

有机笼状磷氮阻燃剂 DATPO 的合成与 阻燃性能研究

许梓轩¹ 沈敏杰¹ 王彦林^{1,2*}

(1.苏州科技大学化学生物与材料工程学院,苏州 215009;

2.江苏省无卤阻燃塑料工程中心,苏州 215009)

摘 要 以二苯基氯化磷和笼状磷酸酯胺(DTDO)为原料,合成了一种有机笼状磷氮阻燃剂,即二苯基亚膦酰-N-1-氧-1-磷杂-2,6,7-三氧杂辛烷基(DATPO)。探究不同摩尔比、反应温度和反应时间对产率的影响,得到最佳反应条件: $n(\text{二苯基氯化磷}):n(\text{笼状磷酸酯胺})=1:1$,在 100℃ 的条件下反应 5h,产品得率为 96.0%。通过 FT-IR、¹H-NMR、TG-DTA 对产物的结构及性能进行了表征,并将产物单独应用或分别与 MCA、MPP 复配后应用于 PBT 进行极限氧指数测试。结果表明,该产物有较好的热稳定性和良好的阻燃效果。

关键词 二苯基氯化磷,笼状磷酸酯胺,有机笼状磷氮阻燃剂,阻燃剂

Synthesis and flame retardancy of organic caged phosphine-nitrogen flame retardant DATPO

Xu Zixuan¹ Shen Minjie¹ Wang Yanlin^{1,2}

(1.School of Chemistry Biology and Material Engineering,Suzhou University of Science and
Technology,Suzhou 215009;2.Jiangsu Halogen-free Flame-retardant Plastic Engineering
Center,Suzhou 215009)

Abstract An organic caged phosphine-nitrogen flame retardant,diphenylphosphinyl-N-1-oxo-1-phosphono-2,6,7-trioxaoctyl (DATPO) was synthesized from diphenylphosphine chloride and caged phosphate amine.Exploring the effect of different molar ratios, reaction temperatures and reaction times on yield,the best reaction conditions were obtained as follows:molar ratio $n(\text{diphenylphosphonium chloride}):n(\text{cage phosphate amine})=1:1$,reacted at 100℃ for 5h, the product yield was 96.0%.The structure and properties of the product were characterized by FT-IR,¹H-NMR and TG-DTA.The products were applied alone or combined with MCA and MPP applied to polyester PBT for limiting oxygen index test.The results shown that the product had good thermal stability and good flame retardant effect.

Key words diphenylphosphine chloride, caged phosphate amine, organic caged phosphine-nitrogen flame retardant, flame retardant

在现代材料工业中,聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)是重要的热塑性聚酯,其具有优良的机械性能、电气性能和耐老化等优点,可广泛应用于医疗装置、电子电气和汽车制造等行业。但是 PBT 的易燃性导致其在许多领域应用不便,其极限氧指数较低,只有 20%左右,垂直燃烧测试只能达到 HB 级,在燃烧过程中热释量大、滴落严重,对人们的生命和财产带来及极大的安全隐患^[1-5]。因此,PBT 在许多应用领域中都需要进行增强阻燃改性处理,来提

高其耐热性及阻燃性^[6-8]。虽然卤系阻燃剂应用在 PBT 中能表现出较好的阻燃性能,但是卤系阻燃剂在使用过程中会产生有害气体,其应用也受到了愈来愈多的限制。为此,开发环保、无毒、高效的无卤阻燃剂已成为当前 PBT 阻燃行业发展的主要方向^[9-12]。

本研究以二苯基氯化磷和笼状磷酸酯胺(1,4-二氧-2,6,7-三氧杂-1,4-二磷杂双环[2.2.2]辛烷,DTDO)为原料,合成了一种有机笼状磷氮阻燃剂,

作者简介:许梓轩(1995-),男,硕士研究生,主要从事阻燃材料的开发研究。

联系人:王彦林(1957-),男,教授,硕士生导师,总工程师,主要从事精细有机合成与阻燃材料的开发研究。

即二苯基亚磷酰-N-1-氧-1-磷杂-2,6,7-三氧杂辛烷基(DATPO)。该阻燃剂具有热稳定性好、阻燃效能高及添加量少等优点,该化合物结构为笼环状结构,具有较好的对称性,因此热稳定性较高。该阻燃剂与三聚氰胺氰脲酸盐(MCA)和三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)复配应用于PBT阻燃时,可产生良好的协同阻燃效应,表现出较好的阻燃成炭性,因而具有良好的应用开发前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二苯基氯化磷(化学纯),上海一基实业有限公司;DTDO(工业品),江苏省无卤阻燃塑料工程中心;二氧六环(分析纯),南京化学试剂股份有限公司;三乙胺(分析纯),南京化学试剂股份有限公司;PBT,工业品,江苏瑞特工程塑料有限公司;MCA(工业品),苏州安鸿泰新材料有限公司;MPP(工业品),苏州安鸿泰新材料有限公司。

恒温磁力加热搅拌器(ZNCL-BS),上海越众仪器设备有限公司;电动搅拌器(JJ-1),苏州江东精密仪器有限公司;真空烘箱(HJ101-4-5-6),上海精宏实验设备有限公司;全自动熔点测试仪(DTA-500B),上海研锦科学仪器有限公司;纳米红外光谱仪(FT-IR,TJ270-60),天津广普光学仪器公司;核磁共振波谱仪(^1H -NMR,EFT-90MHz),美国 Anasazi 公司;微型挤出机(XJ-01),上海新硕精密机械有限公司;常温氧指数测定仪(ZR-316),青岛众邦仪器有限公司;热差分析天平(TG-DTA,WCT-1D),长春乐谱科技有限公司;阿贝折光仪(2WJ),上海佳航仪器仪表有限公司。

1.2 实验步骤

参考文献[13]制备 DATPO:在装有搅拌器、温度计、滴液漏斗,接有干燥管的高效回流冷凝反应器的 250mL 四口烧瓶中,加入 90mL 二氧六环,用 N_2 赶尽瓶内的空气;再准确称量 15.60g(0.1mol)DTDO 和 4.05g(0.04mol)三乙胺置于四口瓶中;然后于 20°C 下开始滴加 8.83g(0.04mol)二苯基氯化磷,以滴加速度控制反应温度不超过 50°C ;滴加完毕后,升温至 100°C 回流反应 5h;而后冷却至 20°C ,过滤,用水洗涤,再经真空干燥得到微黄色固体,即 DATPO。产率为 92.0%。测得产品的折光率(n_D^{20})为 1.4842,密度(25°C)为 $1.635\text{g}/\text{cm}^3$,分解温度为 $248\pm 5^\circ\text{C}$ 。

DATPO 的合成反应原理见图 1。

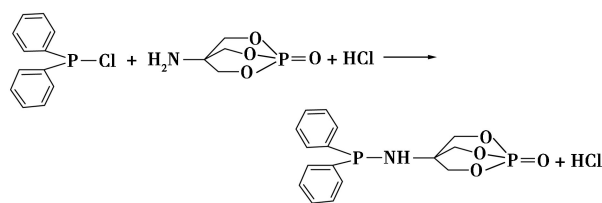


图1 DATPO 的合成反应原理

2 结果与讨论

2.1 DATPO 结构的表征分析

图2为制得的 DATPO 样品的 FT-IR 谱图,由图可以看出,在 3440cm^{-1} 处为 N—H 伸缩振动峰; 1582cm^{-1} 和 1482cm^{-1} 处为苯环上的伸缩振动峰; 1302cm^{-1} 处为 P—Ph 键的伸缩振动峰; 1186cm^{-1} 处为 P=O 的伸缩振动峰; 850cm^{-1} 处为 P—O—C 伸缩振动峰,与 DATPO 的所有官能团理论吸收峰一致,表明成功制得 DATPO 样品。

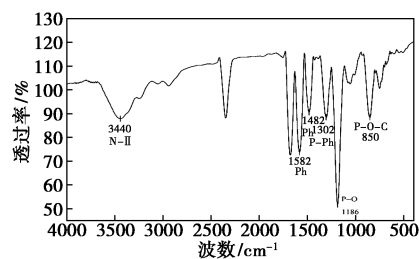


图2 DATPO 的 FT-IR 谱图

图3为 DATPO 的 ^1H -NMR 谱图,由图可知,化学位移 $\delta=7.29\times 10^{-6}\sim 7.31\times 10^{-6}$ 处为苯基上的氢峰(峰面积 10.06); $\delta=5.43\times 10^{-6}$ 处为 —NH— 的氢峰(峰面积 0.99) ($\delta=4.79\times 10^{-6}$ 为氘代水的溶剂峰); $\delta=4.29\times 10^{-6}$ 处为环上 —CH₂— 上的氢峰(峰面积 5.95)。以上各个氢原子的峰面积之比为 10.06:0.99:5.95,与理论值 10:1:6 接近,与 FT-IR 谱图(图2)相互佐证,可确定所合成的化合物为目标产物 DATPO。

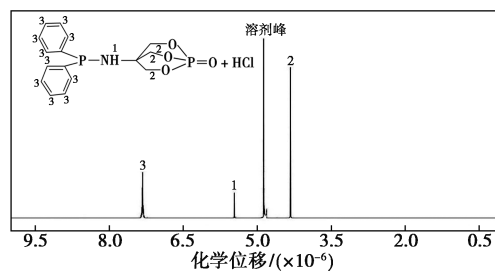


图3 DATPO 的 ^1H -NMR 谱图

2.2 摩尔比对 DATPO 产率的影响研究

在 N_2 的保护下,温度控制在 100°C 的条件下反

应 5h,测得 DATPO 的产率与反应物摩尔比(二苯基氯化磷与 DTDO 的摩尔比, r)的关系见表 1。

表 1 反应物的摩尔比对 DATPO 产率的影响

r	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4
产率/%	94.0	93.1	95.8	92.1	90.3

由表 1 可以看出,当 $r=1.0$ 时,DATPO 的产率最高,达到 95.8%之后,随着 r 的增加产率反而有所降低。这说明过多的 DTDO 可能会与产物发生副反应,导致产率下降。所以综合考虑,取 $r=1$ 最合适。

2.3 反应温度对 DATPO 产率的影响研究

在 N_2 的保护下,控制二苯基氯化磷和 DTDO 的摩尔比为 1:1,反应 5h,所得 DATPO 的产率与反应温度的关系见表 2。

表 2 反应温度对 DATPO 产率的影响

反应温度/℃	80	90	100	110	120
产率/%	92.7	94.8	96.0	95.2	93.6

由表 2 可以看出,DATPO 产率随着反应温度的升高先增大后减小,当反应温度为 100℃时,产率最高,达 96.0%;当温度高于 100℃时,溶液颜色变为深黄色,产率开始下降,可能是产物自身在高温下发生了分解反应。所以综合考虑,最佳反应温度为 100℃。

2.4 反应时间对 DATPO 产率的影响

在 N_2 的保护下,控制二苯基氯化磷和 DTDO 的摩尔比为 1:1,反应温度 100℃,所得 DATPO 的产率与反应时间的关系见表 3。

表 3 反应时间对 DATPO 产率的影响

反应时间/h	4	5	6	7	8
产率/%	93.8	96.2	95.4	94.8	92.5

由表 3 可以看出,当反应时间为 5h 时,DATPO 产率已达到 96.2%;随着反应时间的进一步增长,产物的产率反而有所降低,颜色也逐渐加深,可能是原料或产物自身氧化所致。所以综合考虑,选择最佳的反应时间为 5h。

2.5 DATPO 的阻燃性能测试

2.5.1 TG-DTA 分析

图 4 为 DATPO 的 TG-DTA 图,由图可知,DATPO 在 100℃左右开始缓慢失重,可能是吸收空气中的水分所致;温度升至约 210℃时,失重速率明显增加,可能产品中有小分子逸出;DATPO 的分解温度为 248℃;当温度上升到 345℃左右时,失重

率为 50%,说明 DATPO 具有良好的热稳定性。

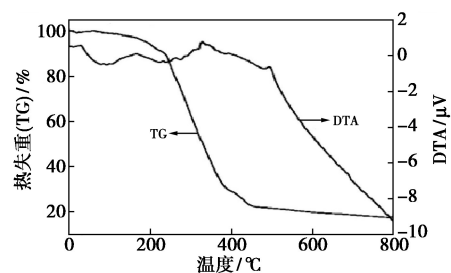


图 4 DATPO 的 TG-DTA 图

2.5.2 阻燃性能测试^[14-16]

表 4 为 DATPO 在 PBT 中的阻燃性能测试结果,由表可知,加入 20% (wt, 质量分数,下同) 的 DATPO,可使 PBT 的阻燃性能达到 UL94 V-1 的级别,极限氧指数(LOI)达到 28%,属难燃级别。继续添加 DATPO 至 25% 以上,LOI 继续上升,UL-94 等级达到 V-0,可以观察到在燃烧时成炭速度非常快,且没有熔融滴落。因此,在 PBT 中添加 25% 的 DATPO 可达到较好的阻燃效果。

表 4 DATPO 在 PBT 中的阻燃性能

材料	质量分数/%		LOI/ %	UL-94	熔滴 情况	成炭性
	PBT	DATPO				
PBT	100	0	21	V-2	快	不成炭
PBT/DATPO-10	90	10	23	V-2	快	不成炭
PBT/DATPO-20	80	20	28	V-1	慢	成炭
PBT/DATPO-25	75	25	30	V-0	无	成炭

表 5 为 DATPO 分别与 MCA、MPP 复配后在 PBT 中的阻燃性能分别见表 5 和表 6。由表 5 可知,DATPO 与 MCA 复配有较好的协同作用,表现出很好的膨胀性,最佳的添加量配比为 3:2。在此最佳配比下,当 DATPO 与 MCA 的总添加量为 25% 时,体系的 LOI 可达 32%,说明此时体系为难燃材料,没有滴落,并且成炭性很好。另外,MCA 的价格非常低廉,因而可大幅度降低阻燃材料的生产成本。由表 6 可见,DATPO 与 MPP 的复配后最佳的添加量配比是 1:1。在此最佳配比下,当 DATPO 与 MPP 的总添加量为 25% 时,体

表 5 DATPO 与 MCA 复配后在 PBT 中的阻燃性能

材料	质量分数/%		LOI/ %	熔滴 情况	成炭性
	MCA	DATPO			
PBT/MCA:DATPO-3:2	12	8	28	慢	成炭
PBT/MCA:DATPO-1:1	10	10	28	慢	成炭
PBT/MCA:DATPO-2:3	8	12	29	无	成炭
PBT/MCA:DATPO-3:2	15	10	32	无	成炭

表 6 DATPO 与 MPP 复配后在 PBT 中的阻燃性能

材料	质量分数/%		LOI/ %	熔滴 情况	成炭性
	MPP	DATPO			
PBT/MPP:DATPO-3:2	12.0	8.0	25	慢	成炭
PBT/MPP:DATPO-1:1	10.0	10.0	27	慢	成炭
PBT/MPP:DATPO-2:3	8.0	12.0	26	慢	成炭
PBT/MPP:DATPO-1:1	12.5	12.5	29	慢	成炭

系的 LOI 可达 29%,说明此时体系已经形成了难燃材料,但是有轻微熔滴出现。

3 结论

(1)以二苯基氯化磷和 DTDO 为原料,合成了一种有机笼状磷氮阻燃剂,即 DATPO。得出最佳反应条件:在反应温度 100℃的条件下反应 5h,摩尔比 $n(\text{二苯基氯化磷}):n(\text{DTDO})=1:1$,产品得率为 96.0%。

(2)通过 FT-IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 表征结果表明,该合成产物的分子结构与目标产物特征是一致的;并根据 TG/DTA 分析表明,DATPO 的分解温度为 248℃,表明该合成产物具有较好的热稳定性。

(3)当 DATPO 在 PBT 中加入量达到 20%时,体系的 LOI 达到 28%,当 DATPO 在 PBT 中添加量达 25%时,体系中 LOI 增加至 30%。实验结果表明,DATPO 单独应用或与 MCA、MPP 复配后应用于 PBT 都具有良好的阻燃效果,还有理想的成炭防滴落性能。

参考文献

- [1] 高盼,黄小冬,杨锦飞.PBT 阻燃研究进展[C].全国阻燃学术年会会议,2014.

- [2] 刘治国.新型无卤阻燃剂及改性卤系阻燃剂[J].塑料助剂,2003(6):25-26.
- [3] 钱立军.新型阻燃剂制造与应用[M].化学工业出版社,2013.
- [4] 唐若谷,黄兆阁.卤系阻燃剂的研究进展[J].科技通报,2012,28(1):129-132.
- [5] Lu S Y,Hamerton I.Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers[J].Progress in Polymer Science,2002,27(8):1661-1712.
- [6] 张文军,朱春宇.不饱和聚酯树脂改性研究进展[J].热固性树脂,2007,22(4):41-43.
- [7] 王保正.聚丙烯用阻燃剂及阻燃聚丙烯[J].塑料,2004,33(1):54-59.
- [8] 许博,钱立军.阻燃 PBT 用磷系阻燃剂的研究进展[J].工程塑料应用,2016,44(1):119-124.
- [9] Peng J,Hao J W,Du J X,et al.Flame retardancy and thermal properties of solid bisphenol A bis(diphenyl phosphite) combined with montmorillonite in polycarbonate[J].Polymer Degradation and Stability,2010,(95):2041-2048.
- [10] Li X,OU Y X,Zhang Y H,et al.Synthesis and structure of a novel caged bicyclic phosphate flame retardant[J].Chin Chem Lett,2000,10:887-890.
- [11] Baskaran R,Sarojadevi M,Vijayakumar C.Unsaturated polyester nanocomposites filled with nano alumina[J].Journal of Materials Science,2011,46,(14):4864-4871.
- [12] Ou Y X.Developments of organic phosphorus flame retardant industry in China[J].Chemical Industry & Engineering Progress,2011,30(1):210-215.
- [13] 王彦林,沈敏杰,陈秀丽,等.一种磷氮协同木材阻燃剂的制备方法:201610057598[P].2016-01-28.
- [14] 付晓丁,陈志林.环状磷酸酯类阻燃剂的研究进展[J].中国塑料,2011(2):19-23.
- [15] 卞小闯.新型磷氮系膨胀型阻燃剂的合成及其阻燃性能研究[D].南京:南京理工大学,2013.
- [16] 修力轩,梁兵.新型含磷封端阻燃剂的合成及其对聚对苯二甲酸丁二醇酯性能的影响[J].化工新型材料,2018(1):93-97.

收稿日期:2019-01-29

(上接第 183 页)

- [11] 左华江,温婉华,吴丁财,等.季铵盐类抗菌聚合物的研究现状[J].化工进展,2013,32(10):2416-2422.
- [12] 刘深,马疆,赵德丰.季铵盐型单偶氮染料的合成及其应用[J].现代化工,2007,27(z1):287-290;292.
- [13] 左华江,罗照文,吴丁财,等.棉纤维/季铵盐接枝共聚物的合成及抗菌性能研究[J].中山大学学报:自然科学版,2010,49(5):61-66.
- [14] 吴峻岭,周凯运,朱婷,等.含长链烷基季铵盐的纳米抗菌无机填料的合成及其在牙科复合树脂中的应用研究[J].华西口腔医学杂志,2014,32(5):513-518.
- [15] 张昕,乌学东,高保娇.硅胶接枝新型长链季铵盐抗菌材料制备及其抗菌性能[J].应用化学,2008,25(12):1455-1459.

- [16] 夏英,孙洪,董晓丽,等.季铵盐高分子抗菌剂的制备及其在 PP 中的应用[J].塑料工业,2008,36(4):55-58.
- [17] 王春来,李钊,杨焜,等.碳量子点-二氧化钛复合光催化剂的研究进展[J].材料导报,2018,32(19):3348-3357.
- [18] 况栋梁,裴建中,李蕊,等.改性纳米二氧化钛在净化汽车尾气中的应用研究[J].材料导报,2014,28(20):18-22.
- [19] 王娟,鲁立强,沈翔,等.疏掺杂二氧化钛负载硅藻土复合光催化剂降解苯酚的研究[J].材料导报,2011,25(10):110-114.
- [20] 梁文耀,谢宝君,罗颖,等.二氧化钛光催化降解塑料研究进展[J].工程塑料应用,2012,40(1):91-94.

收稿日期:2019-01-03

修稿日期:2020-02-25