

新型树状无卤磷-氮膨胀阻燃剂的合成及热性能研究

王会娅 程哲 代鹏 苏祺 卢林刚*

(中国人民武装警察部队学院,廊坊 065000)

摘要 以六氯环三磷腈、对羟基苯甲醛、三氯氧磷、新戊二醇、水和肼等为原料,反应合成了一种新型阻燃剂六(4-(5,5-二甲基-1,3,2-二氧杂己内磷酰基)苯氧基)环三磷腈(HDDCPPCP)。通过红外光谱(FT-IR)、核磁共振($^1\text{H-NMR}$)、质谱(MS)以及热重分析表征其分子结构和热性能,发现其初始分解温度为 200°C , 700°C 时成炭率达到 41.8%。并探讨了物料配比、反应温度、反应溶剂对目标阻燃剂 HDDCPPCP 产率的影响,发现在最佳合成条件下,目标阻燃剂产率可达 72.1%。

关键词 膨胀阻燃剂,磷腈,合成,成炭,热稳定性

Synthesis and thermal property of novel arborescent P-N intumescent flame retardant

Wang Huiya Cheng Zhe Dai Peng Su Qi Lu Lingang

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

Abstract A novel flame retardant was designed used hexachlorocyclotriphosphazene, p-hydroxybenzaldehyde, phosphorus oxychloride, neopentyl glycol, water and hydrazines as raw materials, and the production of HDDCPPCP by three reactions was completed. The molecular structure and thermal properties were characterized by FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, MS and TG. The initial decomposition temperature was 200°C , and the char formation rate 700°C reached 41.8%. The effects of material ratio, reaction temperature and reaction solvent on the yield of target flame retardant HDDCPPCP were discussed. Under optimal synthesis conditions, the target flame retardant yields was up to 72.1%.

Key words intumescent flame retardant, phosphazene, synthesis, charcoal, thermal stability

无卤阻燃剂主要以磷氮类阻燃剂和无机阻燃剂为主,其中磷氮类阻燃剂具有阻燃效率高、低毒、无腐蚀性,以及与高分子材料相容性好等优点,而磷腈类化合物是以高含量 P-N 构成的协同体系,具有优良的不燃性与良好的阻燃性能,被广泛应用于高分子材料中^[1-3]。研发无卤、低毒、低烟、环保的磷氮阻燃剂是未来阻燃剂的发展方向^[4]。本研究从分子结构出发,以阻燃性能优异的环境磷腈为结构单元,使 5,5-二甲基-2-胍基-2-氧-1,3,2-二氧磷杂己内酯磷酸酯(中间体 C)和六(4-醛基苯氧基)环三磷腈(中

间体 A)发生脱水形成大分子树状化合物六(4-(5,5-二甲基-1,3,2-二氧杂己内磷酰基)苯氧基)环三磷腈(HDDCPPCP)^[5-6]。该化合物结构稳定,化学特性良好^[7]。环状磷酸酯在燃烧时^[8],自身会形成一层炭保护膜,能够抑制进一步燃烧^[9],而且分子中 P、N、C 3 种元素组成了稳定的六元杂环结构,使阻燃剂具有更高的热稳定性^[10]。本研究采用的合成方法反应步骤简单, HDDCPPCP 产率达到 72.1%,而且反应温度比较温和,基本控制在 40°C 左右,工艺要求不高,能量消耗少,成本较低。目标

基金项目:国家自然科学基金(21704111、21472241);河北省自然科学基金(E2016507032、E2016507027);河北省科技厅项目(17271221、16211248)

作者简介:王会娅(1974-),女,副教授,主要研究方向为有机合成和消防材料。

联系人:卢林刚(1974-),男,博士,教授,主要从事有机合成及阻燃材料的研究。

产物 HDDCPPCP 的合成路线见图 1 所示。

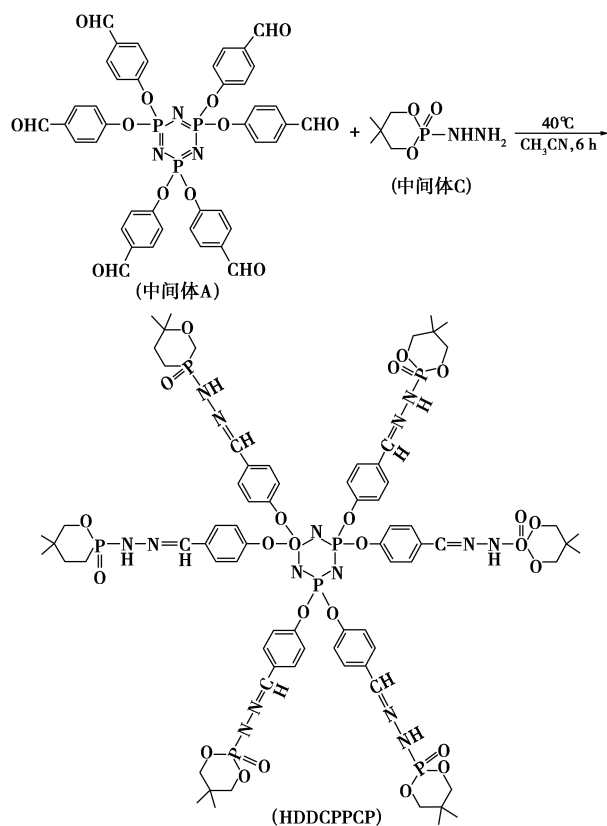


图1 目标产物 HDDCPPCP 的合成路线图

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六氯环三磷腈、无水碳酸钾、苯、四氢呋喃、对羟基苯甲醛、乙腈、石油醚、乙酸乙酯和间苯二胺(m-PDA)均为分析纯,购自天津大茂化学试剂厂;新戊二醇(分析纯),北京大田丰拓化学试剂有限公司;三氯氧磷(分析纯),天津市光复精细化工研究所;二甲基硅油(分析纯),天津市东丽区天大化学试剂厂。

傅里叶红外光谱分析仪(FT-IR, JASCO-480型),德国 Bruker 公司;核磁共振仪(MS, DPX-400型),德国 Bruker 公司;质谱仪(BIFLEX-III型),德国 Bruker 公司;热重分析仪(TDA, SDTA-851型),Mettler-toledotga 公司(瑞士);显微数显熔点测定仪(WRS-1型),上海光学仪器厂;薄层色谱硅胶板(GF254),青岛海洋化工集团公司。

1.2 阻燃剂 HDDCPPCP 的合成

首先按参考文献[11]合成中间体 A 与中间体 C^[12],然后依据图 1 的合成路线进行新型阻燃剂 HDDCPPCP 的合成:在四口圆底烧瓶中依次加入 17.35g(0.096mol)中间体 C 和 100mL 的无水乙

腈,开启搅拌,使其充分溶解于无水乙腈;再将 10.32g(0.012mol)的中间体 A 溶于 280mL 的无水乙腈,分 4 次逐滴滴加,每次 70mL 加入到 100mL 的恒压滴液漏斗中;待滴加完毕,出现乳白色悬浊液,升温至 40℃后,溶液逐渐澄清,在此温度下反应 6h,停止加热,继续搅拌 48h(TLC 检测反应进程,展开剂选用乙酸乙酯,加入的量为 10mL);然后抽滤、重结晶,静置过夜,析出白色片状晶体即为目标产物阻燃剂 HDDCPPCP,产率为 72.1%。

1.3 性能表征

采用傅里叶红外光谱分析仪进行 FT-IR 表征, KBr 压片,测试范围为 500~4000cm⁻¹;采用核磁共振仪进行 MS 测试,二甲基亚砜(DMSO)作溶剂,四甲基硅烷(TMS)作内标氢,化学位移测试范围为 0~10;采用 MALDI-TOF 质谱仪进行质谱分析;采用热重分析仪进行 TDA 测试,氮气作保护气,气体流速为 40mL/min,升温速率依次为 10℃/min、20℃/min、30℃/min 和 40℃/min,扫描温度范围为 100~850℃;采用显微数显熔点测定仪测试熔点;采用薄层色谱硅胶板进行合成反应产率测试。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 2 为 HDDCPPCP 的 FT-IR 谱图,图中 3449.93cm⁻¹代表 N—H 伸缩振动吸收峰;2964cm⁻¹代表 CH₃ 中 C—H 伸缩振动吸收峰;1604cm⁻¹和 1507cm⁻¹代表苯环骨架上的 C=C 和 C=N 伸缩振动吸收峰;1226cm⁻¹代表 P=O 伸缩振动吸收峰;1062cm⁻¹为 P—O—C 对称伸缩振动吸收峰。样品谱图伸缩振动吸收峰符合阻燃剂分子 HDDCPPCP 的结构特征,说明 HDDCPPCP 制备成功。

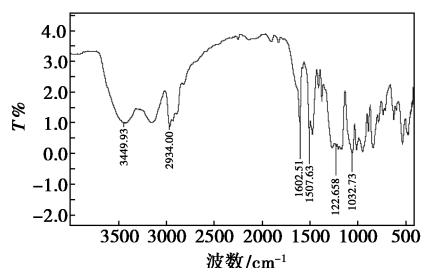


图2 阻燃剂 HDDCPPCP 的 FT-IR 谱图

2.2 ¹H-NMR 分析

图 3 为阻燃剂 HDDCPPCP 的 ¹H-NMR 谱图。由图可见,图中存在 5 种 H 原子的化学位移,分别位于 $\delta = 9.729 \times 10^{-6} \sim 9.801 \times 10^{-6}$, $\delta = 7.886 \times$

10^{-6} , $\delta=7.413\times10^{-6}\sim7.435\times10^{-6}$, $6.939\times10^{-6}\sim6.961\times10^{-6}$, $\delta=3.993\times10^{-6}\sim4.171\times10^{-6}$ 和 $\delta=0.869\times10^{-6}\sim1.076\times10^{-6}$ 的区间内,依次代表亚胺基($-\text{NH}-$)、 $\text{C}=\text{N}$ 、苯环、亚甲基($-\text{CH}_2-$)和甲基($-\text{CH}_3$)上 H 的化学位移,且这些基团上质子的峰面积之比与质子数之比基本一致(约为 1:1:4:4:6),说明氢核的化学位移符合阻燃剂 HDDCPPCP 的结构特征。

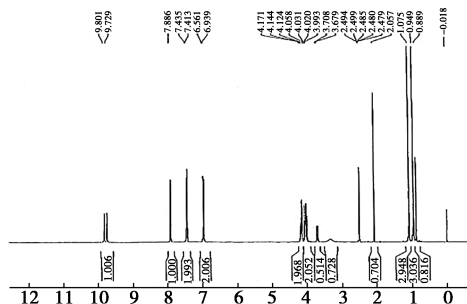


图 3 阻燃剂 HDDCPPCP 的 ^1H -NMR 谱图

2.3 MS 分析

图 4 为阻燃剂 HDDCPPCP 的 MS 谱图。如图所示, $\text{M}^+=1834.9$, $[\text{M}+\text{Na}]^+=1857$, $[\text{M}+\text{K}]^+=1873$, 三者依次对应目标产物的分子离子峰、目标产物加钠离子后的分子离子峰、目标产物加钾离子后的分子离子峰。由此可知,阻燃剂 HDDCPPCP 的相对分子量为 1834.9。

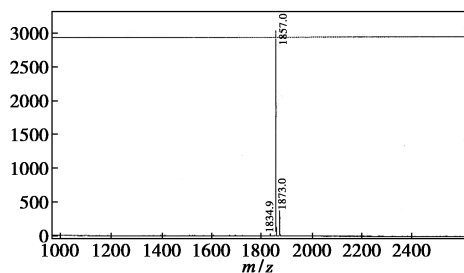


图 4 阻燃剂 HDDCPPCP 的 MS 谱图

2.4 反应影响因素研究

2.4.1 物料配比的影响研究

实验采用无水乙腈作为溶剂并在室温条件下进行,当温度为 10°C ,反应时间为 54h(其中加热 6h)时,研究中间体 A 与中间体 C 的物料比对阻燃剂 HDDCPPCP 产率的影响,实验结果见表 1。由表 1 中数据可知,在相同温度、溶剂和反应时间的条件下,当中间体 A 和中间体 C 的物料配比(摩尔比)为 1:6 时, HDDCPPCP 的产率较低,仅为 27.2%。这主要是因为中间体 C 的浓度较小,使中间体 A 上的醛基不能完全被取代。由表可见,随着中间体 C 用

量的增加, HDDCPPCP 的产率呈上升趋势,当中间体 A 和中间体 C 的料比为 1:8 时,产率相应提升为 40.8%;直至物料比为 1:10 时,产率为 40.9%。可见,增加中间体 C 的用量,能够较好地提升阻燃剂的产率。但当中间体 A 与中间体 C 的物料配比达到 1:8 后,反应已达到完全,如果继续增加中间体 C 的量,只能使得生产成本升高,对目标产物产率的提升并没有起到显著的效果。因此,中间体 A 和中间体 C 的最佳物料配比为 1:8。

表 1 物料比对阻燃剂 HDDCPPCP 产率的影响

$n(\text{中间体 A}):n(\text{中间体 C})$	1:6	1:8	1:10
产率/%	27.2	40.8	40.9

2.4.2 反应温度的影响研究

在保证反应中间体 A 与中间体 C 的物料配比为 1:8,反应时间为 54h(其中加热 6h),反应溶剂为无水乙腈的条件下,研究反应温度对 HDDCPPCP 产率的影响,实验结果如表 2 所示。由表 2 实验数据可知, HDDCPPCP 的产率与加热温度之间呈“山峰状”分布,随着反应温度的升高,阻燃剂产率大幅提升,当反应温度为 40°C ,产率达到峰值 72.1%;再继续升高温度,产率有所下降,在温度为 70°C 时,产率仅为 58.9%。由此说明,温度能够显著影响阻燃剂的产率,当温度较低时,分子能量低,活化分子少,有效碰撞的次数少,因而反应缓慢,产率较低;随着外部热源的引入,产率迅速提升;但当温度升高到一定程度,由于温度过高,易发生磷原子的解离,同时加速磷氮键的断裂,使得磷腈环发生开环聚合反应,生成其他链状化合物,从而使 HDDCPPCP 的产率有所下降^[13]。因此,反应温度以 40°C 为宜。

表 2 反应温度对阻燃剂 HDDCPPCP 产率的影响

反应温度/ $^\circ\text{C}$	10	40	70
产率/%	40.8	72.1	58.9

2.4.3 反应溶剂的影响研究

在保证反应中间体 A 与中间体 C 的物料配比为 1:8,反应时间为 54h(其中加热 6h),反应温度为 40°C 的条件下,研究反应溶剂对体系产率的影响,实验结果如表 3 所示。由表可知,反应溶剂为无水乙腈时,阻燃剂产率为 72.1%;反应溶剂为四氢呋喃时,阻燃剂 HDDCPPCP 的产率为 65.2%。由此说明,无水乙腈更有利于反应的进行。

表 3 反应溶剂对阻燃剂 HDDCPPCP 产率的影响

反应溶剂	无水乙腈	四氢呋喃
产率/%	72.1	65.2

综上所述,在相同的反应时间且溶剂为无水乙腈的条件下,当中间体 A 与中间体 C 的物料配比为 1:8,反应温度为 40℃,反应时间为 54h(其中加热 6h)时,整个反应过程中阻燃剂 HDDCPPCP 的产率最高,达到 72.1%。

2.5 热稳定性研究

热重曲线能够较为形象直观地反映材料在高温下的分解失重及成炭能力,通过对材料的热稳定性进行测试,可为选择阻燃合物和材料加工制备条件提供重要依据。鉴于此,采用热重分析仪在氮气氛围下,分别以 10、20、30 和 40℃/min 4 种升温速率对目标阻燃剂进行热稳定性分析,得出不同情况下阻燃剂 HDDCPPCP 的热失重(TG)分解曲线和微分热失重(DTG)曲线,分别见图 5 和图 6。

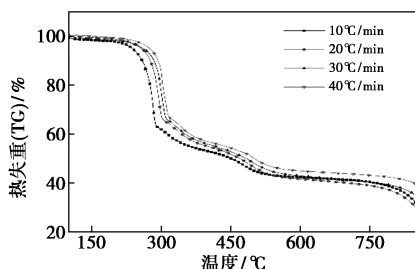


图5 阻燃剂 HDDCPPCP 的 TG 曲线

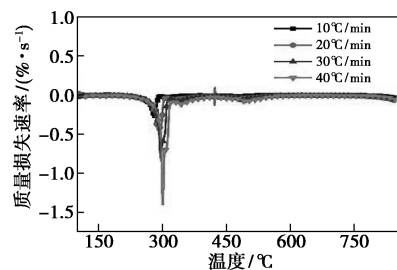


图6 阻燃剂 HDDCPPCP 的 DTG 曲线图

由图 5 和图 6 可知,在氮气氛围下,阻燃剂 HDDCPPCP 的起始分解温度为 200℃,在 4 种升温速率条件下,均有两个失重阶段。以 10℃/min 升温速率的氮气氛围曲线为例,第一失重阶段出现在 250~350℃之间,样品失重 38.76%,且失重速率最快,最大质量损失速率达 0.63%/℃;第二失重阶段在 350~700℃,样品失重 43.53%,最大失重速率为 0.58%/℃,该阶段失重速率变小,直至 700℃时,质量损失仅为 10%,而此时残炭率仍超过 40%。分析可知,第一阶段可能是阻燃剂中 P-O、P-N 等弱键断裂形成磷酸、偏磷酸等含氧酸,以及释放氨气过程;第二失重阶段分解速度比较缓和,对应的降解残余物为黑色蓬松状固体,这是因为分子结构中丰富的

环状磷酸酯基团受热分解,释放出磷酸和聚磷酸,促进了脱水炭化反应的发生,减缓了整个体系的热分解进程。实验表明,目标阻燃剂 HDDCPPCP 具有良好的热稳定性和成炭性,呈现出较高的阻燃效率。

3 结论

(1) 基于分子设计合成了一种新型阻燃剂 HDDCPPCP,通过红外光谱、核磁共振氢谱、质谱以及热重分析对其分子结构及热稳定性进行了研究,发现其初始分解温度为 200℃,700℃时成炭率达到 41.8%。

(2) 开展新型阻燃剂合成反应条件优化研究,发现在反应温度为 40℃,反应时间为 54h(其中加热 6h),反应溶剂为无水乙腈的条件下,中间体 A 与中间体 C 物料配比为 1:8 时,阻燃剂的产率最高,达到 72.1%。

参考文献

- [1] 李伶通.新型环三磷腈阻燃剂的研究进展[J].合成树脂及塑料,2017,34(6):78.
- [2] 王伟.磷腈化合物阻燃高分子材料研究进展[J].中国科学:化学,2016(8):24-26.
- [3] 付晓丁.环状磷酸酯类阻燃剂的研究进展[J].中国塑料,2011,25(2):2.
- [4] 郭香鹏,王利生,范瑞兰.双氯螺磷合成工艺的改进[J].化学工业与工程,2009,(4):40-43.
- [5] 刘妍.基于席夫碱的阻燃剂合成及其在 EVA 中的应用[J].化学工业与工程,2013.
- [6] Wu Q, Zhang L P, Zhang X, et al. New Chemical Materials, 2013, 41(12):171-173.
- [7] Xu Weihua, Alvianto Wirasaputra, Liu Shumei, et al. Highly effective flame retarded epoxy resin cured by DOPO-based curing agent [J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 122.
- [8] 卢庆新.磷氮协同阻燃环氧树脂的制备及性能研究[D].福州:福建师范大学,2016.
- [9] 卢林刚,杨守生,张燕,等.新型磷系阻燃剂 1,3,5-三(5,5-二甲基-1,3-二氧杂-2-氧代己内磷酰基-2-氧)苯的合成及热分解动力学研究[J].化学学报,2009,67(14):1695-1699.
- [10] 杜朝军.新型磷氮阻燃剂合成与性质研究[J].化学工业与工程,2014.
- [11] 宝冬梅,刘吉平.六对醛基苯氧基环三磷腈的合成及其热性能的研究[J].功能材料,2013,44(3):396-400.
- [12] 刘芳,孙令,罗远方,等.用锥形量热仪研究膨胀性非卤阻燃聚丙烯阻燃性[J].华南理工大学学报(自然科学版),2009,37(3):10-13.
- [13] 卢林刚,李玲,舒中俊,等.无卤磷系阻燃环氧树脂的制备及阻燃性能[J].高分子材料科学与工程,2010,26(5):158-161.

收稿日期:2018-10-17