

· 研究论文 ·

## 新型磷-氮有机金属阻燃剂的合成及其热稳定性

熊宽宽, 王文涛, 赵 斌, 刘亚青\*

(中北大学 山西省高分子复合材料技术研究中心, 山西 太原 030051)

**摘要:** 以  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷(**1**)和二苯基氯化磷(**2**)为原料,经取代反应制得 *N*-(二苯基膦基)-1,1-二苯基-*N*-[3-(三乙氧基甲硅烷)丙基]膦氮配体(**3**); **3**与六水合氯化镍(**4**)反应合成了一种新型的磷-氮有机金属阻燃剂(**5**),其结构经<sup>1</sup>H NMR, <sup>31</sup>P NMR 和 FT-IR 表征。研究了物料比[ $r = n(\mathbf{2}) : n(\mathbf{1})$ ]、溶剂、反应时间和反应温度对**3**收率的影响。结果表明:在最佳反应条件[二氯甲烷为溶剂,1 19 mmol,  $r = 2.3$ ,于 25 °C 反应 14 h]下,**3**收率 89.5%。TGA 测试结果表明:**5**的初始分解温度为 252 °C,700 °C 残炭为 31.9%。

**关键词:** 磷-氮阻燃剂; 有机金属; 合成; 热稳定性

中图分类号: O621.3

文献标志码: A

DOI: 10.15952/j.cnki.cjsc.1005-1511.2016.02.15372

## Synthesis and Thermal Stability of A Novel P – N Organometallic Flame Retardant

XIONG Kuan-kuan, WANG Wen-tao, ZHAO Bin, LIU Ya-qing\*

(Research Center for Engineering Technology of Polymeric Composites of Shanxi Province,  
North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** *N*-(diphenylphosphino)-1,1-diphenyl-*N*-(3-(triethoxysilyl)propyl)phosphinamine(**3**) was prepared by substitution reaction of  $\gamma$ -aminopropyl triethoxysilane(**1**) with chlorodiphenyl phosphine(**2**). A novel P – N organometallic flame retardant(**5**) was synthesized by the reaction of **3** with nickel chloride hexahydrate(**4**). The structures were characterized by <sup>1</sup>H NMR, <sup>31</sup>P NMR and FT-IR. Effects of molar ratio[ $r = n(\mathbf{2}) : n(\mathbf{1})$ ], solvent, reaction time and reaction temperature on the yield of **3** were investigated. The optimum reaction conditions were as followed: dichloromethane was solvent, **1** was 19 mmol,  $r$  was 2.3, reacted at 25 °C for 14 h. The yield of **3** was 89.5% under the optimum conditions. TGA results showed that the initial decomposition temperature of **5** was 252 °C and the char yield was about 31.9% at 700 °C.

**Keywords:** P – N flame retardant; organometallic; synthesis; thermal stability

塑料、橡胶、纤维等高分子材料已被广泛应用于各个领域,但是绝大多数高分子材料属于易燃材料,且燃烧时会释放有毒气体,有较大安全隐患<sup>[1-2]</sup>。目前,在高分子材料中添加阻燃剂是提高

其热稳定性的主要方法<sup>[3]</sup>。以磷、氮、硅等阻燃元素为主要成分的具有协效阻燃效应的膨胀型阻燃剂(IFR),因具有无卤、无毒、低烟和无腐蚀性气体排放等优点而受到材料工作者的密切关注<sup>[4-6]</sup>。

收稿日期: 2015-11-05; 修订日期: 2015-12-18

基金项目: 山西省科技攻关项目(20120321016-02); 山西省研究生教育创新项目(2015SY54)

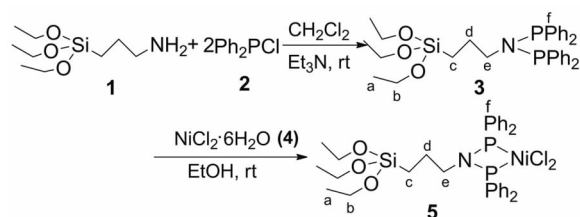
作者简介: 熊宽宽(1989-),男,汉族,山西临汾人,硕士研究生,主要从事高分子材料的研究。E-mail: xkuan2013@163.com

通信联系人: 刘亚青,教授,博士生导师, E-mail: lyq@nuc.edu.cn; 赵斌,硕士生导师, E-mail: z.bin88@gmail.com

然而,单纯通过增加 IFR 用量提高材料阻燃性能,会导致材料力学性能恶化。因此,如何在兼顾材料阻燃性能和力学性能的前提下减少 IFR 用量,成为困扰阻燃剂研究者的主要难题<sup>[7-9]</sup>。

Hu 等<sup>[10]</sup>发现二价(或高价)金属化合物对膨胀型阻燃体系具有良好的协同阻燃效果。金属化合物不仅能提高材料的阻燃性能,还能降低阻燃剂的用量。无机金属化合物协效阻燃的研究主要集中于直接共混法。直接共混法虽然操作简单,但无机金属化合物的极性与材料基体的极性差别较大,易团聚,进而导致应力集中现象,使材料的力学性能和电气性能变差<sup>[11-13]</sup>。金属螯合物型阻燃剂不仅分散性良好,更能有效提高材料的阻燃性能<sup>[14]</sup>。

本文在文献<sup>[15-17]</sup>研究基础上,以  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷(**1**)和二苯基氯化磷(**2**)为原料,经取代反应制得 *N*-(二苯基膦基)-1,1-二苯基-*N*-[3-(三乙氧基甲硅烷)丙基]膦氮配体(**3**); **3** 与六水合氯化镍(**4**)反应合成了一种新型的磷-氮有机金属阻燃剂(**5**, Scheme 1),其结构经<sup>1</sup>H NMR, <sup>31</sup>P NMR 和 FT-IR 表征。并对 **3** 的合成条件进行了优化。



Scheme 1

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Brucker 400 MHz 型核磁共振仪( $\text{CDCl}_3$  为溶剂, TMS 为内标); Nicolet IS50 FT-IR 型傅立叶变换红外光谱仪(KBr 压片); ZCT-A 型差热热重分析仪(氮气气氛,升温速率  $20\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )。

**1**(99%), 天大化学试剂厂; **2**(97%), 长根化学科技有限公司; **4**(98%), 博迪化工有限公司; 其余所用试剂均为分析纯。

### 1.2 合成

#### (1) **3** 的合成

在反应瓶中加入 **1** 4.46 mL (19.0 mmol) 和  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  20 mL, 搅拌使其分散均匀; 依次滴加 **2**

7.7 mL (42.9 mmol) 和三乙胺 5.8 mL, 滴毕, 于  $25\text{ }^\circ\text{C}$  反应 14 h 得淡黄色黏稠液体。经中性氧化铝闪柱(洗脱剂: THF, 旋蒸除溶, 残余物于  $40\text{ }^\circ\text{C}$  干燥)纯化得淡黄色固体 **3**, 产率 89.5%, m. p.  $66 \sim 68\text{ }^\circ\text{C}$ ; <sup>1</sup>H NMR  $\delta$ : 0.19 (t,  $J = 8.4\text{ Hz}$ , 2H, c-H), 1.10 (t,  $J = 7.2\text{ Hz}$ , 9H, a-H), 1.16 ~ 1.28 (m, 2H, d-H), 3.17 ~ 3.26 (m, 2H, e-H), 3.61 (q,  $J = 7.2\text{ Hz}$ , 6H, b-H), 7.30 ~ 7.42 (m, 20H, PhH); FT-IR  $\nu$ : 3 045, 2 976, 2 886, 1 479, 1 432, 1 080, 1 019, 953, 865, 793, 735,  $690\text{ cm}^{-1}$ 。

#### (2) **5** 的合成

在反应瓶中加入 **4** 0.944 g (4.0 mmol) 和乙醇 15 mL, 搅拌使其溶解; 滴加 **3** 2.48 g (4.2 mmol) 的乙醇(15 mL) 溶液, 滴毕, 于室温反应 1 h。旋蒸除溶, 残余物用 THF 洗涤, 干燥得砖红色固体 **5**, 产率 92.7%, m. p.  $\geq 250\text{ }^\circ\text{C}$ ; <sup>1</sup>H NMR  $\delta$ : 0.14 (t,  $J = 8.0\text{ Hz}$ , 2H, c-H), 1.02 (t,  $J = 7.2\text{ Hz}$ , 9H, a-H), 1.17 (m, 2H, d-H), 2.74 ~ 2.84 (m, 2H, e-H), 3.56 (q,  $J = 7.2\text{ Hz}$ , 6H, b-H), 7.52 ~ 7.99 (m, 20H, PhH)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 **3** 的合成条件优化

为优化 **3** 的合成条件, 研究了物料比 [ $r = n$  (**2**):  $n$ (**1**)]、溶剂、反应时间和反应温度对 **3** 收率的影响, 寻找最佳反应条件。

#### (1) $r$

以二氯甲烷为溶剂, **1** 19 mmol, 其余反应条件同 1.2(1), 考察  $r$  对产率的影响, 结果见表 1。

表 1  $r$  对 **3** 产率的影响\*

Table 1 Effect of  $r$  on yield of **3**

| $r$  | 2.0  | 2.1  | 2.2  | 2.3  | 2.4  |
|------|------|------|------|------|------|
| 产率/% | 82.7 | 85.6 | 87.5 | 89.5 | 89.9 |

\* **1** 19 mmol, 其余反应条件同 1.2(1)。

由表 1 可知, 随着 **2** 用量逐渐增大, 产率先增大后趋于平稳。当  $r = 2.3$  时, 产率达 89.5%; 继续增加 **2** 的用量, 产率增加已不明显。最佳  $r = 2.3$ 。

#### (2) 溶剂

**1** 19 mmol,  $r = 2.3$ , 其余反应条件同 2.1 (1), 考察溶剂对产率的影响, 结果见表 2。

由表 2 可见, 以二氯甲烷为溶剂, 产率较高

(89.5%)。其原因在于:取代反应中实际参与反应的原料为经  $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$  质子化的 **2**,二氯甲烷对  $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$  的溶解性优于 THF,从而使反应体系中质子化的 **2** 浓度较高,提高了产率。因此,最佳溶剂为二氯甲烷。

表 2 溶剂对 **3** 产率的影响\*

| Table2 Effect of solvents on yield of <b>3</b> |      |                          |
|------------------------------------------------|------|--------------------------|
| 溶剂                                             | THF  | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ |
| 产率/%                                           | 52.7 | 89.5                     |

\* **1** 19 mmol,  $r = 2.3$ ,其余反应条件同表 1。

(3)反应时间

以二氯甲烷为溶剂, **1** 19 mmol,  $r = 2.3$ ,其余反应条件同 2.1(1),考察反应时间对产率的影响,结果见表 3。

表 3 反应时间对产率的影响

| Table 3 Effect of reaction time on yield |      |      |      |      |      |
|------------------------------------------|------|------|------|------|------|
| 时间/h                                     | 10   | 12   | 14   | 16   | 18   |
| 产率/%                                     | 83.6 | 85.7 | 89.5 | 87.4 | 86.9 |

\* 以二氯甲烷为溶剂,其余反应条件同表 2。

由表 3 可知,**3** 的产率随着反应时间的延长呈先增大后降低的趋势。这是因为在一定反应时间内,反应时间增加,反应向正反应进行的程度越大。但反应时间过长,反应体系的副反应增多,导致产率下降。因此选择反应时间为 14 h。

(4)反应温度

以二氯甲烷为溶剂, **1** 19 mmol,  $r = 2.3$ ,反应时间为 14 h,其余反应条件同 1.2(1),考察反应温度对产率的影响,结果见表 5。

表 4 反应温度对 **3** 产率的影响\*

| Table 4 Effect of reaction temperature on yield of <b>3</b> |        |      |
|-------------------------------------------------------------|--------|------|
| 温度/ $^{\circ}\text{C}$                                      | 0 ~ 25 | 25   |
| 产率/%                                                        | 90.3   | 89.5 |

\* 反应时间 14 h,其余反应条件同表 3。

由表 4 可知,先在冰水浴反应 30 min,再于  $25^{\circ}\text{C}$  继续反应的条件下,**3** 产率更高。这是因为滴加 **2** 时,反应体系大量放热,导致副反应发生。但综合考虑反应设备和成本问题后,选取最佳反应温度为  $25^{\circ}\text{C}$ 。

综上可见,合成 **3** 的最佳条件为:二氯甲烷为溶剂,**1** 19 mmol,  $r = 2.3$ ,于  $25^{\circ}\text{C}$  反应 14 h,**3** 收

率 89.5%。

2.2 表征

(1)  $^1\text{H}$  NMR

图 1 为 **3** 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图。由图 1 可知, $\delta$  1.08, 3.58, 0.17, 1.15, 3.16 与 7.26 附近的吸收峰分别归属于  $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$  以及 **PhH** 的质子峰,其积分面积之比为:8.98:5.98:2.04:2.18:2.05:19.97,与理论个数之比(9:6:2:2:2:20)非常接近。

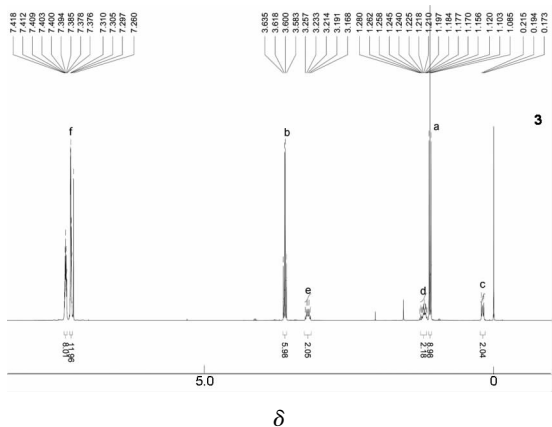


图 1 **3** 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图  
Figure 1  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **3**

图 2 为 **5** 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图。由图 2 可知, $\delta$  1.00, 3.53, 0.12, 1.17, 2.74 与 7.26 附近的吸收峰分别归属于  $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$  以及 **PhH** 的质子峰,其积分面积之比为:8.86:5.82:2.06:2.22:1.97:20.06,与理论个数之比(9:6:2:2:2:20)非常接近。

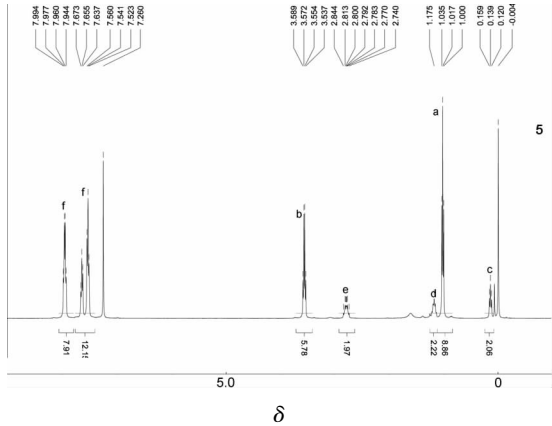
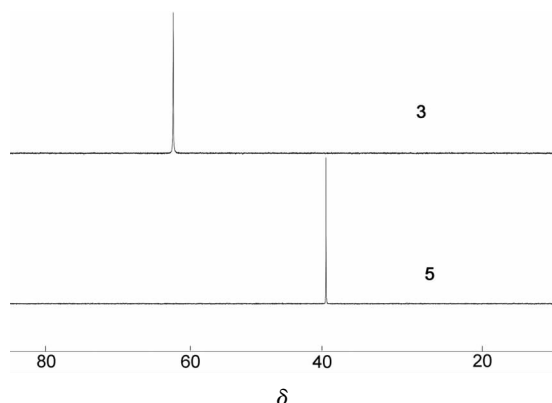


图 2 **5** 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图  
Figure 2  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **5**

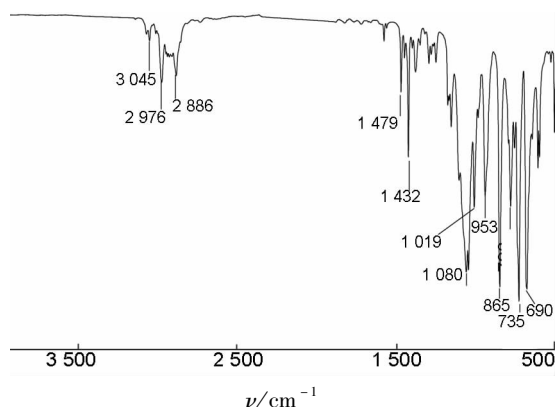
(2)  $^{31}\text{P}$  NMR

图3为**3**和**5**的 $^{31}\text{P}$  NMR谱图。由图3可知,**5**在 $\delta$  41.46处有单个磷原子的信号峰。与**3**的磷原子的化学位移( $\delta$  62.47)相比,发生了明显迁移,表明**3**发生了化学反应。

图3 **3**和**5**的 $^{31}\text{P}$  NMR谱图Figure 3  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of **3** and **5**

## (3) FT-IR

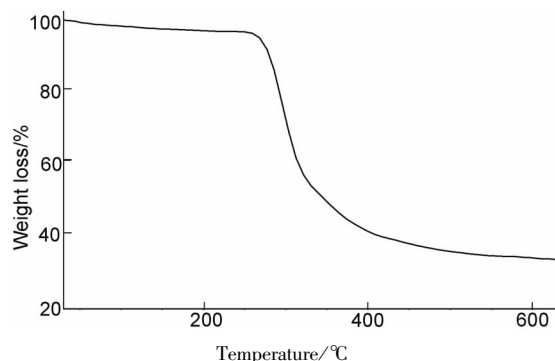
图4为**3**的FT-IR谱图。从图4可知,3 045  $\text{cm}^{-1}$ 处特征峰为苯环C-H伸缩振动吸收峰,1 479  $\text{cm}^{-1}$ 处特征峰为苯环骨架伸缩振动吸收峰,690  $\text{cm}^{-1}$ , 793  $\text{cm}^{-1}$ 和865  $\text{cm}^{-1}$ 处特征峰为-CH-面外弯曲吸收峰,1 019  $\text{cm}^{-1}$ 处特征峰为-CH-面内弯曲吸收峰,953  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰为 $\text{CH}_3$ 振动吸收峰,2 976  $\text{cm}^{-1}$ 和2 886  $\text{cm}^{-1}$ 处特征峰为- $\text{CH}_2$ -伸缩振动吸收峰,1 432  $\text{cm}^{-1}$ 处特征峰为苯基膦的吸收峰,735  $\text{cm}^{-1}$ 处特征峰为P-N的吸收峰,1 080  $\text{cm}^{-1}$ 处特征峰为Si-O-C吸收峰。

图4 **3**的FT-IR谱图Figure 4 FT-IR spectrum of **3**

## 2.3 热稳定性

图5为**5**的TGA曲线。从图5可知,**5**的初始分解温度为252  $^{\circ}\text{C}$ ,超过了普通高分子材料的

加工温度(200  $^{\circ}\text{C}$ ),可用于常规高分子材料阻燃。**5**的最大分解温度为289  $^{\circ}\text{C}$ ,700  $^{\circ}\text{C}$ 残炭为31.9%。**5**热稳定性较好的原因在于:(1)**5**受热分解能够形成富含Si-O-C和Si-C的保护层;(2)金属镍在阻燃剂热解的过程中也起到了催化成炭的作用。因此,**5**是一种具备较好热稳定性和成炭性的阻燃剂。

图5 **5**的TGA曲线Figure 5 TGA curve of **5**

## 3 结论

(1)以 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷(**1**)和二苯基氯化磷(**2**)为原料,合成了中间体——*N*-(二苯基膦基)-1,1-二苯基-*N*-[3-(三乙氧基甲硅烷)丙基]膦氮配体(**3**)。合成**3**的最佳反应条件为:二氯甲烷为溶剂,1.19 mmol,  $r[n(2):n(1)] = 2.3$ ,于25  $^{\circ}\text{C}$ 反应14 h,产率89.5%。**3**和六水合氯化镍反应合成了一种新型的磷-氮有机金属阻燃剂(**5**)。

(2)**5**的初始分解温度为252  $^{\circ}\text{C}$ ,700  $^{\circ}\text{C}$ 残炭为31.9%,热稳定性和成炭性能较好。

## 参考文献

- [1] Yoshioka T M, Condon B D, Santiago C M, *et al.* Enhanced flame retardant property of fiber reactive halogen-free organophosphonate [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, **51** (34): 11031 - 11037.
- [2] Cao Z, Zhang Y, Zhao L, *et al.* Improving the flame retardancy and mechanical properties of high-density polyethylene-*g*-maleic anhydride with a novel organic metal phosphonate [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, **102**: 154 - 160.
- [3] Zhao P, Zhang M, Wu D, *et al.* Synthesis of a novel triazine flame retardant containing sulfur and its application to cotton fabrics [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2013, **30** (9): 1687 - 1690.

- [4] 毋登辉,赵培华,刘亚青. 新型磷-氮膨胀型阻燃剂的合成及其热稳定性[J]. 合成化学,2013,**21**(6): 663–666.
- [5] 李小吉,李秀云,马寒冰,等. 磷-硅阻燃剂在膨胀型阻燃聚丙烯中的应用研究[J]. 中国塑料,2012,**26**(9):83–87.
- [6] 熊联明,芦静,向顺成,等. 含磷/硅阻燃剂的研究进展[J]. 精细与专用化学品,2012,**20**(5):23–26.
- [7] 王静,许苗军,李斌. 次磷酸铝/磷腈衍生物协效阻燃 PBT 的性能研究[J]. 塑料科技,2015,**43**(008): 82–85.
- [8] El-Hady M M A, Farouk A, Sharaf S. Flame retardancy and UV protection of cotton based fabrics using nano ZnO and polycarboxylic acids[J]. Carbohydrate polymers,2013,**92**(1):400–406.
- [9] Gallo E, Schartel B, Acierno D, *et al.* Flame retardant biocomposites: Synergism between phosphinate and nanometric metal oxides[J]. European Polymer Journal,2011,**47**(7):1390–1401.
- [10] Hu S, Song L, Pan H, *et al.* Thermal properties and combustion behaviors of chitosan based flame retardant combining phosphorus and nickel[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, **51**(9): 3663–3669.
- [11] 陆桂焕,贺鸣,卢红,等. 纳米 SiO<sub>2</sub> 和 MgAl-SDBS-LDHs 在聚丙烯中的协同分散及协效阻燃性能研究[J]. 材料导报,2015,**29**(8):62–67.
- [12] Zhang Y, Li X, Cao Z, *et al.* Synthesis of zinc phosphonated poly(ethylene imine) and its fire-retardant effect in low-density polyethylene[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2015,**54**(13):3247–3256.
- [13] 赵明飞. 聚合物/无机纳米复合材料的制备与稳定性研究[D]. 兰州:兰州大学,2008.
- [14] 曹贞虎. 含磷有机金属化合物的合成及其对聚乙烯的阻燃作用[D]. 杭州:浙江大学,2012.
- [15] 刘胜男,赵培华,李欣航,等. 新型三嗪类氮-硅成炭剂的合成及其热稳定性[J]. 合成化学,2015,**23**(1):27–30.
- [16] Liu Y, Cao Z, Zhang Y, *et al.* Synthesis of zinc *N*-morpholinomethylphosphonic acid and its application in high density polyethylene[J]. Fire Safety Journal, 2015, **71**:1–8.
- [17] Yu L, Chen L, Dong L P, *et al.* Organic-inorganic hybrid flame retardant: Preparation, characterization and application in EVA[J]. RSC Advances,2014,**4**(34):17812–17821.

(上接第 114 页)

- [4] 刘涛,王奂祎,贺站锋,等. WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 催化剂的制备及其在甘油气相脱水制备丙烯醛中的应用[J]. 合成化学,2013,**21**(4):410–414.
- [5] 王奂祎,刘涛,贺站锋,等. H<sub>3</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·nH<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> 催化剂的制备及其催化性能[J]. 合成化学, 2014,**22**(1): 97–99.
- [6] Chai S H, Wang H P, Liang Y, *et al.* Sustainable production of acrolein: Investigation of solid acid-base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol[J]. Green Chem,2007,**9**:1130–1136.
- [7] Chai S H, Wang H P, Liang Y, *et al.* Sustainable production of acrolein: Gas-phase dehydration of glycerol over Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst[J]. J Catal,2007,**250**(2):342–349.
- [8] Jia C J, Liu Y, Schmidt W, *et al.* Small-sized HZSM-5 zeolite as highly active catalyst for gas phase dehydration of glycerol to acrolein[J]. J Catal,2010,**269**(1):71–79.
- [9] Kawi S, Shen S C, Chew P L. Generation of Brønsted acid sites on Si-MCM-41 by grafting of phosphorus species[J]. J Mater Chem,2002,**12**:1582–1586.
- [10] Karthikeyan G, Pandurangan A. Heteropolyacid (H<sub>3</sub> PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) supported MCM-41: An efficient solid acid catalyst for the green synthesis of xanthenedione derivatives[J]. J Mol Catal A-Chem,2009,**311**(1–2): 36–45.
- [11] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, *et al.* Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. Nature,1992, **359**:710–712.
- [12] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, *et al.* A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates[J]. J Am Chem Soc, 1992, **114**(27):10834–10843.