

阻燃剂三羟甲基硫化膦笼状亚磷酸酯的合成与应用

仲柿成 杨珂珂 王彦林*

(苏州科技大学化学生物与材料工程学院, 苏州 215009)

摘 要 以三羟甲基硫化膦与亚磷酸三甲酯为原料,合成一种笼状有机磷阻燃剂 4-硫代-2,6,7-三氧杂-1,4-二磷杂双环[2.2.2]辛烷(SDPCP)。研究得出最佳工艺条件为:三羟甲基硫化膦与亚磷酸三甲酯的摩尔比为 1,甲醇钠为催化剂,在氮气氛围下,缓缓升温至 90℃保温反应 7h,蒸馏出甲醇得到黏性油状粗产物,在 0℃冰水洗涤得到产物,最终产物收率为 96.1%。利用红外光谱、核磁氢谱、热重分析及极限氧指数等技术手段对该产物的结构及性能进行表征,并测试了产物的阻燃性能。结果表明:产物无论是单独应用于聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)中还是与三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)复配后应用于 PBT 中都有很好的阻燃效用。

关键词 三羟甲基硫化膦, 协效阻燃剂, 高含硫量, 亚磷酸三甲酯

Synthesis and application of three hydroxymethyl phosphine cage like phosphate

Zhong Shicheng Yang Keke Wang Yanlin

(School of Chemistry Biology and Material Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009)

Abstract A cage like organic halogen free flame retardant was synthesized with three hydroxymethyl phosphine and trimethyl methacrylate as raw materials. The optimum conditions were: the molar ratio of three hydroxymethyl phosphine sulfide with trimethyl phosphite was 1, using sodium methoxide as catalyst, nitrogen atmosphere, slowly heating up to 90℃ for 7h reaction, distillation product of methanol were viscous crude oil, washed the obtained product at 0℃ in water, the final product yield was 96.1%. The structure and properties of the product were characterized by FT-IR, ¹H-NMR, thermogravimetric analysis and the limit oxygen index. Finally, the flame-retardant properties of the products were tested. The results showed that the products had good flame retardancy whether they were applied to PBT alone or combined with MPP in PBT.

Key words three hydroxymethyl phosphine sulphide, synergistic flame retardant, high sulphur content, trimethyl phosphite

从上个世纪 60 年代,高分子材料的不断发展,给人们生活添加了很多的便利,同时高分子材料引起的火灾也时刻威胁着人们的安全。因此,对易燃材料进行阻燃处理一直受到人们的重视^[1-5]。无机阻燃剂和有机卤系阻燃剂是较早被应用在高分子材料领域的阻燃剂,但这些阻燃剂都存在一些缺陷,无机阻燃剂的添加量大、分散性差、力学性能下降,有机卤系阻燃剂虽然阻燃效果良好,但在高分子材料燃烧时会释放出大量的卤化氢及产生二噁英等有毒物质。在当今这个注重环境保护、可持续发展的社会,有机无卤阻燃剂很受社会关注,并得到了迅速发展^[6-8]。磷系阻燃剂有着举足轻重的地位,其黏度

和排烟量低、与高分子聚合物相容性好,并且具备一定的增塑性和良好的稳定性,在军事、航天等高端产业得到应用^[9-10]。目前,邱桂花等^[11]以季戊四醇和三氯氧磷为原料合成季戊四醇笼状磷酸酯(PEPA)并证实其热稳定性好、高温残留物多;孙立婧等^[12]制备了 PEPA 改性聚氨酯-酰亚胺(PUI)泡沫塑料,其阻燃性能得到提升。

本研究以三羟甲基硫化膦与亚磷酸三甲酯为原料,合成了一种笼状有机磷阻燃剂。该阻燃剂对称性好、结构稳定、分解温度高,且同一个环上有两个磷原子,含磷量很高,同时分子内又嵌入一种阻燃元素硫。通过研究合成该种阻燃剂的路线,进而确定

作者简介:仲柿成(1995-),男,硕士研究生,主要从事阻燃材料的开发研究。

联系人:王彦林(1957-),男,教授,硕士研究生导师,总工程师,主要从事精细有机合成与阻燃材料的开发研究。

最佳合成方案;同时,通过红外光谱、核磁氢谱和元素分析表征了产物的结构,最后利用差热分析法考察该阻燃化合物的热稳定性,通过将该阻燃化合物应用于聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)中还是与三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)复配后应用于 PBT 中,来测定其阻燃性能。研究发现,该阻燃化合物含磷量为 33.7%、含硫量 17.4%,这两种元素协同阻燃作用使得该类化合物具有成为高效阻燃剂的潜力。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三羟甲基硫化磷,自制;氯苯(无水级),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;甲醇钠(CP),阿拉丁试剂(上海)有限公司;亚磷酸三甲酯(98%),南通盛昶化工科技有限公司;聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT,工业品),仪征化纤有限公司;三聚氰胺聚磷酸盐(MPP,工业品),上海捷尔思贸易有限公司。

恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型),上海越众仪器设备有限公司;循环水真空泵(SHZ-D 型),河南予华仪器有限责任公司;真空烘箱(HJ101-4-5-6 型),常州市吴江电热器材制造有限公司;全自动熔点测试仪(FDS-1571 型),长沙高新开发区富兰德仪器公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,FTIR-8400 型),日本岛津公司;核磁共振仪(^1H -NMR, Avanc III-400MHz 型),瑞士 Bruker 公司;元素分析仪(EA1110CHNO-S 型),意大利 Carlo-Erba 公司;微型挤出机(XJ-01 型),吉林大学科教仪器;氧指数测定仪(ZR-316 型),青岛众邦仪器有限公司;垂直燃烧实验仪(BS-1 型),广州市智力通机电有限公司;微型差热天平(TG/DTA, WCT-1D 型),长春乐谱科技有限公司。

1.2 实验方法

在 20℃ 下,将 100mL 氯苯加入到装有搅拌器、温度计、高效分馏装置和导气管的 250mL 四口烧瓶中,用氮气赶尽瓶内的空气,准确称量 15.60g (0.1mol)三羟甲基硫化磷和 12.40g(0.1mol)亚磷酸三甲酯置于四口瓶中。搅拌下,加入 0.16g 甲醇钠作为催化剂,加热并持续通入氮气,缓缓升温至 120℃ 保温反应 7h,控制柱顶温度为 65℃,当分馏出的甲醇达理论量时停止反应,减压蒸馏除尽低沸点物,将粗产物倒入 0℃ 冰水中快速搅拌 10min,油状物逐渐溶解并有淡黄色粉末析出,迅速过滤取淡黄色粉末,真空干燥得产物 4-硫代-2,6,7-三氧杂-1,4-二磷杂双环[2.2.2]辛烷(SDPCP)。

SDPCP 合成路线图见图 1,采用全自动熔点测试仪测试 SDPCP 的熔点,通过元素分析仪测得 SDPCP 的含磷量和含硫量,结果表明熔点约为 87℃,含磷量为 33.7%,含硫量为 17.4%。

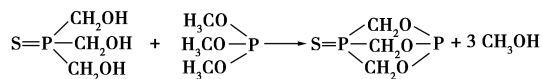


图 1 SDPCP 合成路线图

2 结果与讨论

2.1 反应时间、物质的量比和反应温度对 SDPCP 产率的影响

以甲醇钠为催化剂,三羟甲基硫化磷和亚磷酸三甲酯的摩尔比为 1:1,在 N_2 保护下,控制反应温度在 90℃,所得 SDPCP 产率与反应时间的关系见表 1。

表 1 反应时间对 SDPCP 产率的影响

反应时间/h	5	6	7	8	9
产率/%	92.6	94.5	96.1	95.1	93.2

由表 1 可见,当反应时间为 7h 时,产率已经高达 96.1%,其后,随着反应时间的增长,产物的产率反而有所降低,颜色也逐渐加深,可能是产物自身发生了歧化反应。所以综合考虑选择最佳反应时间为 7h。

进一步考察物质的量的比(r)对 SDPCP 产率的影响,结果见表 2。

表 2 物质的量比对 SDPCP 产率的影响

r	1	1.02	1.04	1.06	1.10
产率/%	96.1	95.3	93.7	92.0	90.9

由表 2 可见, $r=1$ 时,SDPCP 产率最高,其后,随着 r 的增大产率反而有所降低,这说明过多的亚磷酸三甲酯不利于笼状结构的生成。所以综合考虑选择 $r=1$ 最合适。

在上述最佳条件下,考察反应温度对 SDPCP 产率的影响,结果见表 3。

表 3 反应温度对 SDPCP 产率的影响

反应温度/℃	80	85	90	95	100
产率/%	92.5	94.6	96.1	94.3	93.1

由表 3 可见,SDPCP 收率随着反应温度的升高先增大后减小,当反应温度达到 90℃ 时,SDPCP 收率最高,为 96.1%;当温度高于 90℃ 时,溶液颜色变深,SDPCP 产率开始下降,可能是产物自身在高温

下发生了歧化反应。所以综合考虑,最佳反应温度为 90℃。

综上所述,最佳反应条件为:三羟甲基硫化磷与亚磷酸三甲酯的摩尔比为 1,甲醇钠为催化剂,在氮气氛围下,缓缓升温至 90℃保温反应 7h,SDPCP 的最终收率为 96.1%。

2.2 FT-IR、¹H-NMR、元素和 TG/DTA 分析

2.2.1 FT-IR 分析

SDPCP 的 FT-IR 谱图见图 2。由图可知,2936cm⁻¹处为亚甲基 C—H 键的伸缩振动峰;1408cm⁻¹处为亚甲基 C—H 键的弯曲振动峰;1205cm⁻¹和 1187cm⁻¹处为 C—O 键的伸缩振动峰;986cm⁻¹处为 P—O 键的伸缩振动峰;858cm⁻¹处为 C—P 键的伸缩振动峰;695cm⁻¹处为 P=S 双键的伸缩振动峰。

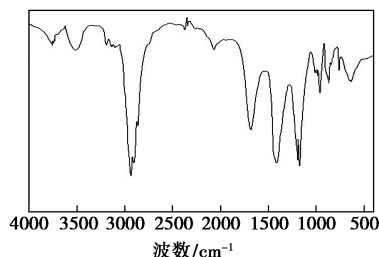


图 2 SDPCP 的 FT-IR 谱图

2.2.2 ¹H-NMR 分析

图 3 为 SDPCP 的 ¹H-NMR 谱图。

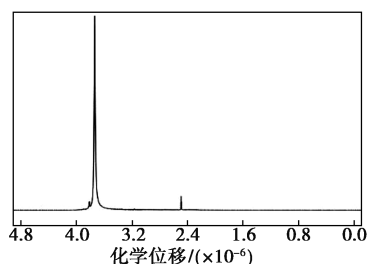


图 3 SDPCP 的 ¹H-NMR 谱图

由图可知,以氘代二甲亚砜作溶剂,化学位移 $\delta=3.65\sim 3.85$ 处为亚甲基的 H 峰; $\delta=2.50$ 处为氘代二甲亚砜溶剂的 H 峰。

2.2.3 元素分析

SDPCP 的元素分析结果见表 4。

表 4 SDPCP 的元素分析结果

	C/%	H/%	S/%
理论值	19.57	3.26	17.39
真实值	19.73	3.33	16.86

由表 4 可知,产物中 C、H、S 元素的真实值与理论值基本相符,结果进一步表明合成的产物与目标

产物结构一致。

2.2.4 TG/DTA 分析

SDPCP 的 TG/DTA 曲线见图 4。

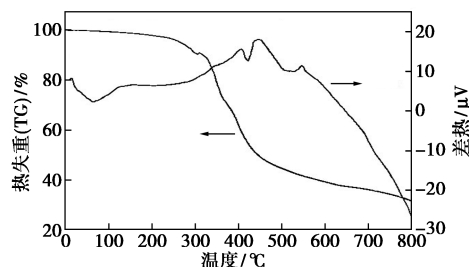


图 4 SDPCP 的 TG/DTA 曲线图

由图可知,从 279℃附近开始失重,即分解温度约为 279℃。失重率为 50%时的温度为 434℃,终止温度为 800℃,此时仍有 33%的残余物,说明 SDPCP 有较好的热稳定性。图中 DTA 曲线有一个明显的放热峰,温度为 379℃,可能是笼状结构的断裂,从而形成了聚磷酸膜结构层。

2.3 SDPCP 单独应用于 PBT 中的阻燃研究

2.3.1 SDPCP 应用于 PBT 中的极限氧指数分析

将 SDPCP 应用于 PBT 中,参照:GB/T 2406.1—2008《塑料燃烧性能试验方法-氧指数法》测样品的极限氧指数^[13]。将 SDPCP 与 PBT 以不同比例混合均匀后挤出,制成长 5cm,直径 3mm 的样条,对其阻燃和滴落性能进行了测试,结果见表 5。

表 5 SDPCP 在 PBT 中的氧指数测试结果

SDPCP 添加量/%	LOI/%	滴落情况	成炭性
0	21	快滴落	不成炭
10	24	缓滴落	不成炭
20	29	不滴落	成炭
25	31	不滴落	成炭

由表 5 可知,当 SDPCP 在 PBT 中的添加量达到 20%时,其极限氧指数达到 29%,即已达到难燃级别,还能明显观察到改性过的 PBT 材料在燃烧时成炭速度非常快,且没有熔融滴落,所以可以看出 SDPCP 对 PBT 有很好的阻燃效用。

2.3.2 产物应用于 PBT 中的垂直燃烧分析

将 SDPCP 与 PBT 以不同比例混合均匀后,用注塑机注塑成长 130mm、宽 13mm、厚 3.2mm 的样条进行 UL-94 垂直燃烧实验,测试结果见表 6。

表 6 产物在 PBT 中的 UL-94 测试结果

产物添加量/%	0	10	15	20	25	30
SDPCP	—	V-2	V-1	V-0	V-0	V-0

由表 6 可知,单独的 PBT 材料是无法进行 UL-

94 垂直燃烧测试的,当添加量均达到 15%时,UL-94 等级已经能达到 V-1 级;当添加量都达到 20%时,就已经达到 V-0 级水平,这说明合成的产物对 PBT 有很好的阻燃效用。

2.4 产物与 MPP 复配后应用于 PBT 中的阻燃研究

2.4.1 产物与 MPP 复配后应用于 PBT 中的极限氧指数分析

将 SDPCP 分别与 MPP 复配后再按照一定比例加入到 PBT 中挤出,制成长 5cm,直径 3mm 的样条,对其阻燃和滴落性能进行了测试,结果见表 7。

表 7 SDPCP 和 MPP 在 PBT 中的极限氧指数测试结果

添加量/%		LOI/%	滴落情况	成炭性
SDPCP	MPP			
0	20	22	滴落	不成炭
8	12	26	不滴落	成炭
10	10	27	不滴落	成炭
12.5	12.5	31	不滴落	成炭

由表 7 可知,单独将 MPP 以 20%的添加量用于 PBT 时,极限氧指数仅为 22%,仍属于可燃范畴,且伴有熔融滴落现象;当产物与 MPP 复配后在 PBT 中的添加总量都为 25%,且比例为 1:1 时,其极限氧指数均能达到 30%以上,且改性过的 PBT 材料在燃烧时都没有熔融滴落,成炭速度也非常快。这说明产物与 MPP 复配后使用对 PBT 均有很好的阻燃效用。

2.4.2 产物与 MPP 复配后应用于 PBT 中的垂直燃烧分析

由上述极限氧指数的测定结果可以看出,产物与 MPP 按 1:1 的比例复配后应用于 PBT 阻燃效果较佳,所以做垂直燃烧测试时均按此比例复配。将 SDPCP 与 MPP 按 1:1 比例复配,然后再与 PBT 以不同比例混合均匀后,用注塑机注塑成长 130mm、宽 13mm、厚 3.2mm 的样条进行 UL-94 垂直燃烧实验,结果见表 8。

表 8 SDPCP 与 MPP 复配在 PBT 中的 UL-94 测试结果

产物添加量/%	0	10	15	20	25	30
SDPCP/MPP	—	V-2	V-1	V-1	V-0	V-0

由表 8 可知,单独的 PBT 材料是无法进行 UL-94 垂直燃烧测试的,当产物与 MPP 复配后的添加量均达到 15%时,UL-94 等级都可以达到 V-1 级;当 SDPCP 添加量为 25%时可以达到 V-0 级,说明产物与 MPP 复配后对 PBT 都有很好的阻燃效用。

3 结论

(1)以三羟甲基硫化磷与亚磷酸三甲酯为原料,合成了三羟甲基氧化磷笼状磷酸酯,即 SDPCP,研究得出合成 SDPCP 的最佳工艺条件为三羟甲基硫化磷与亚磷酸三甲酯的摩尔比为 1:1,以甲醇钠作为催化剂,在氮气氛围下,缓缓升温至 90℃保温反应 7h,蒸馏出甲醇得到黏性油状粗产物,在 0℃冰水洗涤得到产物,最终产物收率为 96.1%,熔点约为 87℃,分解温度约为 279℃。

(2)通过 FT-IR、¹H-NMR 和元素分析证明了产物结构与目标产物一致,再通过差热分析说明该产物热稳定性很好。

(3)最后对合成的产物单独或与 MPP 复配后应用于 PBT 通过极限氧指数和垂直燃烧测试,结果表明,该产物单独或与 MPP 复配后应用于 PBT 中都有很好的阻燃效用。

参考文献

- [1] Barrett D G, Catalano J G, Deaton D N, et al. Potent and selective P²-P³ ketoamide inhibitors of cathepsin K with good pharmacokinetic properties via favorable P¹, P^{1'}, and/or P³ substitutions[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2004, 14(9): 4897-4902.
- [2] 蔡哲, 张宏, 贺红武. 有机磷阻燃剂研究新进展[J]. 精细化工中间体, 2010, 40(4): 6-13.
- [3] Giacomo B D, Coletta D, Natalini B. A new synthetic cf carboxyter fenadine (fexofenadine) and its bioisosteric tetrazole analogs[J]. Farmaco, 1999, 54(9): 600-610.
- [4] 欧育湘, 韩廷解, 赵毅, 等. 膨胀型阻燃剂在纤维及纺织品上的应用[J]. 合成纤维工业, 2006, 29(4): 46-48.
- [5] 周莹, 孙汉洲, 谢斌, 等. 四溴双酚 A 的合成及其复合阻燃效应[J]. 化学与生物工程, 2005, 22(2): 24-26.
- [6] Peng J, Hao J W, Du J X, et al. Flame retardancy and thermal properties of solid bisphenol A bis(diphenyl phosphite) combined with montmorillonite in polycarbonate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(10): 2041-2048.
- [7] Li X, OU Y X, Zhang Y H, et al. Synthesis and structure of a novel caged bicyclic phosphate flame retardant[J]. Chin Chem Lett, 2000, 10: 887-890.
- [8] 王彦林, 纪孝熹, 刁建高. 磷系阻燃剂的现状及发展方向[C]. 厦门: 2010 年塑料助剂生产与应用技术、信息交流会, 2010.
- [9] 刘亚青, 赵贵哲, 朱福田. 芳氧基取代聚磷腈合成方法的改进[J]. 兵工学报, 2005, 26(1): 90-93.
- [10] 付晓丁, 陈志林. 环状磷酸酯类阻燃剂的研究进展[J]. 中国塑料, 2011, 25(2): 19-23.
- [11] 邱桂花, 姜兴三, 于名讯. 含磷阻燃剂 PEPA 的结构与性能研究[J]. 化工新型材料, 2012, 40(8): 55-57.
- [12] 孙立婧, 白静兰, 张琪, 等. PEPA 改性聚氨酯酰亚胺泡沫塑料的性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(1): 159-161.
- [13] 葛世成. 塑料阻燃实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 264-297.

收稿日期: 2018-09-29