

阻燃剂对二苄基双膦酸四甲酯的研制

史红丽, 罗 轩, 王 丹, 周 浩, 职慧珍, 杨锦飞

(南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210046)

[摘要] 在催化剂的作用下,以亚磷酸三甲酯和对二氯苄为原料,合成一种高效无卤阻燃剂——对二苄基双膦酸四甲酯。当反应温度为 130℃,物质的量比(亚磷酸三甲酯:对二氯苄)为 2.8:1,反应时间为 6 h,催化剂用量为原料总质量的 3% 时,产率可达 80%。通过高分辨质谱仪、红外光谱仪、核磁共振仪对产品结构进行了表征,通过热重分析仪对其热稳定性进行了检测。

[关键词] 对二苄基双膦酸四甲酯,阻燃剂,合成,表征

[中图分类号] O625.21 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2011)04-0055-05

Synthesis and Characterization of Tetramethy 1,4-phenylene bis(methylene) bisphosphonate

Shi Hongli, Luo Xuan, Wang Dan, Zhou Hao, Zhi Huizhen, Yang Jinfei

(School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

Abstract: Tetramethy 1,4-phenylenebis(methylene) bisphosphonate, a new kind of highly efficient and halogen-free flame retardant, was synthesized by tetramethyl ammonium iodide catalyzed reactant of trimethyl phosphate with dichlorobenzyl. The best synthesis condition is that $n(\text{Trimethyl phosphate}:\text{dichlorobenzyl}) = 2.8:1$, at 130℃ for 6 h, with the amount of catalyst 3% of the total mass of reactants. The yield was up to 80%. Tetramethy 1,4-phenylenebis(methylene) bisphosphonate was characterized by ESI-MS, ^1H NMR and IR spectral data. The thermal stability of Tetramethy 1,4-phenylenebis(methylene) bisphosphonate was examined by TGA.

Key words: tetramethy 1,4-phenylene bis(methylene) bisphosphonate, flame retardant, synthesis, characterization

有机磷酸酯类阻燃剂除具有良好的阻燃效果外,还兼有增塑剂、润滑剂的功效,一直是阻燃剂中研究的热点之一^[1-4]。双膦酸酯类阻燃剂除具有类似磷酸酯的性质外,因碳-磷键的存在,使其化学稳定性增强^[4],耐水、耐有机溶剂性、阻燃性能持久,广泛应用于聚烯烃、聚酯、人造纤维等^[6-7],还可用作药物中间体^[8-9]。目前文献中报道的合成方法主要有 3 种:1. 以亚磷酸酯与卤化物经 Arbuzov 重排^[10-14]反应得到目标产物,收率为 59.6%;2. 以三氯化磷、环氧氯丙烷和三聚乙醛为原料,通过酯化和缩合反应得到含氯的膦酸酯^[15];3. 以亚甲基双膦酰二氯和薄荷醇在氩气保护下发生亲核取代反应得到目标产物^[16]。这些方法或产率较低,或原料毒性较大,或工艺复杂反应条件苛刻。

本文以对二氯苄、亚磷酸三甲酯为原料,在催化剂四甲基碘化铵的作用下,合成大分子量高效双膦酸酯阻燃剂,产率可达 80%。该目标分子含有 2 个 P-C 键,且分子量较大,故具有较好的热稳定性且不易挥发,耐溶剂性好等优点。合成工艺简单,无污染,原子利用率高,所产生副产物甲基膦酸二甲酯(DMMP)是含磷最高的单膦酸酯阻燃剂^[17],其阻燃性能优良。氯甲烷则可回收作为溶剂、甲基化剂、制备泡沫塑料的发泡剂等,具有较好的工业发展前景。有关该目标分子的研制目前在国内外鲜见报道。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:亚磷酸三甲酯(CP),国药集团化学试剂;对二氯苄(AR),阿拉丁;四甲基碘化铵(AR),阿拉丁。

收稿日期:2011-05-16。

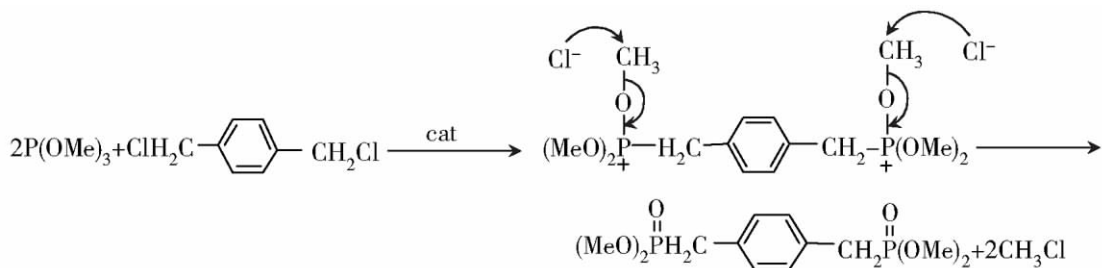
基金项目:江苏高校优势学科建设工程资助项目、江苏省科技厅产学研前瞻性联合研究资助项目(BY2010105)。

通讯联系人:职慧珍,博士,讲师,研究方向:阻燃剂及离子液体的合成与应用研究。E-mail:zhihuizhen@163.com

仪器: Finnegan Trace TSQ 型高分辨质谱仪, 美国 Thermo Electron 公司; NEXUS670 型红外光谱仪, 美国高力公司; AVANCE400 核磁共振波谱仪, 瑞士 Bruker 公司; DiamondTG/DTA 综合热分析仪, Perkins Elmer 公司.

1.2 反应机理

该反应机理为 Arbuzov 反应机理. 首先, 由磷上的孤对电子进攻与氯直接相连的碳原子, 生成磷盐, 然后经过 S_N2 反应, 即 Cl^- 进攻 $-CH_3$ 基团, 同时 $O-CH_3$ 键断裂, $Cl-CH_3$ 形成 (见下式).



1.3 合成步骤

在装有恒压滴液漏斗、冷凝管(上口接尾气吸收装置) 和温度计的三颈烧瓶中加入对二氯苜(2.60 g 0.015 mol) 和四甲基碘化铵(0.21 g 0.001 mol) , 加热搅拌, 滴加亚磷酸三甲酯(4.64 g 0.037 mol) , 在 $130^{\circ}C$ 左右回流反应 6.0 h 后, 减压蒸出低沸点物质, 得到对二苜基双膦酸四甲酯, 产率达 80% .

2 结果与讨论

2.1 设计正交实验选择最佳反应条件

对反应温度、反应时间、亚磷酸三甲酯和对二氯苜的物料比、及催化剂的用量 4 个影响产物产率的主要因素进行了 4 因素 3 水平的 $L_9(3^4)$ 正交实验. 其中各因素及各因素的水平见表 1.

表 1 水平因素正交表 $L_9(3^4)$

Table 1 Levels and factors of orthogonal experiments $L_9(3^4)$

序号	1	2	3	4
因素名称	反应温度/ $^{\circ}C$ (A)	反应时间/h (B)	n (亚磷酸三甲酯: 对二氯苜) (C)	催化剂用量/% (D)
Level 1	130	4	2.0:1	1
Level 2	140	5	2.4:1	2
Level 3	150	6	2.8:1	3

做正交实验并将实验结果进行分析得到一系列数据, 见表 2.

由表 2 可得, 极差因子 $R_1 > R_2 > R_4 > R_3$, 所以影响因素 $1 > 2 > 4 > 3$, 即得到 4 个因素对产率的影响, 反应温度 > 反应时间 > 催化剂 > 物料比; 由均值可知 $A_1B_3C_3D_3$ 为最佳反应条件, 即当反应温度为 $130^{\circ}C$, 反应时间为 6 h, 物料比为 2.8:1, 催化剂用量为原料总质量的 3% 时, 产率可达 80% .

2.1.1 反应温度的选择

其他因素不变, 考察反应温度对产率的影响, 结果见表 3. 由于该反应为 Arbuzov 重排反应, 需要在较高的温度下才能进行. 当温度在 $110^{\circ}C$ 左右, 反应速率较慢且生成的物质大多数为单膦酸酯. 由表 3 可知: 随着温度的升高, 产率也随之增大. 当反应温度为 $130^{\circ}C$, 产率已达 80%; 而当反应温度高于 $130^{\circ}C$, 产率有所下降. 这可能是因为随着温度的升高, 亚磷酸三甲酯发生重排, 或部分目标分子发生聚合生成多聚膦酸酯, 导致生成的目标分子减少. 当反应温度高于 $160^{\circ}C$ 时, 产品则容易炭化, 故反应温度控制在 $130^{\circ}C$ 为宜.

2.1.2 反应时间的选择

其他因素不变, 考察反应时间对产率的影响, 结果见表 4. 从表 4 可以看出: 随着反应时间的延长, 产率也随之提高, 达到 6 h 时, 产率已达到 80%. 再延长反应时间, 产率几乎没有变化, 因此反应时间选择 6 h 为宜.

表 2 $L_9(3^4)$ 正交实验结果

Table 2 Results of orthogonal experiments

序号	1	2	3	4	
因素	(A)	(B)	(C)	(D)	产率/%
实验 1	1	1	1	1	68
实验 2	1	2	2	2	75
实验 3	1	3	3	3	80
实验 4	2	1	2	3	67
实验 5	2	2	3	1	70
实验 6	2	3	1	2	68
实验 7	3	1	3	2	63
实验 8	3	2	1	3	71
实验 9	3	3	2	1	69
均值 1	74.333	60.000	69.000	69.000	
均值 2	68.333	72.000	70.333	68.667	
均值 3	67.667	72.333	71.000	72.667	
极差 R	6.666	6.333	2.000	4.000	

表 3 反应温度对产率的影响

Table 3 Effect of reaction temperature on the yield

序号	反应温度/℃	产率/%
1	120	65.0
2	130	80.2
3	140	78.1
4	150	76.4
5	160	炭化

表 4 反应时间对产率的影响

Table 4 Effect of reaction time on the yield

序号	反应时间/h	产率/%
1	4	68.2
2	5	70.1
3	6	80.1
4	7	80.5

2.1.3 反应的物料比

其他因素不变,考察反应物料比对产率的影响,结果见表 5。反应选择亚磷酸三甲酯过量,因为亚磷酸三甲酯的沸点较低,可以在常压下蒸出,对二氯苧是固体、沸点较高、难分离。故要选择亚磷酸三甲酯过量来提高对二苧基双磷酸四甲酯的产率。由表 5 知:随着亚磷酸三甲酯和对二氯苧的物料比从 2.0:1 到 2.8:1 的不断增加,产率也随之提高。当物料比达到 2.8:1,产率已达 80%,再增大物料比产率变化不大,故选择亚磷酸三甲酯和对二氯苧的物料比为 2.8:1。

2.1.4 催化剂用量的选择

其他因素不变,考察催化剂用量对产率的影响,结果见表 6。从表 6 上可以看出催化剂的用量从反应物总质量的 1% 增加到 3%。产率也随之增加,当催化剂用量为 3% 时,产率已达 80.2%,再增加催化剂产率提高不大。故选择催化剂的用量为 3%。

表 5 反应物料比对产率的影响

Table 5 Effect of the reactant ratio n (Trimethyl phosphate:dichlorobenzyl) on the yield

序号	n (亚磷酸二甲酯:对二氯苧)	产率/%
1	2.0:1	67.0
2	2.4:1	75.1
3	2.8:1	80.0
4	3.0:1	80.1

表 6 催化剂用量对产率的影响

Table 6 Effect of the catalyst amount on the yield

序号	催化剂用量/%	产率/%
1	1	65.0
2	2	70.2
3	3	80.2
4	4	80.5

2.2 产品的检测及其结构表征

2.2.1 质谱结果分析

由图 1 可知: m/z : 322.99 为分子离子峰,目标分子的相对分子量为 322;碎片离子 m/z 290.92 失去的

碎片可能为 $-OCH_3$; m/z : 212.96 为基峰表明可能存在的碎片结构为 $CH_3O-P(=O)(OCH_3)-CH_2-C_6H_4-CH_2^+$; m/z :

198.97 表明可能存在的碎片为 $OH-P(=O)(OCH_3)-CH_2-C_6H_4-CH_2^+$; m/z : 180.96 表明可能存在的碎片为

$H_3CO-P(=O)(H)-CH_2-C_6H_4-CH_2^+$; 与目标分子相符。

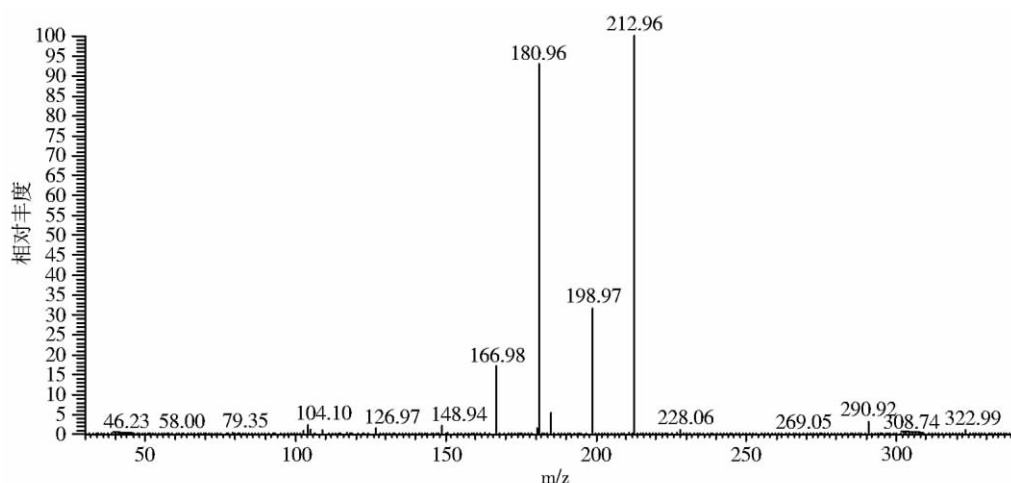


图1 产品的质谱图

Fig1 Mass spectrum of the title compound

2.2.2 红外光谱分析

由图2可知: $3\,052\text{ cm}^{-1}$ 处为芳环上C—H的伸缩振动, $2\,946\text{ cm}^{-1}$ 为甲基、亚甲基的对称伸缩振动, $1\,508\text{ cm}^{-1}$ 为C—H的骨架振动, $1\,224\text{ cm}^{-1}$ 为P=O吸收峰, $1\,174\text{ cm}^{-1}$ 为P—C的吸收峰, $1\,038\text{ cm}^{-1}$ 为P—O—C吸收峰, 864 cm^{-1} 为苯环上的对位取代吸收峰, 800 cm^{-1} 为P—O—C的对称伸缩振动,具备目标产物所有官能团的特征吸收峰。

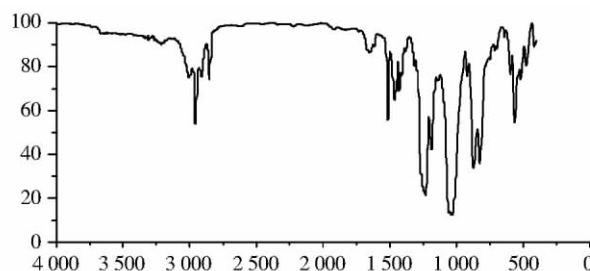


图2 产品的红外光谱图

Fig2 IR spectrum of the title compound

2.2.3 核磁共振氢谱分析

^{31}P 的天然丰度是100%,自旋量子数是 $1/2$, ^1H — ^{31}P 分裂的多重性规律与 ^1H — ^1H 是相同的,且它们的偶合常数很大($J_{\text{HC-P}}$: $0.5 \sim 20$),经过4个键后仍能观察到偶合^[18].故在图3中可以观察到3组峰: $\delta = 7.244\,8 \times 10^{-6}$ 为苯环上的H; $\delta = 3.109\,2 \times 10^{-6}$ 为亚甲基上的峰; $\delta = 3.106\,92 \times 10^{-6}$ 为甲基上的峰;3组峰的积分面积比值为3.794:12.181:4.000,符合目标分子结构: $4\text{H}(\text{Ph}) : 12\text{H}(4\text{个}-\text{CH}_3) : 4\text{H}(2\text{个}-\text{CH}_2)$ 。

结合产品的质谱图分析、红外光谱分析和核磁共振氢谱分析,可以确定合成的目标产物为对二苄基双膦酸四甲酯。

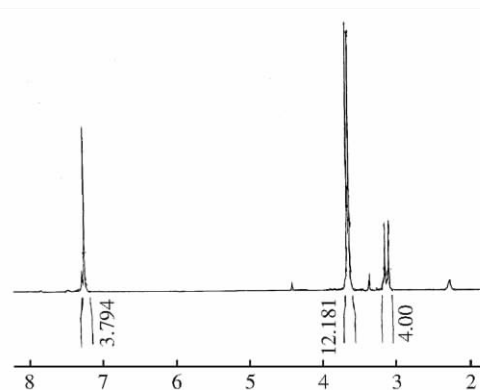


图3 产品的核磁谱图

Fig3 ^1H NMR spectrum of the title compound

2.2.4 热重分析

热重分析法(简称TGA)是指在程序控制温度下,研究阻燃剂受热分解过程中质量损失与温度变化之间动态关系的一种技术,是表征阻燃剂热降解行为的重要方法,其中阻燃剂热分解温度及剩余残炭量是评判其热稳定性和阻燃效果优劣的2个重要参考指标,是指导阻燃剂作用聚合物类型以及应用加工制备条件的重要依据^[19].目标产物的热重分析见图4。

热重分析测试在氮气气氛、氮气流速 100 mL/min 、升温速率 20°C/min 下进行.结果如图4所示.从图4可以看

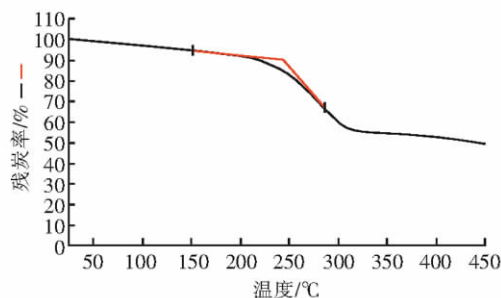


图4 产品的热重分析

Fig4 TGA spectrum of the title compound

出,在 243.53℃ 时样品失重为 9.6%;250℃ ~350℃ 时失重较快,445℃ 时残炭率为 48.79%,具有良好的成炭作用。其起始失重温度较低,这是由于分子结构中含有易分解的 P—O—C 结构所致;而分子中所含的 P—C 键其稳定性增强,当温度升高至 445℃ 仅失重 51.2%。另外含磷结构分解产物磷酸或磷酸衍生物可促使含氧高聚物脱水分解成炭,从而提高燃烧物的残炭量。所得的炭层能抗氧化;同时由于磷酸可覆盖炭层,故可阻止可燃物燃烧而达到阻燃目的。由图 4 可知对二苄基双磷酸四甲酯具有较好的热稳定性,具有相当高的操作温度,使其应用范围较高,其具体的阻燃指数需要添加到材料中进一步研究。

3 结论

采用亚磷酸三甲酯、对二氯苄为原料在催化剂的作用下经 Arbuzov 重排反应得到大分子量高效阻燃剂——对二苄基双磷酸四甲酯。该合成工艺简单,对环境无污染,原子利用率高;通过正交实验确定了最佳反应件:反应温度为 130℃,反应物料比为 2.8:1,反应时间为 6 h,催化剂用量为原料质量的 3% 时,产率达 80%;易实现工业化生产。

[参考文献]

- [1] Wang J S, Zhao H B, Ge X G, et al. Novel flame-retardant and antidripping branched polyesters prepared via-containing ionic monomer as end-capping agent [J]. Ind Eng Chem Res, 2010, 49: 4 190-4 196.
- [2] Lu S Y, Lan H. Recent development in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers [J]. Prog Polym Sci, 2002, 27: 1 661-1 712.
- [3] Gwilherm E, Krishnaji T, François C. Copper-mediated cross-coupling of 1,1-dibromo-1-alkenes with dialkyl phosphites: a convenient synthesis of 1-alkenylphosphonates [J]. Chem Commun, 2011, 47: 179-181.
- [4] 蒋艾兵,程博闻,任元林. 二乙氧基丙烯酰胺甲氧基硫代磷酸酯 (DAMT) 的合成及应用 [J]. 应用化学, 2009, 26(2): 206-209.
- [5] 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: 161-208.
- [6] Scientific date and heightened public safety concerns to drive growth in flame retardants [J]. Plastics Additives & Compounding, 2002(4): 28-31.
- [7] Lim J C, Lee J H. Flame retardant thermoplastics resin composition: US, 630524 [P]. 2003-10-07.
- [8] 郑虎,吴勇,温玲玲. 解热镇痛药——双磷酸酯化合物的合成 [J]. 合成化学, 1999, 7(4): 427-429.
- [9] 吴明书,陈茹玉,黄有. 双磷酸及其酯类化合物的合成研究进展 [J]. 有机化学, 2004, 24(5): 485-497.
- [10] Zheng M, Bai F L, Li Y L, et al. Synthesis and characterization of a high-efficiency light-emitting alternating copolymer [J]. J Polym Sci A Polym Chem, 1999, 37: 2 587-2 594.
- [11] Johnson R A, Smith H W. Phosphonic acid derivatives useful as antiinflammatory agents: WO 199210504(A2) [P]. 1992-06-25.
- [12] 虞燕华,陈志明,吴二明. 1,2-双[双(2-乙氧基乙基)膦基]乙烷的合成改进 [J]. 江苏药学与临床研究, 2005, 13(6): 13-14.
- [13] 孙丽洁. 烷基取代磷酸二甲酯的合成与表征 [J]. 辽宁大学学报: 自然科学版, 2004, 31(1): 78-80.
- [14] 王丹,周浩,职慧珍,等. 无卤阻燃剂 1,2-亚乙基双磷酸四甲酯的合成研究 [J]. 精细化工, 2011, 28(4): 389-392.
- [15] 张朝,胡宗超. 一锅法合成含氯二磷酸酯 [J]. 贵州大学学报: 自然科学版, 2004, 21(4): 370-372.
- [16] 金琼花,徐立军,吴界强,等. 手性四薄荷基亚甲基双磷酸酯的制备与性质表征 [J]. 首都师范大学学报: 自然科学版, 2008, 29(6): 34-37.
- [17] Xiang H F, Xu H Y, Wang Z Z, et al. Dimethyl methylphosphonate (DMMP) as an efficient flame retardant additive for the lithium-ion battery electrolytes [J]. Journal of Power Sources, 2007, 173: 562-564.
- [18] 赵天增. 核磁共振氢谱 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1983: 120-121.
- [19] 卢林刚,陈淮思,曹飞,等. 新型无卤阻燃剂新戊二醇二焦磷酸酯的合成、晶体结构及热分解性能研究 [J]. 化学学报, 2010, 68(15): 1 532-1 536.

[责任编辑: 顾晓天]