

低聚有机膦酸酯阻燃剂的合成

张 叶, 于春红, 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] 以五氧化二磷、甲基膦酸二甲酯(DMMP)、乙二醇为原料, 乙醇为调节剂, 辛酸亚锡为催化剂, 制备了一种低聚有机膦酸酯阻燃剂. 讨论了影响反应的主要因素, 用红外光谱分析了该阻燃剂的结构. 确定优化的反应条件为: $n(\text{DMMP}):n(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为 1.5:1, 反应温度 80~90℃, 反应时间 2~4 h, 产率达到 93.8%. 反应过程中加入无水乙醇, 能使产品的颜色及黏度得到很好的控制.

[关键词] 低聚有机膦酸酯, 阻燃剂, 合成

[中图分类号] TQ 225.24 [文献标识码] B [文章编号] 1672-1292(2008)02-0056-03

Synthesis of Low-polymeric Organic Phosphonate Flame Retardant

Zhang Ye Yu Chunhong Yang Jinfei

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

Abstract A kind of low-polymeric organic phosphate flame retardant was synthesized by a modified preparation using P_2O_5 , dimethyl methyl phosphonate (DMMP) and ethylene glycol as precursors and stannous octoate as catalyst. R technique was used to characterize its chemical structure. Examining the reaction conditions showed that when $n(\text{DMMP}):n(\text{P}_2\text{O}_5) = 1.5:1$, reaction temperature keeping at 80~90℃, reaction time keeping at 2~4 h. Under the above conditions, synthetic productivity can reach 93.8%. The color and viscosity of the product can be well controlled by adding ethanol to the rephosphate flame action.

Key words low-polymeric organic phosphonate, flame retardant, synthesis

有机磷阻燃剂阻燃效率高^[1,2]、热稳定性好, 很多品种还同时兼有增塑等功能, 是阻燃剂研究中的热点^[3,4]. 低聚膦酸酯是由单膦酸酯聚合而成, 磷含量较高, 具有透明、低烟、低毒等特点^[5]. 该类阻燃剂相对分子质量较大, 挥发性小, 与树脂相溶性较好, 作为添加型阻燃剂可广泛应用于 PC、PU、PP、PC/ABS 等材料中^[6]. 本研究以五氧化二磷、甲基膦酸二甲酯(DMMP)、乙二醇为主要原料制备了一种低聚有机膦阻燃剂, 用红外光谱对产物结构进行了分析.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 五氧化二磷、乙二醇(AR), 上海凌峰化学试剂有限公司; 无水乙醇、辛酸亚锡(AR), 国药集团化学试剂有限公司; DMMP, 自制.

仪器: NEXUS670型红外光谱仪, 美国尼高力公司; NDJ-1型旋转黏度计, 上海精科公司.

1.2 低聚有机膦酸酯的合成

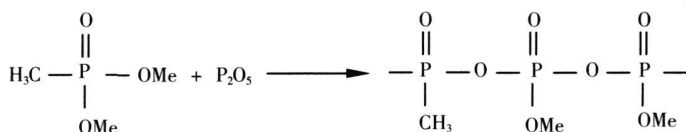
1.2.1 反应原理^[7,8]

第一步:

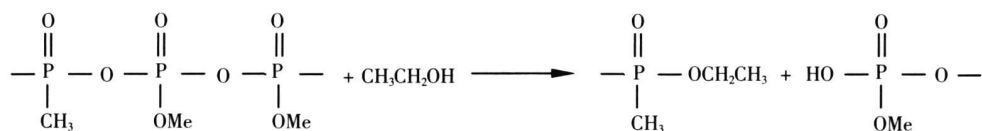
收稿日期: 2007-06-15

基金项目: 江苏省科技攻关基金(2006103S90083)资助项目.

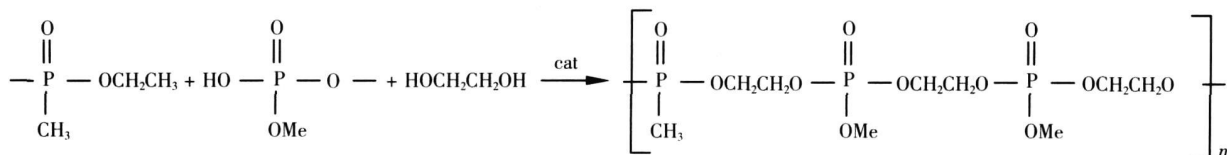
通讯联系人: 杨锦飞, 教授, 研究方向: 有机合成与阻燃剂. E-mail: yangjinfei@njnu.edu.cn



第二步:



第三步:



1.2.2 合成步骤

在装有搅拌器、温度计、滴液漏斗、冷凝器的四口烧瓶中,加入 DMMP 32.2 g 加热至 55~60℃,然后加入五氧化二磷 28.4 g 氮气保护,搅拌并控温在 80~90℃,反应约 2 h 降温到 55~60℃,缓慢滴加无水乙醇 2.9 g 在同样的温度下滴加乙二醇 24.8 g 滴加完毕,在反应物中滴入几滴辛酸亚锡,保持温度在 80~90℃之间,反应 2~4 h 减压蒸馏得到无色透明粘稠液体。

2 结果与讨论

2.1 产品的检测与结构表征

经检测,磷含量为 20% (用湿法氧化法测定);黏度为 1.650 Pa·s (用旋转黏度计检测);酸值为 0.5 mg KOH/g (用酸碱滴定法测定)。红外光谱分析结果如图 1 所示。

图 1 中 1034 cm⁻¹处为 P—O—C 的伸展振动吸收峰;1205 cm⁻¹处为 P=O 吸收峰;2957 cm⁻¹处为 C—H 伸展振动吸收峰,817 cm⁻¹处为 —CH₂—CH₂—的吸收峰。数据表明,该合成产品与目标分子结构的特征基团相符^[7]。

2.2 结果与讨论

2.2.1 合成路线的选择

Ralph B^[8]等利用有机膦酸酯(如 DMMP)、五氧化二磷和环氧乙烷合成有机膦酸酯的低聚物。加入环氧乙烷的主要目的是控制产品的酸值和聚合度。如果环氧乙烷以液体形式加入,反应速度不易控制,而以气体形式通入则需要反应很长时间。从安全、价格以及投料稳定性考虑,探索改用乙二醇代替环氧化合物的新合成方法。该法在含磷量变化不大的基础上,既可以达到调控聚合度和酸值的目的,又可使产物羟基含量增加,赋予产物更好的亲水性。如应用于棉织物阻燃,可增加其与交联剂及纤维素的反应几率,从而增加纤维的耐水洗性和阻燃性能。如应用于聚氨酯的阻燃,羟基的增加亦有利于提高材料的阻燃耐久性能。反应过程中蒸出少量低沸点醇,可回收套用,符合绿色化学要求。

2.2.2 物料配比

由于第一步是五氧化二磷与 DMMP 聚合生长链的反应,合适的聚合度将直接影响最终产品的产率和性能,而五氧化二磷与 DMMP 的物质的量之比将直接影响聚合度。因此在催化剂、反应温度、反应时间不变的情况下,考察了原料配比对产品产率的影响。结果如表 1 所示。

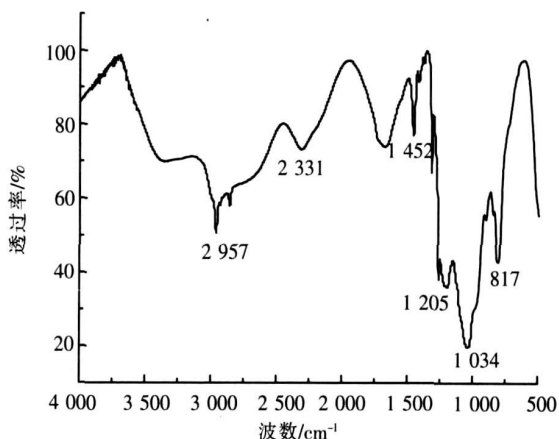


图 1 产品红外图谱

Fig.1 The infrared spectrums for products

由表 1 可见,随着 DMMP 量的增加,产率相应提高,当反应物物质的量之比大于 1.5:1 时,产品的产率增加幅度不大,故选择物质的量之比为 1.5:1 最佳.

2.2.3 颜色及黏度的控制

五氧化二磷具有很强的脱水性,反应过程中,须严格控制反应温度.温度过高,反应速率太快,易使乙二醇脱水,溶液变黑;温度太低,聚合物黏度加大,搅拌困难,热量不易散发,产生局部温度过高,同样可能炭化,导致产品呈黑色.实验显示,反应温度宜控制在 80~90℃.

实验中发现五氧化二磷与乙醇共混不会脱水成炭,故在加入乙二醇之前,先加少量无水乙醇,使聚合长链断开,黏度降低,就可以避免炭化,能够很好地控制颜色和产品的黏度.实验结果如表 2 所示.

2.2.4 催化剂的影响

一般酯化反应都是用路易斯酸作为催化剂.据此,选择了几种路易斯酸催化剂(催化用量为五氧化二磷质量的 2%)进行实验,结果如表 3 所示.结果表明,辛酸亚锡作为催化剂产率最高,效果最好.

3 结论

采用乙二醇代替环氧乙烷与五氧化二磷和 DMMP 反应制备了一种低聚有机膦酸酯阻燃剂,通过一系列的实验获得了该反应的最佳实验条件为: $n(\text{DMMP}):n(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为 1.5:1,反应温度在 80~90℃,催化剂选用辛酸亚锡.由于该阻燃剂含磷量较高,液体无色透明,应用范围较广,合成过程及工艺条件简单易控,故产业化前景较好.

[参考文献] (References)

[1] 王良恩,吴燕翔,朱跃姿. 缩聚磷酸苯酯的研制[J]. 福州大学学报:自然科学版,1995,23(1):89-91.
Wang Liangen, Wu Yanxiang, Zhu Yuezi. Synthesis of the polyphenyl phosphate[J]. Journal of Fuzhou University: Natural Science Edition, 1995, 23(1): 89-91. (in Chinese)

[2] 汪朝阳,赵耀明. 聚磷酸酯阻燃剂研究进展[J]. 塑料,2003,3(32):1-5.
Wang Zhaoyang, Zhao Yaoming. Recent progresses in polyphosphate esters flame retardants[J]. Plastic, 2003, 3(32): 1-5 (in Chinese)

[3] 王新龙,韩平. 有机磷阻燃剂研究进展[J]. 精细石油化工进展,2002,3(6):33-39.
Wang Xinlong, Han Ping. Progress on study of organophosphorous fire retardant[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2002, 3(6): 33-39. (in Chinese)

[4] 贺峥杰,陈文彬,唐除痴. 有机磷阻燃剂研究进展[J]. 化学工业与工程,1997,14:43-49.
He Zhengjie, Chen Wenbin, Tang Chuchi. Progress in organophosphorous flame retardants[J]. Chemical Industry and Engineering, 1997, 14: 43-49 (in Chinese)

[5] Bright D A, Dashevsky S, Moy P Y, et al. Resorcinol Bis(diphenyl phosphate), a non-halogen flame-retardant additive[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 1997(3): 170-174.

[6] 王新龙,朱绪光,宋晔,等. 双酚 A 磷酸酯三甲苯酯的合成研究[J]. 精细石油化工进展,2001,2(5):11-13.
Wang Xinlong, Zhu Xuguang, Song Ye, et al. Study on synthesis of bisphenol A phosphate oligomers as flame retardant[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2001, 2(5): 11-13. (in Chinese)

[7] 朱平,王炳,王仑,等. 无甲醛耐久阻燃剂的制备及应用[J]. 纺织学报,2005,26(6):112-114.
Zhu Ping, Wang Bing, Wang Lun, et al. Preparation and application of formaldehyde free durable flame retardant[J]. Journal of Textile Research, 2005, 26(6): 112-114. (in Chinese)

[8] Ralph B Fearing, Bardon ia N Y. Poly(oxyorganophosphate/phosphonate) and process for preparing USA, 898241[P]. 1980-04-22

[责任编辑:严海琳]