

# 氯化磷腈-酚类缩聚树脂与塑料\*

吳叙勤 高敏芝\*\*

(华东化工学院塑料研究室)

氯化磷腈在1834年經 Liebig<sup>[1]</sup> 发现后,很快地就引起許多科学家的注意,特别是氯化磷腈三聚体,因其性能稳定,容易提純,所以很久以来就利用它来合成无机橡胶及其衍生物<sup>[2-6]</sup>。据报导氯化磷腈与含羟基的芳香族化合物进行缩聚,可获得具耐热耐辐射和自熄性的树脂<sup>[7-10]</sup>,对水稳定性也得到一定程度的改善。更声称此类树脂已进行試驗性生产,以作为清漆之用<sup>[11]</sup>,但有关此类树脂的制备方法尚未有报导,且对此类树脂能否制成塑料,更未見公开介紹。

本文研究目的: 首先选用吡啶为催化剂以提高制备氯化磷腈三聚体的速率,然后合成各种氯化磷腈-酚类树脂,比較其耐热性。进而制得塑料,再测试塑料的耐水性和某些机械性能,希望能由此获得具有特色的塑料。

## 实 驗 部 分

### 氯化磷腈三聚体 (PNCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 的合成

在500毫升装有迴流密封攪拌器的三口烧瓶中加入五氯化磷100克(0.48克分子),氯化铵30克(0.56克分子),对称四氯化乙烷200毫升,最后加入催化剂吡啶<sup>[12]</sup>,用量为五氯化磷的2.5—20%。然后在135—145°C下迴流,反应逸出的氯化氢经过冷凝器、导气管、测速計(每隔一定時間讀取反应中HCl逸出的相对流速)后,引入氯化氢吸收瓶,至无HCl放出时,作为反应終点。待溶液冷却后,滤去过量氯化铵,减压蒸去溶剂。用60—90°C石油醚萃取出环状聚氯化磷腈,蒸去石油醚后,用水蒸气蒸餾,即可得到白色氯化磷腈三聚体結晶。

上述反应曾用吡啶、喹啉、三氯化鋁等各种催化剂,溶剂试用氯苯、四氯化乙烷、二氯丙烷等,但以对称四氯化乙烷作为溶剂,吡啶作催化剂时效果最好,因吡啶催化剂能够加速合成反应的速率。实验証明,不用催化剂須經過7.5小时才能完成反应<sup>[5]</sup>,用吡啶后只須3小时左右即告完成。吡啶用量对合成速率的影响見图1。

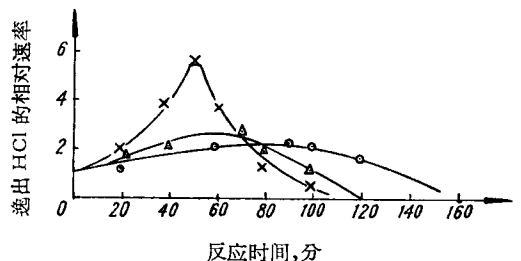


图1 不同吡啶用量下逸出HCl的相对流速与反应时间的关系

× 吡啶用量20%; Δ 吡啶用量5%; ○ 吡啶用量2.5%。

从图1可見,当催化剂用量增加时,反应速率加快,反应高峯提前出現;如催化剂用量为五氯化磷的20%时,整个反应不到2小时即告完成。虽然催化剂吡啶对合成速率有較

\* 1964年8月14日收到, 本文曾在1963年11月上海市化学化工学会年会上宣讀。

\*\* 本院1963年毕业生;参加本研究工作的还有项慧卿同志。

大影响,但对  $(\text{PNCl}_2)_3$  的收率影响却不显著,从实验中合成的三聚体收率为 25—30% 与文献值<sup>[5]</sup>相接近。

在合成反应中,实际起催化作用的是吡啶盐酸盐,因直接改用当量盐酸盐作催化剂时,效果与用吡啶的相同。

从上述实验中得到的  $(\text{PNCl}_2)_3$  熔点为 112—114°C,元素分析与理论值相符合,红外光谱也与文献值相同。

### 氯化磷腈与芳族一元酚及二元酚缩聚树脂的合成

在 100 毫升带有搅拌器和冷凝器的三口烧瓶中加入氯化磷腈三聚体  $(\text{PNCl}_2)_3$  14 克 (0.04 克分子)及所需配比的酚类,混合后滴入催化剂吡啶,用量为  $(\text{PNCl}_2)_3$  的 1%。然后在  $210 \pm 5^\circ\text{C}$  下反应,进程中当粘度突然增加,树脂粘于搅拌器时,就立即停止加热和搅拌,滴定所放出的 HCl 作为到达凝胶点的反应程度,并趁热取出树脂,备作下列实验。

### 树脂热氧化稳定性的测定

将树脂装入封管,在  $240 \pm 5^\circ\text{C}$  下加热 1 小时,使其进一步固化,待冷却后取出粉碎,置于真空烘箱中  $150\text{—}200^\circ\text{C}/100$  毫米汞柱下经 24 小时,最后取 80—100 筛孔粒度的树脂,在热天平金钳锅中测定重量损失。热天平的升温速度为  $100^\circ\text{C}/\text{小时}$ 。

### 树脂的模压成型

将树脂在丙酮中溶胀,拌入与树脂等重量的石棉纤维,经真空低温干燥后,再研磨混合放入钢模中,压力为 150 公斤/平方厘米。加热  $240 \pm 5^\circ\text{C}$  1 小时,冷后取出置于真空烘箱中  $150\text{—}200^\circ\text{C}/100$  毫米汞柱下 24 小时。

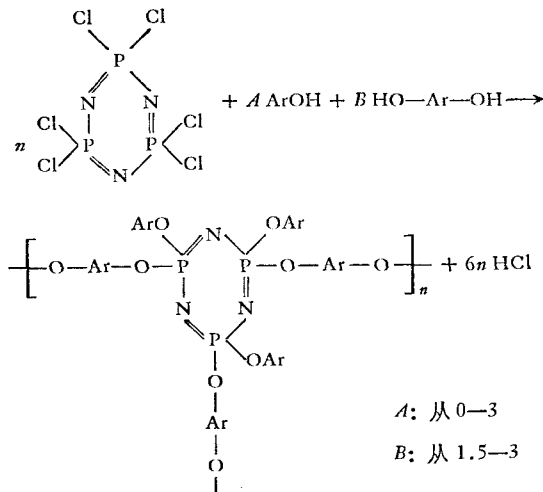
### 模压塑料性能的测试

依照化工部部颁标准<sup>[13]</sup>进行模压塑料的吸水性、抗冲、抗弯等测定。

## 实验结果与讨论

### 三聚氯化磷腈-酚类的缩聚反应

三聚氯化磷腈与芳族一元酚及二元酚进行缩聚,可按下列方程式进行:



上式仅为理想的反应式，实际上并不如此简单。在一个磷原子上可能与二分子二元酚紧接着，也可能尚含有未被取代的氯原子。从测定縮聚中放出的 HCl 数量可知，不论何种配比都不能完全取代尽  $(\text{PNCl}_2)_3$  上的氯原子。且在反应中放出的 HCl 数量也随着  $(\text{PNCl}_2)_3$  与一元酚和二元酚的配比不同而各异。一般说来，随着一元酚用量的增加，对苯二酚用量的减少（总反应当量不变），其达到凝胶点时放出 HCl 的量也增加，但对于双酚-A 来说，变化不显著结果见表 1。有趣的是当没有一元酚存在时， $(\text{PNCl}_2)_3$  与二元酚的縮聚反应随着所用二元酚的不同，其反应官能度也随之而异，如当  $(\text{PNCl}_2)_3$  与双酚-A 縮聚时，其反应官能度趋向于 3，即  $(\text{PNCl}_2)_3$  的六个氯原子中有三个易起反应。而当  $(\text{PNCl}_2)_3$  与对苯二酚縮聚时，官能度趋向于 6，即  $(\text{PNCl}_2)_3$  中的 6 个氯原子反应能力都一样，这可从縮聚反应凝胶点的理论值与实验值相比较而说明之（表 2）。凝胶点的理论值系按 Flory 公式计算<sup>[14-16]</sup>，

$$p = \frac{1}{\sqrt{(a-1)(b-1)r}}$$

上式  $a$ ,  $b$  各为原料单体分子的官能数， $r$  为两种官能数的比值， $p$  为凝胶点理论值。

表 1 不同原料配比与放出 HCl 数量的关系

编号	$(\text{PNCl}_2)_3$ 克分子数	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{HO}-\text{Ar}-\text{C}-\text{Ar}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \\ \text{克分子数} \end{array}$	HO—Ar 克分子数	HO—Ar—OH 克分子数	凝胶点时 放出 HCl 克分子数	备注
1	1	1.5	3	—	3.58	
2	1	2	2	—	3.38	
3	1	2.5	1	—	3.55	
4	1	3	0	—	3.03	
5	1	1.5	0	—	2.15	
1'	1	—	3	1.5	3.74	
2'	1	—	2	2	3.27	
3'	1	—	1	2.5	3.09	
4'	1	—	0	3	2.64	
5'	1	—	0	1.5	1.51	

表 2  $(\text{PNCl}_2)_3$  与二元酚縮聚凝胶点的理论值与实验值

编号	克分子配比	凝胶点理论值, %	凝胶点实验值, %
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{PNCl}_2)_3:\text{HO}-\text{Ar}-\text{C}-\text{Ar}-\text{OH} = 1:3.0 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	50.0	50.5
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{PNCl}_2)_3:\text{HO}-\text{Ar}-\text{C}-\text{Ar}-\text{OH} = 1:1.5 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	70.6	
4'	$(\text{PNCl}_2)_3:\text{HO}-\text{Ar}-\text{OH} = 1:3.0$	44.7	44.1
5'	$(\text{PNCl}_2)_3:\text{HO}-\text{Ar}-\text{OH} = 1:1.5$	63.2	

按  $(\text{PNCl}_2)_3$  官能数 = 3 计算

按  $(\text{PNCl}_2)_3$  官能数 = 6 计算

这些结果主要是由于双酚-A 与对苯二酚的结构不同有关, 因对苯二酚苯环上的一OH 活性较大, 易于和—P=N—环上的氯原子起作用, 所以这是使  $(\text{PNCl}_2)_3$  呈现六官能度的重要原因。

同时在实验 5' 中发现当  $(\text{PNCl}_2)_3$  与对苯二酚一起熔融时, 其熔融液体之间相互成有限溶解, 所以如该时停止搅拌, 液体将呈现二相, 上层带淡褐色, 下层为无色, 致使凝胶后的体系也不均一, 有游离的白色  $(\text{PNCl}_2)_3$  析出。但在实验 4' 中却不发现这一情况。由此可以推断, 在实验 5' 中实际参加反应的  $(\text{PNCl}_2)_3$  要比投料量少, 因而使得反应的凝胶点提前出现, 测定的数据与理论值之间就产生较大偏差。

### 合成树脂的热稳定性

上述经热处理过的多种合成树脂进行热氧化稳定性的测定。其结果见图 2。从图 2 各曲线的转折处作二切线, 取其交点作为热氧化分解温度。

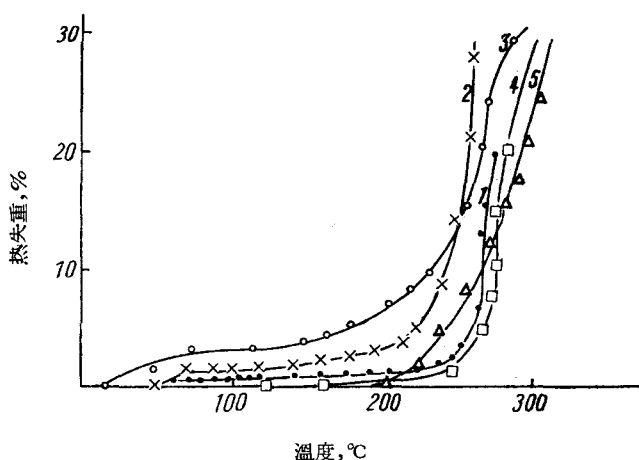


图 2a  $(\text{PNCl}_2)_3$  与双酚-A, 苯酚的缩聚树脂热失重曲线  
( $\text{PNCl}_2)_3$ : 双酚-A: 苯酚

1,	1	:	1.5	:	3.0
2,	1	:	2.0	:	2.0
3,	1	:	2.5	:	1.0
4,	1	:	3.0	:	0
5,	1	:	1.5	:	0

在图 2 上可见 3' 和 4' 二种树脂其热氧化分解温度在 275—280°C 之间, 较用双酚-A 的为高。这也说明了当聚合物分子中含有脂肪链时, 其热氧化稳定性有所降低。

同时在图 2 上也可看到各聚合物的热氧化稳定性并未达到完全令人满意的结果。推测这是由于在磷腈环上尚存有未被取代尽的氯原子, 因而影响了树脂的热氧化稳定性。

### 模压塑料的性能

由合成树脂制成石棉模压塑料的机械强度及吸水性测定结果见表 3。

从表 3 数据可见除少数外, 该塑料的吸水增重, 一般与酚醛-石棉模压塑料 (增重 0.4—1.0%<sup>[17]</sup>) 相同。抗弯强度也与酚醛 (600—1000 公斤/厘米<sup>2</sup>) 相接近。只有抗冲强度较酚醛 (10—25 公斤-厘米/厘米<sup>2</sup>) 为低。塑料中因含有一P=N—链段, 其自熄性能非常好, 离火即熄灭。但由于在反应中尚有小部分氯原子未能完全除尽, 故在潮湿空气中久

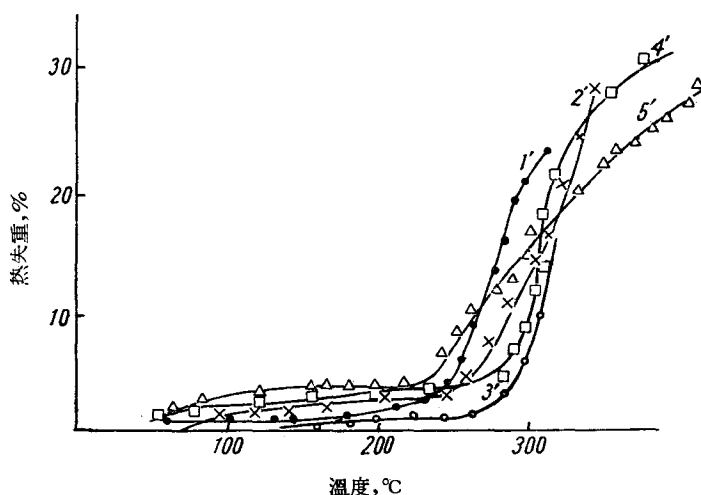


图 2b  $(\text{PNCl}_2)_3$  与对苯二酚、苯酚的缩聚树脂热失重曲线  
 $(\text{PNCl}_2)_3$ :对苯二酚:苯酚

1'	1	: 1.5	: 3.0
2'	1	: 2.0	: 2.0
3'	1	: 2.5	: 1.0
4'	1	: 3.0	: 0
5'	1	: 1.5	: 0

表 3 模压塑料的机械强度与吸水性

编 号	1	2	3	4	5	1'	2'	3'	4'	5'
静弯曲强度 公斤/厘米 <sup>2</sup>	771	772	573	647	679	658	750	482	652	661
抗冲强度 公斤-厘米/厘米 <sup>2</sup>	5.25	4.71	4.01	3.80	4.16	3.91	4.77	2.25	3.00	3.36
吸水增重%	0.37	0.47	0.38	0.49	0.58	4.13	1.00	4.00	0.66	0.38
吸水增重 克/分米 <sup>2</sup>	0.113	0.145	0.128	0.154	0.169	1.31	0.328	1.21	0.214	0.119

置后,表面尚发生有水分凝結現象。

## 摘 要

簡略介紹氯化磷脒三聚体  $(\text{PNCl}_2)_3$  的制法。以  $(\text{PNCl}_2)_3$  与二元酚,或  $(\text{PNCl}_2)_3$  与一元酚、二元酚混合物为原料时,可制成缩聚树脂及石棉模压塑料。缩聚树脂的热氧化分解温度約为 275—280°C。模压塑料的吸水增重达 0.37—1.0%;抗弯强度是 482—772 公斤/厘米<sup>2</sup>,与酚醛石棉模压塑料相似;抗冲强度是 3.00—5.25 公斤-厘米/厘米<sup>2</sup>,比酚醛石棉模压塑料为低。

模压塑料具有特別耐燃自熄的特点,并且对氯化磷脒衍生物的耐水性而言,也获得一定程度的改善。

致謝 本文承蒙李世璋先生审阅,特此致謝。

## 参 考 文 献

- [1] G. Liebig, Ann. **11**, 139 (1834).  
 [2] С. М. Живухин, В. Б. Толстогозов, М. М. Левицкий, Ж. неорг. хим. **6**, 2414 (1961).

- [3] С. М. Живухин, В. Б. Толстогузов, Пласт. массы. № 12, 14 (1960).  
[4] 横山正明, 日本化学杂志 **80**, 1189; 1192 (1959).  
[5] L. G. Lund, N. L. Paddock, J. E. Proctor, H. T. Searle, J. Chem. Soc. 2542 (1960).  
[6] U. S. P. 2,788,286 (1957).  
[7] Belg. P. 539,823 (1955).  
[8] U.S.P. 2,822,255 (1958).  
[9] U. S. P. 2,866,773 (1958).  
[10] Brit. P. 812,126 (1960).  
[11] Chem. & Eng. News **39**, No. 39, 63 (1961).  
[12] 穆光照、吴叙勤、吴万年、王宁怀, 1962年上海市化学化工学会年会论文集.  
[13] 中华人民共和国化学工业部, 部颁暂行标准, 塑料检验方法, HGB 2118—61.  
[14] 唐敖庆、岳国粹, 高分子通讯 **3**, 209 (1959).  
[15] P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3083; 3091; 3079 (1941).  
[16] W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys. **11**, 45 (1943).  
[17] 来光柞, “合成树脂与塑料”, 1958, 116页.

## PHOSPHONITRILCHLORIDE-PHENOLS CONDENSATION RESINS AND PLASTICS

WU SHIUH-CHING AND KAO MIN-TZE

(Huadong Institute of Chemical Technology)

### ABSTRACT

The phosphonitrilochloride trimer  $(\text{PNCl}_2)_3$  was synthesized. Condensation resins and molded asbestos plastics have been prepared from  $(\text{PNCl}_2)_3$  and dihydric phenols or  $(\text{PNCl}_2)_3$  and the mixture of phenol and dihydric phenols. The oxidation decomposition temperature of condensation resins was determined to be 275—280°C. The water absorption of the molded plastics was found to be 0.37—1.0% by weight, the flexural strength, 482—772 kg/cm<sup>2</sup>, but impact strength only 3.00—5.25 kg-cm/cm<sup>2</sup>.

The molded plastics have specific resistance to flame, and the water resistance was certainly improved, as compared to the phosphonitrilochloride polymers.