

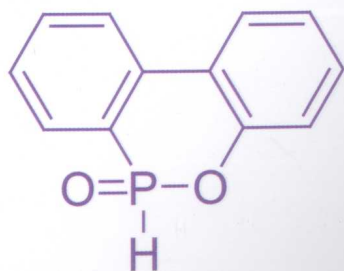
磷杂菲DOPO

及其化合物的制备与性能

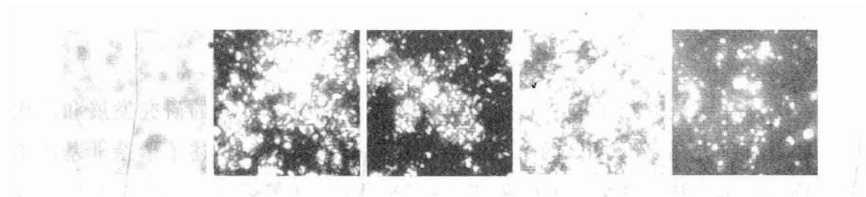
LINZAFEI DOPO

JIQI HUAHEWU DE ZHIBEI YU XINGNENG

钱立军 等著



化学工业出版社



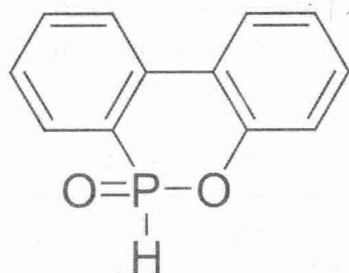
磷杂菲DOPO

及其化合物的制备与性能

LINZAFEI DOPO

JIQI HUAHEWU DE ZHIBEI YU XINGNENG

钱立军 等著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书系统介绍了磷杂非化合物的发现、在主要领域的研究发展和应用规律。详细介绍了 DOPO 的合成制造方法和表征结果,描述了磷杂非基团衍生物的合成方法以及结构表征基础,对 DOPO 型环氧树脂的制备、性能以及发展现状、阻燃原理进行了介绍;研究了磷杂非基团的各种结构特性对聚酯的阻燃性能以及聚集态结构的影响规律;同时对含磷杂非化合物的聚集诱导发光现象的发现、产生的规律、原理及其应用进行了论述。

本书可供从事磷杂非化合物及其衍生物研究、生产的科研人员参考,也可供从事阻燃剂生产、研究的技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

磷杂非 DOPO 及其化合物的制备与性能/钱立军等著.
北京:化学工业出版社,2010.7
ISBN 978-7-122-08779-9

I. 磷… II. 钱… III. 磷杂环化合物-化工生产
IV. TQ265.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 105264 号

责任编辑:王苏平

装帧设计:韩 飞

责任校对:陈 静

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷:北京云浩印刷有限责任公司

装 订:三河市前程装订厂

850mm×1168mm 1/32 印张 6½ 字数 157 千字

2010 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888 (传真:010-64519686)

售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 36.00 元

版权所有 违者必究

前言

DOPO 化合物（含磷杂菲环化合物）最早见于 1972 年的德国专利，由日本 SANKO 公司申请。该化合物在此后的二十几年的时间里一直未能发挥其作用。但十几年前，我国台湾的王春山等开始对 DOPO 在环氧树脂以及聚酯领域的阻燃研究，掀起了该化合物的新时代，而且伴随着材料无卤化进程而日见发展。近年来，该化合物已经成为新一代阻燃材料中最具发展前景的材料之一。

DOPO 不仅可以单独使用，也可以与众多不饱和化合物反应制备衍生物，这些衍生物可以作为制备环氧树脂、聚酯等众多材料的原料之一。由于 DOPO 基团（磷杂菲基团）具有杂环含磷特性、非共平面性、与分子内或分子间基团的相互作用性、分子极性等特点，能够作为改性基团引入到化合物中，用于构建具有新结构和新性能的材料。通过这种方式，打开了磷杂菲基团作为改性材料的应用途径。

本书详细介绍了 DOPO 的合成制造方法，并对工业生产中易于存在的问题和影响产品质量的问题进行了探讨；对磷杂菲基团衍生物的合成方法以及结构表征进行了总结，主要描述了利用 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（DOPO）的 P—H 键与不饱和基团酮、醛、酮、碳碳双键、碳氮双键、碳氮叁键等进行加成反应获得磷杂菲衍生物的方法和原理；对 DOPO 型环氧树脂的制备以及材料性能测试进行了介绍，并总结了近年来 DOPO 环氧树脂的研究进展，对 DOPO 型环氧树脂的阻燃原理进行了论述。DOPO 另外一个重要应用领域是聚酯，磷杂菲基团的各种结构特性对聚酯

的各种性能影响显著。本书从普通聚酯、液晶聚酯等角度对于磷杂菲基团对聚酯性能的影响进行了论述,并对 DOPO 阻燃聚酯的原理进行了介绍。磷杂菲基团易于与分子内和分子间基团相互作用,这一性质也导致了独特的含磷杂菲化合物的聚集诱导发光现象的发生,本书对这种现象产生的规律、原理及其应用进行了论述。此外,磷杂菲基团的极性提高了聚酯和聚酰胺等化合物的分子极性,使这类化合物获得了良好的有机溶解性。

本书共分为 6 章。第 1 章为基于磷杂菲基团化合物的构建与性能;第 2 章为 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)的合成工艺;第 3 章为 DOPO 常用衍生物的合成与表征;第 4 章为 DOPO 阻燃环氧树脂;第 5 章为含磷杂菲侧基聚酯的结构与性能;第 6 章为磷杂菲化合物的聚集诱导发光性能及其在化学检测方面的应用。

本书由北京工商大学钱立军、叶龙键、韩鑫磊撰写。钱立军撰写第 1~3 章,第 4 章 4.2、4.3 节,第 5 章 5.1~5.3 节和第 6 章;叶龙键撰写第 4 章 4.1、4.4、4.5 节;韩鑫磊撰写第 5 章的 5.4 节。

目前,对于 DOPO 及其相关衍生物的研究还在进行,有关其化合物的结构与性能的很多观点和理论体系都没有定论,随着科学的发展,书中的一些观点和提法需要不断更新。由于编者水平有限,书中可能会存在一些不足,恳请读者提出宝贵意见。

本书的出版得到了北京市优秀人才培养资助项目和北京工商大学学术专著出版资助项目资助。在此表示感谢!

作 者
2010 年 5 月

目 录

第 1 章 基于磷杂菲基团化合物的构建与性能

1

1.1 引言	1
1.2 运用 P—H 键的易反应特性构建磷杂菲化合物	2
1.3 含磷杂菲基团化合物的阻燃性	6
1.3.1 阻燃环氧树脂	6
1.3.2 阻燃聚酯	8
1.3.3 阻燃涂料和助剂	11
1.4 磷杂菲对分子聚集态的影响	11
1.4.1 含磷杂菲的热致液晶高分子	11
1.4.2 磷杂菲化合物的发光性能	12
1.5 分子极性	14
1.6 展望	15
参考文献	16

第 2 章 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)的合成工艺

19

2.1 引言	19
2.2 合成工艺综述	19
2.3 DOPO 的合成与表征	24
2.3.1 合成路线	24
2.3.2 原料	25
2.3.3 典型合成过程	26

2.3.4 结构与物性表征	26
2.4 工艺过程关键问题	28
2.4.1 合成中间产物反应温度	28
2.4.2 产物纯化	29
2.4.3 水解工艺	30
2.4.4 脱水反应	30
2.4.5 杂质的确定与提纯	30
2.4.6 中试工艺讨论	33
2.5 小结	35
参考文献	36

第3章 DOPO常用衍生物的合成与表征

37

3.1 引言	37
3.2 与醌、醛、酮等不饱和羰基化合物的反应	37
3.2.1 10-(2,5-二羟基苯基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷酰杂菲-10-氧化物 (ODOPB)	37
3.2.2 与苯基苯醌的加成	42
3.2.3 与萘醌的加成	43
3.2.4 与甲醛的加成	43
3.2.5 与对羟基苯甲醛的加成	44
3.2.6 2DOPO-2NH ₂ 的合成	44
3.2.7 2DOPO-2PhOH 的合成	45
3.3 与双键发生的加成反应	45
3.3.1 DOPO-MA 的合成	45
3.3.2 DOPO-ITA 的合成	48
3.3.3 DOPO 与含碳氮叁键的氰酸酯的加成	49
3.3.4 DOPO 与异氰酸酯的加成	51
3.3.5 DOPO-Ph 化合物的合成	51
3.4 DOPO 的其他反应	51

参考文献	53
------------	----

第 4 章 DOPO 阻燃环氧树脂

54

4.1 引言	54
4.2 含磷阻燃环氧树脂	57
4.3 DOPO 阻燃环氧树脂的制备与性能	59
4.3.1 DOPO-E51 型环氧树脂的合成与性能	60
4.3.2 含磷环氧树脂的固化以及阻燃性能测定	63
4.3.3 氰酸酯对 DOPO 型环氧树脂的改性	68
4.4 基于 DOPO 阻燃环氧树脂的降解行为	74
4.5 DOPO 型环氧树脂的研究进展	77
4.5.1 含 DOPO 环氧树脂	77
4.5.2 添加型含 DOPO 环氧树脂	82
4.5.3 含 DOPO 固化剂	83
4.5.4 含 DOPO 与硅复合环氧树脂	84
4.5.5 展望	86
参考文献	87

第 5 章 含磷杂菲侧基聚酯的结构与性能

92

5.1 引言	92
5.2 磷杂菲基团对苯酯苯型聚酯性能的影响	92
5.2.1 含磷杂菲共聚酯 (Rod-Coil)	92
5.2.2 含磷杂菲均聚酯	100
5.2.3 含磷杂菲苯酯苯刚性结构的均聚酯 (Rod-Coil)	112
5.3 含磷杂菲基团的热致液晶聚酯的性能	120
5.3.1 柔性链段上的磷杂菲基团对联苯型液晶共聚酯 性能的影响	120
5.3.2 在液晶基元中含磷杂菲基团热致液晶聚酯	132
5.3.3 含磷杂菲基团全芳香热致液晶共聚酯	133

5.4 含磷杂菲基团聚酯的降解阻燃原理	134
参考文献	137

第6章 磷杂菲化合物的聚集诱导发光性能及其在化学检测方面的应用 139

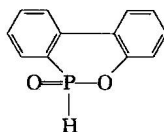
6.1 引言	139
6.2 具有聚集诱导发光性质的含磷杂菲基团化合物的合成与表征	140
6.2.1 合成	140
6.2.2 测定方法	144
6.3 含磷杂菲基团化合物的聚集诱导发光增强性质	147
6.3.1 合成	147
6.3.2 AIE 现象的发现与表征	147
6.3.3 AIEE 性质在金属离子检测中的应用	158
6.3.4 CIEE 的表征及机理分析	164
6.3.5 有机气氛诱导结晶荧光增强	174
6.3.6 无尾链 MD0 的 AIE 行为及其在过渡金属离子检测中的应用	181
6.4 小结	188
参考文献	190

第 1 章

基于磷杂菲基团化合物的构建与性能

1.1 引言

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 作为含磷菲杂环化合物, 具有磷杂菲基团所特有的含磷特点、非共平面性、与分子内或分子间基团的相互作用性、大体积结构、分子极性等特征^[1,2], 因而该分子作为改性基团用于构建新型小分子和聚合物, 可以使新型分子分别获得阻燃特性^[3~6]、独特的聚集态结构^[2]、发光性能^[7]和良好的有机溶解性等性能^[8,9], 在新型无卤阻燃助剂、无卤阻燃环氧树脂、阻燃聚酯、液晶高分子材料和发光材料等领域具有广阔的应用前景。



DOPO

自 20 世纪 70 年代 DOPO 被制备以来^[10], 初期并没有引起人们足够的重视。直到 1998 年, 王春山等将该化合物引入到环氧树脂中, 制备了具有优异阻燃性能的覆铜板无卤阻燃环氧树脂^[11,12], 从而引发了将含磷杂菲基团化合物作为阻燃材料的研究热潮。随着研究的进展, 各研究小组逐渐发现其更多的特性, 由此新型磷杂菲化合物的构建和性能的研究逐渐成为热点, 对含磷杂菲化合物的应用也逐渐成为现实。

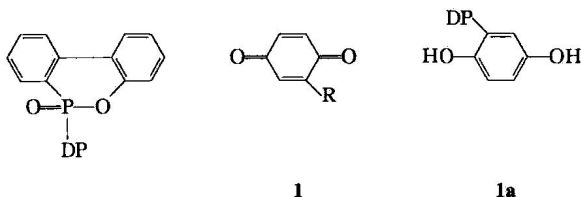
DOPO 具有活泼的 P—H 基团^[13], 由于易于断裂, 形成 H·、

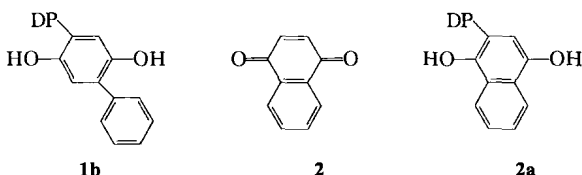
DOPO·自由基,能够淬灭氧自由基而作为抗氧剂使用,但其主要用途并不在此。通过P—H键与其他不饱和化合物发生自由基加成反应^[14,15],或与醇发生脱水反应、与酯发生酯交换反应^[16],磷杂菲基团能够非常容易地引入到其他分子中,构建成新型分子。而新构建的分子不仅仅是结构上具有明显的变化,更为重要的是,由于引入磷杂菲基团,这些分子的物理化学性质也将发生极大的改变。因而,DOPO作为一个容易构建新型分子结构和新性能的化合物的分子,具有明确的应用研究前景。

1.2 运用P—H键的易反应特性构建磷杂菲化合物

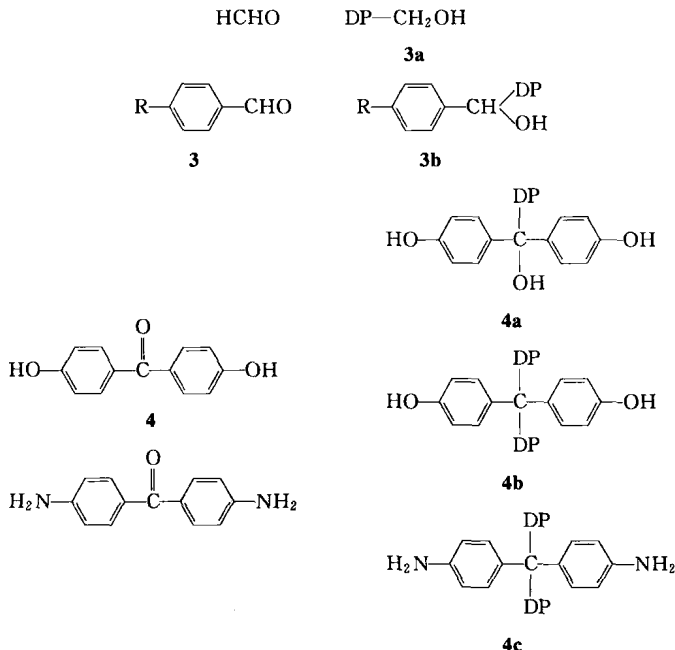
在已进行的研究中,P—H键能够与醌、醛酮、碳碳双键、碳氮双键和叁键、环氧基团等不饱和基团发生加成反应,而且反应仅需加热,无需催化剂,反应简单迅速。这些特性既符合当今材料科学发展中清洁制备、清洁生产、环境友好的要求,也使人们将磷杂菲基团引入各种材料变得异常容易。

首先,DOPO化合物与醌类化合物**1**、**2**在溶剂(甲苯、乙氧基乙醇、四氢呋喃等)条件、回流温度下,在数小时内即可近乎完全地进行加成反应,制备出含磷杂菲基团的二酚化合物**1a**、**2a**、**1b**^[12,17~21]。而二酚化合物可以作为制备酯类或环氧树脂化合物的重要原料,所以通过这一反应能够非常简单地将在磷杂菲作为苯环侧基引入到环氧树脂或酯类化合物中,进而将磷杂菲基团的各种性能赋予新构建的材料。

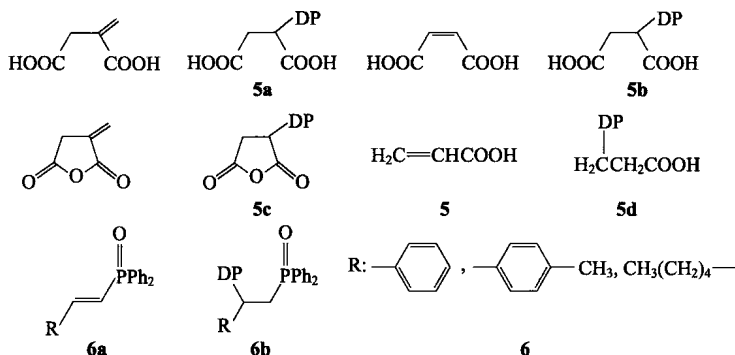




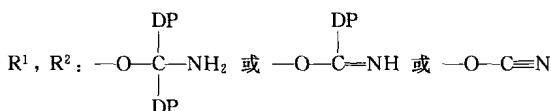
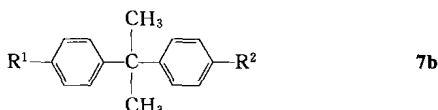
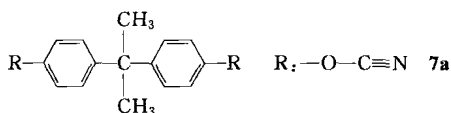
其次, DOPO 与另一类不饱和化合物醛酮也同样易于发生反应。反应体系可以是在溶剂(甲苯、二甲苯)温度 $90\sim 110^{\circ}\text{C}$ 下与甲醛^[4]或苯甲醛^{3[22]}发生反应,也能够以熔融的 DOPO 在 $160\sim 180^{\circ}\text{C}$ 直接与酮⁴发生反应^[9,23~25],制备出含有醇羟基的化合物^{3a、3b}和^{4a},也可以是醇羟基与 DOPO 的活泼氢进一步脱水的产物^{4b}和^{4c}。其中的醛酮化合物通常在反应前就带有羟基或氨基等活泼基团,因而反应后的产物作为芳香胺或芳香酚类化合物,可以作为酚醛树脂固化剂或环氧树脂的酚类反应单体以及制备聚酰胺的反应单体,将磷杂菲基团引入到相应的高分子材料中。



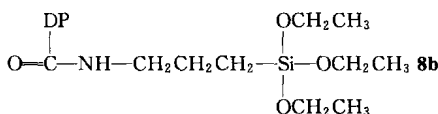
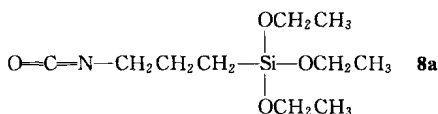
还有重要的一类反应，就是碳碳双键与 P—H 键的加成。该加成反应需要在 90~160℃ 下发生，可以在无溶剂条件下以熔融的 DOPO 与双键化合物直接进行加成反应，如含碳碳双键的马来酸、衣康酸及其酸酐化合物和丙烯酸 **5**^[14] 都能通过上述方法与 DOPO 进行加成反应获得含磷杂菲基团的化合物 **5a~5d**。这些含有磷杂菲基团的羧酸单体可以与二羟基化合物反应制备阻燃聚酯^[26,27]。Stockland 等^[28] 通过微波激发双键的方式，在无溶剂、无催化剂条件下使 DOPO 与化合物 **6a** 的碳碳双键发生加成反应制备了 **6b**，用微波加成的方法构建了新型磷杂菲化合物。



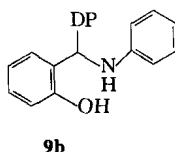
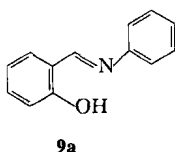
和 DOPO 与碳碳双键的加成反应相比, DOPO 和含碳氮叁键的氰酸酯化合物 **7a**^[29] 可以同样进行类似的反应, 即在无溶剂、无催化剂的条件下在 125℃ 下进行熔融加成反应合成化合物 **7b**。这类化合物由于反应生成氨基, 而且引入了 DOPO 基团, 因而可以作为阻燃固化剂用于固化阻燃环氧树脂。而 DOPO 与碳氮双键的加成更容易进行, 在有机溶剂 (二氯乙烷、四氢呋喃) 中, 在室温下, 化合物 **8a** 和 **9a** 即可与 DOPO 反应制备 **8b** 和 **9b**^[30,31]。这类反应的产物结构均符合反马氏加成的原则。**8b** 可以通过原位固化于环氧树脂中, 制备阻燃环氧树脂; **9a** 则用于制备无卤阻燃的热固性聚氧氮杂萘树脂。



7

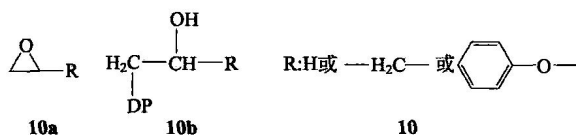


8

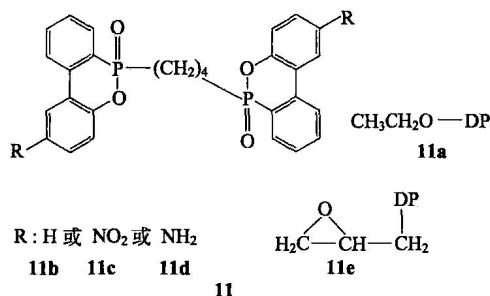


9

DOPO 还能够与包括环氧乙烷、烷烃环氧化合物、芳烃环氧化合物在内的各种含有环氧基团的化合物在 160°C 下发生加成反应, 形成含有磷杂菲基团的烷基醇化合物 **10b**^[13, 32~34]。通过这一加成反应, 磷杂菲基团能够被引入包括环氧树脂在内的各类环氧化合物, 使获得阻燃环氧树脂变得异常简单。加成反应使环氧化合物生成烷基基, 这为该化合物的进一步参与反应提供了新的活性基团。



除去上述的加成反应, DOPO 还能够与某些基团发生酯交换反应。已有的研究表明, DOPO 能够与原甲酸三乙酯反应制备化合物 **11a**, **11a** 再与 1,4-丁二醇发生酯交换反应, 合成出含磷杂菲基团的 **11b~11d**^[16]。这种引入磷杂菲基团的方式不再局限于需要原有分子结构中含有不饱和基团, 这为构建磷杂菲化合物提供了一个新的反应途径。



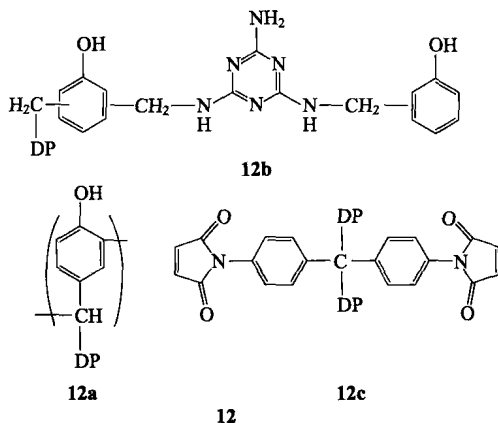
1.3 含磷杂菲基团化合物的阻燃性

到目前为止, 阻燃性能是含 DOPO 基团化合物中最具应用前景的方向。从 1998 年至今, 多个研究小组不断将磷杂菲基团引入到环氧树脂、酚醛树脂、聚酯等材料中, 制备了具有优异阻燃性能的阻燃材料。

1.3.1 阻燃环氧树脂

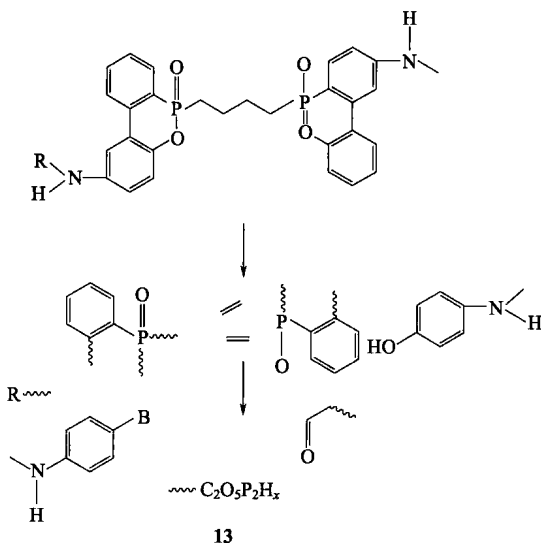
含磷杂菲基团的环氧树脂通常具有较高的玻璃化转变温度(耐锡焊)、优异的物理力学性能、低收缩性、高黏结性、良好的耐候性以及耐光性, 因而是目前极具发展前景的新型无卤阻燃材料^[11,12]。

将磷杂菲基团引入到环氧树脂中, 可以通过以下 3 种方式: 一是将 DOPO 与环氧树脂的环氧基团直接进行加成反应制备 **10b** 型阻燃化合物, 如 DOPO 与 DGEBA(双酚 A 缩水甘油醚) 反应制备阻燃环氧树脂^[19, 32~35]; 二是采用 DOPO 的衍生物 **1a**、**2a**、**4a**、**4b** 的酚羟基与环氧树脂通过加成反应制备含磷环氧树脂^[11, 19, 20, 23, 36~40]; 三是制备含 DOPO 的氨基化合物 **4c**、**11d**^[16] 和 **12** 等固化剂, 固化普通环氧树脂获得阻燃环氧树脂^[4, 22, 41~44]。但无论采用上述哪种方式获得基于磷杂菲基团的环氧树脂, 达到 UL-94 V-0 级的阻燃水平, 磷含量都在 1.1%(线性 PN) 到 2%(DDS) 之间, 具体值与含氮固化剂等因素有关。固化后的环氧树脂的玻璃化转变温度会明显提高, 燃烧时无熔滴且发烟量更低, 其受热降解后的成炭量将会得到明显提高。



Schartel 等对 **11a** 作为添加剂的环氧树脂和 **11d** 作为固化剂含磷杂菲基团环氧树脂的降解行为研究表明: 一方面磷杂菲基团只有被键接到环氧树脂分子上, 才能够表现出阻燃作用, 否则可能在受热时先行挥发; 另一方面磷杂菲基团主要在 430~500℃ 的第二段降解区间发挥阻燃作用, 降解产物的挥发分中未能检测到含磷化合物, 表明磷元素主要留在凝聚相中发挥阻燃作用, 其降解过程见

13^[16]。通过其分解方程可以看出,磷杂菲基团分解成为苯基磷酸,进一步降解形成玻璃态磷化合物^[45],富磷的残炭阻止了环氧树脂的进一步降解^[11],是材料氧指数提高和阻燃性能优异的主要原因。



1.3.2 阻燃聚酯

除去将 DOPO 引入环氧树脂中广泛研究和应用之外,将 DOPO 应用于聚酯阻燃是另一个十分具有应用前景的领域。已有的研究表明,可以通过引入 DOPO 基团制备阻燃 PET、PEN、PBN、全芳香共聚酯、阻燃液晶共聚酯等聚酯化合物,在磷含量低于 1% 的情况下获得 UL-94 V-0 级的阻燃性能。

王春山等通过将 1a、2a、5a 替代 PET、PEN、PBN 的部分二醇或二酸单体,制备含磷杂菲的 PET、PEN、PBN 共聚酯。由于刚性菲环和磷的存在,在共聚酯 14a~14d 的磷含量分别达到 0.75%、0.5%、0.48%、0.96% 时,阻燃性能即可达到 UL-94 V-0 级,而且与纯 PET 相比产生更少量的烟和熔滴^[11,30]。