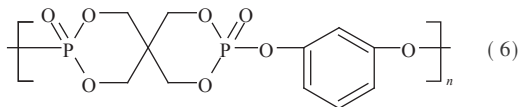


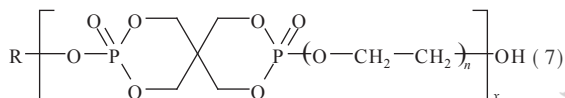
基于对上述几种产物的实验室研发经验,凌晓东^[11]以PDD与间苯二酚进行缩聚,合成了如下结构的(PDD/间苯二酚)共聚物,收率为63%。



该聚合物 725℃时的残炭率仍为 52%,说明其具有较高的稳定性。该项目的工业产品已在国内多家粘胶纤维生产公司得到应用,阻燃剂在纤维中的质量分数为 20%时,纤维的阻燃效果超过国家一级标准,OI 高于国外同类产品。

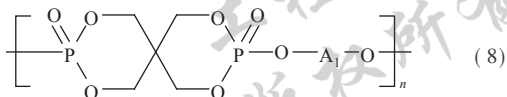
1.2 与多元醇类化合物反应

早在 20 世纪 60 年代,就有 PDD 与多元醇反应的专利出现,如以不同聚合度的聚乙二醇和 PDD 为原料合成一系列具有以下结构的阻燃剂^[12]:



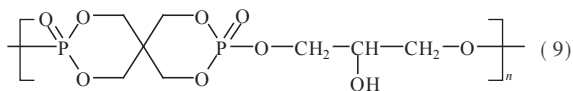
其中聚合度 $x=1 \sim 8$, 所报道的聚乙二醇的聚合度 n 最大可到 90。

近年来,四川大学王玉忠等^[13]以 PDD 和二元醇反应制得了具有以下结构的阻燃剂:



其中 A_1 为二价烷基或二价芳族基, 聚合度 n 为 1 ~40。该产品可以与聚酯单体进行原位聚合阻燃, 也可以与聚酯、聚烯烃等直接共混阻燃。同种结构的该产品对 PET 的阻燃效果表明, 添加量同为 10% 时, 共聚阻燃 PET 比共混阻燃 PET 的 OI 高 0.6% ~1.1%; 添加 20% 该产品共混阻燃低密度聚乙烯, 可使 OI 达到 25% ~26%。

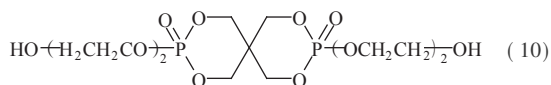
Chen Danqi 等^[14] 利用 PDD 与丙三醇反应, 制备出如下结构的 PPPBP:



PPBP 可用于 PET 的阻燃, 燃烧后形成的炭层结构致密, 阻燃效果明显, 并能有效防止 PET 的熔滴。Liu Wei 等^[15] 研究了 PPBP 的成炭过程。发现随着温度升高, P—O—C 分解, C—C 逐渐形成; 400℃ 以上, PPBP 分解残留物主要为含 C—C 和磷酸或聚磷酸, 磷酸或聚磷酸能促进成炭, 并阻止碳原子氧化, 而分解形成的炭层能有效阻止热量的传递。该阻燃剂的作用机理为磷系阻燃剂凝聚相阻燃模式中的成炭作用模式和涂层作用模式两种^[16]。

Chen Guihong 等^[17]以 PDD 与一缩乙二醇进行反应,制备出一种可应用于环氧树脂的阻燃剂 BDSPBP。该种阻燃剂成炭性能好,所形成的炭层致密,能很好地阻止热量的传递,在环氧树脂的共混改性中,当 BDSPBP 质量分数为 18%

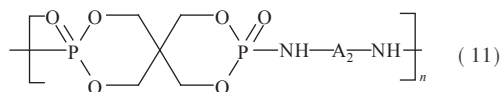
时, OI 达到 29.4%。该阻燃剂结构如下:



1.3 与胺类化合物反应

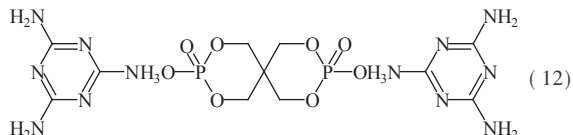
PDD 与胺类化合物反应可得到一系列 P—N 膨胀型阻燃剂。N 元素与 P 有较好的协同阻燃性, N 的存在有利于磷系阻燃剂分解生成聚磷酸, 在聚合物表面形成一层均匀的炭质泡沫层, 起到隔氧、隔热、抑烟的作用, 并能有效防止熔滴, 从而具有良好的阻燃性能。

在此类化合物的研究上,王玉忠等^[13]利用PDD与二元胺化合物,如对苯二胺、对甲苯二胺等制备了具有下列结构的一系列阻燃剂:

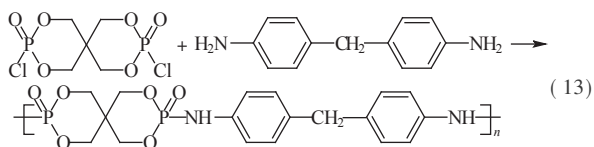


其中 A_2 为二价烷基或二价芳族基, 聚合度 n 为 1 ~ 40。该类阻燃剂具有与产物 (8) 类似的性质。

PDD 与蜜胺在水溶液或有机溶剂中反应可得到膨胀型阻燃剂 2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺环[5,5]十一烷-3,9-二氧化物双三聚氰胺盐(结构如下)。该种单质膨胀型阻燃剂集碳源、酸源及气源三组分于同一分子中,具有热稳定性好、相容性好、无毒等优点,主要作为添加型阻燃剂使用,已成功进行了商业化生产^[18-20]。该种阻燃剂可用于 PP 的阻燃,所制得的 PP 密度低,有良好的电气性能,添加量为 30% 时,材料的 OI 可达到 34%,阻燃级别达到 UL 94 V-0 级。



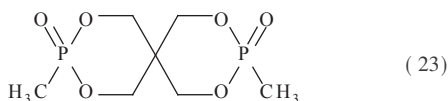
Ma Haiyun 等^[21] 按如下方法合成了 PDSPB。



PDSPB 熔点为 215 ~ 220℃, 600℃ 时残炭率为 42%, 可使 ABS 树脂的高温稳定性提高, 并能防止熔滴和有效抑烟。在聚合物分解过程中, PDSPB 可以起到成炭促进剂和脱水剂的作用, 所形成的膨胀炭层致密, 能有效抑制热量的传递。

2 以氯化螺环亚磷酸酯为中间体合成双螺环膦酸酯阻燃剂

以三氯化磷、季戊四醇为原料,可制备氯化螺环亚磷酸酯:3,9-二氯-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺环[5,5]十烷,如式(14)所示。该化合物的制备主要有两种方法:一种是催化反应,所使用的催化剂主要有吡啶类化合物及其盐酸盐、叔胺及胺盐类、无水氯化镁等,催化剂用量一般小于1%(基于季戊四醇的质量),反应温度在80℃左右;另一种为无催化反应,一般采用溶剂,如苯、甲苯、氯苯、邻二氯苯等,来助混并缓和反应以便控温,也可采用过量的三氯化磷作为反应物和溶剂^[1]。该化合物可以与一元脂肪醇反应得到螺环



4 结语

无卤双螺环磷(膦)酸酯阻燃剂具有含磷量高、形成炭层致密、毒性小、迁移性小、耐久性好等特点,符合当前阻燃剂市场的发展要求,发展前景广阔。但在其研究过程中仍存在以下问题:

(1) 开发的新产品种类较少,大多数产品仅处于实验室研发阶段,并未得到推广使用,可能的原因有很多,如工艺过于复杂、产率低、产物性质不稳定等,这些都会限制新产品的应用。

(2) 虽然某些产品的技术已经比较成熟,但由于国内对此类阻燃剂研究起步较晚,对其反应机理、阻燃机理的理论研究较少,有待进一步加强。

(3) 单一组分的阻燃剂往往难以达到理想的阻燃效果,双螺环磷(膦)酸酯阻燃剂与其它阻燃剂的复配使用仍是较大问题。

参考文献

- [1] 廖红英,等. 辽宁化工,2002,31(2):65-69.
- [2] Herbert G, et al. Pentaerythritol phosphoric acid ester sensitizers for photographic emulsions: US, 3169863 [P]. 1965-02-16.
- [3] 唐林生,等. 精细化工,1999,16:49-51.
- [4] 王华,等. 云南化工,2004,31(3):4-6.
- [5] 何晓强,等. 化工中间体,2007(6):16-17.
- [6] Ma Zhiling, et al. Journal of Applied Polymeric Science, 1997, 36: 1511-1515.
- [7] 王新龙. 有机磷系阻燃剂的合成、表征及应用研究[D]. 南京: 南京理工大学,2001.
- [8] 孙才英,等. 应用化学,2006,23(2):165-168.
- [9] 王新龙,等. 精细化工,2003,20(12):755-757.
- [10] 郭增山,等. 精细化工中间体,2006,36(3):43-46.
- [11] 凌晓东. 皮革化工,2007,24(4):40-42.
- [12] Herbert G, et al. Pentaerythritol phosphoric acid esters: US, 3342903 [P]. 1967-09-19.
- [13] 王玉忠,等. 具有双螺环结构的含磷阻燃剂及其制备方法: 中

国,200510021217.1[P]. 2005-12-21.

- [14] Chen Danqi, et al. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88: 349-356.
- [15] Liu Wei, et al. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92: 1046-1052.
- [16] 欧育湘,等. 阻燃剂性能、制造及应用[M]. 北京: 化学工业出版社,2006.
- [17] Chen Guihong, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102: 4978-4982.
- [18] Yuval H. Pentate salts of aminotriazines: US, 4154930 [P]. 1979-05-15.
- [19] 樊真,等. 安徽化工,1998(4):23-25.
- [20] 刘健,等. 化学世界,2003(4):203-205.
- [21] Ma Haiyun, et al. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92: 720-726.
- [22] 王元宏. 阻燃剂化学及其应用[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社,1988.
- [23] Gail H B, et al. Hydrogen phosphonates and polymer compositions containing them as flame retardants: US, 4070336 [P]. 1978-01-24.
- [24] William G, et al. New pentaerythryl phosphonates containing self-extinguishing thermoplastic compositions: US, 5338787 [P]. 1994-08-16.
- [25] William G, et al. Pentaerythryl phosphonates and their use in self-extinguishing compositions: US, 5288869 [P]. 1994-02-22.
- [26] William G, et al. Poly(pentaerythryl phosphonate) and its use in self-extinguishing compositions: US 5597855 [P]. 1997-01-28.
- [27] Gail H B, et al. Hydrogen phosphonates and polymers containing them as flame retardants: US, 4073767 [P]. 1978-02-14.
- [28] Gail H B, et al. Hydrogen phosphonates: US, 4086205 [P]. 1978-02-14.
- [29] 刘永. 磷杂螺环阻燃剂的合成[D]. 北京: 北京理工大学,2006.
- [30] Ohira Y. Production of pentaerythritol derivative: JP, 9169789 [P]. 1997-06-30.
- [31] 彭治汉. 一种双环磷酸酯阻燃剂及其合成方法: 中国, 1888013A [P]. 2007-01-03.

DEVELOPMENT ON THE SYNTHESIS AND APPLICATION OF THE HALOGEN-FREE BISPIROCICLIC PENTAERYTHRITOL PHOSPHATE FLAME RETARDANT

Jiang Xingsan, Yu Mingxun, Qiu Guihua

Gao Qun

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China) (Nanjing Military Representative Office in Jinan, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The synthesis of halogen-free bispirocyclic pentaerythritol phosphate flame retardant and its application advance were presented. Two main methods of using 3, 9-dichloro-2, 4, 8, 10-tetraoxa-3, 9-diphosphaspiro[5, 5] undecane-3, 9-dioxide (PDD) and 3, 9-dichloro-2, 4, 8, 10-tetraoxa-3, 9-diphosphaspiro[5, 5] undecane as intermediate product were presented separately. It was pointed out that the sort of flame retardant had a good industry application future. The problems during studying were brought forward.

KEYWORDS bispirocyclic pentaerythritol, phosphate ester, phosphite ester, flame retardant

中海油成功开发了可降解环保塑料袋

中海石油化学股份有限公司与中科院长春应化所合作的二氧化碳可降解塑料(PPC)下游产品应用开发科研项目取得重要进展,成功将二氧化碳可降解材料吹膜并制作成环

保塑料袋。

将二氧化碳可降解塑料制作成塑料袋,这在国内尚属首例。尤其是在国家“限塑令”出台后,这种环保塑料袋的成功开发令人鼓舞。(中聚网)