

有机磷类阻燃剂的合成及应用进展

李娜娜^{a,b} 姜国伟^a 周光远^{a*} 姜振华^c 王华伟^d

(^a中国科学院长春应用化学研究所,生态环境高分子材料重点实验室 长春 130022;

^b中国科学院大学 北京 100049; ^c吉林大学化学学院 长春 130012; ^d天津大沽化工有限公司 天津 300450)

摘要 由于有机磷阻燃剂具有高效、低毒、无污染及无烟等特点,该领域的研究在国内外得到极大的关注,已经在合成和应用等方面取得了显著成就。本文对磷系阻燃剂的阻燃机理及近年来磷系阻燃剂的应用进展作了简要综述。分别综述了各类有机含磷阻燃剂的研究进展,并提出了有机磷阻燃剂今后的发展方向。

关键词 磷系阻燃剂;阻燃机理;分类;发展趋势

中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)06-0611-13

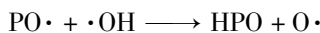
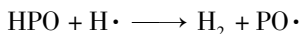
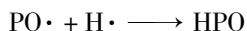
DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.06.150299

当今社会火灾安全尤为重要,为了满足人们对防火的要求,高分子材料的阻燃研究越来越多。有机磷系阻燃剂能够符合环保、高效的要求,同时具有阻燃和增塑双重功效,可以实现阻燃剂无卤化,改善高分子材料加工成型过程中的流动性,因此成为当今研究的热点。

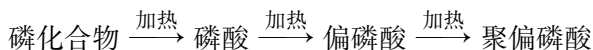
根据化合物结构的不同,有机磷阻燃剂可分为磷酸酯类、麟酸酯类、氧化麟类、磷杂环类、磷酸酯聚合物类及有机磷酸盐类。早期,许多学者对于有机磷系阻燃剂的合成及应用进行了诸多研究^[1-18]。本文介绍了磷系阻燃剂的阻燃机理,并根据有机磷阻燃剂的不同分类,介绍了近年来各类有机磷阻燃剂的研究和应用现状,并探讨了有机磷阻燃剂的发展前景。

1 有机磷类阻燃剂的阻燃机理

有机磷系阻燃剂的阻燃机理主要有气相阻燃机理和凝聚相阻燃机理两种。气相阻燃机理是指阻燃剂能够产生挥发性自由基,捕获气相火焰区中的氢自由基和羟基自由基,终止链反应,从而达到阻燃的效果^[19]。例如在火焰中,三苯基磷酸酯和三苯基氧化麟裂解成小分子或自由基,它们可以使火焰区氢的自由基浓度降低,从而使火焰熄灭,该反应过程可用下式表达:



磷系阻燃剂主要的阻燃机理即为凝聚相阻燃机理,含磷阻燃剂对于含氧的高分子材料具有较好的阻燃效果。在燃烧时,磷化合物分解生成磷酸液态膜来保护聚合物基质,磷酸又进一步脱水生成偏磷酸,偏磷酸进一步聚合生成聚偏磷酸^[20]。其变化过程如下:



上述过程中,聚偏磷酸的生成是高聚物脱水炭化的关键,高聚物脱水炭化后,形成覆与材料表面的炭层。炭层不可燃并能够隔氧,可使燃烧无法进行,其导热性差,可有效减少从火焰区传递至基材的热量,从而降低材料的质量损失速度和可燃物的生成量,成炭过程如图1所示。磷化合物对某些高聚物的

阻燃作用主要来自于磷酸和偏磷酸的覆盖作用,且主要发生在火灾初期高聚物分解阶段。

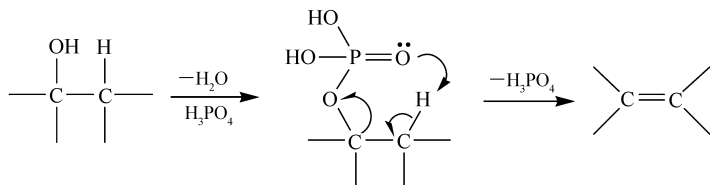


图1 脱水成炭过程

Fig. 1 Process of dehydration into carbon

有机磷酸酯类是热稳定、高沸点的物质,还具有一定的增塑作用,通过燃烧分解成磷酸或多磷酸,再与聚合物作用,其阻燃机理如上所述。磷系阻燃剂起阻燃作用在于促使高聚物初期分解时的脱水而炭化。这一脱水炭化步骤往往依赖高聚物本身的含氧基团,对于本身结构具有含氧基团的高聚物,它们的阻燃效果会好些。

为了提高阻燃效率,常采用一种含磷阻燃剂与另外一种协同剂并用,它们对基材所产生的阻燃作用往往要大于由单一组分所产生的阻燃作用之和,因此也称为协同效应。目前被实验所证实了具有协同效应的有很多,如磷-卤协同、磷-氮协同、磷-磷协同和磷-硅协同等^[21-27]。含氮阻燃剂在发生火灾时,易受热放出 CO_2 、 N_2 、 NH_3 和 H_2O 等不燃性气体,通过这些不燃性气体,可以稀释空气中的氧和聚合物受热分解产生的可燃物的浓度,同时在热对流中可带走一部分的热量,从而达到协同阻燃的效果。

2 有机磷系阻燃剂的种类

2.1 磷酸酯类阻燃剂

磷酸酯化合物主要是以三氯氧磷为主要原料,与酚或醇等化合物发生反应制备的一类阻燃剂。该类阻燃剂主要形态为粘稠液体,部分为低熔点固体。磷酸酯阻燃剂近年来发展迅速,随着阻燃剂无卤化的发展,磷酸酯阻燃剂在工程塑料以及热固性树脂方面的应用逐步扩展。磷酸酯类阻燃剂主要包括只含磷的磷酸酯阻燃剂、含氮磷酸酯阻燃剂以及含卤磷酸酯阻燃剂等几类。

2.1.1 只含磷的磷酸酯阻燃剂 间苯二酚双(二苯基)磷酸酯(RDP)是发展较早的一种只含有阻燃元素磷的有机液态阻燃剂,国内外已经有很多文献和专利报道^[28-31],并且在许多国家开始工业化生产,可以广泛地应用于工程塑料等领域,具有良好的阻燃效果。

辛菲等^[32]用路易斯酸作为催化剂,用间苯二酚、三氯氧磷和苯酚作为原料合成出了间苯二酚双(二苯基)磷酸酯(RDP)。研究表明,最好的催化剂为 MgCl_2 ,并且其最佳的用量为间苯二酚用量的1%(摩尔分数)。所得产物进行热失重测试,结果表明在质量损失5%时的温度为 $315\text{ }^\circ\text{C}$,可作为阻燃工程塑料的阻燃剂。付全军等^[33]采用新工艺路线合成高熔点磷酸酯阻燃剂对苯二酚双(二苯基)磷酸酯(HDP),收率达到90%以上,常温下为白色固体。同时,与间苯二酚双(二苯基)磷酸酯(RDP)进行了比较,发现当HDP和RDP分别与成炭剂酚醛树脂(NP)按20:10比例添加到丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂中,不仅增强了复合材料凝聚相阻燃作用,而且极限氧指数(LOI)有所提高。通过热重及锥形量热分析两种复合材料以及各种组分的热降解过程,发现阻燃剂的添加使ABS树脂的热稳定性和残炭量明显提高,而且ABS/HDP/NP复合材料的抑烟性更好。研究表明,HDP与NP互配添加到ABS中,在凝聚相的阻燃作用优于RDP。

方科益等^[34]以三氯氧磷和双酚A为原料制备了具有超支化结构的聚磷酸酯阻燃剂(HPPEA),将HPPEA与三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)进行复配,通过熔融共混法制备阻燃尼龙6,表现出协同成炭的作用,提高了炭层致密性,阻碍了热和可燃气体传递,使尼龙6在空气中的热稳定性和成炭量高于氮气中,复合阻燃剂的加入即可使尼龙6氧指数提高,并且通过UL-94 V-0级。

2.1.2 含氮磷酸酯阻燃剂 含氮的磷酸酯同时含有氮、磷两种元素,其阻燃效果应比只含磷的化合物要好,应用广泛,因而越来越受到人们的重视。当磷化合物加入氮之后可以形成磷-氮阻燃剂,由于氮化

合物受热后放出多种不燃性气体,这些不易燃烧的气体可有效阻断氧的供应,实现了阻燃增效和协效的目的。因此,开发复配型 P-N 系列阻燃剂具有重要的应用价值。含氮磷酸酯阻燃剂中氮元素主要来自化合物中的胺、二胺和三聚氰胺等。

毋登辉等^[35]以氯化螺环磷酸酯和对甲苯胺为原料,经亲核取代反应合成了酸源、碳源、气源一体的新型单分子磷-氮膨胀型阻燃剂季戊四醇螺环磷酸酯对甲苯胺。同时考察了溶剂、原料配比、反应温度、反应时间和缚酸剂对阻燃剂产率的影响,确定了最佳合成工艺。阻燃剂初始分解温度为 220 ℃,高温条件下成炭率达 43.3%,可用于加工温度较低的高分子材料。

Enescu 等^[36]研究发现,多聚磷酸铵或三嗪化合物作为聚丙烯阻燃剂,磷-氮协同作用明显。当添加量为 20% (质量分数) 时,可达到 UL-94 V-0 级,并且 LOI 值有较大的提高。该阻燃体系表现出良好的阻燃性能和抗氧化性能。

Shariatnia 等^[37]采用超声波方法合成了多种不同结构的纳米级磷酰胺化合物(图 2),将其应用于棉纤维的阻燃。研究了 P-N 的协同阻燃作用,同时发现该类阻燃剂还具有抗菌作用。

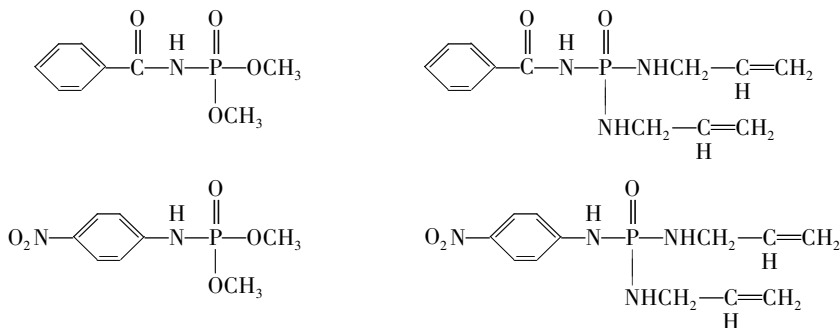


图2 磷酰胺化合物结构式

Fig. 2 Chemical structures of phosphoramidate compounds

袁海霞等^[38]将含 P-N 单体通过紫外辐照的方法接枝到棉纤维表面,从而提高棉纤维的热稳定性和阻燃性能。通过测试表明,表面处理过的棉纤维由于含磷单体的催化脱水作用,在燃烧过程中能够较早地形成炭层,改变了棉纤维的热分解反应进程,达到了良好的阻燃效果。

2.1.3 含卤磷酸酯阻燃剂 含卤磷酸酯阻燃剂燃烧过程中可生成腐蚀性气体、致癌物等,有关它们的研究报道较少。但其具有不可忽略的阻燃高效性,目前仍有一些对同时含氯、溴的磷酸酯或高卤含量的磷酸酯或含氟的磷酸酯阻燃剂的研究报道。

钟柳等^[39]合成了新型含卤磷酸酯阻燃剂 *O*,*O'*-二(2-氯乙基),*O''*-[2-双(2-氯乙氧基)磷酰基]丙基磷酸酯(DCEPP)和 *O*,*O'*-二(2-溴乙基),*O''*-[2-双(2-溴乙氧基)磷酰基]丙基磷酸酯(DBEPP)(图 3),并实现了合成原料低成本化和高产率。这两种阻燃剂对聚氨酯泡沫材料均表现出良好的阻燃效果,在较低的添加量时就可达到 UL-94V-0 级标准,且经过老化处理后仍具有良好的阻燃效果。

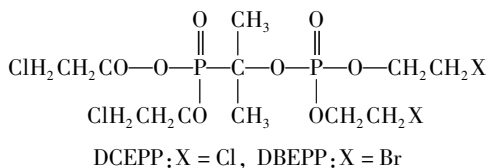


图3 DCEPP 和 DBEPP 的化学结构

Fig. 3 Chemical structures of DCEPP and DBEPP

卢林刚等^[40]和王会娅等^[41]均以二溴新戊二醇、三氯氧磷及双酚 A 等为原料,通过不同的反应步骤合成得到阻燃剂二(5,5-二溴甲基-1,3,2-二氧六环磷酰)双酚 A,研究了该阻燃剂的热稳定性和阻燃机理,成功的将其应用于环氧树脂中,得到了良好的阻燃效果。

马志领等^[42]以五氧化二磷、二溴新戊二醇、三聚氰胺为原料,采用两步法合成了含氮、溴、磷的膨胀型阻燃剂二溴新戊二醇磷酸酯三聚氰胺盐,并将其用于聚丙烯(PP)的阻燃,能够得到良好的膨胀性,抑

制熔滴的形成和火焰的传播,表现出良好的阻燃作用。

目前研究报道的膦酸酯类阻燃剂多为液态,加工过程多有不便,与高分子材料的相容性较差,因此今后的研究过程中应注意克服以上缺点。同时,鉴于含氮的膦酸酯阻燃剂具有较好的阻燃效果,有望成为膦酸酯系阻燃剂的又一发展方向。

2.2 膦酸酯阻燃剂

膦酸酯也可广泛用作阻燃剂,目前关于膦酸酯阻燃剂的研究主要集中在含氮的膦酸酯、反应性膦酸酯阻燃剂等方面。膦酸酯阻燃剂是很有发展前途的一种阻燃剂,膦酸酯分子稳定性好,有非常好的耐水性、耐溶剂性,同时具有阻燃和增塑作用。一些含二胺的膦酸酯也具有很好的阻燃作用,可用于多种高分子材料的阻燃处理。

Congtranh 等^[43]通过两步反应合成了一种新型的含有 P-N 的阻燃剂联苯哌嗪-1,4-取代二(亚膦酸甲基酯)(DPPMP)(图 4),并作为单一组分添加到高分子材料基体中研究其阻燃效果。将 7%~30% 的阻燃剂 DPPMP 分别添加到 PC、PBT、EVA 和 ABS 树脂中,LOI 和 UL-94 测试表明,当阻燃剂添加到一定量时,均表现出良好的阻燃效果。

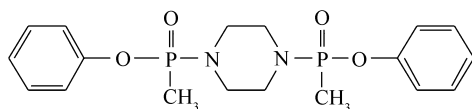


图 4 DPPMP 的化学结构

Fig. 4 Chemical structure of DPPMP

王丹等^[44]采用绿色环保、工艺简单、低能耗的合成工艺,合成了一系列膦酸酯阻燃剂,具有比同类产品更高的产率。将该系列阻燃剂应用于聚氨酯泡沫中,添加量为 13% (质量分数) 时,材料的 LOI 值明显提高,达到了 UL-94V-0 级阻燃要求。同时,深入探讨了反应机理,对实现工业化具有指导意义。

Peng 等^[45]合成了一种新型的膦酸酯阻燃剂双(2,6,7-三氧杂-1-磷酸双环辛烷-1-氧-4-羟甲基)苯基磷酸酯(BCPPO),通过与聚磷酸铵和三聚氰胺复配组成膨胀型阻燃剂,应用于聚丙烯中,能够有效的阻止熔滴的形成。当聚磷酸铵、三聚氰胺和阻燃剂的质量比为 3:1:1 时,材料的 LOI 值可达到 30.3%,UL-94 测试达到 V-0 级。

含磷结构作为侧基接枝到高分子链上合成本质阻燃的高分子材料,表现出优越的阻燃性能。Dumitrascu 等^[46]利用 5 种不同的含磷单体与苯乙烯单体反应生成不同结构的苯乙烯衍生物(图 5),进而合成不同结构的磷侧基的阻燃共聚物。通过对这几种不同结构的共聚物的燃烧性能进行测试,证明了这几种共聚物燃烧后的残炭量较大,并且随着含磷单体含量的增加,残炭量逐渐增大。用锥形量热仪测试,结果表明热释放速率的峰值随着磷含量的增加而增大。

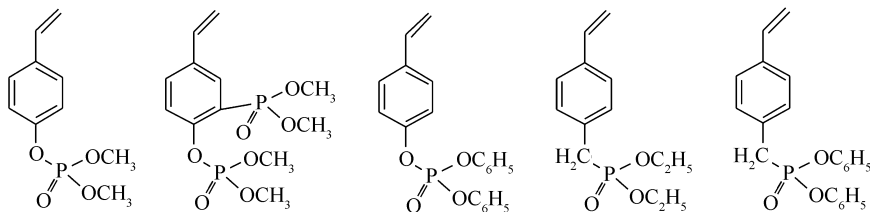


图 5 苯乙烯衍生物

Fig. 5 Styrene derivatives

Jiang 等^[47]采用双螺环化合物(SPDPC)与咪唑单体合成了新型的阻燃剂螺环磷酰咪唑酯(ISPA)(图 6)。将该阻燃剂对棉纤维进行阻燃整理,讨论了阻燃剂对棉纤维阻燃性能和力学性能的影响,LOI 值有较大的提高,虽然力学性能有一定的降低,但是相对于较理想的阻燃效果,力学性能的降低仍然可以接受,其拉伸强度仅减少了 13.3%。

Wyman 等^[48]合成了一系列二乙烯基苄基膦酸酯,并与丙烯腈单体共聚合成了磷含量 1%~14% 的

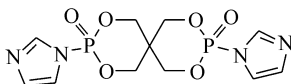


图6 螺环磷酰咪唑酯 (ISPA) 的化学结构

Fig. 6 Chemical structure of imidazole spirocyclic phosphoramidate (ISPA)

共聚物。利用 TGA 和 LOI 测试对合成的共聚物进行热性能和燃烧性能表征,尽管乙烯基苄基结构对聚丙烯腈的热稳定性有负面的影响,但是含磷侧基的存在很大程度上减缓了共聚物的燃烧。

Fan 等^[49]采用双螺环单体 (SPDPC) 与吡咯反应,合成了新型的阻燃剂螺环磷酰吡咯酯 (DIDP),其结构如图 7 所示。通过红外光谱、核磁及质谱对其结构进行了表征,TGA 测试结果表明,该阻燃剂具有较高的热稳定性,且高温下残炭量较高,有很好的应用前景。

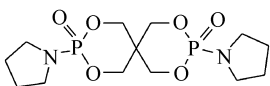


图7 螺环磷酰吡咯酯 (DIDP)

Fig. 7 Chemical structure of 3,9-dipyrrolidino-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecane-3,9-dioxide (DTDP)

Lin 等^[50]利用 2-羟基苯甲醛、4-氨基酚和 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 单体采用一锅法合成了苯并恶嗪,通过亲核加成反应合成了一系列环氧树脂。采用 4,4'-二氨基二苯砜对环氧树脂进行固化后,可得到具有较高玻璃化转变温度的热固性材料。对固化后材料进行 UL-94 测试,当磷含量为 0.61% 时可达到 V-0 级。因此,嗪键和氮磷的阻燃协同效应可以使得材料在较低磷含量的同时达到较好的阻燃性能。

Hoang 等^[51]合成了一系列磷酸酯及磷酸酯阻燃剂,该系列阻燃剂分解温度在 250 ~ 400 °C 之间,具有良好的热稳定性。将阻燃剂应用于 ABS 树脂中,当添加量(质量分数)为 15% ~ 35% 时,能够达到 UL-94V-0 级。作为阻燃剂应用于聚碳酸酯,当添加量较低时就可达到 UL-94V-0 级。

2.3 氧化膦阻燃剂

氧化膦的水解稳定性好,可用作聚酯的阻燃剂,并且不影响材料的色泽及机械性能。近年来,人们通过反应将含磷单体结合到合成材料的分子链上,合成出本质阻燃的聚酯、聚碳酸酯、环氧树脂和聚氨酯等^[52-54]常用的高分子材料,该方法制备的阻燃材料,具有永久的阻燃性,被广泛应用。

Rajasekaran 等^[55]利用甘油醚双酚 A 环氧树脂和具有羟基封端的聚砜以及马来酸酐接枝的氧化膦单体,合成了一种具有互穿网络结构的聚砜-马来酸酐改性环氧树脂,并且采用二氨基二苯甲烷作为固化剂。通过 DSC、TGA 和热变形温度测试可以看出,聚砜的引入降低了材料的玻璃化转变温度,但是对其机械性能测试的结果表明,聚砜的引入增加了环氧树脂的韧性。同时,马来酸酐氧化膦的引入提高了环氧树脂的热稳定性,并改善了材料的阻燃性能。

Sponton 等^[56]以苯并恶嗪和缩水甘油醚或双酚 A 苯并恶嗪合成了二(间氨基苯)甲基氧化膦混合物。通过调节苯并恶嗪环氧树脂中苯并恶嗪单体的比例,得到了不同磷含量的树脂。通过 DMA、TGA、LOI 和 UL-94 对其进行性能测试,结果表明,含磷聚合物树脂具有良好的阻燃性能。

任华等^[57]合成了含有 2-苯氧基(3-羟基)苯基氧化膦 (BPHPPPO) 结构(图 8)的阻燃环氧树脂,以二氨基二苯砜作为固化剂对其进行固化,通过 LOI 及 UL-94 测试表明,该含磷环氧树脂具有较高的残炭量和良好的阻燃性能。

随着这类阻燃剂优越性能的开发,人们的重视程度不断提高,未来氧化膦类阻燃剂的应用前景必更加广泛。

2.4 有机磷杂环化合物阻燃剂

有机磷杂环化合物是近期阻燃剂研究和有机磷化学中的研究热点。有机磷杂环化合物阻燃剂主要有五元环、六元环及螺环类化合物等,可用于聚酯、环氧树脂和聚氨酯等多种材料的阻燃处理,在材料中起到增塑、热稳定和阻燃的作用。

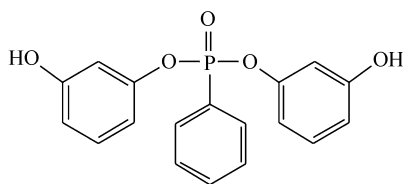


图 8 BPHPPO 的化学结构

Fig. 8 Chemical structure of BPHPPO

对于含磷六元环 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 单体的应用,有较多的作为反应单体接枝到环氧树脂或者聚酯体系中,合成结构改性的树脂材料,对于基体树脂的阻燃性能具有很大改进^[58-60]。又有较多的研究,是以 DOPO 单体为基础,合成小分子阻燃剂添加到高分子材料中,从而使得高分子材料具有良好的阻燃性能^[61-63]。

卢林刚等^[64-67]利用 DOPO 单体,合成了不同种类 P-N 协同的环三磷腈阻燃剂,该类阻燃剂应用于环氧树脂及聚氨酯泡沫材料的阻燃,由于其较高的热稳定性和较大的成炭量,在燃烧过程中催化成炭,有效阻隔了热传导和氧气的传导,表现出优异的阻燃效果。

Balabanovich 等^[68]将 DOPO 或者氧化膦基团作为侧基连接到芳香或脂肪聚酯的分子主链上,并通过热重及裂解质谱研究了其热解行为。通过与不含磷的聚酯对比,可以看出含有 DOPO 片段并没有影响聚酯的分解,但是含有氧化膦片段的聚酯,其热解行为发生改变,氧化膦片段的存降低了聚酯的分解温度,并减少了分解产物的组成成分。同时,又有许多学者^[69-71]从 DOPO 单体出发,制备了较多含氮的阻燃剂,成功地应用于环氧树脂及聚酯中。

此外,含有磷、氮元素的阻燃剂阻燃效率高、应用范围较广。张璇等^[72]合成了一种含 P-N 的星形的杂环化合物六(4-硝基酚氧)环三磷腈(HNCP)阻燃剂(图 9),将该阻燃剂应用于 PET 基体树脂中,当添加量(质量分数)为 5% 时即可达到 UL-94V-0 级。在燃烧过程中,阻燃剂优先分解,在材料表面形成了表面连续内部多孔结构的炭层,阻碍了聚合物的进一步分解,从而达到良好的阻燃效果。

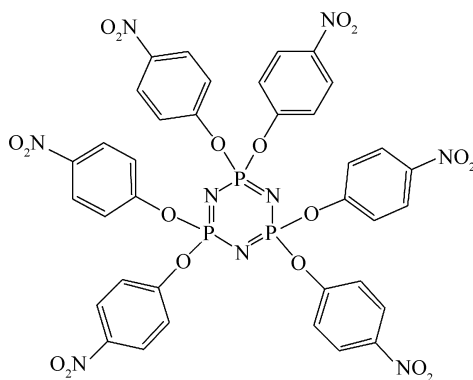


图 9 HNCP 的化学结构

Fig. 9 Chemical structure of HNCP

2.5 磷酸酯聚合物阻燃剂

聚合型磷酸酯阻燃剂分子中含有一些重复单元,其相对分子质量大,热稳定性好,毒性小,难迁移,具有很好的耐久性,能够实现阻燃、增塑和抗氧等多种功效,是近年来有机磷阻燃剂另一个重要发展领域,主要有齐聚物型和高聚物型两类。

2.5.1 齐聚物型磷酸酯阻燃剂 低聚磷酸酯是由单磷酸酯聚合而成,磷含量较高,具有透明、低烟、低毒等特点。该类阻燃剂相对分子质量较大,挥发性小,与树脂相容性较好,作为添加型阻燃剂可广泛应用于 PC、PU、PP、PC/ABS 等材料中。

Despinasse 等^[73]研究了 4 种不同化学结构的芳香双磷酸酯对于 PC/ABS 体系的阻燃作用。通过将

双酚 A 双(二苯基磷酸酯)(BDP)与联苯双(二苯基磷酸酯)(BBDP)和对苯二酚双(二苯基磷酸酯)(HDP)进行对比,研究了桥接单元对阻燃作用的影响,同时通过对比 BBDP 和联苯双(二甲苯基磷酸酯)(BBXP),研究了芳香取代基对阻燃作用的影响,对共混物进行了燃烧性能测试(LOI 和 UL-94 测试)。研究表明,阻燃剂在其分解温度下,主要在凝聚相中与 PC 的分解产物相互作用。磷酸酯在分解过程中与酚羟基反应交联阻碍了碳酸酯基团水解或醇解反应的进行。当应用 BBXP 时,其阻燃效果明显下降。

班大明等^[74]采用熔融聚合法,以间苯二酚、三氯氧磷和苯酚为原料,通过两步合成,制备了阻燃剂聚苯基磷酸间苯二酚酯(PRPP)。PRPP 具有与液态商品间苯二酚双(二苯基)磷酸酯(RDP)相同的组成单元,其聚合度 $N \approx 12$; PRPP 的起始分解温度与液态 RDP 相同,但在高温下 PRPP 的热稳定性优于 RDP,其分解 50% 质量的温度提高 235 °C,在高温阶段表现出优良的成炭性能。

目前对于齐聚型阻燃剂的研究大多为线性齐聚物,而最近周光远等^[75]合成了一类新型的芳香环状聚磷酸酯齐聚物阻燃剂,该类阻燃剂为环状结构,兼具小分子与大分子的特性,且具有较高的热稳定性,能够很好的分散在聚合物材料基体中,与聚合物材料基体具有良好的相容性,在发挥高效的阻燃特性的同时,对于聚合物材料基体的力学性能影响较小。此类阻燃剂的开发和应用有望成为低聚型阻燃剂发展的新方向。

2.5.2 高聚物型磷酸酯阻燃剂 高聚物型磷酸酯阻燃剂在相对分子质量方面具有比齐聚物型磷酸酯阻燃剂更大的优势,可分为主链含磷型和侧链含磷型两类,广泛用于塑料、橡胶和纤维的阻燃。

胡源课题组^[76-78]利用双螺环化合物对螺环磷酸酯二酰氯(SPDPC)与不同的二羟基单体进行缩合,合成了一系列高聚型磷酸酯阻燃剂聚(DOPO 取代二羟基苯对螺环磷酸酯)(图 10)和聚(双 DOPO 二甲基取代苯基对螺环磷酸酯)(图 11),将其应用于环氧树脂、PC 等高分子材料中,表现出良好的相容性和阻燃性能。

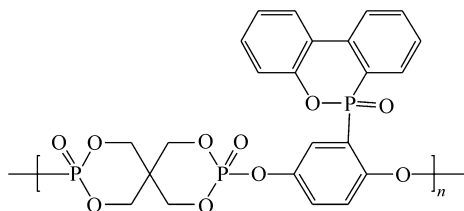


图 10 聚(DOPO 取代二羟基苯对螺环磷酸酯)(PFR)的化学结构

Fig. 10 Chemical structure of Poly(DOPO substituted dihydroxyl phenyl pentaerythritol diphosphonate)(PFR)

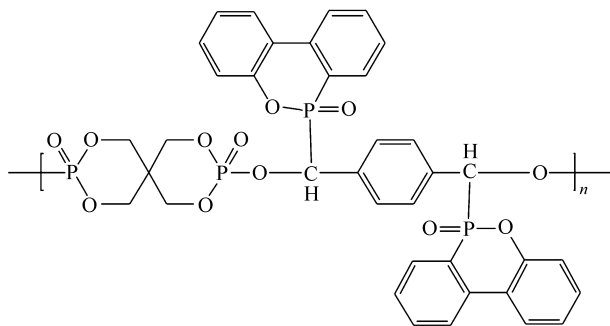


图 11 聚(双 DOPO 二甲基取代苯基对螺环磷酸酯)(PFR)的化学结构

Fig. 11 Chemical structure of Poly(DOPO substituted phenyl dimethanol pentaerythritol diphosphonate)(PFR)

马海云等^[79]采用同样的思路,利用双螺环单体与二氨基单体反应合成了高聚型含 P-N 阻燃剂聚(4,4-二苯基甲烷对螺环磷酸酯)(PDSPB)(图 12),成功应用于 ABS 树脂中,能够增强 ABS 的热稳定性,并在燃烧过程中成炭作用明显,具有良好的阻燃效果。

Zhou 等^[80]通过熔融缩聚的方法将含磷单体(DDP)与琥珀酸和 1,4-丁二醇反应,制备出具有阻燃

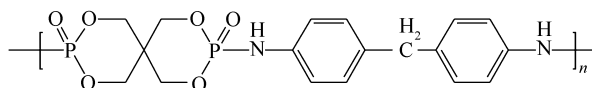


图 12 PDSPB 的化学结构

Fig. 12 Chemical structure of PDSPB

性能的共聚酯聚丁二酸丁二醇酯(PBS)(图 13)。当 DDP 单体含量为 7.5 % (摩尔分数) 时, 该共聚酯表现出良好阻燃性能, 而此时 DDP 单体的加入并没有改变 PBS 的结晶机制, 该共聚酯仍具有良好的综合性能。

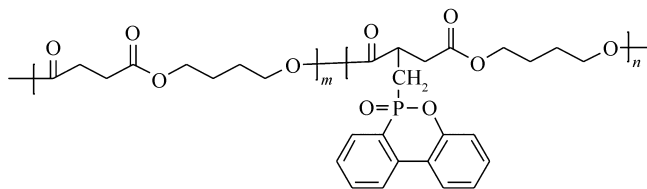


图 13 含磷聚丁二酸丁二醇酯(PBS)的化学结构

Fig. 13 Chemical structure of phosphorus-containing poly(butylene succinate) (PBS)

Zhang 等^[81]将 DOPO 单体引入到聚对苯二甲酸 1,4 环己二甲醇酯(PCT)中, 合成了新型的共聚酯 PCTDs, 利用 UL-94 及 LOI 测试对其阻燃性能进行了宏观表征, 并采用锥形量热仪对其燃烧过程进行研究。结果表明, 相对于 PCT 来说, DOPO 单体的引入能够较大的提高 LOI 值, 并且能够很好地控制烟雾的释放。

近年来, 将含磷单体引入聚合物主链中来提高聚合物的阻燃性能的研究较多, 例如在 PBT^[82] 或 PET^[83-84] 分子链中引入含磷单体, 都得到了阻燃性能提高的共聚酯。

总之, 有机磷高分子阻燃剂具有热稳定性好的优点, 在高分子材料加工温度下不分解或很少分解, 确保了较好的阻燃持久性和阻燃性能。由于相对分子质量较高, 对于材料的物理机械性能的影响较小。主链含磷型高分子阻燃剂与侧链型相比, 后者更有利于提高阻燃效率, 可能是主链含 P—O 键或 P—C 键键能较弱, 受热时首先裂解使高分子链降解为小分子片断而挥发出可燃性气体。因此, 加强含磷聚合物类阻燃剂的合成与应用研究十分必要。

2.6 有机磷酸盐阻燃剂

含锌、镁铝等的有机磷酸盐类阻燃剂中, 金属元素具有一定的抑烟作用, 因此该类阻燃剂越来越受到人们的重视。目前, 磷酸盐、麟酸盐和次麟酸盐等几类阻燃剂的研究相对集中。

杜大江等^[85]以 2-甲基-2,5-二氧-1,2-氧磷杂环戊烷为原料, 经两步反应制备得到含有特征官能团的烷基次麟酸盐阻燃剂。作为阻燃剂应用于 PBT 时, 添加量(质量分数)为 20% 时, PBT 的极限氧指数有显著提高, 并且垂直燃烧测试达到 UL94V-0 级别。此外, 该阻燃剂对 PBT 的热释放速率具有明显的抑制作用。证实了有机磷酸盐类阻燃剂在高分子材料的燃烧过程中, 具有较好的抑烟作用。

徐建中等^[86]利用共沉淀法合成了次磷酸铝、次磷酸镧和次磷酸铈, 将制备的次磷酸盐应用于 PBT, 研究了一系列阻燃剂对 PBT 的阻燃性能、热分解行为的影响, 并探讨了阻燃机理。结果表明, 当次磷酸盐用量(质量分数)为 25% 时, 阻燃 PBT 的极限氧指数(LOI)明显提高, 添加次磷酸镧和次磷酸铝的 PBT 的垂直燃烧等级分别达到 UL-94V-0 和 V-1 级, 次磷酸铝的加入可促进 PBT 形成更稳定的炭层。Chen 等^[87]将次磷酸铝通过熔融共混的方式添加到玻纤增强的 PBT 中, 通过 LOI、UL-94 和锥形量热仪测试, 发现其具有良好的阻燃效果, 并验证了该阻燃剂的凝聚相阻燃机理。同时, 加入阻燃剂的共混物机械性能并无明显的变化。

Yan 等^[88]将聚磷酸铵阻燃剂用硅烷偶联剂处理后, 通过共混的方式加入聚丙烯(PP)中, 研究表明, 阻燃剂经过硅烷偶联剂处理后, 与聚合物基体材料具有更好的相容性, 表现出良好的阻燃效果, 并有效改善了复合材料的吸水性能。

3 结论与展望

伴随着高分子材料应用的发展,由于有机磷系阻燃剂具有环保、高效的优点,该类阻燃剂的开发和应用得到了较大发展。同时,随着人们对阻燃剂要求越来越高,有机磷类阻燃剂也表现出一定的缺点,例如,与高分子材料相容性差、液态加工不便、热稳定较差等,这就在一定程度上限制了有机磷类阻燃剂的应用。当前对阻燃剂发展的要求有以下几点:阻燃效率高,良好热稳定性,与聚合物的相容性好,不降低高分子材料的力学性能、电性能、耐候性能等,无毒无臭无污染等。因此,磷系阻燃剂的研究发展方向,具体有以下几个方面:开发高相对分子质量的有机磷系阻燃剂,该类化合物具有熔点高(常为固体)、热稳定性好等优点,使用方便,可以直接添加;有机磷齐聚物和高聚物阻燃剂的开发,该阻燃剂具有蒸发压低、功能多、热稳定性好(一般高于 200 ℃)等优点,应用广泛;开发反应型有机磷阻燃剂,作为材料的组成部分,该阻燃剂不迁移,因而对材料综合性能的提高具有十分重大的意义;开发多功能有机磷阻燃剂,磷酸酯具有增塑性,开发具有阻燃和增塑等性能的新型有机磷化合物,以降低其毒性,减少对材料性能的影响,降低高分子材料的成本;开发带有 P、N、Si、S、Br 等多种阻燃元素的阻燃剂,发挥各阻燃元素之间的协同作用,可有效增加阻燃效果。我们认为,聚合型阻燃剂因其特殊的相对分子质量及分子结构优势,能够与高分子材料具有良好的相容性,对高分子材料本身的综合性能影响较小,是可以大力发展的新方向。由于科技发展,社会进步,人们对环保的要求越来越高,有机磷系阻燃剂终将成为阻燃剂的主导种类。

参 考 文 献

- [1] Cho C S, Fu S C, Chen L W, *et al.* Aryl Phosphinate Anhydride Curing for Flame Retardant Epoxy Networks[J]. *Polym Int*, 1998, **47**(2): 203-209.
- [2] Ravey M, Weil E D, Keidar I, *et al.* Flexible Polyurethane Foam. II. Fire Retardation by Tris (1,3-Dichloro-2-Propyl) Phosphate. Part B. Examination of the Condensed Phase (the Pyrolysis Zone) [J]. *J Appl Polym Sci*, 1998, **68**(2): 231-254.
- [3] Nishihara H, Taun S, Kanatani R. Interactions Between Phosphorus and Nitrogen-Containing Flame Retardants[J]. *Polym J*, 1998, **30**(3): 163-167.
- [4] Antony R, Pillai C K S. Synthesis and Thermal Characterization of Chemically Modified Cardanol Polymers[J]. *J Appl Polym Sci*, 1993, **49**(12): 2129-2135.
- [5] Davies D, Horrocks A R. Nitrogen Phosphorous Antagonism in Flame-retardant Cotton[J]. *J Appl Polym Sci*, 1986, **31**(6): 1655-1662.
- [6] Mandal H, Hay A S. Polycyclic Phosphonate Resins; Thermally Cross-linkable Intermediates for Flame-retardant Materials [J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1998, **36**(11): 1911-1918.
- [7] Horold S. Phosphorus Flame Retardants in Thermoset Resins[J]. *Polym Degrad Stab*, 1999, **64**(3): 427-431.
- [8] Stackman R W. Phosphorus based Additives for Flame Retardant Polyester. 1. Low Molecular Weight Additives[J]. *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, 1982, **21**(2): 328-331.
- [9] Stackman R W. Phosphorus Based Additives for Flame Retardant Polyester. 2. Polymeric Phosphorus Esters[J]. *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, 1982, **21**(2): 332-336.
- [10] Liu Y L, Hsiue G H, Lan C W, *et al.* Flame-retardant Polyurethanes From Phosphorus-containing Isocyanates[J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1996, **35**(9): 1769-1780.
- [11] Banerjee S, Palit S K, Maiti S. Phosphorus Containing Polymers. 3. Polyimidophosphonates[J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1994, **32**(2): 219-227.
- [12] Green J. Phosphorus-bromine Flame Retardant Synergy in Polycarbonate/ABS Blends[J]. *Polym Degrad Stab*, 1996, **54**(2/3): 189-193.
- [13] Liu Y L, Hsiue C H, Chiu Y S, *et al.* Synthesis and Flame-retardant Properties of Phosphorus-containing Polymers Based on Poly(4-hydroxystyrene) [J]. *J Appl Polym Sci*, 1996, **59**(10): 1619-1625.
- [14] Ma Z L, Zhao W G, Liu Y F, *et al.* Synthesis and Properties of Intumescent, Phosphorus-containing, Flame-retardant Polyesters[J]. *J Appl Polym Sci*, 1997, **63**(12): 1511-1515.
- [15] Antony R, Pillai C K S. Synthesis and Thermal Characterization of Chemically Modified Phenolic Resins[J]. *J Appl Polym Sci*, 1994, **54**(4): 429-438.
- [16] Liu Y L, Hsiue G H, Lan C W, *et al.* Synthesis, Thermal Properties, and Flame Retardancy of Phosphorus Containing

- Polyimides[J]. *J Appl Polym Sci*,1997,**63**(7):875-882.
- [17] Tang H I, Lin R K, Way T F, *et al.* A Study of Thermal Stability of Polyester Containing Phenyl Phosphonate Unit for Flame Retardant Fiber[J]. *Polym Degrad Stab*,1996,**54**(2/3):313-377.
- [18] Annakutty K S, Kishore K. Pyrolysis Gas Chromatographic Studies on Polyphosphate Esters of Bisphenol A[J]. *Macromol Chem Phys*,1991,**192**(1):11-20.
- [19] Duquesne S, Lefebvre J, Seeley G, *et al.* Vinyl Acetate/butyl Acrylate Copolymers Part 2: Fire Retardancy Using Phosphorus-containing Additives and Monomers[J]. *Polym Degrad Stab*,2004,**85**(2):883-892.
- [20] Laoutid F, Ferry L, Lopez J M, *et al.* Red Phosphorus/aluminium Oxide Compositions as Flame Retardants in Recycled Poly(ethylene terephthalate)[J]. *Polym Degrad Stab*,2003,**82**(2):357-363.
- [21] ZHANG Jun. Polymer Combustion and Flame Retardant Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press,2005,268-275 (in Chinese).
张军. 聚合物燃烧与阻燃技术[M]. 北京: 化学工业出版社,2005,268-275.
- [22] Sponton M, Ronda J C, Galia M, *et al.* Cone Calorimetry Studies of Benzoxazine-epoxy Systems Flame Retarded by Chemically Bonded Phosphorus or Silicon[J]. *Polym Degrad Stab*,2009,**94**(1):102-106.
- [23] Sun D C, Yao Y W. Synthesis of Three Novel Phosphorus-containing Flame Retardants and Their Application in Epoxy Resins[J]. *Polym Degrad Stab*,2011,**96**(10):1720-1724.
- [24] Guo Y N, Qiu J J, Tang H Q, *et al.* High Transmittance and Environment-friendly Flame-resistant Optical Resins Based on Poly(methyl methacrylate) and Cyclotriphosphazene Derivatives[J]. *J Appl Polym Sci*,2011,**121**(2):727-734.
- [25] Wu C S, Liu Y L, Chiu Y S, *et al.* Thermal Stability of Epoxy Resins Containing Flame Retardant Components: An Evaluation with Thermogravimetric Analysis[J]. *Polym Degrad Stab*,2002,**78**(1):41-48.
- [26] Wu C S, Liu Y L, Chiu Y S. Epoxy Resins Possessing Flame Retardant Elements from Silicon Incorporated Epoxy Compounds Cured with Phosphorus or Nitrogen Containing Curing Agents[J]. *Polymer*,2002,**43**(15):4277-4284.
- [27] Liu Y, Wang Q. Reactive Extrusion to Synthesize Intumescent Flame Retardant with a Solid Acid as Catalyst and the Flame Retardancy of the Products in Polypropylene[J]. *J Appl Polym Sci*,2008,**107**(1):14-20.
- [28] Shankwalkar S G, Placck D G. Oxidation and Weight loss Characteristics of Commercial Phosphate Esters[J]. *Ind Eng Chem Res*,1992,**31**(7):1810-1813.
- [29] Matuschek G. Thermal-degradation of Different Fire Retardant Polyurethane Foams[J]. *Thermochim Acta*,1995,**263**:59-71.
- [30] Reshetnikov I, Anonov A, Rudakova T, *et al.* Some Aspects of Intumescent Fire Retardant Systems[J]. *Polym Degrad Stab*,1996,**54**(2/3):137-141.
- [31] Kpura A A. Chemistry of Flame Retardants:3. Aging of *n*-Methylol-3-dimethoxyphosphoryl Propionamide and Commercial Flame Retardant for Fabrics Containing This Substance[J]. *J Fire Sci*,1996,**14**(3):169-183.
- [32] XIN Fei. Preparation and Characterization of Resorcinol Bis(diphenyl phosphate) Oligomer[J]. *New Chem Mater*,2011,**39**(7):123-125 (in Chinese).
辛菲. 无卤阻燃剂间苯二酚双(二苯基)磷酸酯的合成及表征[J]. 化工新型材料,2011,**39**(7):123-125.
- [33] FU Qunjun, WANG Xinlong, ZHANG Zhiye, *et al.* Synthesis and Application of Phosphorus Flame Retardant HDP/ABS Composites[J]. *Acta Polym Sin*,2013,**2**(2):166-173 (in Chinese).
付全军, 王辛龙, 张志业, 等. 磷酸酯阻燃剂 HDP 的合成工艺及其在 ABS 中的阻燃作用[J]. 高分子学报,2013,**2**(2):166-173.
- [34] FANG Keyi, LI Juan, KE Chenhao, *et al.* Promotion Effect of a Hyperbranched Polyphosphonate Ester Flame Retardant on Char Formation of Polyamide 6[J]. *Acta Polym Sin*,2011,**1**(1):55-62 (in Chinese).
方科益, 李娟, 柯晨皓, 等. 超支化聚磷酸酯阻燃剂对尼龙 6 的成炭促进作用[J]. 高分子学报,2011,**1**(1):55-62.
- [35] WU Denghui, ZHAO Peihua, ZHANG Mei, *et al.* Synthesis and Flame Retardant Properties of a Novel Monomolecular P-N Intumescent Flame Retardant[J]. *Chinese J Synth Chem*,2013,**21**(5):530-533 (in Chinese).
毋登辉, 赵培华, 张美, 等. 新型单组分磷-氮膨胀型阻燃剂的合成及其阻燃性能[J]. 合成化学,2013,**21**(5):530-533.
- [36] Enescu D, Frache A, Lavaselli M, *et al.* Novel Phosphorous-nitrogen Intumescent Flame Retardant System. Its Effects on Flame Retardancy and Thermal Properties of Polypropylene[J]. *Polym Degrad Stab*,2013,**98**(1):297-305.
- [37] Shariatnia Z, Javeri N, Shekarriz S, *et al.* Flame Retardant Cotton Fibers Produced Using Novel Synthesized Halogen-free Phosphoramidate Nanoparticles[J]. *Carbohydr Polym*,2015,**118**:183-198.
- [38] Yuan H X, Xing W Y, Zhang P, *et al.* Functionalization of Cotton with UV-cured Flame Retardant Coatings[J]. *Ind Eng Chem Res*,2012,**51**(15):5394-5401.
- [39] ZHONG Liu, LIU Zhiguo, OU Yuxiang. Synthesis and Identification of Novel Halogen-contained Phosphate Ester and Its Application in PU Foam[J]. *Plastics*,2008,**37**(5):27-30 (in Chinese).
钟柳, 刘治国, 欧育湘. 新型含卤磷酸酯阻燃剂的合成、表征和应用[J]. 塑料,2008,**37**(5):27-30.

- [40] LU Lingang, ZHOU Xia, ZHAO Min, *et al.* Synthesis of Flame Retardant Bis(5,5-dibromomethyl-1,3,2-dioxanephosphoryl) Bisphenol A[J]. *Chem Res Appl*, 2009, **21**(12):1667-1670 (in Chinese).
卢林刚, 周霞, 赵敏, 等. 阻燃剂二(5,5-二溴甲基-1,3,2-二氧六环磷酰)双酚A的合成[J]. *化学研究与应用*, 2009, **21**(12):1667-1670.
- [41] WANG Huiya, ZHOU Xia, WANG Yongming, *et al.* Synthesis of Novel Mono-component P-Br Synergistic Flame Retardant 1,3-Bis(5,5-dibromomethyl-1,3-dioxaphosphorinanyl-2-oxy) Benzene [J]. *Chem Reag*, 2010, **32**(1):52-54 (in Chinese).
王会娅, 周霞, 王永明, 等. 新型单组分磷溴协效阻燃剂1,3-二(5,5-二溴甲基-1,3-二氧杂己内磷酰氧基)苯的合成[J]. *化学试剂*, 2010, **32**(1):52-54.
- [42] MA Zhiling, CUI Haixiang, ZHANG Jiaojiao, *et al.* Synthesis and Applications of Intumescent Flame Retardant Dibromoneopentyl Glycol-phosphate Ester-melamine Salt[J]. *J Hebei Univ (Nat Sci Ed)*, 2008, **28**(3):258-262 (in Chinese).
马志领, 崔海香, 张娇娇, 等. 膨胀型阻燃剂二溴新戊二醇磷酸酯三聚氰胺盐的合成及应用[J]. *河北大学学报(自然科学版)*, 2008, **28**(3):258-262.
- [43] Nguyen C, Kim A. Synthesis of a Novel Nitrogen-phosphorus Flame Retardant Based on Phosphoramidate and Its Application to PC, PBT, EVA, and ABS[J]. *Macromol Res*, 2008, **16**(7):620-625.
- [44] WANG Dan, ZHOU Hao, ZHI Huizhen, *et al.* Synthesis of Halogen-free Flame Retardant 1,2-Ethylene Bis(dimethyl phosphonate)[J]. *Fine Chem*, 2011, **4**(28):389-392 (in Chinese).
王丹, 周浩, 职慧珍, 等. 无卤阻燃剂1,2-亚乙基双麟酸二甲酯的合成[J]. *精细化工*, 2011, **4**(28):389-392.
- [45] Peng H Q, Zhou Q, Wang D Y. A Novel Charring Agent Containing Caged Bicyclic Phosphate and Its Application in Intumescent Flame Retardant Polypropylene Systems[J]. *J Ind Eng Chem*, 2008, **14**(5):589-595.
- [46] Dumitrascu A, Howell B A. Flame-retarding Vinyl Polymers Using Phosphorus Functionalized Styrene Monomers[J]. *Polym Degrad Stab*, 2011, **96**(3):342-349.
- [47] Jiang D W, Sun C Y, Zhou Y N, *et al.* Enhanced Flame Retardancy of Cotton Fabrics with a Novel Intumescent Flame-retardant Finishing System[J]. *Fire Mater*, 2015, **16**(2):388-396.
- [48] Wyman P, Crook V, Ebdon J, *et al.* Flame-retarding Effects of Dialkyl-*p*-vinylbenzyl Phosphonates in Copolymers with Acrylonitrile[J]. *Polym Int*, 2006, **55**(7):764-771.
- [49] Fan R L, Guo L, Wang P Z, *et al.* Synthesis and Solubilities of 3,9-Dipyrrolidino-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecane-3,9-dioxide in Selected Solvents[J]. *Chem Eng Sci*, 2015, **202**(1):96-101.
- [50] Lin H T, Lin C H, Hu Y M, *et al.* An Approach to Develop High- T_g Epoxy Resins for Halogen-free Copper Clad Laminates[J]. *Polymer*, 2009, **50**(24):5685-5692.
- [51] Hoang D, Kim J, Jang B N. Synthesis and Performance of Cyclic Phosphorus-containing Flame Retardants[J]. *Polym Degrad Stab*, 2008, **93**(11):2042-2047.
- [52] Karatas S, Hosgor Z, Kayaman-Apohan N, *et al.* Preparation and Characterization of Phosphine Oxide Containing Organosilica Hybrid Coatings by Photopolymerization and Sol-gel Process[J]. *Prog Org Coat*, 2009, **65**(1):49-55.
- [53] Meenakshi K S, Sudhan E P J, Kumar S A. Development and Characterization of New Phosphorus Based Flame Retardant Tetraglycidyl Epoxy Nanocomposites for Aerospace Application[J]. *Bull Mater Sci*, 2012, **35**(2):129-136.
- [54] Yang X F, Li Q L, Chen Z P, *et al.* Study on Crystallization Behaviour of Co-polyamide 66 Containing Triaryl Phosphine Oxide[J]. *Bull Mater Sci*, 2012, **35**(2):233-242.
- [55] Rajasekaran R, Karikalchozhan C, Alagar M. Preparation and Characterization of 3,3'-Bis(maleimidophenyl)phenylphosphine Oxide(BMI)/polysulfone Modified Epoxy Intercrosslinked Matrices[J]. *Polym Compos*, 2008, **29**(7):773-781.
- [56] Sponton M, Ronda J C, Galia M, *et al.* Studies on Thermal and Flame Retardant Behaviour of Mixtures of Bis(*m*-aminophenyl)methylphosphine Oxide based Benzoxazine and Flycidylether or Benzoxazine of Bisphenol A[J]. *Polym Degrad Stab*, 2008, **93**(12):2158-2165.
- [57] Hua R, Sun J Z, Wu B J, *et al.* Synthesis and Properties of a Phosphorus-containing Flame Retardant Epoxy Resin Based on Bis-phenoxy(3-hydroxy)phenyl Phosphine Oxide[J]. *Polym Degrad Stab*, 2007, **92**(6):956-961.
- [58] Peng C, Wu Z J, Li J L, *et al.* Synthesis, Thermal and Mechanical Behavior of a Silicon/phosphorus Containing Epoxy Resin[J]. *J Appl Polym Sci*, 2015, **132**(46):DOI:10.1002/APP.42788.
- [59] Schafer A, Seibold S, Lohstroh W, *et al.* Synthesis and Properties of Flame-retardant Epoxy Resins Based on DOPO and One of Its Analog DPPO[J]. *J Appl Polym Sci*, 2007, **105**(2):685-696.
- [60] Vasiljevic J, Jerman I, Jaksa G, *et al.* Functionalization of Cellulose Fibres with DOPO-polysilsesquioxane Flame Retardant Nanocoating[J]. *Cellulose*, 2015, **22**(3):1893-1910.
- [61] Sablong R, Duchateau R, Koning C E, *et al.* Incorporation of a Flame Retardancy Enhancing Phosphorus-containing Diol into Poly(butylene terephthalate) via Solid State Polycondensation: A Comparative Study[J]. *Polym Degrad Stab*, 2011, **96**

(3);334-341.

- [62] Pospiech D, Hauler L, Korwitz A, *et al.* The Miscibility of Poly(butylene terephthalate) (PBT) with Phosphorus Polyester Flame Retardants[J]. *High Perform Polym*, 2012, **24**(1):64-73.
- [63] Fischer O, Pospiech D, Korwitz A, *et al.* Synthesis and Properties of Phosphorus Polyesters with Systematically Altered Phosphorus Environment[J]. *Polym Degrad Stab*, 2011, **96**(12):2198-2208.
- [64] Lu L G, Wang X, Yang S S, *et al.* Synthesis and Application of Novel Arborescent Monomolecular P-N Intumescent Flameretardant[J]. *Acta Chim Sin*, 2012, **70**(2):190-194.
- [65] Lu L G, Wang X, Yang S S, *et al.* Synthesis and Charring of Arborescent Monomolecular P-N Intumescent Flameretardant [J]. *Polym Mater Sci Eng*, 2012, **28**(7):10-13.
- [66] Qian L, Feng F, Tang S. Bi-phase Flame-retardant Effect of Hexa-phenoxy-cyclotriphosphazene on Rigid Polyurethane Foams Containing Expandable Graphite[J]. *Polymer*, 2014, **55**(1):95-101.
- [67] Qian L J, Ye L J, Xu G Z, *et al.* The Non-halogen Flame Retardant Epoxy Resin Based on a Novel Compound with Phosphaphenanthrene and Cyclotriphosphazene Double Functional Groups[J]. *Polym Degrad Stab*, 2011, **96**(6):1118-1124.
- [68] Balabanovich A I, Pospiech D. Pyrolysis Behavior of Phosphorus Polyesters[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2009, **86**(1):99-107.
- [69] Perret B, Scharrel B. Novel DOPO-based Flame Retardants in High-performance Carbon Fibre Epoxy Composites for Aviation[J]. *Eur Polym J*, 2011, **47**(5):1081-1089.
- [70] Zhao C S, Huang F L, Xiong W C, *et al.* A Novel Halogen-free Flame Retardant for Glass-fiber-reinforced Poly(ethylene terephthalate) [J]. *Polym Degrad Stab*, 2008, **93**(6):1188-1193.
- [71] Ciesielski M, Schafer A, Doring M. Novel Efficient DOPO-based Flame-retardants for PWB Relevant Epoxy Resins with High Glass Transition Temperatures[J]. *Polym Adv Technol*, 2008, **19**(6):507-515.
- [72] Zhang X, Zhong Y, Mao Z P. The Flame Retardancy and Thermal Stability Properties of Poly(ethylene terephthalate)/hexakis(4-nitrophenoxy) cyclotriphosphazene Systems [J]. *Polym Degrad Stab*, 2012, **97**(8):1504-1510.
- [73] Despinasse M, Scharrel B. Influence of the Structure of Aryl Phosphates on the Flame Retardancy of Polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene[J]. *Polym Degrad Stab*, 2012, **97**(12):2571-2580.
- [74] BAN Daming, LIU Jiping. Synthesis, Characterization and Thermal Stability of Poly(resorcin phenyl phosphate) [J]. *Chem J Chinese Univ*, 2013, **24**(5):1284-1287 (in Chinese).
班大明, 刘吉平. 聚苯基磷酸间苯二酚酯的合成、表征及热性能[J]. 高等学校化学学报, 2013, **24**(5):1284-1287.
- [75] Li N N, Jiang G W, Zhou G Y. Synthesis and Characterization of a Cyclic 9,9-Bis(4-hydroxyphenyl) fluorine(phenylene phosphonate) oligomer and Its Flame Retardancy Application[J]. *RSC Adv*, 2015, **5**(96):78815-78822.
- [76] Wang X, Song L, Xing W Y, *et al.* A Effective Flame Retardant for Epoxy Resins Based on Poly(DOPO Substituted Dihydroxyl Phenyl Pentaerythritol Diphosphonate) [J]. *Mater Chem Phys*, 2011, **125**(3):536-541.
- [77] Wang X, Hu Y, Song L, *et al.* Synthesis and Characterization of a DOPO-substituted Organophosphorus Oligomer and Its Application in Flame Retardant Epoxy Resins[J]. *Prog Org Coat*, 2011, **71**(1):72-82.
- [78] Wang X, Hu Y, Song L, *et al.* Thermal Degradation Mechanism of Flame Retarded Epoxy Resins with a DOPO-substituted Organophosphorus Oligomer by TG-FTIR and DP-MS[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2011, **92**(1):1641-1670.
- [79] Ma H Y, Tong L F, Xu Z B, *et al.* A Novel Intumescent Flame Retardant: Synthesis and Application in ABS Copolymer[J]. *Polym Degrad Stab*, 2007, **92**(4):720-726.
- [80] Zhou C, Wei Z Y, Yu Y, *et al.* Synthesis and Crystallization Behavior of Novel Poly(butylene succinate) copolyesters Containing Phosphorus Pendent Groups[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2015, **120**(3):1799-1810.
- [81] Zhang J B, Wang X L, He Q X, *et al.* A Novel Phosphorus-containing Poly(1,4-cyclohexylenedimethylene terephthalate) copolyester: Synthesis, Thermal Stability, Flammability and Pyrolysis Behavior[J]. *Polym Degrad Stab*, 2014, **108**(SI):12-22.
- [82] Chen L, Ruan C, Yang R, *et al.* Phosphorus-containing Thermotropic Liquid Crystalline Polymers: A Class of Efficient Polymeric Flame Retardants[J]. *Polym Chem*, 2014, **5**(12):3737-3749.
- [83] Lin C H, Huang C M, Wang M W, *et al.* Synthesis of a Phosphinated Acetoxybenzoic Acid and Its Application in Enhancing Tg and Flame Retardancy of Poly(ethylene terephthalate) [J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2014, **52**(3):424-434.
- [84] Lai, X J, Tang, S, Li, H Q, *et al.* Flame-retardant Mechanism of a Novel Polymeric Intumescent Flame Retardant Containing Caged Bicyclic Phosphate for Polypropylene[J]. *Polym Degrad Stab*, 2015, **113**:22-31.
- [85] DU Dajiang, CAO Fangli, CHEN Jia, *et al.* Synthesis of P-N Synergistic Alkyl Phosphinate Flame Retardants and Its Application on PBT[J]. *J Jiangnan Univ (Nat Sci Ed)*, 2015, **43**(1):19-23 (in Chinese).
杜大江, 曹芳利, 陈佳, 等. 磷-氮协效型烷基次膦酸盐阻燃剂的合成及其在 PBT 中的应用[J]. 江汉大学学报(自然科学版), 2015, **43**(1):19-23.
- [86] XU Jianzhong, LIU Xin, QU Hongqiang, *et al.* Application of Hypophosphite Flame Retardant in PBT and Its Synthesis[J].

Plast Sci Technol, 2013, **41**(11):90-95 (in Chinese).

徐建中, 刘欣, 屈红强, 等. 次磷酸盐阻燃剂的合成及其在 PBT 中的应用[J]. 塑料科技, 2013, **41**(11):90-95.

- [87] Chen L, Luo Y, Hu Z, *et al.* An Efficient Halogen-free Flame Retardant for Glass-fibre-reinforced Poly (butylene terephthalate) [J]. *Polym Degrad Stab*, 2012, **97**(2):158-165.
- [88] Yan, H W, Wei, J L, Yin B, *et al.* Effect of the Surface Modification of Ammonium Polyphosphate on the Structure and Property of Melamine-formaldehyde Resin Microencapsulated Ammonium Polyphosphate and Polypropylene Flame Retardant Composites[J]. *Polym Bull*, 2015, **72**(11):2725-2737.

Synthesis and Application Progress of Organic Phosphorus-Containing Flame Retardants

LI Nana^{a,b}, JIANG Guowei^a, ZHOU Guangyuan^{a*}, JIANG Zhenhua^c, WANG Huawei^d

(^aKey Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

^bUniversity of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

^cCollege of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China;

^dTianjin Dagou Chemical Co., LTD, Tianjin 300450, China)

Abstract Organic phosphorus-containing flame retardants have good characteristics, such as high efficiency, low toxicity, no pollution and smokeless. To date, research of synthesis and application in this field attracts a lot of attention. This paper reviewed recent developments, current status and potential future trends of organic phosphorus-containing flame retardants. The classification and mechanism of organic phosphorus-containing flame retardants were also introduced. The development and problems in the application were outlined considering the aspects of organic phosphorus-containing fire retardants.

Keywords phosphorus-containing; flame-retardant mechanism; classification; development