

多溴苯基丙烯酸酯的合成和表征

王国建^{1,2} 徐伟² 高群² 高扬²

(1. 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092)

摘要 采用溴/过氧化物法和 NBS 法对五溴甲苯进行苄位溴化, 合成了五溴苄基溴, 比较了两种方法的优缺点。结果表明, 采用溴/过氧化物法时, 产物的产率和溴含量都较高; 进一步在乙二醇甲醚溶剂中与丙烯酸钠反应得到了新型阻燃剂单体五溴苯基丙烯酸酯。考察了原料配比、反应条件和产品后处理方法等工艺参数对合成产物的影响。结果表明, 当溴与五溴甲苯的物质的量之比为 0.9:1 时, 五溴苄基溴的产率为 94.4%, 溴含量为 84.61%; 丙烯酸与无水碳酸钠的物质的量之比为 2.04:1 时, 五溴苯基丙烯酸酯的产率为 93.5%, 溴含量达 72.90%。对五溴苯基丙烯酸酯进行聚合所得产物的产率为 69.5%, 溴含量达 71.20%, 与理论值相当。

关键词 五溴甲苯 五溴苄基溴 五溴苯基丙烯酸酯 阻燃剂

溴系阻燃剂作为世界上消费量最大的一类有机阻燃剂, 其生产和使用已有 30 多年的历史。目前生产的溴系阻燃剂约有 70 多种, 其中最重要的是十溴二苯醚、四溴双酚 A 和六溴环十二烷等, 其中前两者的产量约占溴系阻燃剂的 50%^[1]。但低分子溴系阻燃剂易析出、易迁移、热稳定性差, 因而应用领域受到限制。而高分子溴系阻燃剂则因其独特的热稳定性、低毒性和不喷霜、不迁移等优点而受到了青睐。

多溴苯基丙烯酸酯类阻燃剂是一种性能优异的阻燃剂材料。其单体可以与很多常用的聚合物进行共聚, 提高材料的阻燃性能。聚五溴苯基丙烯酸酯与多种材料都有良好的相容性, 并可在加工过程中起到加工助剂的作用, 具有阻燃改性和加工改性的双重功效^[2]。笔者从多溴苯基丙烯酸酯类阻燃剂工业化生产的角度出发, 提出了采用溴/过氧化物法对五溴甲苯进行苄位溴化, 合成出五溴苄基溴, 并与 N-溴代丁二酰亚胺 (NBS) 法进行了对比。再进一步用五溴苄基溴与丙烯酸钠反应得到五溴苯基丙烯酸酯单体^[3], 然后对其聚合反应所得产物的结构进行了表征, 并对合成影响因素进行了探讨。

1 实验部分

1.1 原材料

NBS、CCl₄、乙二醇甲醚、无水碳酸钠: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

五溴甲苯: 工业级, 山东寿光化工公司;

丙烯酸: 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 五溴苄基溴的合成

(1) NBS 法

在 500 mL 的 3 颈烧瓶中加入 48.7 g 五溴甲苯

(0.1 mol)、300 mL CCl₄、4 g 过氧化苯甲酰 (BPO) 和 17.8 g NBS (0.1 mol), 在 CCl₄ 沸腾条件下反应 4 h, 蒸干回收溶剂, 得到固体产物。用 CCl₄ 洗涤产物至洗液呈无色透明状, 在真空、40℃ 条件下干燥后得到五溴苄基溴。

(2) 溴/过氧化物法

在 500 mL 的 3 颈烧瓶中加入 48.7 g 五溴甲苯 (0.1 mol)、300 mL CCl₄、4 g BPO 和 13 g 30% 的过氧化氢, 将一定量的溴溶于 CCl₄ 配成溶液, 在 65℃ 下将溴溶液滴加到反应体系中, 然后保温反应至体系中不再产生气泡 (约 4 h)。将反应产物过滤得到固体产物, 用 CCl₄ 洗涤产物至洗液为无色透明液体, 并在真空、40℃ 条件下干燥后得到五溴苄基溴。

1.3 五溴苯基丙烯酸酯的合成

在 500 mL 的 3 颈烧瓶中加入 100 g 乙二醇甲醚、5.05 g 丙烯酸 (0.7 mol)、0.133 g 对苯二酚、3.55 g 无水碳酸钠 (0.667 mol), 在 40℃ 下反应至体系不再产生气泡, 然后迅速升温至 110℃, 加入上述合成的五溴苄基溴 37.8 g (0.667 mol), 在 110℃ 的条件下反应 5 h, 趁热对反应液直接过滤, 以除去其中的固体。然后分别采用两种后处理方法: ①将反应液冷却, 加入大量的去离子水, 在反应液中得到大量固体沉淀, 抽滤后得到固体产物, 然后加水反复洗涤至水溶液无色透明; ②将产物冷却、静置后过滤, 得到固体 A 和滤液 B, 将 A 用蒸馏水反复洗涤至洗液无色透明, 得产品 C; 并向 B 中加水, 沉淀后过滤, 并用蒸馏水反复洗涤至洗液无色透明, 得产品 D。将 C 和 D 混合, 在 50℃、真空条件下干燥, 并粉碎处

理得五溴苯基丙烯酸酯。

1.4 五溴苯基丙烯酸酯的聚合

在 250 mL 的 3 颈烧瓶中加入 10 g 合成的五溴苯基丙烯酸酯、30 g 溶剂(乙二醇甲醚或二甲苯、二氯苯等)和 0.3 g 过氧化二异丙苯,加热到 120℃,反应 24 h。对产物趁热过滤得到固体,并对其用乙二醇甲醚进行洗涤至洗液澄清,然后用蒸馏水洗涤 1~2 次,在 60℃、真空条件下干燥得产品。

2 结果与讨论

2.1 五溴苣基溴的合成及其影响因素

五溴苣基溴常见的制备方法有两种:一是以 NBS 为溴化剂,在引发剂 BPO 作用下,由五溴甲苯与 NBS 反应制得;二是以溴作溴化剂,在紫外光照射下反应制备。但在工业化生产中 NBS 法存在副产物分离问题和溴化剂成本较高的缺点,紫外光法适合于实验室生产,工业化生产对设备要求较高。在本研究中,参考了传统的制备苣位溴代烷基苯的方法^[4],以溴作溴化剂,BPO 作为自由基引发剂代替紫外光引发,同时加入过氧化氢将反应的副产物溴化氢氧化为溴,提高溴的利用率。

图 1 为五溴甲苯和五溴苣基溴的红外光谱图。从图 1 可以看出,520 cm⁻¹处为 C—Br 的特征峰,五溴苣基溴在该处的吸收峰较五溴甲苯有明显的增强。1380 cm⁻¹处为—CH₃的特征峰,1460 cm⁻¹处为—CH₂—的特征峰。相对于五溴甲苯,五溴苣基溴在 1380 cm⁻¹处的吸收峰相对减弱,而 1460 cm⁻¹处的吸收峰则明显增强,这表明五溴甲苯中的甲基上的一个氢原子已被溴原子取代,生成了五溴苣基溴。

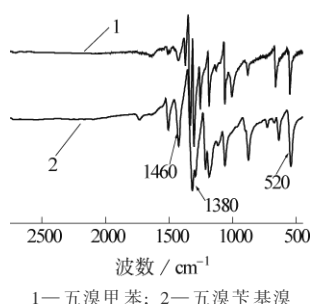


图 1 五溴甲苯和五溴苣基溴的红外光谱图

2.1.1 反应物配比对五溴苣基溴产率的影响

表 1 给出了合成方法、溴用量和分离工艺的变化对产物产率和溴含量的影响。由表 1 可知,在同样使用足量的溴化剂条件下,溴/过氧化物法与 NBS 法得到产物的溴含量和产率基本相当,从而使成本

大幅度下降。由表 1 还可以看出,当溴与五溴甲苯的物质的量之比为 0.9:1 时,五溴苣基溴的产率达到了 94.4%,溴含量为 84.61%,与理论值 84.80% 非常接近。当配比小于该数值时,因溴化剂用量不足,产率和产物的溴含量都下降;而当配比高于此数值时,产品的产率和溴含量没有明显的变化。

表 1 合成方法、溴用量和分离工艺对五溴苣基溴产率和溴含量的影响

五溴甲苯用量 /mol	NBS 用量 /mol	溴用量 /mol	H ₂ O ₂ 用量 /g	分离方法	产率 /%	溴含量 /%
0.1	0.1	0	0	冷却后过滤	87.2	84.50
0.1	0	0.07	13	冷却后过滤	82.1	84.03
0.1	0	0.09	13	冷却后过滤	94.4	84.61
0.1	0	0.10	13	冷却后过滤	94.8	84.60
0.1	0	0.09	13	热溶液过滤	53.7	84.65

2.1.2 后处理方法对五溴苣基溴产率的影响

根据反应物五溴甲苯和产物五溴苣基溴溶解度的差别,期望采用热溶液分离的方法得到更高溴含量的五溴苣基溴。由表 1 可以看出,热分离的方法得到的产物溴含量为 84.65%,较冷却后分离的方法得到的产物的溴含量 84.61% 稍有提高,但是热分离得到的产物的产率却下降至 50% 左右,与冷却后分离得到的产物的产率 94.4% 相比差别很大,因此采用热溶液分离的方法不可取。

对合成产物采用毛细管熔融的方法进行熔点测定,得到产物的熔点为 182~185℃,与文献参考值基本一致^[5]。

2.2 五溴苯基丙烯酸酯的合成及其影响因素

采用五溴苣基溴与丙烯酸钠在溶液中脱去一分子的盐(NaBr)的方法合成了五溴苯基丙烯酸酯,其反应式如图 2 所示。

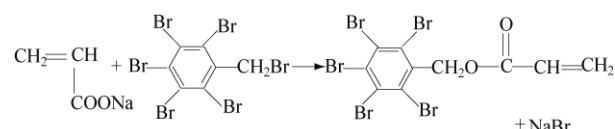
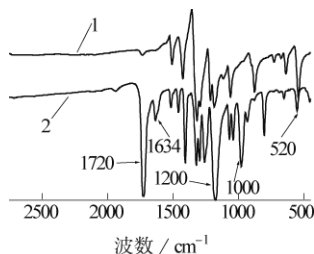


图 2 合成五溴苯基丙烯酸酯的反应式

该方法分两步实现:第一步,将丙烯酸与无水碳酸钠在 40℃ 条件下反应得到丙烯酸钠;第二步,将五溴苣基溴与丙烯酸钠在 110℃ 下进行反应,得到五溴苯基丙烯酸酯。

五溴苯基丙烯酸酯和中间体五溴苣基溴的红外光谱如图 3 所示。由图 3 可以看出,在五溴苯基丙烯酸酯的红外光谱图中,1720 cm⁻¹处出现了 C=O 的特征峰,在 1200、1000 cm⁻¹处附近出现了 C—O—C 结构的特征峰,1634 cm⁻¹处还出现了

C—C 的特征峰, 而 520 cm^{-1} 处的 C—Br 峰减小。这表明已经得到了五溴苯基丙烯酸酯。



1—五溴苄基溴; 2—五溴苄基丙烯酸酯

图3 五溴苄基溴和五溴苄基丙烯酸酯的红外光谱图

2.2.1 反应物配比对五溴苯基丙烯酸酯产率的影响

研究表明, 在第一步反应中, 丙烯酸应适当过量, 过量的丙烯酸可起到催化剂的作用。笔者对丙烯酸的用量做稍微调整, 使丙烯酸与无水碳酸钠的物质的量之比分别为 2.04 : 1、2 : 1、1.98 : 1。当丙烯酸 (7.75 g) 与无水碳酸钠 (5.30 g) 的物质的量之比为 2.04 : 1, 第二步反应加入了 56.6 g (0.1 mol) 五溴苄基溴时, 分离提纯后得到五溴苯基丙烯酸酯 52.5 g, 产率为 92.7%; 当丙烯酸与无水碳酸钠的物质的量之比为 2 : 1 和 1.98 : 1 时, 反应未得到目标产物五溴苯基丙烯酸酯, 这与酯类通常在碱性条件下稳定性相对较低相一致, 而丙烯酸的过量可以保证溶液为偏酸性环境。这表明, 只有在丙烯酸过量的情况下才能得到五溴苯基丙烯酸酯产物。

2.2.2 后处理方法对五溴苯基丙烯酸酯产率的影响

采用热溶液直接加水分离的方法时, 因需向溶剂中加入大量的去离子水才能使产物发生沉淀 (溶剂与水的体积比约为 1 : 3), 因而分离过程中易损失五溴苯基丙烯酸酯, 实验得到的产率为 73.2%; 而将热溶液冷却后按固、液两相分别处理的分离方法中, 固相产物的处理相对简单, 液相与上述热溶液直接分离处理方法相同, 由于大部分产物存在于固相中, 因此处理过程中产物损失相对较小, 采用该方法得到五溴苯基丙烯酸酯的产率为 93.5%。

五溴苯基丙烯酸酯的理论含溴量为 71.80%, 而实验测得上述合成得到的五溴苯基丙烯酸酯的含溴量为 72.90%, 略高于理论值。这可能是由于产物中存在少量未分离掉的五溴苄基溴所致。然而后续的研究工作表明, 这部分未分离的五溴苄基溴并不影响单体的聚合, 并且可以在聚合过程中实现其与目标产物相分离的效果。合成所得的五溴苯基丙

烯酸酯的熔点为 $106 \sim 108^\circ\text{C}$, 与文献一致^[6]。

2.3 聚五溴苯基丙烯酸酯的合成

笔者对所合成的五溴苯基丙烯酸酯进行了初步的聚合研究。在聚合过程中, 如果采用二氯苯、二甲苯等溶剂, 产物中无固相存在; 而采用乙二醇甲醚、乙二醇二甲醚等^[3]溶剂时可以实现聚合反应。更适宜采用含有醚键、羰基等结构的溶剂。聚合产物的红外光谱图如图 4 所示。由图 4 可知, 在 1634 cm^{-1} 处 C—C 的特征峰消失, 在 $1000 \sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 范围内由于聚合物侧基的相互作用, 使特征峰在很大程度上产生融合。结果表明, 聚五溴苯基丙烯酸酯的产率为 69.5%, 溴含量为 71.20% (理论值 71.80%), 这说明五溴苯基丙烯酸酯中含有的五溴苄基溴杂质已经被有效地分离。

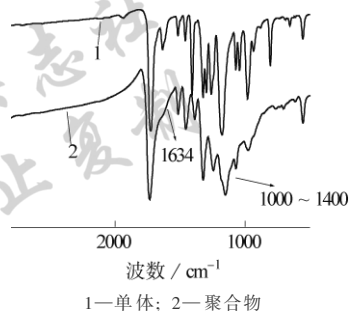


图4 五溴苯基丙烯酸酯及其聚合物的红外光谱图

3 结论

(1) 以溴作溴化剂, 用 BPO 作为自由基引发剂, 同时加入过氧化氢提高溴的利用率, 得到较高产率的五溴苄基溴。合理的原料配比及工艺分别为五溴甲苯 0.1 mol, 溴 0.09 mol, 以及 30% 的 H_2O_2 13 g (相当于纯 H_2O_2 量为 0.17 mol); 在 65°C 反应 6 h。并且采用将产物冷却后过滤、洗涤、干燥的后处理方法, 五溴苄基溴的产率为 94.4%, 溴含量达到 84.61%。

(2) 五溴苯基丙烯酸酯的合成反应应在酸性条件下进行, 丙烯酸与无水碳酸钠的物质的量之比为 2.04 : 1, 反应在 110°C 条件下进行。五溴苯基丙烯酸酯的产率为 93.5%, 溴含量为 72.90%, 与理论值接近。

(3) 对五溴苯基丙烯酸酯单体进行聚合得到溴含量为 71.20% 的聚合产物, 产率为 69.5%。由于该步反应可以同时实现聚合和分离杂质, 从而可以降低成本。

参考文献

- [1] Jiang Yuqi. Current situation and development of bromine retardant worldwide[J]. Chemical Techno-Economics, 2006, 24(9): 14 -

- 17, 24.
- [2] Ren Shuying, Li Xianying. Study of poly(pentabromobenzyl) acrylate[J] . Plastic Additives, 1998(6) : 7 - 10.
- [3] Peled M, Komberg N. Process for the preparation of poly-(halo-benzyl acrylate) : USA, 6028156[P] . 2000-02-22.
- [4] Yi Bing, Lin Yuanbin, Zhu Qi, et al. Study on new bromination method of α -H in toluene[J] . Journal of Xiangfan Mechanism and Electrical Technological Academy, 2000(2) : 44 - 47.
- [5] Petersen E N, Richtzenhain H, Schrage K. Process for the side-chain chlorination of perhalogenated methyl aromatic compounds: USA, 4212996[P] . 1980-07-15.
- [6] Vollkommer N, Petersen E N, Klinkenberg H, et al. Acrylate-based polymers and their use as flame-proofing agents: USA, 4128709[P] . 1978-12-05.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PENTABROMOBENZYL ACRYLATE

Wang Guojian^{1,2}, Xu Wei², Gao Qun², Gao Yang²

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials, Ministry of Education, Shanghai 200092, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

ABSTRACT Brominated pentabromobenzyl was prepared from pentabrominated toluene by using bromine/peroxides method and NBS method. The experimental results showed that there were higher yield and bromine content when the bromine/peroxides method was used. Then a new flame-retardants pentabromobenzyl acrylate was prepared by the reaction of brominated pentabromobenzyl and acrylic sodium with methoxyethanol as the solvent. The influence of the dosage of reagents, the reaction condition and the purification method on the yield and bromine content of products was studied. The experimental results showed that the yield of brominated pentabromobenzyl came up to 94.4% and the bromine contents reached 84.61% when the ratio of bromine to pentabrominated toluene equals 0.9:1. The yield of pentabromobenzyl acrylate came up to 93.5% and the bromine contents reached 72.90% when the ratio of acrylic acid to sodium carbonate equals 2.04:1. The yield of polymerization of pentabromobenzyl acrylate came up to 69.5%, while the bromine contents reached 71.20%, which was consonant with the theoretical value.

KEYWORDS pentabrominated toluene, brominated pentabromobenzyl, pentabromobenzyl acrylate, flame-retardants

高效纳米成核剂

免
费
样
品

- 属稀土类纳米材料,能在较高温下诱导高分子结晶,晶核的生成速度快,晶核细小。
- 提高高分子材料的综合性能,使材料的韧性、抗冲击性、拉伸强度、耐高低温性、耐磨性、气密封性等得到较大提高;脱模快,提高加工效率。
- 产品具有用量少、脱模快、效率高、效果好、无毒无味的优点(仅用0.1%-0.5%),将给用户带来高质量的产品和良好的经济效益。
- 适用于结晶型高分子材料,如 PA6、PET、PBT、PP、PLA、POM 等。

欢
迎
试
用

广东惠州瑞尔化学科技有限公司