

阻燃剂得克隆(DCRP)的合成

郑丽卿, 杨锦飞

(南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 南京)

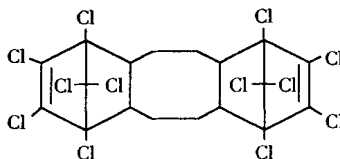
[摘要] 以六氯环戊二烯与 1,5-环辛二烯为原料, 通过 Diels-Alder 反应, 合成了国内尚未报道生产、具有优良阻燃性能的阻燃剂得克隆(DCRP), 并研究影响反应的因素, 得出最佳工艺条件。

[关键词] 得克隆, 阻燃剂, 六氯环戊二烯

[中图分类号] O634.5, [文献标识码] B, [文章编号] 1672-1292-(2003)04-0015-03

0 引言

双(六氯环戊二烯)环辛烷(Dechlorane Plus)学名为 1,2,3,4,7,8,9,10,13,13,14,14-十二氯-1,4,4a,5,6,6a,7,10,10a,11,12,12a-十二氢-1,4,7,10-二甲桥二苯环辛烷, 中文名为“得克隆”或“敌可燃”, 它是一种添加型阻燃剂, 含脂环族氯^[1~3], 结构式为:



得克隆在国外已广泛应用于塑料、纤维等高分子材料的阻燃, 它有良好的着色性、热稳定性、优异的电气性能及低生烟量等一系列的优点。据文献检索, 在国内还未见有关该阻燃剂的研究和生产的报道。

得克隆的一般合成方法以二甲苯为溶剂, 由六氯环戊二烯与环辛二烯进行迪尔斯-阿德尔反应而得^[1~3], 产率在 70% 左右, 反应时间要 12 h。这种方法的缺点是产率低, 生产成本低, 反应时间长, 生产效率低。为了克服上述缺点, 现介绍一种得克隆的高效合成方法, 工艺简单, 产率高, 而且符合环保要求。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂: 六氯环戊二烯, 淮阴电化厂(纯度 > 99%); 1,5-环辛二烯, 美国杜邦公司; 多氯代烃类复合溶剂, 自制。

仪器: PE-2400 CHN 型元素分析仪, 日本岛津公司。

1.2 实验方法

在装有回流冷凝管、电动搅拌装置、温度计、滴液漏斗的 250 ml 的四颈烧瓶中, 加入复合溶剂 100 ml, 加入 32.2 g 六氯环戊二烯, 开启冷水, 搅拌, 加热至 200 °C, 开始滴加环辛二烯 6.6 g, 在 0.5 h 内滴加完毕。升温至 210~220 °C, 保温反应 0.5 h, 停止反应, 抽滤, 母液套用, 用甲苯洗涤固体, 烘干, 得白色粉末状固体 38.3 g, 产率 98.0%。

收稿日期: 2003-05-12

作者简介: 郑丽卿, 女, 1975-, 南京师范大学化学与环境科学学院硕士研究生, 主要从事有机精细化学品合成的学习与研究。

通讯联系人: 杨锦飞, 1956-, 南京师范大学化学与环境科学学院副教授, 主要从事有机化学教学和阻燃剂及药物中间体合成的研究。

2 结果与讨论

2.1 产品结构检测

产品分解温度 350 ℃, 与得克隆一致. 元素分析的结果: 碳为 32. 98(33. 04) % , 氢为 1. 80(1. 83) % , 氯为 65. 0(65. 1) % (括号内的数值为理论值) .

通过以上分析确证, 所合成的产品与得克隆的化学结构相符.

2.2 反应溶剂的选择

由于本反应是由液体生成固体的过程, 为了不对以后的反应和处理带来麻烦, 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的复合型溶剂, 分别与二甲苯、甲苯等溶剂进行了对比, 实验结果见表 1.

由表 1 可以看出使用二甲苯和甲苯作溶剂的产率明显没有复合溶剂的产率高, 该溶剂经抽滤与产品分离后可循环使用.

表 1 反应溶剂的选择

序号	溶剂	产率/ %
1	二甲苯	70. 0
2	甲苯	71. 0
3	复合溶剂	98. 0

2.3 投料物质的量之比对产率的影响

由目标分子的结构式可以看出, 六氯环戊二烯与环辛二烯的物质的量之比应为 2: 1. 由于环辛二烯价格较贵, 采用六氯环戊二烯适当过量的方法, 分别试验了不同的投料比, 结果见表 2.

实验表明, 六氯环戊二烯过量有利于产率的提高, 但当投料物质的量之比达到 2. 2: 1 时, 再增加六氯环戊二烯的量对产率几乎没有影响, 所以选择投料比为 2. 2: 1.

表 2 投料物质的量之比对产率的影响

序号	物质的量之比(HEX: COD)	产率/ %
1	2 0: 1	83. 2
2	2 1: 1	90. 1
3	2 2: 1	98. 0
4	2 3: 1	98. 0

2.4 反应温度对产率的影响

反应温度对迪尔斯-阿德尔反应十分重要, 在上述条件下考察不同的反应温度对产品产率的影响, 试验结果见表 3.

由表 3 可以看出温度低时产率低, 温度高于 300 ℃ 产率同样降低. 分析其原因可能是由于得克隆分解温度为 350 ℃^[2], 反应温度高于 300 ℃ 时可能有少量产品开始分解, 从而降低了产率, 因此反应温度控制在 200~ 250 ℃ 为宜.

表 3 反应温度对产率的影响

序号	温度范围/ ℃	产率/ %
1	100~ 150	10. 1
2	150~ 200	85. 5
3	200~ 250	98. 0
4	250~ 300	98. 0
5	> 300	93. 1

2.5 母液的重复利用

将过滤所得的母液按照合成步骤进行循环利用实验, 产率均在 97% 以上, 完全达到重复利用的目的, 而且此方法不对滤液进行任何处理, 全部直接投入使用, 实现了零排放, 符合节能要求, 对环境不造成污染. 通过试验, 发现母液循环 3 次以后对产品的产率和色泽有一定的影响, 可经过提纯(如蒸馏) 以后再使用.

3 应用

DCPR 对包括用或未用玻璃纤维增强的尼龙来说, 都是一个性能十分优异的阻燃剂^[5], 表 4 是用其阻燃尼龙 66 的配方与性能.

表 4 以 DCRP 阻燃的尼龙 66 的配方及性能

配方(W/ %)	1	2	3	4	5
尼龙 66	73	70	73	73	82
得克隆	18	20	18	18	14
三氧化二锑	9	10	—	—	—
氧化锌	—	—	9	—	—
硼酸锌	—	—	—	9	—
氧化铁	—	—	—	—	4
阻燃性,UL* 94					
3.2 mm	V- 0	V- 0	V- 0	V- 0	V- 0
1.6 mm	V- 0	V- 0	V- 0	V- 0	V- 0
0.8 mm	V- 0	V- 0	V- 0	V- 0	V- 0
0.4 mm	V- 0	V- 0	V- 0	V- 0	V- 0
抗拉强度/ MPa	—	58	60	61	72
CTI* (Kc) / V	—	275	600	325	275

* CTI 系 Critical Tracking Index 的缩写, 称为漏流径迹指数, 表征材料对表面漏流的敏感度, 是阻燃塑料一项十分重要的电气性能.
* UL(Underwriters Laboratories Inc.) 简称 UL 的塑料燃烧性能试验方法, 其包括材料规格和制品规格. UL94 为最重要的材料规格^[4].

由表 4 可以看出, 在 0.4 mm 的厚度下 DCRP 的阻燃级别达到 UL94V-0 级, 并且保持了材料优良的电气性能.

4 结论

- (1) 该方法使用复合溶剂, 母液可以重复利用, 操作简便, 产率高, 适合规模化生产的要求.
- (2) 最佳工艺条件为: 六氯环戊二烯和环辛二烯的物质的量之比 2.2: 1, 反应温度为 200~ 250 ℃.
- (3) 用于尼龙 66 的阻燃达到 UL94V-0 级, 对材料原有的物理机械性能影响小.

[参考文献]

[1] 于永忠. 阻燃材料手册[M] . 北京: 群众出版社, 1990. 107.
[2] 欧育湘. 阻燃剂-制造、性能及应用[M] . 北京: 兵器工业出版社, 1997. 66.
[3] 薛恩钰. 阻燃科学及应用[M] . 北京: 国防工业出版社, 1988. 155.
[4] ANSI/UL94-1985, American National Standard[S].
[5] Budereim. Flame Retardant used in fibers[A] . In: Ibrc. Meeting on fire Retardant to Polymer. London: Interscience Communications, 1992. 319.

Study on the Synthesis of Flame Retardant DCRP

Zheng Liqing, Yang Jinfei

(College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, PRC)

Abstract: Dechlorane Plus (DCRP) can be prepared by the reaction of hexachlorocyclopentadiene and 1, 5- cyclooctdiene through Diels- Alder Reaction, which is a wonderful flame retardant. The factors affecting the reaction have been analysed. The best preparation conditions for the reaction have been described.
Key words: DCRP, flame retardant, hexachlorocyclopentadiene

[责任编辑: 严海琳]