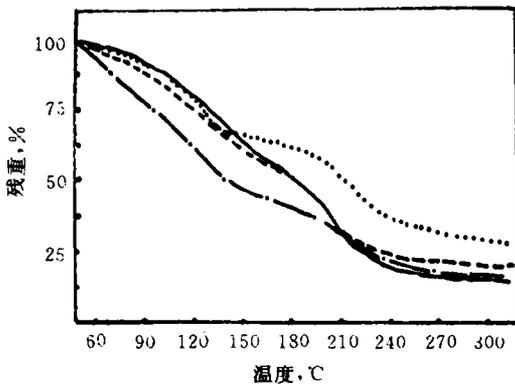


图 3 溴化橡胶的 TGA 谱图

— 溴化 BR; 加入 10%热稳定剂溴化 BR; --- 溴化 SBR; 加入 10%热稳定剂溴化 SBR

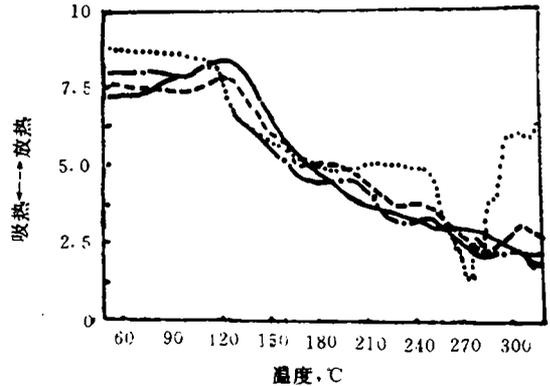


图 4 溴化橡胶的 DSC 谱图

图注同图 3

和含 10%热稳定剂的溴化 BR 的热分解起始、终止温度区域是一致的,均为 50—310 C,在热分解过程中也都出现两个失重阶段。在第一阶段里,未添加热稳定剂的溴化 BR 的热稳定性反比添加热稳定剂的要好,这说明在 50—180 C 温区内,热稳定剂对溴化 BR 有反作用。在 180—310 C 温区内,添加热稳定剂的溴化 BR 的热稳定性比未添加热稳定剂的有明显改善。溴化 SBR 和添加 10%热稳定剂的溴化 SBR 的热分解起止区间都

表 1 未添加和添加 10% 热稳定剂的溴化 BR 和溴化 SBR 的 TGA 数据

品 种	起止失重温度, C	第一失重阶段		第二失重阶段		残重, %
		温度, C	失重, %	温度, C	失重, %	
溴化 BR	50—310	50—176	46.3	176—310	39.4	14.3
含 10% 热稳定剂的溴化 BR	50—310	50—174	46.6	174—310	34.8	18.7
溴化 SBR	50—310	50—175	58.2	175—310	25.7	16.1
含 10% 热稳定剂的溴化 SBR	50—310	50—160	35.2	160—310	36.5	28.3

表 2 未添加和添加 10% 热稳定剂的
溴化 BR 和溴化 SBR 的 DSC 数据

品 种	起始温 度, C	最大峰值 温度, C	终止温 度, C	区间放热量 $J \cdot g^{-1}$
溴化 BR				
放热峰	64.9	123.8	148.4	281.2
含 10% 热稳定剂溴化 BR				
放热峰	105.0	125.9	155.7	100.0
第 1 吸热峰	155.7	170.2	187.0	-31.0
第 2 吸热峰	204.7	226.0	246.1	-39.0
主吸热峰	246.1	283.7	308.0	-157.8
溴化 SBR				
放热峰	99.5	117.4	132.3	75.1
第 1 吸热峰	161.0	175.6	201.8	-44.3
主吸热峰	201.8	227.2	253.4	-78.6
第 2 吸热峰	253.4	279.6	307.3	-78.0
含 10% 热稳定剂的溴化 SBR				
主吸热峰	114.7	167.1	246.9	-442.5
第 1 吸热峰	246.9	276.9	300.3	-353.6

是 50—310 C, 溴化 SBR 热分解的两个阶段分别为 50—175 C 和 175—310 C, 而添加 10% 热稳定剂的溴化 SBR 为 50—160 C 和 160—310 C 两个阶段。从图 3 中添加热稳定剂的溴化 SBR 和未添加热稳定剂的溴化 SBR 在失重相同时所对应的温度和温度相同时对应的残重可以看出, 前者的热稳定性在两个热分解阶段均比后者的热稳定性有明显改善, 说明这种热稳定剂对溴化 SBR 有较好的作用。

从表 2 可以看出, 未添加热稳定剂的溴化 BR 有一个明显的放热峰, 而添加热稳定剂的溴化 BR 除有一较小的放热峰外, 在 155—308 C 之间还出现了 3 个吸热峰, 这有利于溴化 BR 在此温度段内的稳定。我们再比较添加与未添加热稳定剂的溴化 SBR 的 DSC 数据可以看出, 添加热稳定剂的溴化

SBR 没有出现放热峰, 只在 114.7—300.3 C 温度段内有两个大的吸热峰, 其吸热量也大于未添加热稳定剂的溴化 SBR, 这说明添加热稳定剂的溴化 SBR 的热稳定性提高了。热稳定剂对溴化 BR 和溴化 SBR 的作用是不同的, 因此应根据不同的溴化橡胶选择不同的热稳定剂。

2.5 含溴聚合物结构的影响

Liepins 等人^[2]对各种含溴聚合物的热稳定性、阻燃效果曾做过研究。在溴的 α 位置氢原子的数目越少, 该聚合物的热稳定性越好, 阻燃效果也越好。溴化 BR 的 α 氢原子有 3 个, 溴化 SBR 的 α 氢原子也是 3 个, 由于溴化 BR 和溴化 SBR 均含有较多的 α 氢, 这也决定了它们热稳定性差, 这一点在其 TGA 和 DSC 数据中得到了证实。为此, 在溴化橡胶中采用添加热稳定剂的方法, 以提高其热稳定性, 满足以溴化橡胶作为阻燃剂使用的要求。从添加了热稳定剂的溴化橡胶 TGA、DSC 谱图来看, 其热稳定性得到一定程度的提高, 溴化 SBR 比溴化 BR 效果好一些, 但效果有限, 尚需进一步研究。

3 结语

采用以水为分散介质, 添加少量卤代烃的快速异相溴化加成的新制备方法, 可以合成出溴含量高达 67.4% 的溴化 BR 和溴含量高达 62.6% 的溴化 SBR。通过红外光谱分析, 证实了 BR 和 SBR 的溴化。对溴化 BR 和溴化 SBR 的热性能作 TGA 和 DSC 分析, 结果表明两者的热稳定性均不理想。采用添加热稳定剂的方法来改善其热稳定性, 有一定的效果, 但仍需进一步改进。

参考文献

- Ikeda H *et al.* Brominated rubber. Eur. Pat. Appl. 6020, 1979; Jap. Appl. , 64308, 1978
- Chiba K *et al.* Brominated polymers. Japan Kokai, 25593, 1976; Jap. Appl. , 97492, 1974
- Herte P *et al.* Brominated unsaturated low molecular weight polymers. Ger (East), 137308, 1979; Jap. Appl. , 142685, 1969
- Chiba K *et al.* Brominated polymers. Japan Kokai, 25591, 1976; Jap. Appl. , 97490, 1974
- Chiba K *et al.* Brominated polymers. Japan Kokai, 25592, 1976; Jap. Appl. , 97491, 1974
- 邢其毅, 徐瑞秋等. 基础有机化学. 北京: 高等教育出版社, 1985: 119
- Liepins R *et al.* Localized radiation grafting of flame retardants to poly (ethylene terephthalate). I. bromine-containing monomers. J. Appl. Polym. Sci. , 1977; 21: 2529

收稿日期 1995-11-28

Study on Bromization of BR and SBR, and Thermal Stability of Their Bromized Products

Sheng Yu, Lai Fang and Zhang Wengong

(Fujian Teachers University 350007)

Abstract A bromized BR with the Br content up to 67.4% and a bromized SBR with Br content up to 62.6% were prepared with the rapid anisotropic bromizing addition process by using water as dispersing agent and adding a small amount of halo-hydrocarbons. The structure and properties of the bromized products were investigated with IR, TGA and DSC. The results of analysis to thermal properties showed that both of the thermal stabilities of bromized SBR and bromized BR were undesirable. Their thermal stability could be improved to a certain degree by adding thermal stabilizer.

Keywords bromized BR, bromized SBR, thermal stability, flame retardant

特种混炼胶出售

- 耐 350 C 高温硅橡胶混炼胶、或阻燃硅橡胶。
- 耐 250 C 水蒸汽硅橡胶混炼胶、透明硅橡胶。
- 印刷传热胶辊专用混炼胶、导电硅橡胶($\rho_v = 3.5\Omega \cdot \text{cm}$)。
- 常压静态使用耐温 200 C 硅橡胶混炼胶每吨 37000 元(适用于户外光源密封件)。
- 其它各种用途的氟、硅橡胶混炼胶。
- 减震器油封往复运动专用混炼胶。
- 其它各种专用混炼胶或提供技术服务。

宁波昌泰橡胶技贸有限公司

地址 浙江省宁波市江北区四横街 17 号 邮政编码 315020

联系人 欧世渊 电话、传真 (0574)7675711 手机 0-1395749155