

阻燃剂全氯五环癸烷的合成及应用研究

李 丽¹, 杨锦飞², 朱 媛¹

(1. 南京晓庄学院 化学系, 江苏 南京 210041; 2. 南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 以六氯环戊二烯为原料, 无水三氯化铝为催化剂, 通过聚合反应合成了阻燃剂全氯五环癸烷. 通过正交实验研究了影响反应的因素, 得出最佳工艺条件为: 催化剂用量 1.5%, 反应温度 90℃, 反应时间 2 h 并对其在不同材料中的阻燃性能进行了测试, 结果表明全氯五环癸烷对聚合物材料的阻燃效果好.

[关键词] 阻燃剂, 全氯五环癸烷, 合成

[中图分类号] TQ225.24 [文献标识码] B [文章编号] 1672-1292(2008)01-0055-04

Study on the Synthesis and Application of Flame Retardant Perchloropentacyclodecan

Li Li¹, Yang Jinfei², Zhu Yuan¹

(1. Department of Chemistry, Nanjing Xiaozhuang College, Nanjing 210041, China)

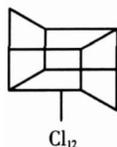
2. School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract In this paper, flame retardant Perchloropentacyclodecan is synthesized by reaction of hexachlorocyclopentadiene through $AlCl_3$ as the catalyzer. In the course of synthesis, through the orthogonal design, the various reaction conditions are discussed. So the optimal reaction conditions are confirmed: the amount of catalyst is 1.5 percent, reaction time is 2 hours, and the reaction temperature is 90°C. At last, the performances in different materials are tested. The results show that Perchloropentacyclodecan is an effective flame retardant for the polymeric materials.

Key words flame retardant; Perchloropentacyclodecan; synthesis

全氯五环癸烷^[1,2]的化学名称为全氯五环[5.3.0.0^{2,6}.0^{3,9}.0^{4,8}]癸烷, 为添加型阻燃剂, 分子式为

$C_{10}Cl_{12}$, 相对分子质量为 545.50, 结构式为:



全氯五环癸烷在国外已应用于聚乙烯、聚丙烯、高抗冲聚苯乙烯、ABS、聚酯及聚氨酯泡沫塑料、纤维材料的阻燃, 此阻燃剂为白色结晶, 氯含量极高 (78.6%), 热稳定性极佳, 溶于苯、甲苯、二甲苯、二氯乙烯. 它有良好的着色性、热稳定性、优异的电气性能以及低生烟量等一系列的优点^[3]. 有文献报道不用催化剂可直接合成该化合物, 实验结果表明不用催化剂尽管反应能够发生, 但产率很低, 无法达到工业化生产的要求.

1 实验

1.1 原料和仪器

原料: 六氯环戊二烯, 淮阴电化厂 (纯度在 99% 以上); 无水三氯化铝, 常州胜昊化工有限公司.

仪器: JB-90-D 型强力搅拌器; XT 熔点测定仪, 北京泰克仪器公司; Pyris 1 TGA 热重分析仪, 美国

收稿日期: 2007-08-31

基金项目: 江苏省科技攻关基金 (2006203SB90083) 资助项目.

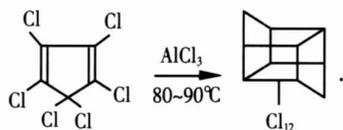
作者简介: 李丽 (1979-), 女, 助教, 研究方向: 有机化学及精细化学品. E-mail: babylili2003@126.com

通讯联系人: 杨锦飞 (1956-), 教授, 研究方向: 有机化学和阻燃剂及药物中间体合成. E-mail: yangjinfei@njnu.edu.cn

PERKIN-ELMER 公司; AVANCE 400 核磁共振波谱仪, 瑞士 Bruker 公司; vario EL III 元素分析仪, 德国元素分析系统公司.

1.2 合成方法

在装有回流装置和温度计的 250 mL 四颈烧瓶中, 加入复合溶剂 100 mL, 六氯环戊二烯 22.8 g 催化剂适量, 在 90°C 保温反应 2 h, 经过滤、洗涤、干燥后, 得白色晶体产品 21.7 g 产率为 95.2%. 合成方法^[4-6]为:



2 结果和讨论

2.1 产品结果检测

经检测, 产品熔点为 480°C (文献值为 480°C ~ 487°C), 分解温度为 650°C, 密度为 2.02 g/cm³, 折射率为 1.6300 与全氯五环癸烷各指标的文献值^[1,3]一致.

元素分析的结果为: 碳含量为 22.00% (22.01%); 氯含量为 77.92% (77.99%) (括号内的数值为计算值).

¹³CNMR 图谱如图 1 所示 (溶剂为 CDCl₃).

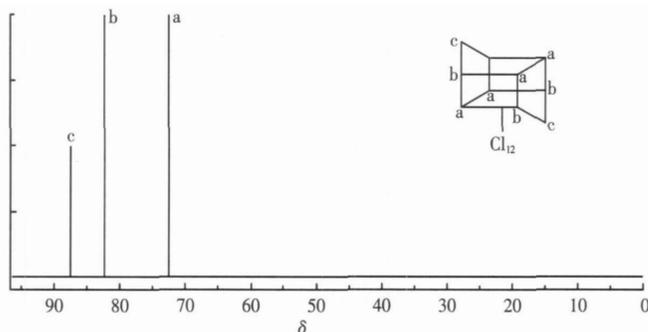


图 1 产品 ¹³CNMR 图谱

Fig.1 ¹³CNMR of perchloropentacyclodecan

该图谱中, 化学位移 72.5 为结构式中标记为 a 的碳原子, 82.4 为结构式中标记为 b 的碳原子, 而 87.7 为结构式中标记为 c 的碳原子. 该图谱中各碳的化学位移与全氯五环癸烷的标准图谱一致.

由上述的物性常数及图谱可以确定产品即为全氯五环癸烷.

2.2 实验结果讨论

2.2.1 反应溶剂的选择

由于本反应是由液体生成固体的过程, 为了后处理方便, 寻找一种合适的溶剂对本反应来说非常重要. 为此自制了具有较高沸点且主要含卤代烃的复合型溶剂, 在其它最佳反应条件未知的情况下, 选取某一固定的配比, 分别与氯苯、二甲苯、四氯乙烷等溶剂进行了对比, 结果如表 1 所示.

表 1 反应溶剂的选择

Table 1 The choice of solvent

序号	溶剂	产率 /%
1	氯苯	48.2
2	二甲苯	51.5
3	四氯乙烷	50.1
4	复合溶剂	75.1

由表 1 可以看出, 使用氯苯、二甲苯和四氯乙烷作溶剂的产率明显没有复合溶剂的产率高, 而且该复合溶剂经抽滤与产品分离后可循环使用.

2.2.2 催化剂的选择

经多次实验选用路易斯酸催化剂, 并对催化剂的品种进行了选择性实验, 采用复合溶剂, 其它条件不变, 结果如表 2 所示.

表 2 催化剂的选择

Table 2 The choice of catalyst

序号	溶剂	实验结果
1	四氯化钛	产品颜色深, 后处理困难
2	三氟化硼	产率低 (64.6%)
3	三氯化铝	产率高 (85.4%), 质量好

2.2.3 正交实验设计及结果

以自制的复合溶剂作溶剂, 以三氯化铝为催化剂, 在此基础上, 针对影响实验的几个因素, 如反应温度、催化剂用量、反应时间等, 安排了 $L_9(3^3)$ 正交实验, 如表 3 所示. 结果见表 4

从表 4 各因素位级之和的平均值可以看出, 合成全氯五环癸烷的最好配合为 $A_2B_2C_1$, 即最佳条件为: 反应温度 90°C , 催化剂用量为 1.5%, 反应时间为 2 h, 按此条件进行 4 次平行实验, 结果如表 5 所示.

从表 5 可以看出, 4 次实验的平均收率为 95%, 说明该条件可行.

2.3 母液的重复利用

将过滤所得的母液按照合成步骤进行了循环利用实验, 结果如表 6 所示. 实验表明当循环次数超过 4 次后, 产率下降较明显, 且母液的颜色变深, 需要进一步处理后再投入使用.

表 5 平行实验结果

Table 5 The parallel results

实验编号	1	2	3	4
反应收率 /%	94.8	95.0	95.2	95.0

表 3 正交实验方案

Table 3 The orthogonal design

实验编号	A 反应温度	B 催化剂用量	C 反应时间
	$t/^\circ\text{C}$	/占原料质量的%	/h
1	60	0.5	2
2	90	1.5	3
3	120	2.5	4

表 4 正交实验结果

Table 4 The orthogonal results

实验编号	A	B	C	产率/%
1	1	1	1	70.1
2	1	2	2	75.7
3	1	3	3	75.3
4	2	1	2	88.5
5	2	2	3	95.2
6	2	3	1	95.3
7	3	1	3	85.2
8	3	2	1	90.8
9	3	3	2	87.8
k_1	73.7	81.27	85.4	
k_2	93	87.23	84	
k_3	87.93	86.13	85.23	
r	19.3	5.96	1.4	
最优	A_2	B_2	C_1	

注: k 为平均值, r 为极差.

表 6 母液的循环利用与产率的关系

Table 6 The effect of the circle using of the filtrate to the yield

母液循环利用次数	1	2	3	4	5
反应收率 /%	95.1	95.0	94.2	92.0	70.0

3 应用研究

全氯五环癸烷可广泛应用于聚乙烯、聚丙烯、高抗冲聚苯乙烯、ABS、聚酯、聚氨酯泡沫塑料的阻燃^[7,8]. 将全氯五环癸烷阻燃剂用于聚烯烃, 其配方及性能见表 7.

表 7 全氯五环癸烷阻燃的聚烯烃的配方及性能

Table 7 The composition and the properties of flame-retardant polyolefin with Perchloropentacyclodecan

试样号	1	2	3	4			
配方 / 份							
PP	100	100					
HDPE		100	100				
LDPE			100	100			
HIPS				100			
全氯五环癸烷	28.6		50	61.5	16.8		
三氧化二锑	14.8		16.7	20.1	8.1		
性能							
密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.902	1.10	0.948	1.24	0.915	1.26	
抗拉强度 / MPa	28.8~31.7	28.1	23.2	18.3	14.1	9.83	40.7
体积电阻率 / $\Omega\cdot\text{cm}$	2×10^{16}	2×10^{16}	$> 10^{17}$	$> 2\times 10^{16}$	$> 10^{16}$	$> 10^{16}$	$> 1.5\times 10^{16}$
燃烧状态 (ASTMD634)	燃烧	自熄	燃烧	自熄	燃烧	自熄	自熄

注: PP: 聚丙烯; HDPE: 高压聚乙烯; LDPE: 低压聚乙烯; HIPS: 高抗冲聚苯乙烯.

结果表明: 以全氯五环癸烷阻燃的高聚物在达到自熄级别的同时, 基本保持了材料优良的电气和机械性能.

4 结论

(1) 该方法以 $AlCl_3$ 为催化剂, 使用复合溶剂, 母液可以重复利用, 操作简便, 产率高, 适合规模化生产;

(2) 最佳工艺条件为: 催化剂用量 1.5%, 反应温度 $90^\circ C$, 反应时间 2h 采用自制的可以循环利用的复合溶剂;

(3) 用于聚丙烯、高压聚乙烯、低压聚乙烯、高抗冲聚苯乙烯等材料阻燃效果好, 基本保持了材料优良的电气和机械性能.

[参考文献] (References)

- [1] 欧育湘. 阻燃剂—制造、性能及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 149-150
Ou Yuxiang. Fire Retardant Manufacturing Properties and Applications [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 149-150 (in Chinese)
- [2] 王永强. 阻燃材料及应用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 50-65
Wang Yongqiang. Flame Retardant Materials and Application Technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 50-65 (in Chinese)
- [3] 杨栋梁. 含卤素的阻燃剂 (II) [J]. 印染, 1999, 25(9): 41-46
Yang Dongliang. Key terms flame retardant halogen mechanism apply (II) [J]. Halogen Flame Retardant, 1999, 25(9): 41-46 (in Chinese)
- [4] 郑丽卿, 杨锦飞. 阻燃剂得克隆 (DCRP) 的合成 [J]. 南京师范大学学报: 工程技术版, 2003, 3(4): 15-17
Zheng Liqing Yang Jinfeng. Study on the synthesis of flame retardant DCRP [J]. Journal of Nanjing Normal University: Engineering and Technology Edition, 2003, 3(4): 15-17 (in Chinese)
- [5] 张亨. 几种重要的有机氯系阻燃剂 [J]. 中国氯碱, 2002(7): 25-27.
Zhang Heng. Several important organic chloro-based fire retardants [J]. China Chlor-Alkali, 2002(7): 25-27. (in Chinese)
- [6] 曾敏修. 双-(六氯环戊烯)环戊烷的合成及其应用 [J]. 阻燃材料与技术, 1989(1): 12-15
Zeng Minxiu. Synthesis and application of bis-(hexachlorocyclopentene) cyclopentane [J]. Flame Retardant Material and Technology, 1989(1): 12-15 (in Chinese)
- [7] 黄青松, 张军, 王立春, 等. 不同卤素阻燃剂协同阻燃 LDPE 的研究 [J]. 现代塑料加工应用, 2006, 18(2): 39-39
Huang Qingsong, Zhang Jun, Wang Lichun, et al. Study on the flame retardancy of LDPE with different halogen flame retardants [J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2006, 18(2): 39-39 (in Chinese)
- [8] Hayashi Hiroshi, Kiyokaji et al. Electrically insulated cable and arrangement for connecting the cable US 6064002 [P]. 2000-05-16

[责任编辑: 严海琳]