

四苯基对苯二酚双磷酸酯的合成与应用研究

杨智中, 严 慧, 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] 用三氯氧磷与苯酚反应制得磷酸三苯酯 (TPP), 再由 TPP 与对苯二酚反应制得四苯基对苯二酚双磷酸酯。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: 磷酸三苯酯 (TPP) 与对苯二酚物质的量之比为 2:1, 第一步反应温度为 130~140℃, 反应时间为 0.5 h, 第二步反应温度为 160~170℃, 反应时间为 0.5 h, 催化剂为无水三氯化铝, 产品收率达 92%。产品经红外光谱验证, 与四苯基对苯二酚双磷酸酯的特征峰完全一致; 通过热重分析表明产品耐热性能良好; 且经过技术质量指标检测, 产品的外观、酸值、粘度、磷含量等技术质量指标均达到国外同类产品标准。

[关键词] 对苯二酚, 四苯基对苯二酚双磷酸酯, 阻燃剂, 合成

[中图分类号] TQ 225.24 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2009)02-0065-04

Synthesis of Quinol Bis(Diphenyl Phosphate) Flame Retardant

Yang Zhizhong Yan Hui Yang Jinfei

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

Abstract Quinol bis(diphenyl phosphate) was synthesized from phosphorus oxychloride, *p*-dihydroxybenzene and phenol. Triphenyl phosphate (TPP) was prepared by the reaction of phenol with phosphorus oxychloride. TPP was then allowed to react with quinol to give the product. The effects of process parameters, such as molar ratio, reaction temperature and catalyst on the yield were studied respectively, and the suitable synthesis conditions were defined as follows: the molar ratio of triphenyl phosphate and quinol is 2:1. In the first step, the reaction temperature was 130–140℃, and the reaction time was 0.5 hour. In the second step, the reaction temperature was 160–170℃, and the reaction time was 0.5 hour. $AlCl_3$ was the best catalyst, and its dosage was 1% of the amount of quinol. The yield reached 92%. The structure of the product was defined by FT-IR. The quality indexes of the product can reach the indexes of the overseas product.

Key words quinol, quinol bis(diphenyl phosphate), flame retardant, synthesis

磷酸酯是一类重要的阻燃剂。单磷酸酯大多为液体, 因其分子量小、蒸气压高、分解温度低、易析出、热稳定性较差, 故在塑料加工过程中易挥发、分解, 使塑料制品的机械性能受到较大影响。这些都妨碍了单磷酸酯类阻燃剂在加工温度较高的工程塑料以及需要耐持久阻燃的塑料制品中的应用。

四苯基对苯二酚双磷酸酯是一新型的双磷酸酯阻燃剂, 和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, 可广泛应用于 PU (聚氨酯)、PC (聚碳酸酯)、ABS (丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)、PET (聚对苯二甲酸乙二醇酯)、SAN (苯乙烯-丙烯腈)、PP (聚丙烯) 等材料的阻燃。

常用的合成四苯基对苯二酚双磷酸酯的方法为:

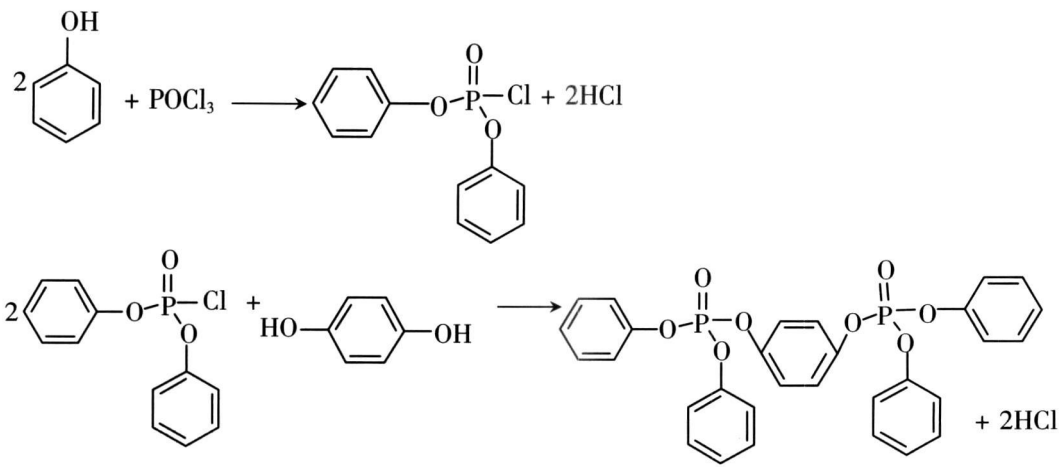
该法第一步三氯氧磷和苯酚反应仅得到二苯基磷酰氯中间体控制较难, 很容易生成一苯基磷酰氯、二苯基磷酰氯和磷酸三苯酯的混合物, 想要得到纯净的二苯基磷酰氯必须对混合物进行减压蒸馏, 增加了后处理步骤, 因此产品产率较低。论文以三氯氧磷和苯酚为原料先合成磷酸三苯酯, 再与对苯二酚用酯交

收稿日期: 2008-06-02

基金项目: 江苏省科技攻关 (BE2007050) 资助项目。

通讯联系人: 杨锦飞, 教授, 研究方向: 阻燃剂及药物中间体的合成与应用。E-mail: yangjinfei@njnu.edu.cn

换的方法合成四苯基对苯二酚双磷酸酯, 取得了较理想的结果.



1 实验部分

1.1 药品与仪器

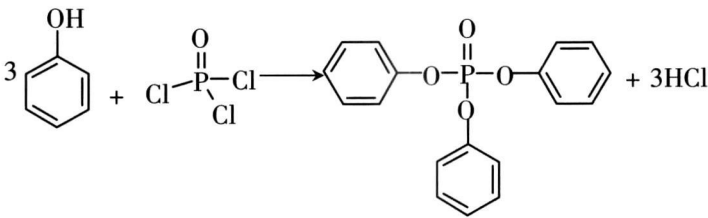
三氯氧磷(化学纯, 上海凌峰化学试剂有限公司)、对苯二酚(分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司)、苯酚(分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司)、无水三氯化铝(分析纯, 上海美兴化工有限公司).

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).

1.2 合成步骤

1.2.1 磷酸三苯酯 (TPP) 的合成

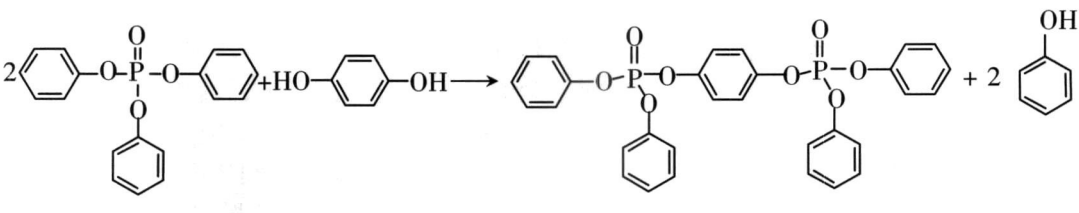
反应方程式为:



合成方法见文献 10.

1.2.2 四苯基对苯二酚双磷酸酯的合成

反应方程式为:



在装有磁力搅拌器和温度计的 150 mL 四颈烧瓶中加入磷酸三苯酯 (TPP) 68.5 g 对苯二酚 11 g 加温至 50~60℃, 搅拌混匀, 加入 0.11 g 无水三氯化铝, 于 0.5 h 左右升温, 同时减压, 真空度为 1~5 mmHg 至 120~130℃ 时有苯酚馏出, 保温 0.5 h 后将温度升至 160~170℃, 有大量的苯酚馏出, 保温 0.5 h 后将温度升到 210~220℃, 除去残留在产品中的苯酚和过量的 TPP. 停止加热, 液温降到 120℃ 时, 趁热抽滤, 得产品 53.4 g 产率为 93%. 催化剂回收套用, 副产物苯酚可直接用于第一步合成磷酸三苯酯 (TPP).

2 结果与讨论

2.1 产品分析

红外分析: 在产物的红外光谱中, 1295.5 cm^{-1} 为磷酰基 (PO) 的振动吸收; 3042.7 cm^{-1} 和 3065.0

cm^{-1} 为苯环上的振动吸收; $1\,172.5\,\text{cm}^{-1}$ 、 $973.5\,\text{cm}^{-1}$ 分别为 $(\text{P})-\text{O}-\Phi$ 和 $\text{P}-\text{O}-(\Phi)$ 的伸缩振动吸收 (Φ 为苯环); $1\,598.5\,\text{cm}^{-1}$ 和 $1\,489.0\,\text{cm}^{-1}$ 为苯环的伸缩振动吸收. 此图谱与四苯基对苯二酚双磷酸酯的特征峰完全一致. 这表明反应生成了四苯基对苯二酚双磷酸酯.

热重分析: 产品热重分析如图 1:

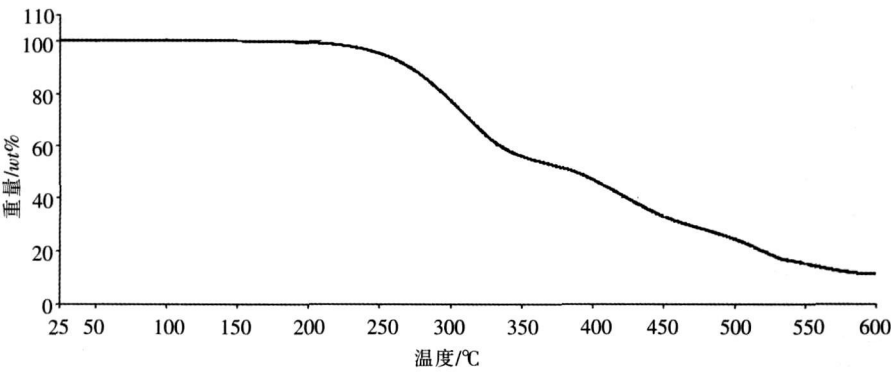


图 1 热重分析结果

Fig.1 Result of thermogravimetry

从 TG 曲线可以看出, 当温度达到 251°C 时, 失重为 5% , 温度达到 273°C 时, 失重为 10% , 说明该物质有很好的耐热稳定性. 特别适用于 PC、ABS、PC/ABS 等工程塑料.

主要技术质量指标检测: 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, 结果见表 1.

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.

2.2 合成路线的选择

常用的酰化路线存在着产品产率低、酸值高和增加后处理步骤等缺点, 酯交换路线可克服上述路线的不足. 首先, 以三氯氧磷和苯酚为原料先合成磷酸三苯酯要比控制仅得到二苯基磷酸氯中间体容易, 产率高. 磷酸三苯酯亦是常用的阻燃剂, 已有成熟工艺; 其次, 磷酸三苯酯无需分离可直接进行酯交换合成目标分子; 另外, 催化剂和副产物苯酚可直接套用, 没有排放. 因此, 酯交换路线产品产率高、质量好, 可同时生产 2 个阻燃剂产品. 此路线易工业化, 符合绿色化学要求.

2.3 工艺条件的选择

四苯基对苯二酚双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催化剂、物料比、反应温度进行了分析研究.

2.3.1 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 (催化剂用量为对苯二酚质量百分数的 2.0%) 进行对比实验; 第一步反应温度为 $120\sim 130^{\circ}\text{C}$, 时间约为 $0.5\,\text{h}$; 第二步反应温度为 $160\sim 170^{\circ}\text{C}$, 时间约为 $0.5\,\text{h}$. 结果见表 2.

结果表明苯酚钠与无水三氯化铝的催化效果较好, 产品外观最佳; 但是考虑到制备 TPP 时使用的催化剂通常为无水三氯化铝, 所以选用无水三氯化铝作为 TPP 与对苯二酚反应的催化剂. 在制备 TPP 时就无需分离催化剂, 完全可以在制备 TPP 的反应完毕后直接加入对苯二酚来合成最终产品四苯基对苯二酚双磷酸酯. 所以选用无水三氯化铝作为催化剂.

催化剂用量对反应也有较大影响, 以三氯化铝为催化

表 1 产品技术质量指标

Table 1 Quality standard comparison of obtained products with products abroad

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 $/(\text{mgN aOH} \cdot \text{g}^{-1})$	2.9	3.5
粘度 $(25^{\circ}\text{C}) / (\text{mPa} \cdot \text{S})$	650	700
磷含量 $\%$	11	11.6

表 2 催化剂对反应的影响

Table 2 Influence of different catalysts on productivity

催化剂	收率 $\%$
MgCl_2	85(淡黄色)
AlCl_3	91(无色)
ZnCl_2	81(淡黄色)
TiCl_4	78(淡黄色)
PhONa	90(无色)

表 3 催化剂用量的影响

Table 3 Influence of the amount of catalyst on productivity

催化剂用量 $\%$	收率 $\%$
0.5	85.5
1	91.6
2	91.8
3	91.5

剂,通过实验对比了不同用量对反应的影响(催化剂用量以对苯二酚量的质量百分数计).如表 3 所示.

实验结果表明,催化剂用量为对苯二酚量的 1.0% 时较高,用量继续增加对产品的收率提高不明显,且容易使产品颜色变深,选择 1.0% 的催化剂用量较适宜.

2.3.2 物料配比

TPP与对苯二酚反应分 2步进行,第一步反应由等物质量的对苯二酚和 TPP发生酯交换反应,置换出等物质量的苯酚,得到中间体,然后中间体继续和等物质量的 TPP进行酯交换反应,得到四苯基对苯二酚双磷酸酯,但此反应中四苯基对苯二酚双磷酸酯可与中间体反应得到聚合磷酸酯.由于 TPP的过量可以增加中间体和 TPP 反应的几率,从而提高目标产物的收率和纯度,所以实验中 TPP适当过量,但过量太多也会降低产品纯度,增加后处理的能耗.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.实验结果见表 4

实验结果表明,TPP 与对苯二酚的物质的量之比为 2.10:1时产品收率较高,TPP 过量再多时,收率提高不明显甚至下降,副产物可能越来越多,对产品的纯度有影响,所以选择 TPP与对苯二酚的物质的量之比为 2.10:1.

2.3.3 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.实验结果见表 5 两步反应温度升高时,产率先提高后降低,当反应温度分别为 130~ 140℃和 160~ 170℃时,收率最高.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.考虑到温度太高会增加能源消耗以及易引起苯酚损失,故两步反应温度分别选择在 130~ 140℃和 160~ 170℃为宜.

3 结论

(1)用三氯氧磷与苯酚反应制得磷酸三苯酯 (TPP),再由 TPP与对苯二酚以无水三氯化铝为催化剂通过酯交换反应制得四苯基对苯二酚双磷酸酯.工艺路线合理,符合绿色化学要求.

(2)确定了适宜的工艺条件为:磷酸三苯酯 (TPP)与对苯二酚物质的量之比为 2.1:1,减压条件下(真空度为 1~ 5 mmHg)第一步反应温度为 130~ 140℃,反应时间为 0.5 h,第二步反应温度为 160~ 170℃,反应时间为 0.5 h 产品收率达 92%.

(3)产品经红外光谱验证,与四苯基对苯二酚双磷酸酯的特征峰完全一致;经热重分析表明耐热性能良好.经技术质量指标检测,达到国外同类产品标准.

[参考文献]

[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

[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.

[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

[4] 张晓慧. 国外聚合物阻燃技术进展 [J]. 江汉大学学报, 1997, 14 (6): 20-23

[5] 王良恩,吴燕翔,朱跃姿. 缩聚磷酸苯酯的研制 [J]. 福州大学学报:自然科学版, 1995, 23 (1): 89-91.

[6] 欧育湘. 新世纪前十年全球阻燃剂发展预测 [J]. 化工进展, 1999 (6): 29-32

[7] Levchik S V, Weil E D. Review overview of recent developments in the flame retardancy of polycarbonates [J]. Polymer International 2005 54 (2): 981-998

[8] Shin Nakamura. Process for the preparation of condensed phosphoric esters [P]. US 6605736 B1, 2002- 03- 27.

[9] Harrod W B, Kibbucar D W. Bisphenol A bis (diphenyl phosphate) -based flame retardant [P]. US 6319432 B1, 2001- 11 - 20

[10] 杜翠红,魏文珑. 磷酸三酯合成工艺的改进 [J]. 太原理工大学学报, 1998, 29 (6): 610-612 [责任编辑: 顾晓天]