

新型阻燃剂磷酸单(2-羟基丙基)酯 及其锑化合物的合成^①

刘又年 舒万良 曾冬铭 黄可龙

(中南工业大学化学系, 长沙 410083)

摘 要 以环氧丙烷、磷酸为原料合成了磷酸单(2-羟基丙基)酯, 并以磷酸单(2-羟基丙基)酯和三氧化二锑为原料合成了磷酸单(2-羟基丙基)酯锑。实验结果表明, 以丙酮为溶剂、反应温度为 30℃、反应时间为 2h, 在催化作用下, 磷酸单(2-羟基丙基)酯的收率为 72%; 磷酸单(2-羟基丙基)酯锑的合成条件为以二甲基亚砷为溶剂、反应时间为 4h, 产品的收率为 82%。将两种产品作为阻燃剂添加到环氧树脂中, 添加量为 15% 时, 其氧化指数分别为 23.7 和 26.8。

关键词 锑 磷酸酯 阻燃剂

中图法分类号 O622.5

氧化锑是目前应用很广泛的一类阻燃剂, 氧化锑与含卤、含磷的阻燃剂配合使用, 具有良好的协同效应。但制品中添加氧化锑会影响制品的透明性, 且在制品燃烧中产生大量的黑烟, 这些缺点限制了阻燃剂氧化锑的使用^[1, 2]。有机锑阻燃剂与高分子聚合物具有良好的相容性, 添加有机锑阻燃剂不影响制品的透明性^[3, 4]。

磷系阻燃剂也具有较好的阻燃性能, 但添加到聚氨酯、醇酸清漆等涂料中后, 影响涂料的固化^[5, 6]。磷酸酯的金属盐可以克服上面的缺点, 并提高其阻燃性能。Hironaka 等^[7-9]已合成了磷酸酯的碱金属盐并用作阻燃剂或作其他用。

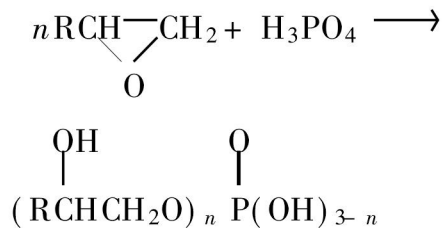
1 实验方法

1.1 原理

所用试剂磷酸、氧化锑、环氧丙烷、二甲基亚砷、丙酮、乙醇等均为化学纯, 使用时未

作进一步处理。

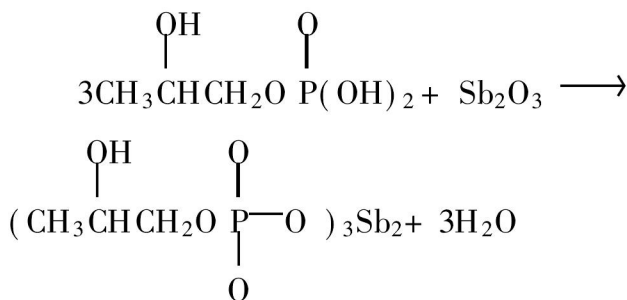
含有三元环的环醚, 化学性质活泼, 容易发生开环反应



式中 R—烷基, $n=1\sim 3$ 。

控制一定的反应条件, 可以得到较高产率的单酯。

氧化锑与磷酸单酯的反应如:



1.2 实验

1.2.1 磷酸单(2-羟基丙基)酯的合成

① 湖南省科委科学基金资助项目 94-10-015 收稿日期: 1996-10-07; 修回日期: 1997-04-04

刘又年, 男, 33 岁, 硕士, 副教授

在 250 mL 的磨口三颈瓶中, 装入 40 g 磷酸和少量的催化剂, 再加入 100 mL 丙酮; 将三颈瓶置于冰浴中, 开动搅拌器搅拌; 用滴液漏斗缓慢地将 30 mL 环氧丙烷加入三颈烧瓶中, 加入速率以反应物系的温度不升高为宜, 反应时间为 2 h; 反应完毕后, 将产物移入蒸馏瓶中, 减压蒸馏并提纯, 即得成品。单酯的收率为 72%。

1.2.2 磷酸单(2-羟基丙基)酯的合成

称取 30 g Sb_2O_3 溶于混合锑溶剂中, 配成 10% 的 Sb_2O_3 溶液; 将 Sb_2O_3 溶液加入装有磷酸单(2-羟基丙基)酯和二甲基亚砷的三颈瓶中, 加热沸腾, 回流反应 4 h; 停止加热, 并趁热向三颈瓶中加入 100 mL 醇-水溶液, 充分混合, 并使其自然冷却; 溶液冷却至室温后, 析出黄色晶体, 过滤、干燥晶体, 即得产品。产率为 82%。

1.3 分析测试

磷、锑含量采用常规方法分析, 熔点在 WC-1 型显微熔点测定仪上测定, 阻燃性用氧指数仪测试, 红外光谱用 KBr 涂布于 FT-IR740 型红外光谱仪上的方法测量。

2 结果与讨论

2.1 合成条件

2.1.1 磷酸单(2-羟基丙基)酯的合成条件

温度对反应的影响较大, 实验中发现反应在 0~70 °C 的范围内都可以进行, 但温度升高时, 产率明显降低。这主要是由于环氧丙烷的沸点低, 温度高时, 反应体系中环氧丙烷的有效浓度降低, 从而使产率降低。综合其他因素, 反应温度采用 30 °C。反应物料的配比以环氧丙烷略为过量为佳。若反应物系中不加催化剂, 因磷酸本身可以起自催化作用, 生成的产物为磷酸三(2-羟基丙基)酯、磷酸二(2-羟基丙基)酯及磷酸单(2-羟基丙基)酯的混合物, 尽管其中以单酯为主, 但其他两种酯的含量也较高。为了促使反应向单酯的方向转化, 加入少量的催化剂。通过这种方法, 单酯的收

率可达到 72%。

2.1.2 磷酸单(2-羟基丙基)酯的合成条件

选择二甲基亚砷为溶剂, 使体系成为均相反应。反应在 pH 为 4 的酸性条件下进行, 因 pH 值增大, Sb_2O_3 容易从溶液中析出, 影响反应速率。因产品溶于溶剂二甲基亚砷, 为了使产品析出, 向其中加入非溶剂水和乙醇。

2.2 物性参数

磷酸单(2-羟基丙基)酯为无色透明, 有特殊臭味的液体, 沸点 198 °C, 溶于水、醇和胺类物质, 难溶于苯、氯仿。对 $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_5\text{P}$ 进行元素分析的结果为 P 的计算值 19.87%, 实测值 19.70%。

磷酸单(2-羟基丙基)酯在常温下为浅黄色晶体。不溶于水, 也不溶于苯、丙酮、乙醇、氯仿等有机溶剂; 能溶于二甲基亚砷, 熔点为 68~69 °C, 熔融时能与热水混溶, 且在水中不水解。元素分析: $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_{15}\text{P}_3\text{Sb}_2$ 中 P、Sb 的计算值分别为 13.18%, 34.5%, 实测值 P 为 13.21%, Sb 为 33.76%。

2.3 红外光谱分析

图 1、图 2 分别为磷酸单(2-羟基丙基)酯和磷酸单(2-羟基丙基)酯的红外光谱图。

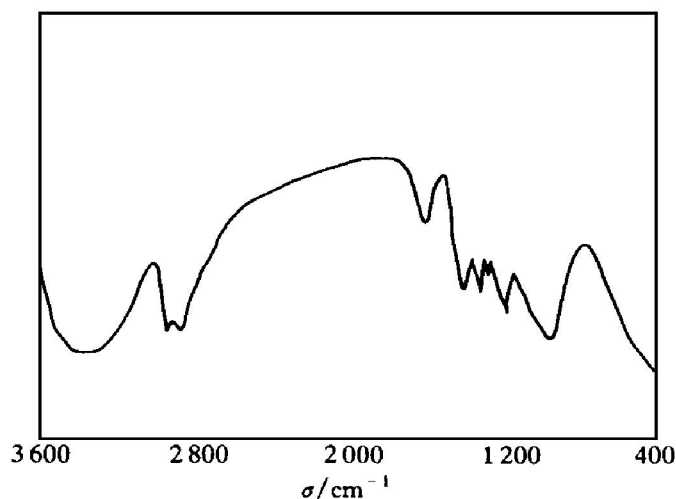
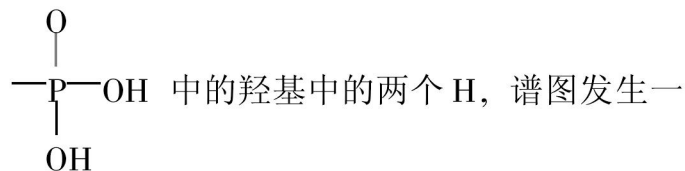


图 1 磷酸单(2-羟基丙基)酯红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectrum of mono(2-hydroxy propyl) phosphate

图 1 中, 3395 cm^{-1} 为缔合羟基伸缩振动峰, 2934 cm^{-1} 为 (P)-OH 吸收峰, 1246 cm^{-1}

为 $\text{P}=\text{O}$ 吸收峰, 1016 cm^{-1} 为 $(\text{P})-\text{O}-\text{C}$ 吸收峰。图 2 与图 1 比较, 由于 Sb 取代了



系列的变化。其中, 3359 cm^{-1} 为缔合羟基伸缩振动峰; 而图 1 中的 $(\text{P})-\text{OH}$ 吸收峰已消失, 这说明锑已取代其中的 H。 1211 cm^{-1} 为 $\text{P}=\text{O}$ 吸收峰。通过红外谱图以及磷、锑含量的分析, 可以确定合成的两种化合物分别为磷酸单(2-羟基丙基)酯和磷酸单(2-羟基丙基)酯锑。

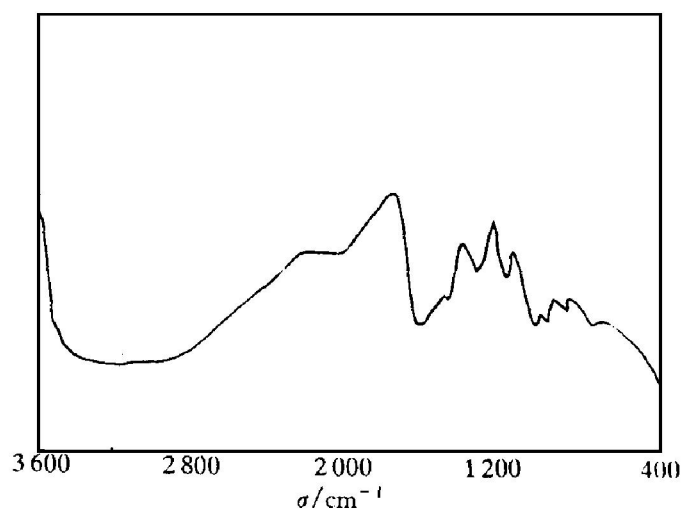


图 2 磷酸单(2-羟基丙基)酯锑红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectrum of antimony mono(2-hydroxy propyl) phosphate

2.4 阻燃性能

将两种产品分别添加到环氧树脂中, 测定环氧树脂的氧指数, 结果如图 3 所示。当磷酸单酯添加量为 15% (相当于 3.0% 磷) 时, 环氧树脂的氧指数为 23.7; 而添加 15% 的磷酸单酯锑 (相当锑 5.1%, 磷 2.0%) 时, 环氧树脂的氧指数为 26.8。磷酸单酯锑的阻燃性能优于磷酸单酯, 这是由于锑与磷具有协同效应^[2]。

3 结论

(1) 磷酸单(2-羟基丙基)酯是无色、透

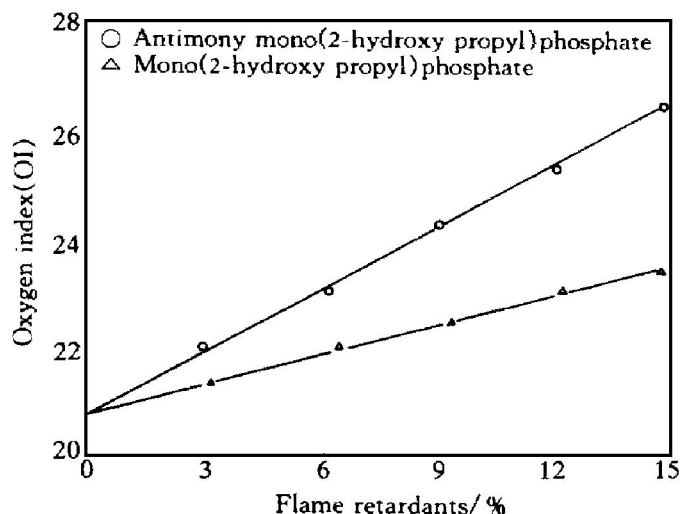


图 3 磷酸单酯及磷酸单酯锑的阻燃性

Fig. 3 Fire retardancy of antimony mono(2-hydroxy propyl) phosphate and mono(2-hydroxy propyl) phosphate

明的液体, 沸点为 $198\text{ }^{\circ}\text{C}$, 溶于水、乙醇, 但难溶于苯、氯仿。磷酸单(2-羟基丙基)酯锑为淡黄色的晶体, 熔点为 $68\sim 69\text{ }^{\circ}\text{C}$, 不溶于水、苯、丙酮、氯仿, 但溶于二甲基亚砷。

(2) 通过元素分析和红外光谱测试, 证实了合成的产品分别为磷酸单(2-羟基丙基)酯和磷酸单(2-羟基丙基)酯锑。

(3) 磷酸单(2-羟基丙基)酯锑具有良好的阻燃性能。

REFERENCES

- 1 Ou Yuxiang(欧育湘) *et al.* Modern Chemical Engineering(现代化工), 1996, 16(1): 35.
- 2 Zeng Minxiu(曾敏修) *et al.* Zuran Cailiao Yu Jishu(阻燃材料与技术), 1992, (2): 5.
- 3 Zheng Liuchang(郑流畅). Juhewn Zuji Pingshu Ji Yicong(聚合物助剂评述及译丛), 1992, (3): 13.
- 4 Jha V K *et al.* Synth Reactive Inorg Met-org Chem, 1986, 16(5): 623.
- 5 Devedjv V *et al.* Eur Polymer J, 1989, 25(16): 1027.
- 6 Peng Sheng(彭 晟) and Shu Wangen(舒万良). Modern Chemical Engineering(现代化工), 1992, (3): 13.

7 Hironka Y *et al.* EP342 696, 1989.

9 Tang Huian(唐慧安). *Huaxue Shiji*(化学试剂),

8 Hirose T *et al.* EP356 139, 1988.

1996, 18(3): 179.

SYNTHESIS OF FLAME RETARDANTS

MONO(2- HYDROXY PROPYL) PHOSPHATE AND

ANTIMONY MONO(2- HYDROXY PROPYL) PHOSPHATE

Liu Younian, Su Wangen, Zeng Dongming and Huang Kelong

Department of Chemistry, Central South University of Technology,

Changsha 410083, P. R. China

ABSTRACT Mono(2- hydroxy propyl) phosphate was synthesized from 1, 2-epoxy propane and phosphoric acid in the propanone solvent under the conditions of reaction temperature 30 °C, reaction time 2 h. The total yield of mono(2- hydroxy propyl) phosphate was 72%. Antimony mono(2- hydroxy propyl) phosphate was synthesized from mono(2- hydroxy propyl) phosphate and antimony trioxide in dimethyl sulfoxide solvent, the reaction time was 4 h. The total yield of antimony mono(2- hydroxy propyl) phosphate was 82%. These two kinds of products can be used as flame retardants.

Key words antimony phosphate flame retardants

(编辑 吴家泉)