

DOPO 及其衍生物的合成和阻燃性能研究进展

万元俊,吴 爽,马晓峰,李本刚,罗振扬*

(南京林业大学理学院,南京 210037)

摘要:综述了近几年有机磷阻燃剂中讨论研究较多的 9,10-二氢-9-氧-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)及其衍生物的合成和阻燃性能的研究进展,并对 DOPO 及其衍生物的发展方向进行了展望。

关键词:DOPO; 衍生物; 阻燃性能

引言

高分子材料具有质轻、比强度大、加工特性好等优点,因此在国民经济的各个领域得到了广泛的应用。然而由于它们主要由碳、氢元素组成,极易燃烧,在给人民生活带来便利的同时,也隐藏着巨大的火灾安全隐患。因此,国内外科技工作者对高分子材料的阻燃进行了广泛的研究。高分子材料阻燃可分为含卤和无卤两大类。卤系阻燃剂的严重缺点是燃烧时生成较多的烟、腐蚀性气体和有毒气体,不仅会引起环境污染,还会造成更为严重的火灾事故,因此限制了其进一步发展。无卤阻燃剂由于其环境友好作用逐渐受到关注,相关阻燃剂的研究迅速发展。无卤阻燃剂的品种繁多,主要可分为硼系^[1,2]、铝系^[3]、硅系^[4]、有机磷类阻燃剂^[5]、纳米级填充物,包括黏土^[6]、石墨烯^[7]、二硫化钼^[8]等。

有机磷阻燃剂因在阻燃方面具有优异效果而受到广泛关注,并逐渐取得一些成果。1972 年,日本三兴化学有限公司(Sanko Chemical Co., Ltd.)成功合成 DOPO^[9](如图 1 所示),由于结构式中的联苯环、菲环、O=P—O 键的存在,DOPO 比一般有机磷化合物稳定,阻燃效果更好。而 DOPO 中的 P—H 键较为活泼,可与不饱和键、羰基等发生加成反应,可以作为原料来合成各种有机磷衍生物。DOPO 及其衍生物在燃烧过程中可以起到气相阻燃的作用^[10],主要应用在环氧树脂阻燃方面^[11~13],具有良好的燃烧自熄性能,阻燃效果优异。

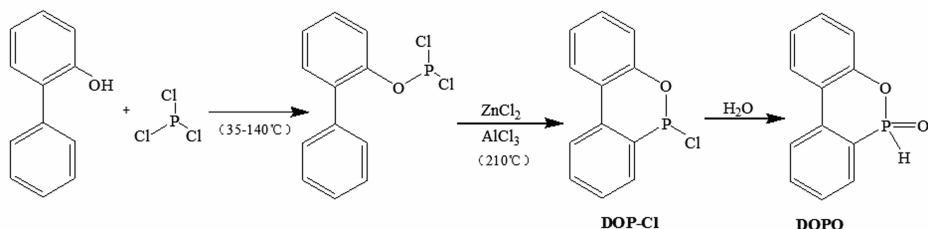


图 1 DOPO 的合成

Figure 1 The synthesis of DOPO

根据与 DOPO 中 P 原子连接的原子种类不同,DOPO 的衍生物可分为 P—C 键和 P-杂原子键衍生物两大类。

1 P—C 键 DOPO 衍生物

P-C 键 DOPO 衍生物可以通过 DOPO 中的 P—H 键与双键、羰基等发生加成反应得到。

1985 年,日本三兴开发化学研究所(Sanko Kaihatsu Kagaku Kenkyusho)合成了 DOPO-HQ^[14](如图 2 所示),DOPO-HQ 是以 DOPO 与对苯醌为原料,乙二醇单乙醚作为溶剂,反应温度 70~130℃ 的条件下合成的。DOPO-HQ 是 DOPO 衍生物重要的基础材料,并且,在这个反应中,DOPO-HQ 是对苯醌唯一的单取代产物^[15,16]。由于两个羟基的存在,DOPO-HQ 可以作为基本骨架来合成各种具有阻燃性能的化合物。

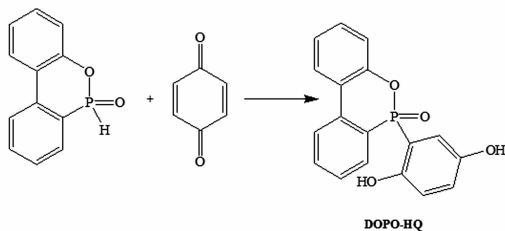


图 2 DOPO-HQ 的合成

Figure 2 The synthesis of DOPO-HQ

Bai 等^[17]以 DOPO-HQ 和丙烯酰氯为原料合成了用于不饱和聚酯树脂阻燃的 ODOPB-AC(如图 3 所示)。通过自由基聚合将 ODOPB-AC 引入不饱和聚酯树脂中,研究结果表明不饱和聚酯树脂的热稳定性得到大大提高。另外,随着添加量的增加,炭层含量不断增加,这是因为热分解过程中 DOPO 结构生成磷酸,对酸催化的交联过程有加速促进作用。当 ODOPB-AC 的添加量为 20%(wt)时,极限氧指数(LOI)达到 28%,600℃ 空气中炭层含量为 6.68%(wt),致密的炭层可以阻止热量的传递,达到阻燃效果。

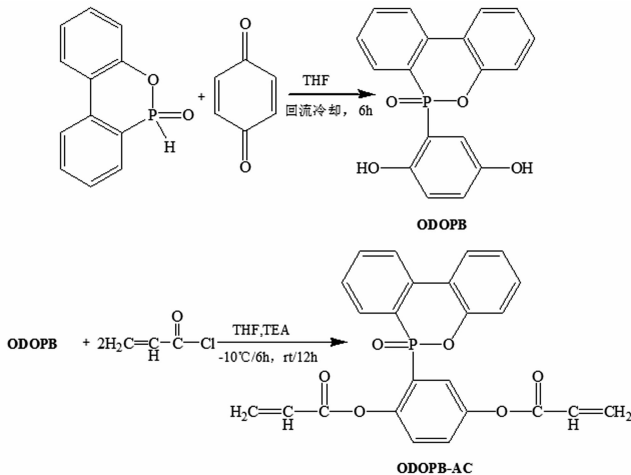


图 3 ODOPB-AC 的合成

Figure 3 The synthesis of ODOPB-AC

Zheng 等^[18]合成了一种用于锂电池阻燃的高含磷量的阻燃结构(如图 4 所示)。研究发现,与一般的有机磷结构相比,高含磷量的有机磷结构残炭率更高,阻燃效果更加明显。在循环伏安曲线中,通过与空白电解液的对比,发现该物质有比较好的电稳定性,在 0~5V 范围内不会发生明显氧化还原反应,可以在锂离子电池中使用。当添加量为 15%时,该物质在锂电池中的阻燃效果和电导率达到最优。

Qian 等^[19]利用 DOPO 等原料合成出一种新型阻燃剂 DOPO-HEA(如图 5 所示),该有机磷结构主

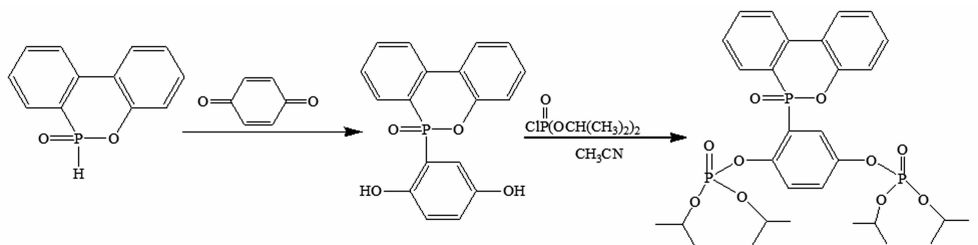


图 4 锂电池阻燃结构的合成

Figure 4 The synthesis of lithium battery flame retardant structure

要用于环氧丙烯酸酯树脂(EA)的阻燃。与纯的 EA 相比,添加 30%(wt) DOPO-HEA 的 EA 的峰热释放率(PHRR)和总放热量(THR)分别降低了 50%和 36%,另外,LOI 值也提高到 31.5%。同时,650℃ 下的炭层含量由 0.94 提高到 25.36%(wt)。

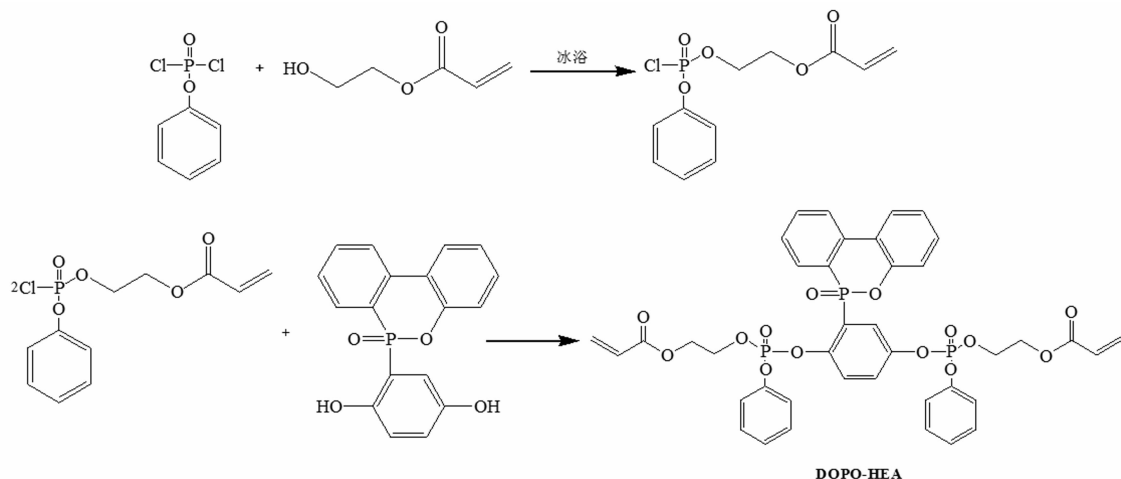


图 5 DOPO-HEA 的合成

Figure 5 The synthesis of DOPO-HEA

直接热解/质谱法(DP-MS)结果表明,250 到 400℃ 分解的破碎离子主要是 DOPO-HEA 分解的苯环与 DOPO-HQ,当温度超过 400℃ 时,分解得到的破碎离子为 EA 和 DOPO-HEA 分解的双酚 A、丙烯酸和 DOPO-HQ。从 TGA 与 DTG 谱图中可以看出,与纯的 EA 相比,DOPO-HEA 的添加降低了初期分解温度,这是由于此时结构中的 P—O—C 键稳定性弱于 C—C 键,受热分解生成磷酸。而当温度超过 450℃ 时,阻燃效果明显,这是由于磷酸会加速炭层的形成,起到隔热隔氧的作用。

该课题组还利用 DOPO 与乙烯基三甲氧基硅烷(VTS)为原料合成出了新型液体单体 DOPO-VTS^[20](如图 6 所示)。DOPO-VTS 结构包含有机与无机两个部分,含硅的无机结构与环氧丙烯酸酯树脂(EA)有很好的相容性。高含量的有机/无机结构可以使得 EA 树脂的阻燃性能大大提高,LOI 与微燃烧量热仪(MCC)结果同时验证了其高效的阻燃性能,当 DOPO-VTS 的含量由 0 提高到 30%(wt)时,LOI 从 21%提高到 31.5%。另外,随着 DOPO-VTS 含量的增加,700℃ 时的残炭率从 0.3%提高到 21.3%,表明抗氧化性能得到了提高。

Zhang 等^[21]以 DOPO 和马来酸(MA)合成出一种新型双官能度的有机酸 DOPO-MA,并进一步应用于不饱和聚酯树脂 M-UPR(如图 7 所示)。当磷含量为 2.24%(wt)时,LOI 和 UL-94 分别达到 25.4%和 V1 级别。

该课题组还研究了 DOPO 与衣康酸(ITA)的反应,合成出一种新型有机二元酸 DOPO-ITA^[22](如图

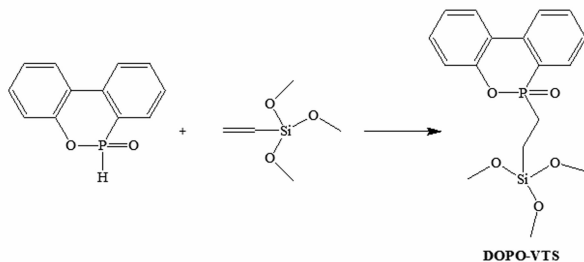


图 6 DOPO-VTS 的合成

Figure 6 The synthesis of DOPO-VTS

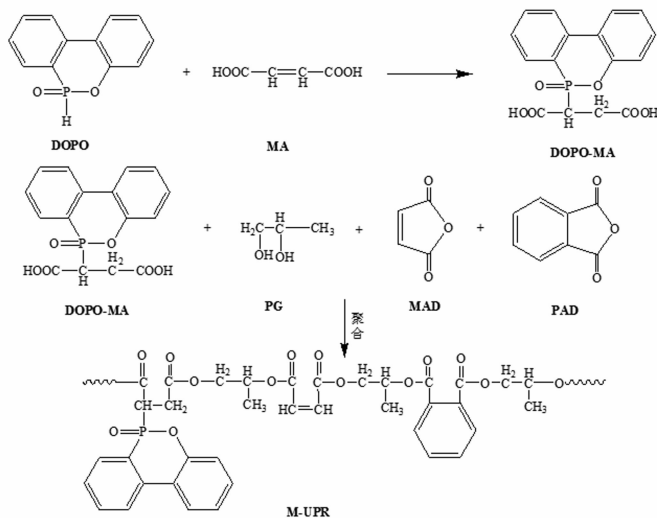


图 7 M-UPR 的合成

Figure 7 The synthesis of M-UPR

8 所示)。同样,加入 PG、MAD、PAD 与 DOPO-ITA 反应合成出不饱和聚酯树脂 FR-UPR。DOPO-ITA 的加入使得 FR-UPR 比纯 UPR 热稳定性更好,随着 DOPO-ITA 含量的提高,SEM 图像显示炭层变得更加致密。燃烧实验结果表明,当磷含量达到 1.62% 时,PHRR 和 THR 值分别降低了 42.7% 和 43.2%,LOI 为 29%,阻燃级别可达到 UL-94 V0,阻燃效果明显。

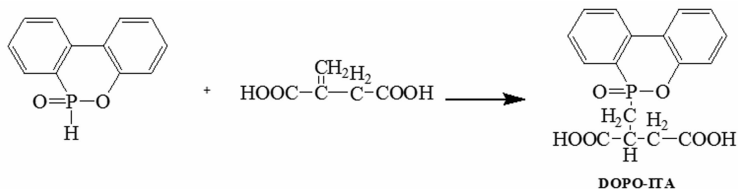


图 8 DOPO-ITA 的合成

Figure 8 The synthesis of DOPO-ITA

Lin 等^[23] 合成了 DOPOBQ (DOPO-HQ)、DOPO-MA、DOPO-ITA,并分别与双酚 A 型环氧树脂 DGEBA 反应,以 DDS 为固化剂得到增强树脂。经过研究发现,热稳定性与电子密度有关,DOPO-MA 结构中有两个吸电子基团 $P=O$ 、 $C=O$,降低了 $P-C$ 键碳原子电子密度;DOPO-ITA 同样有这两个吸电子基团,但存在一个 CH 基团处于 $C=O$ 与 $P-C$ 之间,降低了 $C=O$ 吸电子能力,弱化了 $P-C$ 键碳原子电子密度降低程度;DOPOBQ 结构中只有一个吸电子基团 $P=O$,因此,热稳定性的顺序为:

DOPOBQ 系列>DOPO-ITA 系列>DOPO-MA 系列。另外,经过 UL-94 测试,阻燃效果良好。

Wu 等^[24]以 DOPO、DABP 为原料,在反应温度 190℃、反应时间 3h 条件下合成了二元胺产物 *m*-2DOPO-2NH₂(如图 9 所示)。其产率和熔点分别为 74% 和 324~325℃。Meenakshi 等^[25]以 *m*-2DOPO-2NH₂ 与环氧氯丙烷合成出了改性环氧树脂 TG-DOPO,并利用固化剂 DDM、BAPPO 使其固化,加入笼型聚倍半硅氧烷(POSS)、纳米粘土制成纳米复合材料,对其性能进行研究,发现该环氧树脂可应用于航天航空等领域的阻燃。

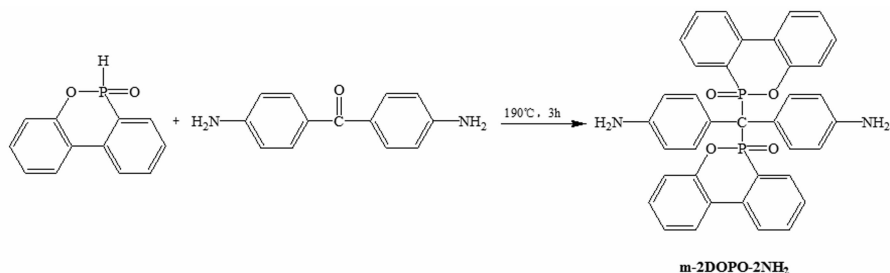


图 9 *m*-2DOPO-2NH₂ 的合成

Figure 9 The synthesis of *m*-2DOPO-2NH₂

Wang 等^[26]利用对苯二甲醛与对苯二胺、DOPO 合成出 PDAP(如图 10 所示),主要用于改善环氧树脂的阻燃性能,并讨论分析了阻燃机理。研究发现,PDAP 在燃烧降解初期会形成磷酸类的物质,并且随着温度的提高,分子间脱水使得磷酸类物质转变为多聚磷酸。而纯的 EP 主要在 300~500℃ 下燃烧分解,350℃ 时红外谱图显示有羰基和酰胺基官能团的产生,当温度超过 500℃ 时,红外谱图显示归属于芳香环的 C=C 伸缩振动峰消失。酸类物质可以与 EP 及其分解物质发生反应形成致密炭化层。这些炭层是含有 P—O—C 及 P—O—P 键的芳香烃结构^[27],能够起到隔绝氧气和热量的作用从而达到阻燃效果。当 PDAP 的添加量为 7%(wt)时,LOI 值为 35.3%,经 UL-94 阻燃测试,可达到 V0 级别。

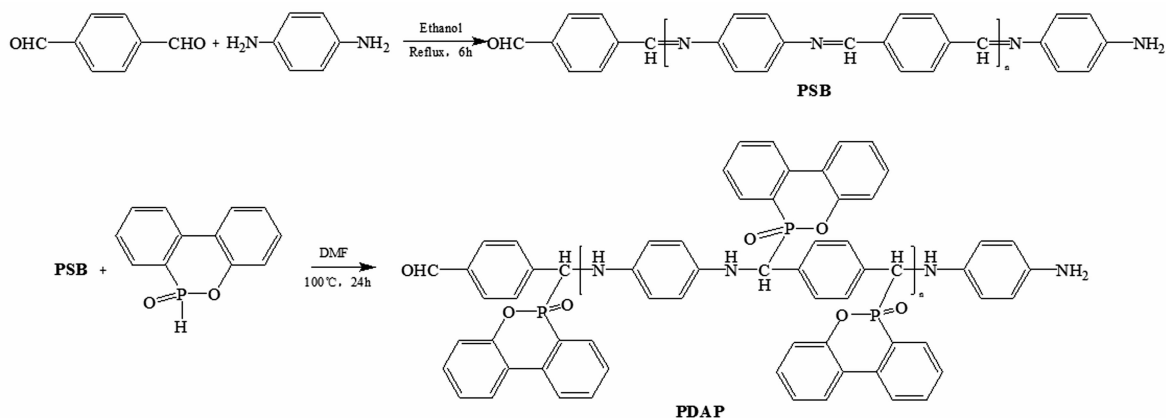


图 10 PDAP 的合成

Figure 10 The synthesis of PDAP

该课题组还研究了另外一种用于环氧树脂阻燃的 DAP^[28](如图 11 所示)。当添加 10% 的 DAP,改性环氧树脂阻燃性能得到大幅提升,LOI 值为 36.1%,经 UL-94 测试,可达到 V0 级别。研究表明,DAP 中 O=P—O 结构由于有亚苯基的保护,其热稳定性高于一般的 O=P—O 结构,但仍然低于 C—C 键的热稳定性。另外,DAP 的加入可能会降低 EP 的交联密度。所以,初期分解温度会低于纯 EP 分解温度,但会在高温下大幅提高改性 EP 残碳率,说明改性 EP 阻燃性能得到改善。

红外谱图显示,300℃ 时,DOPO 的特征峰消失。另外,出现了 O=P—OH 的特征峰,说明有磷酸的

生成,当温度提高到 450℃,有 P—O—P 和 O—P—O 的特征峰出现,说明有 P—OH 键通过分子间脱水形成聚磷酸。磷酸和聚磷酸会加速炭层的形成,根据凝相阻燃机理,炭层阻隔的热量和氧气达到阻燃要求。

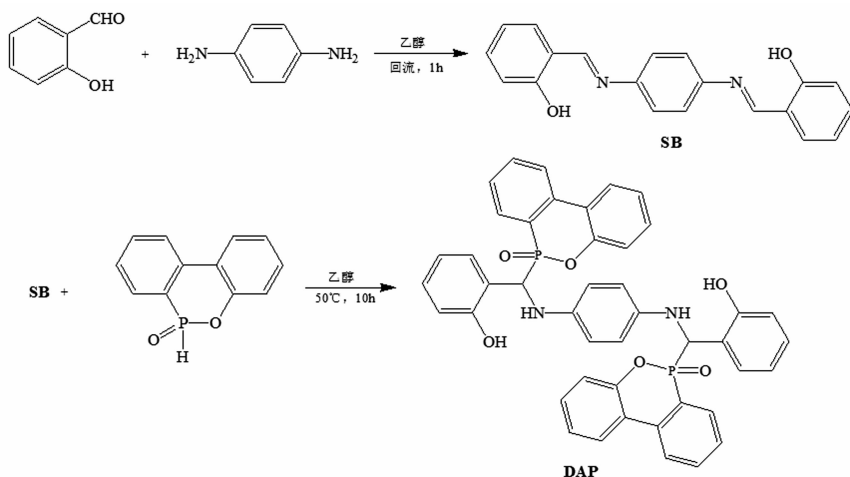


图 11 DAP 的合成

Figure 11 The synthesis of DAP

2 P-杂原子键 DOPO 衍生物

磷原子与杂原子之间的成键主要有 P—N 键和 P—O 键两种。

Neisius 等^[29]研究了三种合成含有 P—N 键的 DOPO 衍生物的方法(如图 12 所示)。第一种方法以 CCl_4 为氯化剂,是简单的一步 Atherton-Todd 反应,有文献^[30~33]报道称该反应产率可达到 87%,且没有费时的产物纯化步骤。缺点是 CCl_4 价格较高,对环境有污染且有致癌性;第二种方法是通过 DOP-Cl 为原料的两步法,第二步中以双氧水作强氧化剂。但多步反应较复杂,重复性不高;第三种方法使用比较了三种不同氯化剂,即四氯化碳(CCl_4)、磺酰氯(SO_2Cl_2)和三氯异氰尿酸(TCCA)^[34],得到了 DOPO-Cl,进一步与七种不同胺类化合物反应,合成 DOPO 衍生物。使用 CCl_4 和 SO_2Cl_2 两种氯化剂产率高,而氯化剂 TCCA 由于反应过程为放热反应,适合于工业生产。

有研究表明,醇类作为亲核试剂在 Atherton-Todd 反应中的使用要依赖于含磷物质的种类^[35],而 DOPO 在 Atherton-Todd 反应中可以与各种亲核试剂反应。Wagner 等^[36]通过 Atherton-Todd 反应合成出 DOPO 衍生物(如图 13 所示),产率分别为 82%、77%和 82%,并通过二维核磁对该类衍生物的结构进行了表征。

Jian 等^[37]以 2-氨基-苯并噻唑(ABZ)、DOPO 为原料,通过 Atherton-Todd 反应成功合成出含 P、N、S 元素的阻燃剂 DOPO-ABZ(如图 14 所示),并用于 EP 的阻燃,研究其协同阻燃作用。反应初期,DOPO 与 CCl_4 在 Et_3N 催化作用下生成 DOPO-Cl,DOPO-Cl 继续与 ABZ 反应生成 DOPO-ABZ。

通过 TG-FTIR 与 GC-MS 分析了热分解过程。研究表明,当 DOPO-ABZ 的含量为 7.5%(wt)时,LOI 值为 33.5%,经 UL-94 阻燃测试,可达到 V0 级别。燃烧过程中,释放出的含 N、S 的挥发物(NH_3 、HCN、NO、 NO_2 、 H_2S 、 SO_2 以及 SO_3)可有效中断自由基反应,起到气相阻燃的作用。

3 总结

近几年,由于对无卤阻燃的需求,关于 DOPO 及其衍生物的阻燃性能的研究受到广泛关注。DOPO 及其衍生物在凝聚相中可以起到催化成炭的作用,而在热分解过程中,含有 DOPO 结构的挥发物可以捕

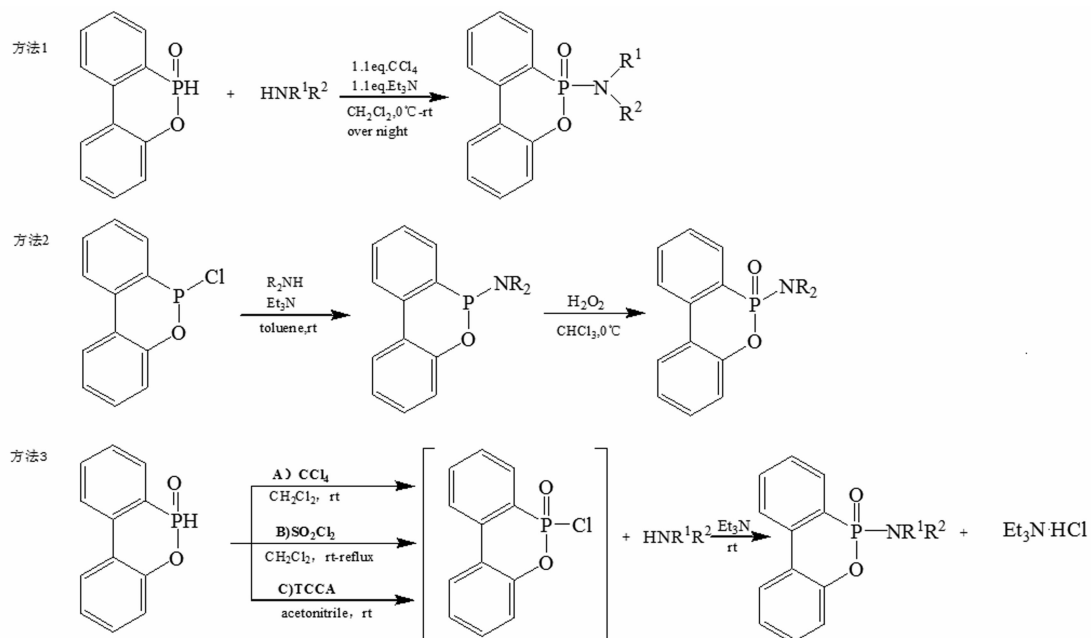


图 12 P—N 键 DOPO 衍生物的三种合成方法

Figure 12 The synthesis methods

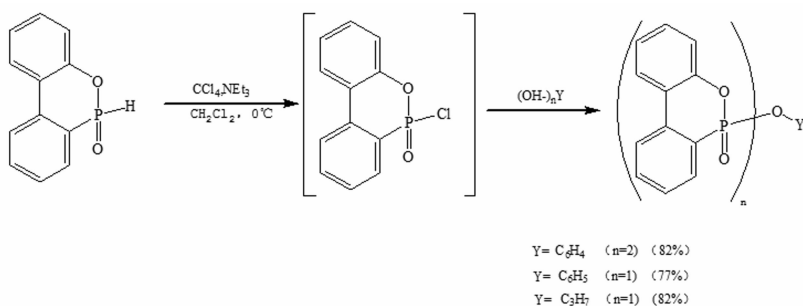


图 13 P—O 键 DOPO 衍生物的合成

Figure 13 The synthesis of P—O derivative

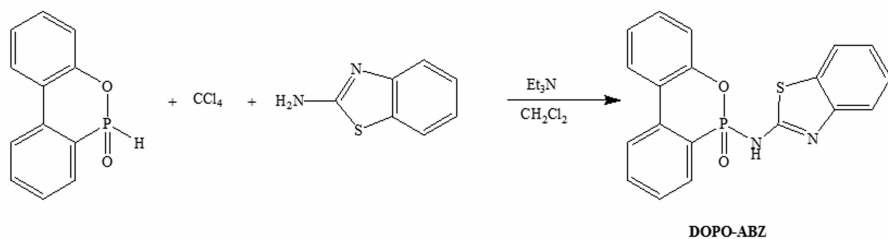


图 14 DOPO-ABZ 的合成

Figure 14 The synthesis of DOPO-ABZ

获自由基,也起到了气相阻燃作用,阻燃效果优异。因此,含有 P—C、P—N、P—O 结构的 DOPO 衍生物被大量合成出来。其中,关于含 P—C 结构的 DOPO 衍生物研究报道的较多,主要用于环氧树脂的阻燃;而含有 P—N、P—O 结构的 DOPO 及其衍生物研究相对较少,可能成为接下来研究的热点,其主要应用于聚氨酯泡沫、环氧树脂、工程塑料等的阻燃。未来 DOPO 及其衍生物如何与其它阻燃剂复配使用,进

一步探究其协同阻燃的作用,减少其对材料性能的影响,也将可能是未来的研究重点。

参考文献:

- [1] Yang H Y, Wang X, Yu B, Song L, Hu Y. *Thermochim Acta*, 2012, 535:71~78.
- [2] Zhou Y, Feng J, Peng H, Qu H Q, Hao J W. *Polym Degrad Stab*, 2014, 110:395~404.
- [3] Wang J Y, Qian L J, Xu B, Xi W, Liu X X. *Polym Degrad Stab*, 2015, 122:8~17.
- [4] Raimondo M, Russo S, Guadagno L, Longo P, Chirico S, Mariconda A. *RSC Adv*, 2015, 5 (15):10974~10986.
- [5] Yang S, Wang J, Huo S Q, Wang M, Wang J P, Zhang B. *Polym Degrad Stab*, 2016, 128:89~98.
- [6] Hu X M, Cheng W M, Nie W, Wang D M. *Polymer Composites*. 2016, 37(8):2323~2332.
- [7] Liu S, Fang Z P, Yan H Q, Chevali V S, Wang H. *Composites: Part A*, 2016, 89:26~32.
- [8] Feng X M, Xing W Y, Song L, Hu Y. *J Mater Chem A*, 2014, 2:13299~13308.
- [9] Saito T. Cyclic organophosphorus compounds. Patent US 3702878. 1972.
- [10] Zhang W, Li X, Fan H, Yang R. *Polym Degrad Stab*, 2012, 97:2241~2248.
- [11] Artner J, Ciesielski M, Walter O, Döring M. *Macromol Mater Eng*, 2008, 293:503~514.
- [12] Perez R M, Sandler J K W. *J Mater Sci*, 2006, 41:341~353.
- [13] Meenakshi K S, Sudhan E P J, Kumar S A. *Prog Org Coat*. 2011, 72:402~409.
- [14] Salmeia K A, Gaan S. *Polym Degrad Stab*, 2015, 113:119~134.
- [15] Wang C S, Lin C H. *Polymer*, 1999, 40:747~757.
- [16] Wang C S, Lin C H, Chen C Y. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 1998, 36:3051~3061.
- [17] Bai Z, Song L, Hu Y, Yuen R K K. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52:12855~12864.
- [18] Zheng J, Li X, Yu Y, Feng X, Zhao Y. *J Therm Anal Calorim*, 2014, 117:319~324.
- [19] Qian X, Song L, Jiang S, Tang G, Xing W, Wang B. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52:7307~7315.
- [20] Qian X, Pan H, Wei Y X, Song L, Yuen R K K, Hu Y. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51:85~94.
- [21] Zhang C, Liu S M, Zhao J Q, Huang J Y. *Polym Bull*, 2013, 70:1097~1111.
- [22] Zhang C, Huang J Y, Liu S M, Zhao J Q. *Polymer Advanced Technologies*, 2011, 22:1768~1777.
- [23] Lin C H, Wu C Y, Wang C S. II. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 78:228~235.
- [24] Wu C S, Liu Y L, Chiu Y S. *Polymer*, 2002, 43:1773~1779.
- [25] Meenakshi K S, Sudhan E P J, Kumar S A. *Prog Org Coat*, 2011, 72:402~409.
- [26] Wang P, Yang F S, Li L, Cai Z S. *Polym Degrad Stab*, 2016, 129:156~167.
- [27] Zhao W, Liu J P, Peng H, Liao J Y, Wang X J. *Polym Degrad Stab*, 2015, 118:120~129.
- [28] Wang P, Yang F S, Li L, Cai Z S. *J APPL POLYM SCI*, 2016, 43953:1~14.
- [29] Neisius N M, Lutz M, Rentsch D, Hemberger P, Gaan S. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53:2889~2896.
- [30] Dumitrascu A, Howell B A. *Polym Degrad Stab*, 2012, 97 (12):2611~2618.
- [31] Wagner S, Rakotomalala M, Bykov Y, Walter O, Döring M. *Heteroat Chem*, 2012, 23 (2):216~222.
- [32] Bykov Y, Wagner S, Walter O, Döring M, Fischer O, Pospiech D, Koepl T, Altstaedt V. *Heteroat Chem*, 2012, 23 (2):146~153.
- [33] Artner J, Ciesielski M, Ahlmann M, Walter O, Döring M, Perez R M, Altstädt V, Sandler J K W, Scharrel B. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem*, 2007, 182 (9):2131~2148.
- [34] Acharya J, Gupta A K, Shakya P D, Kaushik M P. *Tetrahedron Lett*, 2005, 46 (32):5293~5295.
- [35] Wang G, Shen R W, Xu Q, Goto M, Zhao Y, Han L B. *J Org Chem*, 2010, 75:3890~3892.
- [36] Wagner S, Rakotomalala M, Chesneau F, Zevaco T. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem*, 2012, 187:781~798.
- [37] Jian R K, Wang P, Duan W S, Wang J S, Zheng X L, Weng J B. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55:11520~11527.

Research Progress on Synthesis and Flame Retardancy Properties of DOPO and Its Derivatives

WAN Yuan-jun, WU Shuang, MA Xiao-feng, LI Ben-gang, LUO Zhen-yang*

(College of Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: This paper introduces the research progress of the synthesis and Flame retardancy properties of 9, 10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide (DOPO) and its derivatives, which were widely studied in recent years. The direction of future research is also discussed.

Key words: DOPO; Derivative; Flame retardancy properties