

四 (2-氯乙基)-1, 2-亚乙基双磷酸酯的合成研究

罗 炜, 王 丹, 张士磊, 周 浩, 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] 以磷酸三 (2-氯乙基)酯 (TCEP) 为原料, 在钠石灰作用下合成了四 (2-氯乙基)-1, 2-亚乙基双磷酸酯. 当反应温度为 190℃, 反应时间为 3.0 h, 催化剂用量为原料质量的 0.7% 时, 该产品收率可达到 88.2%. 本文还对四 (2-氯乙基)-1, 2-亚乙基双磷酸酯的合成方法和 TCEP 的缩合反应机理进行了探讨.

[关键词] 磷酸三 (2-氯乙基)酯 (TCEP), 阻燃剂, 四 (2-氯乙基)-1, 2-亚乙基双磷酸酯

[中图分类号] O 621.3 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2010)03-0056-05

Synthesis of 1, 2-Ethylene Tetra(2-Chloroethyl) Diphosphate

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

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

Abstract 1, 2-ethylene tetra(2-chloroethyl) diphosphate was synthesized with tri(2-chloroethyl) phosphate (TCEP) as raw material using sodium lime as catalyst for the reaction. When reaction temperature was 190℃, reaction time was 3.0 h, and the mass of the catalyst was 0.7% of reactant, the yield of product was about 88.2%. We also discussed the methods of synthesizing 1, 2-ethylene tetra(2-chloroethyl) diphosphate and the mechanism of condensation reaction of TCEP.

Key words tri(2-chloroethyl) phosphate (TCEP), flame retardant, tetra(2-chloroethyl) diphosphate

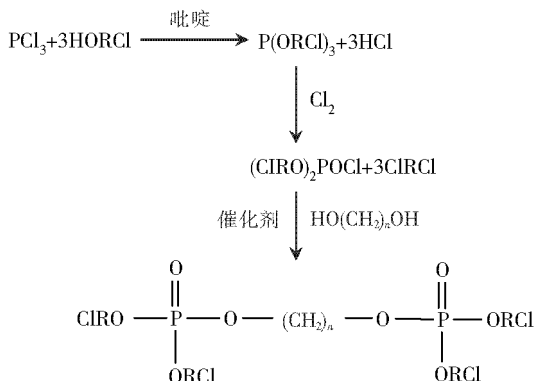
磷酸酯是一类重要的阻燃剂, 由于其价格低廉、资源丰富, 因此应用广泛. 磷酸酯类阻燃剂大都属于添加型阻燃剂, 具有阻燃与增塑的双重功能. 单磷酸酯大多为液体, 由于其分子量小、分解温度低、蒸汽压高、热稳定性差、易析出, 因此在塑料加工过程中易挥发、分解, 致使塑料制品的机械性能受到较大影响, 这也限制了其在加工温度较高的工程塑料以及需要耐持久阻燃的塑料制品中的应用和推广^[1, 2].

四 (2-氯乙基)-1, 2-亚乙基双磷酸酯阻燃剂和单磷酸酯阻燃剂相比, 除含有卤素、磷 2 种元素, 具有良好的协同效应外, 还具有与聚合物基材相容性好、耐挥发、耐迁移、耐辐射、阻燃效果持久、毒性低等优点. 作为添加型阻燃剂, 可广泛应用于 PU (聚氨酯)、PC (聚碳酸酯)、ABS (丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)、PET (聚对苯二甲酸乙二醇酯)、SAN (苯乙烯-丙烯腈)、PP (聚丙烯) 等材料的阻燃^[1, 3, 4].

目前文献中所报道的合成路线主要有 2 种:

1. 冷法合成. 在吡啶作用下, 用三氯化磷、氯气与卤代醇合成亚磷酸三酯, 再在催化剂作用下用二元醇进行酯交换反应最终得到目标产物^[5]. 见右边合成路线 1.

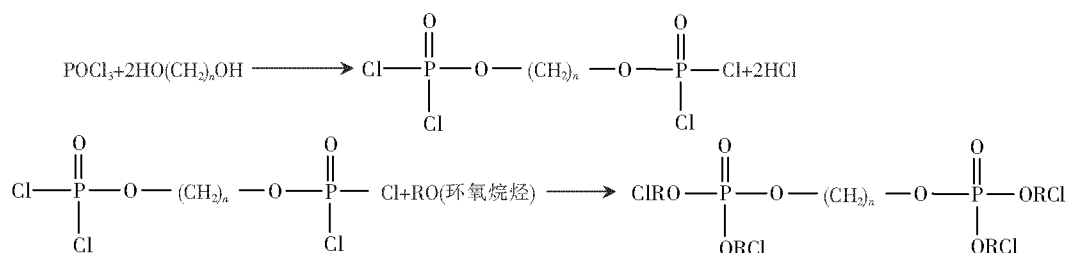
2. 热法合成. 在催化剂作用下, 用三氯氧磷与二元醇合成卤代二磷酸酯, 再在催化剂作用下用环氧烷烃进行取代反应最终得到目标产物^[5]. 见如下合成路线 2.



收稿日期: 2010-01-05

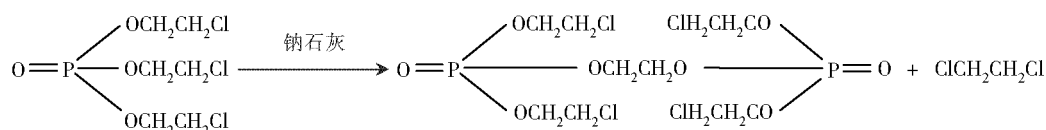
基金项目: 江苏省科技厅科技攻关项目 (BE2007050).

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. E-mail: yangjinfei@njnu.edu.cn



合成路线 1 的生产工艺条件温和, 设备简单通用, 特别适合于自身有氯气原料的化工企业. 但也存在一些问题: 能耗较高、副反应多、步骤烦琐、环境污染严重而且条件难以准确控制. 合成路线 2 的反应步骤较短, 得率相对较高, 同时避免使用剧毒的氯气. 但该路线第一步要控制仅获得一取代产物比较困难, 反应有副产物酸产生, 使酯易分解, 后处理困难, 产品的质量难以保证.

本文以磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)为原料, 在催化剂作用下合成了四(2-氯乙基)-1,2-亚乙基双磷酸酯. 反应方程式如下:



新路线工艺简单、反应时间短、产品收率高且质量较好. 最重要的特点是: (1)从反应的方程式可知, 反应中唯一的副产物卤代烷烃是很好的有机物溶剂, 所以反应的原子利用率达 100%, 生产成本最低. (2)整个反应过程不用溶剂, 催化剂重复套用, 所以不存在后处理排放的问题, 对环境友好, 易产业化.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂: 磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP), 工业品, 扬州晨化科技集团有限公司; 钠石灰, 医用, 上海陆都化学试剂厂; 无水乙醇, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 环氧丙烷, 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司.

仪器: NEXUS670型红外光谱仪, 美国高力公司; Avance400型核磁共振波谱仪, 瑞士 Bruker公司; vario EL II型元素分析仪, 德国元素分析系统公司; NDJ-1型旋转粘度计, 上海精科公司; Pyris Diamond型热分析仪, 美国 Perkin-Elmer公司; WYA-2WAJ阿贝折射仪, 上海易测仪器设备有限公司.

1.2 实验步骤

取 150 g TCEP, 1.1 g 钠石灰, 加入到带有磁力搅拌器、直型冷凝管、磨口温度计的四口烧瓶中, 加热到 190℃ 左右有二氯乙烷馏出, 维持该反应温度使得二氯乙烷(沸点为 78℃)平稳馏出, 反应约需 3 h. 通过控制反应产生二氯乙烷的量来确定反应的终点, 最终出来二氯乙烷的质量约为 26.2 g 过滤. 在产物中加入 2% 的无水乙醇, 在 100℃ 下加热搅拌反应 1 h 左右, 减压抽去未反应的无水乙醇. 当温度降到 40℃ 左右, 再加入 2% 的环氧丙烷, 在 100℃ 下加热搅拌反应 1 h 左右, 减压抽去未反应的环氧丙烷, 最终可得到无色或浅黄色透明液体, 质量为 109 g.

2 结果与讨论

2.1 反应机理的探索

该缩合反应的可能机理:

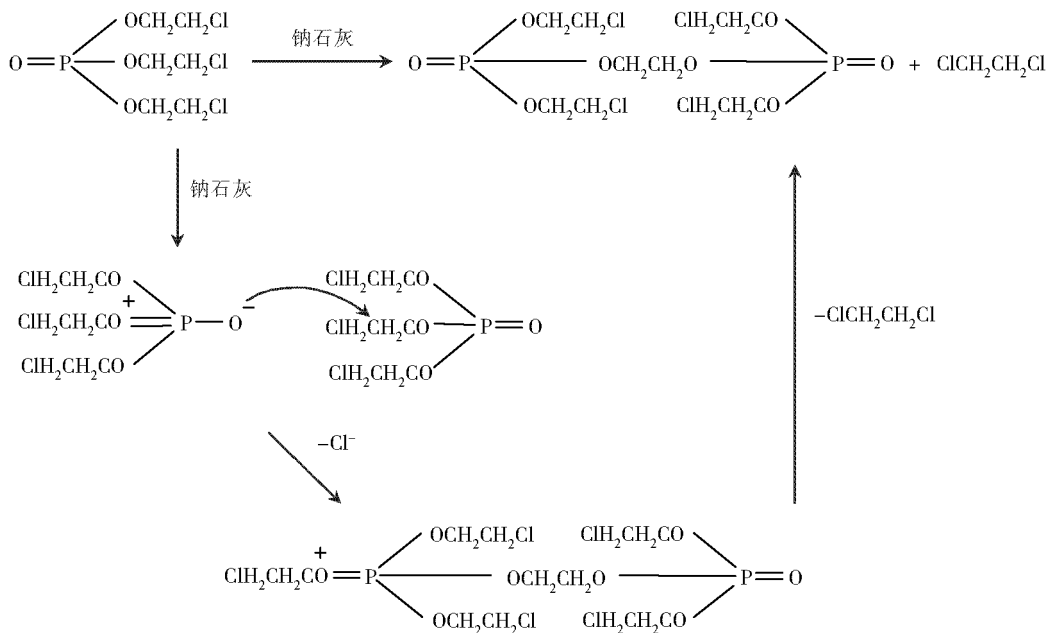


表 4 反应时间对产率的影响
Table 4 Influence of reaction time on yield

反应时间 /h	2. 0	2. 5	3. 0	3. 5	4. 0
产率 /%	79. 8	84. 7	88. 2	88. 7	88. 2
酸值 /mg KOH• g ⁻¹	0. 33	0. 26	0. 22	0. 20	0. 23

由表 4可知, 反应时间短, 产率低, 酸值大. 四 (2-氯乙基)-1, 2-亚乙基双磷酸酯的产率随反应时间的增加而提高. 当反应进行到 3. 0 h左右时, 反应基本完成, 再延长反应时间对产品收率基本无影响, 酸值反而会略微增大, 可能为少量产物分解所致. 因此, 反应时间选择 3. 0 h为佳.

2. 3. 3 催化剂用量对产率的影响

为了了解催化剂用量对产率的影响, 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 5.

表 5 催化剂用量对产率的影响
Table 5 Influence of the amount of catalyst on yield

催化剂用量 /%	0. 3	0. 5	0. 7	0. 9	1. 1
产率 /%	81. 5	85. 5	88. 2	87. 1	88. 2
酸值 /mg KOH• g ⁻¹	0. 30	0. 26	0. 22	0. 25	0. 24

由表 5可知, 当催化剂用量较少时, 反应速度慢, 反应时间长, 酸值大, 产率低. 四 (2-氯乙基)-1, 2-亚乙基双磷酸酯产率随催化剂用量的增加而提高, 当催化剂用量达到原料质量的 0. 7%时, 再继续加大催化剂用量, 产率基本不变. 综合考虑成本因素, 确定催化剂的最佳用量为原料质量的 0. 7%.

2. 4 产品分析

2. 4. 1 红外分析

在产品的红外光谱图中, 2 950 cm⁻¹左右为 C-H 伸缩振动吸收带; 1 450 cm⁻¹为 C-C 伸缩振动吸收带; 1 250 cm⁻¹~ 1 321 cm⁻¹为磷酰基 (P=O)伸缩振动吸收带; 1 072. 5 cm⁻¹、973. 5 cm⁻¹分别为 (P)-O-C和 P-O-C 伸缩振动吸收带; 670 cm⁻¹处有 C-C 伸缩振动吸收带. 该红外谱图具备了目标产品的所有特征官能团的吸收带.

2. 4. 2 ¹H NMR分析

δ 3. 70~ 3. 80 ppm 处三重峰为 - CH₂ - Cl上 H 原子的吸收峰, 8H; δ 4. 20~ 4. 45 ppm 处多重峰为 - CH₂ - O - 上 H 原子的吸收峰, 12H.

2. 4. 3 元素分析

通过实验测定产品的元素含量, 见表 6

2. 4. 4 其他理化指标

其他理化指标测定与文献报道值比较见表 7.

3 结论

以磷酸三 (2-氯乙基)酯 (TCEP)为原料, 在钠石灰作用下合成了四 (2-氯乙基)-1, 2-亚乙基双磷酸酯阻燃剂. 进行了合成路线比较, 探讨了该反应的可能机理, 产品质量与文献报道相当^[5-8]. 当反应温度为 190℃, 反应时间为 3. 0 h 催化剂用量为原料质量的 0. 7% 时, 该产品收率可达到 88. 2%. 该合成路线原子利用率高, 对环境友好, 合成过程简单, 易实现工业化.

表 6 产品的元素测定结果

Table 6 Results of the product elemental analysis				
序号	C /%	H /%	P /%	Cl /%
实验值	25. 82	4. 20	12. 08	30. 40
理论值	25. 41	4. 23	12. 11	30. 08

表 7 产品的物理指标及比较

Table 7 Physical index and comparison of product		
性质	产品测试值	文献报道值
外观	无色或浅黄色	浅黄色或棕色
	透明液体	透明液体
密度 /g• cm ⁻³	1. 46	1. 45
粘度 /Pa• s (25℃)	0. 23	0. 23
闪点 /℃	142. 3	142. 5
凝固点 /℃	- 45	- 36
pH 值	7. 1	7
酸值 /KOH mg• g ⁻¹	< 0. 3	< 0. 2
水分, %	< 0. 5	< 0. 5

[参考文献]

- [1] 欧荣庆,周政懋. 磷酸酯类和聚磷酸酯类阻燃剂的现状与进展 [J]. 阻燃材料与技术, 2004(1): 14-15
- [2] 杨智中,严慧,杨锦飞. 四苯基对苯二酚双磷酸酯的合成与应用研究 [J]. 南京师大学报: 自然科学版, 2009, 32(2): 65-68
- [3] 张晓慧. 国外聚合物阻燃技术进展 [J]. 江汉大学学报, 1997, 14(6): 20-23
- [4] 黄东平,顾慧丹,张叶,等. 双酚 A 双(二苯基磷酸酯)阻燃剂的合成 [J]. 南京师范大学学报: 工程技术版, 2006 6(4): 30-33
- [5] 姚会明. 一种新型磷系阻燃剂的合成新工艺 [J]. 金山油化纤, 2000(1): 1-9
- [6] 包石,孙亚君,胡杰民. 四(β-氯乙基)乙撑双磷酸酯的合成 [J]. 氯碱工业, 2000(2): 33-34
- [7] 董延茂,鲍治宇,赵丹,等. 季戊四醇双磷酸酯二甲胺盐膨胀型阻燃剂的合成 [J]. 苏州科技学院学报: 自然科学版, 2009, 26(3): 29-32
- [8] 王筱梅,杨平,欧育湘,等. 聚苯基磷酸酯 (PPP)的合成及其阻燃机制 [J]. 应用化学, 1999, 16(6): 86-87.

[责任编辑: 顾晓天]

(上接第 55 页)

[参考文献]

- [1] Kovar D, Thouless M D, Halbrun J W. Crack deflection and propagation in layered silicon nitride/boron nitride ceramics [J]. Am Ceram Soc, 1998, 81(4): 1004-1012
- [2] Han Jiecai, Wang Baolin. Thermal shock resistance enhancement of functionally graded materials by multiple crack ing [J]. Acta Materialia, 2006, 54(4): 963-973
- [3] Vandeperre L J, Kristoffersen A, Carlström E, et al. Thermal shock of layered ceramic structures with crack-deflecting interfaces [J]. Am Ceram Soc, 2001, 84(1): 104-110
- [4] She Jihong, Tatsuki Ohji. Thermal shock behavior of porous silicon carbide ceramics [J]. Am Ceram Soc, 2002, 85(8): 2125-2127.
- [5] Shen Liya, Liu Mingjian, Liu Xiaozhen, et al. Multilayered adsorption of 3Y-ZrO₂ nanoparticles on polystyrene microspheres [J]. Mater Res Bull, 2006, 41(10): 1891-1901.
- [6] Shen Liya, Liu Mingjian, Liu Xiaozhen, et al. Investigation the influencing factors to surface exfoliation of Al₂O₃-ZrO₂ green bodies prepared by gelcasting [J]. Mater Sci Eng A-Struct, 2007, 464(1/2): 63-67
- [7] Shen Liya, Liu Mingjian, Liu Xiaozhen, et al. Thermal shock resistance of the porous Al₂O₃/ZrO₂ ceramics prepared by gelcasting [J]. Mater Res Bull, 2007, 42(12): 2048-2056
- [8] Janney M A, Nunn S D, Walls C A, et al. The handbook of ceramic engineering [J]. Am Ceram Soc, 1998, 74(30): 612-618
- [9] Jayasekaran D D, Kondo N, Brito M E, et al. High-Strength porous alumina ceramics by the pulse electric current sintering technique [J]. Am Ceram Soc, 2002, 85(1): 267-269

[责任编辑: 顾晓天]