

科研开发

DCP 与 BIPB 的热分解及交联机理

谭永生 崔敏华

摘要 概述了有机过氧化物的交联机理,通过实验数据详细介绍了 DCP 和 BIPB 的热分解产物种类及组成。分析讨论了分解温度及介质对半衰期、速度常数及产物组成的影响,并分析比较了用 DCP 和 BIPB 交联时的优缺点。

关键词 过氧化物 交联 DCP BIPB 分解

从 19 世纪早期硫磺就被用来硫化交联橡胶。有机过氧化物交联剂是从 20 世纪中期开始使用。1914 年苏联人 Ostromyslenski 首次发现用过氧化苯甲酰 BPO 能交联天然橡胶,但是交联得到的制品比硫磺硫化的制品强度低,抗热性也较差。直到 1950 年,人们才发现用二叔丁基过氧化物作为交联剂,具有比 BPO 更好的交联性能。不幸的是,二叔丁基过氧化物很容易挥发(沸点 111 度),在与橡胶混料过程中损失较大,交联效率差。20 世纪 50 年代后期,美国 Hercules 公司成功开发了过氧化二异丙苯(简称 DCP),并使其工业化,DCP 价格低廉,具有高的交联效率和优良的交联性能,是一种有广泛用途的过氧化物交联剂^[1]。DCP 交联后,使聚合物的物理性质有所改善,如聚乙烯交联后其抗热性、耐化学性、耐压性、抗裂性及机械强度均能增加。DCP 主要用作天然橡胶、合成橡胶的硫化剂,聚合反应的引发剂,也是不饱和聚酯树脂的固化剂。DCP 以其优良的品质广泛适用于建筑装饰材料、电线电缆、塑胶发泡等其它各种塑料、橡胶制品。

1,3(1,4)-双(叔丁基过氧异丙基)苯(简称 BIPB)是 DCP 的升级产品,俗称“无味 DCP”,是用量仅次于 DCP 的二烷基有机过氧化物交联剂,是上世纪 60 年代初在国外实现工业化生产的过氧化物产品。BIPB 分子中含有两个过氧键,属于双过氧化物,在同等交联效果的情况下,添加量仅为 DCP 的 2/3, BIPB 交联效率高。BIPB 热分解产生的自由基具有较高的稳定性, BIPB 无论在交联过程还是制成品中都没有 DCP 交联的臭味,交联制品的耐热性、低温屈挠性及耐压变形性都较好。BIPB 可作为聚乙烯、三元乙丙橡胶、乙烯-醋酸乙烯共聚物、硅橡胶、丁腈橡胶等橡胶和塑

料的交联剂^[2]。

国内文献至今还没有对 DCP 和 BIPB 的热分解反应机理研究的报道,本文在查阅总结国外专利文献的基础上,对这两个过氧化物交联剂的热分解交联机理进行初步介绍。

1 有机过氧化物的交联机理

有机过氧化物的交联机理可分成如下三个连续步骤^[3],见图 1。

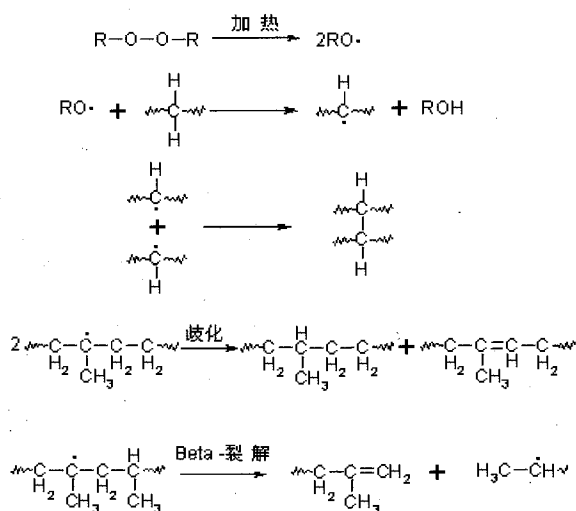


图 1 有机过氧化物热分解交联机理

从图 1 可以看出,第一步是有机过氧化物中的过氧键,受热发生均裂反应生成烷氧自由基,这

收稿日期:2008-02-09。

第一作者简介:谭永生,男,高级工程师。1990 年毕业于西北大学化学系,获有机合成专业硕士学位,1999 年 12 月毕业于德国萨尔大学,获得有机合成专业博士学位。2000 年至今在上海高桥石化公司精细化工事业部,从事新型有机过氧化物交联剂研制开发。

是整个交联反应过程中最慢的,也是决定整个反应速度的步骤。第二步是烷氧自由基从聚合物链上夺取氢原子,生成稳定的过氧化物分解产物和聚合物自由基。第三步是两个聚合物自由基之间结合形成碳—碳交联键。有时候在交联过程中,也会发生象歧化或 β -链裂解这样的副反应,这些副反应也表示在图 1 中。

2 DCP 热分解反应机理

DCP 热分解反应机理见图 2。

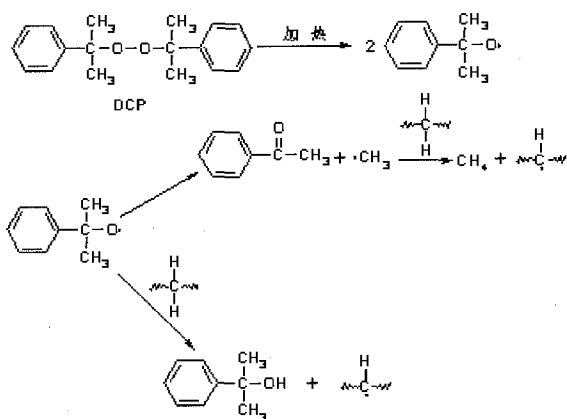


图 2 DCP 热分解反应机理

2.1 DCP 热分解反应机理的实验验证

1973 年,德国人 Markert 等对 DCP 在碳正十一烷中的热分解反应及产物进行了详细研究^[4]。他们发现在 150℃~170℃ 的温度范围内,DCP 全部分解定量生成二甲基苄醇(CA)、苯乙酮及甲烷(见表 1),每摩尔 DCP 生成的 CA 与苯乙酮的摩尔数总和为 1.95~1.98,几乎达到理论值 2。另外,在 4 种不同温度下,甲烷与苯乙酮的摩尔比为理论值 1。随着分解温度的提高,由于异丙苯氧自由基断裂甲基的分解反应加剧,甲烷的生成量

表 1 DCP 溶液(浓度 3.2%)在不同温度下的热分解产物

分解产物	分解温度			
	150℃	155℃	160℃	170℃
二甲基苄醇	1.09	1.03	0.98	0.90
苯乙酮	0.86	0.92	0.97	1.08
甲烷	0.89	0.94	0.99	1.09
苯乙酮与二甲基苄醇摩尔数总和	1.95	1.95	1.95	1.98
甲烷与苯乙酮摩尔比	1.03	1.02	1.02	1.01
苯乙酮与二甲基苄醇摩尔比	0.79	0.89	0.99	1.20

注:单位为摩尔比

也相应增大,苯乙酮与 CA 的摩尔比由 150℃ 时的 0.79 增加到 170℃ 的 1.20,这主要是由于随着温度升高,异丙苯氧自由基断裂甲基的分解反应加剧。温度由 150℃ 升高到 170℃,二甲基苄醇 CA 的生成量由 1.09 降低到 0.90,由此可见,异丙苯氧自由基夺氢生成 CA 的反应受温度影响较小。

1950 年 M.S.Kharasch 等,对 DCP 等叔烷基过物的热分解反应研究表明,DCP 在碳十二烷、异丙苯、叔丁基苯等溶剂中的热分解产物均为二甲基苄醇 CA、苯乙酮和甲烷^[5]。他们指出 DCP 在这些溶剂中的热分解反应都是一级反应,在同样温度下的分解速度几乎与溶剂无关,而苯乙酮与 CA 的摩尔比随着溶剂的不同而变化。他们认为在给定温度下,异丙苯氧自由基是夺氢生成 CA 还是脱去甲基生成苯乙酮,主要取决于溶剂分子给予氢原子的能力,如果酮醇比较高,就说明溶剂分子中的氢原子较难比烷氧自由基夺取。比如同样在 138℃ 下热分解,DCP 在异丙苯中的酮醇比较高为 1.41,在碳十二烷中降低为 0.68,这表明碳十二烷的给氢能力比异丙苯要强得多。

表 2 不同浓度的 DCP 碳十一烷溶液在 160℃ 温度下的热分解产物

DCP 质量百分比	DCP 摩尔百分比	二甲基苄醇	苯乙酮	甲烷
1.0	0.6	1.03	0.95	—
1.5	0.9	1.03	0.94	0.86
2.1	1.2	1.03	0.96	0.89
3.5	2.1	1.02	0.97	0.94
5.4	3.2	0.98	0.97	0.99
7.5	4.5	0.97	0.95	0.98
9.9	6.0	0.93	0.97	1.00

由表 2 中的数据可以看出,在所研究的浓度范围内,即 DCP 摩尔百分比浓度为 0.6%~6.0% 时,过氧化物的浓度对分解产物的生成仅有很微弱的影响,随着 DCP 浓度的增加,甲烷的生成量逐渐缓慢增加,二甲基苄醇的生成量缓慢减少,而苯乙酮的生成量几乎没有变化。

2.2 DCP 的半衰期和分解速度常数

有机过氧化物交联剂的最重要特性是它的分解速度,一般用在特定温度下的半衰期来表示。半衰期也是过氧化物热稳定性的衡量尺度,它是指在一定温度下,已知量的过氧化物分子热分解一半所需要的时间。半衰期与过氧化物的浓度和用量无关,主要取决于温度。一般文献资料中提到的半衰期,是指过氧化物在烃类稀溶液中测定

的数据。由于过氧化物在稀溶液中的热分解反应都是一级反应,由 Arrhenius 方程可以推算出,其半衰期 τ 和速度常数 k 之积等于常数 $\ln 2$,也就是说它们之间成反比例关系。

为了确定 DCP 的分解速率,连续测量分解反应生成的甲烷气体体积及相应的反应时间,按照一级反应的定律,可以得到半衰期 τ 和速度常数 k 。还可以推算出 DCP 分解反应的活化能为 $(155 \pm 4) \text{ kJ/mol}$,Kharasch 等报道 DCP 在碳十二烷中的分解活化能为 140 kJ/mol ,F. Severini 测定的纯 DCP 固体的热分解活化能为 110.6 kJ/mol 。通过比较不同浓度 DCP 溶液的半衰期 τ ,发现增加过氧化物的浓度,只能使 DCP 的分解速度略微增加。比如,在 160°C 的分解温度时,浓度 0.6% 的 DCP 溶液半衰期为 6.3 min ,而 4.5% 的 DCP 溶液半衰期降低为 5.8 min 。

表 3 中列出了 DCP 的碳十一烷稀溶液在不

同温度下的半衰期 τ 和速度常数 k 。从表 3 中的数据可以看出,随着分解温度的升高,分解速度越来越快,半衰期越来越短。在同样温度下纯 DCP 的热分解半衰期是其在碳十一烷稀溶液中的四分之一到五分之一,也就是说纯 DCP 的分解速度是它在稀溶液中分解速度的 $4 \sim 5$ 倍。

表 3 浓度为 3.2% 的 DCP 溶液和纯 DCP 的半衰期 τ 及速度常数 K

分解温度/ $^\circ\text{C}$	半衰期 t/min	速度常数 $K \times 10^3/\text{s}$	纯 DCP 的半衰期 τ/min
150	16.1	0.72	2.9
155	9.9	1.17	2.4
160	5.8	1.96	1.2
170	2.2	5.27	1.0(165°C)

3 BIPB 热分解反应机理

BIPB 热分解反应机理见图 3。

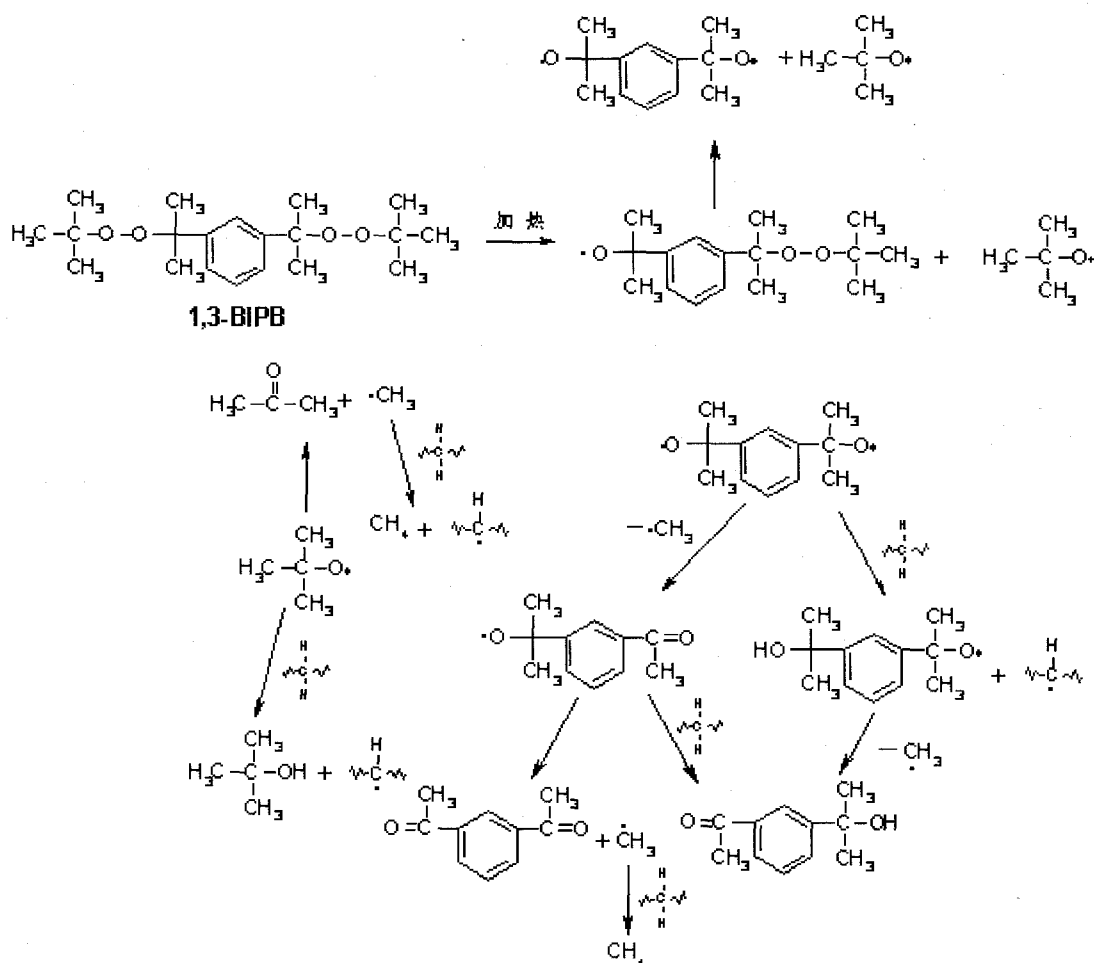


图 3 1,3-BIPB 热分解反应机理

1,3-BIPB 热分解反应机理如图 3 所示。1,3-BIPB 热分解形成如下的分解产物:通过叔烷

氧自由基与碳十一烷的夺氢反应,生成叔丁醇和 1,3-二(羟基异丙基)苯,通过叔烷氧自由基的脱

甲基分解,得到丙酮及 1,3-二乙酰基苯(二酮)酮类物质。通过叔烷氧自由基的夺氢及脱甲基反应生成 1-乙酰基-3-羟基异丙基苯(酮醇)。脱甲基反应形成的甲基自由基夺氢得到甲烷,热分解反应生成的二醇、酮醇和二酮在反应溶液冷却后,以固体的形式沉淀出来。

3.1 1,3-BIPB 热分解反应机理的实验验证

在 150~170℃ 的温度范围内,对 1,3-BIPB 在碳正十一烷中的热分解反应进行了研究,由反应定量生成甲烷、叔丁醇、丙酮、以及二碳醇、酮醇和二酮,可以确定 1,3-BIPB 在碳十一烷中的完全分解,几乎定量生成这些反应产物(见表 4)。由表 4 中数据可以看出,在这三个分解温度下,每摩尔 BIPB 分解产生的醇类及酮类化合物摩尔数总和只是稍微低于理论值 3,甲烷与酮羰基摩尔比也很接近理论值 1。

表 4 1,3-BIPB 溶液(浓度 2.5%)
在不同温度下的热分解产物

分解产物	分解温度		
	150℃	160℃	170℃
叔丁醇	1.72	1.65	1.56
丙酮	0.34	0.41	0.48
二醇	0.27	0.24	0.22
酮醇	0.50	0.51	0.52
二酮	0.11	0.13	0.15
甲烷	1.05	1.18	1.35
醇与酮类化合物总摩尔数	2.94	2.94	2.93
甲烷与酮	0.99	1.00	0.96
羰基摩尔比	0.99	1.00	0.96

注:单位为摩尔比

3.2 1,3-BIPB 的分解半衰期和分解速度常数

参照 DCP 速率测定方法,测定了 1,3-BIPB 在碳十一烷中的热分解半衰期和速度常数。表 5 中列出了所测定的 BIPB 半衰期 τ 和速度常数 K ,确定 1,3-BIPB 的活化能为 (161 ± 6) kJ/mol。F. Severini 和 R. Gallo 测定的纯 1,3(1,4)-BIPB 固体的热分解活化能为 113.7 kJ/mol。

表 5 起始浓度为 2.5% 的 BIPB 溶液
在不同温度下的半衰期 τ 及速度常数 K

分解温度/℃	半衰期 τ /min	速度常数 $K \times 10^3$ /s	纯 1,3(1,4)-BIPB 的半衰期 τ /min
150	32.5	0.35	—
155	18.8	0.61	3.2
160	11.5	1.00	2.6
170	6.8	1.70	2.5(165℃)

从表 5 中的数据可以看出,与 DCP 的情况相似,分解温度升高 10℃,BIPB 分解速度增加 2

倍,半衰期缩短到原来的三分之一。在同样温度下混合纯 BIPB 的热分解半衰期是其在碳十一烷稀溶液中四分之一到五分之一,也就是说纯 BIPB 的分解速度是它在稀溶液中分解速度的 4~5 倍。

4 DCP 与 BIPB 交联性能比较

4.1 DCP 与 BIPB 交联剂用量比较

DCP 和 BIPB 热分解产物的定量生成,表明它们在直链烷烃中的热分解是首先分解成叔烷氧自由基,烷氧自由基的进一步分解是甲基的断裂反应和酮类物质的生成。甲烷及别的分解产物的生成速度,是由过氧化物均裂成烷氧自由基的速度决定。1,3-BIPB 的分解要比 DCP 慢得多,在所考察的温度范围内,DCP 的分解速度几乎是 BIPB 的 2 倍。无论 DCP 还是 BIPB,烷氧自由基断裂甲基的分解速度随着分解温度的升高而增加,因此甲烷的生成量也增加。在常见的交联浓度下,过氧化物热分解生成的甲烷量,只稍依赖于过氧化物的浓度。比较 1mol BIPB 与 2mol DCP 在碳十一烷中热分解产生的甲烷量,表明 DCP 虽然只含有一个过氧键,但其产生的甲烷比含两个过氧键的 BIPB 还要多。比如,在 170℃ 的分解温度下,1,3-BIPB 产生的甲烷量比 DCP 低大约 37%。1,3-BIPB 产生的甲烷量较少,主要是由于 BIPB 热分解产生的叔丁氧自由基继续断裂甲基的分解反应,比 DCP 分解产生的异丙苯氧自由基的脱甲基反应进行的少。这主要是由于叔丁氧自由基的脱甲基反应的活化能为 54.34 kJ/mol,远大于异丙苯氧自由基的脱甲基反应的活化能 30.51 kJ/mol。

DCP 和 BIPB 在直链烷烃中的热分解结果是过氧化物交联反应的基础,正如人们所期望的,它们也适用于这些过氧化物在聚乙烯中的热分解。在 155℃ 的分解温度下,实验发现 DCP 在碳十一烷中的半衰期 $\tau = 9.9$ min,在低密度聚乙烯中的半衰期 $\tau = 10.4$ min,两个半衰期非常相近。通过比较实验结果,发现 DCP 在低密度聚乙烯中分解产生的甲烷量比它在碳十一烷中低 10%~15%。这主要是因为低密度聚乙烯与纯的直链烷烃相比,在低密度聚乙烯中含有较大量的容易断裂的氢原子。异丙苯氧自由基夺取氢原子生成二甲苯醇,异丙苯氧自由基进一步断裂甲基的分解反应减少,因此甲烷的生成也随之减少。当将过氧化

物在直链烷烃中的分解反应机理应用到聚乙烯上,就必须考虑烷氧自由基的进一步分解不仅取决于分解温度和烷氧自由基本身的结构,而且还依赖于聚乙烯的脱氢能力。

由于DCP和1,3-BIPB在直链烷烃中,定量分解成能用于交联的烷氧自由基和甲基自由基,因此等当量的两个过氧化物,在聚乙烯中应当具有相同的交联活性。对聚乙烯交联度的相对衡量,是用交联百分率来表示。与1,3-BIPB的双官能特性相对应,在制备交联聚乙烯时,0.5mol的BIPB等同于1mol的DCP,只是考虑到1,3-BIPB较高的热稳定性,要适当延长交联时间。例如,用DCP和BIPB交联LDPE时,在180℃温度下DCP交联11min,1,3-BIPB要交联15min。由得到的交联数据可以确认DCP与1,3-BIPB的交联效果相同。

4.2 DCP与BIPB交联气味比较

DCP是一种最常用的二烷基过氧化物,经过50多年的不断发展和完善,广泛用于电线电缆和其它橡胶、塑料和树脂制品的制造。DCP具有最优良的应用性能,经DCP交联的橡胶制品具有良好的物理机械性能。DCP虽然具有以上提到的各种优点,但它的最大缺点是其在交联过程中产生很难闻的臭味,而且这种气味能长期保留在交联制品中难以除去,由前面描述的DCP热分解反应机理很容易看出,这种难闻气味是由其热分解产物苯乙酮引起的,它是一种具有强刺激气味的难挥发高沸点液体,常压下沸点为202℃,因此造成DCP交联的气味问题。

BIPB主要用作天然橡胶、合成橡胶的硫化剂,聚合反应的引发剂,还可用作聚乙烯树脂交联剂。BIPB交联效率高,制品的耐热性、低温屈挠性及耐压变形性都较好。BIPB广泛适用于电线电缆、塑胶发泡等其它各种塑料、橡胶制品。

BIPB的热分解交联机理见图2,由图中可以看出BIPB的交联产物都是易挥发或无味的固体化合物,因此BIPB在交联过程及制成品中都几乎没有气味。

4.3 BIPB交联的“喷霜”问题

有几家BIPB客户反映,在用BIPB交联乙丙橡胶时发现喷霜现象,针对这一情况我们及时查阅了文献资料,结果发现有美国专利早在1967年就对这一现象进行研究并提出了解决方法,他们指出产生喷霜现象的主要原因就是BIPB的交

联产生一定量芳香二醇和二酮,它们都是熔点较高的白色固体,这些化合物尤其是二醇极性很强,与非极性的乙丙橡胶很不相溶,它们一直在缓慢向交联制品的表面扩散,因此有的厂家采用热水煮或蒸汽蒸的方法来除霜,但都不能从根本上解决问题。意大利Montecatini公司的专利提出,在配方中加入丙三醇、乙二醇等多元醇,可以解决喷霜问题^[6],美国Hercules公司的专利声称在配方中加入与BIPB相等重量的邻苯二甲酸酐,也可以解决喷霜问题,我们参考这两篇美国专利进行了防止喷霜的对比交联试验。

由实验结果发现,用BIPB交联EPDM确实产生喷霜现象,但无论是用邻苯二甲酸酐、二甘醇还是丙三醇都无法消除喷霜现象。为了从根本上解决喷霜问题,可以向生产无味乙丙橡胶制品的客户推荐BBPV和BPMC等液体过氧化物产品。它们在乙丙橡胶中的交联试验表明,其交联性能良好,在交联过程及制品中确实不产生气味,而且不存在喷霜现象,完全符合用户的需求,这与国外过氧化物公司资料报道的研究结果一致。

5 结论

(1)DCP和BIPB均是性能优良的有机过氧化物交联剂。

(2)DCP交联产生的臭味,是由其分解产物苯乙酮造成的。

(3)1,3-BIPB的热分解活化能比DCP高5~8kJ/mol,因此BIPB的热分解速度要比DCP慢得多。

(4)在同样温度下,纯DCP或BIPB的热分解速度是它们在烷烃稀溶液中的4~5倍。

(5)采用BIPB交联时气味很小,在同等交联效果的情况下,BIPB添加量仅为DCP的二分之一到三分之二。

参考文献

- 1 Harold Boardman, Preparation of arylalkyl Peroxides. United States, US Patent 2668180. 1954
- 2 C U Kloosterman, B H Torn Broers. Verfahren zur Herstellung von organischen Peroxiden. Germany, DE 1189993. 1965
- 3 K Naskar, J W M Noordermeer. Thermoplastic Elastomers by Dynamic Vulcanization, Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology, 2005(21):1, 7
- 4 H Markert, R Wiedenmann. Crosslinking of Polyethylene in the

presence of additives Part 1, Siemens Forsch. Und Entwickl. Ber. 1973,2(2):85~91
5 M S Kharasch, A Fono. The Chemistry of Hydroperoxides. V. The Thermal Decomposition of tert. - Alkyl Peroxides. Org.

Chem. 1951(16):105~112
6 G Pedretti, Frrrara, Vulcanizable compositions comprising olefinic polymers and Vulcanizates obtained therefrom. United States, US Patent 3317454. 1967

聚碳酸酯(PC)生产和市场现状

全球的聚碳酸酯(PC)需求预测在 2010 - 11 年前将保持 8% /年的增长速率,由此促使开工率维持在 85 - 90% 的高位。每年净增的需求量将超过 200kt,因此生产厂商纷纷计划扩能以适应需求的增长。催动需求增长的主要是消费类产品用途,且主要出现在新兴的经济体中。预期在 2007 - 2008 年间就将有约 300kt/a 的新增产能投入运行。但据拜耳公司称其装置近期的赢利状况仍然受到巨大的压力,主要是因为作为其主要原料中间体的苯和苯酚的价格一直处在接近历史纪录的高位上。

增长最快、最强劲的将为亚太地区,预测的平均年增长率将超过 10%。拜耳计划在 2008 年底将其位于中国漕泾的第二条 100kt/a 生产线投入运行。具体的投运时间将取决于邻近地区光媒体用途市场的前景。Sabir 新型塑料公司下属的 Sabir Kayan 目前在沙特的 Al Jubail 建设一座 260kt/a 的 PC 装置,并正在评估该装置于 2009 年投入运行后再建一座亚洲 PC 装置的可行性。此外,韩国的湖南石化正在 Yeosu 建设的一套 65kt/a 的 PC 装置预计在 2008 年的第 4 季度完工,这项投资 2000 亿韩元(1.92 亿美元)的项目是湖南的第一套 PC 装置。

北美和欧洲预测仍能保持 5% ~ 6% /年的增长率,但东欧的增长将比西欧稍快。

在 PC 的用途中,建筑、汽车和光媒体仍然是发展最快的市场。增速特别快的市场包括 PC/ABS 的共混料,主要用于环保型的建筑材料和可回收的消费制品等。生态保护型的阻燃消费制品、IT 业的应用及建筑和汽车领域的透明装璜产品也是增长趋势强劲的下游用途。

作为双酚 - A 的缩聚物,PC 主要是通过光气路线用双酚 - A 为原料生产出来的。已经有一些生产厂商实现了非光气路线的工业化,一些较新的生产装置已经采用了无光气的工艺。

PC 生产厂商和产能统计

生产厂商	产能 kt/a
北美	
Sabir 新型塑料	
美国亚利桑纳州 Burkville	285
美国印第安纳州 Mount Vernon	245
拜耳材料科学	
美国得克萨斯州 Baytown	220
道化学	
美国得克萨斯州 Freeport	85
南美	
巴西聚碳酸酯	
巴西 Camacari	15
西欧	
拜耳	
比利时安特卫普	240
德国 Uerdigen	300
道化学	
德国 Stade	140
欧洲聚合物公司	
意大利 Nera Montoro	15
Sabir 新型塑料	
荷兰 Bergen op Zoom	120
西班牙 Cartagena	300
东欧	
喀山有机合成公司	
俄罗斯喀山	65
亚太地区	
中国大陆	
帝人化学 浙江嘉兴	260
拜耳 上海漕泾	200
中国台湾	
台塑 - 出光石化 麦寮	200
旭化成 - 奇美化工 云林	65
日本	
三菱工程塑料 鹿岛	100
北九州	15
大阪	10
住友 - Dow 新居浜	60
帝人化学 松山	50
出光石化 千叶	30
韩国	
LG - Dow 聚碳酸酯 Yeosu	130
Sam Yang 化成 Chonju	85
湖南石化 Yeosu	65
泰国	
拜耳 Map Ta Phut	250
泰国聚碳 Map Ta Phut	160
新加坡	
帝人聚碳酸酯 裕廊	200

* 上述帝人和拜耳在中国大陆的产能、LG - Dow 和湖南化学在韩国的产能、台塑 - 出光在麦寮的产能中都包含了已经宣布的近期扩能计划。

顾约伦译自 CW 2007/12/28~12/5