

阻燃剂磷酸三(1-氯-2-丙基)酯合成工艺选择

杨锦飞, 杨瑶

(南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 南京)

[摘要] 介绍了以环氧丙烷和三氯氧磷为原料, 合成阻燃剂磷酸三(1-氯-2-丙基)酯的实验过程和结果, 确定了最佳工艺条件.

[关键词] 阻燃剂, 磷酸三(1-氯-2-丙基)酯, 合成

[中图分类号] O634.5, **[文献标识码]** B, **[文章编号]** 1672-1292(2002)04-0016-02

阻燃剂磷酸三(1-氯-2-丙基)酯(TCPP), 含氯 33%, 含磷 9.5%, 其物理性能和作为阻燃剂的应用范围类似于 TCEP^[1]. 由于该阻燃剂遇水和碱不反应, 因而很适用于聚氨酯泡沫塑料的阻燃, 特别是硬质泡沫. 因为它在异氰酸酯中或聚醚与催化剂混合物中的稳定性甚佳, 此阻燃剂也适用于低烟的包覆泡沫塑料, 低脆性的异氰酸酯泡沫塑料及软质模塑泡沫塑料^[2].

关于 TCPP 的合成方法, 早期文献有所报道. 如有一合成方法由于使用的催化剂为四价钛的化合物, 在用碱液处理过程中被转变为水合氧化钛胶体, 此物悬浮在有机相和水相之间, 在随后的水洗过程中很难除尽, 使产率降低, 后处理困难. 另有方法提出在碱处理之前先用稀酸处理, 这显然增加了消耗和生产步骤. 还有的方法使用了价格昂贵的铍化合物作催化剂^[2]. 作者以国内外市场需求为出发点, 改进了 TCPP 的合成方法, 确定了最佳的工艺条件, 为工业化生产提供了可靠依据.

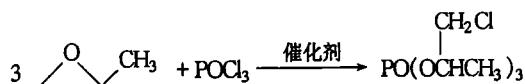
1 实验

1.1 主要原料

环氧丙烷, 工业品, 含量 ≥ 99.0%, 金陵石化化工二厂; 三氯氧磷, 工业品, 含量 ≥ 98.5%, 南通农药厂; 无水三氯化铝, CP 级, 南京化学试剂厂.

1.2 实验步骤

反应方程式如下:



在装有搅拌器、温度计、球形冷凝管、滴液漏斗的四颈烧瓶中加入三氯氧磷和催化剂无水三氯化铝, 加热至一定温度. 边搅拌边缓慢滴加环氧丙烷, 加完后继续反应 1 h. 蒸馏回收过量的环氧丙烷, 加溶剂洗涤, 分去溶剂、催化剂等杂质. 干燥后得几乎无色透明的液体产品 TCPP. 产率大于 92.0%.

1.3 测试结果

(1) IR 分析: 用 FTS-40 傅立叶变换红外光谱仪测试, 结果与进口样品图谱相符.

(2) 其他项目分析与英国 CCH 公司提供的性能指标对照见表 1.

表 1 产品性能对比

项目	英国	本产品
外观	无色透明液体	无色透明液体
开口闪点/℃	194	194
相对密度/ d_{20}^{20}	1.293 2	1.293 1
折光率/ n_{20}^{20}	1.464 2	1.464 1

收稿日期: 2002-06-02.

作者简介: 杨锦飞, 1956-, 南京师范大学化学与环境科学学院副教授, 主要从事有机化学的教学与研究.

2 结果与讨论

2.1 反应温度的影响

由于本反应过程放热,所以,反应温度对产品产率和质量影响很大.反应开始前,要将体系加热到一定温度再开始滴加环氧丙烷以防止未反应的环氧丙烷积累到一定程度后引起剧烈反应.反应温度也不能过高,因为温度高了有可能引起冲料或环氧丙烷自聚和局部碳化而导致产品色泽加深.当控制反应时间在 5 h,环氧丙烷与三氯氧磷的物质的量比为 3.10:1.0 时观察不同温度下反应对产品外观的影响,结果见表 2.

实验表明,反应不能在低于 40℃ 和高于 90℃ 情况下进行.

2.2 反应时间的影响

当控制反应温度为 40~90℃,环氧丙烷与三氯氧磷的物质的量比为 3.10:1.0 时,考察反应时间对产品产率(以三氯氧磷为准计算,下同)的影响结果,见图 1.

由图 1 可知,反应 5 h 后,产率已不再明显增加,反应趋近平衡,选择反应时间为 5 h.

2.3 原料物质的量比的影响

原料物质的量比对产品的产率有明显影响.为了简化后处理,显然不能采取三氯氧磷过量.当控制反应温度为 40~90℃,反应时间 5 h,改变环氧丙烷与三氯氧磷的物质的量比进行反应,结果见表 3.

实验表明环氧丙烷稍微过量,产品就可达较高产率.当环氧丙烷与三氯氧磷的物质的量比大于 3.10 时对提高产率影响不大.太多的环氧丙烷既不经济又易产生副产物,给后处理带来麻烦.

3 结论

用环氧丙烷和三氯氧磷反应合成 TCPP 实验确定的较佳工艺条件是:反应温度控制在 40~90℃,反应时间 5 h,环氧丙烷与三氯氧磷的物质的量比为 3.10,在此条件下,TCPP 产率可达 92.0% 以上.

[参考文献]

- [1] 杨锦飞,唐亚文,刘建洋. TCEP 阻燃剂的研制[J].精细化工,1996,(2):29~31.
- [2] 欧育湘. 实用阻燃技术[M]. 北京:化学工业出版社,2002.

表 2 反应温度对产品外观的影响

温度/℃	外观
<40	混浊不透明
40~90	无色透明
>90	黄色

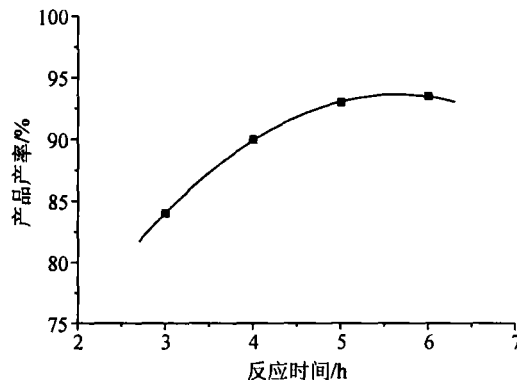


图 1 反应时间对产品得率的影响

表 3 原料物质的量比对产率的影响

环氧丙烷:三氯氧磷(物质的量比值)	产率/%
3.0:1.0	79.2
3.05:1.0	91.8
3.10:1.0	92.1
3.15:1.0	92.2
3.50:1.0	93.0

Study on the Synthesis of Tris-(1-chloro-2-propyl)Phosphate

Yang Jinfei, Yang Yao

(College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, PRC)

Abstract: The experimental procedure and results for synthesizing tris-(1-chloro-2-propyl) phosphate with propylene oxide and phosphorus oxychloride are introduced. The optimized preparation conditions were given.

Key words: flame retardant, tris-(1-chloro-2-propyl) phosphate, synthesis

[责任编辑:孙德泉]