

新型氮磷阻燃剂的合成及表征^①

庄韦 魏玮^a 杨廷海^② 孙小强^a

(南京大学常州高新技术研究院 江苏省常州市常武中路 801 号 213164)

^a(常州大学石油化工学院 江苏省常州市 湖路 1 号 213164)

摘要 以甲醛溶液、尿素、亚磷酸三甲酯为原料合成了 *N, N'*-二甲基磷酰基脲, 确定了最适加料方式、投料比例、反应温度及反应时间等条件。并通过红外光谱, ¹H NMR 等对该化合物进行结构鉴定。在热重分析中该化合物显示出优异的热稳定性和较好的成炭性, 可作为阻燃剂使用。

关键词 亚磷酸三甲酯; *N, N'*-二甲基磷酰基脲; 阻燃剂

中图分类号: T Q314. 24; O657. 33

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)06-2878-04

1 引言

随着科学技术的发展, 高分子材料得到广泛的应用, 但高分子本身的易燃可燃性, 使得其制品的耐火性倍受关注^[1]。传统卤系阻燃剂虽然阻燃效果好, 但燃烧时发烟量大, 并产生大量有毒气体而造成二次污染; 无机阻燃剂虽克服了以上缺点, 但添加量大, 严重恶化材料性能。因此, 阻燃剂除了应满足阻止或抑制火焰传播以外, 还应满足无卤、高效、低烟低毒、不会导致基材原有性能过度恶化等要求^[2]。膨胀型阻燃剂是近年来开发的以氮、磷为主要组成并集碳源, 酸源和气源于一体的新型环保阻燃剂, 该类阻燃剂具有较高的热稳定性, 有效的成炭作用, 燃烧时对环境的影响小等特点。其中的磷酰基脲类是集三源于同一分子内的阻燃剂, 该类化合物中无卤原子存在, 且同时含有氮、磷, 对热及水解的稳定性好, 分解温度较高, 吸湿性低, 且具有较佳的氮磷协同效应。是一类极具开发潜力的阻燃剂。

在 Edward D W 等人^[3,4]的合成方法中亚磷酸三甲酯的用量过大, 既提高了成本又污染了环境。本文以自制的二羟甲基脲与亚磷酸三甲酯为原料合成了一类新型绿色阻燃剂 *N, N'*-二甲基磷酰基脲, 该方法操作简单、成本低廉、无污染、操作安全, 易于工业化生产^[5-7]。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

X-4 型显微熔点测定仪(上海金鹏分析仪器有限公司); PROTEGE 460 型傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); pH S-3C 型 pH 计(上海精密科学仪器有限公司-雷磁仪器厂); AVANCE III 500MHz 核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司); SDT Q600 热重示差扫描量热仪(美国 TA 公司, 氮气保护, 升温速率 20°C/min, 温度范围: 25—800 °C)。

① 常州市科技攻关项目(CE20100013)

② 联系人, 电话: (0519) 86339987; E-mail: tinghaiyang@gmail.com

作者简介: 庄韦(1977—), 男, 江苏省宿迁市人, 副研究员, 博士, 主要从事高分子材料和有机合成研究工作。

收稿日期: 2010-12-28; 接受日期: 2011-02-14

37%—40% 的甲醛溶液 (AR, 丹阳市永丰化学试剂厂); 尿素 (工业级, 山东峰山化工集团); 固体氢氧化钾 (AR, 上海试四赫维化工有限公司); 亚磷酸三甲酯 (CR, 泰州市天成化工有限公司)。实验用水为去离子水。

2.2 实验方法

2.2.1 二羟甲基脲的合成

在 500mL 反应瓶中加入 131.06g 37%—40% 的甲醛溶液和 195.36mL 去离子水, 用 5% 氢氧化钾溶液调节 pH=9。将 46.85g 的尿素分两批等量加入。水浴控制反应温度在 25℃, 反应时间为 20min。之后旋蒸至体系有白色固体析出, 冰冻结晶 12h。过滤, 用去离子水重结晶一次, 红外灯干燥至恒重, 得白色粉末状的二羟甲基脲^{8,9]}。收率 80%, 熔点 135—139℃。

2.2.2 *N,N'*-二甲基磷酰基脲的合成

在 250mL 的反应瓶中加入 28.9g 亚磷酸三甲酯与 8g 自制的二羟甲基脲, 机械搅拌并升温至 100℃, 保温 2h。在恒压滴液漏斗中加入 53.82g 亚磷酸三甲酯, 控制滴加速率在 1 滴/5s, 与此同时分批加入 12g 自制的二羟甲基脲, 温度仍控制在 100℃。在加料完毕后, 保温 30min 后, 升温至 140℃, 保温 4h 至反应液透明, 停止加热。在 137℃, 0.5mmHg 真空度下减压蒸馏, 得黄色透明液体产品, 产率 65%, 沸点 337℃。

3 结果与讨论

3.1 加料方式

在二羟甲基脲与亚磷酸三甲酯反应过程中, 若体系中亚磷酸三甲酯的相对量不足, 会造成酯交换聚合反应及二羟甲基脲自聚反应的几率增大。若采用普通的加料方式, 产率不足 30%, 副产物复杂。因此选用双向连续进料的加料模式, 同时控制二者的添加比例, 使体系向酯交换反应的方向进行, 减少副产物的生成, 提高产率。

3.2 投料比例

在其他条件均相同的条件下, 考察了 *N,N'*-二甲基磷酰基脲的合成中双向连续进料时的原料配比对产率的影响, 结果如表 1 所示。

表 1 原料配比对产率的影响

$n(\text{二羟甲基脲}) : n(\text{亚磷酸三甲酯})$	1 : 2.5	1 : 3.0	1 : 3.5	1 : 4.0	1 : 4.5	1 : 5.0
产率 (%)	56	60	65	66	67	67

从表 1 中看出, 当二羟甲基脲与亚磷酸三甲酯的摩尔比超过 1 : 3.5 时, 对反应的转化率没有明显的影响, 因此确定双向连续进料时的原料配比为 1 : 3.5。

3.3 反应温度及反应时间

亚磷酸三甲酯与二羟甲基脲的两个羟甲基中的一个发生酯交换反应的温度大都在 90—110℃, 并考虑在该温度下能将生成的甲醇不断蒸出, 使反应向生成产品的方向进行, 同时要低于原料的沸点。综合权衡, 选择第一阶段的反应温度为 100℃。

在其他反应条件均相同的条件下, 考察了 *N,N'*-二甲基磷酰基脲的合成反应中第二阶段不同反应温度和反应时间对产率的影响, 结果见表 2。

表 2 不同反应时间和反应温度对产率的影响

(%)

第二阶段反应温度(°C)	2h	2.5h	3h	3.5h	4h	4.5h	5h
120	29	33	37	40	50	51	54
130	32	37	40	47	50	55	60
140	45	51	55	60	65	66	66
150	50	55	59	40	35	30	26

从表 2 可以看出,第二阶段的最佳温度为 140℃。这是由于二羟甲基脲的第二个羟甲基的反应温度一般控制在 130—140℃左右,若反应温度较低,第二步酯交换就难以进行。提高温度不仅可以加快反应,同时可以将体系中未反应的原料蒸出,但温度过高诱发酯交换聚合反应的几率也会增大。综合以上分析,故采用分段式加热,先控制反应在 100℃,之后再提高至 140℃反应,时间为 4h,可有效地提高产品产率。

3.4 产物的结构表征与分析

3.4.1 二羟甲基脲的红外谱图分析

二羟甲基脲的红外测试结果:谱图中的 3339cm^{-1} 为烷基仲氨的伸缩振动吸收,由于邻接羰基的影响,其强度较大;由于羟基的强极性,分子间由于氢键造成的缔合现象非常显著,羟基的伸缩振动出现在 $3200\text{—}3400\text{cm}^{-1}$,邻接亚甲基的伸缩振动吸收裂分为 2961cm^{-1} 和 3011cm^{-1} ; 997.6cm^{-1} 为羟基的面内弯曲振动吸收; $750.5\text{—}850.5\text{cm}^{-1}$ 间无吸收,表明没有游离的氨基存在。

3.4.2 N,N' -二甲基磷酰基脲的红外谱图分析

N,N' -二甲基磷酰基脲的红外测试结果,谱图中的 3500cm^{-1} 处为氮氢键的伸缩振动峰, P—C 的伸缩振动峰在 2900cm^{-1} , 1650cm^{-1} 处为 C=O 的伸缩振动的吸收峰, 1465cm^{-1} 为亚甲基的弯曲振动的吸收峰, 1240cm^{-1} 处为 P=O 的伸缩振动峰, P—O 的伸缩振动的吸收峰在 1078cm^{-1} 。

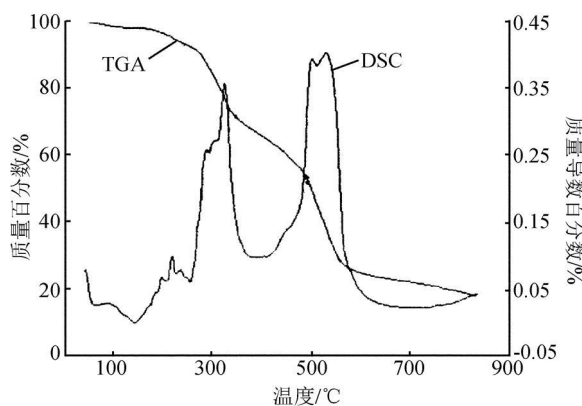
3.4.3 N,N' -二甲基磷酰基脲的 ^1H NMR 谱图分析

N,N' -二甲基磷酰基脲的 ^1H NMR 测试结果 (D_2O 为溶剂, TMS 为内标, 500MHz): 6.6(t, 2H, —NH—), 4.0(d, 12H, —P—O—CH₃), 3.8(m, 4H, —CH₂—)。 ^1H NMR 的数据说明,由于亚甲基上的氢受到仲胺上氢及磷的偶合作用,而呈现多重峰。与磷相连的甲基上的氢由于受磷的偶合出现两重峰。

3.4.4 N,N' -二甲基磷酰基脲的热重分析

热重分析利用热分析技术研究热分解过程中质量损失与温度变化之间的关系,是表征阻燃剂热降解行为及热稳定性的重要方法。阻燃剂在受热降解过程中发生炭化,最终以残炭形式存在。其热分解温度及最终剩余残炭量是评判阻燃剂阻燃效果优劣的标准。 N,N' -二甲基磷酰基脲的 DSC-TGA 图谱分析见图 1。

由图 1 可知,该化合物的热降解过程主要分为 3 个失重区:第一失重区在 220.5—325.9℃温区,质量损失 26%;第二失重区在 325.9—502.3℃,质量损失 22%;第三失重区在 502.3—531.3℃,失重速率较快,质量损失 22%。530℃之后残炭质量趋于平缓,表明阻燃剂基本分解完毕,同时该阻燃剂的失重区与大多数

图 1 N,N' -二甲氧基磷酰基脲的 DSC-TGA 图谱

高分子材料热氧降解温区(310—450℃)基本重叠,可以起到阻燃作用^[10,11]。

4 结论

(1) 通过试验,找出了最适加料方式,投料比例,反应温度及反应时间等反应条件,确定了 N, N' -二甲基磷酰基脲简单易行,成本低廉,污染少,对人体健康危害较小的合成路线。

(2) N, N' -二甲基磷酰基脲的热重分析表明,该化合物具有优异的热稳定性和较好的成炭性,同时该阻燃剂的失重区与大多数高分子材料热氧降解温区基本重叠,可作为极具发展前景的环境友好型阻燃剂。

参考文献

- [1] 欧育湘,李建军. 阻燃剂——性能、制造及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 32.
- [2] 欧育湘. 实用阻燃技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 12—18.
- [3] Edward D W, Hastings H N Y. Oxazine Containing Ureidoalkylphosph-Honates[P]. US 4 044 006, 1977-08-23.
- [4] Edward D W, Hastings H N Y. Ureidoalkylphosphonates[P]. US 3 763 281, 1979-10-02.
- [5] Willams S S, Damant G H. Evaluation of Three Methods of Rendering Upholstery Fabrics Smolder Resistant[J]. *Journal of Fire Sciences*, 1983, **1**(2): 96—117.
- [6] Serge B, Fabienne S, Thomas T. Nanomorphology and Reaction to Fire of Polyurethane and Polyamide Nanocomposites Containing Flame Retardants[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, **95**(3): 320—326.
- [7] Huang Z G, Shi W F. Thermal Degradation Behavior of Hyperbranched Polyphosph-Hate Acrylate/Tri(Acryloyloxyethyl) Phosphate as an Intumescent Flame Retardant System[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, **92**(7): 1193—1198.
- [8] 曹杨, 刘亚青, 孙友谊等. 新型制备方法合成二羟甲基脲的研究[J]. *绝缘材料*, 2007, **40**(6): 12—14.
- [9] 张斌, 刘亚青, 高建峰等. 二羟甲基脲及其聚合物的合成与表征[J]. *中北大学学报*, 2008, **29**(6): 550—553.
- [10] 袁开军, 江治, 李毓芬等. 聚氨酯的阻燃性机理研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2006, **22**(5): 1—4.
- [11] Matuschek G. Thermal Degradation of Different Fire Retardant Polyurethane Foams[J]. *Thermochimica Acta*, 1995, **263**(1): 59—71.

Synthesis and Characterization of New Nitrogen-Phosphorus Flame Retardant

ZHUANG Wei WEI Wei^a YANG Ting-Hai SUN Xiao-Qiang^a

(Changzhou High Technology Research Institute of Nanjing University, Changzhou, Jiangsu 213164, P. R. China)

^aInstitute of Petrochemical Technology, Changzhou University, Changzhou, Jiangsu 213164, P. R. China)

Abstract N, N' -2-(dimethoxy phosphoryl) urea was synthesized with formaldehyde, urea and trimethyl phosphate as materials. The process conditions such as optimal addition method, ratio in feed, reaction time and reaction temperature were determined through the experiment. The structures of the obtained compounds were identified by IR and ¹H NMR. Excellent thermal stability and char forming characteristics of this compound were indicated by TGA and DSC. The compound could be used as flame retardant.

Key words Trimethyl Phosphate, N, N' -2-(Dimethoxy Phosphoryl) Urea, Flame Retardant