

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.02.020

丙烯酸五溴苄酯的合成研究

张志强^{1,2}, 谢守民², 杨前华², 李亚情², 张玉清¹

(1. 河南科技大学化工与制药学院, 河南洛阳 471003; 2. 平顶山神马工程塑料公司研发处, 河南平顶山 467003)

摘要:以五溴甲苯、液溴和丙烯酸钠为原材料,采用一锅法合成反应型阻燃剂丙烯酸五溴苄酯。考察了原材料配比、反应温度和反应时间对丙烯酸五溴苄酯产率的影响,确定了最佳合成条件:五溴甲苯、液溴和丙烯酸钠的物质的量比为1:1.3:1.1,自由基取代反应的温度为80℃,亲核取代反应的温度为100℃,自由基取代反应的时间为2.5 h,亲核取代反应的时间为4 h。运用红外光谱和核磁共振氢谱对合成产物进行了结构表征,结果表明,合成产物即为目标产物丙烯酸五溴苄酯。与传统合成方法相比,一锅法工艺简单,成本低,易于工业化。

关键词:反应型阻燃剂;丙烯酸五溴苄酯;五溴甲苯;五溴苄基溴;合成

中图分类号:TQ245.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2013)02-0092-04

Synthesis of Pentabromobenzyl Acrylate

Zhang Zhiqiang^{1,2}, Xie Shoumin², Yang Qianhua², Li Yaqing², Zhang Yuqing¹

(1. Chemical Engineering and Pharmaceutics School, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China;

2. Office of Research and Development, Pingdingshan Shenma Engineering Plastics Co.Ltd., Pingdingshan 467003, China)

Abstract: Pentabromobenzyl acrylate was synthesized with pentabromotoluene, bromine and sodium acrylate by means of one-pot reaction. The effects of amount of substance ratio of raw materials, reaction temperature and time on the yield of pentabromobenzyl acrylate were studied. The optimum conditions of synthesis are as follows: amount of substance ratio of pentabromotoluene, bromine and sodium acrylate is 1:1.3:1.1, temperatures of radical reaction and nucleophilic substitution reaction are 80℃ and 100℃ respectively, time of radical reaction and nucleophilic substitution reaction are 2.5 h and 4 h respectively. The structure of synthetic product were characterized by FTIR and ¹H NMR, The results show that synthetic product is target product pentabromobenzyl acrylate. Comparing with the traditional method, one-pot reaction has the advantages of simple process, low cost and easy industrialization.

Keywords: reactive flame retardant; pentabromobenzyl acrylate; pentabromotoluene; pentabromobenzyl bromide; synthesis

目前,高分子溴系阻燃剂因其独特的热稳定性、低毒性和不喷霜、不迁移等优点而逐渐受到人们的青睐。丙烯酸五溴苄酯是合成高分子溴系阻燃剂聚丙烯酸五溴苄酯的单体,其溴含量高达71.77%。作为反应型阻燃剂使用,丙烯酸五溴苄酯可以与多种乙烯单体共聚^[1]或接枝于其它高分子上而赋予其阻燃性能,同时也能改善材料的染色性能和力学性能^[2]。丙烯酸五溴苄酯作为反应型阻燃剂不起霜、不迁移,性能比传统添加型阻燃剂(十溴二苯醚、六溴环十二烷等)优越,此外五溴苄酯基团具有优异的抗紫外光性能,从而可赋予材料新的特性(如耐热性和耐老化性能)^[3]。

丙烯酸五溴苄酯传统的合成方法分为两步:首先,五溴甲苯与液溴发生溴代反应生成五溴苄基溴,然后经分离提纯,在阻聚剂存在下,再与丙烯酸钠反应制得丙烯酸五溴苄酯,其工艺比较复杂,成本较

高,不易工业化。

笔者在不加阻聚剂的情况下,采用一锅法合成丙烯酸五溴苄酯^[4],减少了其后面自聚时除去阻聚剂的工序。另外五溴甲苯和液溴在有水存在的情况下进行反应,溶剂中的水有效地吸收了副产物HBr,抑制了自由基Br₃·的形成^[5]。与传统法相比,该方法工艺简单,成本低,易于工业化。

1 实验部分

1.1 主要原材料

五溴甲苯、丙烯酸钠:自制;

液溴:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

氯苯:分析纯,军事医学科学院药材供应站;

偶氮二异丁腈(AIBN)、十六烷基三甲基溴化铵

联系人:张玉清,教授,主要从事聚合物高性能化和功能高分子合成与应用研究

收稿日期:2012-11-29

(CTAB):分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心。

1.2 主要仪器与设备

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet iS10 型,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;

核磁共振波谱 (NMR) 仪: AVANCE 400 MHz 型,瑞士 Brucker Biospin 公司。

1.3 丙烯酸五溴苄酯的合成

向装有冷凝管、机械搅拌器和温度计的 500 mL 四口烧瓶中,加入 170 mL 氯苯、100 g 五溴甲苯、13.70 mL 液溴、64 mL 水、2 g AIBN,常温下搅拌 20 min。然后将反应体系加热至 80℃,再加入 1 g AIBN,快速搅拌 2.5 h,将反应体系冷却至室温时,有白色固体析出,添加一定量的亚硫酸氢钠饱和水溶液,洗去未反应的液溴,然后分离上层溴化氢水溶液。在氮气保护下,再向体系中加入 71 g 质量分数为 30% 的丙烯酸钠水溶液,1.4 g CTAB 及 50 mL 氯苯,常温快速搅拌 15 min,加热至 100℃,保温 4 h,反应完成。待体系冷至 0℃ 时过滤。用蒸馏水反复洗涤过滤产品至洗液无色透明后,在 60℃ 下真空干燥,得白色粉末状固体,产率为 78.8%。

1.4 性能测试

FTIR 测试:采用溴化钾压片法;

NMR 测试:以氘代氯仿为溶剂,四甲基硅烷为内标物。

2 结果与讨论

2.1 反应条件的确定

(1) 液溴与五溴甲苯的物质的量比对丙烯酸五溴苄酯产率的影响。

原料液溴的用量影响五溴甲苯的转化率及副产物的生成,从而决定了丙烯酸五溴苄酯的产率。固定反应温度和时间,考察液溴与五溴甲苯的物质的量比对丙烯酸五溴苄酯产率的影响,结果见表 1。

表 1 液溴与五溴甲苯的物质的量比对丙烯酸五溴苄酯产率的影响

序号	液溴与五溴甲苯的物质的量比	丙烯酸五溴苄酯产率/%	丙烯酸五溴苄酯色泽
1	1.1:1	68.4	白色
2	1.2:1	72.6	白色
3	1.3:1	78.8	白色
4	1.4:1	77.0	淡黄色
5	1.5:1	75.8	淡黄色

由表 1 可知,随着液溴用量的增加,丙烯酸五溴苄酯的产率呈现先升高后减低的趋势,当液溴与五溴甲苯的物质的量比为 1.3:1 时,丙烯酸五溴苄酯的产率最高且色泽较好。究其原因可能是溴化反应是一个动态的化学平衡,当液溴过量时,反应朝正方

向进行,增加液溴的用量可以提高五溴甲苯的转化率,从而提高丙烯酸五溴苄酯的产率。因此,应使液溴适当的过量。当液溴与五溴甲苯的物质的量比大于 1.3:1 时,有副产物生成,丙烯酸五溴苄酯的产率下降,并且产品的颜色发黄。故液溴与五溴甲苯的物质的量比为 1.3:1 时最适宜。

(2) 丙烯酸钠与五溴甲苯的物质的量比对丙烯酸五溴苄酯产率的影响。

表 2 为丙烯酸钠与五溴甲苯的物质的量比对丙烯酸五溴苄酯产率的影响。

表 2 丙烯酸钠与五溴甲苯的物质的量比对丙烯酸五溴苄酯产率的影响

序号	丙烯酸钠与五溴甲苯的物质的量比	丙烯酸五溴苄酯产率/%
1	0.9:1	68.6
2	1.0:1	75.2
3	1.1:1	78.8
4	1.2:1	78.4
5	1.3:1	77.9

丙烯酸钠给电子能力比丙烯酸强,因此其电负性较强,有利于发生亲核取代反应,所以采用丙烯酸钠作为亲核试剂。丙烯酸钠的浓度越高,它与中间产物五溴苄基溴中心碳原子的成键能力越强,反应活性越高,有利于亲核取代反应的进行。由表 2 可知,丙烯酸五溴苄酯的产率随着丙烯酸钠用量的增加呈现先升高后减低的趋势,当丙烯酸钠与五溴甲苯的物质的量比为 1.1:1 时,丙烯酸五溴苄酯的产率最高。因此,丙烯酸钠与五溴甲苯的物质的量比为 1.1:1 时最佳。

(3) 反应温度对丙烯酸五溴苄酯产率的影响。

当液溴与五溴甲苯的物质的量比为 1.3:1、丙烯酸钠与五溴甲苯的物质的量比为 1.1:1 时,固定反应时间,考查反应温度对丙烯酸五溴苄酯产率的影响。

图 1 为自由基取代时反应温度对丙烯酸五溴苄酯产率的影响。

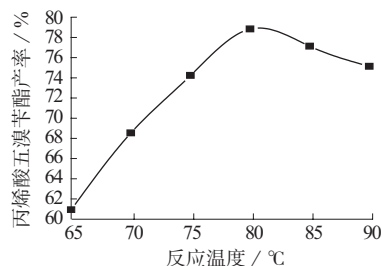


图 1 自由基取代时反应温度对丙烯酸五溴苄酯产率的影响

由图 1 可知,随着反应温度的升高,丙烯酸五溴苄酯的产率呈现先升高后下降的趋势,当反应温

度为 80℃ 时,产率最高。这是因为 AIBN 作为自由基引发剂,其分解形成的自由基引发活性物种溴自由基的形成^[5],反应温度升高有利于 AIBN 的分解,提高溴自由基的生成量。当反应温度高于 80℃ 时,由于 AIBN 分解太快,形成的自由基大部分在甲基或溶剂的副反应中被消耗^[7],使引发效率逐渐降低。因此五溴甲苯与液溴的最佳反应温度为 80℃。

图 2 为亲核取代时反应温度对丙烯酸五溴苄酯产率的影响。

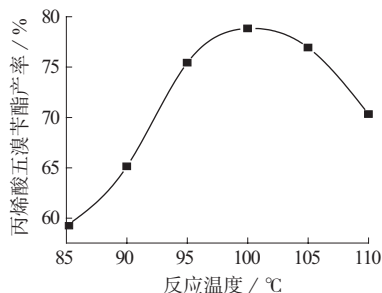


图 2 亲核取代时反应温度对丙烯酸五溴苄酯产率的影响

固定自由基取代的反应温度为 80℃,当发生亲核取代反应时,升高反应温度,CTAB 把水相中的 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}^-$ 迁移到有机相中的能力增强,大大增加了丙烯酸钠与五溴苄基溴分子间的碰撞机会,另一方面,进入有机相中的 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}^-$ 不像在水溶液中有许多水分子与它溶剂化,成为水合离子,它是裸露的或是半裸露的(即去溶剂化作用),因此使 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}^-$ 的亲核能力变得更强,有利于亲核取代反应的进行^[6]。由图 2 可知,丙烯酸五溴苄酯产率随着反应温度的升高而增大,但是当反应温度高于 100℃ 后,产率有所下降。这是因为过高的反应温度会使季铵盐分解成叔胺和卤代烃^[7],使 CTAB 的催化活性降低。因此最佳反应温度为 100℃。

(4) 反应时间对丙烯酸五溴苄酯产率的影响。

图 3 为自由基取代时反应时间对丙烯酸五溴苄酯产率的影响。

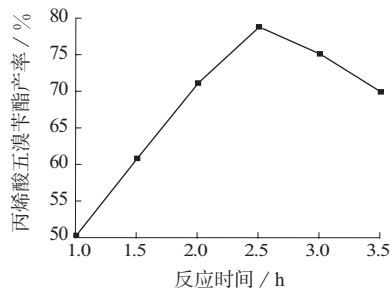


图 3 自由基取代时反应时间对丙烯酸五溴苄酯产率的影响

由图 3 可知,对于五溴甲苯与液溴之间的自由

基取代反应,当反应时间为 1~2.5 h 时,丙烯酸五溴苄酯产率随反应时间的延长而升高。如果继续延长反应时间,会有二溴代物产生。因此最佳反应时间为 2.5 h。

图 4 为亲核取代时反应时间对丙烯酸五溴苄酯产率的影响。

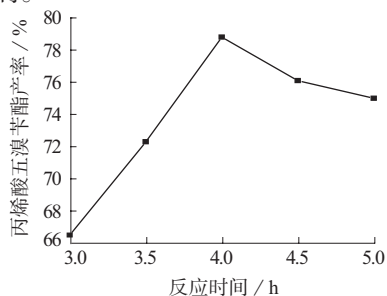


图 4 亲核取代时反应时间对丙烯酸五溴苄酯产率的影响

由图 4 可知,对于丙烯酸钠的亲核取代反应,随着反应时间的延长,丙烯酸五溴苄酯产率逐渐提高,当反应时间为 4 h 时,产率达到最大值。

2.2 丙烯酸五溴苄酯的结构与表征

图 5 为丙烯酸五溴苄酯的 FTIR 谱图。图 6 为丙烯酸五溴苄酯的 ^1H NMR 谱图。

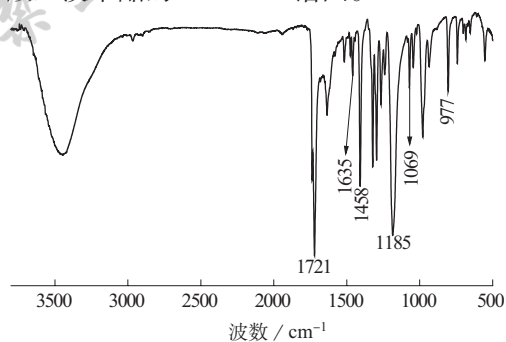


图 5 丙烯酸五溴苄酯的 FTIR 谱图

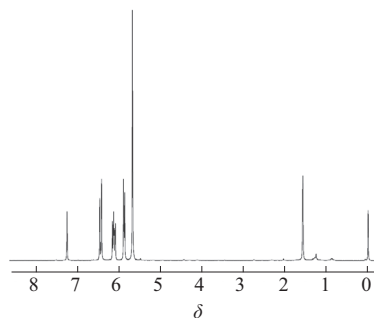


图 6 丙烯酸五溴苄酯 ^1H NMR 谱图

由图 5 可以看出,在 1721 cm^{-1} 处为酯基的特征吸收峰,1185 cm^{-1} 处为 C—O—C 非对称伸缩振动峰,1635 cm^{-1} 处为 C=C 伸缩振动峰,1458 cm^{-1} 处为亚甲基的特征吸收峰,977 cm^{-1} 处为双键上 C—H 变形振动峰,1069 cm^{-1} 处为苯环

上 C—Br 伸缩振动峰。

由图 6 可知,谱图中有 7 组峰,其中 δ 为 5.67 处为亚甲基上的氢, δ 为 5.86~5.88 处为 $\text{CH}_2=$ 上的反烯氢, δ 为 6.42~6.46 处为 $\text{CH}_2=$ 上的顺烯氢, δ 为 6.08~6.15 处为 $=\text{CH}-$ 上的氢峰, δ 为 7.25 处为溶剂氘代氯仿的峰,1.5 处为水的峰,0 处为内标物四甲基硅烷的峰。

由图 5 和图 6 可知,用该方法合成的产品即为目标产物丙烯酸五溴苄酯,而且比较纯净。

3 结论

采用一锅法合成丙烯酸五溴苄酯,讨论了原材料物配比、温度等对丙烯酸五溴苄酯产率的影响。结果表明,当液溴与五溴甲苯的物质的量比为 1.3:1、丙烯酸钠与五溴甲苯的物质的量比为 1.1:1、自由基反应温度为 80℃、亲核取代反应温度为 100℃时,丙烯酸五溴苄酯产率可达 78.8%。采用一锅法合成丙烯酸五溴苄酯,既缩短了反应工艺,又降低了生产成本,更便于工业化生产。

参考文献

- [1] Yuan Y, Siegmann A, Narkis M. Synthesis structure and properties of poly (styrene co-pentabromobenzyl acrylate) materials[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 60(9):1 475-1 481.
- [2] Muskatell M, Utevski L, Shenker M, et al. Flame retardant polypropylene fibers with good dyeability[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 64(3):601-606.
- [3] 连旦军,彭治汉,欧育湘. 丙烯酸五溴苄酯阻燃单体的合成及性能[J]. 阻燃材料与技术, 2002(6):4-6.
Lian Danjun, Peng Zhihan, Ou Yuxiang. Synthesis and properties of flame retardant pentabromobenzyl acrylate[J]. Flame Retardant Materials and Technologies, 2002(6):4-6.
- [4] Fishler T M, Peled M, Shorr L M. Process for the preparation of brom-o-substituted aromatic esters of α , β -unsaturated acids: USA, 5072028 [P]. 1991-10-10.
- [5] Kornberg N, Adda M, Peled M, et al. Synthesis of aromatic polyhalogenated halomethyl compounds: USA, 7601774B2[P]. 2009-10-13.
- [6] 成本诚,于谢,谢之林. 季铵盐 A-1 的相转移催化性能[J]. 中南工业大学学报, 1998, 29(4):401-404.
Cheng Bencheng, Yu Xie, Xie Zhilin. Phase transfer catalysis of quaternary ammonium salt A-1[J]. J Cent South Univ Technol, 1998, 29(4):401-404.
- [7] 赵地顺,马四国,刘翠微,等. 相转移催化剂应用于催化裂化汽油氧化脱硫的研究[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(1):144-146.
Zhao Dishun, Ma Siguo, Liu Cuiwei, et al. Studies on desulfurization from cracking of gasoline catalyzed by phase transfer catalysts[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2006, 27(1):144-146.

天津将建我国首个聚酯循环利用产业化项目

中国运载火箭技术研究院 1 月 18 日在天津宣布,其下属企业北京航天万源科技公司将投资 3.8 亿元在天津开发区建设我国首个 PET 原级资源化循环利用产业化项目。

据北京航天万源科技公司总经理刘宏斌介绍,该项目将回收旧可乐瓶、矿泉水瓶、果汁瓶等聚酯瓶,经过粉碎、清洗、挤出造粒等工艺,生产出再生瓶级聚酯切片,然后将再生聚酯切片与原生聚酯切片按照一定配比加工,最终制作可多次循环利用的食品级 PET 瓶。

“项目建成后,每年将循环利用 5 万 t 的 PET 瓶,相当于每年减少约 30 万 t 石油消耗,减排二氧化碳约 15 万 t,节约折合标准煤约 30 万 t,有较高的环保价值。”刘宏斌说。

(慧聪网)

东洋轮胎橡胶拟在泰国生产塑料汽车零部件

东洋轮胎橡胶公司不久前表示,其计划于 2014 年 4 月份开始生产塑料等速万向节。

东洋轮胎橡胶公司于 2011 年 12 月份开始生产橡胶减震零部件,该公司现在决定通过位于泰国中美德那谷工业园(Amata Nakorn Industrial Estate)的工厂生产塑料等速万向节。

该公司表示,各大汽车制造商正在大力扩充亚洲地区(尤其是泰国)的工厂产能,同时,为了提高竞争力,原始设备

制造商们也纷纷积极制定计划,实施零部件的本地化采购。

东洋轮胎橡胶公司成立于 1945 年,总部位于日本,主要生产并销售汽车轮胎、工业用橡胶及合成树脂等产品,在汽车领域还生产防震橡胶、汽车座垫等零部件。(中聚网)

SK 化工斥巨资扩建聚苯硫醚工厂

不久前,韩国 SK 集团旗下的化工子公司 SK 化工宣布,将投资 2 300 亿韩币(约 2.2 亿美元)建设生产聚苯硫醚(PPS)的工厂。

PPS 是一种耐热和耐化学药品性优秀的超级工程塑料,它被广泛地用来替代金属。2012 年全球特种工程塑料市场大约为 28 万 t,其中 PPS 占 9.4 万 t,而且基本都是改性产品。

SK 化工计划在韩国蔚山工业园新建一条生产线,预计在 2015 年完工。首期产能是 1.2 万 t/a。同时,SK 化工也会考虑 2015 年以后的市场增长率,适时扩建产能,届时,产能将达到 2 万 t/a。

SK 化工将在 2015 年开始进行 PPS 生产,并预计 2017 年的销售额能够达到 1 400 亿韩币(约 1.3 亿美元)。通过与韩国本土公司以及其它国家公司的合作,计划将销售额在 2024 年提高到 3 400 亿韩币(约 3.2 亿美元)。

SK 化工表示,生产 PPS 的工艺和传统的技术不同,在生产过程中,不需要使用毒性溶剂,并且不产生副产品。

(中塑在线)