

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.02.026

阻燃剂三嗪三苯基次膦酸叔丁酯的合成及应用

李果,胡新利,王彦林

(苏州科技学院化学生物与材料工程学院,江苏苏州 215009)

摘要:以三聚氯氰和苯基次膦酸二叔丁酯为原料,合成新型阻燃剂三嗪三苯基次膦酸叔丁酯 2,4,6-三(O-叔丁基-苯基次膦酰基)-1,3,5-三嗪化合物。讨论了反应时间、反应温度、原料配比等对合成反应的影响。其最佳反应条件为:三聚氯氰与苯基次膦酸二叔丁酯的物质的量之比为1:3.4,分两次滴加苯基次膦酸二叔丁酯,在100℃反应5 h,收率为90.6%。采用傅里叶变换红外光谱、核磁共振、差热分析及极限氧指数等表征了产品的结构及阻燃应用性能。研究表明,该化合物对PE阻燃效能高,相容性好,且与MCA, MPP复配有很好的协同阻燃效果。

关键词:三聚氯氰;苯基次膦酸二叔丁酯;阻燃剂

中图分类号: O627.51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)02-0108-05

Synthesis and Application of Flame Retardant 2-4-6-three(O-tertiary butyl-phenyl phosphinic acyl)-1,3,5-triazine

Li Guo, Hu Xinli, Wang Yanlin

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

Abstract: A novel flame retardant, 2,4,6-three(O-tertiary butyl-phenyl phosphinic acyl)-1,3,5-triazine was synthesized from cyanuric chloride and phenyl phosphonic acid two tert-butyl ester. Effects of reaction time, reaction temperature, phenyl phosphonic acid two tert-butyl ester dropping speed and material proportion on yield of product were investigated. The product reached 90.6% under the optimal conditions of $r(\text{phenyl phosphonic acid two tert-butyl ester}) : r(\text{cyanuric chloride}) = 3.4$, dropping phenyl phosphonic acid two tert-butyl ester at twice, then keeping the reaction going at 100℃ for 5 h. The target compound was characterized by means of FTIR, ^1H NMR, TG-DTA analysis and limiting oxygen index technique. The results show that the product have the high flame retardance, good compatibility with PE and have high fire retardance when mix with MCA and MPP.

Keywords: cyanuric chloride; phenyl phosphonic acid two tert-butyl ester; flame retardant

高分子材料独特的结构和其易改性、易加工等特点,使其具有其它材料不可比拟、不可取代的独特性能,由此广泛用于科学技术、国防建设和国民经济等各个领域^[1]。但是高分子材料易燃,由高分子材料所引发的火灾不计其数,严重威胁了人类和财产的安全^[2]。这种矛盾极大地促进了阻燃工业的发展。目前,我国阻燃剂市场仍以卤系阻燃剂为主^[3-4],这类阻燃剂因其添加量少、价格低廉、阻燃效果好等优点,一度受到人们的追捧^[5-6]。但因其受热的同时会产生有毒或有腐蚀性的气体严重危害人体和环境安全^[7-8],且随着阻燃法规的不断完善和人们环保意识增强,卤系阻燃剂的发展受到了极大的限制,因此,在防火和环保安全之间寻找平衡点,是未来阻燃市场发展的重要节点^[9-10]。

鉴于此现状,开发新型无卤、抑烟、无毒、高效阻燃剂已成为阻燃技术领域研究的主要趋势。因

而,氮磷膨胀型阻燃剂作为卤系阻燃剂的替代品应运而生^[11]。以三嗪环衍生物为主的含氮化合物是膨胀型阻燃剂体系中的新型成炭剂,已经证明了其对提高膨胀型阻燃剂的阻燃作用具有明显的协同效应^[12-14]。这类三嗪环衍生物具有不含卤素、低毒或无毒、抑烟、分解温度高、不降低材料的力学性能、不析出、阻燃效果好等特点^[15]。而且,由于其反应物初始活性较高,可以与不同基团的化合物作用得到阻燃效果更加优异的阻燃化合物。因此,对此类膨胀型阻燃剂的开发必将成为今后阻燃领域研究的主要趋势之一^[16]。

笔者以三聚氯氰和苯基次膦酸二叔丁酯为原料设计合成了一种新型含磷三嗪环阻燃剂 2,4,6-三(O-叔丁基-苯基次膦酰基)-1,3,5-三嗪化合

联系人:王彦林,教授,硕士生导师,从事精细有机合成与阻燃材料的开发研究

收稿日期:2014-12-12

物,该阻燃剂具有磷氮双重阻燃元素,两元素协同阻燃效能高,三嗪环与有机磷的共轭结构稳定性好,能适应材料的高温加工,多酯结构与材料有很好的相容性,可广泛用作聚乙烯、尼龙等高分子材料的阻燃剂。且合成工艺简单,产品得率高,有很好的应用推广前景。

1 实验部分

1.1 原材料

三聚氯氰:分析纯,无锡市展望化工试剂有限公司;

乙二醇二乙醚、石油醚:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

苯基次膦酸二叔丁酯:自制^[17];

乙酸乙酯:分析纯,江苏强盛化工有限公司;

聚乙烯(PE):工业品,仪征化纤有限公司;

双磷酸季戊四醇酯蜜胺盐(MPP)、聚氰胺脲酸盐(MCA):上海捷尔斯贸易有限公司。

1.2 仪器与设备

搅拌器:JJ-1型,金坛融化仪器制造有限公司;

显微熔点测试仪:X-4型,上海精密科学仪器有限公司;

循环水真空泵:SHZ-D型,河南予华仪器有限公司;

真空干燥箱:DZF-6000型,上海益恒实验仪器有限公司;

核磁共振仪:AVANCE400MHz型,瑞士布鲁克公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:FTIR-8400型,日本岛津公司;

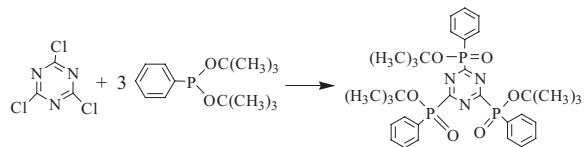
热重/差热联用分析仪:STA 449C型,德国Netzsch公司;

单螺杆挤出机:XJ-01型,吉林大学科教仪器厂;

氧指数(LOI)测定仪:HC900-2型,南京方山分析仪器设备厂。

1.3 反应原理

以三聚氯氰和苯基次膦酸二叔丁酯为原料合成了含磷三嗪环阻燃剂2,4,6-三(O-叔丁基-苯基次膦酰基)-1,3,5-三嗪,反应原理如下所示。



1.4 实验步骤

(1) 阻燃剂的合成。

在装有搅拌器、温度计和高效蒸馏装置的100 mL三口瓶中,用氮气置换瓶内的空气,准确称取3.7 g三聚氯氰溶解于40 mL乙二醇二乙醚中,将该溶液加入到三口瓶中,在65℃条件下,将10.3 g苯基次膦酸二叔丁酯滴加到三口瓶中,控制反应温度在80℃,维持2 h;而后升温至100℃,再滴加7.9 g苯基次膦酸二叔丁酯,反应5 h,回收生成的氯叔丁烷。蒸馏出有机溶剂,再减压蒸出少量低沸点物,而后用乙酸乙酯和石油醚重结晶得淡黄色固体2,4,6-三(O-叔丁基-苯基次膦酰基)-1,3,5-三嗪,产率为90.6%,分解温度为235℃。

(2) 阻燃剂、MCA与MPP复配阻燃PE的制备。

按照表1中的实验配方,将不同比例的产物、MCA与MPP加入到PE中,混合均匀,用单螺杆挤出机在170℃下挤出,并制成长度为15 mm,直径为5 mm的试样。

表1 实验配方

编号	质量分数/%			
	阻燃剂	MCA	MPP	PE
1 [#]	0	0	0	100
2 [#]	10	0	0	90
3 [#]	20	0	0	80
4 [#]	25	0	0	75
5 [#]	0	20	0	80
6 [#]	0	0	20	80
7 [#]	12	8	0	80
8 [#]	10	10	0	80
9 [#]	8	12	0	80
10 [#]	15	10	0	75
11 [#]	12	0	8	80
12 [#]	10	0	10	80
13 [#]	8	0	12	80
14 [#]	12.5	0	12.5	75

1.5 性能测试与表征

产物的FTIR测试:将阻燃剂涂在溴化钾压片上,光谱范围400~4 000 cm⁻¹;

产物的核磁共振氢谱测试:用四甲基硅烷作标准物,氘代氯仿为溶剂测定;

产物的耐热性测试:升温速率5℃/min,空气气氛和氮气保护,流速200 mL/min;

阻燃PE体系的LOI按GB/T 2406-2008测试;

阻燃PE体系的燃烧性能按UL 94标准测试。

2 结果与讨论

2.1 反应时间对产率的影响

以乙二醇二乙醚为溶剂,苯基次膦酸二叔丁酯

与三聚氯氰的物质的量之比为 3.4,当苯基次膦酸二叔丁酯滴加完毕后,反应温度在 100℃,所得产物的产率与反应时间的关系见表 2。

表 2 反应时间对产率的影响

反应时间/h	3	4	5	6	7
产率/%	86.7	88.2	90.6	90.1	89.3

由表 2 可以看出,随着反应时间的增加,产率逐渐升高,当反应时间为 5 h 时,产率最高,继续反应,产率反而有所下降,所以综合考虑反应时间为 5 h。

2.2 反应温度对产率的影响

以乙二醇二乙醚为溶剂,苯基次膦酸二叔丁酯与三聚氯氰的物质的量之比为 3.4,当苯基次膦酸二叔丁酯滴加完毕后,反应 5 h,所得产物的产率与反应温度的关系见表 3。

表 3 反应温度对产率的影响

反应温度/℃	80	90	100	110	120
产率/%	86.4	88.5	90.6	90.4	88.7

由表 3 可以看出,产率随着反应温度的升高先增大后减小,当反应温度为 100℃时,产率最高;当温度高于 100℃时,溶液颜色变深,产率开始下降,这是因为随反应温度的升高,反应产生的氯叔丁烷与原料苯基次膦酸二叔丁酯反应的几率增大,导致产物纯度下降,难以分离,所以综合考虑,反应温度为 100℃。

2.3 苯基次膦酸二叔丁酯滴加速度对产率的影响

在三聚氯氰中,三个氯的反应活性不同,故苯基次膦酸二叔丁酯的滴加的量及反应时的温度应该阶梯控制,若一次性把苯基次膦酸二叔丁酯滴加到反应体系中,产率很低,因为反应产生的氯叔丁烷与苯基次膦酸二叔丁酯反应的几率增大。故将苯基次膦酸二叔丁酯约 5/9 的量滴加到三口瓶中,控制反应温度在 80℃;而后升温至 100℃,再滴加剩余的苯基次膦酸二叔丁酯,反应 5 h。

2.4 原料配比的设定

在合成产物的过程中,在 N₂ 的保护下,控制反应温度在 100℃以下反应 5 h,苯基次膦酸二叔丁酯与三聚氯氰的物质的量之比设为 r ,所得三嗪三苯基次膦酸叔丁酯的产率与原料的 r 关系见表 4。

表 4 原料配比对产率的影响

项目	r				
	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6
产率/%	86.8	87.5	90.6	90.3	89.9

由表 4 可以看出,产物收率随着 r 的增加而升高,当 $r>3.4$ 时,产率升高不明显,浪费原料,所以综

合考虑选择 $r=3.4$ 较合适。

2.5 产物结构的表征

(1) FTIR 分析。

图 1 为产物的 FTIR 图谱。由图 1 可见,在 2980,2935 cm⁻¹ 处为甲基的 C—H 键的伸缩振动峰,1124 cm⁻¹ 处为 C—O 键的伸缩振动峰,989 cm⁻¹ 处为 P—O 键的伸缩振动峰,1236 cm⁻¹ 处为 P=O 键的伸缩振动峰,751 cm⁻¹ 处 P—C 键的伸缩振动峰,1667 cm⁻¹ 处 C=N 键的伸缩振动峰,3058 cm⁻¹ 处为苯环上的 C—H 键的伸缩振动峰。结果表明,合成产物的分子结构与目标产物一致。

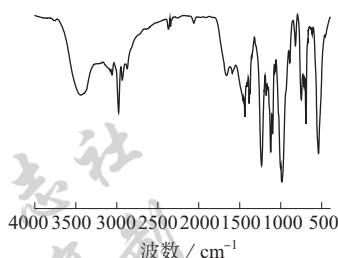


图 1 产物的 FTIR 图谱

(2) 核磁共振图谱分析。

图 2 为产物的核磁共振图谱。由图 2 可见,氘代氯仿作溶剂,化学位移 δ 在 1.21~1.47 处为与叔碳相连的甲基 H 峰; δ 在 7.29~8.11 处为 P—C₆H₅ 上苯环 H 峰。结合 FTIR 谱图分析结果说明,所合成产物的分子结构与目标产物一致。

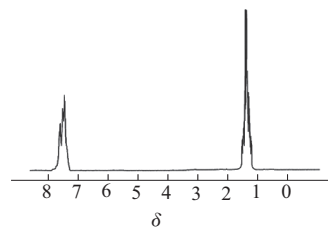


图 2 产物的核磁共振图谱

(3) 产物的热分析。

图 3 为产物的热分析曲线图。

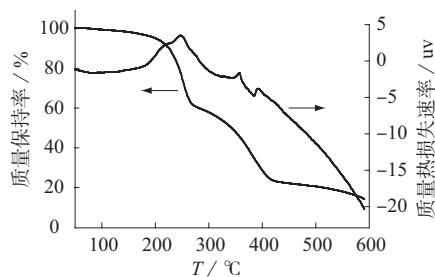


图 3 产物的热分析曲线

由图 3 可见,在接近 160℃时,产物开始出现缓慢失重,失重率为 1.4%,这可能是因为产物吸水

导致;当升温到 200℃时,失重速率明显增加,说明产物开始部分分解,分解温度为 235℃;当温度到 350℃时,失重率仅为 50%,说明产物有较好的热稳定性。

2.6 所制阻燃剂对 PE 的阻燃性能

所制阻燃剂阻燃 PE 试样的 LOI 及燃烧性能测试结果见表 5。

表 5 所制阻燃剂阻燃 PE 试样的 LOI 及燃烧性能测试结果

编号	LOI/%	UL 94 等级
1 [#]	21	燃烧
2 [#]	23	燃烧
3 [#]	29	V-1
4 [#]	31	V-0
5 [#]	20	燃烧
6 [#]	19	燃烧
7 [#]	33	V-0
8 [#]	32	V-0
9 [#]	30	V-1
10 [#]	35	V-0
11 [#]	32	V-0
12 [#]	33	V-0
13 [#]	30	V-1
14 [#]	33	V-0

由表 5 可知,当所制阻燃剂在 PE 中的质量分数为 20% 时, LOI 为 29%,已经达到了一般阻燃剂质量分数为 25% 时的 LOI,虽然有轻微的滴落现象,但是成炭性能很好;所制阻燃剂与 MPP 复配有明显的协同增效作用,最佳的质量比为 1 : 1, LOI 可达 33%, UL 94 阻燃等级达 V-0 级;当产物与 MCA 按一定比例复配后,协同增效的效果非常的明显,当所制阻燃剂与 MCA 的质量比为 3 : 2 时,总的质量分数为 20% 时, LOI 达到了 33%;总的质量分数为 25% 时, LOI 已高达 35%, UL 94 阻燃等级已达到 V-0 级。因而可以看出所制阻燃剂无论是单独使用,还是与 MCA、MPP 复配,对 PE 都有较好的阻燃效能。

3 结论

(1) 合成 2,4,6-三(O-叔丁基-苯基次膦酰基)-1,3,5-三嗪的最佳工艺条件为:三聚氯氰和苯基次膦酸二叔丁酯的物质的量之比为 1 : 3.4,分两次滴加苯基次膦酸二叔丁酯,在 100℃反应 5 h,收率为 90.6%,熔点为 121℃。

(2) 用 FTIR 仪和核磁共振仪对产物结构进行了表征,结果表明,所合成的化合物为目标产物。用热重 / 差热联用分析仪,考察其热稳定性,结果表明,产物的分解温度为 235℃。

(3) 将 2,4,6-三(O-叔丁基-苯基次膦酰基)-1,

3,5-三嗪用于 PE 中,测试结果表明,所制阻燃剂对 PE 有较好的阻燃效能。同时将所制阻燃剂分别与 MCA 和 MPP 复配用于 PE 中,测试结果表明,所制得的阻燃剂与 MCA、MPP 均有较好的协同阻燃效果。

(4) 该阻燃剂合成工艺简单,产品收率高,阻燃效果好,有很好的应用推广前景。

参考文献

- [1] 尚建壮. 环保型阻燃剂现状及前景分析[J]. 化学工业,2007,27(4):22-25.
Shang Jianzhuang. Current situation and development of environmental-friendly procection flame[J]. Chemical Industry, 2007,27(4):22-25.
- [2] 井蒙蒙,刘继纯,刘翠云,等. 高分子材料的阻燃方法[J]. 中国塑料,2012,26(2):13-19.
Jing Mengmeng, Liu Jichun, Liu Cuiyun, et al. Flame retardant methods for polymer materials[J]. China Plastics,2012,26(2) : 13-19.
- [3] 吴国华. 浅析阻燃剂的应用现状及发展前景[J]. 工业技术,2013,34:82-83.
Wu Guohua. Analyses the present situation of the application and development prospects of flame retardant[J]. Industrial Technology, 2013,34:82-83.
- [4] Liang Shuyu, Neisius N M, Gaan S. Recent developments in flame retardant polymeric coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2013,76(11):1 642-1 665.
- [5] 陈俊洁,何勇,黄胜,等. 汽车内饰材的阻燃剂研究[J]. 纺织科技进展,2012(4):4-8.
Chen Junjie, He Yong, Huang Sheng, et al. Flame retardancy research status of automotive interior material[J]. Progress in Textile Science & Technology Information,2012(4):4-8.
- [6] 欧育湘. 阻燃剂-制造、性能及应用[M]. 北京:兵器工业出版社,1997.
Ou Yuxiang. Flame retardant-manufacture, properties and applications[M]. Beijing : Weapons Industry Press,1997.
- [7] 代培刚,关键玲,张阳,等. 环保型阻燃剂的现状及发展趋势[J]. 广东化工,2011,38(6):291-294.
Dai Peigang, Guan Jianling, Zhang Yang, at el. Present situation and development trend of environmentally friendly flame retardants[J]. Guangdong Chemical Industry,2011,38(6):291-294.
- [8] 王东斌. 无卤阻燃改性聚丙烯的研究进展[J]. 化工新型材料,2014,42(7):27-29.
Wang Dongbin. Research progress in halogen-free flame retardant modified polypropylene[J]. New Chemical Materials,2014,42(7):27-29.
- [9] 王永强. 阻燃材料及应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004:50-70.

- Wang Yongqiang. Flame retardant materials and application technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004:50-70.
- [10] 郭素华, 王丹. 无卤阻燃聚丙烯的制备与性能研究[J]. 塑料科技, 2013, 41(2):54-57.
- Wu Suhua, Wang Dan. Study on properties of halogen free flame retardant polypropylene and its preparation[J]. Plastics Science and Technology, 2013, 41(2):54-57.
- [11] 贾云, 陈君和. 无机阻燃剂高聚合度聚磷酸铵的研制[J]. 石油化工, 2006, 35(1):56-59.
- Jia Yun, Chen Junhe. Preparation of ammonium polyphosphate with high polymerization degree as inorganic fire retardant[J]. Petrochemical Engineering, 2006, 35(1):56-59.
- [12] Wang Jincheng, Li Guang, Yang Shenglin, et al. Intumescent flame-retardant agent: Application to polyurethane coatings[J]. Appl Polym Sci, 2004, 91:1 193-1 206.
- [13] Corp G P. Polyphosphate salt of a 1,3,5-triazine compound with a high degree of condensation: a process for its preparation and use as flame retardant in polymer compositions:US, 20010005745[P]. 2001-06-08.
- [14] Spa M. Self-extinguishing polymeric compositions:US, 4504610[P]. 1985-03-12.
- [15] Zhang Sheng, Horrocks A R. A review of flame retardant polypropylene fibers[J]. Prog Polym Sci, 2003, 28:1 517-1 538.
- [16] 刘刚, 刘述梅, 生启, 等. 含磷三嗪环聚合物的合成与表征[J]. 石油化工, 2007, 36(2): 173-177.
- Liu Gang, Liu Shumei, Sheng Qi, et al. Phosphorus triazine ring, the synthesis and characterization of polymers[J]. Petrochemical Engineering, 2007, 36(2):173-177.
- [17] 王彦林, 胡新利. 苯基次膦酸二丁酯化合物及其制备方法: 中国, 201310219072.0[P]. 2013-08-21.
- Wang Yanlin, Hu Xinli. Phenyl phosphonic acid dibutyl compound and its preparation method: CN, 201310219072.0[P]. 2013-08-21.

2015 年 1 月份塑料市场点评

表 1 示出 2015 年 1 月份塑料市场涨跌榜。

表 1 2015 年 1 月份塑料市场涨跌榜

产 品	月初价格 / (元·t ⁻¹)	月末价格 / (元·t ⁻¹)	涨跌幅 / %	
通用塑料	薄膜级 PE-LD	10 100	9 400	-6.93
	拉丝级 PP	9 350	8 350	-10.70
	注塑级 PP	9 350	8 400	-10.16
	注塑级 PE-HD	9 600	8 900	-7.29
	拉丝级 PE-HD	10 550	9 450	-10.43
	薄膜级 PE-LLD	9 900	9 050	-8.59
	电石法 5 型 PVC	5 734	5 105	-10.97
	ABS	12 300	11 600	-5.69
PS	9 050	8 500	-6.08	
工程塑料	PA66	21 400	20 500	-4.21
	PMMA CM205	19 000	18 600	-2.10
	PA6	15 100	13 500	-10.60
	PC1100	17 950	17 500	-2.51
	POM M90	9 400	9 250	-1.60
	PET	6 550	6 350	-3.05

1 PVC

1 月份国内 PVC 市场继续下跌,截至月底,华东 SG-5 型跌至 5 105 元/t,较上月末跌幅 11.1%,乙烯法 1000 型跌至 5 517 元/t,跌幅 7.6%。价格下跌,一方面是由于国际原油以及 PVC 期货价格依然跌幅不减;另一方面是由于下游陆续开始停车,参与者信心尽丧,接货积极性不佳,华东、华南市场以及各地企业库存量不断增加所致。

2 聚烯烃

元旦过后,国际原油价格一泻而下,聚烯烃市场跌速进一步加快,中石化重拾挂牌销售政策,市场悲观气氛蔓延。中旬市场,期货市场率先反弹推动市场,工厂逢低集中备货,市场迎来持续一周的温柔上涨行情。生产企业库存快速消化,部分石化大区改回定价政策。下旬,下游工厂经历短暂的集中备货后需求迅速转淡,油价低位宽幅频繁震荡,国内

聚烯烃市场开启缓慢下跌态势。随着春节逐渐临近,工厂将陆续进入放假周期,缓慢下跌或将成为节前市场的主旋律。

3 PA6

1 月份, PA6 市场利空因素继续聚集,切片市场延续大幅下滑行情。元旦归来,原油市场继续下跌,给商品市场奠定降价基调。虽纯苯方面下跌较少,目前市场回到元旦之前价位,但己内酰胺本月大幅下跌。中石化己内酰胺挂牌价格共下调 1 400 元/t,液体货源价格更是下跌 1 700 元/t, PA6 成本面临严重利空。原料低价带动下,场内心态偏空, PA6 聚合工厂积极出货,低价频现,价格重心不断下挫。截至目前,华东市场低端价格在 12 800~13 300 元/t 现款送到;中高端价格在 13 300~13 800 元/t 现款自提,较月初价格下跌 1 200~1 500 元/t。价格继续下跌,下游用户心态欠佳。虽临近春节,但下游暂无集中备货,仍以刚需接盘为主,大单买盘稀少。成本下降同时需求欠佳, PA6 价格跌跌不休,业者心态脆弱,观望气氛弥漫,多谨慎观望。(卓创资讯)

橡塑制品业 2014 年利润增 2.8%

近日,国家统计局公布了 2014 年全国规模以上工业企业主要财务指标数据。2014 年,橡胶和塑料制品业规模以上企业主营业务收入达 29 569.9 亿元,同比增长 8%;利润总额 1 782 亿元,同比增长 2.8%;主营活动利润 1 766.7 亿元,同比增长 3.1%。2014 年全国规模以上工业企业实现利润总额 64 715.3 亿元,比上年增长 3.3%;实现主营活动利润 60 471.7 亿元,比上年增长 1.6%。2014 年,在 41 个工业大类行业中,28 个行业利润总额比上年增长,2 个行业持平,11 个行业下降。

据生意社监测,2014 年橡塑行业指数由年初的 893 点下降至年末的 738 点,整体下降了 17.36%,整个橡塑原材料价格的下跌或成为橡塑制品企业利润上升的主导因素。(中国色母粒网)