

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.06.025

无卤磷腈阻燃剂的合成及在 PVC 中的应用

董淑玲,王红霞,王彦林

(苏州科技大学化学与生命科学学院,江苏苏州 215009)

摘要:以六氯环三磷腈和丙三醇为原料,一步反应合成了一种新型无卤磷氮协同阻燃剂——三聚 O, O-2-羟基丙撑磷腈,合成工艺简单方便。通过傅里叶变换红外光谱、核磁共振氢谱等表征产物的结构,证明合成产物为目标产物。考察了溶剂、反应温度及反应时间对产率的影响,确定最佳工艺条件,即氮气保护下,以二氧六环为溶剂, *N,N*-二甲基苯胺为缚酸剂,六氯环三磷腈与丙三醇物质的量比为 1:3,于 100℃反应 15 h。合成三聚 O, O-2-羟基丙撑磷腈的产率为 95.8%,分解温度为 (280±5)℃,耐高温性能优异。将其用于聚氯乙烯阻燃,当添加量为 4.88% 时,极限氧指数即达 28%,具有良好的阻燃效果,残炭扫描电子显微镜表征分析结果表明,残炭结构能进一步起到阻燃作用。

关键词:阻燃剂;六氯环三磷腈;丙三醇;三聚 O, O-2-羟基丙撑磷腈

中图分类号: O626.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)06-0144-04

Synthesis of Flame Retardant Trimer O, O-2-Hydroxypropyl Phosphazene and Application in PVC

Dong Shuling, Wang Hongxia, Wang Yanlin

(School of Chemistry and Life Sciences, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: A new type of halogen-free phosphorus-nitrogen synergistic flame retardant was synthesized in one step, namely trimer O, O-2-hydroxypropyl phosphazene, using hexachlorocyclotriphosphazene and glycerol as raw materials, and the synthesis process was simple and convenient. The chemical structure of the product was characterized by FTIR and ¹H-NMR, and it was confirmed that the synthesized product was trimer O, O-2-hydroxypropyl phosphazene. The influence of solvent, reaction temperature and time on the yield were also investigated. The optimum conditions were as follows, under the protection of nitrogen, *n* (hexachlorocyclotriphosphazene) : *n* (glycerol) = 1 : 3, dissolving in dioxane, *N,N*-dimethylaniline being used as acid binding agent and keeping reaction at 100℃ for 15 h. The yield of the product was 95.8%. The decomposition temperature was (280±5)℃, which meant it had excellent high temperature resistance. The limiting oxygen index reached 28%, when its addition amount was 4.88% in PVC flame retardant, which had a good flame retardant effect. The SEM characterization analysis results of residual carbon showed that the residual carbon structure could further play a flame retardant effect.

Keywords: flame retardant; hexachlorocyclotriphosphazene; glycerol; trimeric O, O-2-hydroxy trimethylenephosphonitrile

随着我国国民经济的快速发展,阻燃剂迎来了一个高速发展的机遇。阻燃性能优异且环境友好的无卤阻燃剂,逐渐引起科学工作者的关注^[1]。磷、氮系阻燃剂已成为无卤阻燃剂的重点开发研究方向之一,其中同一产品内具有磷、氮双元素协同阻燃结构的阻燃剂开发更受人们青睐。

六氯环三磷腈是磷腈化合物中最基本的化合物,既含有氯,又含有较高的磷和氮,能构成磷-氮

协同体系,因此具有很好的阻燃效果^[2-3],可广泛应用于防火阻燃材料和自熄性材料。由于六氯环三磷腈分子中富含氯元素,阻燃过程中易释放出有毒氯化氢气体和烟雾,对环境造成破坏。但是可通过亲核取代反应,降低含卤量,形成具有阻燃功能的环三磷腈衍生物^[4-7]。与传统阻燃剂相比,环三磷腈衍生物具有绿色环保、协同阻燃效能高及易功能化改性等优点^[8-10]。

基金项目:江苏省高校自然科学基金项目(13KJB150035)

通信作者:王彦林,教授,主要研究方向为精细有机合成与阻燃材料的开发等

收稿日期:2021-04-02

引用格式:董淑玲,王红霞,王彦林. 无卤磷腈阻燃剂的合成及在 PVC 中的应用[J]. 工程塑料应用,2021,49(6): 144-147,164.

Dong Shuling, Wang Hongxia, Wang Yanlin. Synthesis of flame retardant trimer O, O-2-hydroxypropyl phosphazene and application in PVC[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(6): 144-147, 164.

笔者以六氯环三磷腈与丙三醇为原料,合成了一种新型无卤磷氮协同阻燃剂三聚 O, O-2- 羟基丙撑磷腈,制备方法为一步反应,工艺简单,成本低廉,适于规模化生产。阻燃元素磷-氮总含量高达 33.4%,氮磷协同阻燃效能高,结构对称好,稳定性高,能适用于多种工程塑料的高温加工。

1 实验部分

1.1 原材料

六氯环三磷腈:工业纯,淄博蓝印化工有限公司;

二氧六环(分析纯)、*N,N*-二甲基苯胺(化学纯):苏州市联统仪器试剂有限公司;

邻苯二甲酸二辛酯(DOP,化学纯)、三氧化二锑(Sb_2O_3 ,化学纯)、丙三醇(分析纯)、乙酸乙酯(分析纯)、无水硫酸镁(分析纯):国药集团化学试剂有限公司;

聚氯乙烯(PVC):工业纯,韩华化学宁波有限公司。

1.2 仪器及设备

微型挤出机: SJ-30 型,青岛精科塑料机械有限公司;

氧指数测定仪: ZR-316 型,青岛众邦仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Spectrum Two 型,美国 PE 公司;

核磁共振波谱仪: AVANCE III400MHZ 型,德国 Bruker 公司;

扫描电子显微镜(SEM): Phenom Pro 型,荷兰 Phenom 公司。

1.3 试样制备

(1) 六氯环三磷腈的提纯。

称取 30 g 六氯环三磷腈溶于 200 mL 的无水石油醚中,搅拌溶解,抽滤除去不溶物,对滤液进行旋蒸得到白色固体,真空干燥。

(2) 阻燃剂三聚 O, O-2- 羟基丙撑磷腈的制备。

在装有搅拌器、温度计和冷凝管(上口装有干燥管)的 250 mL 三口瓶中,用氮气置换掉瓶内的空气,加入 10.42 g (0.03 mol) 六氯环三磷腈、80 mL 二氧六环和 21.78 g (0.18 mol) *N,N*-二甲基苯胺,搅拌使六氯环三磷腈溶解,然后滴加 8.28 g (0.09 mol) 丙三醇,以滴加速度控制反应温度不高于 40℃,滴完后升温至 100℃,保温反应 15 h。降温至 30℃以下,抽滤除去生成的 *N,N*-二甲基苯胺

盐酸盐,滤液减压蒸馏除去二氧六环(回收利用),分别加入 35 mL 蒸馏水洗涤两次,分出下层有机相,然后加入 25 mL 乙酸乙酯,用 10 g 无水硫酸镁进行干燥、抽滤,滤液减压蒸馏除去乙酸乙酯,得无色透明黏性液体三聚 O, O-2- 羟基丙撑磷腈,合成路线如图 1 所示。产率为 95.8%,合成产物分解温度为 $(280 \pm 5)^\circ\text{C}$,密度为 1.259 g/cm^3 (25°C),折光率为 1.3312。

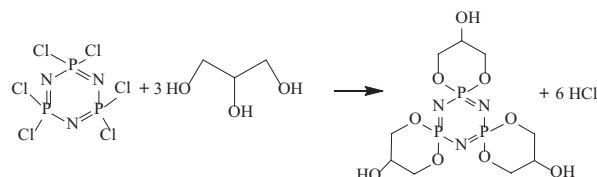


图 1 三聚 O, O-2- 羟基丙撑磷腈合成示意图

(3) 阻燃 PVC 复合材料的制备。

将三聚 O, O-2- 羟基丙撑磷腈, DOP, Sb_2O_3 与 PVC 以不同比例混合均匀,用微型挤出机在 200°C 挤出同样大小的样条(长 15 cm,直径 3 mm),以备做阻燃测试^[11-12]。

1.4 测试与表征

采用 FTIR 仪测定产物的官能团结构, KBr 压片。

采用核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)测定产物的结构,以氘代二甲基亚砜为溶剂。

极限氧指数(LOI)参照 GB/T 2406-2008 测试。

采用 SEM 分析样条燃烧后的残炭形貌。

2 结果与讨论

2.1 合成工艺优化

(1) 物料比的选择。

由于反应为成环反应,选择六氯环三磷腈与丙三醇物质的量比为 1 : 3。

(2) 溶剂的选择。

甲苯、氯苯、二氧六环及乙腈对六氯环三磷腈均有较好的溶解性,溶剂极性大小为:甲苯 < 氯苯 < 二氧六环 < 乙腈。氮气条件下,控制六氯环三磷腈与丙三醇物质的量比为 1 : 3,回流反应 15 h (温度为溶剂沸点),考察了四种溶剂对产率的影响,结果见表 1。由表 1 可知,随着溶剂极性的增大,产率小幅度增大,但当极性更大时,产率反而下降,这可能是发生了溶剂化作用。选择甲苯、氯苯及二氧六

表 1 选择不同溶剂时的产率 %

项目	溶剂			
	甲苯	氯苯	二氧六环	乙腈
产率	91.2	92.5	93.4	87.6

环为溶剂时,产率分别 91.2%,92.5% 及 93.4%,相差不大。其中甲苯为易制毒危化品,工业上如选择甲苯为溶剂,在采购运输上有限制;二氧六环与氯苯相比,沸点较低,能耗少,且产率更高。综上原因,选择二氧六环为溶剂。

(3) 反应时间的选择。

控制其它反应条件不变,选择二氧六环为溶剂,六氯环三磷腈与丙三醇物质的量比为 1 : 3,氮气条件下,100℃下回流反应。考察了反应时间对产率的影响,结果见表 2。由表 2 可知,随着反应时间延长,产率先增长后趋于稳定,当反应时间为 15 h 时,产率为 95.8%,继续延长反应时间,产率变化较小。从能耗角度考虑,选择 15 h 为最佳反应时间。

表 2 不同反应时间的产率

项目	反应时间 /h					%
	13	14	15	16	17	
产率	90.3	92.3	95.8	95.7	95.9	

(4) 反应温度的选择。

控制其它反应条件不变,选择二氧六环为溶剂,六氯环三磷腈与丙三醇物质的量比为 1 : 3,反应时间为 15 h。考察了温度的影响,结果见表 3。由表 3 可知,温度较低时反应也可进行,这是由于六氯环三磷腈上氯原子比较活泼,反应活化能不高^[13]。产率随温度的升高而增大,当温度升高至二氧六环的回流温度时(100℃),产率最高,为 95.8%。但继续升高温度,产率变化不明显^[14]。综上,选择 100℃为反应温度。

表 3 不同反应温度的产率

项目	反应温度 /℃					%
	60	70	80	90	100	
产率	40.4	60.2	72.3	80.3	95.8	95.9

2.2 结构分析与表征

(1) FTIR 分析。

图 2 是三聚 O, O-2- 羟基丙撑磷腈的 FTIR 谱图。在 3410.6 cm⁻¹ 处为羟基 O—H 键的伸缩振动

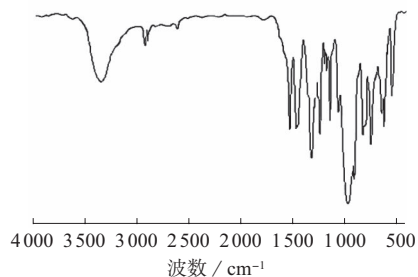


图 2 三聚 O, O-2- 羟基丙撑磷腈的 FTIR 谱图

峰,2921.5 cm⁻¹ 处为亚甲基 C—H 键的伸缩振动峰,1408.2 cm⁻¹ 处为亚甲基 C—H 键的弯曲振动峰,1250.1 cm⁻¹ 处为磷腈骨架 P=N 的伸缩振动吸收峰,870.5 cm⁻¹ 处为磷腈骨架上 P—N 的伸缩振动吸收峰,1019.9 cm⁻¹ 处为 P—O—C 的特征吸收峰。

(2) ¹H-NMR 分析。

图 3 是三聚 O, O-2- 羟基丙撑磷腈的 ¹H NMR 谱图。 $\delta = 4.95$ 处为—OH 上的 H 峰; $\delta = 3.60 \sim 3.75$ 处为亚甲基上的 H 峰; $\delta = 3.80 \sim 3.95$ 处为次甲基的 H 峰; $\delta = 2.50$ 处为氘代二甲亚砜溶剂的 H 峰。结合红外光谱分析,证实了目标产物三聚 O, O-2- 羟基丙撑磷腈的结构。

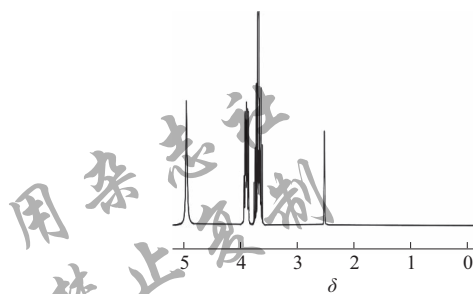


图 3 三聚 O, O-2- 羟基丙撑磷腈的 ¹H-NMR 谱图

2.3 产物的阻燃性能

将三聚 O, O-2- 羟基丙撑磷腈应用于 PVC 阻燃,各组分配比及 LOI 测试结果见表 4。

表 4 合成产物对 PVC 的阻燃效果

PVC	质量组成			LOI
	DOP	Sb ₂ O ₃	合成产物	
48.78	48.78	2.44	0	21
48.78	43.90	2.44	4.88	28
48.78	39.02	2.44	9.76	33
48.78	34.15	2.44	14.63	35
48.78	29.27	2.44	19.51	40

在工业中广泛应用的 PVC 本身具有较佳的阻燃性,但其较差的加工性能与热稳定性,需要添加其它助剂(如增塑剂等)来改善其性能,助剂的加入反而导致阻燃性能降低,此时,在保证 PVC 优异性能的同时,可加入适量阻燃剂来提高 PVC 的阻燃性。由表 4 可知,当 PVC 中加入增塑剂(DOP)比例为 48.78% 时 LOI 只有 21%,在空气中易燃,加入阻燃剂三聚 O, O-2- 羟基丙撑磷腈后,LOI 随着阻燃剂加入量增加而升高,加入量占样条质量比为 4.88% 时,LOI 升为 28%,属于难燃级别。合成的磷腈类衍生物与 Sb₂O₃ 在 PVC 的阻燃应用,体现了很好的协同阻燃效果。

2.4 SEM 分析

图4为阻燃PVC样条(掺杂4.88%三聚O, O-2-羟基丙撑磷腈)燃烧后的残炭SEM照片。由图4a可看出炭层表面产生较多褶皱凸起,炭层致密,可有效隔绝空气;图4b为放大的内层结构,可看出炭层中生成很多气泡与气孔,这是由于产物三聚O, O-2-羟基丙撑磷腈燃烧过程中生成大量 N_2 , NH_3 等惰性气体。这种表面炭层致密内部多孔的炭渣结构能有效阻断内部可燃气态分解产物溢出,并有效阻绝空气,抑制热量传递,起到很好的阻燃作用^[15]。

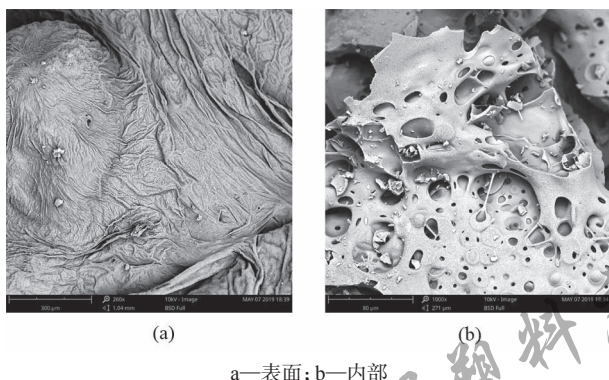


图4 阻燃PVC燃烧后的残炭表面与内部SEM照片

3 结论

(1) 以六氯环三磷腈和丙三醇为原料,合成三聚O, O-2-羟基丙撑磷腈,最佳制备条件为:氮气保护下,以二氧六环为溶剂, *N,N*-二甲基苯胺为缚酸剂,六氯环三磷腈与丙三醇物质的量比为1:3,于100℃反应15 h。合成产率为95.8%。

(2) FTIR 和 ^1H -NMR 表征证实了产物三聚O, O-2-羟基丙撑磷腈的结构。

(3) 用于PVC阻燃,三聚O, O-2-羟基丙撑磷腈质量分数为4.88%时,LOI达28%,具有良好的阻燃效果,残炭的SEM照片验证了阻燃性能。

参考文献

- [1] 韩虹,董信,王彦林. 阻燃成炭剂笼状1-氧基磷杂-4-三甲基硅氧甲基-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷酯的合成与应用[J]. 化学世界,2016,57(9):568-572
Han Hong, Dong Xin, Wang Yanlin. Synthesis of antflaming charring agent caged 1-oxypospho-4-trimethylsiloxy-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane esters[J]. Chemical World, 2016, 57(9):568-572.
- [2] 蒋立,丁斌,郝凤岭,等. 环三磷腈类阻燃剂的研究现状[J]. 印染助剂,2017,34(4):6-11.

- Jiang Li, Ding Bin, Hao Fengling, et al. Research progress on cyclotriphosphazene-based flame retardants[J]. Textile Auxiliaries, 2017,34(4):6-11.
- [3] Potinph J R. Polyphosphazenes:synthesis, structures, properties, applications[J]. Eur Polym, 1991, 27:341-348.
- [4] Levchik G F, Grigoriev Y V, Balabanovich A I, et al. Phosphorus-nitrogen containing fire retardants for poly(butylene terephthalate) [J]. Polymer International, 2015, 49(10):1095-1100.
- [5] Shin Y J, Ham Y R, Kim S H, et al. Application of cyclophosphazene derivatives as flame retardants for ABS[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2010, 16(3):364-367.
- [6] 高岩立,冀克俭,刘元俊,等. 环三磷腈衍生物的合成及其阻燃环氧树脂应用研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(10):226-228.
Gao Yanli, Ji Kejian, Liu Yuanjun. Study on preparation of cyclotriphosphazene derivatives and application as flame retardant in EP[J]. New Chemical Materials, 2015, 43(10):226-228.
- [7] 宝冬梅,刘吉平. 六氯环三磷腈的合成与阻燃应用研究进展[J]. 材料导报, 2012(5):66-69.
Bao Dongmei, Liu Jiping. Progress on synthesis and application of hexachlorocyclotriphosphazene as flame retardant[J]. Materials Reports, 2012(5):66-69.
- [8] 游歌云,程之泉,彭浩,等. 环三磷腈类阻燃剂的合成及应用研究进展[J]. 应用化学, 2014, 31(9):993-1009.
You Geyun, Cheng Zhiquan, Peng Hao, et al. Research progress on synthesis and application of cyclotriphosphazene-based flame retardants[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2014, 31(9):993-1009.
- [9] 刘仿军,武菊,李亮,等. 六苯氧基环三磷腈的合成及其阻燃应用[J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(4):48-51.
Liu Fangjun, Wu Ju, Li Liang, et al. Synthesis of hexaphenoxyl cyclotriphosphazene and its application in flame retardance[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2013, 35(4):48-51.
- [10] 于永建,李玲,段宪法. 环三磷腈衍生物在环氧树脂阻燃方面的应用[J]. 化工新型材料, 2019, 47(4):236-240.
Yu Yongjian, Li Ling, Duan Xianfa. Application of hexachlorocyclotriphosphazene derivative in flame retardant of epoxy resin[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(4):236-240.
- [11] 贺婧,杨海军,王彦林. 含硫有机硅磷阻燃成炭剂的合成与应用[J]. 精细化工, 2017, 34(6):633-636.
He Jing, Yang Haijun, Wang Yanlin. Synthesis and application of sulfur-containing organic silicon phosphorus flame char-forming agent[J]. Fine Chemicals, 2017, 34(6):633-636.

- 高分子共混与复合体系,2017.
- Gu Ting, et al. Preparation and rheological energy of PLA/PBAT / E51 mixture [C]//Summary of Chinese Chemical Society 2017 —Theme M:Polymer Mixing and Composite System,2017.
- [42] Kilic N T, et al. Polymer Engineering and Science,2020, 60(2):398–413.
- [43] Qiu Shuo, et al. Food Chemistry,2021.doi:10.1016/j.foodchem.2020.127487.
- [44] Wu Hongwu, et al. Polymers,2019.doi:10.3390/polym11111747.
- [45] 陈烜.高韧性、高耐热形变温度 PLA/PBAT 共混物的制备及性能研究[D].海口:海南大学,2017.
- Chen Xuan. Preparation and performance of PLA/PBAT mixing with high toughness and high heat resistance temperature[D]. Haikou:Hainan University,2017.
- [46] Paula A P, et al. Journal of Environmental Polymer Degradation, 2018,26(1):1–12.
- [47] Wang Bo, et al. e-Polymers,2020,20(1):39–54.
- [48] Lyu Yang, et al. Composites Science and Technology,2020, doi:10.1016/j.compscitech.2020.108399.
- [49] Juliana M F S, et al. Polymer Testing,2020.doi:10.1016/j.polymeresting.2020.106889.
- [50] Jin Yujuan, et al. Journal of Polymer Engineering,2017, 38(3):223–229.
- [51] Ding Yue, et al. Polymer Degradation and Stability,2018, 147(1):41–48.
- [52] Ding Yue, et al. European Polymer Journal,2019,118:45–52.
- [53] Phattarateera S, et al. Key Engineering Materials,2020, 861(9):170–175.
- [54] 王鑫.纳米粒子/反应性增容协同增强增韧 PLA/PBAT 不相容共混物相形态调控及机理研究[D].武汉:湖北工业大学,2020.
- Wang Xin. Phase morphology regulation and mechanism of PLA/PBAT incompatible mixtures with nanoparticles/reactive capacity enhancement[D]. Wuhan:Hubei University of Technology,2020.
- [55] Chaiwutthinan P, et al. Journal of Applied Polymer Science,2019. doi:10.1002/app.47543.
- [56] Ludvik C N, et al. Journal of Polymers & the Environment, 2007,15(4):251–257.
- [57] Fretas A L P L, et al. Polymer Testing,2017,62:189–195.
- [58] Zhou Yinghui, et al. Polymer Testing,2017.doi:10.1016/j.polymeresting.2017.03.007.
- [59] Zhou Yinghui, et al. Polymer Testing,2018.doi:10.1016/j.polymeresting.2018.03.044.

(上接第 147 页)

- [12] 葛燕梅,董信,王彦林.阻燃成炭剂二甲基硅氧基双笼环磷酸酯的合成[J].精细化工,2014,31(11):1390–1393.
- Ge Yanmei, Dong Xin, Wang Yanlin. Synthesis of antflaming charring agent dimethicone double cage phosphate[J]. Fine Chemicals,2014,31(11):1390–1393.
- [13] 刘生鹏,殷祥,何文平,等.新型环三磷腈衍生物的合成及表征[J].武汉工程大学学报,2018,40(3):254–258.
- Liu Shengpeng, Yin Xiang, He Wenping, et al. Synthesis and characterization of a novel cyclotriphosphazene derivative[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology,2018,40(3):254–258.
- [14] 王世杰,杨珂珂,王彦林.阻燃剂4-膦酰杂笼状亚磷酸酯的合成及应用[J].塑料,2018,47(1):29–31,35.
- Wang Shijie, Yang Keke, Wang Yanlin. Synthesis and application of flame retardant 4-phosphono heteroaryl cage phosphite[J]. Plastics,2018,47(1):29–31,35.
- [15] 张璇.磷腈化合物的合成及其阻燃性能研究[D].上海:东华大学,2014.
- Zhang Xuan. Study on the synthesis of phosphazenes and their flame retardant properties[D]. Shanghai:Donghua University,2014.

(上接第 156 页)

- [13] 陈青,宫大军,魏伯荣,等.端羧基丁腈橡胶改性环氧树脂的研究[J].绝缘材料,2011,44(2):30–34.
- Chen Qing, Gong Dajun, Wei Borong, et al. Epoxy resin modified carboxyl-terminated nitrile rubber insulating material[J]. Insulating Materials,2011,44(2):30–34.
- [14] 石敏先,黄志雄,酆亚铭,等.端羧基丁腈橡胶改性环氧树脂的结构与性能[J].高分子材料科学与工程,2008,24(2):47–50.
- Shi Minxian, Huang Zhixiong, Li Yaming, et al. Structures and properties of CTBN momified epoxy resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering,2008,24(2):47–50.
- [15] 岳丹,贾鲲鹏,文茂,等.端羧基丁腈橡胶改性环氧树脂的结构与性能[J].中国胶粘剂,2014,23(12):9–12.
- Yue Dan, Jia Kunpeng, Wen Mao, et al. Structures and properties of CTBN momified epoxy resin[J]. China Adhesives,2014, 23(12):9–12.