

# 环状磷酸酯阻燃剂 Antiblaze 的合成

严 慧, 杨智中, 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] 用三羟甲基丙烷、亚磷酸三甲酯、磷酸三甲酯为原料合成了环状磷酸酯阻燃剂 Antiblaze。用正交法讨论了物质的量之比、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: 三乙胺为催化剂, 用量为三羟甲基丙烷质量的 2%,  $n(\text{亚磷酸三甲酯}): n(\text{三羟甲基丙烷}): n(\text{磷酸三甲酯}) = 1.10: 1: 1.07$ ; 第一步反应温度为  $80\sim 85^\circ\text{C}$ , 反应时间 5 h; 第二步反应温度  $180\sim 185^\circ\text{C}$ , 反应时间 16 h; 产品收率 90.6%。采用红外证实了产品的结构, 热重分析表明其具有较高的残炭率。

[关键词] 环状磷酸酯阻燃剂 Antiblaze; 合成; 阻燃剂

[中图分类号] TQ 226.63 [文献标识码] B [文章编号] 1672-1292(2009)01-0053-04

## Synthesis of Fire Retardant Cyclic Phosphonate Ester

Yan Hui, Yang Zhizhong, Yang Jinfei

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

**Abstract** Cyclic phosphonate ester Antiblaze was synthesized by trimethylpropane, trimethyl phosphite and trimethyl phosphate. The effects of process parameters such as molar ratio, reaction temperature, reaction time and catalyst on the yield were studied respectively from the orthogonal experiment. The suitable synthesis conditions were defined as follows: triethylamine is the suitable catalyst, its dosage is 2.0% of the amount of all; the molar ratio of trimethylpropane, trimethyl phosphite and trimethyl phosphate is 1.10: 1: 1.07; in the first step, the reaction temperature is  $80\sim 85^\circ\text{C}$ , and the reaction time is 5 hours; in the second step, the reaction temperature is  $180\sim 185^\circ\text{C}$ , and the reaction time is 16 hours. On the above conditions, the synthesis productivity is 90.6%. The structure of the product was confirmed by IR. TG test showed it had high residual char rate.

**Key words** Cyclic phosphonate ester Antiblaze; synthesis; flame retardant

Antiblaze 是一种性能优异的添加型织物阻燃剂。整理后的织物耐洗性能良好, 经 50 次水洗后仍具有良好的阻燃性能<sup>[1]</sup>。与传统的织物阻燃剂相比<sup>[2]</sup>, 该阻燃剂水解稳定性好, 挥发性及毒性低, 添加量小。通过浸轧及焙烘渗透至纤维内部并固着, 附着于织物表面的阻燃剂则可被水洗去, 不会导致织物手感发硬和产生油性的问题<sup>[1]</sup>, 对织物原有的性能如强度、弹性恢复度、色牢度等影响很小<sup>[1]</sup>。该阻燃剂广泛应用于纯涤纶、棉、人造丝以及合成纤维。目前该产品在国外已有 Mobil 公司生产<sup>[3]</sup>, 在国内没有工业化报道。

从文献[3, 4]中报道的合成方法来看, 反应过程中有酸性气体生成, 导致产品酸值较大, 需增加后处理步骤, 品质难控制, 且原料较易挥发, 毒性较大。本论文实验中采用的工艺方法可免除产品的后处理步骤, 反应中的副产物还可直接回收利用。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

亚磷酸三甲酯(国药集团化学试剂有限公司, 化学纯); 三羟甲基丙烷(国药集团化学试剂有限公司, 化学纯); 三乙胺(南京化学试剂有限公司, 化学纯); 磷酸三甲酯(国药集团化学试剂有限公司, 分析纯)。

收稿日期: 2008-04-02

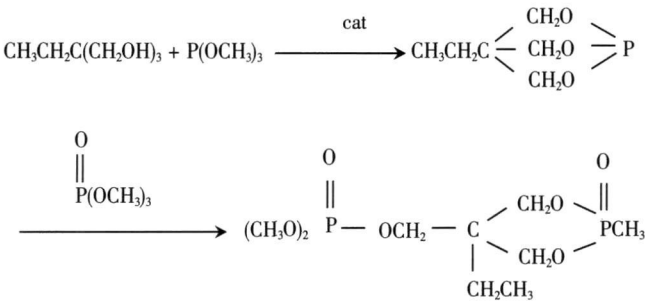
基金项目: 江苏省科技厅科技攻关(211090B471)资助项目。

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与应用。E-mail: yangjinfei@njnu.edu.cn

1.2 主要仪器设备

NEXUS670型红外光谱仪(美国尼高力公司); NDJ- 1型旋转粘度计(上海精科公司); Pyris D ian ond 热重分析仪(美国 P e r k i n E m e r公司).

1.3 实验原理



1.4 合成步骤

在配有搅拌器、常压蒸馏装置、温度计、导气管的四颈烧瓶中,加入 62.5 g 的三羟甲基丙烷、63.6 g 亚磷酸三甲酯、1.3 g 三乙胺,加热并通氮气,慢慢升温至 80~ 85℃,在此温度下反应 5 h,得到中间体和甲醇,将甲醇蒸出.再将 69.9 g 的磷酸三甲酯加入到中间体中,在 180~ 185℃下反应 16 h 减压抽去过量的磷酸三甲酯,得一无色透明高粘性液体 127.6 g 收率 90.6% .

2 结果与讨论

2.1 催化剂的选择

从反应机理来看,碱性催化剂有利于目的产物的生成<sup>[5]</sup>. 但采用固体碱性催化剂在反应后期需过滤处理,由于产品的黏度很大,此步操作非常困难,故采用液态有机胺作为催化剂,此催化剂在反应后期可以很方便地通过蒸馏即可回收套用. 分别选用了 N, N-二甲基苯胺、二乙胺、三乙胺、吡啶 4 种催化剂进行对比试验,结果表明这 4 种碱的催化活性差别不大,综合它们的毒性和价格,选用三乙胺作为催化剂.

2.2 反应条件的优化

在三乙胺作为催化剂的前提下,选择了对该反应影响比较大的 7 个影响因素,分别为亚磷酸三甲酯与三羟甲基丙烷的物质的量之比、第一步反应时间、第一步反应温度、三羟甲基丙烷与磷酸三甲酯的物质的量之比、第二步反应温度、第二步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  $L_{18}3^7$  正交实验设计和有关的合成实验,结果如表 1 所示.

表 1 实验水平表  $L_{18}(3^7)$   
Table 1 Table of experiment level  $L_{18}(3^7)$

序号	1	2	3	4	5	6	7
因素	$n(\text{P}(\text{OCH}_3)_3):$ $n(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3)$	第一步反应 温度 /℃	第一步反应 时间 /h	$n(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3):$ $n(\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_4\text{P})$	第二步反应 温度 /℃	第二步反应 时间 /h	催化剂 用量 %
水平 1	1.04: 1	60~ 65	4	1: 1.04	160~ 165	14	1
水平 2	1.07: 1	70~ 75	5	1: 1.07	170~ 175	16	2
水平 3	1.10: 1	80~ 85	6	1: 1.10	180~ 185	18	3

2.2.1 物质的量的选择

该实验有两步反应,第一步反应选择亚磷酸三甲酯过量,因为最终的产品黏度非常高,而三羟甲基丙烷为固体且熔点较低,沸点较高,若它过量则难以回收. 第二步反应选择了磷酸三甲酯过量,因为过量的磷酸三甲酯可回收套用. 从控制原料成本以及减少过量原料处理时间和难度的角度出发,选取了亚磷酸三甲酯、三羟甲基丙烷的物质的量之比为 1.04: 1、1.07: 1、1.10: 1,三羟甲基丙烷、磷酸三甲酯的物质的量之比为 1: 1.04、1: 1.07、1: 1.10 进行了正交实验,结果如表 2 所示.

第一步反应随着亚磷酸三甲酯量的增加,收率有所增加;第二步反应随着磷酸三甲酯量的增加,产率亦增加,但过量太多,产率反而会下降,这可能是因为磷酸三甲酯量太多,单位体积内中间体与磷酸三甲酯的碰撞几率降低,故在一定的时间内产品的产率反而下降. 结果表明  $n(\text{亚磷酸三甲酯}): n(\text{三羟甲基丙})$

烷):*n*(磷酸三甲酯)控制在 1.10:1:1.07时较为适宜.

表 2 *L*<sub>18</sub>3<sup>7</sup> 正交实验结果

Table 2 Result of orthogonal arrays experiment

实验	因素 1	因素 2	因素 3	因素 4	因素 5	因素 6	因素 7	产率 /%
1	1	1	1	1	1	1	1	53.3
2	1	2	2	2	2	2	2	70
3	1	3	3	3	3	3	3	72
4	2	1	1	2	2	3	3	69
5	2	2	2	3	3	1	1	70.2
6	2	3	3	1	1	2	2	69.2
7	3	1	2	1	3	2	3	77
8	3	2	3	2	1	3	1	78
9	3	3	1	3	2	1	2	75.1
10	1	1	3	3	2	2	1	73.1
11	1	2	1	1	3	3	2	70.5
12	1	3	2	2	1	1	3	73.8
13	2	1	2	3	1	3	2	78.5
14	2	2	3	1	2	1	3	74.5
15	2	3	1	2	3	2	1	77.9
16	3	1	3	2	3	1	2	79.1
17	3	2	1	3	1	2	3	77
18	3	3	2	1	2	3	1	76.2
<i>K</i> 1	68.783	71.667	70.467	70.117	71.633	71	71.450	
<i>K</i> 2	73.217	73.367	74.283	74.633	72.983	74.033	73.733	
<i>K</i> 3	77.067	74.033	74.317	74.317	74.450	74.033	73.883	
极差	8.284	2.366	3.850	4.200	2.817	3.033	2.433	

2.2.2 反应温度的选择

反应温度是影响有机反应的重要因素,这是因为温度的高低决定了分子平均动能的大小<sup>[6]</sup>.该实验第一步温度太低,反应不充分;而温度太高,则三乙胺可能被蒸出,起不到催化效果,使该步反应难以进行;关键在于能否把反应过程中产生的甲醇及时移走以确保反应向正方向进行.第二步为聚合反应,产率随反应温度升高而上升,但温度太高,磷酸三甲酯容易分解反而会影响产品品质和降低产品产率.选取第一步反应温度分别为 60~65℃、70~75℃、80~85℃,第二步反应温度分别为 160~165℃、170~175℃、180~185℃进行了正交实验.结果显示第一步反应温度为 80~85℃,第二步反应温度 180~185℃,产品产率最高(如表 2所示).

2.2.3 反应时间的选择

选择了第一步反应时间为 4.5.6h 第二步反应时间为 14.16.18 h进行正交实验.结果表明,开始时产品产率随着反应时间的延长而明显增加,当第一步反应时间超过 5 h,第二步反应时间超过 16 h时,产率没有明显变化.从经济节能角度出发,两步反应时间分别为 5 h.16h最为合适.

2.2.4 催化剂用量的选择

实验表明,催化剂的用量直接影响第一步反应的产率,以三羟甲基丙烷的质量分数计,选取催化剂用量为 1%、2%、3% 进行正交实验.结果表明当催化剂用量由 1% 增至 2% 时产率增加明显,而大于 2% 时产率基本不变,故 2% 是催化剂的最佳用量.

3 产品检测

3.1 红外光谱

红外光谱数据( $\text{cm}^{-1}$ )表明:  $1\,027\text{ cm}^{-1}$ 处为 P—O—C 的吸收峰;  $908\text{ cm}^{-1}$ 、 $849\text{ cm}^{-1}$ 处为环吸收峰;  $1\,464\text{ cm}^{-1}$ 处为 P—C 的吸收峰(受环张力的影响,红移);  $1\,268\text{ cm}^{-1}$ 处为 P=O 的吸收峰,  $1\,316\text{ cm}^{-1}$ 处为环上 P=O 的吸收峰(受环张力的影响,红移).数据表明,该合成产品与目标分子结构的特征基团相符,且特征基团与国内外同类产品的特征峰基本一致<sup>[7]</sup>.

3.2 质量指标检测

酸值的测定用滴定法;外观色泽用眼观法;磷含量的测定按氧瓶燃烧法测定. 将合成产品和国内同类产品的指标进行比较,如表 3 所示.

由表 3 可见,合成的产品质量指标与国内同类产品 FRC-1 基本相同.

3.3 热分析

热失重分析测试在氮气气氛下进行,氮气流速 100mL/min,升温速率 20℃/min,结果如图 1 所示.

从图 1 可以看出,290.4℃ 时样品失重 2.3%,300~350℃ 时失重迅速,501.5℃ 时残炭率为 13.7%,具有良好的成炭作用. 其起始失重温度较低,这是由于分子结构中含有易分解的 P—O—C 结构所致. 含磷结构分解产物磷酸或磷酸衍生物可促使含氧高聚物脱水分解成炭,从而提高燃烧物的残炭量,所得的炭层能抗氧化,同时由于磷酸可覆盖炭层,故可阻止阴燃而达阻燃的目的.

4 结 论

- (1)通过试验确定了本实验的合成路线为三羟甲基丙烷先与亚磷酸三甲酯反应生成中间体,然后中间体再与磷酸三甲酯反应合成产品, 催化剂为三乙胺. 该工艺操作简便,易工业化生产,对环境友好.
- (2)确定了本实验的最佳反应条件: 催化剂的用量为三羟甲基丙烷质量的 2%,  $n(\text{亚磷酸三甲酯}):n(\text{三羟甲基丙烷}):n(\text{磷酸三甲酯})=1.10:1:1.07$ , 第一步反应温度为 80~85℃,反应时间 5 h; 第二步反应温度 180~185℃,反应时间 16 h
- (3)热分析结果显示该产品具有较好的成炭作用,是一种品质优异的阻燃剂.

表 3 主要质量指标比较

Table 3 Compare of main quality

项目	国内外同类产品 FRC-1	合成产品
外观	无色或淡黄色透明液体	无色或淡黄色透明液体
pH	5	5
粘度 ( 60℃ ) /( cps)	204~ 218	208
磷含量 %	18. 5~ 20. 5	20. 4

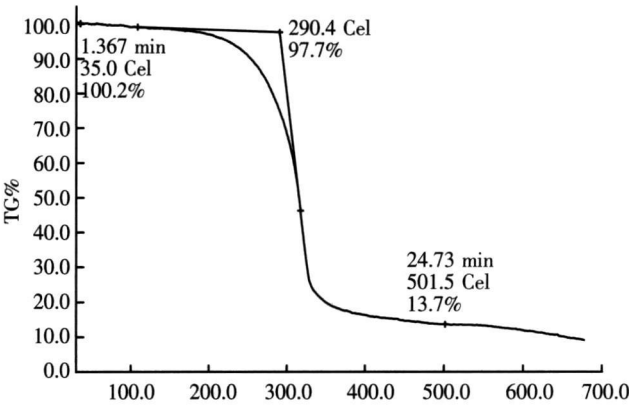


图 1 产品的 TG 曲线

Fig.1 TG test of product

[参考文献] (References)

[ 1 ] 欧育湘, 李建军. 阻燃剂-性能、制造及应用 [ M ]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 217.  
Ou Yuxiang, Li Jianjun. Fire Retardant—Quality, Product and Application [ M ]. Beijing: Chem Industry Press, 2006: 217. ( in Chinese)

[ 2 ] 薛昕秋, 孙克平, 丁小俊. 纯涤纶针织品阻燃整理工艺探讨 [ J ]. 印染助剂, 1986, 3( 7): 19-23  
Xue Xinqiu, Sun Keping, Ding Xiaojun. A further inquiry into the flame retardant finish for pure polyester knigoods [ J ]. Textile Auxiliaries, 1986, 3(7): 19-23 ( in Chinese)

[ 3 ] James J. Anderson Metuchen, Vasco G. Camacho Iselin, et al. Cyclic phosphonate esters and their preparation. US 3789091 [ P ]. 1974- 01- 29.

[ 4 ] W eferling Norbert, Kolbe Gunter. Verfahren zur herstellung von trimethylalkanphosphit EP, 0666266 [ P ]. 1995- 09- 08

[ 5 ] 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): 51-53  
Su Qiufang. Synthesis of 1-methoxy-2-propanol with Triethylamine Catalyst [ J ]. Fine Chemical Intermedites, 2004, 34(4): 51-53 ( in Chinese)

[ 6 ] 郑燕升, 栗晖, 李军生, 等. 三乙胺催化合成维生素 E 乙酸酯的研究 [ J ]. 广西工学院学报, 2006, 17( 3): 33-37.  
Zheng Yansheng, Li Hui, Li Junsheng, et al. Study on the catalytic synthesis of vitamin eacetate by triethylamine [ J ]. Journal of Guangxi University of Technology, 2006, 17(3): 33-37. ( in Chinese)

[ 7 ] 姚宗仁, 徐俊维, 章先桐. 纯涤纶阻燃剂 FRC-1 的合成 [ J ]. 印染助剂, 1986, 3( 7): 16-19.  
Yao Zhongren, Xu Weijun, Zhang Xiantong. Prepare of flame retardant FRC-1 for pure polyester [ J ]. Textile Auxiliaries, 1986, 3(7): 16-19. ( in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]