

# 二(2,4,6—三溴苯氧基)三苯基锑的合成与性能<sup>①</sup>

舒万良 刘大梁 王开毅 黄可龙 李元高

(中南工业大学)

## 摘 要

研究了二(2, 4, 6—三溴苯氧基)三苯基锑的合成方法及其性能。结果表明, 使二卤三苯基锑与三溴苯酚在一定条件下反应, 可得该产品, 其产率达70~80%; 在250℃以下的热稳定性好, 对聚乙烯具有良好的阻燃效果, 在不用三氧化二锑作助阻燃剂的情况下添加量仅为10 Phr, 氧指数从18.5提高到26.5, 且对聚乙烯的机械性能无不良良好影响。

**关键词:** 锑, 有机锑化合物, 阻燃剂

随着锑品深度加工和聚合物材料工业的发展, 近十几年来, 已用锑的无机化合物作为阻燃剂, 其中以三氧化二锑的用量最大, 并广泛用于塑料、化纤、涂料、油漆等部门, 使这些易燃材料具有一定的阻燃性起了很好的作用。但是, 由于三氧化二锑本身没有阻燃性, 只有与含卤素和磷等的阻燃剂并用才能产生协阻燃作用; 且要达到较好的阻燃效果, 就需增加三氧化二锑的填充量, 从而使阻燃材料的发烟量大, 使本来透明的材料变得不透明, 产品的机械性能也受到影响。因此, 近年来, 国外开始研究用锑的有机化合物作阻燃剂, 以克服锑系无机阻燃剂的一些缺点。例如, 用二溴三苯基锑衍生物作聚丙烯的阻燃剂<sup>[1-4]</sup>; 用锑酯(如环状芳基亚锑酸酯、亚锑酸丁酯等)作为阻燃剂, 以提高产品的透明度<sup>[5]</sup>等, 受到普遍重

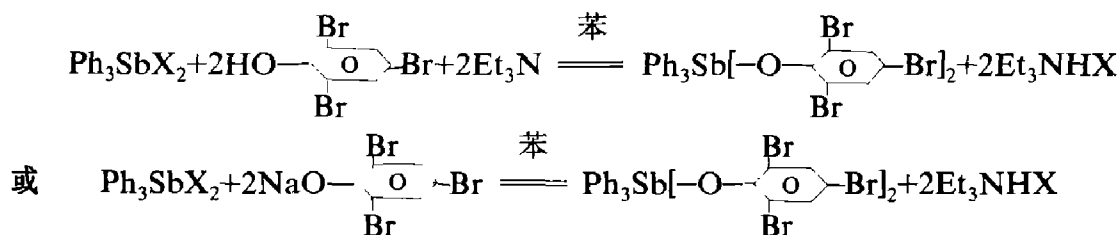
视。

我国对有机锑化合物研究较少, 特别是锑系有机阻燃剂的研究未见报道。本文作者曾对二(2, 4, 6—三溴苯氧基)三苯基锑的合成及其性能进行过研究, 并测试分析了它对聚乙烯的阻燃效果及对聚乙烯力学性能的影响, 现简要介绍如后。

## 1 合成实验

### 1.1 合成原理

在一定条件下, 使二卤三苯基锑与三溴苯酚在三乙胺的苯溶液中进行反应, 或者将二卤三苯基锑与三溴苯酚钠在苯溶液中直接反应, 均可得到二(2, 4, 6—三溴苯氧基)三苯基锑, 其合成化学反应如下:



<sup>①</sup>于1991年10月31日收到

式中 X 代表溴或氯, Ph 代表苯基

## 1.2 合成方法

(1) 取一定量的二溴三苯基锑、三溴苯酚、三乙胺和苯放入 500 ml 的三颈园底烧瓶中, 在室温下搅拌反应 3-4 h, 然后加热回流继续反应 3-4 h, 过滤, 浓缩滤液, 加入石油醚, 产生沉淀, 再过滤, 并用有机溶剂洗涤, 恒温干燥, 即得白色粉末产品, 其产率达 80%;

(2) 用二氯三苯基锑代替二溴三苯基锑, 与三溴苯酚反应, 在(1)法的条件下, 再延长回流时间 2 h, 也获得所需产品, 其产率为 70.5%;

(3) 用三溴苯酚钠代替三溴苯酚, 与二溴三苯基锑在苯溶液中直接反应, 加热回流数小时, 过滤除去生成的 NaBr, 浓缩滤液, 加入石油醚, 析出沉淀, 过滤洗涤, 恒温干燥, 得白色粉末产品, 其产率为 62.2%。

由此可见, 在上述三种合成方法中, 以(1)法的产率最高, (2)法次之。但(2)法从三苯基锑到所需的产品, 都可用氯气代替较昂贵的溴, 回流也只需延长 2 h, 因此(2)法也有它的优势。

## 1.3 产品分析

(1) 熔点测定: 用显微熔点测定仪测定产品的熔程为 239—241 °C;

(2) 锑含量分析: 采用溴酸钾法测定了产品的锑含量为 12.5%(理论值为 12.02%);

(3) 溴含量分析: 采用氧瓶燃烧法测定了产品溴含量为 46.8%(理论值为 47.3%);

(4) 红外光谱分析: 产品的红外光谱(KBr 压片法)见图 1。在  $1428\text{ cm}^{-1}$  处的强吸收峰是苯环骨架的吸收, 在  $1284\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是 Ph-O 键的吸收, 且它比正常酚中的 Ph-O 键吸收峰波数稍高, 说明酚羟中的氧参与了与金属的成键<sup>[6, 7]</sup>, 在  $736\text{ cm}^{-1}$ 、 $685\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是苯环 5 个邻接氢的吸收, Sb-O 键的吸收在  $425\text{ cm}^{-1}$  处。

## 2 性能测试

### 2.1 热重分析

产品的热失重曲线如图 2 所示。

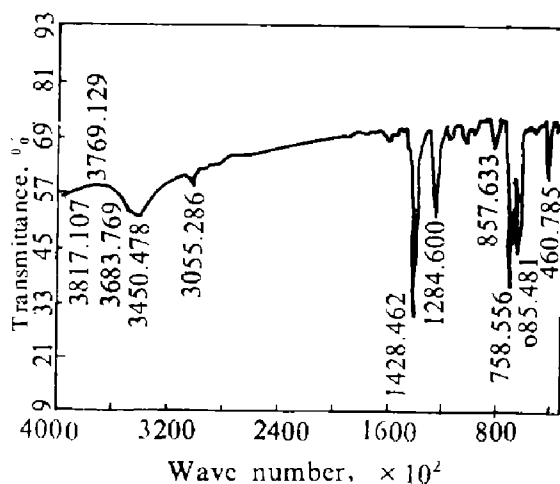


图 1 二(2, 4, 6—三溴苯氧基)三苯基锑红外光谱图

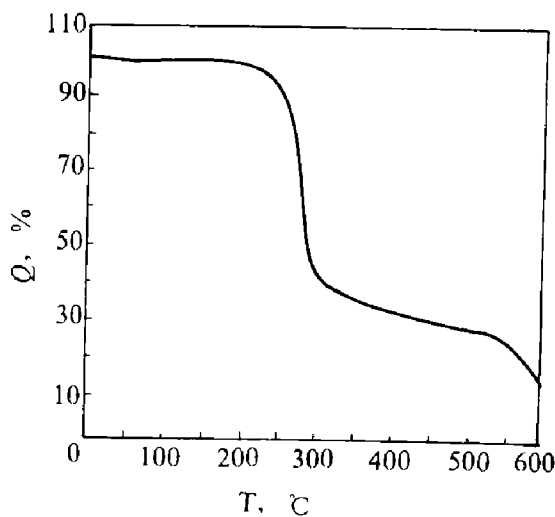
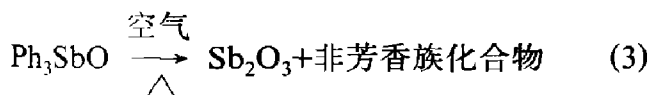
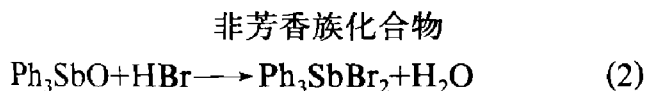
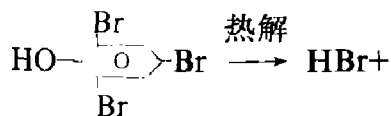
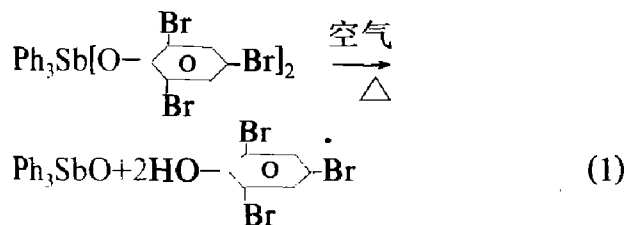


图 2 二(2, 4, 6—三溴苯氧基)三苯基锑热失重曲线图

$Q_{GR}$ —总残留量;  $T$ —温度

由图 2 可知, 该产品的热失重可分为三个阶段, 它在 250 °C 以下比较稳定, 在 250—280 °C 之间有一个较大的失重峰, 在 280—550 °C 之间失重不大, 而在 550—610 °C 之间还有一个失重峰。对应的分解反应可能为:



## 2.2 差热分析

产品的差热分析曲线如图3所示。

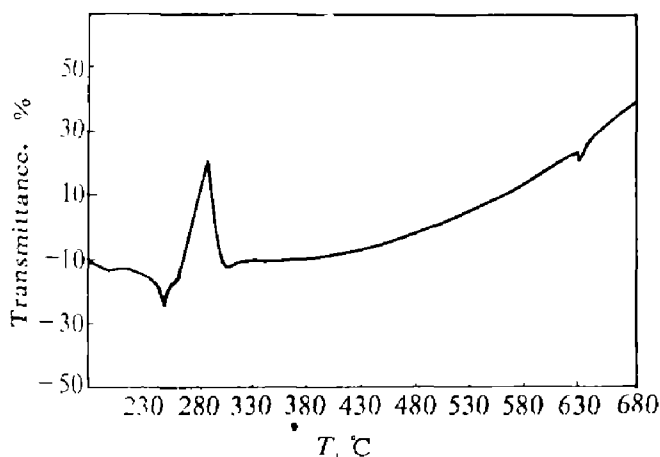


图3 二(2,4,6—三溴苯氧基)三苯基锡差热曲线图

由图3可见,二(2,4,6—三溴苯氧基)三苯基锡在240—254℃之间有一个熔融吸收峰,在264—306℃之间有一个分解化学反应的放热峰,然而它在633℃左右还有一个较小的吸热峰,这种情况与三氧化二锡的熔点比较接近,因而可以认为是第三步分解产生的三氧化二锡的熔融所引起的。虽然从总的热行为来看,它的分解将有热量放出,但这在阻燃过程中所起的作用并不大,因为它的添加量很

小。

## 2.3 阻燃性能测试

将产品填充到高压聚乙烯(PE)中,由经过造粒的原料(10 Phr)制成120×6.5×4 mm的标准样条(产品-PE),按GB2406-80进行氧指数测试,其结果如下:

| 试 样   | 氧指数 (%) |
|-------|---------|
| 纯 PE  | 18.5    |
| 产品-PE | 26.5    |

从氧指数结果来看,将该产品添加到聚乙烯材料中以后,其氧指数有很大的提高,达到了较好的阻燃效果。

二(2,4,6—三溴苯氧基)三苯基锡也比其他阻燃剂,例如聚乙烯的有机阻燃剂—十溴二苯醚,有较大的优越性,后者的配方及氧指数如下:

|           |       |
|-----------|-------|
| 聚乙烯       | 100 份 |
| 乙烯基三甲氧基硅烷 | 2 份   |
| 十溴二苯醚     | 20 份  |
| 三氧化二锡     | 10 份  |
| 氧指数       | 26%   |

由此可见,在氧指数相同的情况下,二(2,4,6—三溴苯氧基)三苯基锡的用量(10 Phr)仅为十溴二苯醚用量的一半,且不用三氧化二锡和其他助燃剂,所以用该产品作聚乙烯的阻燃剂具有一定的优势。

## 2.4 对聚乙烯力学性能的影响

将产品(10 Phr)填充到高压聚乙烯(PE)中,由经过造粒的原料,注射成外形为120×15×10 mm的标准试样(产品-PE),然后再按GB-1040-79、GB-1043-79进行弯曲强度和冲击强度的测定,其测试结果如下表所示。

可见,产品对聚乙烯材料的弯曲强度和冲击强度无不良影响,保持了纯聚乙烯的原有机械性能。

表1 纯PE及产品-PE的弯曲强度和冲击强度

| 强 度         | 测试方法       | 纯 PE   | 产品-PE |
|-------------|------------|--------|-------|
| 弯曲强度 (MPa)  | GB-1040-79 | 42-162 | 94.8  |
| 冲击强度 (J/cm) | GB-1043-79 | 冲不断    | 冲不断   |

### 3 结论

(1) 用二卤三苯基锑与三溴苯酚(或三溴苯酚钠)都可合成二(2, 4, 6—三溴苯氧基)三苯基锑。其中, 以二溴三苯基锑与三溴苯酚合成的产品产率最高, 可达 80%; 其次是二氯三苯基锑与三溴苯酚合成的产品产率达 70%。该产品为白色粉末, mp. 为 239~241℃;

(2) 该产品在 250℃ 以下的热稳定性好, 在 250~610℃ 之间发生的热分解可能分三步进行。从总的热行为来看, 此热分解伴有热量放出;

(3) 该产品可作为聚乙烯的添加型阻燃剂, 添加量很少(10 Phr), 在不用三氧化二

锑作为助阻燃剂的情况下, 氧指数从 18.5 提高到 26.5, 达到了较好的阻燃效果;

(4) 用该产品作聚乙烯的阻燃剂, 不影响聚乙烯材料的弯曲强度和冲击强度。

### 参考文献

- 1 Jha N K Synth. React. Inorg. Met-organ. Chem., 1986, 16(5): 623
- 2 Jha N K. polym-Eng. Sci., 1986, 26(4): 332
- 3 Jha N K J. Appl. polym. Sci., 1986, 32(3): 4293
- 4 Jha N K. J. Appl. polym. Sci., 1986, 34(5): 1785
- 5 王元宏, 阻燃剂化学及其应用, 上海: 上海科技文献出版社, 1988, 223~226
- 6 Saraswat B S J. Organometal Chem., 1977, 129: 155
- 7 Gruber S J J. Inorg. nucl. Chem., 1968, 30: 1805