



评述

磷腈化合物阻燃高分子材料研究进展

王伟, 钱立军, 陈雅君*

北京工商大学材料与机械工程学院, 北京 100048

*通讯作者, E-mail: chenya jun@th.btbu.edu.cn

收稿日期: 2016-01-19; 接受日期: 2016-02-29; 网络版发表日期: 2016-04-28

国家自然科学基金(编号: 51503008, 21374003)资助项目

摘要 磷腈化合物是一类骨架由磷、氮单双键交替排列而成, 侧基由有机基团组成的有机-无机化合物. 由于其结构特殊、性能优异而被应用于防火阻燃、生物医用、高分子导体及液晶、燃料及催化剂等各种领域. 磷腈有高含量的磷、氮元素, 因而具有优异的阻燃性能. 近年来, 环三磷腈阻燃剂被越来越广泛地应用于高分子阻燃材料中. 本文阐述了近 10 年来具有不同取代基的环三磷腈阻燃剂的合成及应用, 重点介绍了其对环氧树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、聚烯烃、聚酯等高分子材料的阻燃性能及热稳定性的影响, 并对其影响规律和阻燃机理进行了总结, 对其应用前景进行了展望.

关键词 环三磷腈阻燃剂, 阻燃性能, 热稳定性, 环氧树脂, ABS, 聚烯烃, 聚酯, 机理

1 引言

磷腈化合物是一类结构特殊、性能优异的有机-无机化合物, 其骨架结构由磷、氮单双键交替排列而成, 侧基由有机基团组成. 磷腈化合物主要分为聚磷腈和环磷腈两大类, 其中聚磷腈一般是通过环磷腈在高温下开环聚合得到, 环磷腈以环三磷腈为主. 聚磷腈弹性体是一种性能优异的本质阻燃高分子材料, 环磷腈则较多地被用作阻燃剂对聚合物进行阻燃改性.

磷腈化合物可直接添加到聚合物中, 或通过化学反应键接到聚合物主链或侧链中, 在燃烧过程中既可以作为成炭促进剂发挥凝聚相阻燃作用, 也能分解产生 $\text{PO}\cdot$ 起到气相阻燃的作用. 此外, 磷腈化合

物还能在分解过程中释放出部分难燃气体稀释氧气或可燃气体的浓度, 由此赋予聚合物良好的热稳定性和阻燃性能.

环三磷腈化合物多以六氯环三磷腈为起始反应物, 六氯环三磷腈上的六个氯原子很容易被不同的官能团取代, 因此对环磷腈的分子设计可多样化, 得到含有不同基团且性能各异的环三磷腈衍生物, 从而适用于多种聚合物基体, 如环氧树脂、聚烯烃、聚酯等.

2 磷腈化合物对环氧树脂的阻燃改性

出于对环氧树脂结构及制备过程的考虑, 用磷腈化合物对环氧树脂的阻燃改性大致可分为 3 类:

引用格式: 王伟, 钱立军, 陈雅君. 磷腈化合物阻燃高分子材料研究进展. 中国科学: 化学, 2016, 46: 723–731

Wang W, Qian LJ, Chen YJ. Recent advances in application of phosphazenes for flame retardant polymer materials. *Sci Sin Chem*, 2016, 46: 723–731, doi: 10.1360/N032016-00005

(1) 制备能与环氧树脂基体反应的磷腈化合物. 以羟基为端基的环三磷腈衍生物为阻燃剂改性环氧树脂, 利用端羟基与环氧树脂的反应在环氧树脂上引入阻燃官能团. 六(对羟基苯氧基)环三磷腈(PN-OH)是比较典型的代表. 将其用于环氧树脂的阻燃改性中, 得到了很好的阻燃效果^[1,2]. 阻燃环氧树脂的 600℃ 残炭率大于 40%, 极限氧指数值(LOI)高于 30%, 垂直燃烧等级达 UL 94 V-0 级别, 耐热性能和阻燃性能明显优于 Epon828 型环氧. 环氧树脂的制备过程要加入不同的固化剂, 磷腈阻燃剂与不同的固化剂结合使用阻燃效果也不同. 这是由于有些固化剂含有较高的 N 元素组分(如双氰胺), P、N 元素在燃烧过程中具有协同作用.

阻燃环氧树脂的阻燃性能主要来源于阻燃剂中环三磷腈部分所固有的阻燃性能以及 P、N 元素的协同作用^[3]; 阻燃剂在燃烧的过程中环三磷腈部分分解出磷酸或偏磷酸, 形成凝聚相覆盖在基体表面促进炭层的生成并起到隔热隔氧的作用, 抑制燃烧的蔓延; 阻燃剂在燃烧过程中生成 CO₂、NH₃、N₂ 等不燃气体, 稀释 O₂ 的浓度或冲散氧气从而形成气相阻隔; 同时阻燃剂在燃烧过程中生成 PO· 自由基, 湮没了 H· 自由基和 HO· 自由基, 中断热解. 李斌等^[4]以六对羧基苯氧基环三磷腈与环氧氯丙烷经开环闭环反应合成了一种新型的含磷环氧树脂(PN-EP). 结果表明, PN-EP 的初始分解温度为 278℃, 在 700℃ 时残炭率为 40.5 wt%, 具有很好的热稳定性和成炭性能. 经固化后, PN-EP 固化物 LOI 值为 33%, 并能通过 UL 94 V-0 级.

Liu 等^[5]制得二(4-羟基-4,4-二苯基)基四苯氧基环三磷腈(结构式见图 1). 并制成一种含环三磷腈环氧树脂. 热重分析测试表明, 750℃ 时残炭率高达 28.7%, 而通用型环氧树脂 E51 在 750℃ 时残炭率仅为 14%, 且与 E51 按质量比 1:1 混合固化后仍可达 UL 94 V-0 级. 除了端羟基以外, 还有学者制备了端氨基的六氯环三磷腈衍生物^[6]用于阻燃环氧树脂, 获得了良好的阻燃效果.

(2) 制备能与环氧树脂基体相容性较好的磷腈化合物. 带有环氧基团或苯氧基团的环三磷腈衍生物因相似相容原理能与环氧树脂较好地相容, 使阻燃剂在环氧树脂基体中达到更好的分散效果, 从而提高阻燃剂的阻燃效率和环氧树脂的阻燃性能.

El Gouri 等^[7]合成了六(环氧丙基)环三磷腈

(HGCP), 将其与双酚 A 二缩水甘油醚型环氧树脂(DGEBA)共混制备了阻燃环氧树脂, 结果发现 HGCP 在 DGEBA 中分散得很好, 阻燃样品的热稳定性及高温时的残炭量均有提高.

卢林刚等^[8]将六(4-(5,5-二甲基-1,3-二氧杂环己内磷酸酯基苯氧基))环三磷腈(结构式见图 2), 用在环氧树脂中进行阻燃. 结果表明, 该阻燃剂具有较好的热稳定性和成炭性, 起始分解温度为 270℃, 600℃ 时的残炭率为 45.2%; 当添加量为 25% 时, 环氧树脂的 LOI 为 32.4%, 并达到 UL 94 V-0 级别.

六苯氧基环三磷腈不仅可阻燃环氧树脂^[9], 并且还能作为大规模集成电路封装用环氧树脂模塑料(EMC)的阻燃剂^[10]. 经测试, 所制备的 EMC 可达到 UL 94 V-0 级别, 氧指数为 33.1%, 阻燃性能大大优于传统含溴阻燃体系, 可用于制备大规模集成电路封装用 EMC.

(3) 除上述两种比较普遍的方法外, 还有研究者

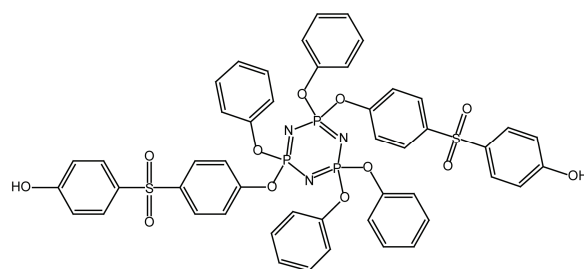


图 1 二(4-羟基-4,4'-二苯基)基四苯氧基环三磷腈的结构式

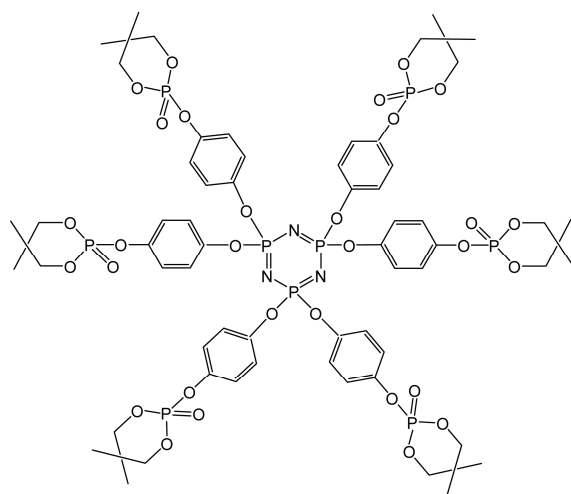


图 2 六(4-(5,5-二甲基-1,3-二氧杂环己内磷酸酯基苯氧基))环三磷腈的结构式

开辟了其他改性环氧树脂阻燃性能的途径. 例如, 制备含磷腈和其他具有阻燃性能基团的双效官能团化合物, 同时又能与环氧树脂较好地相容. 此方法能有效提高环氧树脂的阻燃性能, 具有较大的潜在发展空间. 许苗军等^[11,12]制备了一种含磷腈/DOPO 双基结构阻燃剂, 将其与环氧树脂(含固化剂)制备出阻燃环氧树脂. 当阻燃剂的含量仅为 10.6 wt%时, 阻燃环氧树脂的 LOI 高达 36.6%, 并达到 UL94 V-0 级.

3 磷腈化合物对苯乙烯系树脂的阻燃改性

3.1 对 ABS 树脂的阻燃改性

磷腈类化合物对丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)树脂的阻燃改性方法大多集中在提高阻燃剂与基体的相容性方面, 因此带有苯环侧基的磷腈衍生物被用作 ABS 树脂的阻燃剂. 例如, 六(苯胺基)环三磷腈、六-(对羧基苯氧基)-环三磷腈、六(4-酰肼基-2-甲氧基苯氧基)环三磷腈等都被用于 ABS 树脂的阻燃改性^[13-15]. 由于苯环侧基的存在, 此类阻燃剂加到 ABS 树脂中与体系相容性较好, 不仅阻燃效果好, 且对材料力学性能影响较小. 当阻燃剂添加量为 15%~20%时, 复合材料的氧指数可达 24.5%以上, 且均能达到 UL 94 V-1 以上级别. 其中六(4-酰肼基-2-甲氧基苯氧基)环三磷腈的阻燃性能更佳, 当添加量为 15%时, ABS 树脂的氧指数能达到 35.8%, 通过 UL 94 V-0 级. 其阻燃机理为 P、N 元素的协同作用, 体系着火后由于材料热分解作用会产生 CO₂、氮氧化物等不燃的挥发性物质, 在燃烧的表面很快形成稳定的泡沫层. 同时, 由于其有较高的含碳量, 成炭率较高, 故阻燃性能优异.

此外, 随着 ABS 合金的不断发展和市场需求的逐渐扩大, 近年来也有诸多研究者将磷腈化合物用于 ABS 合金阻燃. 六苯氧基环三磷腈(HPTCP)常用于阻燃 PC/ABS 合金. 研究表明, HPTCP 对 PC/ABS 具有良好的阻燃效果^[16,17]. 当 HPTCP 添加量为 15%时, 阻燃 PC/ABS 的 LOI 为 25.0%, 添加量为 20%时, 阻燃 PC/ABS 合金的 LOI 达 25.7%, 且均能达到 UL 94 V-0 级. HPTCP 的添加可有效抑制 PC/ABS 的分解, 促进阻燃 PC/ABS 合金形成更多稳定的炭层, 该炭层通过隔热、隔氧及阻止 PC/ABS 分解产物的挥发而产生阻燃作用. 且研究表明, HPTCP 对阻燃 PC/ABS 合

金的成炭作用主要在于抑制 PC 的分解, 对 ABS 的热分解则无明显抑制作用.

于赛男等^[18]制备了一系列苯氧基磷腈混合物并将其用于 PC/ABS 合金体系中进行阻燃. 所制得的苯氧基磷腈混合物热稳定性优良, 初始分解温度达 300℃以上, 添加 12%到 PC/ABS 体系就能通过 UL 94 V-0 级.

除了在磷腈侧基引入苯氧基等与 ABS 相容性较好的基团外, 研究者还在磷腈的侧基引入一些具有阻燃性能的基团, 制备出阻燃性能优良的磷腈衍生物, 并将其用于 ABS 的阻燃改性中.

龚大春等^[19]在其专利中提到一种含环三磷腈结构氧杂磷腈阻燃剂(结构式见图 3), 并将其作为磷氮协同阻燃剂添加到环氧树脂、聚氨酯、ABS 中. 发现 20%的添加量可使环氧树脂的 LOI 值达到 39.2%, 并通过 UL 94 V-0 级; 15%的添加量可使聚氨酯的 LOI 值达到 39.5%, UL 94 V-0 级; 12%的添加量就可使阻燃 ABS 树脂的 LOI 值提高至 39.7%, 且能通过 UL 94 V-0 级.

3.2 对苯乙烯的阻燃改性

对苯乙烯的阻燃改性方法主要是将带有不饱和双键的基团引入到环三磷腈的侧基上然后与苯乙烯聚合形成阻燃共聚物. Orme 等^[20]及 Allen^[21]将 2-(2-烯丙基)五氟环三磷腈与苯乙烯共聚, 可得到在空气中自熄的共聚物. Wu 等^[22]合成了(2-烯丙基苯氧基)五氟环三磷腈单体, 并将之分别与苯乙烯和氯苯乙烯共聚. 这两种共聚物失重 50%的温度分别为 365

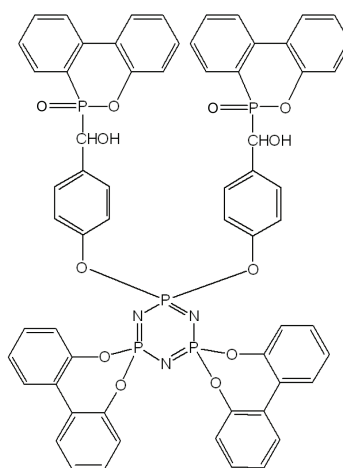


图3 含环三磷腈结构氧杂磷腈阻燃剂

和 480℃.

Lim 等^[23]用含有炔基和乙烯基团的芳香基团亲核取代六氯环三磷腈, 然后与苯乙烯共聚形成一系列共聚物. 研究发现, 它们均具有良好的耐热性, 分解温度达到 450℃, 极限氧指数更是高达 50%以上. 而且含有苯乙烯基团的共聚物, 在介电性能方面也有突出的表现, 可见其在集成电路的耐热和阻燃改性方面将会有很大的应用前景.

4 磷腈化合物对聚烯烃的阻燃改性

磷腈化合物对聚烯烃的阻燃改性途径可分为 3 种: (1) 磷腈阻燃剂与传统无机阻燃剂(氢氧化镁、氢氧化铝)协同阻燃聚烯烃, 这种方法主要用来降低传统阻燃剂的用量; (2) 利用磷腈化合物高 P、N 元素含量的特性, 制备含磷腈基团的膨胀型阻燃剂用于聚烯烃的阻燃改性; (3) 将烷基链接枝到环三磷腈上, 制备与聚烯烃相容性较好的磷腈衍生物, 提高聚烯烃的阻燃性能.

(1) 与传统无机阻燃剂复配使用. 将磷腈化合物与传统无机阻燃剂复配使用, 既利用传统无机阻燃剂无毒无污染及稳定性好的优势, 又能与之达到协效阻燃的效果, 同时能降低传统无机阻燃剂的用量. 例如, 将三邻苯二氨基环三磷腈与氢氧化镁复配用于聚乙烯的阻燃^[24,25]或将苯氧基环三磷腈(APPZ)与 $Mg(OH)_2$ 和 $Al(OH)_3$ 的混合物(简称 MAH)复配阻燃线性低密度聚乙烯(LLDPE)^[26]. 研究表明, 复配阻燃剂可使聚乙烯的氧指数有很大提高. 添加 0.7% 的三邻苯二氨基环三磷腈和 49.7% 的氢氧化镁, 阻燃聚乙烯的 LOI 能达到 32%, 同时燃烧发烟量明显降低, 力学性能良好. 添加 5% 的 APPZ 和 45% 的 MAH, LLDPE 的 LOI 值达到 36.0%, 800℃ 残炭率为 40.0%, 与未加 APPZ 时相比, LOI 和 800℃ 残炭率分别增加了 9% 和 9.5%, 平均热释放速率和平均质量损失速率分别下降了 17.5% 和 23.8%.

为同时改善氢氧化镁阻燃聚丙烯的力学性能和阻燃性能, 祝飞^[27]合成了一种新型氢氧化镁协同阻燃剂聚二(乙醇)磷腈, 并制备聚磷腈/氢氧化镁复配阻燃聚丙烯材料. 结果表明, 当复配阻燃剂的添加量达到 38% 时, 聚丙烯的氧指数升至 31.2%, 同时聚丙烯的拉伸强度也有一定程度的提高. 这是由于聚磷腈不仅能起到协同阻燃的作用, 同时还能作为氢氧

化镁的分散剂, 使得氢氧化镁粒子在聚丙烯中的分散度及界面结合力均有大幅度提高.

(2) 制备含磷腈基团的膨胀型阻燃剂阻燃聚烯烃. 磷腈膨胀型阻燃剂加入到聚烯烃后, 在热降解过程能在阻燃聚烯烃材料表面形成稳定的、绝热的炭泡沫层, 因而表现出较好的阻燃效果. 研究结果表明, 炭层的形貌与阻燃剂的成分有关, 含磷量越高, 生成的炭层越致密, 越能发挥隔热、抑氧的作用. 朱中路^[28]合成了六间苯二胺环三磷腈、六二苯氨基脲环三磷腈和六苯基脲环三磷腈, 并将它们用于阻燃聚丙烯(PP). 当它们的添加量均为 30% 时, 阻燃 PP 氧指数分别为 25.3%、24.1% 和 23.7%, 且均达到 UL 94 V-1 级; 扫描电子显微镜(SEM)显示, 在热降解过程中阻燃 PP 表面形成了稳定的、绝热的泡沫炭层, 因而阻燃效果良好.

王君^[29]设计并合成了六(1-氧代-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷-4-亚甲基)环三磷腈(PEPAP, 图 4), 热重分析表明, PEPAP 在空气和氮气中都表现出良好的热稳定性及膨胀成炭能力. 当 PEPAP 在 PP 中的添加量为 25% 时, 材料的 LOI 值能达到 29.5%, 且能通过 UL 94 V-2 级.

(3) 将烷基链接枝到环三磷腈上, 提高磷腈阻燃剂与聚烯烃的相容性. Qu 等^[30]合成了 6-(十二烷基氨基)环三磷腈(H-12), 并把其作为协同阻燃剂和增容剂添加乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)/膨胀阻燃剂体系中. 当 H-12 的添加量为 10% 时, 复合材料的 LOI 值

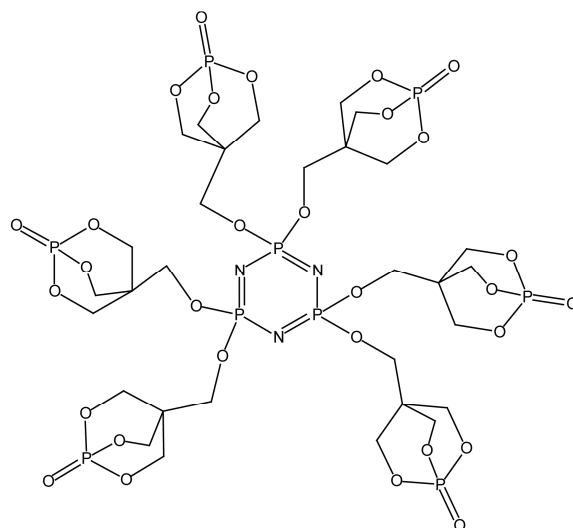


图 4 PEPAP 分子结构式

达 29.1%. 复合材料的热释放速率、总热释放量、烟产生速率及烟产生总量都大大减少. 王春征等^[31]设计并合成了一种磷腈阻燃剂(通式见图 5). 将其与聚磷酸铵(APP)、磷酸酯混合组成复合阻燃剂, 复合阻燃剂与 EVA 混合, 制得无卤阻燃 EVA 复合材料. 当该磷腈阻燃剂的含量为 5%时, 材料的氧指数达 28.4%, 并通过 UL 94 V-0 级.

5 磷腈化合物对聚酯和聚氨酯的阻燃改性

近年来, 磷腈化合物对聚酯的阻燃改性途径主要有 3 种.

(1) 制备侧基带有不饱和双键的磷腈化合物, 如六(烯丙氨基)环三磷腈阻燃剂、(4-乙烯基联苯氧基)-五苯氧基环三磷腈(结构式见图 6)等, 将它们添加到不饱和聚酯、丙烯酸酯及其共聚物中进行阻燃改性^[32-34]. 结果表明, 材料的阻燃性能和热稳定性均有提高, 不饱和聚酯的 LOI 值能提升到 25%以上, 而丙烯酸酯及其共聚物的 LOI 值可达 30%以上, 并达到 UL 94 V-0 级别. 在空气中阻燃丙烯酸酯 600℃时残炭量为 23%, 而其共聚物为 60%.

Tao 等^[35]制备了一种新型环簇磷腈聚合物(PCPP)(图 7). 并将其用于聚丙交酯(PLA)的阻燃改性. 结果

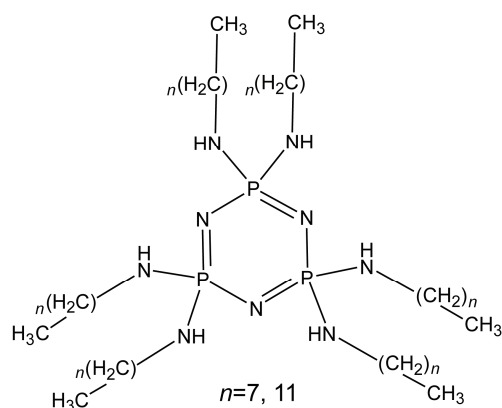


图 5 以脂肪胺为侧基的环磷腈衍生物的结构式

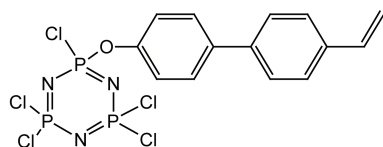


图 6 (4-乙烯基联苯氧基)五苯氧基环三磷腈的结构式

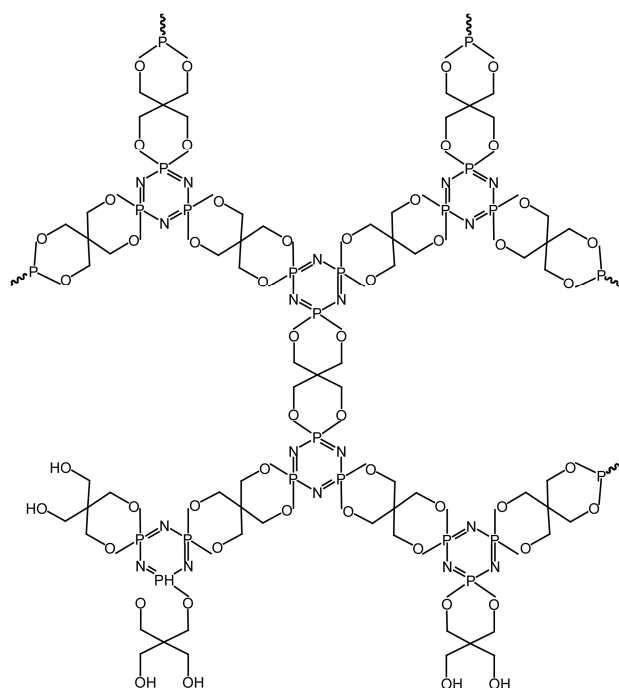


图 7 PCPP 的分子结构式

表明, 当 PCPP 的添加量仅为 5%时, 阻燃 PLA 便可达到 UL 94 V-0 级别. Mu 等^[36]制备了聚二(苯氧基)磷腈 (SPB-100), 将其与石墨(EG)复配用于 PLA 的阻燃改性. 研究表明, 当阻燃剂 SPB-100 与 EG 的质量比为 1:1 且总添加质量百分比为 15%时, SPB-100/EG/PLA 复合材料的阻燃效果达到最佳, LOI 值为 34.5%, 并通过 UL 94 V-0 级别, 且无熔滴现象. 良好的阻燃效果归因于阻燃剂 SPB-100 与 EG 之间的协同阻燃效应.

(2) 制备与基体相容性较好的环磷腈衍生物用于阻燃改性. 其中六(4-硝基苯氧基)-环三磷腈(HNCP)作为一种良好的阻燃添加剂用于 PET 的阻燃改性中^[37,38]. 研究者还在体系中加入马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POE-g-MA), 来改善 HNCP 与 PET 的相容性, 并研究了 POE-g-MA 与 HNCP 对 PET 阻燃性能、熔滴现象和热稳定性等方面的影响. 当 HNCP 的添加量仅为 5%时, PET/HNCP 复合材料便能通过 UL 94 V-0 级. 而当 HNCP 的添加量为 10%、POE-g-MA 添加量 3%时, 复合材料的 LOI 值为 27.5%, 并达 UL 94 V-0 级, 无熔滴现象; 仅添加 1%的 POE-g-MA 时, 复合材料便能达到无熔滴的效果. 研究表明, 添加 POE-g-MA 后, HNCP 能很好地分散在 PET 基体中,

在燃烧过程中形成连续的保护炭层来阻止熔滴的滴落。同时, POE-g-MA 和 HNCP 起到了协同阻燃的作用, 在燃烧过程中协同阻燃剂生成表面致密平整、内部多孔的残炭, 降低材料的分解; 此外, HNCP 作为良好的成炭促进剂。综合以上因素, PET/HNCP/POE-g-MA 复合材料的阻燃性能、热稳定性得到提高。

钱立军等^[39]在其专利中公布了一种基于磷杂菲和磷腈基团的新型双基化合物六-(磷杂菲-2-羟基丙烷氧基)-环三磷腈(图 8)。该化合物具有与基体树脂良好的相容性、高的热稳定性以及优异的阻燃性能, 可用于聚酯的阻燃。

(3) 将磷腈化合物用纳米粒子改性后再用于聚合物阻燃改性^[40]。例如, 将六氯环三磷腈用有机蒙脱土改性制得 HCCP-OMMT^[41], 再与 PET 熔融共混制得纳米阻燃复合材料 PET/HCCP-OMMT。HCCP-OMMT 的添加量仅为 3% 时, PET/HCCP-OMMT 的 LOI 值就高达 31.5% 并可通过 UL 94 V-0 级。其阻燃机理主要在于炭层良好的阻隔作用, 在复合材料裂解的过程中, HCCP 和 OMMT 始终存在于残炭中, 从而有效阻止了 PET 在加热和燃烧过程中的裂解。

Xu 等^[42]制备了 PET/六(羟甲基苯氧基)环三磷腈(PN6)/聚(2-苯基丙基)甲基硅氧烷(PPMS)复合材料。当体系中 PN6 和 PPMS 的添加量各为 5% 时, 复合材料的 LOI 值为 29.6%; PN6 和 PPMS 的添加量各

为 10% 时, 复合材料的 LOI 值为 30.9%, 均通过 UL 94 V-0 级别, 无滴落现象。在体系中, PN6 起到很好的阻燃和促进成炭的作用, 而 PPPMS 起到协同阻燃及增容的作用。

含羟基的环三磷腈衍生物由于能在聚醚多元醇中达到良好的分散效果而常用于 PU 泡沫的阻燃^[43-45], 如六-(对-羟甲基-苯氧基)环三磷腈(PN6) (图 9) 和 2,2'-二-(对-羟甲基-苯氧基)-4,4,6,6,-二(2',2''-螺环-1',1''-联苯)环三磷腈(PN2) (图 10)。当磷含量为 1.5%~2.0% 时, 泡沫塑料在空气中可自熄。PN2 的阻燃效果更好, 当 PN2 中磷腈环的含量为 53% 时, PU 泡沫的 LOI 值可达 30.7%。随着磷腈化合物添加量的增加, PU 泡沫的热稳定性、成炭效果以及阻燃性能均有明显改善。

Yang 等^[46]将六(亚磷酸酯-羟基-甲基-苯氧基)环三磷腈(HPHPCP) (图 11) 用于阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料(RPUFs)。HPHPCP 加入后, RPUF 的综合力学性能、热稳定性得到提高。这主要由于 HPHPCP 的多官能度导致了 PU 的高交联度; 随着 HPHPCP 添加量的增

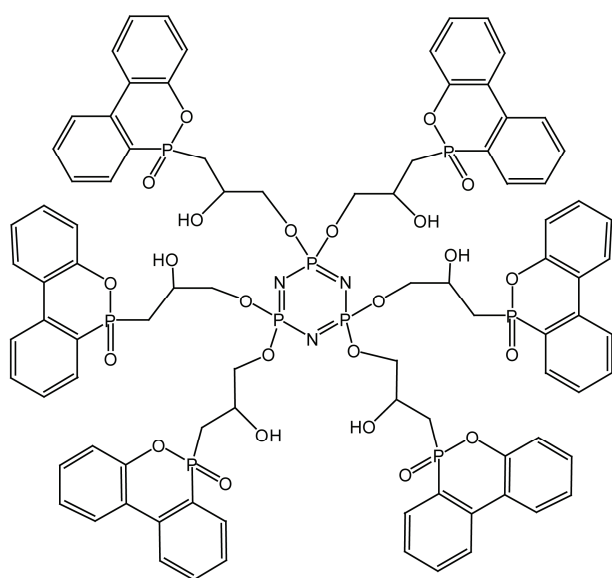


图 8 六-(磷杂菲-2-羟基丙烷氧基)-环三磷腈的结构式

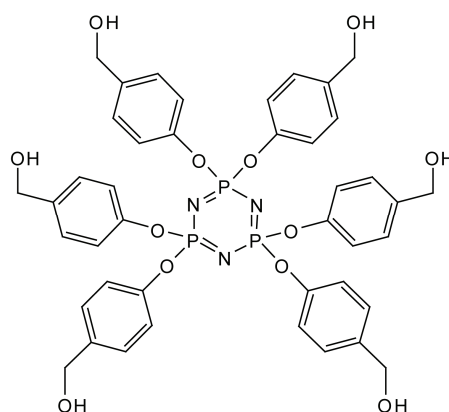


图 9 PN6 的结构式

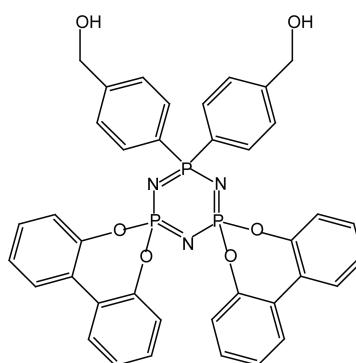


图 10 PN2 的结构式

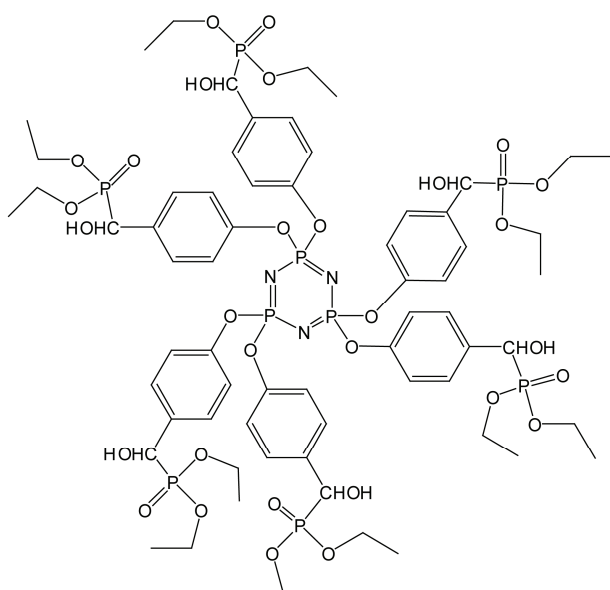


图 11 HPHPCP 的结构式

加, FR-RPUFs 的极限氧指数逐渐上升, 当 HPHPCP 添加量高于 10% 时, FR-RPUFs 可通过 UL 94 V-1 级别. Kroke 等^[47]将六甲氧基环三磷腈(HMCPT)用于阻燃 PU 泡沫, 结果表明, 当 HMCPT 的用量仅为 5 wt% 时, 阻燃 PU 泡沫能达到自熄的效果, 且力学性能优异.

6 磷腈化合物对纤维及织物的阻燃改性

纺织品由于其本身的材质和结构特点, 容易被点燃或是扩大火势而导致火灾. 据统计显示, 全世界由纺织品引起的火灾数量约占火灾总数的 1/2. 因此, 一些发达国家纷纷对纺织品的防火性能提出了越来越高的要求, 并对此制定了相应的技术法规和标准. 近年来, 织物的阻燃整理已成为阻燃领域的研究热点. 其中主要研究方法为合成带有羟基或羟烷基的磷腈衍生物, 包括对线性聚磷腈或环磷腈的侧链进行改性.

Zheng 等^[48]用线形聚二氯磷腈(PDCP)与甲醚乙二醇钠反应, 合成了聚乙二醇甲醚磷腈(PMEP), 并制备 PMEP 共混改性粘胶纤维. 当 PMEP 质量分数为 15% 时, 其阻燃改性粘胶纤维的 LOI 值可达 33%. 将六氯环三磷腈(HCCP)与降解壳聚糖(JCH)复配体系作为阻燃剂, 对亚麻织物进行阻燃整理也能达到较好的阻燃效果^[49]. 当阻燃剂含量为 7%、 $m(\text{HCCP}):m(\text{JCH})=1:2$ 、pH 为 5 时, 织物的垂直燃烧性能可达

到 GB/T 5455-1997 中 B1 级标准, 皂洗 5 次后满足 B2 级标准. 阻燃剂具有促进成炭作用, 经阻燃整理的亚麻织物残炭中碳元素含量是未处理织物的 2 倍; 氮元素含量下降, 主要是由于燃烧时产生 N_2 、 NH_3 等难燃气体, 稀释可燃气体的浓度, 发挥气相阻燃作用. 磷元素中一部分生成聚偏磷酸, 另一部分生成 $\text{PO}\cdot$ 自由基, 捕捉 $\text{H}\cdot$ 自由基, 促进织物脱水成炭, 发挥凝聚相阻燃作用.

李占雄等^[50,51]分别制备出甲氧基取代和乙氧基取代环三磷腈丙烯酸酯衍生物单体并配制成阻燃剂水乳液, 用于织物的阻燃整理. 随着阻燃剂用量的增加, 织物阻燃效果增强. 其中甲氧基取代环三磷腈丙烯酸酯共聚物整理棉织物续燃时间为 6.3 s, 阴燃时间为 0 s, 损毁炭长为 7 cm. 甲氧基环三磷腈聚合物用于棉织物整理阻燃效果更好. 阻燃剂在棉织物表面交联形成网状结构, 覆盖在织物表面阻止燃烧的进行.

曾和平等^[52]以六羟甲基三聚氰胺和六氯环三磷腈为原料, 合成了一种无卤磷腈膨胀型阻燃剂. 该阻燃剂热稳定性较高, 残炭率高达 41.8%. 将其配成阻燃溶液, 浸泡布料获得阻燃布. 阻燃布料点燃后无阴燃, 无熔滴, 最高残炭率达 44.2%; 阻燃剂浓度为 20% 时, 阻燃布料 LOI 值可提高 29.6%; 阻燃剂含量为 3% 时, 可有效抑制化纤织物在燃烧过程中产生的熔滴.

Easson 等^[53]合成了一种磷腈衍生物——1,1,3,3-二羟基联苯-5,5'-二-乙二胺(dBEP), 并将其用于 100% 棉纤维织物的阻燃处理. 当阻燃剂的添加量为 22% 时, 阻燃织物的 LOI 值可达 31%. dBEP 分解时可产生磷酸并聚集形成可阻止燃烧的物质是棉纤维具有良好阻燃性能的原因.

7 结论与展望

磷腈类阻燃剂因其种类多样性、优良的阻燃效果近年来已成为诸多研究者的热门课题. 研究范围涉及多种聚合物, 其中将磷腈化合物用于各类树脂的阻燃改性研究有很多, 对织物的阻燃研究近几年来也迅速发展, 但大部分处于实验室里的合成及研究阶段, 并未实现大规模的工业化生产. 究其原因, 一方面是由于主要原料六氯环三磷腈的价格昂贵, 其在放大生产中存在着蒸馏、升华过程中温度和压力难

以选择、终点难以控制等问题;另一方面,此类阻燃剂的合成方法较繁琐,反应后处理困难,产率低。因此,开发适合磷腈类阻燃剂工业化生产的方法和

工艺、探索磷腈类阻燃剂应用过程中对高分子材料性能的影响规律是实现其大规模生产和应用需解决的重要问题。

参考文献

- 1 Liu R, Wang XD. *Polym Degrad Stab*, 2009, 94: 617–624
- 2 Chen-Yang YW, Lee HF, Yuan CY. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 972–981
- 3 陈英红, 刘渊, 王琪. 中国科学: 化学, 2012, 42: 644–649
- 4 李斌, 许苗军, 赖涛. 合成化学, 2014, 22: 331–334
- 5 Liu FF, Hao W, Huang XB, Zhang JW, Zhou YB, Tang XZ. *J Macromol Sci Phys*, 2010, 49: 1002–1011
- 6 Chiou JY, Huang TK, Hsieh KH, Lin JJ. *J Polym Res*, 2014, 21: 467
- 7 El Gouri M, El Bachiri A, Hegazi SE, Rafik M, El Harfi A. *Polym Degrad Stab*, 2009, 94: 2101–2106
- 8 卢林刚, 王晓, 杨守生, 董希琳, 唐凯, 余厚珺. 化学学报, 2012, 70: 190–191
- 9 孙楠, 钱立军, 许国志, 辛菲. 中国科学: 化学, 2014, 44: 1195–1202
- 10 杨明山, 丁洁, 刘阳, 李林楷. 中国塑料, 2009, 23: 35–38
- 11 李斌, 许苗军, 徐广锐. 六苯胺基环三磷腈及无卤阻燃环氧树脂组合物的制备方法. 中国专利, 101597308. 2009-12-09
- 12 Xu MJ, Xu GR, Leng Y, Li B. *Polym Degrad Stab*, 2016, 123: 105–114
- 13 李然, 孙德, 张龙. 化工新型材料, 2007, 35: 75–77
- 14 邴柏春, 李斌, 贾贺, 杨明飞. 应用化学, 2009, 26: 753–756
- 15 陈义兴, 王艳玲, 李德江. 精细化工, 2014, 31: 379–382
- 16 徐建中, 杜卫义, 王春征, 谢吉星. 中国塑料, 2011, 25: 21–25
- 17 徐路, 李雪, 苏倩, 王峰, 唐林生. 天津化工, 2014, 28: 15–19
- 18 于赛男, 黄小彬, 唐小真. 化工新型材料, 2009, 37: 107–109
- 19 李德江, 龚大春, 黄永文. 含环三磷腈结构的氧杂膦菲阻燃剂及其制备方法和应用. 中国专利, 102757579A. 2012-10-31
- 20 Orme CJ, Klaehn JR, Harrup MK, Lash RP, Stewart FF. *J Appl Polym Sci*, 2005, 97: 939–945
- 21 Allen CW. *J Polym Sci: Polym Symp*, 1983, 70: 79–90
- 22 Wu HS, Ke DY. *Polymer*, 1997, 38: 431–436
- 23 Lim H, Chang JY. *J Mater Chem*, 2010, 20: 749–754
- 24 王兵兵, 孔庆山, 纪全, 夏致延. 新型磷腈类阻燃剂的合成剂应用. 见: 2008 年全国阻燃学术年会论文集. 宜昌, 2008. 119–124
- 25 时虎, 胡源, 赵伟华. 消防技术与产品信息, 2001, 9: 25–28
- 26 孔祥建, 刘述梅, 蒋智杰, 叶华, 赵建青. 工程塑料应用, 2008, 36: 5–9
- 27 祝飞. 中国安全科学学报, 2012, 22: 31–35
- 28 朱中路. 新型环磷腈阻燃剂的合成及其对聚丙烯的阻燃应用. 硕士学位论文. 广州: 广东工业大学, 2014
- 29 王君. 磷腈为核膨胀型阻燃剂的合成及阻燃聚丙烯的研究. 硕士学位论文. 保定: 河北大学, 2014
- 30 Qu HQ, Wu CC, Xu JZ, Wu WH. *Mater Lett*, 2015, 160: 282–285
- 31 王春征, 武翠翠, 屈红强. 一种磷腈阻燃剂及其制备方法和应用. 中国专利, 104252904A. 2015-01-21
- 32 Kuan JF, Lin KF. *J Appl Polym Sci*, 2004, 91: 697–702
- 33 元东海, 唐安斌, 黄杰, 马寒冰. 应用化学, 2012, 29: 1090–1092
- 34 Brown DE, Ramachandran K, Carter KR, Allen CW. *Macromolecules*, 2001, 34: 2870–2875
- 35 Tao K, Li J, Xu L, ZhaoXL, Xue LX, Fan XY, Yan Q. *Polym Degrad Stab*, 2011, 96: 1248–1254
- 36 Mu XW, Yuan BH, Hu WZ, Qiu S, Song L, Hu Y. *RSC Adv*, 2015, 5: 76068–76078
- 37 Zhang X, Zhong Y, Mao ZP. *Polym Degrad Stab*, 2012, 97: 1504–1510
- 38 Zhang X, Mao ZP, Zhang LP, Wu Q. *J Ind Eng Chem*, 2013, 19: 993–999
- 39 钱立军, 孙楠. 基于磷杂菲和磷腈基团的双基化合物、制备方法及应用. 中国专利, 104262399A. 2015-01-07
- 40 方征平, 马海云, 宋平安. 中国科学: 化学, 2011, 41: 314–327
- 41 Wang JN, Mao ZP, Su XY. *Polym Degrad Stab*, 2014, 109: 154–161

- 42 Xu H, Li JW, Pan F, Zhang LP, Zhong Y, Mao ZP. *Polym Degrad Stab*, 2014, 110: 268–277
- 43 胡源, 胡进良, 范维澄. 火灾科学, 1996, 5: 12–16
- 44 Modestia M, Zanella L, Lorenzetti A, Bertani R, Gleria M. *Polym Degrad Stab*, 2005, 87: 287–292
- 45 Muraki T, Ueta M, Ihara E, Inoue K. *Polym Degrad Stab*, 2004, 84: 87–93
- 46 Yang R, Xu L, Hu WT, Song Y, Li JC. *Polym Degrad Stab*, 2015, 122: 102–109
- 47 Kabisch B, Fehrenbacher U, Kroke E. *Fire Mater*, 2014, 38: 462–473
- 48 He YF, Chen Y, Zheng QK, Zheng JQ, Chen S. *Fiber Polym*, 2015, 16: 1005–1011
- 49 王斐, 邓启刚, 陈朝晖, 赵海森, 孙晶晶. 印染, 2015, 3: 14–20
- 50 靳霏霏, 李战雄, 陈国强. 印染助剂, 2008, 25: 31–33
- 51 林锐彬, 李战雄, 赵言, 杜丽萍, 程选. 印染助剂, 2010, 27: 25–28
- 52 吕梅香, 廖添, 宋亭, 曾健, 曾和平. 华南师范大学学报(自然科学版), 2015, 47: 78–83
- 53 Fontenot KR, Nguyen MM, Easson MW, Al-Abdul-Wahid MS, Chang SC, Lorigan GA, Condon BD. *Polym Degrad Stab*, 2015: 120, 32–41

Recent advances in application of phosphazenes for flame retardant polymer materials

Wei Wang, Lijun Qian, Yajun Chen*

Department of Materials Science & Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China

*Corresponding author (email: chenyajun@th.btbu.edu.cn)

Abstract: Phosphazenes are a new family of organic-inorganic compounds contained alternating phosphorus and nitrogen in their skeleton and organic groups in their branched chain. It has been used in various fields, such as fire retardant, biomedical, materials polymer conductor, liquid crystal, fuel and catalyst on account of its special structure and excellent performance. Phosphazenes are provided with superior flame retardant properties due to its high content of elements phosphorus and nitrogen. In recent years, cyclotriphosphazenes flame retardants has been widely used in polymer materials. This paper reviews the synthesis and application of cyclotriphosphazenes flame retardants with diverse substitutional groups in the last decade, emphatically introduces their impact on the flame retardancy and thermal stability of different polymer materials such as epoxy resin, ABS, polyolefin and polyester. Furthermore, the influence rule and flame retardant mechanism are summarized, and the trend of its application is also prospected.

Keywords: cyclotriphosphazenes, flame retardant, thermal stability, epoxy resin, ABS, polyolefin, polyester, mechanism

doi: 10.1360/N032016-00005