

聚丙烯中新型阻燃剂的综合解析

张秀菊^{1,2}, 李占杰², 蔡晓军², 张之皖², 贾德民¹

(1. 华南理工大学材料学院, 广东 广州 510640;

2. 中科院广州化学研究所分析测试中心, 广东 广州 510650)

摘要: 采用溶剂提取及梯度洗脱的方法从聚丙烯粒料中分离出一种新型阻燃剂, 用红外光谱、裂解气相色谱-质谱、¹H 和 ¹³C 核磁共振谱以及快原子轰击质谱进行了研究, 并测定了其元素组成。通过几种方法相互验证, 确定这种阻燃剂的结构为四溴双酚 S 双(2, 3-二溴丙基)醚, 为复杂未知化合物的鉴定提供了有益的借鉴。

关键词: 质谱学; 阻燃剂综合分析; 四溴双酚-4 双(2, 3-二溴丙基)醚; 四溴双酚 S 双(2, 3-二溴丙基)醚

中图分类号: O 657. 63; TU 545 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2002)04-0230-04

随着塑料工业的发展, 塑料在建筑、交通、航空、家具、电器、日用品等各个领域得到了广泛的应用。但另一方面由于塑料大多主要是由碳氢化合物组成, 具有可燃性, 引起燃烧造成的事故也日益增多。为了避免这种情况发生, 有效地提高塑料的阻燃性, 加入阻燃剂是关键。本工作拟用溶剂提取及梯度洗脱的方法从一种具有良好阻燃性的聚丙烯粒料中分离出一种新型阻燃剂, 应用傅立叶变换红外光谱、裂解气相色谱-质谱联用、元素分析法、核磁共振、电喷雾质谱等方法综合解析。

1 实验部分

1.1 主要仪器

岛津 QP5050A 气质联用仪(配自制裂解器); WQF-410 傅立叶变换红外光谱仪; Bruker DRX-400M 超导核磁共振仪; Heraeus 元素分析仪。

1.2 实验条件

气相色谱条件: DB-17 石英毛细柱, $\Phi 30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$; 进样口温度 250, 初始温度 50 (停 1 min), 程序升温至 260 (10 /

min, 停 10 min); 质谱条件 EI 源; 电子能量 70 eV; 离子源温度 230; 界面温度 230。

1.3 样品处理

将 3~5 mg 样品放入裂解管中, 在 500 左右裂解, 用注射器取样进行 GC/MS 分析。

1.4 提取与分离

将聚丙烯粒料在甲苯中煮溶, 冷却, 滤去沉淀下来的聚丙烯, 将滤液烘干, 然后用乙酸乙酯提取, 提取物装硅胶柱, 用 V (环己烷) V (乙酸乙酯) = 10 : 1 淋洗, 洗脱液浓缩后有晶体析出, 滤出晶体, 得化合物 I。

2 结果与讨论

2.1 傅立叶变换红外光谱和质谱

化合物 I 的红外光谱图示于图 1。

由图 1 可看出 1332、1162、1122、619 cm^{-1} 等强峰可能是芳基砜中砜基的吸收峰^[1], 然而谱线索引查不出该物质, 在中科院上海有机所的 7~8 万张谱库中也未检索出相关结果, 可见此种阻燃剂为一种新型的阻燃剂, Sadtler 标准图谱中还未收集。质谱直接进样不汽化, 也得不到任何信息。在解析未知样品中红外光谱和质谱通

收稿日期: 2002-08-08

作者简介: 张秀菊(1975~), 女(汉族), 安徽合肥市人, 在职博士生, 高分子材料专业

E-mail: zxiuju2003@sina.com



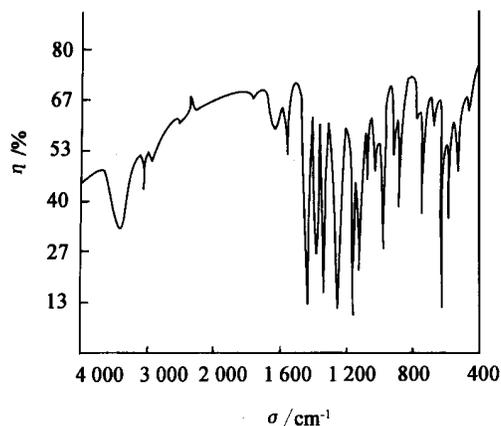


图 1 化合物 I 的红外谱图

Fig 1 IR spectra of compound I

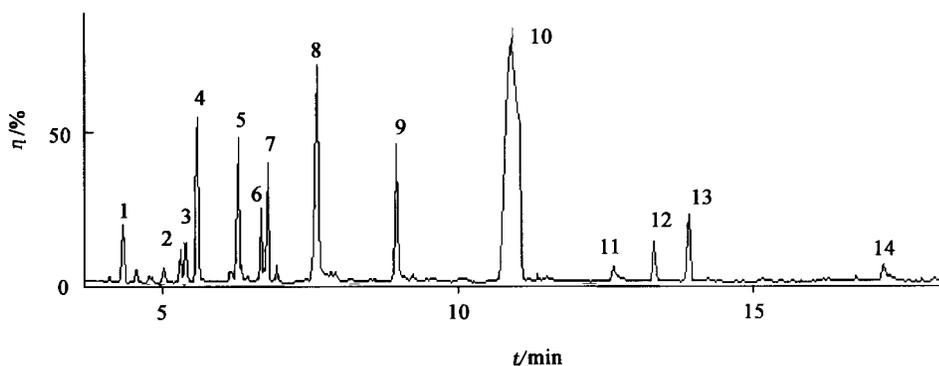


图 2 化合物 I 的裂解 GC/MS 总离子流图

Fig 2 Total ion chromatogram of compound I

表 1 化合物 I 的裂解 GC/MS 分析结果

Table 1 Analytical results of pyrolysis GC/MS of the compound I

No.	化合物 (Compound)	分子式 (Molecular formula)	相似度/% (Similarity)	相对含量/% (Relative content)
1~5	二溴代丙烯 (Dibromopropene)	$C_3H_4Br_2$	86	15.63
6	1-溴-环己烷 (Bromo-Cyclohexane)	$C_6H_{11}Br$	95	2.32
7	二溴代丙烯 (Dibromopropene)	$C_3H_4Br_2$	85	3.93
8	苯酚 (Phenol)	C_6H_6O	94	15.68
9	2-溴苯酚 (2-Bromo-Phenol)	C_6H_5BrO	86	6.83
10	1, 2, 3-三溴丙烷 (1, 2, 3-Tribromo-Propane)	$C_3H_5Br_3$	96	49.04
11	4-溴苯酚 (4-Bromo-Phenol)	C_6H_5BrO	86	1.18
12, 13	二溴苯酚 (Dibromo-Phenol)	$C_6H_4Br_2O$	85	4.58
14	2, 4, 6-三溴苯酚 (2, 4, 6-Tribromo-Phenol)	$C_6H_3Br_3O$	87	0.81

注: 因二溴代丙烯的各异构体的质谱图是一样的, 从质谱图上无法区分, 所以表 1 中峰 1~5 都归属成二溴代丙烯

从表 1 中可知, 裂解产物主要为二溴代丙烯、苯酚、1, 2, 3-三溴丙烷和溴代苯酚类化合物(如 2, 6-二溴苯酚、2, 4, 6-三溴苯酚), 故可以推断该阻燃剂为溴系阻燃剂^[2], 并且可能含有 2, 3-二溴丙基碎片和多溴代苯酚类碎片。

2.3 ^1H 和 ^{13}C 核磁共振谱

根据前面的推测, 选用四溴双酚-4 双(2, 3-二溴丙基)醚(简称八溴醚)为参考物(结构式示于图 3), 分别测定八溴醚和化合物 I 的 ^{13}C -NMR 和 ^1H -NMR 谱, 数据列于表 2 和表 3。

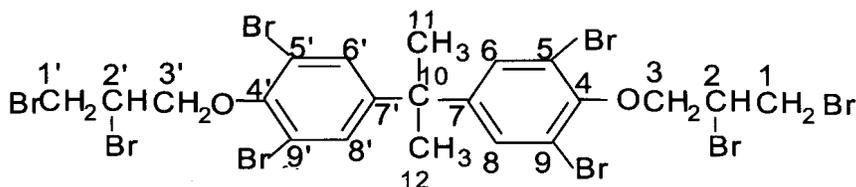


图 3 八溴醚的结构式

Fig 3 Geometric structure of isopropylidenebis [3, 4-dibromo-4 (2, 3-dibromopropoxy) benzene]

表 2 参考物八溴醚和化合物 I 的 ^{13}C -NMR 数据

Table 2 ^{13}C -NMR data of the reference compound and compound I

分子 (Molecule)	化学位移 (Chemical shift)						
	参考物 (Reference compound)			化合物 I (Compound I)			
CH_3 (C _{11, 12})	30.4			-			
CH_2 (C _{1, 1', C_{3, 3'}})	33.4	73.0		32.8	73.3		
CH (C _{2, 2', C_{6, 6', 8, 8'}})	48.2	131.0		47.4	132.2		
C (C _{4, 4', C_{5, 5', 9, 9', C_{7, 7', C₁₀}})}	150.3	117.9	148.3	42.3	156.6	119.3	138.6

表 3 参考物八溴醚和化合物 I 的 ^1H -NMR 数据

Table 3 ^1H -NMR data of the reference compound and compound I

分子 (Molecule)	化学位移 (Chemical shift)	
	参考物 (Reference compound)	化合物 I (Compound I)
H _{1, 1'}	4.06 & 3.93 (dd, J = 5.2 & 11.0 Hz, 4H)	3.99 & 3.91 (dd, J = 3.6 & 10.2 Hz, 4H)
H _{2, 2'}	4.51 (m, 2H)	4.47 (m, 2H)
H _{3, 3'}	4.42 & 4.32 (dd, J = 5.2 & 10.0 Hz, 4H)	4.35 (m, 4H)
H _{6, 6', 8, 8'}	7.24 (s, 4H)	8.03 (s, 4H)
H _{11, 12}	1.58 (s, 6H)	-

注 (Notes): dd—两组双重峰; m—多重峰; s—单峰

由表 2 可知, 化合物 I 的 CH_2 、 CH 与参考物八溴醚的 CH_2 、 CH 化学位移非常相似, 所以它们应有相似的化学结构, 即都含有 7 位取代的 5, 9-二溴苯酚(2, 3-二溴丙基)醚, 但化合物 I 不含 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 片段(化学位移为 30.4 和 42.3)。 ^1H -NMR 数据也说明了这一点, 并且表明化合物 I 也有类似八溴醚那样的对称结构。但 ^{13}C -NMR 数据表明两者苯环上的季碳 C_{4, 4'}、C_{7, 7'} 的化学位移相差较多(分别为 150.3 和 156.6, 148.3 和 138.6), 这说明化合物 I 的两个 7 位取

代的 5, 9-二溴苯酚(2, 3-二溴丙基)醚碎片之间应连有一个与苯环共轭的基团, 从而使与它相连的苯环上的碳化学位移移向高场, 而使邻、对位上的碳化学位移移向低场, 但对间位的碳化学位移影响较小(两者的 C_{5, 5', 9, 9'} 的化学位移分别为 117.9 和 119.3)^[3]。

2.4 其它数据

化合物 I 的元素分析结果: C 22.49%, H 1.25%, O 6.49%, S 3.26%, Br 66.51%, 因此结合上面的分析结果可以推断该化合物为四溴

双酚 S 双(2, 3-二溴丙基)醚, 结构式示于图 4。 1. 45%, O 6.63%, S 3.31%, Br 66.25%。
其元素含量的理论计算值为 C 22.36%, H

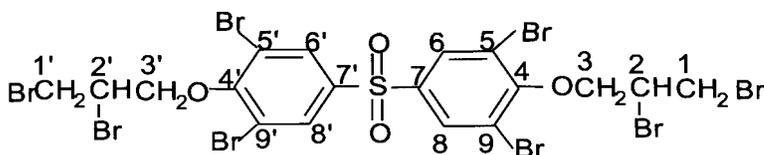


图 4 四溴双酚 S 双(2, 3-二溴丙基)醚的结构式

Fig 4 Geometric structure of tetrabromobisphenols-bis(2,3-dibromopropyl) ether

快原子轰击质谱可以用来鉴定复杂大分子的分子量, 因此用该方法对解析结果进行验证, 测定相对分子量为 966, 与四溴双酚 S 双(2, 3-二溴丙基)醚的分子量一致, 其中几个主要的分子离子峰的归属为: 967 ($M + 1$), 886 ($M - HBr$), 807 ($M - 2HBr$)。

3 结论

通过对一复杂化合物的综合解析, 当红外光谱和质谱都不能解决问题时, 可以用裂解气相色谱-质谱联用、元素分析和核磁共振等方法相互

佐证, 从而为解析复杂的未知化合物提供有益的借鉴。

参考文献:

- [1] 谢晶曦 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用[M] 北京: 科学出版社, 1987. 345
- [2] 于永忠 阻燃材料手册[M] 北京: 群众出版社, 1997. 140
- [3] 宁永成 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M] 北京: 科学出版社, 2000. 112

General Analysis of Novel Flame-Retardant From Polypropylene

ZHANG Xiu-ju^{1,2}, LI Zhan-jie², CAI Xiaojun², ZHANG Zhiwan², JIA Deming¹

(1. Department of Macromolecular Material,

South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Center of Analysis and Research, Guangzhou Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract A kind of novel flame-retardant is separated from polypropylene through solvent picking-up. The structure of this compound I is confirmed by FTIR, GC/MS, element analysis, ¹H NMR and ¹³C NMR, and so on. Several methods are proofed with one another. This compound I is tetrabromobisphenols-bis(2,3-dibromopropyl) ether, which provides a useful reference to resolution of complicated unknown compounds

Key words: mass spectrometry; analysis of flame-retardant; isopropylidenebis[3,4-dibromo-4(2,3-dibromopropoxy)benzene]; tetrabromobisphenols-bis(2,3-dibromopropyl) ether