

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物及其 衍生物的合成与应用进展

王俊锴 宋文生* 许邵帅 刘继纯 勾明雷

(河南科技大学化工与制药学院, 洛阳 471023)

摘 要 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)作为一种新型有机磷系阻燃剂,具有低毒、低烟、不迁移、与聚合物相容性好等特点。为此,简单介绍了 DOPO 及其衍生物的合成与其在聚合物材料阻燃领域方面的应用进展。

关键词 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物, 高分子材料, 阻燃, 应用

中图分类号 TQ254

文献标识码 A

文章编号: 1006-3536(2021)05-0245-04

DOI: 10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.055

Advances in the synthesis and application of DOPO and its derivative

Wang Junkai Song Wensheng Xu Shaoshuai Liu Jichun Gou Minglei

(School of Chemical Engineering and Pharmaceutics, Henan University of
Science and Technology, Luoyang 471023)

Abstract 9,10-dihydro-9-oxa-10-phenanthrene-10-oxide (DOPO), as a new organophosphorus flame retardant, has the characteristics of low toxicity, low smoke, non-migration and good compatibility with polymer. Therefore, the synthesis of DOPO and its derivatives and their application in flame-retarding polymer materials were introduced.

Key words DOPO, polymer material, flame retarding, application

高分子材料中除酚醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂等因其特殊结构可赋予其阻燃特性外,多数为可燃性物质,随着其应用领域的日趋广泛,燃烧时对环境造成的危害会越来越大。为减少火灾的发生,降低高分子材料燃烧时的危害,在其加工过程中常加入阻燃剂。目前,阻燃剂品种繁多,应用方式也多种多样。其中,9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)作为一种新型有机磷系阻燃剂,因其具有低毒、不迁移、与聚合物相容性好以及燃烧时低烟等特点,作为一种长效阻燃剂,已在一些特殊领域获得应用^[1-3]。提高 DOPO 阻燃性,拓宽其应用领域,可以其为基础,合成系列 DOPO 衍生物。为此,笔者简要介绍了 DOPO 及其衍生物的合成与其在聚合物材料阻燃领域方面的应用进展。

1 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO)的特性、合成与应用

1.1 DOPO 的特性

DOPO 分子式为 $C_{12}H_9PO_2$, 室温下为白色粉状或片状固体,熔点 $117\sim 121^\circ\text{C}$, 可溶于醇、苯、二甲基甲酰胺、二氧六环等多种有机溶剂。DOPO 作为磷杂菲类有机磷系阻燃剂,既具含磷阻燃剂的优点,又因其联苯结构的高化学稳定性和热稳定性,赋予分子结构中 P—C 键优异的化学稳定性,使其阻燃性优于通用有机磷酸酯类阻燃剂。此外,DOPO 分子中活泼的 P—H 键,可与烯基、羰基、亚氨基、环氧基等基团反应,生成 DOPO 衍生物。

收稿日期:2020-01-14;修回日期:2021-02-20

基金项目:国家自然科学基金河南省联合基金项目(U1704144)

作者简介:王俊锴(1996-),男,硕士研究生,主要研究方向为聚氨酯材料,E-mail:1433923961@qq.com。

通讯作者:宋文生(1965-),男,副教授,主要从事高分子材料合成与应用研究,E-mail:wssong_tju@126.com。

氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO-ITA), DOPO-ITA 可用于新型含磷共聚酯和环氧树脂的合成。刘吉平等^[13]在尼龙-6 纤维中加入 DOPO-ITA, 当 DOPO-ITA 添加量为 2% 时纤维的机械性能几乎不受影响, 而阻燃性能明显改善(LOI 值达 26%)。

蒋建中^[14]借助 Michael 加成反应, 在甲苯为溶剂、无催化剂存在下由 DOPO 与马来酸反应, 合成出阻燃剂 6-氧-6H-二苯并(c,e)(1,2)氧磷杂己环-6-酮-丁二酸(DOPOMA)。Lin 等^[15-16]由 DOPO-ITA、DOPOMA 分别与双酚 A 型环氧树脂 DGEBA 反应, 合成出新型环氧树脂, 再以 4,4'-二氨基二苯砜(DDS)为固化剂。结果发现, 固化物的热稳定性顺序为 DOPO-ITA 系列>DOPOMA 系列, 两种阻燃剂均具有良好的阻燃效果, 当树脂固化物中磷含量为 0.8% 时, 两种树脂固化物的 UL94 均达 V-1 级, 当磷含量为 1.7% 时, 均达 V-0 级。

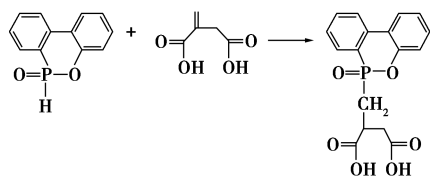
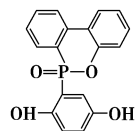


图2 DOPO-ITA 的合成原理图

Wang 等^[17-18]由 DOPO 与 1,4-对苯醌反应制得 2-(10-氧-10-氢-9-乙二酸-10-磷杂菲)-苯基-1,4-二醇阻燃剂(DOPO-HQ, 其结构式见式 1)。杜峰等^[19]则以 DOPO-HQ 为阻燃剂, 由聚醚多元醇、亲油性二元醇、TDI 发泡制备阻燃型聚氨酯吸油泡沫, 发现 DOPO-HQ 的加入可明显地改善泡沫的阻燃特性, 当 DOPO-HQ 用量为聚醚多元醇量 12% 时 LOI 达 27.2%, 泡沫达难燃级。



式1 DOPO-HQ 结构式

张立强等^[20]以苯胺、苯甲醛、DOPO 为原料, 依据 Mannich 反应, 合成了阻燃剂 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物-4-[(苯胺)甲基]苯(DOPO-FR), 其合成原理见图 3。将 DOPO-FR 作为阻燃型添加剂, 由苯酐聚酯多元醇、多苯基多亚甲基多异氰酸酯(粗 MDI)及必要的助剂, 按一步法制备聚氨酯硬泡。结果发现, DOPO-FR 的加入即可提高泡沫的抗压强度, 又可改善泡沫的阻燃性与热稳定性;

当其用量为苯酐聚酯多元醇量的 20% 时泡沫 LOI 达 24.7%; 膨胀石墨(EG)、磷酸三乙酯(TEP)、DOPO-FR 三者复配, 具有协同阻燃作用, 可使泡沫的 LOI 达 32%, 阻燃达 B1 级。

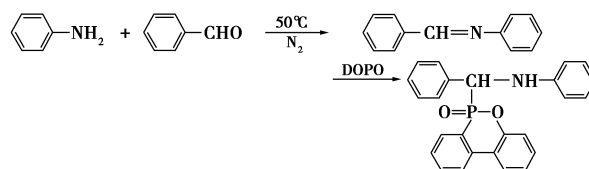
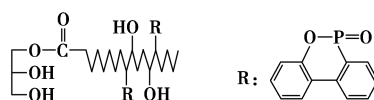


图3 DOPO-FR 的合成原理图

周威等^[21]以 DOPO 与环氧化桐油醇解产物(EGTO)反应合成新型含磷阻燃型桐油基多元醇(PTOP), 其结构式见式 2。由 PTOPTOP 部分替代聚醚多元醇(PPG4110), 制备聚氨酯硬泡(RPUF)。结果发现, PTOPTOP 部分取代 PPG4110 所制 RPUF 具有良好的阻燃性和热稳定性; 随 PTOPTOP 替代量的增加, RPUF 的压缩强度、密度、热导率均呈现先增加后降低的趋势, 但 LOI 值由 18.1% 升至 26.0%; 当 PTOPTOP 替代 PPG4110 量为 60% 时, RPUF 压缩强度达最大值 0.82MPa。



式2 PTOPTOP 的结构式

王浩等^[22]依据 Mannich 反应原理, 以 DOPO、甲醛、二乙醇胺为原料, 两步法合成了反应性阻燃剂 9,10-二氢-9-氧杂-10-[N,N-二(羟乙基)氨基甲基]-10-磷杂菲-10-氧化物(DAM-DOPO), 其合成原理见图 4。以 DAM-DOPO 为添加型组分, 由聚醚多元醇(330N)、TDI 和必要助剂, 一步法制备聚氨酯软质泡沫(PUF)。结果发现, 添加 DAM-DOPO, 可明显地提高 PUF 的阻燃效果; 当 DAM-DOPO 添加量为 330N 量的 12% 时, PUF 的 LOI 达 26.5%。此外, 张五一等^[23]依据同样方法, 由 DOPO、多聚甲醛、二异丙醇胺亦合成了一种含磷、氮反应性阻燃剂, 在分析其结构、热性能基础上, 探讨了其在聚氨酯硬泡中的应用特性。

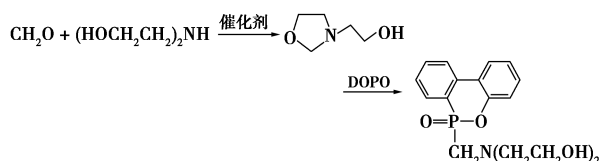
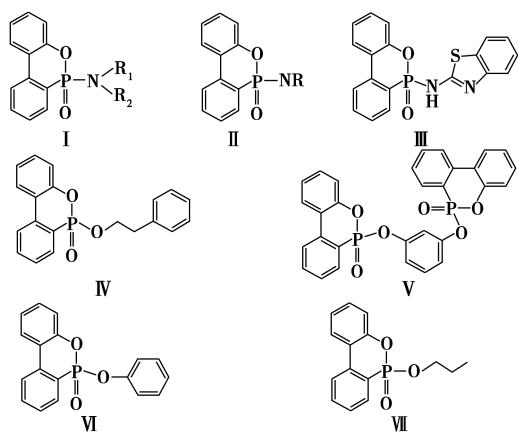


图4 DAM-DOPO 的合成原理图

2.2 P-杂原子型 DOPO 衍生物

目前报道的 P-杂原子型 DOPO 衍生物主要是 P-N 型、P-O 型。万元俊等^[24]报道了 DOPO 通过 Atherton-Todd 反应可以合成式 3 中 I、II、III 这 3 种衍生物;周颖等^[25]报道了 DOPO 通过同样方法亦可合成式 3 中 IV、V、VI、VII 这 4 种衍生物。Jian 等^[26]以 2-氨基-苯并噻唑、DOPO 为原料,合成出 P-N 型含 S 阻燃剂 DOPO-ABZ,即式 3 中 III 所示,将其用于阻燃环氧树脂的制备。结果发现,当 DOPO-ABZ 质量分数为总料量的 7.5% 时,环氧树脂固化物 LOI 值达 33.5%、UL94 达 V-0 级。



式 3 DOPO 衍生物结构式

3 结语

DOPO 作为一种新型阻燃剂,增加其衍生物品种,探讨 DOPO 及其衍生物的新用途,拓宽其应用领域,不失为高分子材料阻燃界新课题。

参考文献

- [1] Wang C S, Shieh J Y, Sun Y M. Synthesis and properties of phosphorus containing PET and PEN(I)[J]. Journal of Application Polymer Science, 1998, 70(10): 1959-1964.
- [2] Wang C S, Shieh J Y. Synthesis and properties of epoxy resins containing 2-(6-oxid-6H-dibenz<c, e><1, 2> oxaphosphorin-6-yl) 1, 4-benzenediol[J]. Polymer, 1998, 39(23): 5819-5826.
- [3] Ulrich W, Franck M. Benzoxazine fireproofing agents in thermoplastic or thermosetting composition, WOP0257279[P]. 2002-05-25.
- [4] Saito T, Shi K. Cyclic organophosphorus compounds and process for marking same, USP3702878[P]. 1972-11-24.
- [5] Saito T, Kitani M, Mori K, et al. organophosphorus compounds and process for production thereof, USP4086206[P]. 1978-04-25.
- [6] Hans-Josef Buysch, Volker Glock, Bernd Griehsel, et al. Process for preparing 6-oxo-(6H)-dibenz[c, e][1, 2]-oxaphosphorins, USP 5650530[P]. 1997-07-22.
- [7] 蒋建中, 蔡春. 新型反应型阻燃剂中间体 DOPO 的合成工艺改进[J]. 南京理工大学学报, 2005, 29(6): 716-719.
- [8] 洪呈祥, 马会娟, 郑磊, 等. DOPO 型环氧树脂的制备及阻燃性能研究[J]. 胶体与聚合物, 2015, 33(1): 17-19.
- [9] 任庆龙, 夏英, 丛世杰, 等. DOPO 无卤阻燃 PP/EVA 复合材料的性能研究[J]. 合成纤维工业, 2016, 39(6): 26-29.
- [10] 王兆礼, 赵升云, 赵缙云, 等. DOPO 阻燃 PLA/BF 复合材料的制备与性能研究[J]. 塑料科技, 2018, 46(4): 29-33.
- [11] 凤四海, 陈豪, 智茂永, 等. DOPO 阻燃剂对软质聚氨酯泡沫阻燃性能的影响[J]. 塑料科技, 2019, 47(10): 137-141.
- [12] Endo S, Kashiwara T, Osako A, et al. Phosphorus-containing compounds, USP 4172590[P]. 1978-11-28.
- [13] 刘吉平, 王正伟, 陈丽春. DOPO 衍生物的制备[J]. 中国阻燃, 2010(5): 4-5.
- [14] 蒋建中. 新型反应型阻燃剂中间体 DOPO 及其衍生物的合成[D]. 南京: 南京理工大学, 2004.
- [15] Lin C H, Wu C Y, Wang C S. Synthesis and properties of phosphorus - containing advanced epoxy resins II [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 78(1): 228-235.
- [16] Wang C S, Lin C H, Chiu H C. Phosphorus-containing flame-re-tardant cured epoxy resins, USP 20010003771[P]. 2001-06-14.
- [17] Wang C S, Lin C H. Synthesis and properties of phosphorus containing polyarylates derived from 2-(6-oxid-6H-dibenz<c, e><1, 2> oxaphosphorin-6-yl)-1, 4-dihydroxy-phenylene[J]. Polymer, 1999, 40(15): 4387-4398.
- [18] Wang C S, Lin C H, Chen C Y. Synthesis and properties of phosphorus-containing polyesters derived from 2-(6-oxid-6H-dibenz<c, e><1, 2> oxaphosphorin-6-yl)-1, 4-hydroxyethoxy phenylene[J]. Polym Sci Part A: Polym Chem, 1998, 36(17): 3051-3061.
- [19] 杜峰, 项尚林, 邹巍巍. 有机磷阻燃剂 DOPO-HQ 改性吸油聚氨酯泡沫的研究[J]. 中国塑料, 2015, 29(5): 85-88.
- [20] 张立强, 张猛, 周永红, 等. 阻燃剂 DOPO-FR 的合成及阻燃聚氨酯的性能研究[J]. 中国塑料, 2013, 27(11): 84-88.
- [21] 周威, 郑开梅, 周永红, 等. 新型含磷阻燃型桐油基聚氨酯硬泡的制备及性能表征[J]. 化工进展, 2019, 38(7): 278-283.
- [22] 王浩, 郭文征, 刘治国, 等. DAM-DOPO 的合成及其阻燃性能[J]. 中国塑料, 2014, 28(4): 87-91.
- [23] 张五一, 王喜顺. 新型 DOPO 基反应型阻燃剂在聚氨酯中的应用[J]. 塑料, 2013, 42(4): 89-92.
- [24] 万元俊, 吴爽, 马晓峰, 等. DOPO 及其衍生物的合成和阻燃性能研究进展[J]. 高分子通报, 2017(11): 45-53.
- [25] 周颖, 张道海, 秦舒浩. DOPO 衍生物的合成与阻燃应用研究现状[J]. 材料导报, 2019, 30(5): 901-906.
- [26] Jian R K, Wang P, Duan W, et al. Synthesis of a novel P/N/S-containing flame retardant and its application in epoxy resin: thermal property, flame retardance and pyrolysis behavior[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55: 11520-11527.