

低聚磷酸酯阻燃剂合成的研究

李培国, 杨善志, 陈杰, 傅磊

(浙江新安化工集团股份有限公司, 浙江 建德 311600)

摘要:以三氯氧磷、二乙二醇及环氧丙烷为原料, 四氯化钛为催化剂, 合成了一种新型低聚磷酸酯阻燃剂。讨论了影响反应的主要因素, 确定适宜的反应条件为: $n(\text{三氯氧磷}):n(\text{二乙二醇}):n(\text{环氧丙烷})$ 为 1.8:1:3.15, 反应一温度为 20℃, 反应时间为 3 h, 反应二温度为 65℃, 反应时间为 3 h, 此时, 产品收率为 90%。并用红外、核磁及凝胶色谱对其进行了表征。

关键词:阻燃剂; 三氯氧磷; 二乙二醇; 环氧丙烷

中图分类号: TQ314.24

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)11-0122-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2015.11.029

Synthesis of oligophosphate flame retardant

LI Pei-guo, YANG Shan-zhi, CHEN Jie, FU Lei

(Zhejiang Wynca Chemical Industry Group Co., Ltd., Jiande 311600, China)

Abstract: A kind of new oligophosphate flame retardant is synthesized by a modified preparation method using phosphorus oxychloride, diethylene glycol and propylene epoxide as raw materials and titanium chloride as catalyst. The effect of the reaction conditions is investigated. The optimum parameters are shown as follows: 1.8:1:3.15 of the molar ratio of phosphorus oxychloride, diethylene glycol and propylene epoxide, 20℃ of the temperature and 3 hours of reaction time at the first stage of reactions, 65℃ of the temperature and 3 hours of reaction time at the 2nd stage of reactions. The yield can reach 90%. IR, ¹HNMR and GPC are used to characterize the structure of the final product.

Key words: flame retardant; phosphorus oxychloride; diethylene glycol; propylene epoxide

聚氨酯泡沫材料的阻燃改性通常采用加入含有卤素的磷酸酯阻燃剂, 如三(2-氯乙基)磷酸酯(TCEP)、三(二氯丙基)磷酸酯(TDCP)和三(氯丙基)磷酸酯(TCPP)^[1-2]。而这些阻燃剂由于低分子质量而倾向于在高温下汽化^[3]。当这些阻燃材料用于汽车板材时, 由于汽车内部温度在夏天或类似的高温情况下会升高, 所以容易在汽车玻璃产生雾气, 而且汽化或分散的物质对人体产生危害。低聚磷酸酯因具有适当的分子质量, 同时卤素和磷有较好的协同作用, 且具有挥发性低、无臭、耐水解、低雾化、低黄芯等特点, 非常适合聚氨酯泡沫材料的阻燃改性^[4]。因此, 笔者对适合聚氨酯泡沫材料可加工性的黏度及低的单体质量分数的缩合型磷酸酯阻燃剂进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

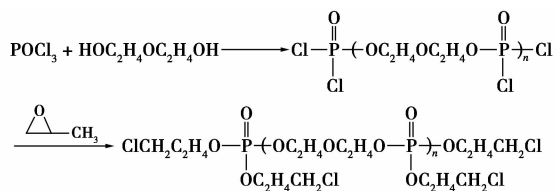
三氯氧磷, 工业优级, 泰兴兴安精细化工有限公司生产; 二乙二醇, 分析纯, 上海迈瑞尔化学技术有限公司生产; 环氧丙烷, 工业优级, 泰兴兴安精细化工有限公司生产; 四氯化钛, 纯度 ≥ 98%, 上海迈瑞

尔化学技术有限公司生产。

循环水真空泵, SHZ-D(Ⅲ)型, 巩义予华生产; 集热式恒温加热磁力搅拌器, DF-101S型, 巩义予华生产; 电动恒速搅拌器, JJ-1型, 常州国华生产; 四口圆底烧瓶、直形冷凝管、球形冷凝管、恒压滴液漏斗、容量瓶、孟氏洗气瓶等其他玻璃器件。

1.2 反应原理

低聚磷酸酯的反应原理为:



注: $n = 1, 2, 3$ 。

1.3 实验步骤

第1步: 在装有电动搅拌器、恒压滴液漏斗、温度计、回流冷凝器、干燥管和连接氯化氢真空吸收装置的 1 000 mL 四口烧瓶中加入 552 g (3.6 mol) 三氯氧磷, 用冰盐水降温至 5 ~ 10℃, 开始用恒压滴液漏斗滴加 214 g (2 mol) 二乙二醇, 有大量氯化氢气体产生, 滴加时控制温度不超过 15℃, 滴加完毕后,

将反应体系温度升至 20℃ 并保温 3 h, 同时将反应体系真空度控制在 0.08 MPa, 氯化氢真空吸收装置无气泡时, 反应完成。然后将反应体系温度升至 35℃, 真空度控制在 0.099 MPa, 连续脱除过量的三氯氧磷和残留的氯化氢 30 min, 得到中间体 650 g。

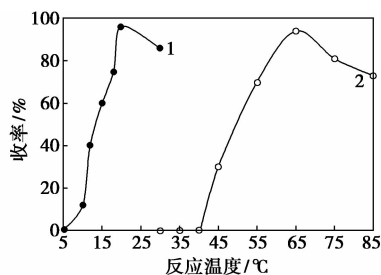
第 2 步: 在步骤 1 得到的中间体中加入催化剂四氯化钛, 缓慢升温至 55℃, 待催化剂完全溶解后, 开始滴加环氧丙烷, 控制反应温度在 65℃, 滴加完环氧丙烷后再保温 3 h, 反应完成。

将粗产品转移到 1 000 mL 分液漏斗中, 用 2% 碳酸钠水溶液洗至中性, 再经水洗, 然后真空脱水, 过滤得产品。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对各步反应收率的影响

控制每步反应相同的原料比和反应时间, 研究反应温度对各步反应收率的影响, 如图 1 所示。由图 1 可见, 第 1 步反应中反应温度对中间体的收率影响较大, 这是由于二乙二醇和三氯氧磷的反应活性都非常高, 官能团也较多, 易于发生一取代、二取代或三取代反应, 甚至发生交联形成大分子, 造成分子质量分布较宽, 影响第 2 步反应及最终产品的性能。二者在 10~15℃ 反应平稳, 在 18℃ 反应剧烈, 可见大量气体放出, 但收率不高, 温度升至 20℃ 时, 反应完全, 收率不再上升, 超过 20℃ 时收率反而下降。所以第 1 步反应先控制反应温度不超过 15℃, 等二乙二醇滴加完后, 平稳升至 20℃ 并保温 3 h, 待氯化氢吸收装置无气泡时, 反应中止。



1—反应 1 的收率; 2—反应 2 的收率

图 1 反应温度对各步反应收率的影响

第 2 步反应中, 由于中间体中有活泼的氯, 在催化剂存在下很容易与环氧丙烷发生反应, 只要先通过实验确定反应开始的温度点, 然后严格控制温度继续保温反应即可。反应温度过高, 产物颜色变深, 产品收率下降。实验结果表明, 反应温度控制在 55~65℃ 较好, 65℃ 继续保温 3 h。

2.2 原料摩尔比对各步反应收率的影响

第 1 步反应中, 反应温度恒定在 20℃, 反应时间为 3 h, 原料摩尔比对中间体收率的影响如表 1 所示。

表 1 第 1 步反应中原料比对中间体收率的影响

$n(\text{三氯氧磷}):$ $n(\text{二乙二醇})$	1.2:1	1.5:1	1.8:1	2.2:1	2.5:1	3:1
收率/%	81.3	91.3	96.0	94.8	96.1	95.7

由表 1 可以看出, 三氯氧磷和二乙二醇摩尔比为 1.8:1 时, 中间体收率达到最高。

第 2 步反应控制反应温度在 65℃, 保温 3 h, 原料摩尔比对产品收率的影响如表 2 所示。

表 2 原料比对产品收率的影响

$n(\text{环氧丙烷}):$ $n(\text{中间体})$	3.8:1	3.5:1	3.15:1	3:1	2.8:1	2.6:1
收率/%	82.4	88.2	94.1	91.2	84.3	81.2

由表 2 可以看出, 环氧丙烷和中间体摩尔比为 3.15:1 时, 反应收率达到 94.1%, 收率趋于稳定。反应易于进行, 同时放出大量的热。

2.3 催化剂对产品收率的影响

分别考察了三氯化铝、四氯化钛催化剂对反应的影响, 结果如表 3 所示。由表 3 可知, 三氯化铝为催化剂时, 产物颜色深, 黏度较大, 且三氯化铝易吸潮, 经常加到反应物中就变黑了, 导致产品收率降低, 产品发黑。四氯化钛为催化剂时, 反应速率随着四氯化钛用量的增加逐渐加快, 反应也比较彻底, 但是过多的催化剂并不能提高反应收率, 却增加了产品精制过程的难度。当四氯化钛与二乙二醇投料摩尔比 0.02 时, 产品的收率最高, 色度和酸值都在要求范围内。

表 3 催化剂及用量对产品的影响

催化剂	$n(\text{催化剂}):n(\text{二乙二醇})$	颜色	黏度(25℃)/(mPa·s)
三氯化铝	0.020	发黑	2015
四氯化钛	0.005	无色	810
四氯化钛	0.010	淡黄	920
四氯化钛	0.015	淡黄	970
四氯化钛	0.020	无色	1050
四氯化钛	0.030	淡黄	1120
四氯化钛	0.040	微黄	820
四氯化钛	0.050	淡黄	960

3 产品表征

3.1 低聚磷酸酯的红外图谱

低聚磷酸酯的红外图谱如图 2 所示。

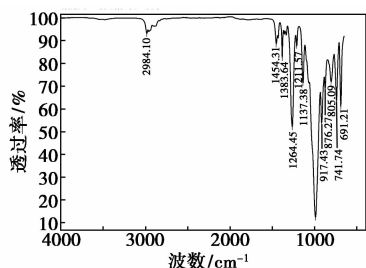
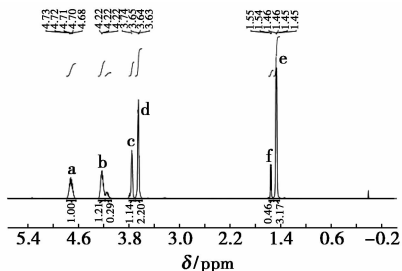


图 2 低聚磷酸酯的红外图谱

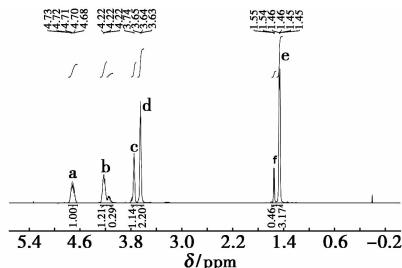
由图 2 可知,1 264 cm^{-1} 处为 $\text{P}=\text{O}$ 伸缩振动峰;1 080 cm^{-1} 处为 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动峰;2 984 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰;1 454、1 383 cm^{-1} 及 741 cm^{-1} 为亚甲基和甲基中 $\text{C}-\text{H}$ 变形振动峰;691 cm^{-1} 为 $-\text{Cl}$ 吸收峰。

3.2 核磁氢谱分析

低聚磷酸酯的核磁氢谱分析如图 3 所示。

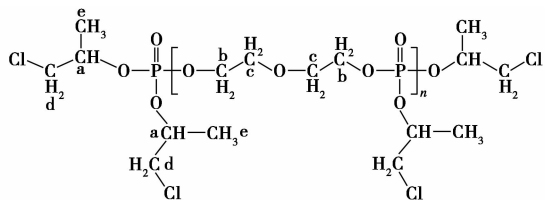


(a)



(b)

图 3 低聚磷酸酯的核磁氢谱图



3.3 低聚磷酸酯质量分数的测定

低聚磷酸酯的凝胶色谱及质量分数测定分别如

图 4 和表 4 所示。

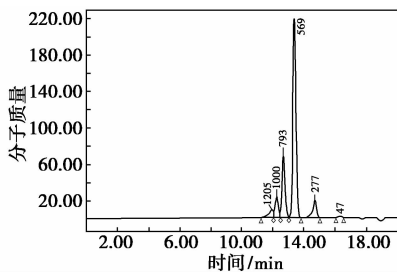


图 4 低聚磷酸酯的凝胶色谱图

表 4 低聚磷酸酯质量分数分析

组分	分子量	质量分数/%
TCPP (三(氯丙基)磷酸酯)	277	6.89
单聚磷酸酯 ($n=1$)	509	63.46
二聚磷酸酯 ($n=2$)	793	20.15
多聚磷酸酯 ($n \geq 3$)	1000 ~ 1205	9.50

4 结论

以三氯氧磷、乙二醇及环氧丙烷为原料,四氯化钛为催化剂,合成了一缩二乙二醇撑双(二氯丙基)磷酸酯阻燃剂。最佳反应条件为:

第 1 步:反应物 n (三氯氧磷): n (乙二醇) = 1.8:1,滴加原料时应保证体系温度不超过 15 $^{\circ}\text{C}$,然后逐步升温到 20 $^{\circ}\text{C}$,并保温 3 h。同时将反应体系真空度控制在 0.08 MPa,氯化氢真空吸收装置无气泡时,反应完成。

第 2 步: n (环氧丙烷): n (中间体) = 3.15:1,反应温度为 65 $^{\circ}\text{C}$,反应时间为 3 h。

催化剂四氯化钛物质的量为原料乙二醇投料物质的量的 0.02。在以上最佳反应条件下,产品收率达到 90%。

参考文献

[1] 康天飞,王彦林,张艳丽,等. 聚合磷酸酯阻燃剂的合成及应用研究[J]. 化学世界,2013,12(1):14-17.
 [2] 杨丰科,任姗,孟彩云. 含磷阻燃剂的应用研究[J]. 应用化工,2010,39(3):424-426.
 [3] 张鹏,刘鑫,林修洲. 阻燃剂分子量对聚氨酯软泡中阻燃剂迁移行为的影响[J]. 塑料,2010,39(2):89-91.
 [4] 张玉龙,夏裕彬. 阻燃高分子材料配方设计与加工[M]. 北京:中国石化出版社,2010:47-48. ■