

双酚 A 双 (二苯基磷酸酯) 阻燃剂的合成

黄东平, 顾慧丹, 张 叶, 杨锦飞

(南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 用三氯氧磷、双酚 A 与苯酚反应制得化合物双酚 A 双 (二苯基磷酸酯)。采用单因素法分别对物料比、反应温度、催化剂进行讨论, 确定了适宜的工艺条件: 三氯氧磷、双酚 A 与苯酚的物质的量之比为 3 : 1 : 4.05; 第一步反应温度为 50 ℃, 反应时间为 6 h; 第二步反应温度为 140 ℃, 反应时间为 8 h; 以 $AlCl_3$ 为催化剂, 用量为双酚 A 总质量的 2%, 产品收率达 88.7%。通过 FT-IR 对化合物的结构进行了表征, 产品质量达到国外同类产品指标。在塑料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] 双酚 A, 双酚 A 双 (二苯基磷酸酯), 阻燃剂, 合成

[中图分类号] TQ225.24 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1672-1292(2006)04-0030-04

Synthesis of Bisphenol-A Bis(Diphenyl Phosphate) Flame Retardant

HUANG Dongping, GU Huidan, ZHANG Ye, YANG Jinfei

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

Abstract: Bisphenol-A bis(diphenyl phosphate) was synthesized from phosphorus oxychloride bisphenol-A and phenol. The effects of process parameters, such as molar ratio, reaction temperature and catalyst on the yield were studied respectively, the suitable synthesis conditions were defined as follows: the molar ratio of phosphorus oxychloride, bisphenol-A and phenol: 3 : 1 : 4.05. In the first step, the reaction temperature was 50 ℃, and the reaction time was 6 hours. In the second step, the reaction temperature was 140 ℃, and the reaction time was 8 hours. $AlCl_3$ was the best catalyst, and its dosage was 2% of the amount of all bisphenol-A. The yield reached 88.7%. The structure of the product was defined by FT-IR. The quality of the product can reach the indexes of the overseas product. The flame retardance was tested in different plastic product, which showed that the bisphenol-A bis(diphenyl phosphate) was a good flame retardant.

Key words: bisphenol-A, bisphenol-A bis(diphenyl phosphate), flame retardant, synthesis

0 引言

双酚 A 双 (二苯基磷酸酯) 是一类重要的磷系阻燃剂^[1-3], 和传统的单磷酸酯阻燃剂相比, 具有与聚合物基材相容性好、耐迁移、耐挥发、耐辐射、毒性低、阻燃效果持久等优点。作为添加型阻燃剂, 近年来受到极大的关注, 被广泛应用于热塑性塑料、橡胶和化纤等领域。据报道国外已有该产品的生产, 但国内目前尚无工业化的报道^[4]。

1 实验部分

1.1 主要原料

三氯氧磷: 化学纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 双酚 A: 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。

收稿日期: 2006-03-22

作者简介: 黄东平 (1980-), 硕士研究生, 主要从事有机合成和阻燃剂等方面的学习与研究。E-mail: hdongping1224@126.com

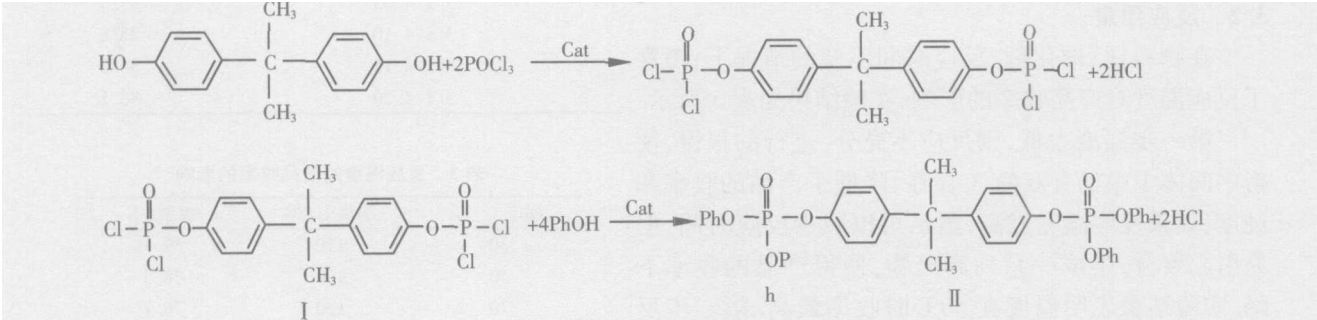
通讯联系人: 杨锦飞 (1956-), 教授, 主要从事阻燃剂及药物中间体的合成与应用的教学与研究。E-mail: yangjinfei@njnu.edu.cn

1.2 仪器

NEXUS670型红外光谱仪,美国尼高力公司; Pyris Diamond 型热分析仪,美国 PERKIN-ELMER 公司; NDJ - 1 型旋转粘度计,上海精科公司.

1.3 双酚 A 双 (二苯基磷酸酯)的合成^[5,6]

1.3.1 反应原理



1.3.2 合成步骤

在配有搅拌器、温度计、回流冷凝器及干燥管和氮气进出口的多颈瓶中,加入 25.2 g 三氯氧磷、12.5 g 双酚 A、0.25 g 无水三氯化铝,通氮气保护,搅拌,逐渐升温至 50℃,反应 6 h;减压至 2.6 kPa 以下,回收未反应的三氯氧磷,得到中间体 I;把苯酚 20.9 g 加入中间体 I 中,在 140℃ 反应 8 h 经碱洗、水洗、干燥得到产物 II 33.6 g,产率 88.7% (以间苯二酚的理论产量计算).

2 产品的结构表征与性能

红外光谱数据 (KBr, cm⁻¹): 3 060、1 600、1 495 cm⁻¹ 为苯的特征吸收; 1 200、1 130、962 cm⁻¹ 为 P—O—C () 的特征吸收; 1280 cm⁻¹ 为 P=O 的特征吸收. 数据表明,该合成产品与目标分子的结构特征相符.

将合成产品和国外同类产品的主要技术质量指标进行了比较,结果如表 1 所示.

结果表明,合成产品和国外同类产品的技术质量指标基本相同.

表 1 产品技术质量指标

项目	国外产品	合成产品
外观	淡黄色透明液体	淡黄色透明液体
酸值 / (mgNaOH · g ⁻¹)	3.1	3.1
粘度 (25℃) / (mPa · S)	13 000	13 500
密度 / (g · cm ⁻³)	1.258	1.257
磷含量 / %	8.9	9.0

3 结果与讨论

双酚 A 双 (二苯基磷酸酯)的合成受多种因素的影响,本文采用单因素法分别对物料比、反应温度、催化剂进行了分析研究.

3.1 物料配比

该合成反应有两步,第一步反应,中间体 I 易于聚合,其聚合度的大小将直接影响最终产品的质量. 由于 POCl₃ 过量可以提高中间体 I 的生成量,所以一般考虑 POCl₃ 过量,但如果过量太多则会增加处理能耗. 在第二步封端反应阶段,苯酚的用量很关键,当苯酚用量为理论用量时,反应可能不完全,其中残留的磷酸氯给产品的提纯等后处理步骤带来麻烦;而苯酚过多又会和产品发生酯交换反应,增加副产品磷酸三苯酯的含量. 因此实验中在催化剂、反应温度、反应时间不变的情况下,考察了原料比对产品收率的影响. 实验结果如表 2 所示.

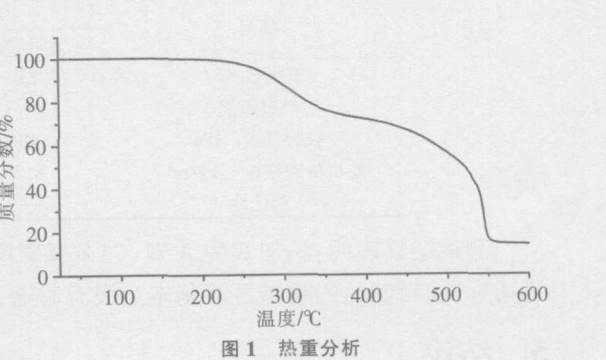


图 1 热重分析

结果表明,随着 POCl_3 量的增加,产品收率相应地提高,当反应物物质的量之比为 4 1 4 时收率增加幅度不大,故选择物质的量之比为 3 1 4;当苯酚的量增加时收率有所增加,但变化不是很大,考虑到后处理的成本以及产品的纯度,最终物料比以 3 1 4.05 为宜.

3.2 反应温度

在物料比、催化剂、反应时间不变的情况下,考察了反应温度对产品收率的影响.实验结果如表 3 所示.

第一步温度太低,则反应不充分,进行的很慢,使得中间体 中仍有双酚 A 存在,降低了产品的收率和纯度;如果反应温度过高,虽然可以减少反应时间,但易引起聚合,生成一系列高聚物,使得产品的收率下降.实验结果表明温度在 50 时收率最高.第二步反应,产品收率随温度升高先增大后减小,在 140 ~ 160 间产率变化不大,考虑到温度太高会增加能源消耗以及易引起苯酚损失,故选择在 140 为宜.

3.3 催化剂

一般酯化反应都是用路易斯酸作为催化剂,据此,选择了几种路易斯酸催化剂(催化剂用量为双酚 A 质量百分数的 1%)进行实验,结果如表 4 所示.结果表明无水 AlCl_3 效果最好.

催化剂用量对反应也有较大影响.以 AlCl_3 为催化剂,通过实验对比了不同用量对反应的影响(催化剂用量以双酚 A 量的质量百分数计),如表 5 所示.实验结果表明,催化剂用量为双酚 A 量的 2.0% 时最佳.

4 应用

将双酚 A 双(二苯基磷酸酯)阻燃剂,分别加入 $\text{PC}/\text{ABS}=5:1$ (两者的质量比)、PP 塑料中,测定它们的阻燃性能、机械性能和着色性,结果如表 6 所示.

表 2 物料比对产品收率的影响

$n(\text{POCl}_3)$	$n(\text{双酚 A})$	$n(\text{PhOH})$	收率 / %
2	1	4	40.6
2.5	1	4	70.3
3	1	4	83.3
4	1	4	83.9
3	1	4.05	85.3
3	1	4.10	85.8
3	1	4.15	86.0
3	1	4.20	86.1

表 3 反应温度对产品收率的影响

温度 t_1 /	温度 t_2 /	收率 / %
30	120	59.1
50	120	78.3
70	120	76.7
90	120	67.3
50	140	88.3
50	160	88.7
50	180	83.1

t_1 、 t_2 分别代表第一步反应温度和第二步反应温度

表 4 催化剂对反应的影响

催化剂	收率 / %
MgCl_2	79.3
AlCl_3	81.3
ZnCl_2	70.7
TiCl_4	72.3

表 5 催化剂用量的影响

催化剂用量 / %	收率 / %
0.5	66.4
1	81.3
2	88.3
3	88.5

表 6 添加阻燃剂前后塑料性能的变化

项目	PC/ABS = 5 : 1		PP	
	无阻燃剂	加阻燃剂	无阻燃剂	加阻燃剂
氧指数 / %	23	33	21	28
垂直燃烧	—	V - 0	—	V - 1
拉伸强度 / MPa	48	56	35.7	41
缺口抗冲强度 / (kJ/m ²)	8.2	4.4	6.1	5.4
着色性	—	不变色	—	不变色

测试结果表明:添加双酚 A 双(二苯基磷酸酯)阻燃剂之后,塑料的阻燃性能明显提高,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.

5 结论

以三氯氧磷、双酚 A 和苯酚为原料,在物质的量之比为 3 1 4.05,以无水 AlCl_3 为催化剂且用量为双酚 A 质量的 2.0%,第一步反应温度为 50 ,反应时间 6 h,第二步反应温度 140 ,反应时间 8 h,可制得化合物双酚 A 双(二苯基磷酸酯)产品收率达 88.7%,产品质量达到国外同类产品指标.通过添加该阻燃剂的塑料的阻燃性能的测试,说明双酚 A 双(二苯基磷酸酯)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] (References)

- [1] 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.
WANG Xinlong, ZHU Xuguang, SONG Yi, et al. Study on synthesis of bisphenol A phosphate oligomers as flame retardant [J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2001, 2(5): 11~ 13. (in Chinese)
- [2] 王筱梅,杨平,欧育湘,等. 聚苯基磷酸酯 (PPP)的合成及其阻燃机制 [J]. 应用化学, 1999, 16(6): 86~ 87.
WANG Xiaomei, YANG Ping, OU Yuxiang, et al. Synthesis and flame retardation mechanism of polyphenyl phosphates [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 1999, 16(6): 86~ 87. (in Chinese)
- [3] 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.
WANG Liangen, WU Yanxiang. The synthesis and application of A flame retardant of high molecular weight polyphenyl phosphate [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 1995, 14(1): 22~ 24. (in Chinese)
- [4] SERGEIV LEVCHIK, EDWARD D WEL. Review overview of recent developments in the flame retardancy of polycarbonates [J]. Polymer International, 2005, 54: 981~ 998
- [5] SHIN NAKAMURA. Process for the preparation of condensed phosphoric esters [P]. US Patent: 6605736 B1, 2002 - 03 - 27.
- [6] WILLIAM B HARROD, DIRK KLOBUCAR W. Bisphenol - A bis (diphenyl phosphate) -based flame retardant [P]. US Patent: 6319432 B1, 2001 - 11 - 20.

[责任编辑:严海琳]