

# 一种新型膨胀型阻燃剂的合成

于春红, 张 叶, 严 慧, 杨锦飞

(南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

**[摘要]** 以季戊四醇、三氯氧磷、三聚氰胺为原料经 3 步合成了膨胀型阻燃剂双(1-氧代-4-亚甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2,2,2]辛烷)磷酸酯三聚氰胺盐(Melab is)。重点对第一步反应的条件进行了探索。通过对比实验确定了第一步反应的溶剂为 1,4-二氧六环, 缚酸剂为三乙胺, 三氯氧磷与季戊四醇物质的量之比为 1.04:1, 反应时间为 5 h, 反应温度为 95℃。在此条件下产率可达 84.0%。同时采用元素分析、IR 等分析方法证实了产品的结构。

**[关键词]** Melab is 膨胀型阻燃剂, 三聚氰胺, 合成

**[中图分类号]** TQ 226.63 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1672-1292(2007)04-0059-04

## Synthesis of a New Intumescent Flame Retardant

Yu Chunhong Zhang Ye Yan Hui Yang Jinfei

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

**Abstract** Bis(2,6,7-trioxo-1-phospha bicyclo[2,2,2]-octane-4-methanol) phosphate(Melab is) was synthesized from pentaerythritol, phosphorous oxychloride and melamine after the three-step. We mainly focus on the reaction conditions of step 1. It is determined by contrastive experiment that triethylamine and 1,4-Dioxane are used as HCl acceptor and the solvent of the first step. With an experiment method, the suitable synthesis condition are defined as follows: the molar ratio of phosphorous oxychloride and the pentaerythritol is 1.04:1, reaction time 5h, reaction temperature 95℃. Under the above conditions, synthetic productivity can reach 84.0%. The structure of the product was defined by elemental analysis and IR.

**Key words** Melab is, intumescent flame retardant, melamine synthesis

## 0 引言

随着高分子材料的发展,人们对材料的阻燃性能有更高要求。膨胀型阻燃剂是 20 世纪 90 年代以来阻燃材料最为活跃的研究领域之一<sup>[1-4]</sup>。膨胀型阻燃剂具有低毒、抑烟、不腐蚀、对热及紫外线稳定、阻燃效果佳等优点,经膨胀型阻燃剂处理的高聚物在燃烧裂解时表面生成膨胀碳层,此层阻燃、隔热、隔氧,生烟量少,不易生成有毒气体和腐蚀性气体<sup>[5]</sup>。

此前,膨胀型阻燃剂大多是将含有碳源、酸源、发泡源等 3 种组分化合物混合而成,这种混合物难免会带来材料中各组分分布不均,材料的机械、力学性能明显下降等问题<sup>[6-7]</sup>。本文合成的膨胀型笼状磷酸酯类阻燃剂将碳源(季戊四醇)、酸源(磷酸)、发泡源(三聚氰胺)等 3 种组分巧妙地设计在一个分子中,解决了阻燃材料中各组分分布不均问题。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

试剂:三氯氧磷,1,4-二氧六环,乙腈,季戊四醇,三聚氰胺,均为化学纯。

收稿日期:2006-12-15

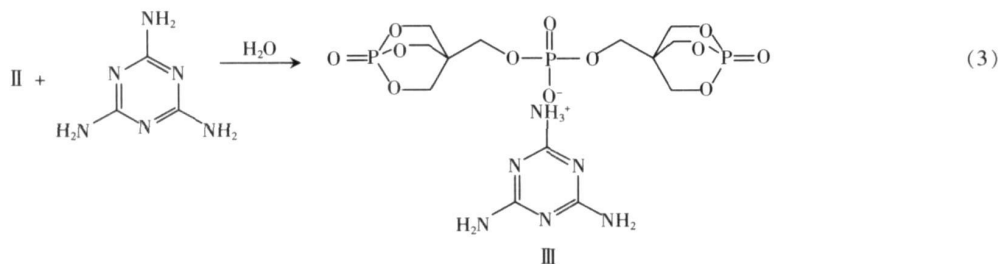
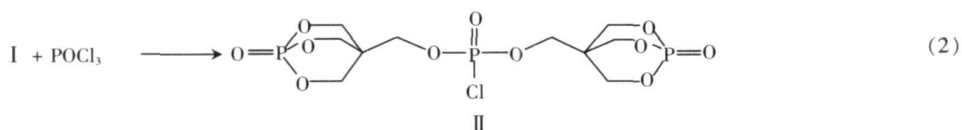
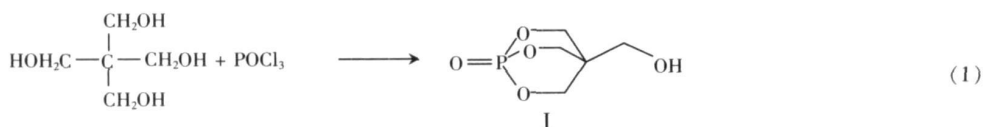
基金项目:江苏省教育厅高新技术产业发展基金(JHB05-20)资助项目。

作者简介:于春红(1982-),女,硕士研究生,主要从事有机合成和阻燃剂等方面的学习与研究。E-mail: yuchunhong1982054@sina.com

通讯联系人:杨锦飞(1956-),教授,主要从事阻燃剂及药物中间体的合成与应用的教学与研究。E-mail: yangjinfe@njnu.edu.cn

仪器: VERTEX 70 红外光谱仪 (德国 Bruker 公司), WRR 熔点仪 (上海精密科学仪器有限公司), CARBO 1102 型元素分析仪.

## 1.2 合成原理



## 1.3 Melab is 的合成

### 1.3.1 中间体 I 的合成

在装有氮气导管、温度计、回流冷凝管、汞封搅拌装置的 250 mL 四口烧瓶内加入 33.6 g (0.25 mol) 季戊四醇、100 mL 1,4-二氧六环, 开启搅拌溶解后导入氮气, 加热升温到 80℃. 在 5 h 内先快后慢加入 38.3 g (0.25 mol) 三氯氧磷, 加毕, 加 2~3 滴三乙胺, 回流反应 2 h, 当无 HCl 气体放出、反应液变澄清时, 静置冷却到室温, 过滤得白色固体 40.5 g 用无水乙醇重结晶, 真空干燥得白色固体 37.8 g 产率 84.0%, 熔点 205~207℃.

### 1.3.2 中间体 II 的合成

参照文献 [8] 制备, 在装有氮气导管、温度计、回流冷凝管、汞封搅拌装置的 250 mL 四颈烧瓶内加入 15.3 g (0.1 mol) 三氯氧磷、350 mL 无水乙腈, 在 N<sub>2</sub> 保护下, 搅拌升温到 80℃, 分批加入 36.0 g (0.2 mol) 中间体 I, 回流反应 16 h 待溶液澄清后, 浓缩母液到 150 mL 左右, 冷却, 过滤, 滤饼用乙腈洗涤, 真空干燥后得到白色片状固体 37.2 g 产率 84.9%, 熔点 241~244℃.

### 1.3.3 产品 III 的合成

在盛有 44.1 g (0.1 mol) 中间体 II、12.6 g (0.1 mol) 三聚氰胺的三口烧瓶中加入 150 mL 蒸馏水, 搅拌加热至回流, 反应一定时间后, 处理, 冷却结晶, 过滤干燥后得成品 54.0 g 产率 95.2%.

## 2 结果与讨论

### 2.1 产品表征

#### 2.1.1 红外光谱

数据如表 1 所示. 红外光谱分析结果表明: I ~ II 的红外光谱数据与所合成的化合物的结构相符.

#### 2.1.2 元素分析

数据如表 2 所示. 元素分析结果表明: 化合物 I、II 的实测值与理论值相比, 吻合较好, 化合物 II 中氢含量实测值高于理论值, 这是因为中间体 II 中磷酰氯水解成为酸的缘故.

表 1 化合物 I ~ II 的红外光谱数据  
Table 1 FTIR spectra of compound I ~ III

化合物	红外最大吸收峰 /cm <sup>-1</sup>		
I	$\nu_{O-H}$ 3 365	$\nu_{P=O}$ 1 304	$\nu_{P-O-C}$ 1 025
II	$\nu_{P=O}$ 1 310	$\nu_{P-O-C}$ 1 025	
III	$\nu_{N-H}$ 3 358	$\nu_{C=N}$ 1 668	$\nu_{P=O}$ 1 308

表 2 化合物 I ~ II 元素分析结果  
Table 2 Elemental analysis of I ~ III

化合物	C/%	H/%	N/%
I	32.96(33.35)	5.14(5.04)	—
II	27.33(27.26)	4.23(3.66)	—
III	28.53(28.48)	4.16(4.23)	15.39(15.33)

\* 括号中的数值为理论值

2.2 合成 I 溶剂的选择

在 Me lab is 的合成中, 第一步的合成是至关重要的, 后面的两步就相对容易, 所以本文主要讨论第一步的合成。

本反应采取的是向季戊四醇中滴加 POC<sub>1</sub> 的方法, 为了保证 POC<sub>1</sub> 能够及时地、均匀地分散到反应相中, 防止局部浓度过大, 抑制副反应发生, 需要采用溶剂。本实验采用了氯苯、甲苯、乙二醇二乙醚、1, 4-二氧六环作为溶剂, 结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出, 选用醚类溶剂时中间体 I 的产率比较高, 尤其是以 1, 4-二氧六环为溶剂时中间体 I 产率、熔点最高。这可能是因为醚类溶剂中的氧可以和反应中生成的 H<sup>+</sup> 成盐, 减少了反应相中游离 H<sup>+</sup> 的浓度的缘故。

2.3 母液套用情况

采用 1, 4-二氧六环作为溶剂, 第一步反应后进行了母液循环实验, 结果如表 4 所示。

从表 4 可以看出, 随着循环次数增多, 产率增加, 熔点下降, 这可能是前一批产品的原料带到了下一批。第四次循环以后, 产品的产率大大下降, 需要对母液进行处理后再使用。

表 3 反应溶剂的选择  
Table 3 Choice of solvent for reaction

溶剂	产率 /%	熔点 /℃
氯苯	—	粘稠状
甲苯	—	粘稠状
乙二醇二乙醚	74.6	184~ 192
1, 4-二氧六环	84.0	205~ 207

表 4 母液循环套用情况  
Table 4 Liquor cycle borrow situation

循环次数	产率 /%	熔点 /℃
2	89	187~ 205
3	93	180~ 198
4	98	176~ 195
5	70	213~ 218*

\* : 乙醇重结晶以后的数值

2.4 缚酸剂的选择

合成化合物 I 的反应中有 HCl 产生, 反应过程中使用缚酸剂有利于反应的进行。缚酸剂可用无机碱或有机碱。本实验分别选用了吡啶、三乙胺、氢氧化钠、碳酸钠 4 种常见的缚酸剂进行了对比实验, 结果如表 5 所示。

表 5 缚酸剂的选择  
Table 5 Choice of HCl acceptor

缚酸剂	氢氧化钠	碳酸钠	吡啶	三乙胺
产率 /%	70.5	73.5	78.6	84.0

从表 5 可以看出, 三乙胺做为缚酸剂时产率最高。这是因为氢氧化钠、碳酸钠是固体碱不能溶解在溶剂中, 该反应又不能有水进去故不能配成溶液, 所以固体碱缚酸效果不好。吡啶、三乙胺是液体碱可以溶在溶剂中, 而三乙胺的缚酸效果比吡啶好。

2.5 物料配比对产率的影响

根据平衡原理, 当反应原料之一过量时, 有利于反应向右进行。但季戊四醇过量时, 没反应的季戊四醇可能进入产品导致产品不纯, 因此没考虑季戊四醇过量。从表 6 可以看出, 当三氯氧磷与季戊四醇物质的量之比为 1.04: 1 时产率、熔点较好。当物料比再增大时产率会下降, 这是因为三氯氧磷过量太多会有下面副反应发生:

表 6 物料配比的选择  
Table 6 Choice of molar ratio

$n(\text{三氯氧磷}):n(\text{季戊四醇})$	产率 /%	熔点 /℃
1.00: 1	75.0	192.8~ 198.5
1.02: 1	78.3	194.3~ 201.5
1.04: 1	84.0	205.0~ 207.0
1.06: 1	72.3	193.4~ 201.2

