

文章编号:1674-2869(2018)03-0254-05

新型环三磷腈衍生物的合成及表征

刘生鹏,殷 祥,何文平,万梦秋

武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430205

摘 要:以六氯环三磷腈(HCCP)、新戊二醇(NPG)和金属钠为原料,制备一种新型环三磷腈阻燃剂三(2,2-二甲基-1,3-丙二氧基)环三磷腈(TDPCP)。采用傅里叶红外光谱、核磁共振氢谱、核磁共振磷谱、元素分析和热重对产物的结构和热性能进行了表征,并探究了反应溶剂、反应物投料比、反应温度和反应时间对TDPCP收率的影响。结果表明:以四氢呋喃为溶剂, $n(\text{HCCP}):n(\text{NPG})=1:4.5$,70℃回流反应24 h,TDPCP收率可达85.5%;产物结构与TDPCP相一致;TDPCP的初始分解温度为243℃,800℃的残碳量为14.6%,是一种耐热性和稳定性较好的杂环化合物。

关键词:磷腈衍生物;六氯环三磷腈;新戊二醇

中图分类号:TQ265.1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2018.03.004

Synthesis and Characterization of a Novel Cyclotriphosphazene Derivative

LIU Shengpeng, YIN Xiang, HE Wenping, WAN Mengqiu

School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: A novel cyclotriphosphazene derivative, tri(2,2-dimethyl-1,3-dioxole) cyclotriphosphazene(TDPCP) was prepared using hexachlorocyclotriphosphazene (HCCP), neopentyl glycol(NPG) and sodium as raw materials. The chemical structure and thermal property of TDPCP were characterized by Fourier infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, element analysis, thermogravimetric analysis and derivative thermogravimetric analysis. The effects of solvent, feed mole ratio, reaction temperature and time on the yield of TDPCP were also investigated. The results showed that the yield of TDPCP was 85.5% through the reaction at 70℃ for 24 h when the mole ratio of HCCP to sodium NPG dissolved in tetrahydrofuran was 1:4.5. The initial decomposition temperature of TDPCP was 243.47℃ and the amount of residual carbon was 14.6% at 800℃, indicating that TDPCP is a heterocyclic compound with good heat resistance and stability.

Keywords: cyclotriphosphazene derivative; hexachlorocyclotriphosphazene; neopentyl glycol

传统的卤系阻燃剂具有阻燃效率高、添加量少、对材料力学性能影响小等优点,长期以来一直作为主要阻燃剂品种占据大量阻燃剂市场份额^[1-3]。但是卤系阻燃剂燃烧时会放出大量的有毒有害的物质,对环境造成污染的同时也会对人体健康造成危害,因此开发研究卤素阻燃剂的替

代品成为了近几年来阻燃剂研究领域的热点方向^[4-5]。

磷腈化合物是一类以磷氮元素交替排列为基本骨架的化合物,其独特的结构使其具有良好的热稳定性和阻燃性^[6-8]。以六氯环三磷腈为原料,通过亲核取代反应制备出多种含有羟基^[9]、苯胺

收稿日期:2018-03-16

基金项目:武汉工程大学研究生教育创新基金(CX2016088)

作者简介:刘生鹏,博士,教授,博士研究生导师。E-mail:liuabss@163.com

引文格式:刘生鹏,殷祥,何文平,等. 新型环三磷腈衍生物的合成及表征[J]. 武汉工程大学学报,2018,40(3): 254-258.

基^[10]、烷氧基^[11]、芳氧基^[12-13]和不饱和双键^[14]等功能基团的环三磷腈衍生物,被广泛应用于聚合物的阻燃处理并取得较好的效果。与传统阻燃剂相比,磷腈类阻燃剂具有高效、低毒、低烟、添加量少、无熔滴等优点,因此被应用于各种高分子材料中^[15-19]。作为未来市场上卤素阻燃剂的替代品之一,其研究应用前景十分广阔。

三(2,2-二甲基-1,3-丙二氧基)环三磷腈[tri(2,2-dimethyl-1,3-dioxo)cyclotriphosphazene, TDPCP]是一种新型无卤多元环状氮磷阻燃剂,其兼具氮源、碳源和酸源于一身,具有较好的热性能,耐水性能优异,毒性低,对皮肤无刺激作用,应用范围广泛。

1 实验部分

1.1 化学试剂与材料

1.1.1 主要化学试剂 六氯环三磷腈(hexachlorocyclotriphosphazene, HCCP, 武汉远成共创科技有限公司,化学纯);新戊二醇(neopentyl glycol, NPG),天津科密欧化学试剂有限公司,分析纯);金属钠,国药集团化学试剂有限公司(分析纯);石油醚(天津迪博化工有限公司分析纯);四氢呋喃(陇西化工股份有限公司,分析纯),四氢呋喃使用前加钠回流精制。

1.1.2 主要仪器 傅里叶变换红外光谱仪(Fourier Transform Infrared spectrometer, FT-IR), VERTEX 70, KBr 压片,德国 Bruker 公司);核磁共振波谱仪(AV400, CDCl₃ 为溶剂,瑞士 Bruker 公司);元素分析仪, Vario El(德国 Elementar 公司);热重/差热综合热分析仪(Diamond TG/DSC, 从 40℃ 升至 800℃, 升温速率为 20℃/min, N₂ 氛围, 铂金-埃尔默仪器(上海)有限公司)。

1.2 三(2,2-二甲基-丙二氧基)环三磷腈的制备

在装配有回流冷凝管、恒压滴定漏斗、温度计和磁力搅拌器的 500 mL 三口烧瓶中加入 NPG(18.72 g, 0.18 mol)、100 mL 精制四氢呋喃和金属钠丝(8.28 g, 0.36 mol),缓慢搅拌反应 2 h。再将 HCCP(13.91 g, 0.04 mol)溶于 80 mL 四氢呋喃并转移至恒压滴定漏斗中,在惰性气体保护下,缓慢滴加 HCCP 溶液,1 h 滴毕,升温至 70℃ 回流反应 24 h,停止反应。过滤,取滤液减压蒸馏至四分之一时加入大量的水,过滤,去离子水洗涤两次,用环己烷重结晶,在 65℃ 下真空干燥 2 h 得到白色粉末状固体,即 TDPCP,产率为 85.5%,熔点 149℃~152℃。反应流程如图 1 所示。

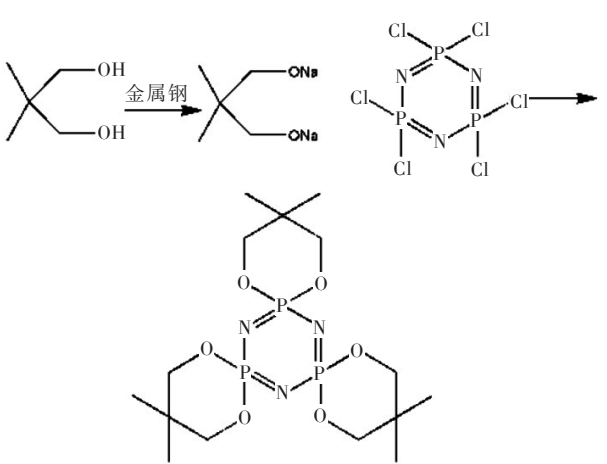


图1 TDPCP的合成路线
Fig. 1 Synthetic route of TDPCP

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 FTIR 分析 在图 2(a)中,2 967 cm⁻¹处为甲基的 C—H 振动吸收峰,1 475 cm⁻¹和 1 403 cm⁻¹处为甲基上的 C—H 弯曲振动,1 244 cm⁻¹和 1 221 cm⁻¹处为 P=N 的伸缩振动吸收峰,1 068 cm⁻¹和 1 004 cm⁻¹为 P—O—C 伸缩振动峰,837 cm⁻¹为 P—N 伸缩振动峰。同时对比 HCCP 的 FTIR 图,在 525 cm⁻¹处的 P—Cl 吸收峰完全消失,说明 HCCP 上的 Cl 原子基本已经被羟基完全取代,FTIR 图谱中未见羟基峰,说明 NPG 上的—OH 均被取代。

2.1.2 核磁共振波谱分析 TDPCP 的 ¹H NMR 图谱如图 2(b)所示。TDPCP 分子中有两种 H 原子,分别为甲基氢和亚甲基氢。其中 $\delta=4.12 \times 10^{-6}$ (12H, —CH₂—), $\delta=1.10 \times 10^{-6}$ (18H, —CH₃), $\delta=7.27 \times 10^{-6}$ 处为 CDCl₃ 上的氘原子峰。图 3 中两种质子的峰面积与质子数之比为 2.24:1.51(约为 1.5:1),均为单峰,说明氢核的化学位移符合分子结构特征。TDPCP 的 ³¹P NMR 图谱如图 2(c)所示。在 $\delta=20.02 \times 10^{-6}$ 处的 P 质子峰消失,在 $\delta=8.23 \times 10^{-6}$ 处出现一个单峰,为 TDPCP 中的磷质子峰,说明 3 个磷原子所处的化学环境相同,TDPCP 上所有的氯原子均被完全取代。

2.1.3 元素分析 元素分析的结果(质量分数)为 C:40.52%, H:6.89%, N:9.75%, P:21.26%, 与各元素含量(质量分数)的理论值(C:40.84%, H:6.80%, N:9.53%, P:21.06%)十分接近,说明实际测量值与理论值基本相符。结合上述各种分析手段,分析结果表明合成的产物结构与 TDPCP 相一致,确认成功合成了 TDPCP。

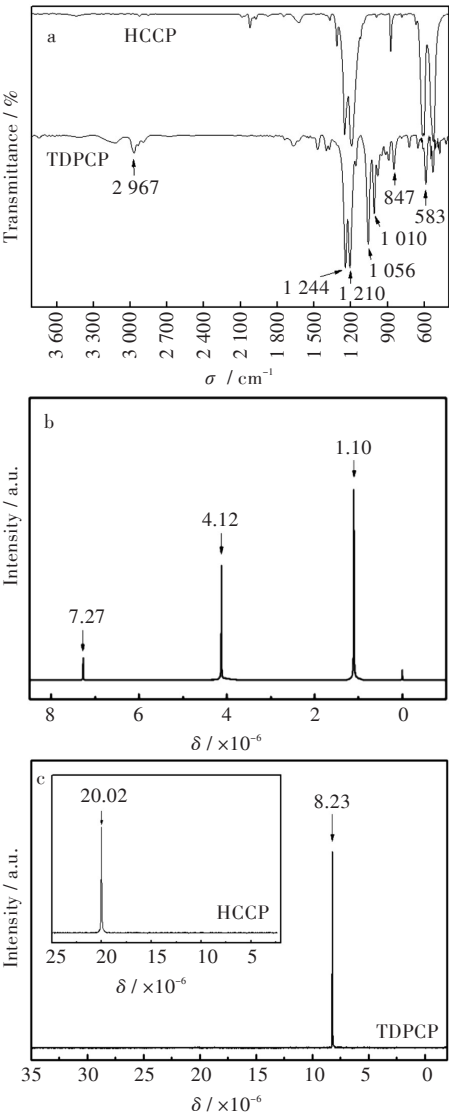


图2 (a)HCCP/TDPCP红外光谱图,(b)TDPCP的 ^1H NMR图谱,(c)TDPCP的 ^{31}P NMR图谱

Fig. 2 (a) Infrared spectra of HCCP/TDPCP ,(b) ^1H NMR spectrum of TDPCP, (c) ^{31}P NMR spectrum of TDPCP

2.2 反应影响因素的探讨

2.2.1 反应溶剂对产物收率的影响 因为TDPCP的合成反应属于双分子亲核取代反应(SN2),所以溶剂的极性会对反应有较大的影响。为了探究不同的溶剂对反应收率的影响,选用四种非质子溶剂甲苯、乙酸乙酯、四氢呋喃和丙酮(溶剂极性依次增大),控制其他变量不变,考察溶剂极性对收率的影响,结果如表1所示。

表1 溶剂对TDPCP收率的影响

Tab. 1 Influence of solvent on yield of TDPCP		
溶剂	沸点 / $^{\circ}\text{C}$	收率 / %
甲苯	110.8	42.5
乙酸乙酯	77.1	72.3
四氢呋喃	65.4	84.4
丙酮	56.5	56.5

结果表明,在一定程度上随着溶剂极性的增大,反应的收率逐渐变大,但当溶剂极性再增大时,反应收率反而降低,可能是因为溶剂极性太大,发生了溶剂化作用,使反应平衡反向移动,导致收率降低。综上所述,四氢呋喃是几种溶剂中最为理想的溶剂。

2.2.2 反应温度对产物收率的影响 控制其他反应变量,在四氢呋喃作为溶剂,反应时间为24 h,反应物摩尔质量比为 $n(\text{HCCP}):n(\text{NPG})=1:4.5$ 的条件下,探究不同反应温度对反应收率的影响。结果如表2所示。

表2 反应温度对产物收率的影响

Tab. 2 Influence of temperature on yield of TDPCP						
反应温度 / $^{\circ}\text{C}$	30	40	50	60	70	80
收率 / %	26.2	45.8	64.4	80.6	85.5	84.7

结果表明,随着温度的升高,反应收率逐渐增大,说明升温有利于亲核反应向正方向进行,当温度为70 $^{\circ}\text{C}$ 时反应收率最高,此温度为四氢呋喃的回流温度;反应温度继续升高,收率变化不明显,可能是因为溶剂挥发造成的损失,使升高温度带来的收益不明显。由于HCCP上的氯原子比较活泼,反应活化能不高,低温下反应也可以进行,但随着反应的进行,氯原子逐个被取代,使得空间位阻效应不断增强,所以需要升高温度克服位阻,同时起到加快反应速率的作用。综合以上考虑,确认反应温度为70 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.2.3 反应时间对产物收率的影响 控制其他反应变量,在四氢呋喃作为溶剂,反应温度为70 $^{\circ}\text{C}$,反应物摩尔质量比为 $n(\text{HCCP}):n(\text{NPG})=1:4.5$ 的条件下,探究反应时间对反应收率的影响。结果如表3所示。

表3 反应时间对产物收率的影响

Tab. 3 Influence of reaction time on yield of TDPCP						
反应时间 / h	4	8	12	24	36	48
收率 / %	20.6	48.0	70.9	85.5	86.2	87.0

结果表明,随着反应时间的增加,反应收率逐渐升高,当反应时间大于24 h时,收率提升不明显。出于节能、省时的考虑,确定反应时间为24 h。

2.2.4 反应物摩尔比对反应收率的影响 控制其他反应变量,在四氢呋喃作为溶剂,反应温度为70 $^{\circ}\text{C}$,反应物摩尔质量比为 $n(\text{HCCP}):n(\text{NPG})=1:4.5$ 的条件下,探究反应时间对反应收率的影响。结果如表4所示。

表4 $n(\text{HCCP}):n(\text{NPG})$ 对产物收率的影响
Tab. 4 Influence of mole feed ratio of reactant on yield of TDPCP

$n(\text{HCCP}):n(\text{NPG})$	1:3	1:3.5	1:4	1:4.5	1:5	1:5.5
收率 / %	64.8	70.4	81.9	85.5	85.2	85.8

对于TDPCP的合成反应,增加反应物新戊二醇钠的浓度可以提高反应物的转化率。由表4可知,随着 $n(\text{HCCP}):n(\text{NPG})$ 的比值减小,产物的收率逐渐提高,当 $n(\text{HCCP}):n(\text{NPG})=1:4.5$ 时,TDPCP的收率达到85.5%,进一步增加新戊二醇钠的用量,收率基本没有变化。综合成本考虑,控制HCCP与NPG的投料摩尔比为1:4.5为宜。

2.3 TDPCP热稳定性研究

TDPCP在氮气氛围下的TG/DTG曲线如图3所示。从TDPCP的TG曲线可以看出,TDPCP的起始分解温度为243℃(热失重5%时的温度),在此之前TDPCP具有良好的稳定性。TDPCP的热分解分为两个阶段,第一阶段质量损失约58.6%,最大质量损失速率出现在291℃,可能是TDPCP分子中键能较弱的P—O—C,P—N键断裂,生成一些磷酸、偏磷酸以及释放含氮化合物(N_2O_3)等不燃性气体,可以起到脱水和降低发烟量以及气相稀释阻燃的作用;第二阶段质量损失约为21.8%,分解速度较为缓和,最大损失速率出现在704℃,进一步升高温度残碳量基本保持不变,为磷酸、偏磷酸以及炭层中间物进一步分解重排形成稳定的炭层结构使质量不再损失,800℃时,仍然有14.6%的残炭率。DSC曲线在150℃左右有明显的吸热峰,为TDPCP晶体的熔融吸热峰,与熔点仪测得的熔点范围相符合。

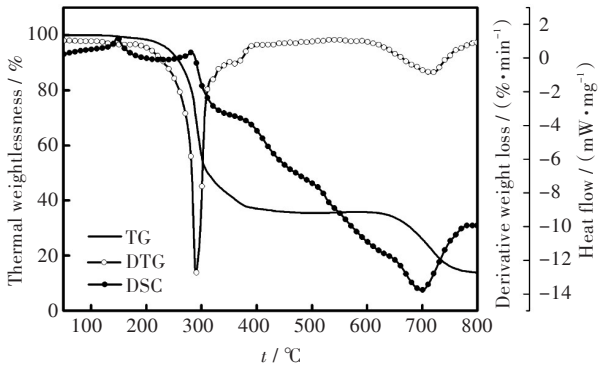


图3 TDPCP在 N_2 环境下的TG/DTG/DSC曲线
Fig. 3 TG/DTG/DSC curves of TDPCP under the N_2 atmosphere

3 结 语

- 1) 以HCCP、NPG和金属钠为原料,通过亲核取代反应成功合成了新型环三磷腈衍生物TDPCP。
- 2) 合成TDPCP的最佳条件为:以四氢呋喃为溶剂, $n(\text{HCCP}):n(\text{NPG})=1:4.5$,70℃回流反应24h,TDPCP收率可达85.5%。
- 3) TDPCP在 N_2 氛围下的起始分解温度为243℃,600℃残炭量为41.4%,800℃仍有14.6%的残炭量,可以作为氮磷阻燃剂添加到大部分高分子材料之中。

参考文献:

[1] KYLE D S, ALWYN F, MARTIN R. Brominated organic micropollutants-Igniting the flame retardant issue[J]. Critical Reviews in Environmental Science & technology, 2004, 34 (2): 141-207.

[2] 黄新冰,肖胜保. 复合环保阻燃剂研究进展[J]. 塑料助剂, 2017 (3): 10-13.

[3] 张雨山,高春娟,蔡荣华. 溴系阻燃剂的应用研究及发展趋势[J]. 化学工业与工程, 2009, 26 (5): 460-466.

[4] ZHANG M, BUEKENS A, LI X. Brominated flame retardants and the formation of dioxins and furans in fires and combustion [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 304: 26-39.

[5] HORROCKS A R, KANDOLA B K, DAVIES P J, et al. Developments in flame retardant textiles - a review [J]. Polymer Degradation & Stability, 2005, 88 (1): 3-12.

[6] SUŁKOWSKI W, MAKARUCHA B, SUŁKOWSKA A, et al. Synthesis and spectroscopic studies of cyclo- and polyphosphazenes [J]. European Polymer Journal, 2000, 36 (7): 1519-1524.

[7] ALLCOCK H R. Chemistry and applications of polyphosphazenes[M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 2003:1-100.

[8] 蒋立,丁斌,郝凤岭,等. 环三磷腈类阻燃剂的研究现状[J]. 印染助剂, 2017, 34 (4): 6-11.

[9] LIU R, WANG X. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene-based epoxy resin [J]. Polymer Degradation & Stability, 2009, 94 (4): 617-624.

[10] LEVCHIK G F, GRIGORIEV Y V, BALABANOVICH A I, et al. Phosphorus-nitrogen containing fire retardants for poly (butylene terephthalate) [J]. Polymer International, 2015, 49 (10): 1095-1100.

- [11] 陈毅坚, 李增和, 李歌, 等. 2,2,4,4-四乙氧基-6,6-二羟乙氧基环三磷腈的合成及其阻燃应用[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2014, 41(6): 11-15.
- [12] SHIN Y J, HAM Y R, SUN H K, et al. Application of cyclophosphazene derivatives as flame retardants for ABS [J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2010, 16(3): 364-367.
- [13] 刘仿军, 武菊, 李亮, 等. 六苯氧基环三磷腈的合成及其阻燃应用[J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(4): 48-51.
- [14] KUAN J F, LIN K F. Synthesis of hexa-allylamino-cyclotriphosphazene as a reactive fire retardant for unsaturated polyesters[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91(2): 697-702.
- [15] 游歌云, 程之泉, 彭浩, 等. 环三磷腈类阻燃剂的合成及应用研究进展[J]. 应用化学, 2014, 31(9): 993-1009.
- [16] 汪津. 无卤阻燃剂的研究进展[J]. 印染, 2017(8): 56-57.
- [17] CHEN-YANG Y W, LEE H F, YUAN C Y. A flame-retardant phosphate and cyclotriphosphazene-containing epoxy resin: synthesis and properties [J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 2015, 38(6): 972-981.
- [18] GOURI M E, BACHIRI A E, HEGAZI S E, et al. Thermal degradation of a reactive flame retardant based on cyclotriphosphazene and its blend with DGEBA epoxy resin [J]. Polymer Degradation & Stability, 2009, 94(11): 2101-2106.
- [19] 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]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 90(5): 1357-1364.

本文编辑:张 瑞



(上接第253页)

- high-performance liquid chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1365:86-93.
- [11] 梁爽, 宾琴, 柏正武, 等. 壳聚糖衍生物手性固定相的制备及其分离性能[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(4): 320-325.
- [12] TANG S, BIN Q, CHEN W, et al. Chiral stationary phases based on chitosan bis (methylphenylcarbamate) - (isobutyrylamide) for high-performance liquid chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2016, 1440:112-122.
- [13] 付克勤. 环丙甲酰/环戊甲酰壳聚糖手性固定相的制备及分离性能[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2016.
- [14] 蔡小军, 徐秀珠, 张大同, 等. 高效液相色谱手性固定相法分离酸性化合物对映体[J]. 分析化学, 2004, 32(2): 134-138.
- [15] 李秀娟, 赵亮, 明永飞, 等. 高效液相色谱手性固定相法直接拆分4种吡啶类衍生物[J]. 分析化学, 2007, 35(4): 515-519.
- [16] 丁国生, 刘莺, 丛润滋, 等. 去甲万古霉素键合手性固定相拆分 β -受体阻滞剂类药物及其结构类似物的研究[J]. 色谱, 2004, 22(4): 386-389.
- [17] 方应国, 丁潇潇, 严小平, 等. 非洛地平 and 尼莫地平对映体的手性拆分研究[J]. 药物分析杂志, 2012, 32(10): 1762-1765.
- [18] 金丽霞. 手性三唑类杀菌剂和芳氧苯氧丙酸类除草剂高效液相色谱对映体分离[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2012.
- [19] 翁文, 姚碧霞, 陈秀琴, 等. 液相色谱手性拆分机理的热力学方法研究[J]. 化学进展, 2006, 18(7/8): 1056-1064.

本文编辑:张 瑞