

# TSW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化合成阻燃剂 磷酸三 (1-氯-2-丙基) 酯

罗 炜, 张士磊, 周 浩, 王 丹, 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] 以三氯氧磷 (POCl<sub>3</sub>)、环氧丙烷为原料, 在自制催化剂 TSW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> 作用下合成了磷酸三 (1-氯-2-丙基) 酯 (TCPP), 考察了反应温度、原料物质的量比、催化剂用量、反应时间等因素对实验结果的影响. 确定的最佳工艺条件为:  $n(\text{POCl}_3):n(\text{环氧丙烷})=1:3.3$ , 反应温度 65℃~75℃, 催化剂用量为三氯氧磷质量的 1.0%, 环氧丙烷的滴加时间约为 5 h, 产率可达 94.8%.

[关键词] 阻燃剂, 磷酸三 (1-氯-2-丙基) 酯 (TCPP), 合成

[中图分类号] TQ460.31 [文献标识码] A [文章编号] 1672-1292(2010)01-0059-04

## Catalytic Synthesis of Tris(1-Chloro-2-Propyl) Phosphate Flame Retardant by Solid Acid

Luo Wei, Zhang Shilei, Zhou Hao, Wang Dan, Yang Jinfei

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

**Abstract** Tris(1-chloro-2-propyl) phosphate (TCPP) was synthesized with phosphorus oxychloride and propylene epoxide as raw materials, using TSW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> made by ourselves as catalyst for the reaction. The influences of reaction temperature, the ratio of reactants, the amount of catalyst and reaction time were studied. It was shown that the proper reaction conditions were: the molar ratio of propylene epoxide to phosphorus oxychloride was 1:3.3, reaction temperature was 65℃—75℃, the mass of catalyst was 1.0% of phosphorus oxychloride, dropwise time of propylene oxide was 5 h. The yield of TCPP was about 94.8%.

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

磷酸三 (1-氯-2-丙基) 酯又名磷酸三 (2-氯丙基) 酯或磷酸三 (β-氯丙基) 酯, 简称 TCPP. 该阻燃剂中磷和氯两种阻燃元素协同作用, 阻燃效果好, 同时兼具良好的稳定性和增塑性. TCPP 主要应用于软 (硬) 质聚氨酯泡沫、聚苯乙烯、环氧树脂、醋酸纤维素、乙基纤维素树脂和酚醛塑料、聚醋酸乙烯酯及枪式泡沫填缝剂的生产. 其用于刚性聚氨酯泡沫中具有较好的热导、水解稳定性和在低温下的低粘性<sup>[1]</sup>.

关于 TCPP 的合成方法, 文献中已有报道, 合成方法之一是使用四价钛的化合物作为催化剂, 该法在后处理过程中催化剂被转变为水合氧化钛胶体, 悬浮在水相和有机相之间, 之后的水洗过程很难将其完全除去, 使 TCPP 的产率降低. 也有使用价格比较昂贵的铍的化合物作为催化剂合成 TCPP<sup>[1,2]</sup>, 此法在工业生产上显然不经济. 本文合成了新的催化剂, 并将其用于 TCCP 的合成, 确定了合成 TCPP 的最佳工艺条件.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

试剂: 三氯氧磷, 工业级, 扬州晨化科技集团有限公司; 环氧丙烷, 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公

收稿日期: 2010-01-04

基金项目: 江苏省科技厅科技攻关项目 (BE200750).

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研究. E-mail: yangjinfei@njnu.edu.cn



~ 75℃范围内反应能够顺利进行, 且产率较高, 酸值也符合要求. 温度过高, 易使产品炭化, 颜色加深, 产率降低, 且酸值增大. 综上所述, 反应温度应控制在 65℃ ~ 75℃为宜.

2. 1. 2 原料物质的量比对产率的影响

为了考察三氯氧磷与环氧丙烷物质的量比对反应结果的影响, 在其他反应条件不变的情况下, 改变三氯氧磷与环氧丙烷的物质的量比, 实验结果如表 2 所示.

由表 2 可知, 增加环氧丙烷的用量有利于提高 TCP 的产率, 酸值也随之减小. 当  $n(\text{POCl}_3):n(\text{环氧丙烷})$  的比值大到一定程度时, 产率基本不再增大, 酸值变化也不大. 若继续增加环氧丙烷的用量, 后处理量也会随之增大, 生产成本会相应增加. 因此, 选取  $n(\text{POCl}_3):n(\text{环氧丙烷})$  为 1: 3. 3 较为适宜.

2. 1. 3 催化剂用量对产率的影响

为了了解催化剂用量对反应结果的影响, 在其他反应条件不变的情况下, 改变催化剂用量, 实验结果如表 3 所示.

由表 3 可知, 当催化剂用量较少时, 反应速度慢, 反应时间长. 随着催化剂用量的增加, 反应速度加快, 产品的酸值减小. 当催化剂用量超过 0. 8 g 时, 产物的粘度随之增大, 抽滤变得愈加困难. 因此, 催化剂的用量选择 0. 8 g 较为合适.

2. 1. 4 环氧丙烷的滴加速度对产率的影响

为了了解环氧丙烷的滴加速度对反应结果的影响, 在其他条件不变的情况下, 改变环氧丙烷的滴加速度, 实验结果如表 4 所示.

由表 4 可得, 当环氧丙烷滴加速度较快时, TCP 产率较低, 酸值较高, 且容易积聚而导致短时间内剧烈反应, 温度骤升, 产品炭化. 因此, 控制环氧丙烷的滴加速度至关重要, 一般时间控制在 5 h 左右为佳.

2. 1. 5 催化剂重复利用对产率的影响

采用已确定的最佳工艺条件:  $n(\text{POCl}_3):n(\text{环氧丙烷}) = 1: 3. 3$  反应温度 65℃ ~ 75℃, 催化剂用量为三氯氧磷质量的 1. 0%, 环氧丙烷的滴加时间约为 5 h, 结果如表 5 所示.

由表 5 可知, 在最佳工艺条件下, 随着催化剂重复使用次数的增加, TCP 的产率没有明显的变化. 因此, 催化剂的重复利用是可行的.

2. 2 产品分析

热重分析图谱如图 1 所示. 从 TCP 的热重图谱可以得到, 当温度达到 222. 43℃时,  $TG = 97. 101\%$ , 为失重过程的热分解温度, TCP 的热解速率 (DTG) 较快, 起始失重温度较低, 这是由于分子结构中含有较多易分解的  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$  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, 故可阻止阴燃而达到阻燃的目的.

3 结论

以三氯氧磷和环氧丙烷为原料, 采用自制催化剂 TSW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/TD<sub>2</sub> 合成了磷酸三 ( 1-氯-2-丙基 ) 酯 (TCP). 确定的最佳工艺条件为:  $n(\text{POCl}_3):n(\text{环氧丙烷}) = 1: 3. 3$  反应温度 65℃ ~ 75℃, 催化剂用量为三氯氧磷质量的 1. 0%, 环氧丙烷的滴加时间约为 5 h, 最终可得到无色透明产品 157 g 产率 94. 8%, 酸值

表 2 反应物物质的量之比对产率的影响

Table 2 Influence of molar ratio of reactant on productivity				
$n(\text{POCl}_3):n(\text{环氧丙烷})$	1: 3. 1	1: 3. 2	1: 3. 3	1: 3. 4
产率 %	83. 1	89. 5	94. 8	95. 2
酸值 $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$	0. 92	0. 79	0. 26	0. 23

表 3 催化剂用量对产率的影响

Table 3 Influence of the amount of catalyst on productivity				
催化剂用量 /g	0. 4	0. 6	0. 8	1. 0
产率 %	91. 7	93. 1	94. 8	94. 0
酸值 $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$	0. 71	0. 30	0. 26	0. 32

表 4 环氧丙烷的加料时间对产率的影响

Table 4 Influence of reaction time on productivity				
丙烷的加料时间 /h	3	4	5	6
产率 %	83. 1	90. 7	94. 8	95. 5
酸值 $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$	0. 92	0. 73	0. 26	0. 24

表 5 催化剂重复利用对产率的影响

Table 5 Influence of the reuse of catalyst on productivity	
催化剂重复利用次数	产率 %
1	94. 8
2	94. 8
3	93. 1

表 6 产品的物理指标及比较

Table 6 Physical index of product and comparison		
性质	产品测试值	文献报道值
外观	无色或浅黄色透明油状液体	浅黄色或浅黄色透明油状液体
密度 $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1. 29	1. 29
粘度 $/\text{mPa} \cdot \text{s} (25^\circ\text{C})$	66	65
闪点 /℃	215	210
折光率 $/n_D^{20}$	1. 45	1. 46
酸值 $/\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$	< 0. 30	< 0. 10
水分 %	< 0. 10	< 0. 10

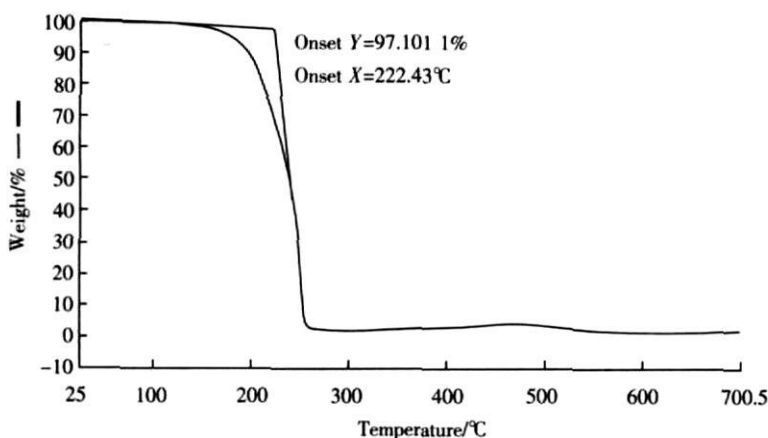


图 1 TCPP 的热重谱图

Fig.1 TGA spectra of TCPP

$< 0.3 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ . 本实验的优点在于 TCPP 的产率高, 反应条件温和, 催化剂可以回收再利用, 有利于实现工业化. 若要放大规模, 还需作进一步的研究.

### [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: 167  
Ou Yuxiang. Practical Flame Retardant Technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 167 (in Chinese)
- [2] 杨锦飞, 杨瑶. 阻燃剂磷酸三(1-氯-2-丙基)酯合成工艺选择 [J]. 南京师范大学学报: 工程技术版, 2002, 2(4): 16-17.  
Yang Jinfei, Yang Yao. Study on the synthesis of Tris (1-chloro-2-propyl) phosphate [J]. Journal of Nanjing Normal University: Engineering and Technology Edition, 2002, 2(4): 16-17. (in Chinese)
- [3] 杨锦飞, 唐亚文, 刘建祥. TCEP(三(β-氯乙基)磷酸酯)阻燃剂的研制 [J]. 精细化工, 1996, 13(2): 29-31.  
Yang Jinfei, Tang Yawen, Liu Jianxiang. Study on flame retardant TCEP [J]. Fine Chemicals, 1996, 13(2): 29-31. (in Chinese)
- [4] 温点玺. TCEP——阻燃增塑剂的制备 [J]. 化工之友, 1999(1): 28  
Wen Zhanxi. TCEP——preparation of flame-retardant plasticizer [J]. Friend of Chemical Industry, 1999(1): 28 (in Chinese)
- [5] 严伯荣, 周聚潞. 三(2-氯乙基)磷酸酯的生产 [J]. 江苏化工, 1995, 23(3): 20-21.  
Yan Borong, Zhou Julu. Production of Tris (2-chloroethyl) phosphate [J]. Jiangsu Chemical Industry, 1995, 23(3): 20-21 (in Chinese)
- [6] 杨锦飞.  $\text{TiSW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TlO}_2$  催化合成磷酸三(β-氯乙基)酯 [J]. 应用化学, 2003, 20(2): 201-202  
Yang Jinfei. Catalytic synthesis of Tris (β-chloroethyl) phosphate over  $\text{TiSW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TlO}_2$  catalyst [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2003, 20(2): 201-202 (in Chinese)
- [7] 何晓强, 解海. 阻燃剂中间体氯化螺环磷酸酯的合成改进 [J]. 化工中间体, 2007(6): 16-17.  
He Xiaoliang, Xie Hai. The improvement on synthesis of flame retardants intermediate dichloropentate [J]. Chemical Intermediates, 2007(6): 16-17. (in Chinese)
- [8] 严慧, 杨锦飞. 磷系阻燃剂在塑料中的应用进展 [J]. 塑料助剂, 2008(6): 6-8  
Yan Hui, Yang Jinfei. Advances in application of phosphorus-based flame retardant in plastics [J]. Plastics Additives, 2008(6): 6-8 (in Chinese)
- [9] 徐晓鸣, 李建宗, 程时远. 热分析法研究氯代有机磷酸酯阻燃环氧树脂机理 [J]. 高分子材料科学与工程, 1991(1): 68-72  
Xu Xiaoming, Li Jianzong, Cheng Shiyuan. Studies on the mechanism of halobalkylphosphorus ester fire-retarding epoxy resin by thermal analysis [J]. Polymeric Materials Science & Engineering, 1991(1): 68-72 (in Chinese)
- [10] Michael J Watts, Karl G Linden. Advanced oxidation kinetics of aqueous trialkyl phosphate flame retardants and plasticizers [J]. Environmental Science and Technology, 2009, 43: 2937-2942

[责任编辑: 严海琳]