• 研究论文 •

新型树状单分子磷-氮膨胀阻燃剂的合成及阻燃性能研究

卢林刚^{*,a} 王 晓^b 杨守生^b 董希琳^a 唐 凯^a 余厚珺^b

(^a 中国人民武装警察部队学院科研部 廊坊 065000)

(^b 中国人民武装警察部队学院消防工程系 廊坊 065000)

摘要 以六氯环三磷腈、对羟基苯甲醚、新戊二醇以及三氯氧磷等为原料, 合成一种新型树状单分子磷-氮膨胀阻燃剂六(4-(5,5-二甲基-1,3-二氧杂环己内磷酸酯基苯氧基))环三磷腈(VI)。标题化合物结构经 IR、MS 及 ¹H NMR 证实。热失重分析表明标题化合物具有较高的热稳定性和良好的成炭性, 氮气氛围下的起始分解温度为 270 °C, 600 °C 时炭残余量达 45.2%。实验表明, 标题化合物对环氧树脂呈现出良好的阻燃效果。

关键词 膨胀阻燃剂; 合成; 热分解; 环氧树脂

Synthesis and Application of Novel Arborescent Monomolecular P-N Intumescent Flame Retardant

Lu, Lingang^{*,a} Wang, Xiao^b Yang, Shousheng^b Dong, Xilin^a

Tang, Kai^a Yu, Houjun^b

(^a Department of Science and Technology, Chinese People's Armed Police Force Academy, Langfang 065000)

(^b Department of Fire Protection Engineering, Chinese People's Armed Police Force Academy, Langfang 065000)

Abstract The novel arborescent monomolecular P-N intumescent flame retardant hexakis-(4-(5,5-dimethyl-1,3-dioxaphosphorinanyl-2-oxy-phosphate-ester-phenoxy))-cyclotriphosphazene (VI) was synthesized via hexachlorotriphosphazene, 4-methoxyphenol, neopentyl alcohol and phosphorus oxychloride by a three step reaction and its structure was identified and studied by FT-IR, ¹H NMR and MS analyses. The thermogravimetry showed that the novel flame retardant had high thermal stability and excellent char-forming ability. The beginning temperature of the compound VI decomposition was 270 °C, and the char yield was about 45.2% at 600 °C in N₂. The results demonstrated that the novel arborescent P-N intumescent flame retardant was effective on the flame retardancy of epoxy resin.

Keywords intumescent flame retardant; synthesis; thermal decomposition; epoxy resin

近年来, 高分子材料易燃而导致的重大火灾频发, 造成了严重财产损失和人员伤亡, 因此, 对易燃材料进行阻燃改性研究倍受重视^[1]。膨胀型阻燃剂(IFR)以其炭层良好的隔热、隔氧、抑烟以及防熔滴效果, 克服了传统含卤阻燃剂燃烧中释放毒性气体的弊端以及无机阻燃剂添加量大对高分子材料力学性能所造成的不良影响, 已成为当前环境友好型阻燃剂发展的主要方向。但是, 目前典型膨胀阻燃体系如聚磷酸铵(APP)/季

戊四醇(PER)/三聚氰胺(MEL)是酸源、碳源和气源多组分混合物, 由于添加组分多, 各组分之间以及组分与基体间的相容性存在一定弊端, 进而影响材料阻燃性能及物理机械性能等^[2~4]。因此, 研究开发集碳源、酸源、气源于一体的单分子 IFR, 使“三源”作用官能团在单组分分子内发挥膨胀阻燃效果, 这对于有效解决阻燃剂与高分子材料的相容性问题, 避免复合型 IFR 在聚合物中的迁移, 减少阻燃剂添加量以及提高阻燃聚合物效能具

* E-mail: wjxylulingang@sohu.com

Received May 18, 2011; revised June 22, 2011; accepted September 9, 2011.

有重要作用, 已经成为无卤膨胀阻燃剂发展的趋势^[5]. 磷腈类化合物以高含量 P-N 构成的协同体系而显示出优良的不燃性与良好的阻燃性能, 广泛应用于塑料、纺织、纤维、纸张和木材的阻燃处理, 利用磷腈结构模块发展新型高效阻燃剂已成为阻燃技术领域研究的热点之一^[6~10]. 本研究从分子结构出发, 以三聚磷腈、新戊二醇、三氯氧磷等为原料, 将磷腈模块和具有良好成炭性的环状磷酸酯结合, 合成一种新型树状单分子磷-氮膨胀阻燃剂六(4-(5,5-二甲基-1,3-二氧杂环己内磷酸酯基苯氧基))环三磷腈(VI), 合成路线如图式 1, 该标题化合物(VI)具有结构新颖、阻燃模块多样、阻燃效率高等特点, 热分析结果表明该标题化合物具有优异的热稳定性和成炭性, 呈现出较高的应用前景.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六氯环三磷腈、对羟基苯甲醚、三溴化硼、新戊二醇、三氯氧磷(蒸馏收集 104~106 °C), 四氢呋喃(无水碳酸钾干燥, 蒸馏)、乙腈(无水碳酸钾干燥, 蒸馏)等均为市售分析纯; 阻燃环氧树脂试样的制备是将环氧树脂

(EP)和标题化合物在 60 °C 混合均匀, 待混合物中气泡消失后再加入少量固化剂, 搅拌均匀后注入特定尺寸模具中, 在 120 °C 恒温固化 4.0 h.

BRUKER JASCO 480 型傅立叶红外光谱分析仪(德国), KBr 压片; BRUKER AVANCE DPX-400 型核磁共振仪(德国) (CDCl₃ 作溶剂, TMS 作内标); Mettler Toledo TGA/SDTA 851 型热重分析仪(瑞士) (氮气氛, 气体流速为 40 mL/min, 升温速度 25 °C/min, 扫描温度范围 0~700 °C); 上海光学仪器厂 WRS-1 型显微数显熔点测定仪(温度计未校正); 青岛海洋化工集团公司薄层色谱硅胶板 GF254; 南京上元分析仪器厂 HC-2CZ 型氧指数仪; 南京上元分析仪器厂 UL94 SCZ-3 型垂直燃烧仪.

1.2 合成步骤

1.2.1 中间体六(4-甲氧基苯氧基)环三磷腈(III)的合成

在装有带氯化钙干燥管的回流冷凝管、恒压滴液漏斗、温度计和机械搅拌器的 250 mL 干燥的四口圆底烧瓶中加入 12.4 g (0.1 mol) 对羟基苯甲醚和 100 mL 四氢呋喃, 室温搅拌使其完全溶解, 缓慢加入 4.8 g (0.12 mol) 氢氧化钠, 搅拌 10 min, 溶液由无色变至枣红色浑浊液, 然后缓慢滴加 5 g (0.014 mol) 六氯环三磷腈的

图式 1 标题化合物的合成路线

Scheme 1 Synthesis of the title compound

THF 溶液 20 mL, 0.5 h 滴加结束, 加热搅拌回流, 溶液逐渐变为黄白色, 并有沉淀生成, TCL 监测[展开剂, $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{石油醚})=1:1$]反应进程, 24 h 停止反应, 冷却、过滤, 将滤液蒸馏 1/2 除去, 向滤液中倒入 500 mL 水, 产生白色块状沉淀, 静置, 过滤, 蒸馏水洗涤, 干燥, 得白色粉末 15.8 g, 产率 84.5%, m.p. 106~108 °C. ^1H NMR (DMSO, 400 MHz) δ : 6.77 (s, 24H, C_6H_4), 3.73 (s, 18H, CH_3); FT-IR (KBr) ν : 3072, 2960, 2833, 1592, 1502, 1272, 1197, 1029, 885 cm^{-1} .

1.2.2 中间体六(4-羟基苯氧基)环三磷腈(IV)的合成

在装有带氯化钙干燥管的回流冷凝管、恒压滴液漏斗、温度计和机械搅拌器的 250 mL 干燥的四口圆底烧瓶中加入 2.18 g (2.50 mmol)六(4-甲氧基苯氧基)环三磷腈和 30 mL 二氯甲烷, 搅拌至溶解后溶液呈浅黄色, 将 1.74 mL (1.84 mol)三溴化硼溶解到 30 mL 的 CH_2Cl_2 中, 并缓慢滴加约 20 min, 室温搅拌, 溶液由澄清逐渐变浑浊, 并有大量白色沉淀生成. 48 h 后, 停止反应, 向反应瓶中加入 200 mL 水, 过滤, 洗涤, 干燥, 得白色粉末状固体 1.2 g, 产率 93.1%, m.p. 241~243 °C. ^1H NMR (DMSO, 400 MHz) δ : 9.36 (s, 6H, OH), 6.67~6.58 (m, 24H, C_6H_4); IR (KBr) ν : 3299, 1606, 1510, 1174, 954, 838 cm^{-1} .

1.2.3 标题化合物六(4-(5,5-二甲基-1,3-二氧杂环己内磷酸酯基苯氧基))环三磷腈(VI)的合成

在装有带氯化钙干燥管的回流冷凝管、恒压滴液漏斗、温度计和机械搅拌器的 100 mL 干燥的四口圆底烧瓶中加入 6.5 g (0.06 mol)新戊二醇和 30 mL 氯仿, 室温搅拌, 缓慢滴加 9.5 g (0.06 mol)三氯氧磷, 混合均匀, 将反应温度逐渐升至 60 °C, 反应 3~4 h, 停止反应, 将氯仿及过量的三氯氧磷蒸馏, 得到中间体 5,5-二甲基-1,3-二氧杂环己内磷酰氯(V), 白色固体 10.0 g (0.054 mol). 再向反应瓶中加入 100 mL 乙腈和六(4-羟基苯氧基)环三磷腈 2.22 g (0.0028 mol)搅拌至溶解, 冰水浴下滴加三乙胺(2.5 mL), 加热升温至回流, TCL 监测[展开剂, $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{石油醚})=1:1$], 反应 24 h 后, 停止反应, 将反应液溶剂蒸馏, 出现白色固体, 水洗涤 3 次, 重结晶, 得白色固体 3.79 g, 产率 80.3%, m.p. 58~60 °C. ^1H NMR (DMSO, 400 MHz) δ : 7.14 (d, $J=3.2$ Hz, 12H, C_6H_4), 6.87 (d, $J=3.2$ Hz, 12H, C_6H_4), 4.31 (d, $J=4.2$ Hz, 12H, CH_2O), 4.01 (d, $J=4.8$ Hz, 6H, CH_2O), 3.94 (d, $J=4.6$ Hz, 6H, CH_2O), 1.32 (s, 18H, CH_3), 0.92 (s, 18H, CH_3); IR (KBr) ν : 3074, 2973, 2894, 1500, 1475, 1309, 1182, 1060, 945, 887 cm^{-1} . MS m/z : 1677.5 (M^+), 1700.5 ($\text{M}^+ + \text{Na}$), 1716.4 ($\text{M}^+ + \text{K}$).

2 结构与讨论

2.1 波谱分析

在红外光谱图中, 标题化合物在 3074 cm^{-1} 出现苯环上质子的伸缩振动吸收峰; 2973 和 2894 cm^{-1} 呈现甲基 CH_3 中 C—H 的反对称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰; 1500 和 1475 cm^{-1} 为苯环骨架 C—C 振动特征吸收峰; 1309 cm^{-1} 为偕二甲基(CH_3)₂ 振动吸收特征峰; 1182 cm^{-1} 为 P=N 振动吸收峰; 1060 和 945 cm^{-1} 为 P—O—C 振动吸收峰; 887 cm^{-1} 为 P—N 振动吸收峰.

在核磁共振氢谱图中, 在 δ 7.14, 6.87 处两个双峰为苯环 C_6H_4 上相邻两氢相互耦合裂峰; δ 4.31, 4.01, 3.94 处三个双峰为刚性六元环上两亚甲基氢发生裂峰, 这主要是由于化合物结构中含有固定构象的刚性六元环不能自由旋转使得环上亚甲基上两个氢表现出磁不等价和化学不等价, 从而发生同碳耦合, δ 4.31 附近氢处于高场可能是由于靠近磷酸酯基(P=O)使得其氢周围的电子云密度较低, 屏蔽作用减少所致. 同样固定构象的刚性六元环使得环上的甲基(CH_3)表现出化学不等价, 分别在 δ 1.31 和 0.92 处呈现两个单峰.

综合 IR, ^1H NMR 以及 MS 分析结果, 表明合成的标题化合物结构与预期目标结构一致.

2.2 热性能

阻燃剂热分解过程及高温下的成炭量是评判其热稳定性以及在聚合物中阻燃效果优劣的两个重要指标, 是选择阻燃聚合物类型以及材料加工制备条件的重要依据. 标题化合物在氮气氛和空气氛下的热失重分析(TGA)分解曲线和微分热失重(DTG)曲线分别见图 2 和图 3.

在氮气氛下(图 2), 标题化合物的起始分解温度为 270 °C, 其热分解分为 2 个阶段, 第一阶段在 270~343

图 2 标题化合物在氮气氛下 TG/DTG 曲线
Figure 2 TG/DTG curve of the title compound in N_2

图3 标题化合物在空气气氛下的TG/DTG曲线

Figure 3 TG/DTG curve of the title compound in air

℃温区, 质量损失为 16.2%, 失重速率最快, 最大质量损失速率达 $0.7469\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, 并且 DTG 曲线上在 318.33℃ 时出现尖而窄最大失重速率峰, 这可能是化合物分子中键能较弱的 P—O—C, P—N 键断裂, 分解成磷酸、偏磷酸以及释放氨气过程; 第二阶段在 343~614℃ 温区, 分解速率比较缓和, 最大质量损失速率达 $0.6581\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, 质量损失为 38.6%, 并且 DTG 曲线上在 474.5℃ 时出现尖而窄最大失重速率峰, 这主要是化合物在磷酸及偏磷酸的作用下发生脱水成炭的过程, 600℃ 时炭残量达 45.2%, 当温度升至 700℃ 时, 炭层质量趋于稳定, 仍有约 45% 的炭残留, 并且残炭表面呈现许多泡状突起; 在空气氛围下(图 3), 标题化合物热分解分为 3 个阶段, 550℃ 以前的两个分解阶段与在氮气氛围下基本相近, 但是最大失重峰温有所提前, 这可能是由于空气的氧化作用加快了阻燃剂降解, 但是在 500~600℃ 时空气中的残炭量(67.7%~54.4%)高于氮气氛围下的残炭量(53.6%~45.1%), 表明氧气参与并促进了标题化合物在此温度区间的成炭, 这对于实际火灾中材料的安全性更为有利, 当温度高于 650℃ 后, 在空气氛围下, 炭层再次氧化分解失重, 并且在 690℃ 出现一个最大失重峰, 到 800℃ 时仍有约 10% 的炭残量. 实验表明, 该标题化合物具有良好的热稳定性、成炭性及膨胀性能, 其失重区域与大多数聚合物的热分解温区重叠, 适用多数高分子材料的加工温度范围, 呈现出较高阻燃效率和较好的阻燃配伍性能.

2.3 标题化合物在环氧树脂中的应用

采用极限氧指数(LOI)和垂直燃烧(UL 94)测定标题化合物(VI)对环氧树脂(EP)的阻燃性能, 数据见表 1. 实验表明, 空白试样完全燃烧, 并伴有熔融、滴落、弯卷现象及产生大量烟雾, 但是经 25%标题化合物 VI 阻燃后的 EP 在施焰过程中没有出现无焰燃烧现象和熔滴行

为, 且施加火焰一旦离开, 阻燃样品则立即自熄, 氧指数从 25.6%增加到 32.4%, 垂直燃烧达到 V-0 最高阻燃级别, 阻燃效果良好, 实现了材料难燃.

表 1 标题化合物阻燃环氧树脂的氧指数和垂直燃烧数据

Table 1 LOI and data of epoxy resin flame-retarded by the title compound

Sample	磷质量分数	氮质量分数	氧指数 (LOI)	垂直燃烧 (UL-94)
EP	0	0	25.6	burning
EP/25%VI	4.2	0.6	32.4	V-0

此外, 从极限氧指数实验可见, 经化合物 VI 阻燃 EP 在燃烧过程中的产烟量明显减少, 火焰燃烧部分样条炭化剧烈, 且炭层迅速膨胀增长, 并以较快速度向火焰区扩展, 膨胀炭层体积是纯 EP 燃烧后的 20 倍(见图 4). 阻燃 EP 产生的良好炭层能够有效抑制材料燃烧过程中热量、氧气以及易燃小分子之间的交换, 实现了对内部基体的保护, 并防止了火灾蔓延.

图 4 纯环氧树脂(a)及标题化合物阻燃环氧树脂(b)氧指数测试残炭的数码照片

Figure 4 Digital photos of residue char of the pure EP (a) and EP flame-retarded by the title compound (b) after LOI burning

3 结论

以六氯环三磷腈、对羟基苯甲醚、新戊二醇以及三

氯氧磷等为原料,合成一种新型树状单分子磷-氮膨胀阻燃剂六(4-(5,5-二甲基-1,3-二氧杂环己内磷酸酯基苯氧基))环三磷腈,热分析表明该物质具有良好的热稳定性及成炭性,阻燃环氧树脂实验表明,当其添加量的质量分数在 25%时,阻燃环氧树脂实现难燃,阻燃效果优良,应用前景好.

References

- 1 Kandola, B. K.; Horrocks, A. R. *Fire Mater.* **2000**, *24*, 265.
- 2 Wang, Z. Z.; Zhou, S.; Hu, Y. *Polym. Adv. Technol.* **2009**, *20*, 393.
- 3 Zhou, S.; Wang, Z. Z.; Gui, Z.; Hu, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110*, 3804.
- 4 Thirumal, M.; Khastgir, D.; Singha, N. K.; Manjunath, B. S.; Naik, Y. P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110*, 2586.
- 5 Feng, Z.-Q.; Liu, Y.; Wang, Q. *Plastics* **2009**, *38*, 51 (in Chinese).
(冯志强, 刘渊, 王琪, 塑料, **2009**, *38*, 51.)
- 6 Yao, S.-H.; Xu, J.-J.; Ye, G.-D. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2009**, *25*, 13 (in Chinese).
(姚淑焕, 徐建军, 叶光斗, 高分子材料科学与工程, **2009**, *25*, 13.)
- 7 Huang, W. K.; Yeh, J. T.; Chen, K. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *79*, 662.
- 8 Mathew, D.; Nair, C. P. R.; Ninan, K. N. *Polym. Int.* **2000**, *49*, 48.
- 9 Jamine, F. B.; Richard, B.; Steiner, A. *Dalton. Trans.* **2003**, *7*, 1235.
- 10 Kuan, J. F.; Link, F. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 697.

(A1105186 Sun, H.)