

双季戊四醇二亚磷酸酯阻燃剂的合成

周 浩, 王 丹, 张士磊, 职慧珍, 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] 以双季戊四醇(DPE)、亚磷酸三苯酯(TPP)为原料, 氢氧化钠为催化剂, 通过酯交换反应得到双季戊四醇二亚磷酸酯阻燃剂. 用正交法讨论了原料物质的量之比、反应温度、反应时间、催化剂种类和用量对反应的影响, 确定了反应的最佳条件: 催化剂为氢氧化钠, 其用量为反应物总质量的 1%, $n(\text{P}(\text{OPh})_3):n(\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_7)$ 为 2.06:1, 反应温度为 100℃~110℃, 反应时间为 10 h. 双季戊四醇二亚磷酸酯收率为 86.3%. 采用红外吸收光谱和元素分析初步证实了产品的结构.

[关键词] 双季戊四醇, 亚磷酸三苯酯, 酯交换, 二亚磷酸酯, 阻燃剂

[中图分类号] TQ 265.1 [文献标识码] A [文章编号] 1672-1292(2010)02-0048-05

Synthesis of Fire Retardants of Dipentaerythritol Diphosphonate Ester

Zhou Hao, Wang Dan, Zhang Shilei, Zhi Huizhen, Yang Jinfei

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

Abstract Dipentaerythritol cyclic phosphonate ester was synthesized from dipentaerythritol(TPE) and triphenylphosphite(TPP) in the presence of sodium hydroxide catalyst by a step of ester exchange reaction. The effects of process parameters such as molar ratio, reaction temperature, reaction time and catalyst on the yield were studied respectively from orthogonal experiments. The suitable synthesis conditions were defined as follows: sodium hydroxide is the suitable catalyst, its dosage is 1% of the amount of all reactant, the molar ratio of triphenylphosphite and dipentaerythritol is 2.06:1, the reaction temperature is 100℃~110℃, and the reaction time is 10 hours. On the above conditions, the synthesis productivity is 86.3%. The structure of the product was confirmed by IR and EA respectively.

Key words dipentaerythritol, triphenylphosphite, ester exchange, diphosphonate, fire retardant

膨胀型阻燃剂是本世纪阻燃剂发展的新方向^[1], 其中以季戊四醇(PE)及其他多元醇为基的磷酸酯和亚磷酸酯及其衍生物兼具丰富的碳源和酸源, 与三聚氰胺等配合使用可发挥良好的膨胀阻燃作用. 1960年, Verkade等^[2]首次合成了具有新颖结构的双环磷酸酯, 由于其分子呈高度对称笼状结构, 具有优良性能的阻燃剂. Charles F Baranaukas等人以季戊四醇(PE)、三聚体季戊四醇(TPE)、亚磷酸三苯酯(TPP)为原料、苯酚为溶剂、甲醇钠为催化剂合成的PE和TPE亚磷酸酯^[3,4], 对聚氨酯等塑料具有良好的阻燃性, 是具有抗氧性的新型阻燃剂. 本文以双季戊四醇和亚磷酸三苯酯为原料, 用氢氧化钠做催化剂, 一步法合成双季戊四醇二亚磷酸酯中间体, 此双季戊四醇二亚磷酸酯可直接作为阻燃剂使用, 亦可作为膨胀型阻燃体系的成炭剂.

1 实验部分

1.1 主要试剂

双季戊四醇(DPE): 化学纯, 江苏溧阳市瑞阳化工有限公司; 亚磷酸三苯酯(TPP): 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 氢氧化钠(NaOH): 分析纯, 西陇化工股份有限公司; 无水乙醚: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司.

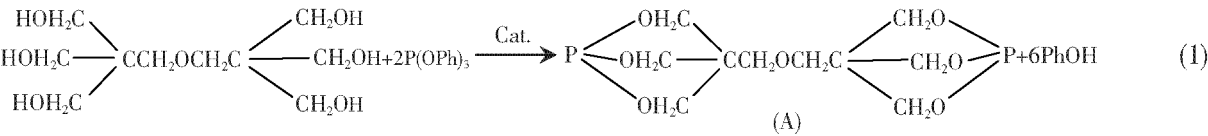
收稿日期: 2010-03-05
基金项目: 江苏省科技厅科技攻关项目(BE2007050).
通讯联系人: 杨锦飞, 教授, 研究方向: 阻燃剂及药物中间体的合成. E-mail: yangjinfe@njnu.edu.cn

1.2 仪器设备

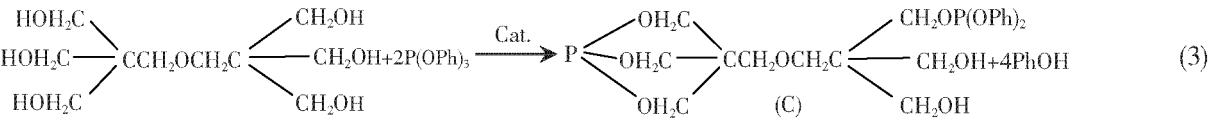
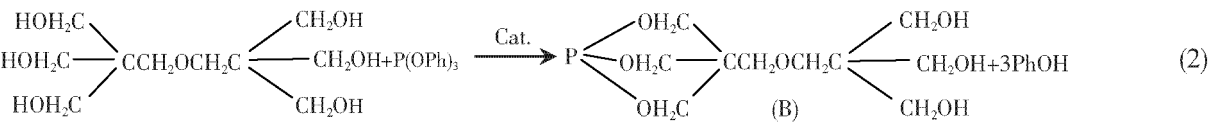
NEXUS670型红外光谱仪, 美国尼高力公司; Elementar Vario-EL III元素分析仪, 南京诺新分析仪器有限公司; X-4数字显示显微熔点测定仪, 北京泰克仪器公司.

1.3 合成原理

本反应是酯交换反应, 由于双季戊四醇和亚磷酸三苯酯都是多官能团化合物, 反应物的投料比例不同, 就会导致产物不同^[5]; 本实验按 DPE /TPP的物质的量之比为 1/2投料, 主反应为:



还可能的反应有:



1.4 合成步骤

在配有搅拌器、常压蒸馏装置、温度计和导气管的四颈烧瓶中, 加入 12.7 g (0.050 mol) 双季戊四醇、32 g (0.103 mol) 亚磷酸三苯酯、0.5 g 氢氧化钠, 加热并搅拌, 升温至 100℃ ~ 110℃, 待反应物液化后, 恒温反应约 10h, 同时将副产物苯酚在减压 (6.67 Pa) 条件下抽出 (通过蒸出苯酚量来判断反应终点), 以利于反应正向进行. 最终为乳白色熔融态物质, 趁热取出, 真空干燥冷却至室温, 将其研碎, 先后用水和乙醚分别洗涤除去杂质, 真空烘干得到白色双季戊四醇二亚磷酸酯 15.4 g 该反应产率为 86.3%. 测定其熔点为 189℃ ~ 193℃, 且不溶于水和一般有机溶剂.

2 结果与讨论

2.1 合成路线的选择

传统的制备亚磷酸酯的方法^[6]有 2 种. 方法一是亚磷酸和醇直接酯化, 由于酯化反应是一个平衡反应, 此法产率较低. 方法二是醇与三氯化磷反应^[7], 该法所用的三氯化磷属危化品, 反应过程不易控制, 副产物 HCl 需吸收处理, 会对环境造成一定的破坏性. 相对来说, 本文所采用的酯交换反应较易控制, 更加环保安全, 副产苯酚易回收套用. 因此, 采用酯交换法合成双季戊四醇二亚磷酸酯.

2.2 催化剂的选择

从反应机理可知, 碱性催化剂有利于产品的生成^[8]. 选用液体 N,N-二甲苯胺、固体碳酸钠、氢氧化钠、氯化钠和乙醇钠 5 种催化剂在相同的条件下进行对比试验, 结果如表 1 所示.

表 1 催化剂的选择
Table 1 Selection of catalyst

催化剂	N,N-二甲苯胺	碳酸钠	氢氧化钠	氯化钠	乙醇钠
产率 /%	40.6	57.3	82.4	82.9	81.8

虽然液体碱性催化剂在后处理中易除去 (减压抽去), 但实验表明液体 N,N-二甲苯胺催化效果较差, 导致产品产率低, 且反应时间长. 固体碱则可通过水洗除去 (最终产品不溶于水). 而碳酸钠的催化反应时间长, 产品产率相对低, 另外 3 种固体催化剂的活性差别不大, 综合性价比和安全性, 选用氢氧化钠作为此反应的催化剂.

2.3 反应条件的优化

在以氢氧化钠作催化剂的前提下,选择了对该反应影响比较大的 4 个影响因素,分别为亚磷酸三苯酯与双季戊四醇的物质的量之比、反应温度、反应时间和催化剂的用量.设计了正交实验水平表,在此基础上进行了正交实验设计和有关合成实验,结果如表 2 所示.

表 2 实验水平表 $L_9(3^4)$

Table 2 Table of experiment level $L_9(3^4)$

因素	$n(\text{P(OPh)}_3):n(\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_7)$ (因素 1)	反应温度 /℃ (因素 2)	反应时间 /h (因素 3)	催化剂用量 /% (因素 4)
水平 1	2.04:1	80~90	8	0.5
水平 2	2.06:1	100~110	9	1
水平 3	2.08:1	120~130	10	2

2.3.1 物质的量的选择

反应选择亚磷酸三苯酯过量.双季戊四醇是固体,在一般有机溶剂里的溶解度很不好,后处理困难.亚磷酸三苯酯的沸点较高,在减压下不易蒸出,但可溶解在乙醇、乙醚等有机溶剂中,而易与产品分离.故选取了亚磷酸三苯酯与双季戊四醇的物质的量之比为: 2.04:1、2.06:1、2.08:1,进行正交实验,结果如表 3 所示.

表 3 $L_9,3^4$ 正交实验的结果

Table 3 Result of orthogonal arrays experiment

实验	因素 1	因素 2	因素 3	因素 4	产率 /%
1	1	1	1	1	58.3
2	1	2	2	2	65.7
3	1	3	3	3	68.2
4	2	1	2	3	72.2
5	2	2	3	1	79.8
6	2	3	1	2	78.3
7	3	1	3	2	69.6
8	3	2	1	3	73.2
9	3	3	3	1	71.7
K 1	64.067	66.700	69.933	69.933	
K 2	76.767	72.900	69.867	71.200	
K 3	71.500	72.733	72.533	71.200	
极差	12.700	6.200	2.666	1.267	

实验结果表明,反应随着亚磷酸三苯酯的量的增加,产品的收率也在增加.当亚磷酸三苯酯与双季戊四醇的物质的量之比达到 2.06:1 时,产品产率最高.此时若再增加亚磷酸三苯酯的量,反而使产品产率下降.这有可能是在单位体积内双季戊四醇的量下降,导致与亚磷酸三苯酯的碰撞几率下降,最终使产品产率下降.因此 $n(\text{P(OPh)}_3):n(\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_7)$ 控制在 2.06:1 较为适宜.

2.3.2 反应温度的选择

反应温度对此反应机理的影响比较大,这是因为反应温度的大小决定了分子的平均动能大小^[9].该反应的温度理论上达到 80℃就可发生,温度提高对反应有利.但是温度达到 130℃时,可能会导致双季戊四醇二亚磷酸酯发生开环生成副产物(双环亚磷酸酯的活性非常高^[7]).温度再高,甚至会碳化,所以温度不能太高.该反应还应及时将副产物苯酚(苯酚的沸点为 182℃)移出,以使反应正向进行.因苯酚要在减压条件下蒸出,故选取 80℃~90℃、100℃~110℃、120℃~130℃进行正交实验,结果显示温度控制在 100℃~110℃时的收率高,再提高温度,产率不会明显增加(如表 3 所示);同时减压蒸出副产物苯酚.因此选择温度为 100℃~110℃时最合适.

2.3.3 反应时间的选择

由于双季戊四醇的羟基多,每 3 个连在 1 个碳原子上,导致位阻较大,故反应条件比较苛刻,时间相对长.所以选择 8、9、10 h 进行正交实验,实验表明 10 h 时反应基本结束(通过苯酚的量判断).时间再长,产品产率提升不明显,从经济节能的角度看,反应时间定为 10 h 为好.

2.3.4 催化剂用量的选择

研究表明, 催化剂的用量对反应产品产率的影响较大^[10]. 以反应物质量分数计数, 选取催化剂用量为 0.5%、1%、2% 进行正交实验, 实验显示催化剂用量从 0.5% 到 1% 产率增加明显, 而大于 1% 产率基本不变, 所以 1% 是催化剂的最佳用量.

3 产品检测

3.1 红外分析

图 1 为双季戊四醇二亚磷酸酯的 IR 图. 由图 1 可知: 在波数约为 728 cm^{-1} 、 850 cm^{-1} 、 992 cm^{-1} 、 $1\,028\text{ cm}^{-1}$ 处的峰是双环 P—O—C 的吸收峰, 其中 850 cm^{-1} 处的峰是双环的特征峰^[3]. $2\,963\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰是由亚甲基伸缩振动引起的, $1\,157\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 C—O—C 的反对称伸缩振动吸收峰, 波数为 $3\,300\text{ cm}^{-1}$ 左右的又宽又强的吸收峰说明是羟基基团的特征吸收峰, 可能是没有酯化的羟基, 也可能为产品吸收的水 (此产品易吸潮). 未见苯环的特征峰.

3.2 元素分析

对合成的阻燃剂进行的元素分析, 其结果如表 4 所示. 在表 4 中列出了反应 (1)、(2)、(3) 的产物元素构成的理论值. 由表 4 可以看出, 产物 (A) 的元素分析实测值与理论值基本接近, 故反应可能基本是按反应式 (1) 进行的.

由以上红外和元素分析可知: 该合成的阻燃剂样品的主要成分是双季戊四醇二亚磷酸酯 (A), 可能还有极少量的产物 B. B 可以不分离, 同样可以作为阻燃剂使用.

4 结论

通过试验确定了本实验的合成路线为: 双季戊四醇与亚磷酸三苯酯在氢氧化钠催化条件下发生酯交换反应, 生成双季戊四醇二亚磷酸酯阻燃剂. 该工艺操作简单, 易于工业化, 对环境友好. 确定了本实验的最佳反应条件为: 催化剂为氢氧化钠, 用量为反应物总质量的 1%, $n(\text{P}(\text{OPh})_3):n(\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_7)$ 为 2.06:1, 反应温度为 $100^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$, 反应时间为 10 h

亚磷酸酯类化合物是聚烯烃加工用辅助抗氧剂的主要品种, 它与抗氧剂配合使用, 能够有效地提高聚烯烃的加工稳定性、耐热稳定性、色泽改良性和耐候性, 并能与受阻胺光稳定剂配伍显示出良好的协同稳定效果^[11]. 双季戊四醇酯类结构的耐热稳定性及其衍生的双亚磷酸酯的有效磷含量高, 赋予此类阻燃剂良好的稳定性能, 是聚烯烃、ABS 等聚合物理想的加工稳定剂和色泽改良剂^[12]. 本研究合成的双季戊醇二亚磷酸酯类具有相当高的成炭量, 是性能良好的阻燃剂.

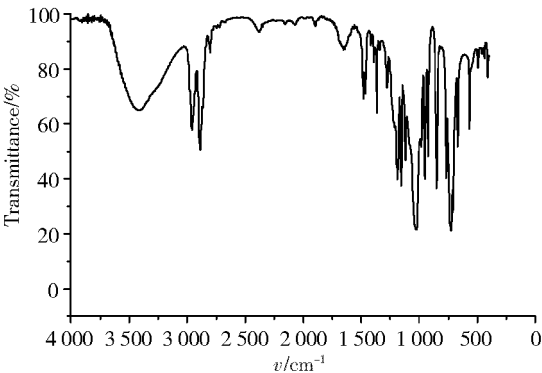


图 1 双季戊四醇二亚磷酸酯的红外谱图
Fig.1 Chart IR of dipentaerythritol diphosphonate ester

表 4 产品元素分析
Table 4 EA of product

元素	理论值 /%			实验值 /%
	(A)	(B)	(C)	
C	38.71	42.55	53.01	38.49
H	5.16	8.16	5.22	5.09

[参考文献] (References)

[1] 欧育湘. 实用阻燃技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002
Ou Yuxiang. Practical Flame Retardant Techniques [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002 (in Chinese)
[2] Verkade J.G, Reynolds L.J. The synthesis of a novel ester of phosphorus and of arsenic [J]. Journal of Organic Chemistry, 1960 25: 633
[3] Charles F.B, Irving G, Niagara F. Pentaerythritol phosphites USA, 3310609 [P]. 1967
[4] Charles F.B, Irving G, Niagara F. Pentaerythritol phosphates as flame retardants in foams and elastomers USA, 3412025

- [P]. 1968
- [5] 孙春梅, 龚铮, 吴荣梁, 等. 三季戊四醇亚磷酸酯阻燃剂的合成及应用研究 [J]. 功能高分子材料, 2005, 6(2): 260-264
Sun Chunmei, Gong Zheng, Wu Rongliang, et al. Study on the preparation of tri-pentaerythritol phosphite intumescent flame retardant and its application in epoxy resins [J]. Materials of Functional Polymers, 2005, 6(2): 260-264. (in Chinese)
- [6] Michel Demarcq. Phosphorus derivatives of pentaerythritol monobromohydrin. USA, 4169118[P]. 1979.
- [7] 朱春华, 陈红梅, 吴德清. 涤纶织物浸扎用阻燃剂环状磷酸酯的合成 [J]. 合成纤维工业, 2008, 31(6): 23-26
Zhu Chunhua, Chen Hongmei, Wu Deqing. Synthesis of cyclic phosphate flame retardant for padding process of PET fabric [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2008, 31(6): 23-26. (in Chinese)
- [8] 苏秋芳. 三乙胺催化合成 2-羟丙基甲醚 [J]. 精细化工中间体, 2004, 34(4): 49-51.
Su Qiufang. Synthesis of 1-methoxy-2-propanol with triethylamine catalyst [J]. Fine Chemical Intermediates, 2004, 34(4): 49-51. (in Chinese)
- [9] 郑燕升, 栗晖, 李军生, 等. 三乙胺催化合成维生素 E 乙酯的研究 [J]. 广西工学院学报, 2006, 17(3): 33-35.
Zheng Yansheng, Li Hui, Li Junsheng, et al. Study on the catalytic synthesis of vitamin acetate by triethylamine [J]. Journal of Guangxi University of Technology, 2006, 17(3): 33-35. (in Chinese)
- [10] 严慧, 杨智中, 杨锦飞. 环状磷酸酯阻燃剂 Antiblaze 的合成 [J]. 南京师范大学学报: 工程技术版, 2009, 9(1): 53-56
Yan Hui, Yang Zhizhong, Yang Jinfei. Synthesis of fire retardant cyclic phosphonate ester [J]. Journal of Nanjing Normal University: Engineering and Technology Edition, 2009, 9(1): 53-56. (in Chinese)
- [11] 梁诚. 亚磷酸酯类抗氧剂的现状与发展 [J]. 塑料助剂, 2005(5): 13-19
Liang Cheng. Technological progress of phosphite antioxidant [J]. Plastic Additives, 2005(5): 13-19. (in Chinese)
- [12] 张学岭, 胡应喜. 二亚磷酸二(十四醇)季戊四醇酯的合成 [J]. 北京石油化工学院学报, 2007, 12(4): 20-23.
Zhang Xueling, Hu Yingxi. Synthesis of Bis(1-tetradecanol) pentaerythritol diphosphite [J]. Journal of Beijing Institute of Petrochemical Technology, 2007, 12(4): 20-23. (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]