

1,3,5-三(五溴苄基)异氰尿酸酯的合成

吴俊浩 王泉增 王建荣 欧育湘*

(北京理工大学国家阻燃材料实验室 北京 100081)

摘 要 以氰尿酸及五溴苄基溴为原料,合成了一种三取代对称三嗪——1,3,5-三(五溴苄基)异氰尿酸酯(TPBBIC),精品得率 74%。TPBBIC 含溴 75%,热稳定性优于绝大多数现有的溴系阻燃剂。其熔点高于 340℃,346℃时的质量损失仅 2%。以 TPBBIC 阻燃高聚物时,预期加工温度可达 300℃,故估计可以作为阻燃剂用于大多数现有工程塑料。

关键词 阻燃剂 三嗪化合物 1,3,5-三(五溴苄基)异氰尿酸酯 合成

Synthesis of 1,3,5-tris(pentabromobenzyl)isocyanurate

Wu Junhao, Wang Quanzeng, Wang Jianrong, Ou Yuxiang

(National Laboratory of Flame-retarded Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract A trisubstituted symmetrical triazine flame retardant——1,3,5-tris (pentabromobenzyl) isocyanurate (TPBBIC) was synthesized by using cyanuric acid and pentabromobenzyl bromide as starting materials. The yield of purified product reached 74%. TPBBIC contains 75% of bromine, and it is superior to many of the existing brominated flame retardants in thermal stability. Its melting point is higher than 340℃, and the mass loss is only 2% at 346℃. The processing temperature is expected to reach 300℃ when polymers are flame-retarded with TPBBIC. So, it could be used for most of the present engineering plastics.

Key words Flame retardant, Triazine compound, 1,3,5-Tris(pentabromobenzyl)isocyanurate, Synthesis

很多一取代、二取代和三取代的氰尿酸和异氰尿酸有机衍生物,大多由氰尿酸或异氰尿酸酯(盐)三聚制得,而不是由氰尿酸制得。氰尿酸的碱性盐与苄基氯或烷基氯反应时,不能制得氰尿酸酯,而只能制得异氰尿酸酯^[1,2]。

笔者以氰尿酸为起始原料,与 NaOH 作用生成氰尿酸的三钠盐。然后,在干燥的 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中,90~95℃下,使该氰尿酸三钠盐与五溴苄基溴反应 20h 以上,合成了一种三取代对称三嗪衍生物——1,3,5-三(五溴苄基)异氰尿酸酯(TPBBIC)。

TPBBIC 的热稳定性极佳,熔点大于 340℃,346℃时的质量损失仅约 2% (见图 1),这在现有的溴系阻燃剂中是很少的,因此预期可用于阻燃加工温度达 300℃的工程塑料。

1 实验部分

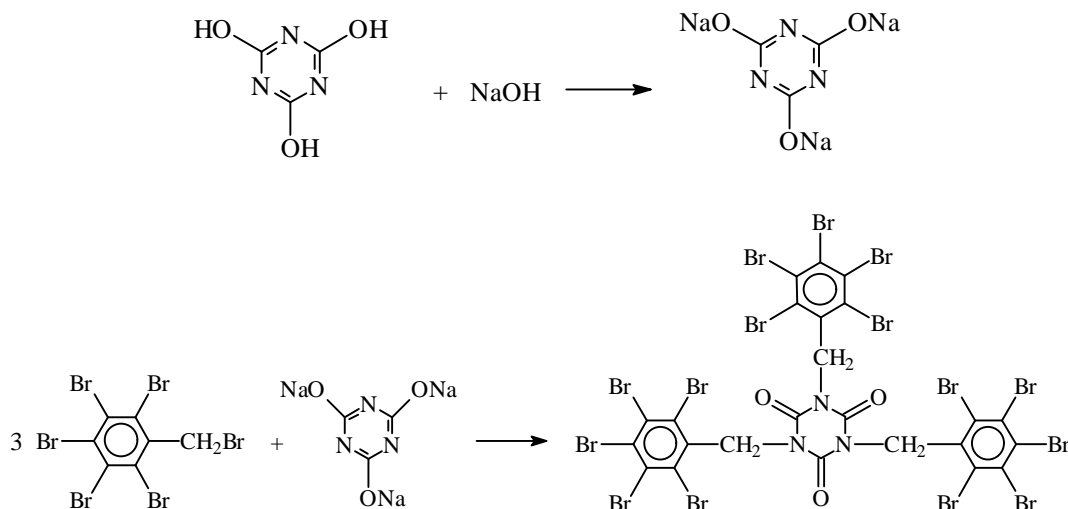
1.1 试剂和仪器

五溴苄基溴由以色列死海溴化物公司提供(也可由五溴甲苯与溴代丁二酰亚胺在 CCl₄ 中反

吴俊浩 男,30岁,博士生,现从事尼龙6的阻燃机理研究。 *联系人

2001-08-26 收稿,2002-03-31 修回

应制得), 其它试剂均为市售化学纯商品。



IR(KBr)、 ^1H NMR、UV、TGA 及元素分析分别由岛津 IR-408 型仪、VarianFM-360 型仪、岛津 UV240 型仪、Perkin-Elmer-7 型热分析仪及 Carlo Erba 1106 型仪(C、H 含量)和汞液滴定法(Br 含量)测定。

1.2 氰尿酸三钠盐的制备

在 1250mL 水中, 加入 100g (2.5mol) NaOH, 待其全部溶解后, 于 10min 内加入 108g (0.83mol) 氰尿酸, 搅拌, 直至得到一清亮溶液 (如有微量不溶物, 可过滤除去), 蒸干水分, 得 160g (0.81mol) 氰尿酸三钠盐(得率 97%), 在 100°C 下干燥 24h 后备用。

1.3 1,3,5-三(五溴苄基)异氰尿酸酯的合成

在三口烧瓶中加入已用 4A 分子筛干燥过的 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF) 600mL 和 189 g (0.33mol) 五溴苄基溴, 在搅拌下将物料加热至 90°C , 直至固体完全溶解, 再加入 21.89 g (0.11mol) 氰尿酸三钠盐。令反应物在 $90\sim 95^\circ\text{C}$ 下反应, 随反应的进行, 析出固体, 物料粘度越来越大。反应 24h 后, 降温、过滤, 滤出物用 DMF 洗涤, 直至无 Br^- 为止。粗产物在 $110\sim 130^\circ\text{C}$ 下干燥 24h, 得白色固体 139 g (0.088mol), 粗品得率 80%。粗产品在甲苯 (每克粗产物用甲苯 2mL) 中于 $100\sim 110^\circ\text{C}$ 下搅拌洗涤 1h, 过滤, 得产品 1390g (0.082mol), 精制得率 93%, 总得率 74%。产物熔点 $>350^\circ\text{C}$; IR (KBr), ν/cm^{-1} : 1709, 1456, 1430, 1325, 1282, 1187, 1062, 931, 760 及 730; ^1H NMR (DMSO- d_6 , TMS), δ : 5.14(6H); UV(无水甲醇), I_{max} 223nm; 元素分析 $\text{C}_{24}\text{H}_6\text{Br}_{15}$, 实测值 (计算值) /%: C 18.32 (18.17), H 0.29 (0.38), Br 75.91 (75.72)。

1.4 1,3,5-三(五溴苄基)异氰尿酸酯的热重分析

图 1 是该化合物的 TGA 曲线。测定在氮气中进行, 加热速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 试样量为 2.6mg。测得化合物失重 2.0%、5.0%、10.0%、20.0% 及 50.0% 的温度分别为 346°C 、 366°C 、 378°C 、 386°C 及 394°C 。这样的热稳定性能满足现用所有通用热塑性工程塑料的加工要求, 且其起始热分解温度(失重 1%)远高于热稳定性甚佳的溴系阻燃剂十溴二苯醚、八溴二苯醚、1,2-双(五溴苯氧基)

乙烷、聚丙烯酸五溴苄酯、五溴甲苯及十溴二苯基乙烷(见表 1)。

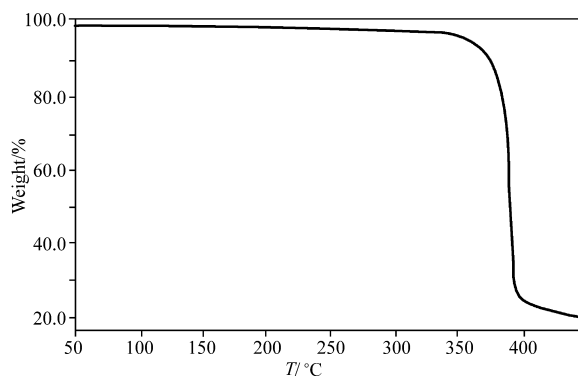


图 1 1,3,5-三(五溴苄基)异氰尿酸酯的热失重曲线

Fig.1 The thermogravimetric analysis curve of 1,3,5-tris(pentabromobenzyl)isocyanurate(TPBBIC)

表 1 几种耐热溴系阻燃剂的失重 1% 温度^[3]

Tab. 1 The 1% mass loss temperature of several heat-resistant brominated flame retardants^[3]

阻燃剂	十溴二 苯醚	八溴二 苯醚	1,2-双(五溴苯 氧基)乙烷	聚丙烯酸 五溴苄酯	五溴 甲苯	十溴二 苯基乙烷	1,3,5-三(五溴苄 基)异氰尿酸酯
失重 1% 温度/°C	319	270	310	335(失重 2%)	310	304	346(失重 2%)

2 结果和讨论

由氰尿酸三钠盐与五溴苄基溴制备标题化合物时,适宜的溶剂是 DMF。反应温度宜在 90°C 以上,适宜的反应时间为 20h 以上。如反应温度过低或反应时间过短,则只能得到二取代及三取代的三嗪混合物。反应后期,反应系统粘度很高,搅拌困难,适当加大 DMF 用量可改善此问题。

所合成的三取代三嗪化合物在一般有机溶剂中的溶解度极低,无适当的重结晶溶剂,将其用沸腾甲苯洗涤,可除去产物中的杂质,否则影响产品的热稳定性。

以五氯苄基溴代替五溴苄基溴,用本文所述的试验方法可制得 1,3,5-三(五氯苄基)异氰尿酸酯。

反应中生成的 NaBr 溶于 DMF 中,可用 AgNO₃ 定量测定。

用氰尿酸三钠盐与五溴苄基溴反应,不能制得 1,3,5-三(五溴苄基)氰尿酸酯,而只能制得它的异构体 1,3,5-三(五溴苄基)异氰尿酸酯。这已为产物红外光谱中强烈的羰基(1709 cm⁻¹)吸收所证实。这可能是因为在反应过程中五溴苄基溴的 Br⁻作为离去集团离去后形成的碳正离子成为亲核取代反应的底物,而氰尿酸三钠盐的负离子为亲核试剂。该负离子有醇式和酮式两种结构,在反应过程中醇式转变为酮式,所以,反应的结果生成了 1,3,5-三(五溴苄基)异氰尿酸酯。

参考文献

- [1] Othmer K. Encyclopedia of Chemical Technology. vol. 7, 3rd ed., New York: Interscience, 1979:400.
- [2] Herzlinger A, Shon L M, Antebi S et al. EP:0305 196 A2, 1989.
- [3] 欧育湘. 阻燃高分子材料. 北京:国防工业出版社, 2001:58~71.