

芳香环状低聚体的结构表征

王红华, 陈天禄*

(1 中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学重点实验室, 长春 130022

2 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:综述了芳香环状低聚体结构表征的发展过程及最新进展,以高效液相色谱、快原子(离子)轰击质谱、激光质谱、电喷雾质谱为主结合其他辅助方法分别做以介绍并比较了各种表征方法的特点及应用范围。

关键词:芳香环状低聚体;表征;高效液相色谱;快原子(离子)轰击质谱;激光质谱;电喷雾质谱

结构表征是合成化学研究工作中不可缺少的重要环节。芳香环状低聚体的结构表征是随着其合成研究的发展和分子结构表征技术的进步,在短短的 15 年间迅速发展起来的。芳香环状低聚体具有特定的结构特征,既不同于小分子有机化合物,也有别于高分子量的聚合物,系由一系列聚合度不同的结构固定的环状同系物组成,具有一定的组分分布;而且环状齐聚物与相应的线性聚合物具有相同的结构单元,只是环状齐聚物不存在端基。因此其结构表征不仅需要环、线低分子的结构鉴别,还需对组分分布进行分析,这使芳香环状低聚体的表征变得较为复杂^[1]。

对这类环状齐聚物结构的确认,关键在于对它的环状结构的本质的表征。迄今为止,高效液相色谱、质谱、核磁、红外等许多方法均已用到环状低聚物的分析中。对成环反应产物的结构和组分分布的表征,根据文献报道以下几种方法均为通常采用及有特点的技术。

1 高效液相色谱(HPLC)结合凝胶渗透色谱(GPC)

上世纪 90 年代初, G. E. 公司的研究者在合成环状聚碳酸酯、环状聚酯及含 SBI 结构的环状低聚体时,沿用 GPC 和 HPLC 两种技术来分析反应产物。GPC 是一种尺寸排斥色谱,因此对于分子量相近的线性低聚物和环状低聚物,用 GPC 很难得到满意的分辨率。将 GPC 应用到芳香环状低聚体的表征上主要是得到反应混合物的平均分子量和分子量分布的信息。例如如图 1 是一种芳香环醚反应混合物的 GPC 曲线,由此得到了反应产物的平均分子量,并给出了高分子量线性物与低分子量齐聚物组成的比例关系^[2]。

HPLC 根据样品组分的极性不同而进行分离,与 GPC 结合,具有互补性作用。图 2 为一种芳香硫醚环状低聚物的 GPC 和 HPLC 图,可以看出 HPLC 的分离效果与 GPC 各有不同^[3]。

由 HPLC 来确认芳香环化物的结构,主要是把反应产物中线性物与环化物的混合物根据极性大小依次分开^[3](见图 3),利用 HPLC 与各个单分散环状化合物标样进行对比来确认环化物的结构。当固定相、溶剂组成等条件选择恰当时,通过 HPLC 甚至可直接区分开环状低聚体和线性低聚体^[4](图 4,图中用黑点标识的为环状低聚物,其他谱峰对应于线性低聚物)。采用 GPC 和 HPLC 方法虽然也能够测定各环化物组分的分子量大小及相对丰度,但步骤繁琐,速度较慢。在本领域研究工作初期的文献报道中大多运

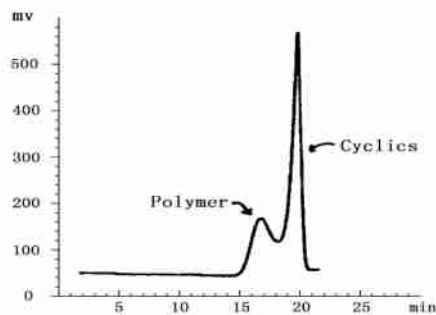


图 1 某芳香环醚反应混合物的 GPC 曲线
Figure 1 GPC trace of some aromatic cyclic ether mixture

基金项目:国家自然科学基金(批准号:20084001)资助;

作者简介:王红华(1975—),女,博士研究生,从事芳香大环齐聚物的合成及开环聚合的研究。E-mail: tlchen@ns.ciac.jl.cn

用 HPLC 方法来确认环状齐聚物的结构。

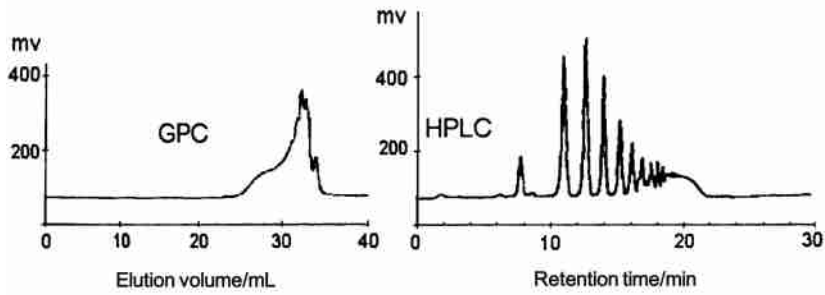


图 2 某芳香硫醚环状低聚物的 GPC 和 HPLC 曲线
Figure 2 GPC and HPLC trace of some aromatic cyclic sulfide ether oligomer

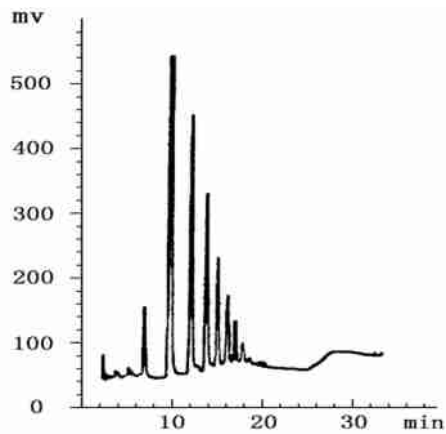


图 3 HPLC 曲线根据极性大小确认芳香环化物的结构
Figure 3 HPLC trace confirms structure of aromatic cyclic oligomer on the base of polarity

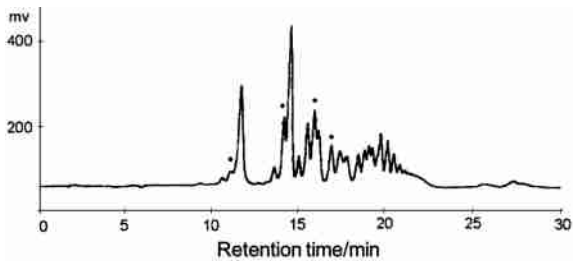


图 4 HPLC 直接区分环化物和线性物
Figure 4 HPLC distinguishes cyclic oligomer and linear oligomer

2 快原子轰击质谱(FAB-MS)

随着芳香环状齐聚物研究领域的发展及质谱分析中软电离技术的发展,人们开始尝试用 FAB-MS (Fast Atom Bombardment-Mass Spectroscopy) 或 FIB-MS^[5] (Fast Ion Bombardment-Mass Spectroscopy) 来表征芳香环状齐聚物的结构。最早的相关报道是郭兴华等^[6] 利用 FAB-MS,以间硝苄醇为底物,对五种环状聚芳醚酮、聚芳醚酮和聚芳香酯进行了分析,分析数据表明用这一方法能够确认环状一聚体、二聚体、三聚体。以对环状双酚 A 聚醚酮(图式 2, i) 的表征为例,图 5(图中以 o 标记底物产生的离子)中 $m/z=407, 813, 1218$ 分别对应了聚合度 n 为 1、2、3 的三个环状化合物的组分;三个组分的丰度分别为 12%、100%和 13%。该表征方法可以直接通过环状齐聚物的分子离子峰对其环状结构予以确认,但其局限性在于:FAB-MS 受分辨率和质量范围的限制(分子量检测上限约 2000),碎片离子较多,确认聚合度较大的环状低聚物的结构具有一定的困难。然而与 HPLC、GPC 等方法相比,仍然显示出了快速高效的优越性,并能给出混合物中各组分的分子量和环化物的相对含量。

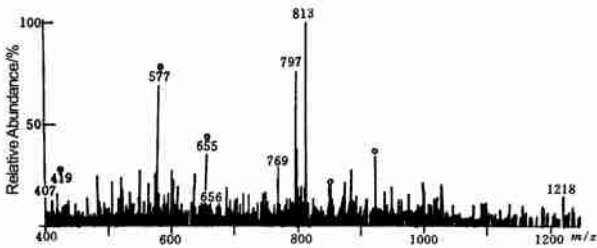


图 5 环状双酚 A 聚醚酮的 FAB-MS 图
Figure 5 FAB-MS of biphenolic A cyclic polyether ketone

3 核磁共振波谱(NMR)、红外光谱(FTIR)等

在对芳香环状低聚体表征的发展过程中,研究人员尝试通过不同途径直接或间接地证实环状结构。NMR 和 FTIR 即是通过线性聚合物端基的判断,间接地证明环状低聚体的存在与否。NMR 分析不仅能够辨认羟端基、氟端基等线性聚合物端基的存在(常出现的羟端基和氟端基的 NMR 特征信号如图 6),进而判断反应产物中是否含有线性聚合物;在某些条件下还可以定量估算环状低聚体的百分含量。

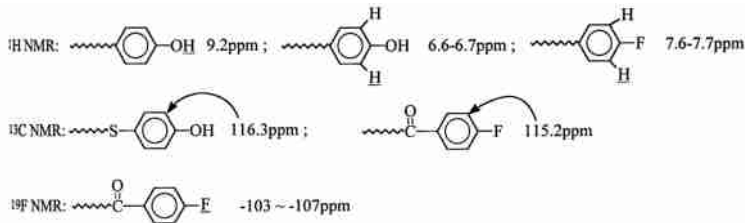


图 6 常见羟端基和氟端基的 NMR 特征信号

Figure 6 NMR signals of hydroxy group and fluoride group

以双酚 A 芳香环状聚醚砜混合物的¹H NMR 谱图(见图 7)为例,图中观察到羟端基和氟端基的存在,*L* 为羟端基邻位的苯环氢质子的积分面积,*M* 为化学位移在 7.8~8.0 ppm 的砜基邻位 *H_a* 的积分面积,假设线性聚合物均为一端以氟端基、另一端以酚端基终止的聚合物,则环状低聚体的摩尔百分含量(*C*%)为^[7]:

$$C\% = 100 [(M/4n) - (L/2)] / (M/4n)$$

其中,*L*/2 正比于反应产物中线性聚合物的含量;*M*/4*n* 与线性聚合物和环状聚合物总的含量成正比(*n* 为由 GPC 分析得出的平均聚合度)。NMR 检测的灵敏度约 1%,当线性聚合物的端基在混合物中的百分含量低于 1%时,通过 NMR 手段有可能检测不出线性物的存在。故不能仅用 NMR 表征芳香环状低聚体,而需结合其它分析技术。

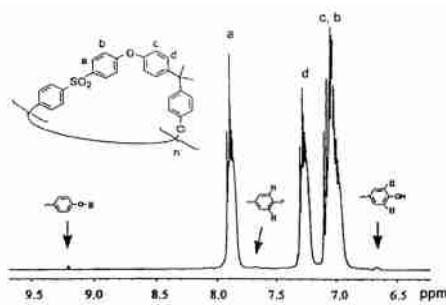


图 7 双酚 A 芳香环状聚醚砜混合物的¹H NMR 谱图

Figure 7 ¹H NMR of biphenolic a cyclic polyether sulfone

FTIR 用于检测环状产物中的特征峰(如 $\text{—}\text{SO}_2\text{—}$, —CO— , $\text{—SO}_2\text{—}$ 等),并且与 NMR 分析相似,能够通过辨认羟端基、氟端基等线性聚合物端基的存在与否判断反应产物中是否含有线性聚合物,其灵敏度约为 1%。在 FTIR 测试中,受环张力的影响,谱峰的位置会发生移动^[8]。例如在图 8 中,a 和 b 分别是双酚 A 聚芳醚酮环状二聚体和相应线性聚合物的红外谱图,环化物中羰基特征峰(1655.6cm^{-1})比线性物中相应特征峰(1651.2)蓝移 4.4cm^{-1} ,主链上苯环的振动带(1593.7cm^{-1})也蓝移 2.4cm^{-1} 。

其它如单晶-X 射线衍射、DSC 等是芳香环状低聚体的辅助表征手段,能反应环化物结构或性质上某一方面的特征。在实际进行表征时,应针对不同的需求,选择性地加以利用。单晶-X 射线衍射能够精确直观地反映环状化合物的分子结构^[9],揭示环状结构的本质,但仅限于容易得到单晶的环状物并且需进行单晶培养,且只能得到分级后的级分如二聚体、三聚体的结构。DSC 方法则可以基于测试过程中放热峰或吸热峰的位置和数目来判断产物中是否含有线性(小分子)物;同时还能够给出聚合度不同的环化物混合物的玻璃化转变温度(*T_g*)和熔点(*T_m*),为其进行熔融开环聚合提供反应温度参数^[10]。

4 基质辅助激光解吸/离子化飞行时间质谱 (MALDI-TOF-MS)

基质辅助激光解吸/离子化飞行时间质谱(以下简称激光质谱),也是一种软离子电离技术,其优点^[11,12]在于:(1)不依赖于聚合物标样即可同时测得高分子的分子量及其分布;(2)适用范围广;(3)分辨

率和测量精度高;(4)操作方便。激光质谱最初在表征生物高分子时运用较为广泛^[13],近年来也逐步用于合成高分子的结构分析,但对芳香环状低聚体的分析则是在 1995 年, Hay 等首次通过激光质谱直接确认了含 1,2-二甲酰基苯结构的环化产物^[14](见图 9),从此开始广泛应用于芳香聚醚酮(砜)和芳香聚硫醚环状低聚体的表征中。

激光质谱的工作原理概括如下:把被分析物,基质,有时还需适当的盐按一定比例配成溶液,涂于探头表面,激光辐照在混合物上,使被分析物形成气相离子,并在一高场作用下引出、加速,进入一无电场的漂移区,离子的飞行速度正比于 $(m/z)^{-1/2}$ (m/z 为质荷比),因此在漂移区中,这些不同 m/z 的离子分成一系列离散的、独立的离子束,然后撞击在漂移区末端的检测器,产生信号,根据到达时间的不同来检测质量不同的离子。

在激光质谱测试中基质的种类和性质对测试结果具有重要的影响,可以说利用激光质谱技术来确认环状低聚物本质的关键在于选择合适的基质。文献已报道的可用于芳香环状低聚体表征的基质有 2,5-二羟基苯甲酸、1,8,9-蒽三酚、 α -氰基-4-羟基肉桂酸三种。基质的作用^[15]在于:吸收激光能量并把能量转移给被分析物使之形成分子离子;隔离被分析物分子以避免分子间的缔合;通过基质分子的光离子化作用把质子转移给被分析物,促进其分子的解离。阳离子添加剂的引入在有些情况下也是至关重要的一步(加入金属离子可促进芳香环状低聚体的离子化过程);适合金属盐的加入有助于得到清晰、干净的激光质谱图;更加准确地归属谱图,确认被分析物的结构;提高测试能力。例如通过激光质谱(见图 10)检测 CSS 环状低聚体^[16](图式 2, iii),未添加阳离子剂时,可检测到聚合度 $n=8$ 的低聚体;而添加阳离子剂三氟醋酸银后,最大检测能力可达到聚合度 11。

激光质谱既不象 GPC、HPLC 等方法需要同标样进行对比,也不同于核磁

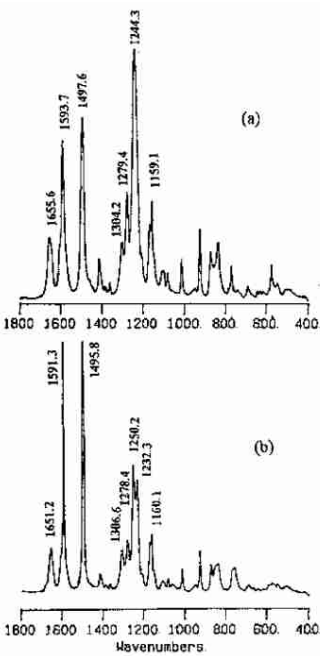


图 8 双酚 A 聚芳醚酮环状二聚体
(a)和相应线性聚合物
(b)的红外谱图

Figure 8 FTIR of biphenolic a cyclic polyether ketone dimer and corresponding linear oligomer

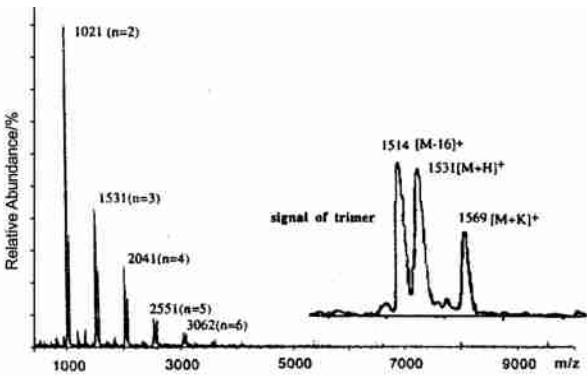


图 9 某芳香环状产物的 MALDI-TOF-MS 图
Figure 9 MALDI-TOF-MS of some aromatic cyclic product

间接判断环状低聚体的存在。它不需经过分离和提纯即可得到反应产物的原始信息,是最为直观的分析芳香环状低聚体的方法。激光质谱以其检测范围宽、碎片少及操作简单快捷等特点成为芳香环状低聚体强有力的表征工具。

在表征反应产物的结构和组分分布中也经常使用各种测试手段并用的综合表征法。现阶段通常运用激光质谱结合 GPC、NMR、单晶-X 射线衍射和 DSC 等手段全面精确地表征各种环状低聚体并揭示环状低聚体的组成。以齐颖华等对其合成的环状低聚体 CSA(图式 2, ii)的表征^[17]为例, GPC 分析表明反应产物由低分子量的聚合物组成($M_w=1750$, $M_n=890$),由¹H NMR 分析反应产物未检测到线性低聚物的存

在(见图 11)。结合 GPC 和¹H NMR 可初步断定反应产物为环状低聚体。产物的激光质谱(见图 12)以 1,8,9-蒽三酚为基质,给出了聚合度 n 为 2-10 的 CSA 芳香环状低聚体与 H^+ 加合物的分子离子峰。此外,单晶 X-射线衍射给出了 CSA 环状二聚体的分子结构(图式 1),DSC 测定给出 CSA 环状混合物的熔点(T_m)为 293.1℃。尽管激光质谱在芳香环状低聚体的表征中已显示出强大的作用,目前仍有一部分芳香环状低聚体无法被准确表征。例如 Hay 等合成的如图式 3 所示的含过硫键的芳香环状低聚体^[3],以 1,8,9-蒽三酚为基质,LiBr 为阳离子剂时,运用激光质谱可成功地表征环状低聚体 b、e、f,而对 a、c、d 却无法得到清晰的谱图。这不仅与激光质谱检测器的能力、样品的制备及阳离子的选择有关,而且为一特定的环化物寻找合适的基质也是一个不断探索的过程。此外,激光质谱在分析强极性的芳香环状化合物上具有一定困难。

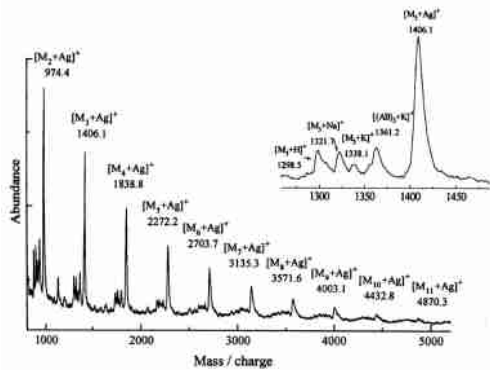


图 10 CSS 环状低聚体的 MALDI-TOF-MS 图
Figure 10 MALDI-TOF-MS of CSS cyclic oligomer

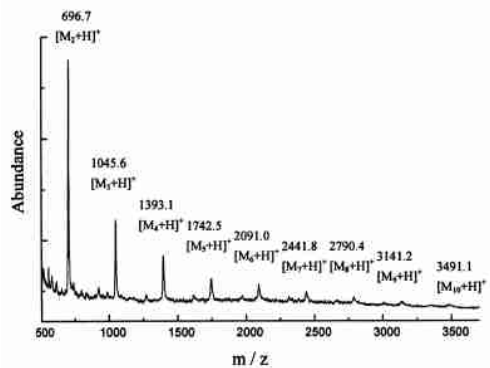


图 12 CSA 环状低聚体的 MALDI-TOF-MS 图
Figure 12 MALDI-TOF-MS of CSA cyclic oligomer

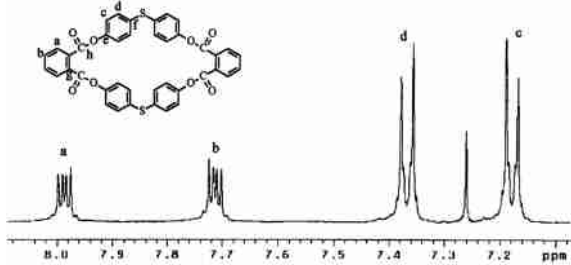
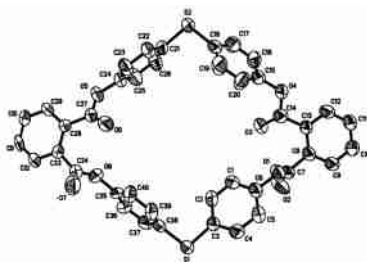


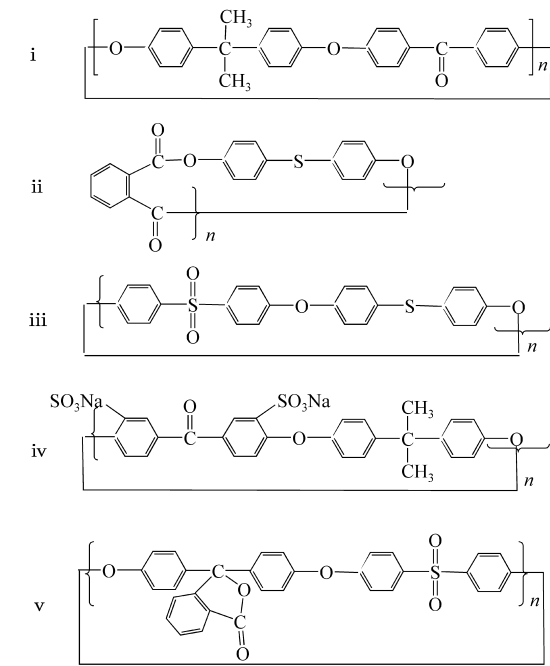
图 11 CSA 环状低聚体的¹H NMR 谱图
Figure 11 ¹H NMR of CSA cyclic oligomer



图式 1 CSA 环状二聚体的分子结构
Scheme 1 Molecular structure of CSA cyclic dimer

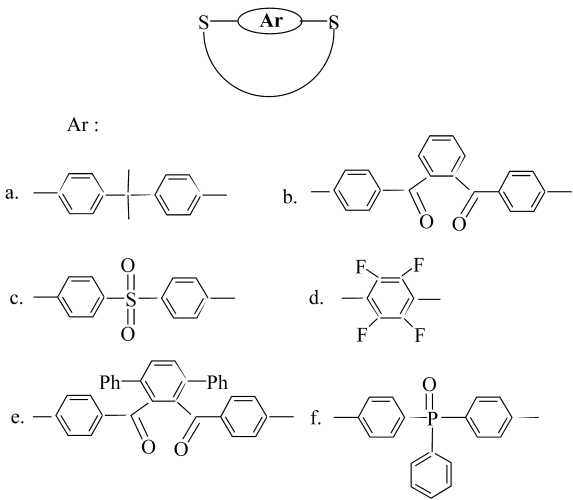
5 电喷雾质谱(ESI-MS)

激光质谱在检测带有极性基团—NO₂、—COOH、—SO₃Na 等环状低聚体时,谱峰杂乱,不能够反映环化物的结构和分布,这可能是由于较强的极性使芳香环状低聚体在激发的过程中易形成分子聚集体,不易被解吸。由于激光质谱不能表征极性大分子,齐颖华等将 ESI-MS (ElectroSpray Ionization-Mass Spectroscopy)应用到带有极性基团^[18,19]的芳香环状低聚体的分析中,得到了较为理想的结果,从而证实了电喷雾质谱与激光质谱具有明显的互补性,是继激光质谱之后新发现的表征芳香大环化合物的有效手段,进一步完善了芳香大环化合物的表征体系。电喷雾电离是一种多电荷电离技术^[20,21],具有很高的灵敏度,同激光质谱一样几乎没有碎片峰。例如图 13 和图 14 分别是 CBK-Na(图式 2, iv)的电喷雾质谱图和激光质谱图^[1],前者谱图中 $m/z=608.81, 1197.5, 1807.2$ 分别对应环状一聚体、二聚体和三聚体,且以环状二聚体峰强为最;而后者未能给出环化物的任何信息。电喷雾的不足在于样品容易形成多电荷离子,造成谱峰归属上的困难。



图式 2 几种芳香环状低聚体的分子式

Scheme 2 Molecular formula of several aromatic cyclic oligomers



图式 3 含过硫键芳香环状低聚体的结构式

Scheme 3 Molecular structures of aromatic cyclic oligomers with bisulfide bond

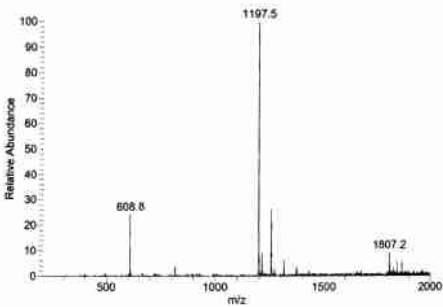


图 13 CBK-Na 环状代聚体的电喷雾质谱图

Figure 13 ESI-MS of CBK-Na cyclic oligomer

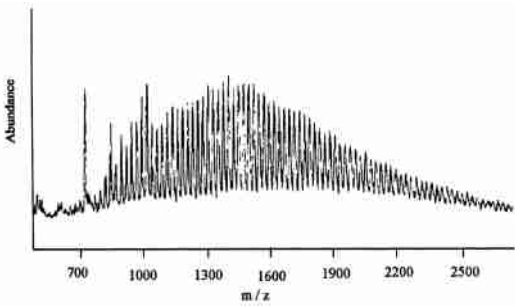


图 14 CBK-Na 环状低聚体的 MALDI-TOF-MS 图

Figure 14 MALDI-TOF-MS of CBK-Na cyclic oligomer

6 成环解聚产物的高效液相色谱(HPLC)表征

运用“假高稀”技术以单体为起始反应物,拟造高稀释环境进行反应,所得产物以低分子量的环化物为主。因此以激光质谱或电喷雾质谱为主结合 GPC、NMR 等已能够较全面地表征由“假高稀”技术合成的芳香环状低聚体,并且该技术已日臻成熟。但针对新的制备方法下反应产物中环化物的表征,激光质谱又有了其局限性。

成环解聚法(CDP)是一种刚刚兴起的合成芳香环状低聚体的新方法,从反应过程看它是环状齐聚物开环聚合(ROP)的逆反应(见图 15),具有能够大量制备环状低聚体、回收废旧高聚物、减少环境污染等优势,正引起人们的极大关注^[22]。该方法通过线性高聚物的解聚成环反应来得到环化物,反应产物与运用“假高稀”技术从单体合成的环状产物相比,成分复杂得多。它是由环状物、未反应单体、线性低分子量裂解产物及高分子量线性物组成,其中较高分子量的组分占有一定比例。若采用激光质谱,其上限到目前为止的技术仅达到 5000 左右,不但检测不到高分子量的线性物,更重要的是谱峰数目的增多导致解谱工作难度的增加。对这类成环解聚产物的表征,王红华等^[23,24]最近报道了运用 HPLC 梯度洗脱技术,结合 MALDI-TOF-MS 和 GPC 的方法得到了满意的结果。以对酚酞聚芳醚砜(PES-C)(图式 2, V)的成环解聚产物进行的有效表征为例,GPC 分析显示 PES-C 的重均分子量(M_w)由反应前的 12.7×10^4 降为反应后的

3.2×10^3 , 表明 PES-C 得到有效降解; 激光质谱显示产物的低分子量部分主要成分为环(见图 16); 而 HPLC 则在不需对产物进行环-线分离的前提下, 通过与环状 PES-C 低聚体标样进行对比, 直接确认了产物中聚合度 $n=2 \sim 8$ 的环化物含量分别为 19.7%、24.2%、15.9%、10.4%、6.6%、4.5% 和 5.0%(见图 17)。

对于成分复杂的混合物的 HPLC 分离, 常采用梯度洗脱技术^[25]。它是指在一个分析过程中, 按一定程度不断改变流动相的浓度配比, 从而使每个组分都在适宜的条件下获得分离。梯度洗脱具有缩短分离周期、提高分离效能等优点。由于成环解聚产物组分较多, 各组分性质相差较大, 特别适用于这一技术, 因此通过梯度淋洗得到了较好的分离效果。

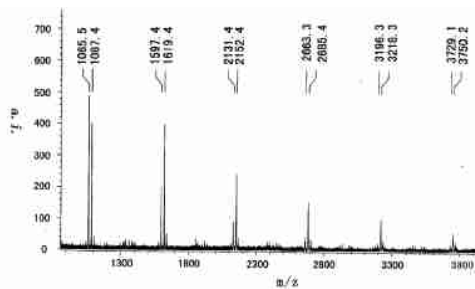


图 16 PES-C 成环解聚产物的 MALDI-TOF-MS 图
Figure 16 MALDI-TOF-MS of cyclo-depolymerization product of PES-C

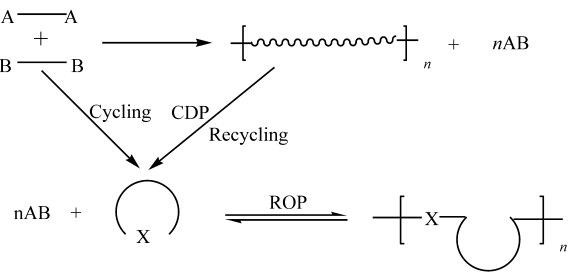


图 15 CDP 与 ROP 反应关系示意图
Figure 15 Relationship between CDP and ROP

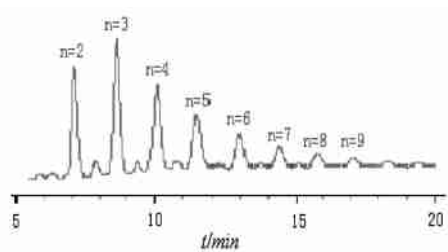


图 17 PES-C 成环解聚产物的 HPLC 图
Figure 17 HPLC of cyclo-depolymerization product of PES-C

综上所述, 芳香环状低聚体的几种表征方法均具有各自的特点, 是针对不同情况先后发展起来的。在芳香环状低聚体的研究初期, 多采用 HPLC 和 GPC 结合的方式进行表征; 继而, 伴随着电荷电离技术也就是质谱技术的发展, 出现了各种新颖的商品化的测试手段, 人们又先后发展了 FAB-MS、MALDI-TOF-MS、ESI-MS 来表征芳香环状低聚体。FAB-MS 能够快速测量低聚体环化物的相对含量; MALDI-TOF-MS 一经引入, 就成为芳香环状低聚体强有力的表征工具, 得到了广泛的应用; ESI-MS 则能够表征强极性的环状化合物, 成为 MALDI-TOF-MS 测试的有效补充手段; 近来, 针对新的制备方法的产生, 采用 HPLC 梯度淋洗来分析成环解聚产物, 亦得到了满意的结果。为了全面地表征芳香环状低聚体, 有时辅助的分析手段也是不可缺少的, 并经常使用多种测试手段并用的综合表征法。可以预见, 芳香环状低聚体的表征方式将被继续完善, 新的表征体系也将随着新的制备方法的发明而产生。

参考文献:

- [1] 齐颖华, 博士论文, 中国科学院长春应用化学研究所, (1999).
- [2] Guggenheim T L, McCormick S J, Guiles J W, et al. Polym Prep, 1989, 30(2), 138.
- [3] Ding Y, Hay A S. Macromolecules, 1996, 29, 6386.
- [4] Ding Y, Hay A S. Macromolecules, 1996, 29, 3090.
- [5] Montaudo G. Rapid Commun Mass Spectrom, 1991, 5, 95.
- [6] 郭兴华, 徐红华, 陈天禄, 等. 分析化学, 1994, 22(9), 873.
- [7] Xie D H, Ji Q, Gibson H W. Macromolecules, 1997, 30, 4814.
- [8] 姜洪焱, 博士论文, 中国科学院长春应用化学研究所, (1997).
- [9] Jiang H Y, Liu T X, Chen T L, et al. Polymer, 1996, 37(15), 3427.
- [10] 徐红华, 硕士论文, 中国科学院长春应用化学研究所, (1993).
- [11] Thomson B, Suddady K, Rudin A, et al. Eur Polym J, 1996, 32, 239.
- [12] Mahon A, Kemp T J, Varney J E, et al. Polymer, 1998, 39(25), 6213.

- [13] Karas M, Bahr U, Giessmann U. *Mass Spectrom Rev*, 1992, 10, 335.
- [14] Chan K P, Wang Y F, Hay A S. *Macromolecules*, 1995, 28, 653.
- [15] Hillenkamp F, Karas M, Beavis R C, et al. *Anal Chem*, 1991, 63, 1193.
- [16] 齐颖华, 季怡萍, 陈天禄, 等. *分析化学*, 1999, 27(7), 749.
- [17] Qi Y H, Chen T L, Jiang H Y, et al. *Macromol Chem Phys*, 1999, 20, 2407.
- [18] Nordgiff E, Kirpekar F, Roepstorff P. *Mass Spectrom Rev*, 1996, 15, 67.
- [19] Little D P, Aaserud D J, Valaskovic G A, et al. *J Am Chem Soc*, 1996, 118, 9352.
- [20] Dole M, Mach L L, Hines F L, et al. *J Chem Phys*, 1968, 49, 2240.
- [21] Teer D, Dole M. *J Polym Sci*, 1975, 13, 985.
- [22] Hodge P, Colquhoun H M, Williams D J. *Chem Indus*, 1998, 2, 162.
- [23] Wang H H, Ding J Y, Chen T L. *Chin Chem Lett*, 2004, 15(11), 1377.
- [24] 王红华, 罗发亮, 陈天禄, 等. *化学学报*, 2004, 62(14), 1344.
- [25] 杜斌, 张振中. *现代色谱技术*, 河南医科大学出版社, 2001 年, 92.

Structure Characterization of Aromatic Cyclic Oligomers

WANG Hong-hua, CHEN Tian-lu*

(¹*State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;*

²Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Structure characterization of aromatic cyclic oligomers including its developing process and latest progress is reviewed in this article. HPLC, FAB-MS (FIB-MS), MALDI-TOF-MS, ESI-MS combined with other assistant methods are introduced respectively. Characteristics and application range of each kind of characterization method are compared.

Key words: Aromatic cyclic oligomers; Characterization; HPLC; FAB-MS (FIB-MS); MALDI-TOF-MS; ESI-MS

(上接第 42 页)

Some Aspects of Preparation and Application of Halogen-Free Flame Retardant Polymers Containing Phosphorus

WU Yu-liang^{1,2}, WANG Chang-an^{1,2}, XU Kai¹, CHEN Ming-cai¹

(¹. *Guangzhou Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Science, Guangzhou 510650, China;*

². Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: An overview of recent developments of halogen-free flame retardant polymers containing phosphorus is presented in this paper. Two approaches to the achievement of flame retardancy in polymers were generally known as the additive-type and the reactive-type. Some aspects of these polymer systems such as synthesis, structure, property and applications are discussed here in.

Key words: Phosphorus; Halogen-free; Flame retardant; Polymer