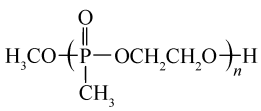
γ-Al_2O_3 催化合成聚甲基膦酸乙二醇酯的适宜活化温度的确定

孙才英[a]　任彪彪[a]　董天贺[b*]　代秋波[c]　肖　博[a]
（东北林业大学 [a]化学化工与资源利用学院，黑龙江省高校阻燃新材料重点实验室；
[b]园林学院　哈尔滨 150040；[c]赤峰市产品质量计量检测所　内蒙古 赤峰 024000）

摘　要　聚甲基膦酸乙二醇酯（PEMP）作为一种良好的阻燃剂，具有无毒、低烟、含磷量高、阻燃效果好的优点。γ-Al_2O_3是催化乙二醇（EG）和甲基磷酸二甲酯（DMMP）缩合生成 PEMP 的良好催化剂。但是由于γ-Al_2O_3容易吸附 CO_2和水分，降低其催化活性，所以使用前需要活化。活化温度影响着γ-Al_2O_3的催化活性。本文分别在 300、400、500、600、700 和 800 ℃不同温度下对γ-Al_2O_3进行活化，用 X 射线粉末衍射（XRD）分析了γ-Al_2O_3晶型变化、用低温氮吸附比表面积测试法（BET 法）测量了γ-Al_2O_3比表面积、孔径和孔容积，用傅里叶变换红外光谱（FTIR）分析了红外吸收变化，用吡啶吸附-FTIR 测定了γ-Al_2O_3的 Brønsted 酸位点与 Lewis 酸位点相对含量。比较了不同温度下活化的γ-Al_2O_3催化合成 PEMP 产品的纯度和粘度，找到了γ-Al_2O_3催化合成 PEMP 的适宜活化温度为 400 ~ 600 ℃。此时，γ-Al_2O_3属于典型的γ-Al_2O_3晶型，比表面积较大，孔径较小，所得 PEMP 产品纯度最高。

关键词　聚甲基膦酸乙二醇酯；γ-Al_2O_3；活化温度；催化活性
中图分类号：O621；O647　　文献标识码：A　　文章编号：1000-0518（2020）03-0307-07
DOI：10.11944/j.issn.1000-0518.2020.03.190233

γ-Al_2O_3具有比表面积大、吸附-脱附性能好、孔径可调、表面呈酸性的特点，有较丰富的同质异性相，能催化酯化、脱水等多种反应[1-3]。膦酸酯兼具阻燃性、增塑性、耐迁移等优点，应用广泛。聚甲基膦酸乙二醇酯（PEMP）（结构式如 Scheme 1 所示）是其中之一。张叶等[4]在辛酸亚锡的催化下，以五氧化二磷、乙二醇（EG）、甲基膦酸二甲酯（DMMP）为原料制备了 PEMP。丁思月等[5]在钛酸四丁酯催化下，以 DMMP 和 EG 为原料，合成了更高聚合度的 PEMP。程超等[6]以 DMMP 和 EG 为原料在离子液体[Bmim]BF_4和对甲苯磺酸催化下合成了 PEMP。



Scheme 1　The chemcal structure of PEMP

无论何种途径合成 PEMP，均需要酸催化。Lewis 酸具有接受电子的能力，可以容纳P═O的 π 电子或 O 原子上的孤对电子，使得 P 表现出更多的正电性，更容易和亲核基团如醇羟基等发生亲核反应。常用的 Lewis 酸催化剂有很多，如离子液体、磷钨酸铈、氯化铝、γ-Al_2O_3、氧化锌等，其中γ-Al_2O_3催化 EG 与 DMMP 缩合生成 PEMP 的效果比较明显[7]。但是由于γ-Al_2O_3的多孔性，容易吸附水分和二氧化碳等气体，降低催化活性，使用前需要活化。合适的活化温度既能除掉γ-Al_2O_3表面吸附的气体，又能保持γ-Al_2O_3的晶型，保证其高效催化的孔径和比表面积。

本文研究了 300、400、500、600、700 和 800 ℃不同温度活化下的γ-Al_2O_3的晶型结构和表面性质，对比了不同温度活化的γ-Al_2O_3对合成 PEMP 的催化活性，以确定γ-Al_2O_3催化合成 PEMP 的最佳活化温度。

1　实验部分

1.1　试剂和仪器

γ-Al_2O_3和吡啶购自阿拉丁，均为分析纯试剂；DMMP 购自青岛联美化工有限公司，工业纯（纯度

2019-09-03 收稿，2019-11-25 修回，2019-12-13 接受
中央高校基本科研业务费专项资金项目（2572018BK04）资助
通讯联系人：董天贺，教授；Tel：0451-82191490；E-mail：694130920@qq.com；研究方向：阻燃剂合成和阻燃材料

>99%);EG 购自天津市富宇精细化工有限公司,分析纯;H_2、N_2、He 均为 99.999% 高纯气,购自哈尔滨卿华气体公司。

XRD-6100 型 X 射线粉末衍射仪(XRD,日本岛津公司),Cu$K\alpha$ 射线,扫描范围 10° ~70°;ASAP 2020 型物理吸附仪(BET,美国 Micromeritics 公司);Perkin Elmer Spectrum 400 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,美国 PE 公司),溴化钾压片或涂膜法;安捷伦 7890B 型气相色谱仪(GC,美国 Agilent 公司),Agilent 19091J-413 型色谱柱;Pyris1 型热重分析仪(TGA,美国 PE 公司),空气气氛,升温速度 10 ℃/min;HWL-10MC 型高温节能马弗炉(山东华威炉业有限公司)。

1.2 γ-Al_2O_3的活化和结构表征

γ-Al_2O_3的活化 一定量的γ-Al_2O_3以 4 ~7 ℃/min 加热速率在马弗炉中分别加热至 300、400、500、600、700 和 800 ℃,恒温焙烧 4 h,趁热取出放入干燥器中抽真空冷却。

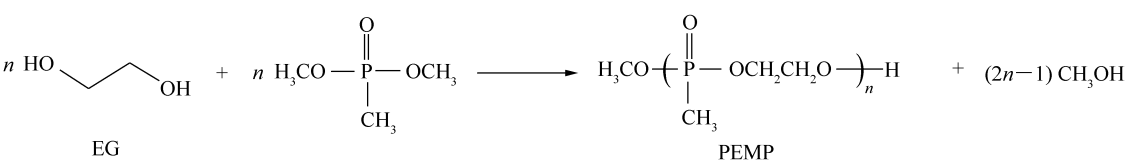
BET 方法测试比表面积 用低温 N_2吸附-脱附 BET 法测定活化γ-Al_2O_3比表面积。He 气作载气,p/p_0设置在 0.05 ~0.35 之间(p 为被吸附 N_2在吸附温度下平衡时的压力;p_0为 N_2在此温度下的饱和蒸气压)。

吸附吡啶测表面酸性 将活化的γ-Al_2O_3放入无水吡啶中回流 15 ~25 min 后滤出,放入真空干燥器真空保存。吡啶可以分别和γ-Al_2O_3上的 L 酸酸位、B 酸酸位形成鎓离子,吸附在γ-Al_2O_3表面上,在红外光谱上可以区别出两种鎓离子,根据红外吸收峰强度可以计算出 L 酸酸位和 B 酸酸位相对含量。

1.3 γ-Al_2O_3催化合成 PEMP

将 DMMP 和活化γ-Al_2O_3加入三口瓶,搅拌加热到 160 ℃,恒温下以 1 d/s 的速度滴加 EG,滴加完毕,继续恒温搅拌 4 h,100 ℃下减压旋蒸至不再有馏分产生,滤除催化剂γ-Al_2O_3,得到淡黄色粘稠液体 PEMP。

反应方程式如 Scheme 2 所示。



Scheme 2 Synthesis of PEMP

1.4 气相色谱检测 PEMP 纯度

设定柱箱初始温度为 80 ℃,保持 2 min,然后以 5 ℃/min 升至 100 ℃保持 4 min,以 15 ℃/min 速度升温至 280 ℃,保持 13 min。FID 检测器温度设为 280 ℃,H_2气流量 30 mL/min,空气流量 300 mL/min,尾吹气 N_2气流量为 35 mL/min。归一化产物峰,得出 PEMP 纯度。

1.5 PEMP 粘度测试

用奥氏粘度计测量 PEMP 粘度。粘度的大小取决于物质所处的温度和本性,根据 Poiseuille 式(1),整理得式(2)。两种液体的粘度之比等于它们自身密度ρ与流经粘度计的时间 t 乘积之比。

$$\eta = \pi r^4 \Delta p t / 8VL \tag{1}$$

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\Delta p_1 t_1}{\Delta p_2 t_2} = \frac{\Delta h g \rho_1 t_1}{\Delta h g \rho_2 t_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \tag{2}$$

式中,η 和 η_0分别为待测物和标准物粘滞系数(Pa/s),Δp 为管子两端的压强差(Pa),r 为管半径(m),L 为管长度(m),t 为液体流出管子的时间(s),V 为流出液体体积(m^3),Δh 为粘度计两管液面高度差(m)。

以蒸馏水为标准物,测量 PEMP 流经时间 t 和密度ρ,计算得到 PEMP 的粘度。

2 结果与讨论

2.1 活化γ-Al_2O_3结构表征

2.1.1 XRD 结果分析

活化γ-Al_2O_3的 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1 可以看出,300、400 和500 ℃活化γ-Al_2O_3的主要 2θ角为:67.00°、45.84°、37.59°、39.47° 和 19.44°,与γ-Al_2O_3的 XRD 谱图一致[8],说明在 300、400 和

500 ℃活化的γ-Al_2O_3晶型结构未发生明显改变,可能只是脱附掉所吸附的二氧化碳和水分;500、600 ℃,67.00°、61.92°和 45.86°的峰尖锐程度逐渐变弱,半峰宽增大,37.59°和 32.76°两个峰逐步重叠成肩峰,说明γ-Al_2O_3晶型逐渐发生变化;600、700 和 800 ℃,主要 2θ 角峰值变为:66.77°、45.05°(宽峰)、37.37°和 32.40°,显现出 θ-Al_2O_3的特征[8],说明活化温度高于 600 ℃时γ-Al_2O_3中有 θ-Al_2O_3晶型出现。此时γ-Al_2O_3可能脱水,晶体结构向 θ-Al_2O_3转化。因此为了得到较好催化活性的γ-Al_2O_3,活化温度不能超过 600 ℃,以防晶型发生转变。

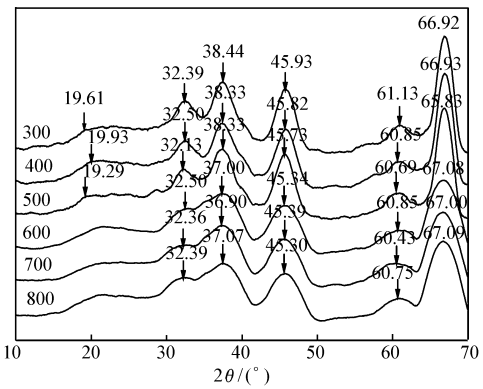


图 1　不同温度活化γ-Al_2O_3的 XRD 谱图

Fig. 1　XRD curves of γ-Al_2O_3 activated at different temperatures

2.1.2　BET 法测比表面积

由 BET 方程式(3)变形得到式(4)。

$$V_a = \frac{V_m pC}{(p_0 - p)[1 - (p/p_0) + C(p/p_0)]} \times 100\% \tag{3}$$

$$\frac{p}{V_a(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{p}{p_0} \tag{4}$$

式中,V_a为平衡压力为 p 时 γ-Al_2O_3吸附 N_2气的总体积(mL/g);V_m为γ-Al_2O_3表面单层吸附氮气的体积(mL);C 为常数。

以$\frac{p}{V_a(p_0-p)}$对$\frac{p}{p_0}$作图得图 2。根据图 2 数据,计算活化γ-Al_2O_3比表面积 S_g。

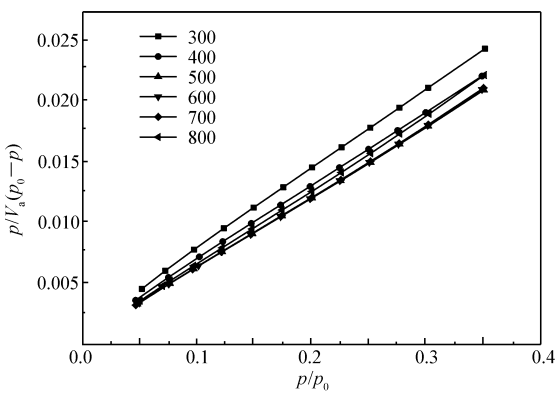


图 2　比表面积测定的 $p/V_a(p_0-p) \sim p/p_0$图

Fig. 2　Curves of $p/V_a(p_0-p) \sim p/p_0$ for specific surface area measurement

以 300 ℃下活化的γ-Al_2O_3,说明比表面积计算方法。根据图 2 线性方程(列于表 1),联立式(4)的斜率$\frac{C-1}{V_m C}$和截距$\frac{1}{V_m C}$,即可获得γ-Al_2O_3吸附氮气的单层体积 V_m。

根据 V_m即可利用式(5)求出比表面积 S_g。

$$S_g = \frac{V_m \cdot N_A \cdot A_m}{22400m} = \frac{4.36V_m}{m} \tag{5}$$

式中,S_g 是γ-Al_2O_3的比表面积(m^2/g),V_m是γ-Al_2O_3吸附的单层 N_2气体积(cm^3),m 是γ-Al_2O_3的质量(g),N_A是阿伏伽德罗常数,A_m是 N_2气分子的截面积(16.2×10^{-20} m^2),22400 为标准状况下 1 mol 气体的体积(mL)。

假设γ-Al_2O_3的孔道中已经吸满 N_2气,随着不断抽真空,孔道中的 N_2气压力逐步降低,根据 Kelvin 方程式(6),可以计算其平均孔径 r_m。计算结果列于表 1。

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma V}{RTr_m} \tag{6}$$

式中,γ 为液氮表面张力[9],V 为γ-Al_2O_3吸附的液氮体积(mL),r_m为γ-Al_2O_3平均孔径(nm)。

根据表 1 结果比较发现,γ-Al_2O_3比表面积 S_g随着温度的增加而降低,当温度升至 600 ℃时,S_g基本保持不变;孔径 r_m则随着温度的升高而增大;吸附 N_2气的总体积 V_a随着温度的升高逐渐减小。γ-Al_2O_3可能在 300 ℃附近开始脱去表面吸附的 CO_2和水分,使得孔径变大。达到 600 ℃以上,脱附基本完毕,S_g 和 V_a不再有明显变化;但是从 XRD 得知晶体形态仍在变化,使得 r_m继续增加。因此,要想得到较高 S_g的γ-Al_2O_3,活化温度应在 600 ℃以内。

表 1 BET 法测得γ-Al_2O_3比表面积 S_g、孔径 r_m 以及总体积 V_a

Table 1 Specific surface area S_g, pore diameter r_m and total volume V_a of γ-Al_2O_3 measured by BET

T_a^*/℃	Linear equation	V_m/mL	S_g/($m^2 \cdot g^{-1}$)	r_m/nm	V_a/($cm^3 \cdot g^{-1}$)
300	$y=0.065\,82x+0.001\,41$	29.6	210.8	13.4	0.39
400	$y=0.060\,75x+0.001\,01$	16.5	185.1	13.5	0.33
500	$y=0.057\,89x+0.000\,59$	6.0	171.9	14.2	0.29
600	$y=0.058\,29x+0.000\,55$	5.1	151.3	16.3	0.25
700	$y=0.058\,44x+0.000\,54$	5.0	152.5	18.9	0.25
800	$y=0.061\,27x+0.000\,51$	4.2	151.5	24.2	0.24

* T_a: Activated temperature.

2.1.3 γ-Al_2O_3的 FTIR 表征结果及分析

图 3 是不同温度活化的γ-Al_2O_3的 FTIR 图。FTIR 图中各个吸收峰的变化,反映了γ-Al_2O_3晶体结构的改变。从图 3 中可以看出随着活化温度升高,3412 cm^{-1}处 O—H 伸缩振动峰和 1623 cm^{-1}处 O—H 变形振动峰强度在减弱[10],说明随着活化温度的升高,γ-Al_2O_3表面上的—OH 逐渐减少。1000 ~ 500 cm^{-1}为γ-Al_2O_3的特征指纹区,300 ~ 500 ℃活化的γ-Al_2O_3在此范围内峰强及峰宽基本一致,说明晶型相同;大于 600 ℃活化的γ-Al_2O_3在此范围内峰强及峰形出现差异,说明晶型在变化。

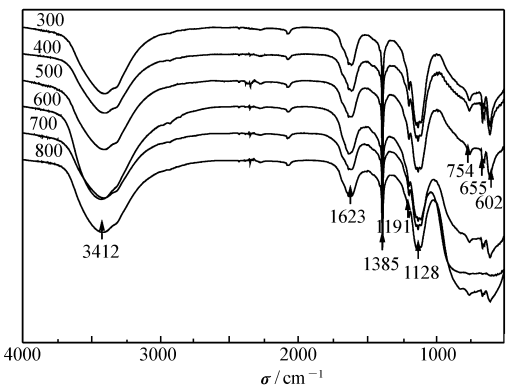


图 3 不同温度活化γ-Al_2O_3的 FTIR 图

Fig. 3 FTIR spectra of γ-Al_2O_3 activated at different temperatures

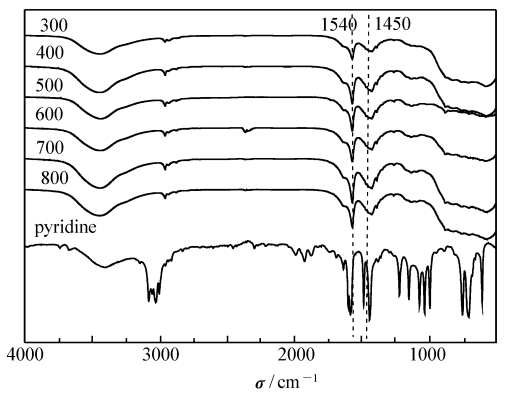


图 4 不同温度活化γ-Al_2O_3吸附吡啶的 FITR 图

Fig. 4 FTIR spectra of pyridine-adsorbed γ-Al_2O_3 activated at different temperatures

γ-Al_2O_3结构表面的—OH 与酸性有关。不同温度活化γ-Al_2O_3吸附吡啶后的 FTIR 如图 4 所示。1540 cm^{-1}处为吡啶吸附在γ-Al_2O_3的 B 酸位的吸收峰,1450 cm^{-1}处为吸附在 L 酸位的吸收峰[11]。

根据式(7)可以定量地判断活化γ-Al_2O_3结构中 B 酸与 L 酸酸位的相对含量(C_B/C_L)。

$$\frac{C_B}{C_L} = \frac{E_{1540}}{E_{1450}} \times \frac{A_L}{A_B} \tag{7}$$

式中,E_{1540}和 E_{1450}分别为谱带的消光系数,γ-Al_2O_3的 E_{1540}和 E_{1450}比值为 1.08[12]。A_L和 A_B分别为 1450 和 1540 cm^{-1}处吸收峰的积分强度。根据图 4 求得活化γ-Al_2O_3在 1450 和 1540 cm^{-1}处吸收峰的积分面积,从而得到 C_B/C_L值列于表 2。

表 2 不同温度活化的γ-Al_2O_3的 B 酸与 L 酸相对强度

Table 2 Relative intensity of B acid and L acid of γ-Al_2O_3 activated at different temperatures

T_a/℃	L integrating range/cm^{-1}	B integrating range/cm^{-1}	L integral area	B integral area	C_B/C_L
300	1 780 ~ 1 520	1 520 ~ 1 230	425.7	140.4	0.36
400	1 763 ~ 1 519	1 414 ~ 1 343	714.5	221.1	0.33
500	1 615 ~ 1 536	1 459 ~ 1 392	387.7	80.9	0.22
600	1 950 ~ 1 524	1 522 ~ 1 282	2 883.8	481.3	0.18
700	1 617 ~ 1 522	1 474 ~ 1 459	843.5	7.4	0.01
800	1 617 ~ 1 522	1 487 ~ 1 420	256.0	1.4	0.01

由表 2 结果可以看出,随着活化温度的升高,γ-Al_2O_3的 C_B/C_L值逐渐减小,B 酸中心逐渐转化成 L 酸中心。温度增高时,γ-Al_2O_3吸附的 CO_2脱附,使得γ-Al_2O_3暴露出金属离子,提供更多 L 酸中心。温度升高到 600 ℃以上,γ-Al_2O_3上的羟基脱水,B 酸进一步转化为 L 酸,使得 C_B/C_L数值更小。

2.1.4　γ-Al_2O_3热重分析

图 5 是γ-Al_2O_3的热重/微分热重(TG/DTG)曲线。从图 5 可以看出,γ-Al_2O_3从室温到 250 ℃左右迅速失重 1.5%,此间 DTG 曲线出现明显失重速率峰。之后失重速率变缓,到 700 ℃左右又大约失重 1%,其间 DTG 曲线无明显失重速率变化。之后不再有明显失重。这和 XRD、BET 以及 FTIR 研究结果相吻合,γ-Al_2O_3受热,在 300 ℃之前失掉吸附的占总质量的 1.5% 左右水分和 CO_2。随着温度的升高,γ-Al_2O_3表面 B 酸位的 OH 逐渐脱水,孔径增大,B 酸含量下降。600 ℃以后,γ-Al_2O_3晶型出现θ-Al_2O_3,催化活性下降。

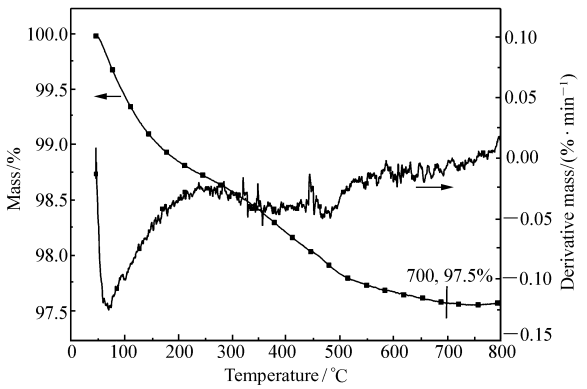


图 5　γ-Al_2O_3的 TG/DTG 图

Fig. 5　TG/DTG curves of γ-Al_2O_3

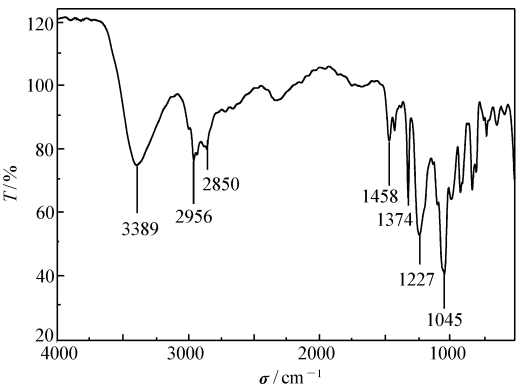


图 6　PEMP 红外光谱图

Fig. 6　FTIR spectrum of PEMP

2.2　γ-Al_2O_3催化合成的 PEMP 的表征

2.2.1　红外光谱

图 6 是合成的 PEMP 的红外光谱。不同温度活化的γ-Al_2O_3催化合成的 PEMP 的 FTIR 谱图完全一样,所以仅选择其中一幅红外光谱图结果进行分析。3389 cm^{-1}处为 O—H 伸缩振动峰,2958 和 2850 cm^{-1}处为 C—H 伸缩振动吸收峰,1458 cm^{-1}处为亚甲基的弯曲振动峰,在 1045 cm^{-1}处是较强的 C—O 的特征吸收峰,1227 cm^{-1}处是P═O吸收峰。

2.2.2　PEMP 纯度和粘度

用气相色谱分析的 PEMP 纯度,以及 PEMP 的奥氏粘度测试结果列于表 3 中。由表 3 可以看出,随着γ-Al_2O_3活化温度升高,PEMP 奥氏粘度逐渐增大。

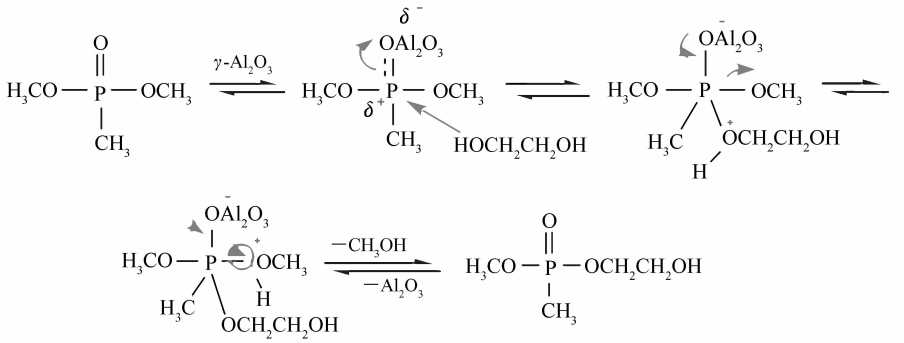
300、400、500 和 600 ℃活化γ-Al_2O_3催化合成的 PEMP 纯度逐渐升高,最高达到 70% 以上。活化温度继续升高,PEMP 纯度却有下降趋势,说明有较多副产物生成。内含水分和 CO_2的 300 ℃活化的γ-Al_2O_3,孔径较小,EG 和 DMMP 分子进出受限,反应机会降低,产品生成量少,致使产品粘度和纯度均

表 3　不同温度活化γ-Al_2O_3催化合成的 PEMP 的粘度 η 和纯度测试结果

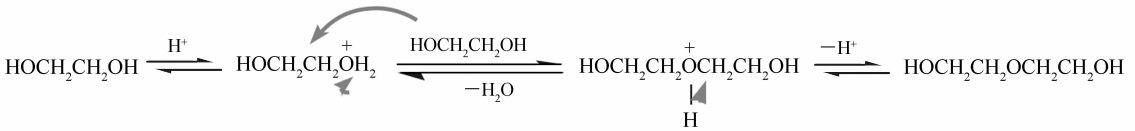
Table 3　Viscosity and purity of PEMP catalyzed by γ-Al_2O_3 activated at different temperatures

T_a/℃	Time/s	ρ/(kg·m^{-3})	$\eta\times10^2$/(Pa·s)	Purity/%
300	81.3	1 098	0.28	14.8
400	361.5	1 062	1.22	60.8
500	255.1	1 164	0.90	63.0
600	435.2	1 164	1.61	70.1
700	518.6	1 262	2.08	58.4
800	655.2	1 005	2.10	63.6
Distilled water	28.1	997	0.09	

很低。400、500 和 600 ℃活化的γ-Al_2O_3,孔径大小适中,反应物分子可以自由进出催化剂空穴,与催化剂表面充分接触,同时 L 酸强度与 B 酸强度之比较大,催化活性高,产物纯度较高。如果 B 酸含量较大或γ-Al_2O_3孔径较大,可能会在孔隙内催化 EG 分子间脱水,形成聚醚,降低催化目标产物生成活性。主副反应机理如 Scheme 3 和式 Scheme 4 所示。700 ℃以上活化的 γ-Al_2O_3选择性较差,产品粘度和纯度降低。



Scheme 3 Reaction mechanism of synthesis of PEMP catalyzed by L acid



Scheme 4 Side reactions that may occur under the catalysis of B acids

可以看出,γ-Al_2O_3在 400、500 和 600 ℃活化,B 酸与 L 酸强度之比小于 0.334,孔径小于 16.3 nm 对 EG 与 DMMP 反应合成 PEMP 的催化活性最好。

3 结 论

用γ-Al_2O_3催化合成 PEMP 时,γ-Al_2O_3预先需要活化。400、500 和 600 ℃活化的γ-Al_2O_3,脱除了所吸附的 CO_2和水分,同时未发生晶型改变,具有较大的比表面积和较小的孔径,催化活性反应选择性最高。600 ℃活化的γ-Al_2O_3催化所得 PEMP 纯度最高,达到 70% 以上。推广到其它使用γ-Al_2O_3催化的反应,也会存在适宜的γ-Al_2O_3活化温度。

参 考 文 献

[1] Xie W, Chen J. Heterogeneous Interesterification of Triacylglycerols Catalyzed by Using Potassium-Doped Alumina as a Solid Catalyst[J]. *J Agric Food Chem*, 2014, **62**(43): 10414-10421.

[2] Samanta P N, Leszczynski J. High-temperature Thermoelectric Transport Behavior of the Al/γ-Al_2O_3 Interface: Impact of Electron and Phonon Scattering at Nanoscale Metal-Ceramic Contacts[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, **20**: 14513-14524.

[3] Shi D, Wang H M, Libor K, *et al*. WO_x, Supported on γ-Al_2O_3, with Different Morphologies as Model Catalysts for Alkanol Dehydration[J]. *J Catal*, 2018, **363**: 1-8.

[4] ZHANG Ye, YU Chunhong, YANG Jinfei. Synthesis of Low-polymeric Organic Phosphonate Flame Retardant[J]. *J Nanjing Norm Univ(Eng Technol Ed)*, 2008, (2): 56-58(in Chinese).
张叶,于春红,杨锦飞. 低聚有机膦酸酯阻燃剂的合成[J]. 南京师范大学学报(工程技术版),2008,(2):56-58.

[5] DING Siyue, YAO Yuewei, FANG Jikun. Synthesis and Application of Reactive Oligomer Organic Phosphonate Flame Retardant[J]. *Polyurethane Ind*, 2012, **27**(6): 17-20(in Chinese).
丁思月,姚玥玮,方霁堃. 反应型低聚有机膦酸酯阻燃剂的合成与应用[J]. 聚氨酯工业,2012,**27**(6):17-20.

[6] CHENG Chao, SUN Caiying. Synthesis of Poly(oxy-1,2-ethanediyl)methylphosphonate Catalyzed by [Bmim]BF_4/*p*-TSA [J]. *Fine Chem*, 2013, **30**(10): 1155-1159, 1176(in Chinese).
程超,孙才英. [Bmim]BF_4/*p*-TSA 催化合成聚甲基膦酸乙二醇酯[J]. 精细化工,2013,**30**(10):1155-1159,1176.

[7] WU Qiang, LU Qianwen, YU Yuanhao, *et al*. The Catalytic Synthesis and End-capping of Poly(oxy-1,2-ethanediyl) methylphosphonate[J]. *Chem Adhes*, 2015, (4): 278-281(in Chinese).

吴强,李乾文,于元浩,等. 聚甲基膦酸乙二醇酯的催化合成与封端[J]. 化学与黏合,2015,(4):278-281.
[8] LI Bo,SHAO Lingling. Appraisal of Alumina and Aluminium Hydroxide by XRD[J]. *Inorg Chem Ind*,2008,(2):54-57 (in Chinese).
李波,邵玲玲. γ-Al_2O_3、氢γ-Al_2O_3的 XRD 鉴定[J]. 无机盐工业,2008,(2):54-57.
[9] Jasper,Joseph J. The Surface Tension of Pure Liquid Compounds[J]. *J Phys Chem Ref Data*,1972,**1**(4):841.
[10] Mallakpour S,Khadem E. Recent Development in the Synthesis of Polymer Nanocomposites Based on Nano-alumina[J]. *Prog Polym Sci*,2015,**51**:74-93.
[11] Parry E P. An Infrared Study of Pyridine Adsorbed on Acidic Solids. Characterization of Surface Acidity[J]. *J Catal*,1963,**2**(5):371-379.
[12] Hughes T R,White H M ,White R J. Brønsted and Lewis Acid Site Concentrations in Fluorided Alumina from the Infrared Spectra of Adsorbed Pyridine Species[J]. *J Catal*,1969,**13**(1):58-64.

Optimal Activation Temperature of γ-Al_2O_3 for Catalytic Synthesis of Poly(oxy-1,2-ethanediyl)methylphosphonate

SUN Caiying[a], REN Biaobiao[a], DONG Tianhe[b*], DAI Qiubo[c], XIAO Bo[a]
([a]*Heilongjiang Key Laboratory of Molecular Design and Preparation of Flame Retarded Materials, College of Chemistry, Chemical Engineering and Resource Utilization/*
[b]*School of Landscape Architecture; Northeast Forestry University, Harbin* 150040, *China*;
[c]*Chifeng Product Quality and Mearurement Inspect Institute, Chifeng, Inner Mongolia* 024000, *China*)

Abstract Poly(oxy-1,2-ethanediyl)methylphosphonate(PEMP) as a good flame retardant has lots of benefits such as non-toxic, low smoke, high phosphorus content and better flame retardant effects. γ-Al_2O_3 is a good catalyst for the condensation of ethylene glycol (EG) and dimethyl phosphate (DMMP) to produce PEMP. However, since γ-Al_2O_3 is easy to absorb CO_2 and water to reduce its catalytic activity, activation is needed before use. The activation temperature affects the catalytic activity of γ-Al_2O_3. In this paper, γ-Al_2O_3 was activated at different temperatures from 300 ,400, 500, 600, 700 and 800 ℃. γ-Al_2O_3 crystal form was analyzed by X-ray difraction (XRD) and its specific surface area, pore diameter and pore volume were measured by Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. The change of infrared absorption was analyzed by Fourier transfer infrared (FTIR). The relative contents of Brønsted acid and Lewis acid sites in γ-Al_2O_3 were determined by pyridine adsorption-FTIR. The purity and viscosity of PEMP catalyzed by γ-Al_2O_3 were compared, and the optimal activation temperature of γ-Al_2O_3 was found to be 400, 500 and 600 ℃. At this time, γ-Al_2O_3 is a typical γ-Al_2O_3 with large specific surface area and small pore diameter, and the obtained PEMP product has the highest purity.

Keywords poly(oxy-1,2-ethanediyl)methylphosphonate; γ-Al_2O_3; activation temperature; catalyzed activity

Received 2019-09-03; Revised 2019-11-25; Accepted 2019-12-13
Supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities(No. 2572018BK04)
Corresponding author: DONG Tianhe, professor; Tel: 0451-82191490; E-mail: 694130920@qq.com; Research interests: synthesis and materials of flame retardant