

间苯二酚磷酸酯阻燃剂的合成研究

袁相爱, 杨锦飞, 李 丽

(南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 给出了由间苯二酚、三氯氧磷和苯酚反应合成间苯二酚磷酸酯阻燃剂的路线, 研究了物质的量配比、温度和催化剂对反应的影响. 确定了反应的最佳工艺条件: 三氯氧磷与间苯二酚的物质的量之比为 2 ∶ 1; 第一步反应温度为 60℃, 反应时间为 6 h; 第二步反应温度为 130℃, 反应时间为 8 h; 以 $AlCl_3$ 作为催化剂效果最好, 催化剂用量为第一步反应物总量的 2%, 产品收率达 90%. 在不同的塑料制品中对其阻燃性能做了测试, 结果表明它是一种较好的阻燃剂.

[关键词] 间苯二酚, 合成, 阻燃剂

[中图分类号] O 634.5 [文献标识码] B [文章编号] 1672-1292(2005)01-00808-03

Study on Synthesis of Resorcin Phosphate as Flame Retardant

YUAN Xiangai, YANG Jinfei, LI Li

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Jiangsu Nanjing 210097, China)

Abstract In this paper was reported a method of making resorcin phosphate as flame retardant from phenol, resorcin and phosphous oxychloride. was studied the influence such factors as mole ration, temperature and catalyst have on the reaction, and was established the best reaction condition. The molar ratio of phosphous oxychloride and resorcin is 2 ∶ 1. In the first step, the reaction temperature is 60℃, and the reaction time is 6 hours. In the second step, the reaction temperature is 130℃, and the reaction time is 8 hours. $AlCl_3$ is the best catalyst. Its dosage is 2% of the total amount of all reactants in the first step. The yield reaches 90%. The flame retardance has been tested in different plastic product, which shows that resorcin phosphate is a good flame retardant.

Key words resorcin, synthesis, flame retardant

磷酸酯类阻燃剂是有机磷系阻燃剂的重要系列, 有数百种之多, 它被广泛应用于塑料、橡胶和化纤领域. 自 20 世纪 90 年代以来, 随着阻燃剂研究的深入, 磷酸酯类阻燃剂从单磷酸酯类向双聚或多聚磷酸酯类阻燃剂过渡, 尤其是双聚磷酸酯类, 由于具有适当的分子量, 同时兼有蒸汽压低、迁移性小、耐久性好、毒性低、无色、无臭、耐水解等优点^[1], 因而被广泛用于 PU、PC、ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)、PET(聚对苯二甲酸乙二酯)、SAN、PP(聚丙烯)等材料的阻燃^[2]. 国外已见有该产品的生产^[3], 而国内还未见有关文献或生产厂家的报道.

1 实验部分

1.1 主要原料

三氯氧磷: 化学纯, 上海亭新化工试剂厂; 间苯二酚: 分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司; 苯酚: 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 无水三氯化铝: 分析纯, 上海美兴化工有限公司; 无水氯化钙: 分析纯, 上海久德化学试剂有限公司.

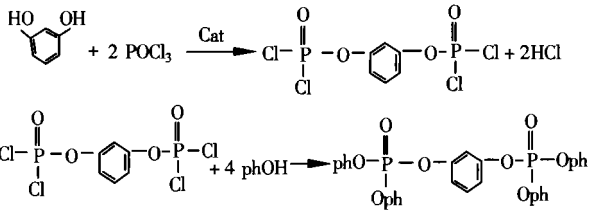
1.2 主要设备及仪器

DW-2 型调温电热煲, 通州市张芝山镇决心化工电器厂; 6511 型电动搅拌机, 上海标本模型厂; 循环水式真空泵, 巩义市英峪予华仪器厂; 标准磨口四颈瓶, 天津玻璃仪器厂; HG 101-3 型干燥箱, 南京实验仪器厂; 电子天平, 上海精科公司天平仪器

收稿日期: 2004-09-28
基金项目: 南京师范大学环境友好实验室基金资助项目 (181090H 603).
作者简介: 袁相爱 (1977-), 女, 硕士研究生, 主要从事磷酸酯阻燃剂合成的学习与研究. E-mail: xiang_aiyuan@163.com
通讯联系人: 杨锦飞 (1956-), 教授, 主要从事有机化学和阻燃剂及药物中间体合成的教学与研究. E-mail: yangjinfei@njnu.edu.cn

厂; CZF-3水平垂直燃烧测定仪, 江宁县分析仪器厂; NEXUS FT-R /670 美国 Nicolet公司.

1 3 合成原理^[4]



1 4 间苯二酚磷酸酯阻燃剂的合成^[5]

将 42.2 g 三氯氧磷和 13.8 g 间苯二酚加到反应瓶中, 加入 1.2 g 无水三氯化铝作催化剂, 搅拌并加热, 升温到 60℃, 反应 6 h 减压蒸馏除去过量的三氯氧磷, 将体系温度降至室温, 然后加入 47.1 g 苯酚, 升温, 保持反应在 130℃进行, 反应 8 h 减压蒸馏除去未反应完的苯酚, 经碱洗、水洗、干燥等过程最终得产品 64.6 g 收率为 90% (以间苯二酚算).

1 4 1 结果

在产物的红外光谱中, 1 295.5 cm⁻¹为磷酸基 (P=O) 的振动吸收; 3 042.7 cm⁻¹和 3 065.0 cm⁻¹为苯环上的振动吸收; 1 172.5 cm⁻¹、973.5 cm⁻¹分别为 (P)—O—Φ 和 P—O—(Φ) 的伸缩振动吸收 (Φ 为苯环); 1 598.5 cm⁻¹和 1 489.0 cm⁻¹为苯环的伸缩振动吸收. 此图谱与间苯二酚磷酸酯的特征峰完全一致. 这表明反应生成了间苯二酚磷酸酯.

1 4 2 产品的技术指标

表 1 产品的技术指标

项目	国外产品	产品
外观	无色透明粘稠液体	无色透明粘稠液体
酸值 / (mgNaOH · g ⁻¹)	2.9	3.5
粘度 (25℃) / (mPa · s)	650	700
磷含量 / %	11	11.6

2 讨论

2 1 物料配比对反应的影响

一般情况下, 在有机合成反应中, 需要某一种参加反应的物料过量, 以提高产品收率. 该实验有两步反应, 通过多次试验证明第一步反应对于整个反应起关键作用. 从物料的成本和过量后除去的难易考虑, 此实验中采取了三氯氧磷过量. 但过量太多, 既消耗原料, 增加成本, 又对提高产品收率影响不大, 给回收带来一定困难. 因此做了一系列试验来选择三氯氧磷与间苯二酚合适的物质的量之比. 实验结果见表 2

表 2 物料配比的影响

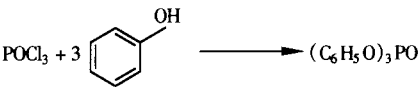
$n(\text{POCl}_3)/n(\text{HO-C}_6\text{H}_3\text{-OH})$	收率 / %
2:1	86.5
2.1:1	87.0
2.2:1	90.0
2.3:1	90.1

实验结果表明, 三氯氧磷与间苯二酚的物质的量之比为 2.2:1 时最佳.

2 2 温度对反应的影响

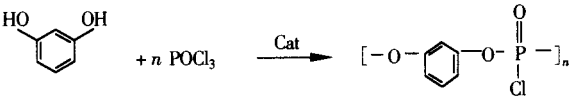
2 2 1 第一步反应温度对产品收率及性质的影响

第一步反应如果温度太低 (小于 10℃), 则反应会进行得太慢, 反应不充分使反应中仍有 POCl₃ 存在, 这样在进行第二步反应时, 会发生以下副反应:



此反应的发生既影响目的产物的纯度、质量、收率, 而且反应过程中生成了低分子磷化物, 由于它的存在, 就可能使得高分子磷化物的阻燃性能降低, 而且添加了这种阻燃剂的树脂 (如聚乙烯), 在加工的时候因这些低分子磷化物会气化而引起树脂表面易裂化, 且存在环境污染问题.

如果反应温度过高, 虽然可以减少反应时间, 但是会使反应发生聚合, 生成一系列树脂状高聚物, 反而使产品收率下降, 甚至使反应无法继续下去:



有关的实验结果见表 3

表 3 第一步反应温度对产品收率的影响

温度 /℃	收率 / %
40	78.0
50	84.3
60	90.6
70	86.0
80	85.8

实验表明反应温度在 60℃为最佳.

2 2 2 第二步反应温度的确定

在第二步反应过程中, 综合考虑了反应速度 (反应时间)、反应物转化率、产物的收率、催化剂的反应活性等因素, 确定反应在 130℃时进行为最佳, 如表 4 所示.

表 4 第二步反应温度对产品收率的影响	
温度 /℃	收率 /%
110	80.3
120	85.0
130	90.0
140	89.0

2 3 催化剂对反应的影响

选择合适的催化剂是反应能否顺利进行的一个重要方面. 根据反应原理和有关文献报道^[1], 一般酯化反应都是用路易斯酸作为催化剂, 选择了几种催化剂(催化剂的用量为反应物总量的 2%)进行试验, 结果见表 5

表 5 不同催化剂对产品收率的影响	
催化剂	收率, %
TCI ₄	78
AlCl ₃	90
MgCl ₂	85
ZnCl ₂	81

结果表明无水 AlCl₃ 效果最好. 催化剂用量也是影响反应的一个重要因素, 本试验对催化剂用量进行了探讨, 通过试验得出 AlCl₃ 用量为反应物总量的 2.0% 时为最佳(如表 6 所示).

表 6 催化剂用量对产品收率的影响	
催化剂用量占反应物总量 /%	收率 /%
0.9	75.0
1.5	86.6
2.0	90.0
3.0	90.3

3 应用

将间苯二酚磷酸酯阻燃剂, 分别加入到 PET、PP、ABS 塑料中, 测定它们的阻燃性能、机械性能、着色性及气体的发生状况, 如表 7 所示.

表 7 添加阻燃剂前后塑料性能比较						
项目	HPS		PP		ABS	
	无阻 燃剂	加阻 燃剂	无阻 燃剂	加阻 燃剂	无阻 燃剂	加阻 燃剂
氧指数 /%	25.0	30.0	21.0	28.0	21.0	36.0
垂直燃烧	—	IV-O	—	IV-O	—	IV-O
水平燃烧						
拉伸强度 /MPa	25.4	25.0	35.7	34.6	48.6	48.5
缺口冲击强度 /kJ/m ²	8.4	8.3	6.1	6.0	16.8	16.5
着色性	—	不变黄	—	不变黄	—	不变黄
气体发生状况	—	无	—	无	—	无

测试结果表明: 添加间苯二酚磷酸酯阻燃剂之后, 塑料的阻燃性能明显提高, 均达到优良的阻燃指标; 塑料制品的机械性能基本上没有影响; 塑料制品原有的颜色没有发生变化; 塑料制品中几乎没有气体产生; 添加的助剂若与磷产生协同效应, 可使阻燃剂的性能进一步提高(例如 ABS 树脂中的氮与间苯二酚磷酸酯中的磷的协同效应, 使 ABS 的氧指数提高得最显著).

4 结论

以三氯氧磷、间苯二酚和苯酚为原料, 无水 AlCl₃ 作为催化剂, 合成了间苯二酚磷酸酯阻燃剂. 反应的最佳工艺条件为: 三氯氧磷与间苯二酚的物质的量之比为 2.2:1; AlCl₃ 催化剂用量为第一步反应物总量的 2.0%; 第一步反应温度为 60℃, 反应时间为 6 h; 第二步反应温度为 130℃, 反应时间为 8 h. 产品收率达 90.0%. 通过添加该阻燃剂的塑料制品阻燃性能的测试, 说明间苯二酚磷酸酯是一种阻燃性能优良、热稳定性好、不影响塑料制品机械性能的磷系阻燃剂.

[参考文献]

[1] 姚会明. 一种新型磷系阻燃剂的合成新工艺 [J]. 金山油化纤, 2000 (1): 1-9.
[2] 王新龙, 朱绪光, 宋晔, 等. 双酚 A 磷酸酯齐聚物阻燃剂的合成研究 [J]. 精细石油化工进展, 2001, 2(5): 11-13.
[3] 田中良典. 难燃剂的制造方法 [P]. 日本专利: JP63-227632, 1988-09.
[4] 王良恩, 吴燕翔. 一种大分子量阻燃剂-缩聚磷酸苯酯的合成与应用 [J]. 化工进展, 1995, 14(1): 22-24.
[5] Frank Arlen W, Falls Niagara Di-O-biphenyl diphenyl bisphenol A bis phosphate and process [P]. US Patent 3422453, 1969-01.

[责任编辑: 严海琳]