

环三磷腈类阻燃剂的合成及应用研究进展

游歌云 程之泉 彭 浩 贺红武*

(华中师范大学化学学院 教育部农药与化学生物学重点实验室 武汉 430079)

摘 要 简要介绍了制备环三磷腈类阻燃剂所需起始原料六氯环三磷腈的合成方法、合成及取代反应机理;介绍了环三磷腈阻燃剂的阻燃机理;着重阐述了近 20 年间反应型的羟基/氨基环三磷腈、环氧基环三磷腈、含不饱和双键的环三磷腈、羧基环三磷腈阻燃剂,以及添加型烷氧基环三磷腈、芳氧基环三磷腈的合成及阻燃应用,同时综述了其应用材料的热稳定性和阻燃性能,并对其发展趋势作了总结和展望。

关键词 有机磷阻燃剂,六氯环三磷腈,阻燃机理,反应型,添加型

中图分类号:O633.1; TQ322.4

文献标识码:A

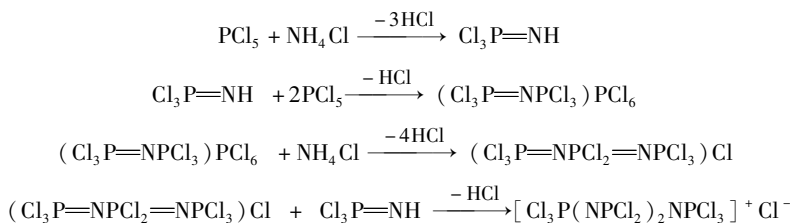
文章编号:1000-0518(2014)09-0993-17

DOI:10.3724/SP.J.1095.2014.30536

伴随着 21 世纪科技的腾飞,高分子材料被广泛应用于生产、科研和国防及人们日常生活的各个部门中,然而普通的高分子材料具有高度的易燃性,这无疑给人们的生命财产留下了极大的安全隐患。因此,提高材料的热稳定性,增强材料的抗燃性成为当前材料改性研究的热点。阻燃剂作为一种能有效阻止材料被引燃及抑制火焰传播的助剂而被广泛应用于提升材料的耐火能力,已成为合成高分子材料的重要助剂。卤系阻燃剂是目前全球产量最大的有机阻燃剂之一,但有些溴系阻燃剂及其阻燃的材料在光解或燃烧的过程生成二噁英,对人类健康、安全和环境存在潜在危害^[1-2],已引起环保组织及各国政府的高度重视和警惕^[3-5]。无卤有机磷系阻燃剂是与卤系阻燃剂并重的有机阻燃剂,因其品种多、用途广、高效、低毒而备受使用者和研究者青睐^[6-7]。环三磷腈作为一种新型的有机磷系阻燃剂骨架材料,具有稳定的六元环共轭结构而导致热稳定性良好,同时具有多侧基易衍生化的特点,其衍生物兼备无机物和有机物的优异性能,热稳定性好,在阻燃领域具有广阔的研究及应用前景^[8]。

1 六氯环三磷腈

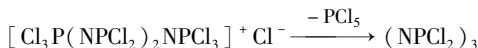
六氯环三磷腈(HCCP)是由四配位的磷和二配位的氮通过单双键交替形成的六元环状化合物,在环中形成共轭结构,P—N 键是等同的^[9]。其常规的合成方法是:以 PCl_5 和 NH_4Cl 为起始原料,在惰性溶剂氯苯(或四氯乙烷)中加热回流,在金属催化剂的作用下反应,制得 HCCP 粗产品,经过滤,正己烷反复重结晶可得纯净的白色或淡黄色的 HCCP。该合成经历了一个非常复杂的过程,常伴随有多种副产物的产生,目前一般认为 HCCP 是由中间体 $[\text{Cl}_3\text{P}(\text{NPCl}_2)_2\text{NPCl}_3]^+ \text{Cl}^-$ 脱一分子 PCl_5 环化生成,具体历程如 Scheme 1 所示^[10]。



2013-10-30 收稿,2014-01-14 修回,2014-03-18 接受

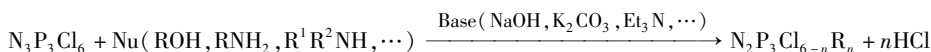
国家磷资源开发利用工程技术研究中心开放基金项目(2012k011)资助

通讯联系人:贺红武,教授;Tel/Fax:027-67867960;E-mail:he1208@mail.ccnu.edu.cn;研究方向:应用有机化学

Scheme 1 Synthesis mechanism of Hexachlorocyclotriphosphazene^[10]

近几十年来,研究者为了提高 HCCP 的合成产率及产品纯度,针对反应原料的选择、催化剂的选择和分离提纯等工艺条件展开了一系列的优化探索,取得了较好的成果^[11-14]。如陈海群等^[15]研究以氯化铵和五氯化磷为原料,吡啶作缚酸剂,在无催化剂和 N₂ 气保护的条件下,经简单易行的两步反应快速高效的合成了 HCCP,最优条件下收率达 89.4%。

HCCP 具有 6 个极其活泼的氯原子,通过控制反应中亲核试剂的反应量,可与其发生一系列全部或部分的亲核取代反应^[16-18],是环三磷腈衍生物制备的重要中间体。在亲核取代反应过程中有 HCl 生成,缚酸剂的加入能有效提高反应速率及产率,其反应通式如 Scheme 2 所示。



Scheme 2 Synthesis of cyclotriphosphazene derivatives

2 环三磷腈阻燃剂的阻燃机理

阻燃剂的阻燃机理主要包括气相阻燃机理和凝聚相阻燃机理。气相阻燃机理主要体现在以下两个方面^[6]:1) 不燃性气体作用:阻燃剂受热分解生成不可燃气体,稀释了材料表面可燃性气体及助燃性气体的浓度,从而起到阻燃作用,如:氮系阻燃剂;2) 自由基捕获作用:阻燃剂热降解产物(如 HX、PO[·])能捕获材料燃烧过程中释放的游离基 H[·] 和 OH[·],抑制燃烧链锁反应,如:卤系阻燃剂、磷系阻燃剂。凝聚相阻燃机理主要体现为成炭作用和隔离膜作用。阻燃剂的高温热分解产物促使含氧材料脱水炭化,从而抑制或减缓聚合物的热降解。其次,阻燃剂热降解生成的非可燃性物质可覆盖在材料表面形成隔离膜隔绝空气,抑制燃烧的进一步进行。

氮系阻燃剂主要通过气相阻燃机制发挥作用,而有机磷系阻燃剂阻燃机理侧重于凝聚相阻燃机制。大量研究表明,单一的氮系或磷系阻燃剂难以达到优异的阻燃效果。环三磷腈阻燃剂以磷、氮为主要的阻燃活性成分,综合了氮系和磷系阻燃剂的优势,存在磷-氮协同阻燃作用。环三磷腈阻燃剂的阻燃机理一般认为是气相和凝聚相的综合阻燃作用^[6],其表现为磷腈化合物受热分解可生成 NH₃、N₂ 和深度氮氧化物等不可燃性气体,释放了材料表面的可燃、助燃气体浓度并降低了被阻燃材料的表面温度,抑制燃烧^[19]。同时,磷腈化合物热降解过程中可生成偏磷酸和聚偏磷酸等强脱水剂,易使被阻燃材料(如环氧树脂固化物)脱水炭化,形成炭化膜^[20-21]。此炭化膜在不可燃气体的发泡作用下形成膨胀的泡沫隔热层,从而有力地阻隔了材料基质和环境的热氧交换,大大抑制了材料的燃烧。因此,环三磷腈阻燃剂主要为膨胀型阻燃剂。

3 环三磷腈衍生物的合成及阻燃应用

环三磷腈衍生物类阻燃剂按阻燃剂与被阻燃材料的关系,大致可以分为反应型和添加型两大类,其中以反应型为主,具体阐述如下:

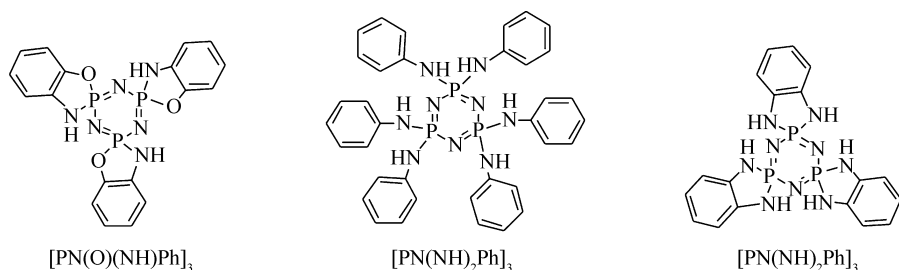
3.1 反应型环三磷腈阻燃剂

反应型环三磷腈阻燃剂主要作为辅助试剂或者高聚物的单体而参与合成高聚物的化学反应,成为高聚物的结构单元。其与材料的相容性好,通过聚合反应将有效的环三磷腈结构单元引入到聚合物链中,使其在材料中不易迁移,持久阻燃。该类型阻燃剂多为含活泼基团的环三磷腈衍生物,如羟基/氨基环三磷腈、环氧基环三磷腈、含不饱和双键的环三磷腈、羧基环三磷腈阻燃剂等。

3.1.1 羟基/氨基环三磷腈阻燃剂 羟基/氨基环三磷腈阻燃剂的研究较为广泛,可用于树脂、聚氨酯、纤维等多种材料的阻燃。早在 19 世纪 90 年代,研究者们发现多元取代的磷腈羟基或氨基衍生物可作为热固性树脂的有效阻燃添加剂^[22-23]。胡源等^[24]制备得到 2,2,4,4-四对羟甲基酚氧基-6,6-二苯基三聚磷腈,可连接到聚氨酯体系中,从而对聚氨酯进行改性,得到自熄性聚氨酯。随后研究者们合成了一

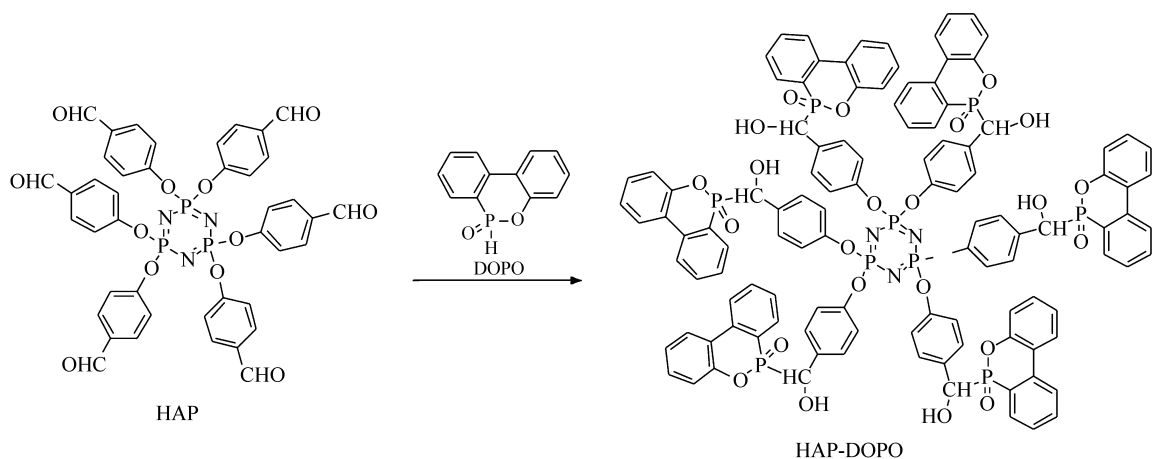
系列完全取代的羟基或氨基环三磷腈衍生物。马琴等^[25]以三乙胺和 4-二甲氨基吡啶为缚酸剂,四氢呋喃为溶剂,用 4-羟基苯甲醛与六氯环三磷腈一锅煮反应,合成六(4-甲酰苯氧基)环三磷腈再经硼氢化钠还原得到六(4-羟甲基苯氧基)环三磷腈。肖啸等^[26]用甲氧基乙醇钠完全取代六氯环三磷腈的氯原子,得到六(4-甲氧基乙氧基)环三磷腈,再与三甲基硅烷反应,合成了六(4-羟基乙氧基)环三磷腈。六(4-羟基乙氧基)环三磷腈因其结构中含有的 6 个活性羟基,可作为聚氨酯材料的阻燃改性剂。六(4-氨基苯氧基)环三磷腈作为具有无机核(环三磷腈)的多氨基有机化合物而被广泛关注^[27-28],利用其氨基的活泼性与聚合单体反应,可合成高交联度和优异热稳定性能的功能型材料。

Levchik 等^[29]合成了 3 种芳香胺取代的环三磷腈衍生物 (Scheme 3),并将其应用到聚丁烯对苯二酸酯 (PBT) 中,随着芳香胺取代环三磷腈衍生物添加量的增加,PBT 的极限氧指数值 (LOI) 有了极大的提高。当 $[\text{PN}(\text{O})(\text{NH})\text{Ph}]_3$ 的添加质量分数为 20% 时,LOI 值由 PBT 阻燃空白样的 21.9 提升到 29.2。同时, $[\text{PN}(\text{NH})_2\text{Ph}]_3$ 化合物热稳定性好,对燃烧过程中残炭生成有着较好的促进作用,600 °C 残炭量高达 80%。



Scheme 3 Structures of aromatic-substituted and spiro-aromatic substituted tri(cyclo)phosphazenes^[29]

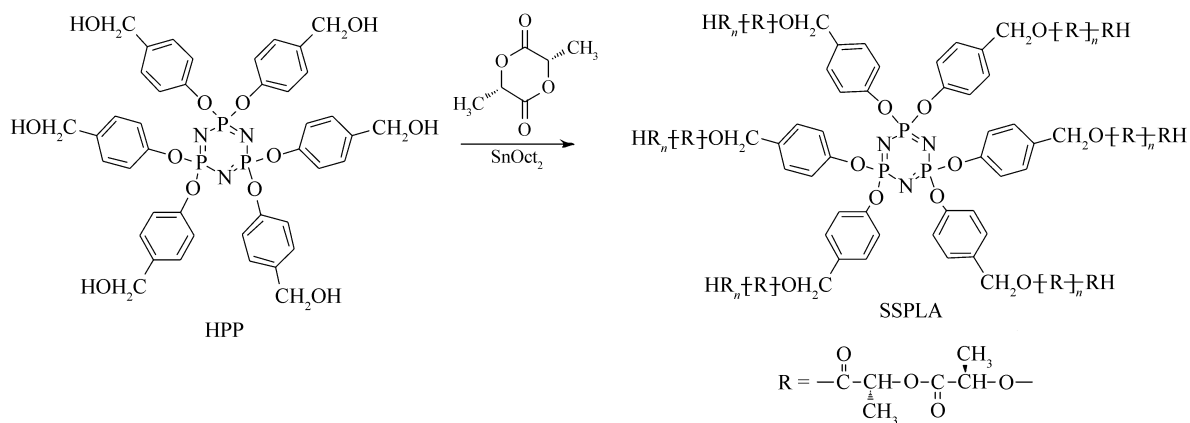
Qian 等^[30-31]合成了同时含有磷腈和磷杂菲双官能团结构单元的新型无卤阻燃剂 HAP-DOPO (Scheme 4),将其与缩水甘油醚型环氧树脂 (DGEBA) 共混,并用 4',4-二氨基二苯砜 (DDS) 作为固化剂固化,得到阻燃热固性材料 HAP-DOPO/DGEBA。同传统的单一含磷杂菲结构的阻燃热固性材料 DOPO/DGEBA 和 ODOPB/DGEBA 相比,在同等的阻燃级别下,HAP-DOPO/DGEBA 由于 HAP-DOPO 含有多羟基结构,交联密度大,具有更高的 T_g 值。当含磷添加质量分数仅为 1.2% 时,HAP-DOPO/DGEBA 氧指数高达 31,并通过 UL-94 V-0 测试。HAP-DOPO/DGEBA 其优异的阻燃性能,主要归因于 HAP-DOPO 中磷杂菲和磷腈的协同阻燃作用,促使燃烧过程中在材料表面生成致密的膨胀含磷炭层,有效的降低了热释放速率,减少了热向材料基质的传递。



Scheme 4 Synthesis of HAP-DOPO^[30]

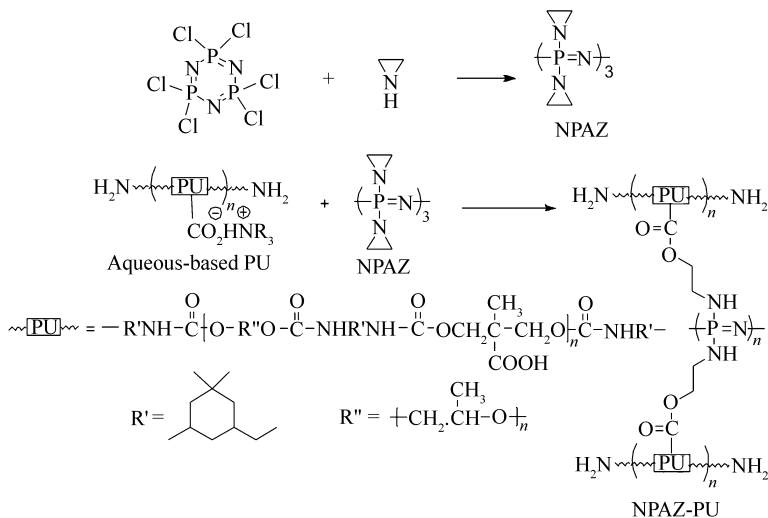
Yuan 等^[32]合成了具有羟基端基的星型环三磷腈衍生物六(4-羟甲基苯氧基)环三磷腈 (HPP),在二氧化锡催化下,HPP 引发 *L*-丙交酯聚合得到星型聚(*L*-丙交酯) (SSPLA) (Scheme 5)。研究结果发现,

SSPLA 的相对分子质量同 *L*-丙交酯单体和 HPP 的摩尔量呈线性增长关系。星型聚(*L*-丙交酯)比线型聚(*L*-丙交酯)具有更高的最大热降解温度,由于其羟基端基的存在,可作为潜在的聚氨酯阻燃改性剂。



Scheme 5 Synthesis of star-shaped poly(*L*-lactide)^[32]

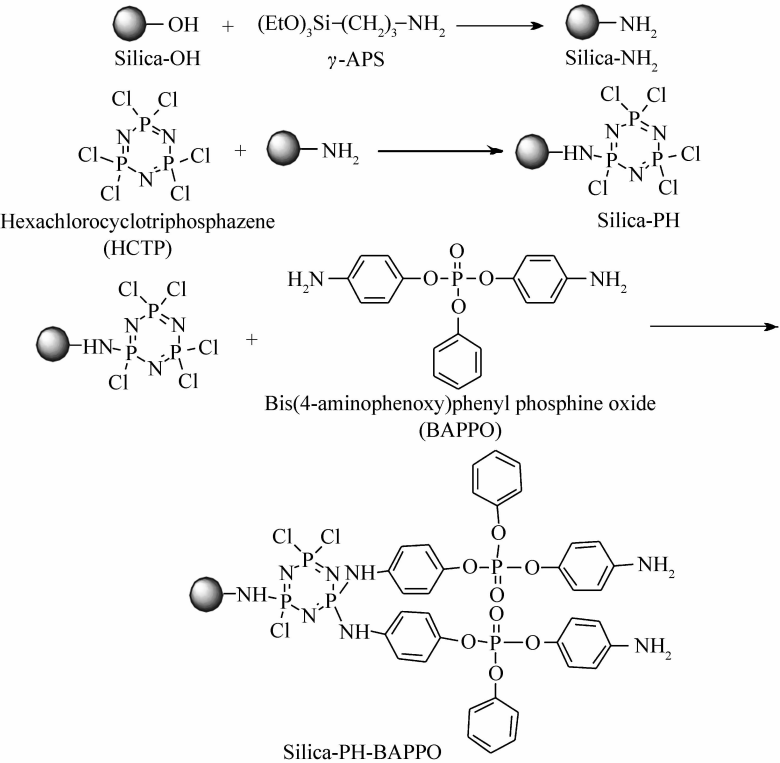
Huang 等^[33]合成了适用于水性聚氨酯(Aqueous-based PU)的新型阻燃剂六(氮杂环丙基)环三磷腈(NPAZ)(Scheme 6)。NPAZ 可作为 PU 固化剂,6 个氮杂环丙基同 PU 中的羧基相作用开环,增加了 PU 材料的交联度,同时成功的将磷腈结构引入到聚合主链中,提升了材料的热稳定性和阻燃性能。当 NPAZ 的添加质量分数仅为 3% 时,在 N_2 气氛 450 °C 下,PU-NPAZ 的残炭量为 21% (pure-PU, 5%)。



Scheme 6 Preparation of aziridinyl phosphazene(NPAZ) and aqueous-based PU with NPAZ(NPAZ-PU)^[33]

近几年,无机阻燃剂表面改性越来越受到研究者的青睐。改性无机纳米阻燃剂不仅能提升无机阻燃剂与材料的相容性,而且能有效增强阻燃效果,亦不降低材料的机械性能。Kawahara 等^[34]将二(4-氨基苯氧基)苯基氧化膦(BAPPO)六氯环三磷腈(HCTP)和 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(γ -APS)桥连到二氧化硅纳米粒子表面,制备得到含有活泼氨基的无机-有机复合型阻燃剂 Silica-PH-BAPPO(Scheme 7)。Silica-PH-BAPPO 阻燃环氧树脂的热降解温度、玻璃态转变温度及残炭量均比未进行表面处理的单一二氧化硅纳米粒子、HCTP 或 BAPPO 阻燃环氧树脂高。当 4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)固化含 Silica-PH-BAPPO 质量分数为 5% 的环氧树脂时,固化体系 LOI 值达 27.5。

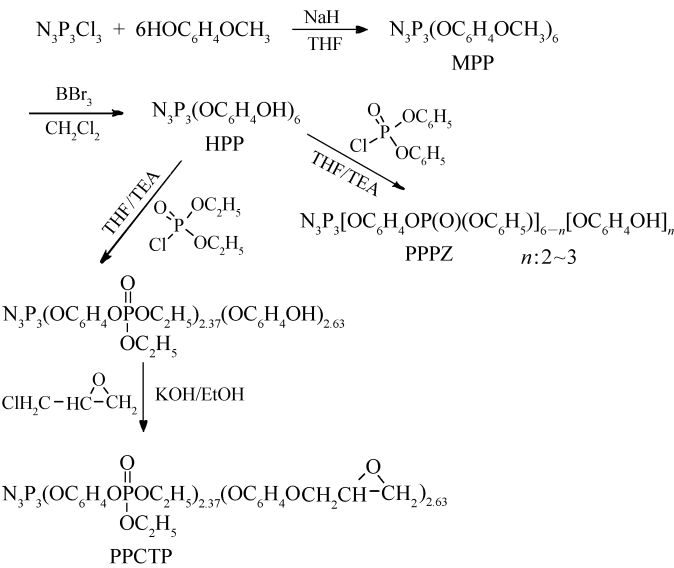
3.1.2 环氧基环三磷腈阻燃剂 环氧基环三磷腈阻燃剂主要用于环氧树脂的阻燃,其不仅可与市售环氧树脂共聚制备阻燃环氧热固材料,也可作为新型的阻燃环氧单体用于固化形成富含磷腈结构的阻燃材料。El Gouri 等^[35]由环三磷腈与缩水甘油反应制得六(环氧丙基)环三磷腈,其与商业环氧树脂 DGEBA 相容性好,作为反应型阻燃剂同 DGEBA 共混,采用 4,4'-二氨基二苯甲烷固化时,当添加质量分数为



Scheme 7 Synthesis of Silica-PH-BAPPO^[34]

20 % 时,垂直燃烧达 UL-94 V-0 级,明显提高了环氧树脂 DGEBA 热固体系的热稳定性能。

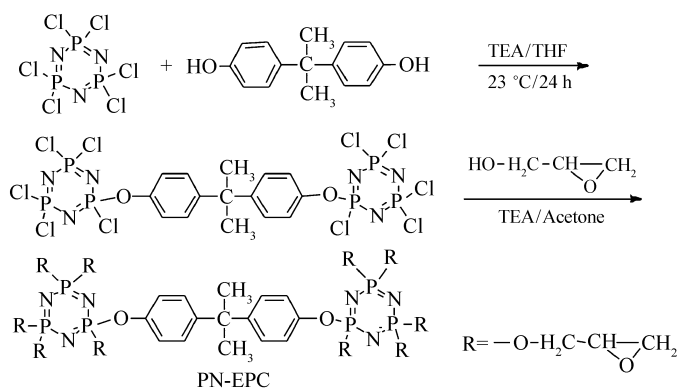
Chen-Yang 研究小组^[36]合成了新型的含磷腈结构的环氧树脂 PPCTP (Scheme 8),并分别用 4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)、4,4'-二氨基二苯砜(DDS)、双氰胺(DICY)和 3,4'-二氨基二苯醚(ODA)做固化剂固化。由于 PPCTP 中磷腈环的拉电子效应,使 PPCTP 表现出比普通 Epon 828 环氧树脂更高的固化活性,其固化活性顺序为 DDM > ODA > DICY > DDS。Epon 828/DDM 在 600 ℃ 时残炭量为 16.2%,LOI 值仅为 18.5;PPCTP/DICY 在 600 ℃ 时残炭量提升为 50.0%,LOI 值更高达 36。尽管 PPCTP 阻燃热固树脂热失重温度有一定程度的降低,但是其残炭量和氧指数较 Epon 828/DDM 均有很大的提高。随后,W. Chen-Yang 等^[37-38]再次对 HPP 的结构进行了衍生,直接由氯磷酸二苯酯与中间体 HPP 的不完全取代



Scheme 8 Synthesis of PPCTP and PPPZ^[36-38]

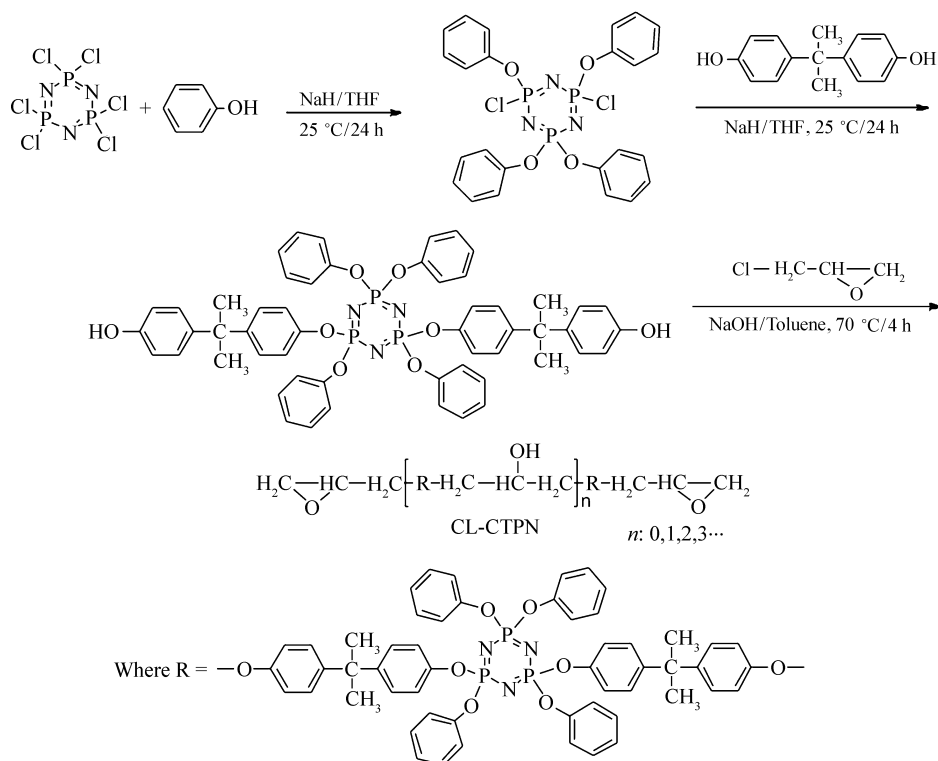
反应制得 PPPZ, PPPZ 阻燃聚氨酯呈现较高的热降解温度和残炭量,并且随着 PPPZ 添加量的增加,阻燃聚氨酯的 LOI 值由空白样 23 逐步提升到 34。由此可见, HPP 衍生物作为潜在的阻燃剂具有广泛应用。

Liu 等^[39]通过两步反应合成了含磷腈环的新型无卤反应型阻燃剂 PN-EPC (Scheme 9)。PN-EPC 的添加极大的改善了环氧树脂热固体体系的热稳定性,磷腈环中的磷-氮协效阻燃作用致使环氧树脂热固体体系在 PN-EPC 质量分数为 20% 添加量下获得了较好的阻燃效果。阻燃机理研究表明, PN-EPC 的阻燃机制是通过固相和气相共同作用的,磷腈环降解促使热固体体系表面生成膨胀的含磷炭层,该炭层能有效抑制了内层材料燃烧过程中气体小分子的向外释放,同时也阻碍了外部热和氧向内层材料的传递,从而有效阻止或减缓燃烧。



Scheme 9 The synthetic route for cyclotriphosphazene-based epoxy compound (PN-EPC)^[39]

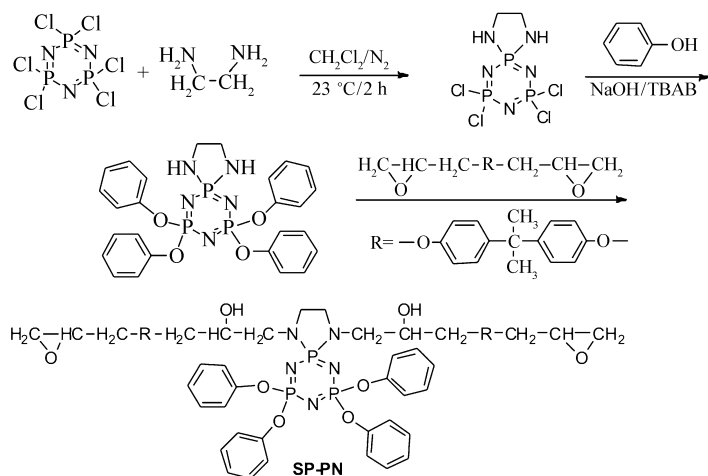
Bai 等^[40]报道了一种含环三磷腈和苯环结构的聚合物 CL-CTPN (Scheme 10), 将其作为阻燃环氧树脂, 用 DDM 作为固化剂, 可以获得较高的玻璃化温度, 很好的热稳定性及很高的残炭量, 由于该化合物含有环三磷腈结构, P-N 起到阻燃协效作用, 使得其极限氧指数 LOI 值可达 31.6, 垂直燃烧等级均可达到 UL-94 V-0 级。



Scheme 10 The synthetic route for cycloliner cyclotriphosphazene-linked epoxy resin (CL-CTPN)^[40]

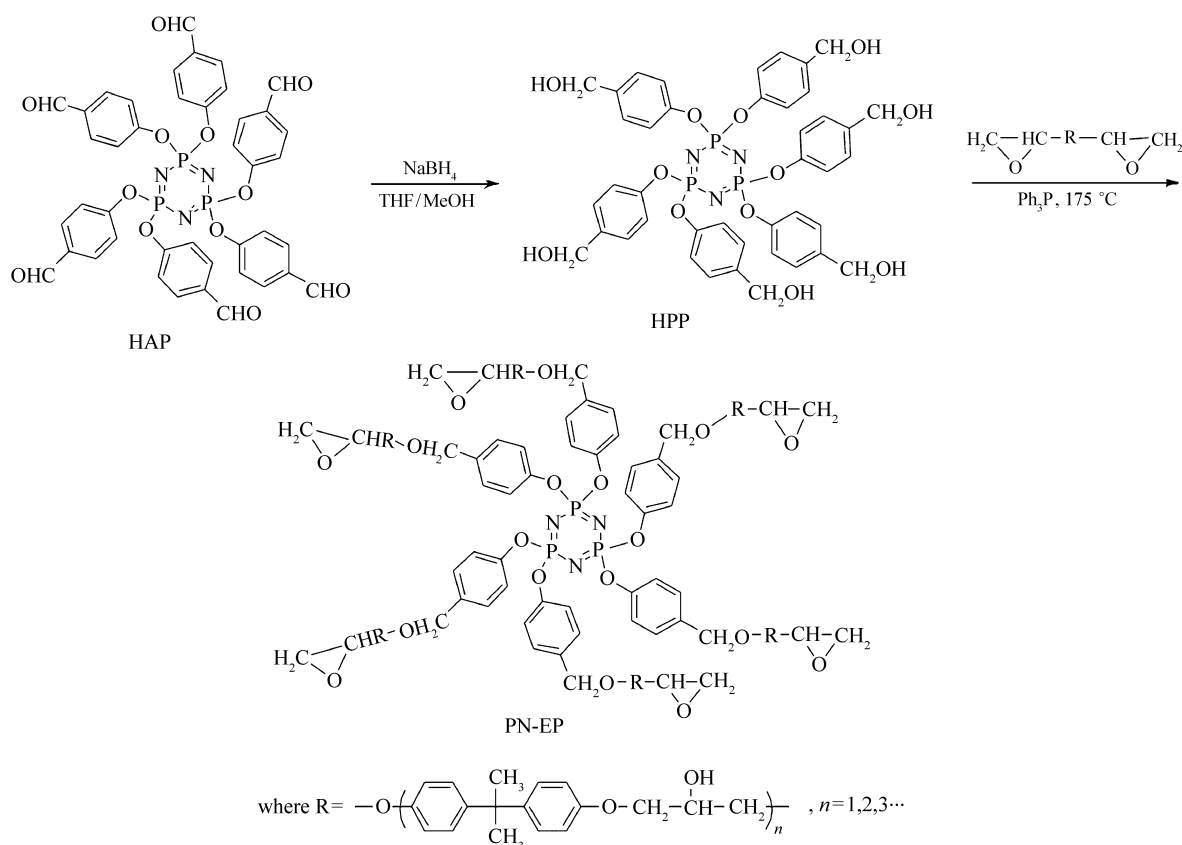
Sun 等^[41]通过三步反应合成了一种新型的螺环含环三磷腈结构的环氧树脂 SP-PN (Scheme 11), 并

分别用 4,4-二氨基二苯甲烷(DDM)、4,4-二氨基二苯砒(DDS)和酚醛树脂 3 种固化剂考察了其固化性能。研究表明,3 种热固体体系均具有较好的热稳定性, T_g 值高达 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$,且具有较高的残炭量,在 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,空气中,残炭量分别为 38.0%、38.4% 和 35.0%。磷-氮协效阻燃作用促使引入了螺环-环三磷腈结构单元的环氧树脂具有优异的阻燃性能,3 种热固体体系的极限氧指数 LOI 分别为 31.1、32.5 和 30.8,垂直燃烧等级均可达到 V-0 级。



Scheme 11 Synthetic reaction for the formation of spirocyclic phosphazene-based epoxy resin SP-PN^[41]

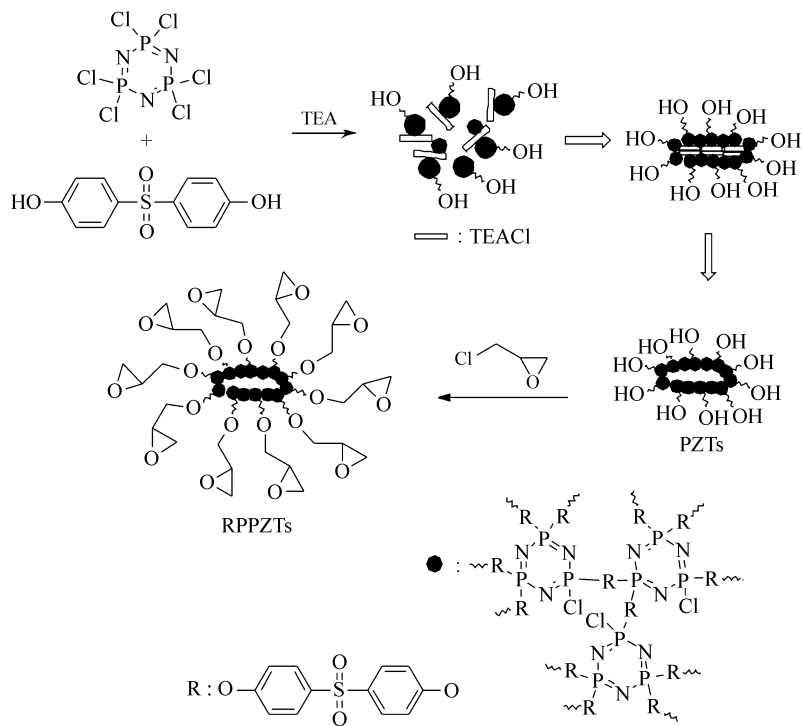
Wang 等^[42]用 4-羟甲基苯甲醛取代六氯环三磷腈上的氯原子制得 HAP,再经 NaBH_4 还原为六(4-羟甲基苯氧基)环三磷腈(HPP),HPP 与双酚 A 缩水甘油醚(DGEBA)在 Ph_3P 作催化剂的条件下,合成了一种新型的含磷腈结构的环氧树脂 PN-EP(Scheme 12),并用二氨基二苯甲烷、双氰胺、热固性酚醛树脂和



Scheme 12 Schematic procedure for the synthesis of PN-EP^[42]

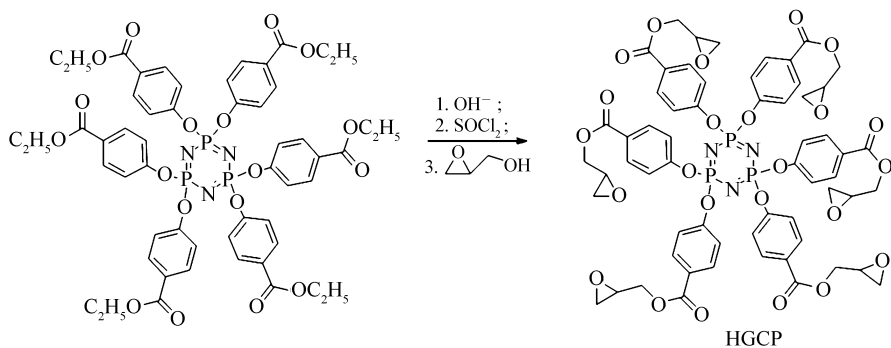
均苯四甲酸二酐 4 种固化剂分别固化。研究结果显示,4 种固化体系均表现出优异的阻燃性能,LOI 值在 30 以上,且垂直燃烧测试达 UL-94 V-0 级。PN-EP 作为一种环境友好的无卤阻燃环氧树脂在电子电工领域具有广泛的应用前景。

Gu 等^[43]首先利用 4,4'-二羟基二苯砜和六氯环三磷腈反应制备得到表面含有大量活泼羟基的磷腈纳米管(PZTs),再在碱性条件下同环氧氯丙烷反应得到环氧基修饰的磷腈纳米管(EPPZTs)(Scheme 13)。EPPZTs 同普通环氧树脂 EP618 共混,采用 4,4'-二氨基二苯甲烷固化,所得固化物热性能研究发现,质量分数仅为 0.1% 的 EPPZTs 即可显著提升 EP618 固化物的残炭量并降低其热失重速率。



Scheme 13 Schematic synthesis procedure of EPPZTs^[43]

本课题组在环三磷腈骨架上引入缩水甘油酯基,设计合成了一种新型的环三磷腈环氧化合物(HGCP)^[44](Scheme 14)。该类化合物 HGCP 具有良好的阻燃性能,可作为阻燃剂使用,亦可作为环氧单体制备具有阻燃性能的环三磷腈环氧树脂材料。当作为聚合单体采用 4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)、双氰胺(DICY)、4,4'-二氨基二苯砜(DDS) 3 种固化剂分别固化时,3 种环三磷腈环氧树脂均具有较高的玻璃化转变温度($T_g > 210\text{ }^{\circ}\text{C}$),而且在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下均具有较高的残炭量,其中 HGCP/DICY 固化物的残炭量高达 60%。

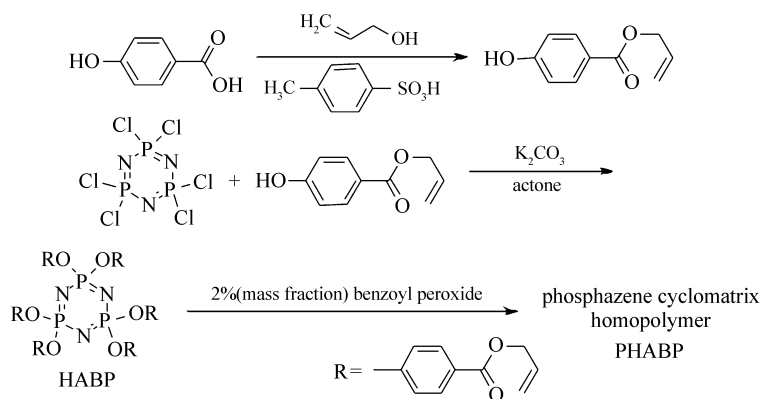


Scheme 14 The synthetic route for HGCP^[44]

3.1.3 含不饱和双键的环三磷腈阻燃剂 Kuan 等^[45]合成了同时含有活泼双键及氨基的反应型阻燃

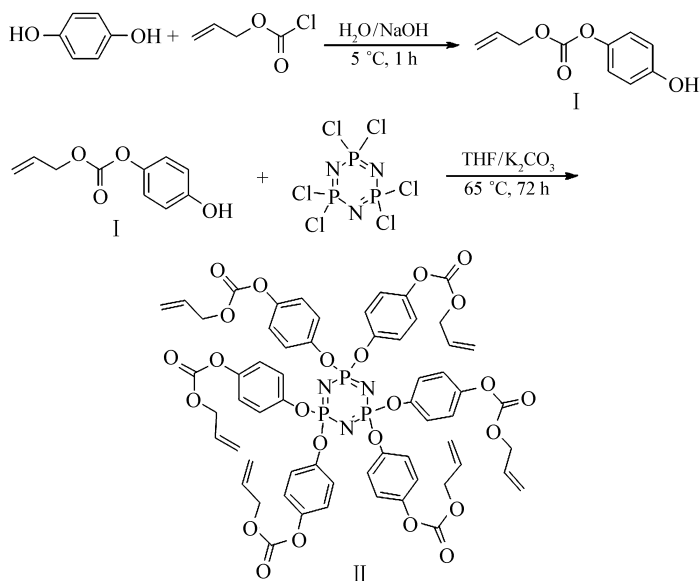
剂六(烯丙基氨基)环三磷腈(HACTP),用于阻燃不饱和聚酯(UP-200AP)。HACTP的添加不仅能促进UP-200AP固化反应速率,而且添加质量分数为12%时将UP-200AP固化体系的LOI值由20.5提升至25.2。

Guo等^[46]以对羟基苯甲酸和六氯环三磷腈和丙烯醇为原料合成了烯丙基衍生化的环三磷腈单体HABP,HABP在过氧苯甲酰催化下聚合得PHABP(Scheme 15),PHABP较聚丙烯酸甲酯(MMA)具有好的热稳定性,起始热降解温度(T_{onset})高达337℃(pure-MMA, T_{onset} =210℃),850℃残炭量达40%。值得关注之处为PHABP就有优异的光学性能,折光率 n_d 达1.596(pure-MMA, n_d =1.493)。研究表明,PHABP同MMA共聚能显著提升聚丙烯酸甲酯的热稳定性和光学性能,PHABP是潜在的适用于聚丙烯酸甲酯的阻燃剂。



Scheme 15 Synthetic route of cyclomatrix homopolymer of phosphazene (PHABP)^[46]

Herrera-González等^[47]合成了一种含有环三磷腈结构的新型聚碳酸酯单体六(4-烯丙基碳酸酯基苯氧基)环三磷腈(II)(Scheme 16),并利用本体聚合法聚合,所得聚碳酸酯交联度达80%。该新型聚碳酸酯热稳定性能好(T_{onset} =250℃),极限氧指数高达46.3。六(4-烯丙基碳酸酯基苯氧基)环三磷腈是性能优异的聚碳酸酯单体,可用于阻燃改性聚碳酸酯。



Scheme 16 Synthetic route of cyclomatrix phosphazene (II)^[47]

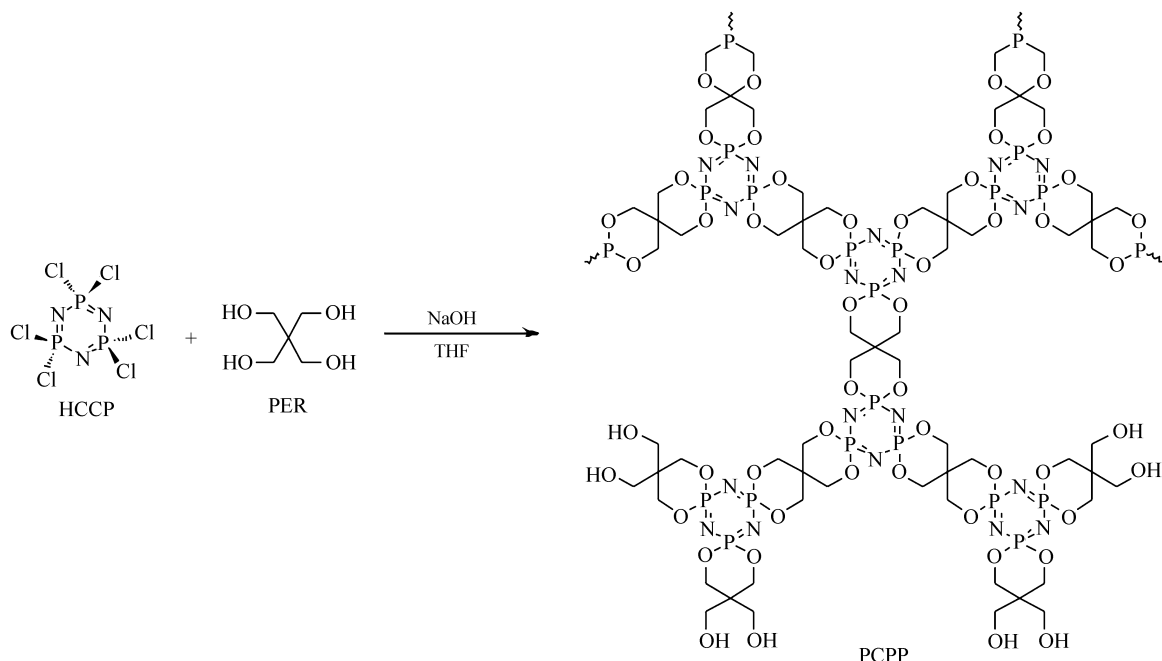
3.1.4 羧基环三磷腈阻燃剂 邴柏春等^[48]采用两步法合成了六(4-羧基苯氧基)环三磷腈(HCPCP)。以六氯环三磷腈和对羟基苯甲醛为原料,利用亲核取代反应制得六(4-醛基苯氧基)环三磷腈(HAP),再用KMnO₄氧化制得六(4-羧基苯氧基)环三磷腈(HCPCP)。热性能分析结果表明,HCPCP对ABS树脂有良好的阻燃作用,添加量30%时,阻燃ABS树脂LOI值提高至25。

具有不同活泼基团的反应型阻燃剂在阻燃应用中,均呈现优异的阻燃性能。环三磷腈阻燃剂含有的活泼基团的增加,能有效增加阻燃材料的交联度,提高阻燃材料的热降解温度。同时,含有芳环结构的反应型环三磷腈阻燃剂相较于其脂肪烃基取代衍生物增加了材料中碳源的来源。当增加阻燃剂结构中芳香环的含量时,能一定程度范围内提升阻燃材料的残炭生成量。因此,全取代且富含苯环结构的反应型阻燃剂具有较优异的阻燃性能。

3.2 添加型环三磷腈阻燃剂

添加型磷腈阻燃剂一般为无活泼基团的磷腈衍生物,与材料及材料中的其它组分不发生化学反应,只以简单的物理方式分散到材料中。

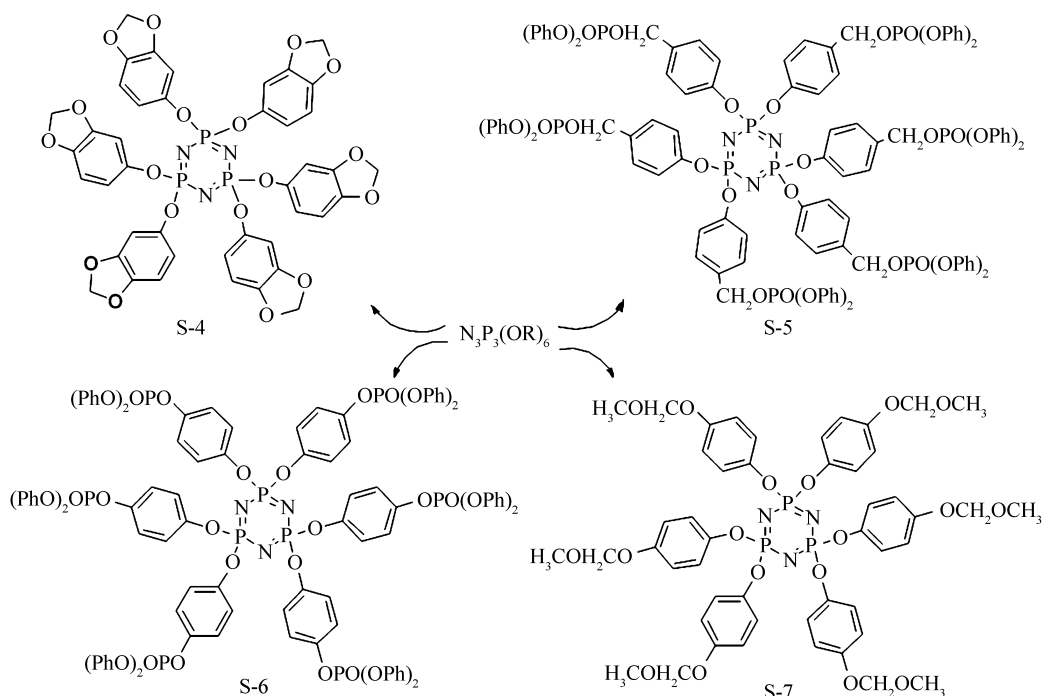
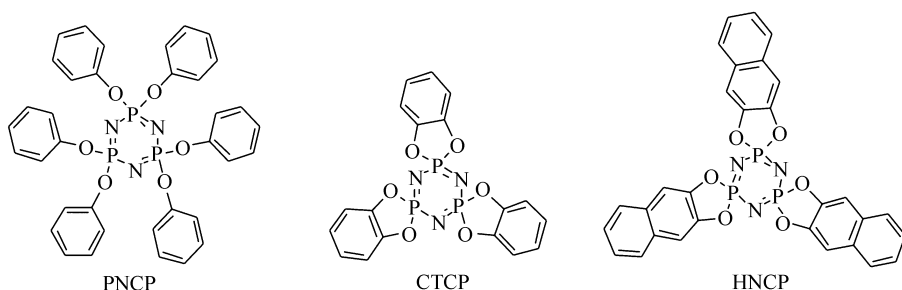
3.2.1 烷氧基环三磷腈阻燃剂 Tao K 等^[49]以六氯环三磷腈(HCCP)和季戊四醇(PER)为原料合成了磷腈螺环网状聚合物 PCPP (Scheme 17),并将其应用于阻燃聚乳酸(PLA)。研究发现,当 PCPP 添加质量分数为 5% 时,阻燃复合材料(FR-PLA)即能达到 UL-94 V-0 级;当添加质量分数增加到 20% 时,FR-PLA 氧指数提升到 28.2。锥形量热测试结果表明,PCPP 能显著促进 PLA 燃烧残炭的生成。残炭 FT-IR 结构表针发现残炭中含有聚磷酸成分,则更加有效的说明 PCPP 具有炭化促进作用。因此,PCPP 可作为一种潜在的新型高效环保的膨胀型阻燃剂,具有极大的市场开发价值。



Scheme 17 Synthesis of cyclomatrix network polyphosphazene PCPP^[49]

3.2.2 芳氧基环三磷腈阻燃剂 Muraki T^[50]合成了具有通式 $N_3P_3(OR)_6$ 的 S-4、S-5、S-6 和 S-7 4 个磷腈衍生物 (Scheme 18),并将合成的磷腈衍生物分别同聚苯乙烯 (PSt) 和聚(甲基丙烯酸甲酯)共混,考察了复合材料的热稳定性能和热降解行为。在空气氛围下,复合材料 PSt/S-4 (质量分数为 5%), PSt/S-5 (质量分数为 5%) 的起始热降解温度较 pure-PSt 提高 48 °C,但 PSt/S-6 (质量分数为 5%), PSt/S-7 (质量分数为 5%) 却略有降低;复合材料 PMMA/S-4 (质量分数为 5%), PMMA/S-5 (质量分数为 5%) 的起始热降解温度较纯 PMMA 提高近 50 °C,而 PMMA/S-6 (质量分数为 5%), PMMA/S-7 (质量分数为 5%) 起始热降解温度提升约为 30 °C。

Shin 等^[51]合成了 3 种环三磷腈衍生物 PNCP、CTCP 和 HNCP (Scheme 19),3 种化合物的热稳定性依次为 HNCP > PNCP > CTCP,热稳定性能与取代基的数目和类型相关,多苯环取代及苯并稠环取代能提升化合物的热稳定性能。将它们分别应用于 ABS 树脂中,发现相同添加量下,阻燃效果依次是 HNCP > CTCP > PNCP,螺环结构有助于提升阻燃性能。优异的阻燃剂是在好的阻燃效果下不降低材料

Scheme 18 The defined structures of $N_3P_3(OR)_6$ [50]

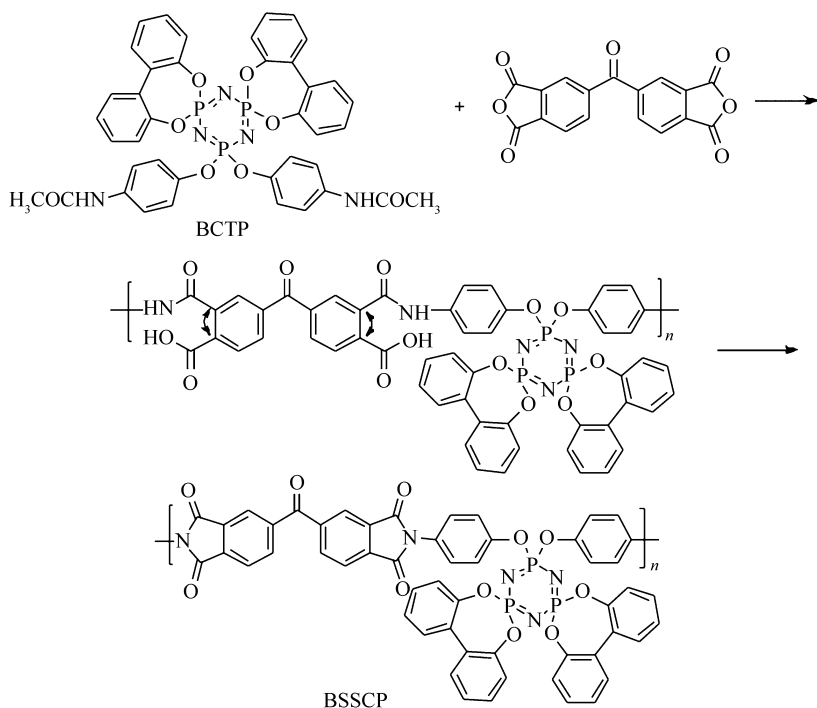
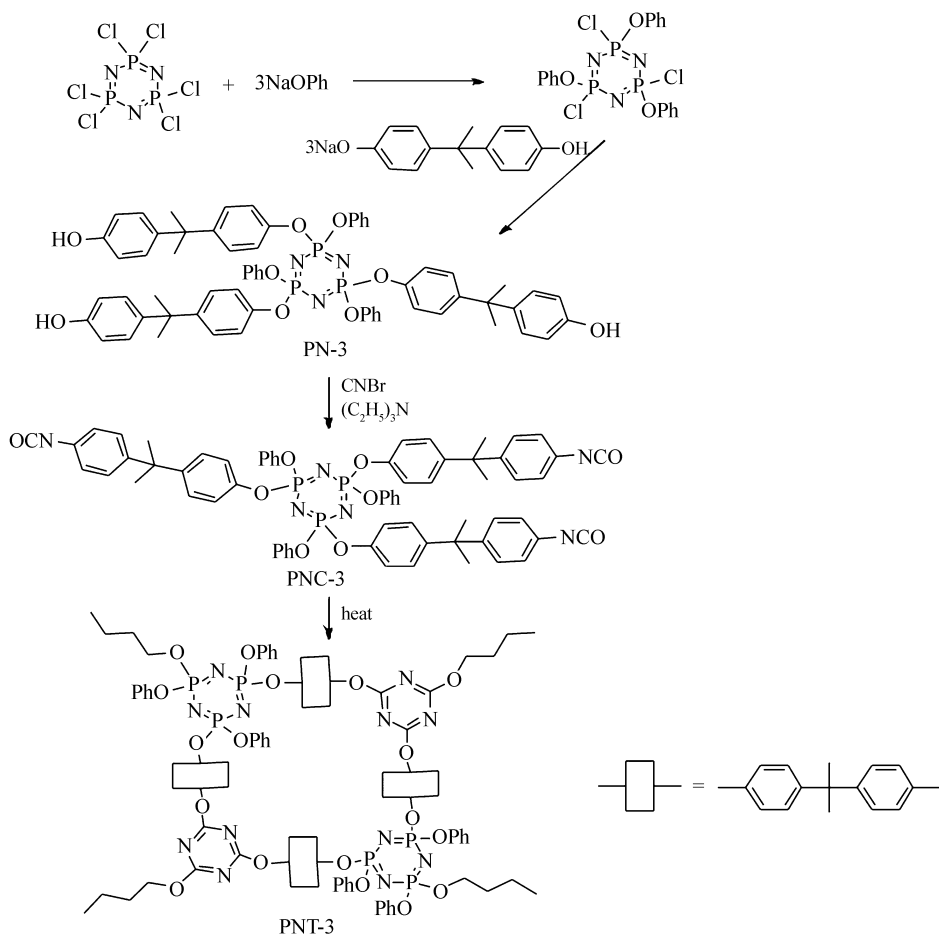
Scheme 19 Molecular structures of the flame retardants [51]

的机械性能,其中 HNCP/ABS 的阻燃效果及机械性能最佳,主要原因可能为磷腈环中磷-氮的协同阻燃作用及萘环较高的热稳定性。

Mao 等^[52-53]合成了一种高效的膨胀性阻燃剂六(4-硝基苯氧基)环三磷腈(HNCP),分别以 5%、10% 和 15% 的质量添加量阻燃聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。阻燃性能测试结果发现,HNCP 的添加明显促进了残炭的生成,当添加质量分数为 5% 时即可达到 UL-94 V-0 级,在 N_2 气氛下残炭生成量也较非阻燃 PET 提升 7.4%。同时,采用热解气相-色谱/质谱研究了阻燃机制,发现磷腈结构单元存在于残炭中,HNCP 在 PET 的受热过程中能抑制材料的进一步热降解。

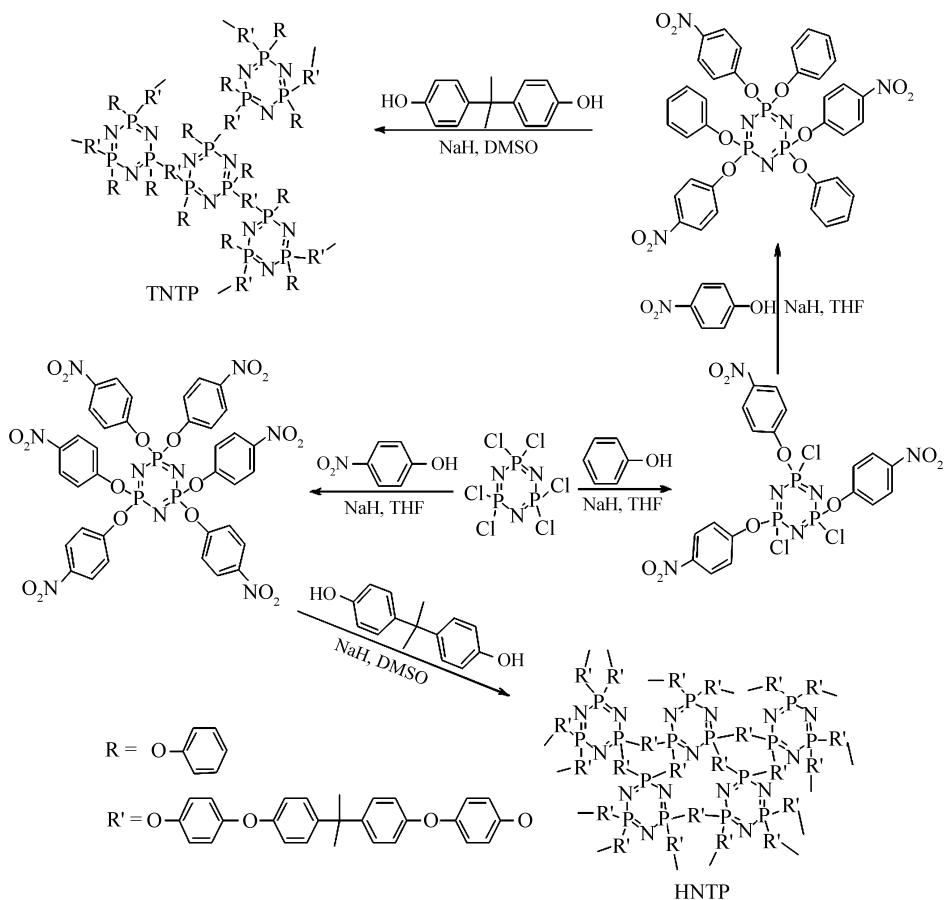
Kumar 等^[54]合成了 2,2-二(4'-氨基苯氧基)-4,4,6,6-二[螺环(2',2''-二氧-1',1''-二苯基)]环三磷腈,再在吡啶作缚酸剂的条件下和乙酸酐进一步反应得到 BCTP(Scheme 20)。将 BCTP 同苯酐四甲酸二酐缩聚得到聚(酰胺酸),聚(酰胺酸)环化脱水制得浅黄色聚酰亚胺 BSSCP 薄膜。BSSCP 薄膜相较于普通的聚酰亚胺,具有更好的热稳定性和显著的残炭生成量,在空气氛 800 $^{\circ}C$ 下残炭量达 58%。BSSCP 可作为潜在的航空或微电子材料的阻燃改性,亦可用于薄膜材料的改性。

Mathew 等^[55]以苯酚和双酚 A 单酚钠盐合成了多取代磷腈衍生物 PN-3,再进一步转化为磷腈异氰酸酯衍生物 PNC-3,PNC-3 热固化聚合得到含有磷腈环和三嗪环的网状聚合物 PNT-3(Scheme 21)。测试结果表明,尽管 PNT-3 对照于聚双酚 A 型二异氰酸酯降低了 T_g 值,但却具有较好的热稳定性和较高的残炭量。同时,PNT-3 的阻燃性能也得到了提升,这主要归因于材料中磷腈环的存在和高的交联密

Scheme 20 The synthesis of BSSCP^[54]Scheme 21 Synthesis of phosphazene-triazine network polymers^[55]

度,提升了热降解活化能。

Zhang 等^[56]合成了三(4-硝基苯氧基)三(苯氧基)环三磷腈和六(4-硝基苯氧基)环三磷腈,再通过双酚 A 硝基取代聚合,得到两种新型磷腈网状聚合物 TNTP 和 HNTP (Scheme 22)。三(4-硝基苯氧基)三(苯氧基)环三磷腈由于具有比六(4-硝基苯氧基)环三磷腈小的空间位阻,在硝基取代聚合过程中形成了具有较好网状结构的聚合物 TNTP。研究表明,TNTP 和 HNTP 起始热降解温度在 360 ℃,空气氛 800 ℃ 残炭量分别为 45.1% 和 43.2%。燃烧机理研究结果发现:在点燃过程,TNTP 中不燃烧且无明显生烟,聚合物熔融为具有磷-氮和芳香炭化交联结构的坚硬黑色残留物;HNTP 燃烧并伴有较大生烟量,残留物为粉末状。鉴于 TNTP 优异的热稳定性和阻燃性能,其可作为潜在的阻燃剂应用于涂料。



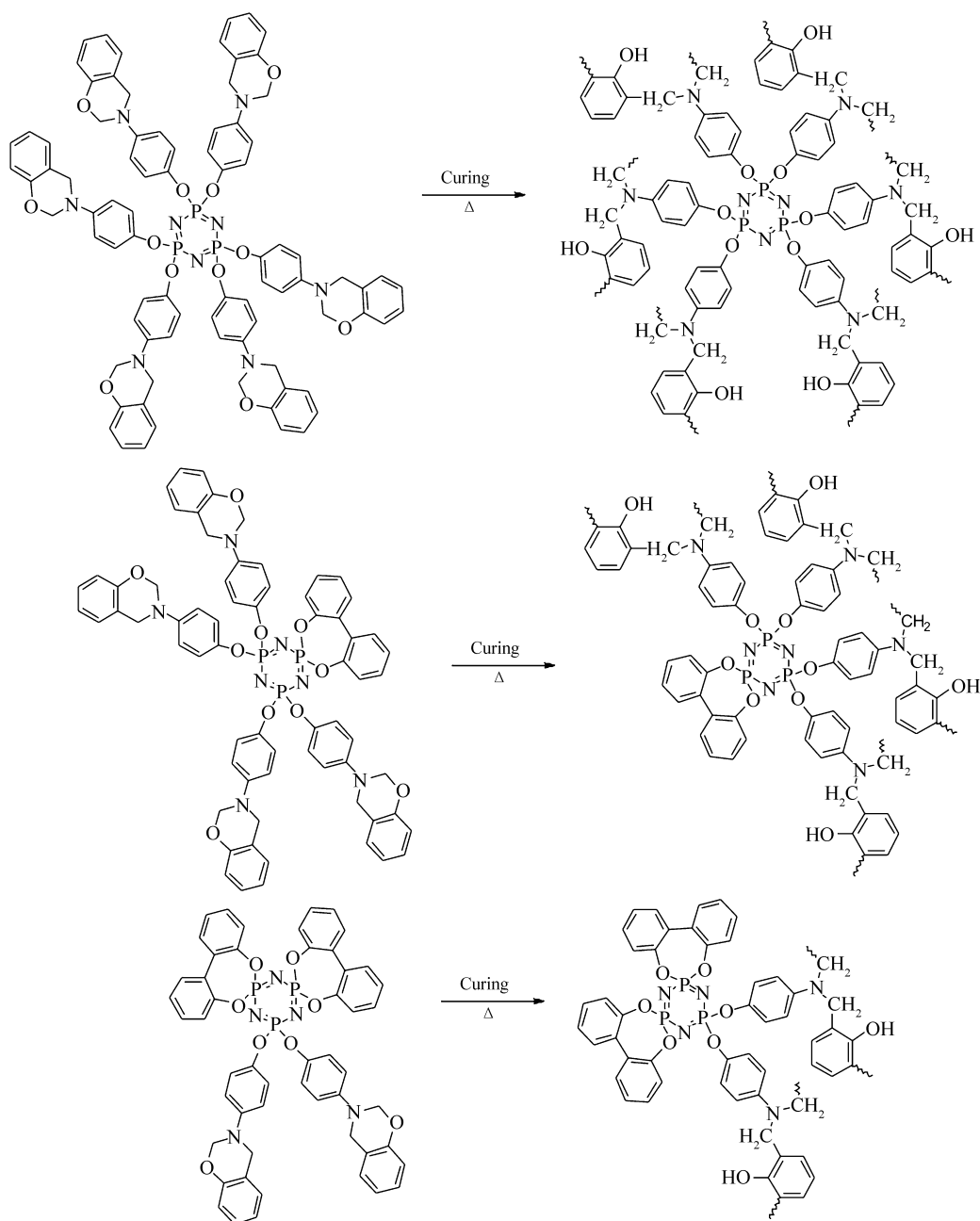
Scheme 22 Synthesis of the phosphazene cyclomatrix polymers TNTP and HNTP^[56]

Liu 等^[57-58]通过控制有机苯并噁唑和联苯二酚结构单元的比例,合成了 3 种以环三磷腈为核心的超支化有机-无机混合苯并噁唑聚合单体 HBOz、TBOz 和 BBOz (Scheme 23)。研究表明,聚合反应活性同单体中所含苯并噁唑结构单元数目相关,数目越大,聚合反应速率越快。由于聚合网状结构中环三磷腈核心的存在,3 种单体聚合所得聚苯并噁唑均表现出优异的热稳定性和机械性能。其中,HBOz 具有 6 个苯并噁唑结构单元,相对分子质量高达 1491,呈现与普通有机溶剂良好的相容性,所得聚苯并噁唑 T_g 值为 152 ℃,N₂ 气氛下 850 ℃ 残炭量高达 66.9%。

添加型环三磷腈阻燃剂的应用较为简单,在多种材料中均有应用,如环氧树脂、涂料、聚烯烃和聚酯等。其中,芳氧基环三磷腈阻燃低聚物阻燃材料具有优异的热稳定性和显著的残炭生成量。添加型环三磷腈阻燃剂相对分子质量大,与材料的相容性不如反应型优异,在增加阻燃剂质量添加量的同时对材料的机械性能影响较大。因此,开发相容性优异的添加型环三磷腈阻燃剂或机械性能优异的含环三磷腈结构的有机高聚物材料成为环三磷腈阻燃剂研究的热点。

4 结论与展望

综上所述,环三磷腈阻燃剂主要为反应型阻燃剂,大部分用于环氧树脂、聚氨酯、纤维等热固性材料



Scheme 23 Polymerization of HBOz, TBOz and BBOz monomers under heat^[57]

的阻燃;该类阻燃剂在较低的添加量下极大的提高了材料的阻燃性能和热稳定性能,克服了无机阻燃剂高的添加量和卤系阻燃剂的环境污染等缺点。然而,由于环三磷腈型阻燃剂的制备成本普遍较高,合成工艺较为复杂,目前大部分研究成果还仅限于实验室,尚未进入工业化生产和应用。开发低成本环三磷腈类阻燃剂和优化合成工艺成为环三磷腈类阻燃剂亟待解决的问题。当下开发新型本质阻燃环三磷腈高聚物即本身具有良好性能的环三磷腈网状结构高聚物和低成本的磷腈型有机-无机纳米复合材料已成环三磷腈类阻燃领域的研究新方向。

参 考 文 献

- [1] Simonsen F A, Moller L M, Madsen T, *et al.* Brominated Flame Retardants; Toxicity and Ecotoxicity [D]. Danmark; Danish Environmental Protection Agency, 2000.
- [2] D'silva K, Fernandes A, Rose M. Brominated Organic Micropollutants-Igniting the Flame Retardant Issue [J]. *Crit Rev Environ Sci Tech*, 2004, **34**(2): 141-207.

- [3] Lu S Y, Hamerton I. Recent Developments in the Chemistry of Halogen-free Flame Retardant Polymers[J]. *Prog Polym Sci*, 2002, **27**(8):1661-1712.
- [4] OU Yuxiang. Developments of Organic Phosphorus Flame Retardant Industry in China[J]. *Chinese Chem Ind Eng Prog*, 2011, **30**(1):210-215(in Chinese).
欧育湘. 我国有机磷阻燃剂产业的分析与展望[J]. 化工进展, 2011, **30**(1):210-215.
- [5] Schlabbach M. Brominated Flame Retardants (BFR) in the Nordic Environment[M]. Copenhagen: Nordic Council of Ministers, 2011:67-68.
- [6] OU Yuxiang, LI Jianjun. Flame Retardants: Properties, Manufacture and Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006:162-233(in Chinese).
欧育湘, 李建军. 阻燃剂: 性能、制造及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006:162-233.
- [7] ZHU Lijun, CHEN Jinfang. Literature Metrology Analysis of Organic Phosphorus Flame Retardant[J]. *J Wuhan Inst Tech*, 2012, **34**(7):75-78(in Chinese).
朱丽君, 陈金芳. 有机磷系阻燃剂文献计量学分析[J]. 武汉工程大学学报, 2012, **34**(7):75-78.
- [8] Allen, C W D. Hernandez-Rubio, Phosphazenes: A Worldwide Insight; Chapter 20: The Use of Phosphazenes as Flame Retardants[M]. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2004:485-503.
- [9] YIN Zhigang. Organic Phosphorus Compounds[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011:144-152(in Chinese).
尹志刚. 有机磷化合物[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011, 144-152.
- [10] ZHANG Heng. Research Progress on Synthesis and Application of Hexachlorotriphosphazene in China[J]. *Plast Addit*, 2012, **92**(2):11-17(in Chinese).
张亨. 我国六氯环三磷腈的合成和应用研究进展[J]. 塑料助剂, 2012, **92**(2):11-17.
- [11] YAN Hongxia, NING Rongchang, MA Xiaoyan. Catalytic Synthesis of *n*-Butyl Lactate by Polyvinyl Chloride Ferric Chloride Resin[J]. *Shaanxi Chem Ind*, 1999, **28**(3):5-6(in Chinese).
颜红侠, 宁荣昌, 马晓燕. 六氯环三磷腈的合成进展[J]. 陕西化工, 1999, **28**(3):5-6.
- [12] MOU Li, SUN De. Synthesis of Hexachlorocyclophosphazene Trimer[J]. *J Changchun Univ*, 2006, **16**(3):55-57(in Chinese).
牟莉, 孙德. 六氯环三磷腈的合成与分离[J]. 长春大学学报, 2006, **16**(3):55-57.
- [13] WU Yong, ZHU Jing, ZHAO Lei, et al. Study of Synthesis of Hexachlorocyclotriphosphazene by Orthogonal Test[J]. *Chinese Chem Res*, 2011, **22**(1):32-36(in Chinese).
吴勇, 朱靖, 赵磊, 等. 正交法研究六氯环三磷腈的合成[J]. 化学研究, 2011, **22**(1):32-36.
- [14] BAO Dongmei, LIU Jiping. Research on Synthesis and Purification of Hexachlorocyclotriphosphazene[J]. *J Funct Mater*, 2012, **43**(14):1960-1963(in Chinese).
宝冬梅, 刘吉平. 六氯环三磷腈的合成与精制研究[J]. 功能材料, 2012, **43**(14):1960-1963.
- [15] CHEN Haiqun, WAN Libing, MENG Xinjing, et al. Synthesis of Hexachlorocyclotriphosphazene by an Improved Method [J]. *Chinese Chem World*, 2008, **49**(1):34-37(in Chinese).
陈海群, 万利兵, 孟新静, 等. 一种改进的方法合成六氯环三磷腈[J]. 化学世界, 2008, **49**(1):34-37.
- [16] Allcock H R. Polyphosphazenes: New Polymers with Inorganic Backbone Atoms[J]. *Science*, 1976, **193**(4259):1214-1219.
- [17] Allcock H R. Polyphosphazenes[J]. *J Inorg Organomet Polym*, 1992, **2**(2):197-211.
- [18] Allcock H R, Connolly M S, Sisko J T, et al. Effects of Organic Side Group Structures on the Properties of Poly(organophosphazenes)[J]. *Macromolecules*, 1988, **21**(2):323-334.
- [19] CHEN Sheng, ZHENG Qingkang. Progress in the Research on Cyclotriphosphazene-based Flame Retardants[J]. *China Text Leader*, 2004, **5**:92-96(in Chinese).
陈胜, 郑庆康. 环状磷腈阻燃剂的研究进展[J]. 纺织导报, 2004, **5**:92-96.
- [20] SHAO Zonglong, LIANG Jun, SHI Hu, et al. Studies on Heat Decomposition and Combustion of Polyethylene Modified by Flame Retardants[J]. *Fire Safety Sci*, 1998, **7**(1):39-43(in Chinese).
邵宗龙, 梁军, 时虎, 等. 阻燃聚乙烯热解燃烧特性的研究[J]. 火灾科学, 1998, **7**(1):39-43.
- [21] SHI Hu, HU Yuan, Zhao Huawei. The Synthesis of Cyclotriphosphazene-based Flame Retardants and Its Application in PP [J]. *Fire Tech Prod Inform*, 2001, **9**:25-28(in Chinese).
时虎, 胡源, 赵华伟. 磷腈阻燃剂的合成及在聚乙烯阻燃中的应用[J]. 消防技术与产品信息, 2001, **9**:25-28.
- [22] Kumar D, Khullar M, Gupta A D. Synthesis and Characterization of Novel Cyclotriphosphazene-containing Poly(ether imide)s[J]. *Polymer*, 1993, **34**(14):3025-3029.
- [23] Buckingham M R, Lindsay A J, Stevenson D E, et al. Synthesis and Formulation of Novel Phosphorylated Flame Retardant Curatives for Thermoset Resins[J]. *Polym Degrad Stab*, 1996, **54**(2):311-315.
- [24] HU Yuan, SHAO Zonglong. Synthesis of 2,2,4,4-Tetra(4'-hydroxymethylphenoxy)-6,6-diphenylcyclotriphosphazene[J]. *Chinese J Appl Chem*, 1998, **15**(1):22-24(in Chinese).
胡源, 邵宗龙. 2,2,4,4-四对羟甲基酚氧基-6,6-二苯基三聚磷腈的合成[J]. 应用化学, 1998, **15**(1):22-24.
- [25] MA Qin, JIANG Yuemei, HU Minqi, et al. Study on Synthesis of Hexakis [4-(hydroxymethyl) phenoxy]

- cyclotriphosphazene[J]. *Guangzhou Chem Ind*, 2011, **39**(5):69-71 (in Chinese).
- 马琴, 姜月梅, 胡敏奇, 等. 六(4-羟甲基苯氧基)环三磷腈的合成研究[J]. 广州化工, 2011, **39**(5):69-71.
- [26] XIAO Xiao, GAN Xiaoxian, GE Zhongxue, *et al.* Synthesis of Hex (4-hydroxyl ethoxyl) cyclotriphosphazene: CN, 201210286374.5[P], 2012-11-07 (in Chinese).
- 肖啸, 甘笑贤, 葛忠学, 等. 六(4-羟基乙氧基)环三磷腈的合成方法: 中国, 201210286374.5[P], 2012-11-07.
- [27] LI Shizhen, XU Weijian, HUANG Yuanju. Synthesis of Hexakis(4-aminophenoxy) cyclotriphosphazene[J]. *Inner Mongolia Sci Tech Econ*, 2006, **19**:124-125 (in Chinese).
- 李时珍, 徐伟箭, 黄远驹. 六(氨基苯氧基)环三磷腈的合成[J]. 内蒙古科技与经济, 2006, **19**:124-125.
- [28] ZHANG Xuan, WU Qian, MAO Zhiping. Preparation of Hexakis (4-aminophenoxy) Cyclotriphosphazene by Hydrazine Hydrate Reduction Method[J]. *Chem Reag*, 2012, **34**(11):1025-1026.
- 张璇, 吴茜, 毛志平. 水合肼还原制备六(4-氨基苯氧基)环三磷腈[J]. 化学试剂, 2012, **34**(11):1025-1026.
- [29] Levchik G F, Grigoriev Y V, Balabanovich A I, *et al.* Phosphorus Nitrogen Containing Fire Retardants for Poly (butylene terephthalate) [J]. *Polym Int*, 2000, **49**(10):1095-1100.
- [30] 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.
- [31] Qian L J, Ye L J, Qiu Y, *et al.* Thermal Degradation Behavior of the Compound Containing Phosphaphenanthrene and Phosphazene Groups and Its Flame Retardant Mechanism on Epoxy Resin[J]. *Polymer*, 2011, **52**(24):5486-5493.
- [32] Yuan W Z, Zhu L, Huang X B, *et al.* Synthesis, Characterization and Degradation of Hexa-armed Star-shaped Poly (*l*-lactide)s and Poly (*d,l*-lactide)s Initiated with Hydroxyl-terminated Cyclotriphosphazene[J]. *Polym Degrad Stab*, 2005, **87**(3):503-509.
- [33] Huang W K, Yeh J T, Chen K J, *et al.* Flame Retardation Improvement of Aqueous-based Polyurethane with Aziridiny Phosphazene Curing System[J]. *J Appl Polym Sci*, 2001, **79**(4):662-673.
- [34] Kawahara T, Yuuki A, Hashimoto K, *et al.* Immobilization of Flame-retardant onto Silica Nanoparticle Surface and Properties of Epoxy Resin Filled with the Flame-retardant-immobilized silica(2) [J]. *React Funct Polym*, 2013, **73**(3):613-618.
- [35] El Gouri M, El Bachiri A, Hegazi S E, *et al.* Thermal Degradation of a Reactive Flame Retardant Based on Cyclotriphosphazene and Its Blend with DGEBA Epoxy Resin[J]. *Polym Degrad Stab*, 2009, **94**(11):2101-2106.
- [36] Chen-Yang Y W, Lee H F, Yuan C Y. A Flame-retardant Phosphate and Cyclotriphosphazene-containing Epoxy Resin: Synthesis and Properties[J]. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2000, **38**(6):972-981.
- [37] Chen-Yang Y W, Yuan C Y, Li C H, *et al.* Preparation and Characterization of Novel Flame Retardant (aliphatic phosphate) Cyclotriphosphazene-containing Polyurethanes[J]. *J Appl Polym Sci*, 2003, **90**(5):1357-1364.
- [38] Yuan C Y, Chen S Y, Tsai C H, *et al.* Thermally Stable and Flame-retardant Aromatic Phosphate and Cyclotriphosphazene-containing Polyurethanes: Synthesis and Properties[J]. *Polym Adv Technol*, 2005, **16**(5):393-399.
- [39] Liu H, Wang X D, Wu D Z. Novel Cyclotriphosphazene-based Epoxy Compound and Its Application in Halogen-free Epoxy Thermosetting Systems: Synthesis, Curing Behaviors, and Flame Retardancy[J]. *Polym Degrad Stab*, 2014, **103**:96-112.
- [40] Bai Y W, Wang X D, Wu D Z. Novel Cyclolinear Cyclotriphosphazene-Linked Epoxy Resin for Halogen-Free Fire Resistance: Synthesis, Characterization, and Flammability Characteristics[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, **51**(46):15064-15074.
- [41] Sun J, Wang X D, Wu D Z. Novel Spirocyclic Phosphazene-Based Epoxy Resin for Halogen-Free Fire Resistance: Synthesis, Curing Behaviors, and Flammability Characteristics[J]. *Appl Mater Interfaces*, 2012, **4**(8):4047-4061.
- [42] Liu R, Wang X. Synthesis, Characterization, Thermal Properties and Flame Retardancy of a Novel Nonflammable Phosphazene-based Epoxy Resin[J]. *Polym Degrad Stab*, 2009, **94**(4):617-624.
- [43] Gu X, Huang X, Wei H, *et al.* Synthesis of Novel Epoxy-group Modified Phosphazene-containing Nanotube[J]. *Eur Polym J*, 2011, **47**(5):903-910.
- [44] You G Y, Cai Z, Peng H, *et al.* A Well-defined Cyclotriphosphazene-based Epoxy Monomer and Its Application as a Novel Epoxy Resin: Synthesis, Curing Behaviors, and Flame Retardancy[J]. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Eleme*, 2013, **189**(4):541-550.
- [45] Kuan J F, Lin K F. Synthesis of Hexa-Allylamino-Cyclotriphosphazene as a Reactive Fire Retardant for Unsaturated Polyesters[J]. *J Appl Polym Sci*, 2004, **91**(2):697-702.
- [46] Guo Y N, Zhao C, Liu S Z, *et al.* Synthesis and Properties of the Optical Resin Composed of Cyclotriphosphazenes[J]. *Polym Bull*, 2009, **62**(4):421-431.
- [47] Herrera-González A M, García-Serrano J, Pelaez-Cid A A, *et al.* Efficient Method for Polymerization of Diallylcarbonate and Hexa(allylcarbonate) Monomers and Their Thermal Properties[C]. In Third Congress on Materials Science and Engineering. Mexico, 2013:1-4.
- [48] BING Baichun, LI Bin, HE Jia, *et al.* Synthesis and Thermal Properties of Hexa [*p*-(carboxyl) phenoxy]

- Cyclotriphosphazene[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2009, **26**(7):753-756 (in Chinese).
- 邴柏春, 李斌, 贺贾, 等. 六对羧基苯氧基环三磷腈的合成及其热性能[J]. *应用化学*, 2009, **26**(7):753-756.
- [49] Tao K, Li J, Xu L, *et al.* A Novel Phosphazene Cyclomatrix Network Polymer: Design, Synthesis and Application in Flame Retardant Polylactide[J]. *Polym Degrad Stab*, 2011, **96**(7):1248-1254.
- [50] Muraki T, Ueta M, Ihara E, *et al.* Enhancement of Thermal Stability of Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) by Cyclotriphosphazene Derivatives[J]. *Polym Degrad Stab*, 2004, **84**(1):87-93.
- [51] Shin Y J, Ham Y R, Kim S H, *et al.* Application of Cyclophosphazene Derivatives as Flame Retardants for ABS[J]. *Ind Eng Chem*, 2010, **16**(3):364-367.
- [52] 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.
- [53] Zhang X, Zhang L P, Wu Q, *et al.* The Influence of Synergistic Effects of Hexakis(4-nitrophenoxy) Cyclotriphosphazene and POE-*g*-MA on Anti-dripping and Flame Retardancy of PET[J]. *J Ind Eng Chem*, 2013, **19**(3):993-999.
- [54] Kumar D, Gupta A D. Aromatic Cycloliner Phosphazene Polyimides Based on a Novel Bis-spiro-substituted Cyclotriphosphazene Diamine[J]. *Macromolecules*, 1995, **28**(18):6323-6329.
- [55] Mathew D, Nair C P R, Ninan K N. Phosphazene Triazine Cyclomatrix Network Polymers: Some Aspects of Synthesis, Thermal- and Flame-retardant Characteristics[J]. *Polym Int*, 2000, **49**(1):48-56.
- [56] Zhang T, Cai Q, Wu D Z, *et al.* Phosphazene Cyclomatrix Network Polymers: Some Aspects of the Synthesis, Characterization, and Flame-retardant Mechanisms of Polymer[J]. *J Appl Polym Sci*, 2005, **95**(4):880-889.
- [57] Wu X, Zhou Y, Liu S Z, *et al.* Highly Branched Benzoxazine Monomer Based on Cyclotriphosphazene: Synthesis and Properties of the Monomer and Polybenzoxazines[J]. *Polymer*, 2011, **52**(4):1004-1012.
- [58] Wu X, Liu S Z, Tian D T, *et al.* Well-defined Organic Inorganic Hybrid Benzoxazine Monomers Based on Cyclotriphosphazene: Synthesis, Properties of the Monomers and Polybenzoxazines[J]. *Polymer*, 2011, **52**(19):4235-4245.

Research Progress on Synthesis and Application of Cyclotriphosphazene-based Flame Retardants

YOU Geyun, CHENG Zhiqian, HAO Peng, HE Hongwu*

(Key Laboratory of Pesticide & Chemical Biology, Ministry of Education,
College of Chemistry, Central China Normal University, Wuhan 430079, China)

Abstract In this paper, the synthesis and reaction mechanism of hexachlorocyclotriphosphazene were briefly introduced. The flame-retardant mechanism of cyclotriphosphazene-based flame retardants was also summarized. The reactive-type hydroxyl, amino, epoxy, alkenyl, and carboxyl, cyclotriphosphazene and the additive-type alkoxy and aryloxy cyclotriphosphazene flame retardants were elaborated on their synthesis and application. The thermal stability and flame retardant properties of cyclotriphosphazene-based flame retardant materials were summarized. The development trend of cyclotriphosphazene-based flame retardants was also summarized and prospected.

Keywords organophosphate flame retardants, hexachlorocyclotriphosphazene, flame-retardant mechanism, reactive-type, additive-type