

磷酸蜜胺合成的工艺条件选择^{*}

杨锦飞, 黄小冬, 郑丽卿

(南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 南京)

[摘要] 以磷酸和蜜胺为原料, 合成阻燃剂磷酸蜜胺, 确定了最佳的工艺条件.

[关键词] 磷酸蜜胺, 合成, 工艺条件

[中图分类号] O634.5; [文献标识码] B; [文章编号] 1672-1292(2002)03-0074-02

磷酸蜜胺又名磷酸三聚氰胺, 是一种新型高效阻燃剂, 由于磷-氮协同共存于同一化合物中, 阻燃效果特别优良. 且磷酸蜜胺具有较高的熔点, 不易水解, 作用时释放出的气体毒性很低^[1]. 该产品与高聚物有较好的相容性. 除了阻燃性能优良, 还具有优异的热稳定性、耐久性和耐候性. 所以, 该阻燃剂广泛用于增强聚酰胺纤维、聚氨酯^[2]、塑料等方面的阻燃, 特别是作为阻燃涂料中的发泡和阻燃成份, 效果明显优于同类型其它产品. 同时它还是一种很好的绝缘保温材料^[3].

该产品在国外已有商品销售, 目前国外的生产工艺主要用直接法又称干法, 此法由于反应难于均匀, 产品的色泽差, 纯度低. 而国内尚未见研究和产业化报道, 本文以三聚氰胺和磷酸为原料在溶剂中一步合成目标分子. 反应条件温和, 产品纯度高, 色泽好, 易工业化.

1 实验过程

1.1 主要原料

三聚氰胺; 磷酸, 85%; 以上均为化学纯试剂.

1.2 主要仪器

6511 型电动搅拌器, 上海标本模具厂; X6 精密熔点测定仪, 北京第三光学仪器厂; 250 mL 磨口三颈烧瓶; 温度计; 恒压滴液漏斗.

1.3 操作步骤

在 250 mL 三颈烧瓶中加入 80 mL 自制质子化的溶剂和 12.6 g (0.1 mol) 的三聚氰胺. 搅拌均匀, 加热使混合液温度达到 80℃, 待温度恒定后, 从恒压滴液漏斗滴加 12.1 g (0.105 mol) 磷酸溶液, 滴加完毕, 控制在 80~100℃保温反应 1.5 h, 停止加热, 冷却以后抽滤, 干燥得产品 20.8 g, 产率以三聚氰胺计算得 93.9%. 滤液循环使用.

2 结果和讨论

2.1 结果

见表 1.

2.2 讨论

2.2.1 合成方法的选择

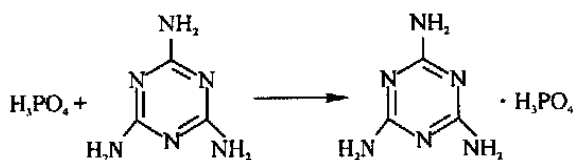
目前, 合成磷酸蜜胺的方法主要是磷酸和三聚氰胺发生酸碱中和反应, 反应方程式如下:

表 1 产品检测结果

项目	结果
外观	白色粉末
熔点/℃	> 370
磷含量/%	13.5
氮含量/%	36.2

^{*} 收稿日期: 2001-12-02.

作者简介: 杨锦飞, 1956-, 南京师范大学化学与环境科学学院副教授, 主要从事有机化学教学与研究.



该合成方法可分为溶剂法和非溶剂法. 我们分别对这两种方法进行了实验比较.

非溶剂法反应时, 由于两个原料一个是固体, 一个是液体, 反应中又放出大量的热量, 使搅拌难以进行, 反应不均匀. 产品外观呈灰白色, 纯度也较差. 工业化生产将更加困难. 溶剂法反应时, 反应均匀, 产品有较好的外观, 反应过程较温和、易控制, 利于工业生产. 所以我们选择了溶剂法合成磷酸蜜胺.

两种方法对产品质量的影响见表 2.

表 2 两种方法对产品质量的影响

方法	外观	纯度/ % (化学分析法)
溶剂法	白色粉末	> 97.1
非溶剂法	灰白色颗粒	< 94.3

表 3 反应温度对产品产率的影响

温度/ °C	产率/ %
60~ 80	85.5~ 86
80~ 100	93~ 94
100~ 120	92~ 93

2.2.2 反应温度的影响 三聚氰胺和磷酸反应是放热反应, 在保证产品纯度的情况下, 控制反应温度对产品产率影响较大. 反应开始时放热, 一段时间后, 反应逐步平缓降温, 此时, 需加热保持在一定温度下反应, 否则反应不完全. 当反应温度再升高时, 增加了能量消耗, 而产品收率无明显提高. 见表 3. 实验表明, 反应温度宜控制在 80~ 100 °C.

2.2.3 原料物质的量之比 在反应中, 三聚氰胺和磷酸的不同摩尔比会导致不同的产物. 如 $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ (1 ◇ 1 反应产物)、 $2\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ (2 ◇ 1 反应产物)、 $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_4$ (1 ◇ 2 反应产物) 等等. 而在某一物质的量之比下所得的产物往往是以上产物的混合物. 所以, 在该反应中, 我们严格将磷酸和三聚氰胺的物质的量之比控制在 1.05 ◇ 1, 反应完成后, 经抽滤、洗涤、干燥得到了高质量的磷酸蜜胺.

2.2.4 反应时间的影响 该反应本质上是酸碱中和反应, 开始反应速度较快, 但随着反应的进行, 速度逐步减慢, 反应是否完全, 即产品的得率和反应时间有密切关系. 见表 4.

表 4 反应时间对产品产率的影响

反应时间/h	产率/ %
1~ 1.57	75.2~ 80.4
1.5~ 2.0	80.5~ 91.5
2.0~ 2.5	91.5~ 94.3
2.5~ 3.2	94.3~ 94.5

实验表明, 反应的适宜时间应控制在 2~ 2.5 h 为宜, 超过这个时间产品得率变化不大.

2.2.5 母液循环 在本研究中, 产品过滤后的母液可循环使用, 一般循环 6 次不影响产品质量, 积累的母液经回收溶剂后的产物可降低等级使用, 对环境不造成污染.

3 结论

经比较, 采用溶剂法合成磷酸蜜胺, 产品质量较好, 得率较高. 最佳工艺条件为: 原料物质的量之比磷酸 ◇ 蜜胺 1.05 ◇ 1, 反应温度 80~ 100 °C, 反应时间 2.5 h. 该工艺条件易于工业化生产, 无环境污染.

[参考文献]

- [1] 于永忠. 阻燃材料手册[M]. 北京: 群众出版社, 1990. 49~ 51.
- [2] 欧育湘. 阻燃剂- 制造、性能及应用[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1997. 139~ 141.
- [3] Habicher W D. 三聚氰胺磷酸盐的应用[C]. 中国阻燃学会编.
- [4] 全国 2001 阻燃学会年会论文集[S]. 昆明: 中国阻燃学会, 2001, 134.

(下转第 78 页)

表 3 不同反应温度时氯乙酸的转化率

反应温度/℃	氯乙酸的转化率 [*] / %
60	11. 6
70	34. 9
80	70. 9
90	90. 1
100	90. 1

* 反应 3 h 后取样测定.

表 4 不同反应时间时氯乙酸的转化率

反应时间/h	氯乙酸的转化率 [*] / %
2	81. 9
3	90. 1
4	93. 3
5	95. 6

* 反应温度为 90℃.

综上所述, 氯乙酸水解生产羟基乙酸的工艺过程中, 用摩尔法通过测定反应液中氯化钠的物质的量, 从而间接计算出氯乙酸的水解率. 根据所测定的结果选择氯乙酸水解的条件为加碱量为氯乙酸物质的量的 1. 1 倍、反应温度为 90℃、反应时间为 5h, 氯乙酸的水解转化率为 95. 6% .

利用反应物或生成物的特点, 用合适的容量法来代替复杂费时的仪器分析方法来选择确定工艺路线和工艺条件, 建立方便、简单、准确的中控分析方法. 该方法已应用于生产工艺的中控分析.

[参考文献]

[1] 杨艳平, 张毅安. 水解法合成羟基乙酸[J]. 陕西化工, 1994(1) : 37~ 38.

[2] 刘珍. 化验员读本(第三版, 上册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998, 311~ 315.

[3] 陈栋梁, 瞿美臻, 白宇新, 等. 乙醇酸的合成与应用[J]. 合成化学, 2001, 9(3) : 194~ 198.

A Method for Middle controlled Analysis of Hydroxyacetic Acid Produced from Chloroacetic Acid Hydrolysis

Wang Yuping, Peng Panying, Sun Chunxia

(College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, PRC)

Abstract: The amount of hydroxyacetic acid, equal to that of sodium chloride, produced from chloroacetic acid hydrolysis is determined by adopting Moore method and there fore the ratio of transformation of chloroacetic acid hydrolyzed can be calculated. The middle controlled method is faster, more convenient and precise than that of HPLC.

Key words: Moore method, hydroxyacetic acid, chloroacetic acid, middle control analysis

[责任编辑: 孙德泉]

(上接第 75 页)

Technological Selection on the Synthesis of Melamint Phosphate

Yang Jinfei, Huang Xiaodong, Zheng Liqing

(College of Chemistry and Enviromental Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, PRC)

Abstract: The melamine phosphate is synt hesized from melamine and phosphoric acid. The optimum technological conditions are determined.

Key words: melamine phosphate, synthesis, technological conditions

[责任编辑: 孙德泉]