

磷源的选择及三种含磷阻燃剂的合成与阻燃性

范瑞兰*, 黄晓玲

内蒙古大学化学化工学院, 内蒙古自治区有机功能分子合成与应用重点实验室, 呼和浩特 010021

摘要: 在磷系阻燃剂合成中磷源化合物的选择至关重要, 除考虑其阻燃效果外, 反应性、稳定性及价格也是重要的参考要素。本文比较了三氯氧磷、六氯环磷腈及植酸三种不同磷源化合物的优缺点, 并结合科研实践介绍了三种含磷阻燃剂的合成及对聚氨酯的阻燃功效, 为阻燃剂合成设计中磷源的合理选择提供了一些参考。同时相关反应及表征知识也是对基础有机化学教学内容的延展, 可加深学生对知识点的理解并将其关联到科研实践中。

关键词: 磷源化合物; 含磷阻燃剂; 合成表征; 阻燃性

中图分类号: G64; O6

Selection of Phosphorus Sources and Synthesis of Three Phosphorus-Containing Flame Retardants with Evaluation of Their Flame Retardant Performance

Ruilan Fan*, Xiaoling Huang

Inner Mongolia Key Laboratory of Synthesis and Application of Organic Functional Molecules, College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China.

Abstract: The choice of phosphorus source compounds plays a pivotal role in the synthesis of phosphorus-based flame retardants. In addition to evaluating flame retardant efficiency, critical parameters such as chemical reactivity, thermal stability, and economic feasibility must be carefully considered. This study presents a comparative analysis of three distinct phosphorus sources: phosphorus oxychloride, hexachlorocyclotriphosphazene, and phytic acid, highlighting their respective advantages and limitations. Furthermore, we detail the synthetic procedures for three phosphorus-containing flame retardants and demonstrate their effectiveness in enhancing the flame resistance of polyurethane materials. These findings offer valuable guidance for the judicious selection of phosphorus sources in flame retardant design. The presented chemical reactions and characterization methodologies also serve as practical extensions to fundamental organic chemistry curricula, facilitating students' comprehension of theoretical concepts through their application in research contexts.

Key Words: Phosphorus source compounds; Phosphorus-containing flame retardants; Synthesis and characterization; Flame retardancy

在强调低碳环保的今天, 阻燃剂作为仅次于增塑剂的第二大高分子助剂, 正朝着高效、低烟、低毒的方向快速发展。欧盟《关于限制在电子电气设备中使用某些有害成分的指令》(RoHS)明确规定, 二十年前广泛使用的第一代卤系阻燃剂(如多溴联苯和多溴二苯醚)因具有毒性、生物累积性和环境持久性, 已被严格限制或禁止使用^[1,2]。近年来, 一些氯化物和溴化阻燃剂因其潜在的健康和环境

收稿: 2024-10-08; 录用: 2025-02-17; 网络发表: 2025-05-14

*通讯作者, Email: ruilanfan@imu.edu.cn

基金资助: 内蒙古自然科学基金(2024LHMS05036)

风险,被列入《欧盟化学品注册、评估、许可和限制法规》(Reach)的高度关注物质(SVHC)清单^[3]。在此背景下,磷系阻燃剂,特别是同时含有磷、氮的膨胀型阻燃剂(IFR),因其低毒性、低腐蚀性、低发烟量、环境友好性以及高效的阻燃性能,在可持续阻燃领域受到广泛关注,并成为替代传统卤系阻燃剂的重要选择。然而,我国在阻燃剂的研发、生产及应用方面与发达国家仍存在较大差距,尤其是在高端环保型阻燃剂领域。这一差距不仅凸显了我国阻燃剂行业的不足,也为阻燃化学工作者提供了广阔的探索空间和创新机遇。未来,通过加强基础研究、推动技术创新以及促进产学研合作,我国有望在阻燃剂领域实现突破,为全球绿色化学和可持续发展贡献力量。

磷系阻燃剂具有多种氧化态,且品种多、应用范围广、实用性强,是一类重要的阻燃材料,主要以凝聚相的方式进行阻燃:在阻燃复合材料燃烧过程中,磷系阻燃剂中的磷分解形成磷酸、焦磷酸、聚磷酸等酸性物质催化聚合物成碳,形成的致密碳层覆盖于材料表面,在隔绝热源和可燃气进入的同时,还能阻止熔滴滴落,避免再次引发火灾。这种低毒、低烟、无腐蚀性气体释放的阻燃特点,使其成为阻燃剂研究的热点^[4,5]。

不同磷源化合物的阻燃性、反应性、稳定性及价格是阻燃剂合成设计中需要考虑的重要因素,本文从以上几个方面分别评价了三氯氧磷(POCl_3)、六氯环三磷腈(HCCP)、植酸(PA)三种常见磷源化合物的优劣性,为有机含磷阻燃剂的合成设计提供参考,同时结合自身科研实践介绍了对应不同磷源的三种磷氮阻燃剂的合成方法及对聚氨酯的阻燃功效,其中涉及的反应及表征方法都是对有机化学课堂教学内容的拓展,在丰富教学内容的同时培养了学生的创新意识,可让学生在学好基础知识的同时开阔科研视野。

1 三种磷源化合物简介

1.1 三氯氧磷

三氯氧磷也称磷酰氯,无色透明的刺激性液体,其分子式为 POCl_3 ,结构中三个P—Cl键极不稳定,不可与水、酸等极性物质相遇,否则剧烈分解,释放氯化氢气体,是生产农药、医药、染料、磷酸酯及阻燃剂的重要化工原料^[6]。

磷酰氯性质活泼,反应性类似于碳酰氯,可以与含羟基、氨基等亲核性试剂反应合成磷酸酯、磷酰胺等含磷衍生物。其结构中包含的三个P—Cl键都具有极强的反应性,可通过控制反应条件实现多种修饰。例如在阻燃剂的合成设计中常利用三氯氧磷的高反应活性与醇类化合物反应合成结构多样的磷酸酯类阻燃剂(图1)^[7]。三氯氧磷与胺类化合物反应活性更强,在合成设计中可将其先与羟基化合物反应,再利用剩余的P—Cl与氮源化合物反应合成P—N阻燃剂(图2)^[8]。

很显然当选择三氯氧磷作为磷源时,原料活性高、可修饰性强、产物结构丰富。但同时由于三氯氧磷化学性质活泼,遇水剧烈反应,与空气接触即产生大量浓烟,甚至引起爆炸。在三氯氧磷的生产、运输、储存及使用过程中存在着灼烫、爆炸、中毒等风险,已被列入三类监控化学品,这也直接导致其同时存在价格及环保上的劣势。

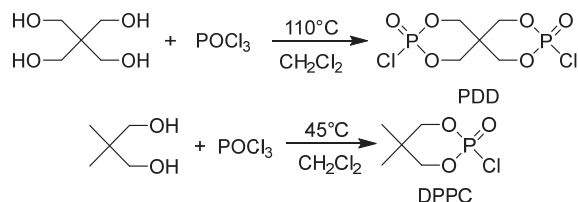


图1 三氯氧磷与多元醇的反应



图2 基于三氯氧磷的P-N阻燃剂结构式

1.2 六氯环三磷腈

六氯环三磷腈(HCCP, hexachlorocyclotriphosphazene)为一种粉末状结晶,由五氯化磷与氯化铵反应得到。该化合物包含磷氮原子交替组成的环状有机-无机杂环共轭结构,其中每一个磷原子上连接的两个P—Cl键都具有高反应活性,通过取代反应可以合成系列环磷腈衍生物,也是磷腈类聚合物的基本起始原料。

HCCP分子结构中含有丰富的P、N和Cl元素,加之稳定的共轭环骨架赋予其独特的阻燃性和自熄性。其结构中的磷、氮主链能够发挥共轭效应,因此该化合物不同于一般的含有P—Cl键的化合物,具有较好的热稳定性和化学稳定性,可较长时间暴露在空气中不被氧化、水解或开环。而可修饰的P—Cl键又将其转变为结构多样的环磷腈类衍生物,因此HCCP成为阻燃剂结构设计的热点^[9]。环磷腈结构模块因高含量的P、N元素构成协同体系,从而显示出良好的阻燃性能,广泛应用于塑料、纸张、木材及纤维等高分子材料的阻燃处理。磷和氯结合后表现出非常独特的化学反应性,在一定条件下HCCP的六个P—Cl键可与醇酚类、胺类化合物通过亲核取代反应构建各种结构新颖的环磷腈阻燃剂(图3),这是此化合物的独特之处^[1,10]。线型聚磷腈的合成主要是由六氯环三磷腈经过高温开环聚合再由不同的基团取代氯原子来实现^[11](图4),而环状聚合物通常经六个P—Cl键与双官能团或多官能团化合物的多位置取代反应形成超支化聚合物^[12](图5)。

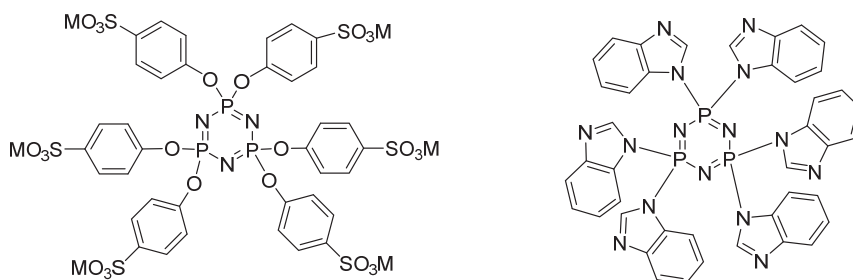


图3 新型磷腈阻燃剂结构式

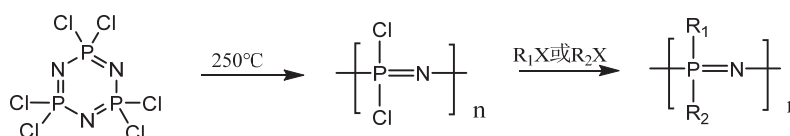


图4 线性聚磷腈的合成过程

1.3 植酸

在石油资源日益枯竭的当下,发展以可再生资源为原料的阻燃剂势在必行。生物基阻燃剂原料一般来自植物或其他可再生资源,在实现阻燃的同时具备可再生、环境友好、价格低廉等优点。近十几年来,生物基阻燃在可持续阻燃领域的地位不断上升,是未来阻燃剂最有前景的方向之一。

植酸(PA)又名环己六醇磷酸酯,是植物种子中磷的主要储存形式,因其具有容易降解、生物相容性良好、无毒、价格低廉等优点,常被应用于生物传感器、纳米材料及防腐蚀等领域。PA含有六个磷酸基团,作为大分子有机磷酸,拥有较高的磷含量(28%,质量分数)。环境友好、可降解、无毒等特性赋予其极大的阻燃应用潜力。当与其他体系构成膨胀阻燃剂时,可以同时担任碳源和磷源两种角色。自身结构的优势使得PA在生物基阻燃领域备受青睐^[13],包含植酸单元的阻燃剂在聚氨酯(PU)、环氧树脂(EP)、聚乙烯醇(PVA)等阻燃应用中均有不凡的表现。

PA属水溶性有机酸,常见的状态为水溶液,相较于三氯氧磷、三氯化磷、磷酸等腐蚀性强、遇水易分解的磷源物质,PA性质温和、无腐蚀性、易于保存、易于操作。这种存在形式也适合织物阻

燃处理，但植酸作为磷源最大的缺陷在于其阻燃耐久性差，往往需要利用其磷酸基团与羟基、氨基及金属盐的反应形成相应的植酸酯、植酸胺及植酸金属盐。这类植酸基阻燃剂无论是单独使用还是复配都表现出非常好的阻燃抑烟效果。例如植酸和多羟基的糖类及含氨基的生物质类化合物可顺利得到全生物基阻燃剂，用于一些生物安全性要求高的领域如纺织工业、食品包装等^[14,15] (图6、图7)。

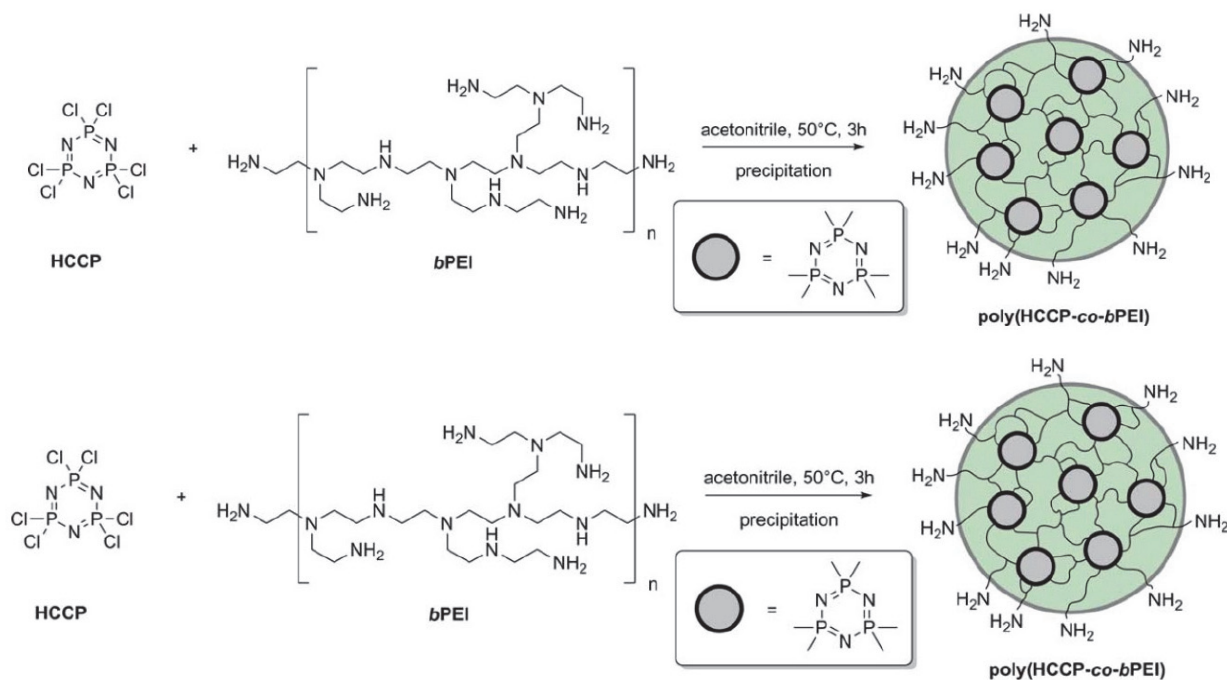


图5 聚(HCCP-co-bPEI)微球的合成路线

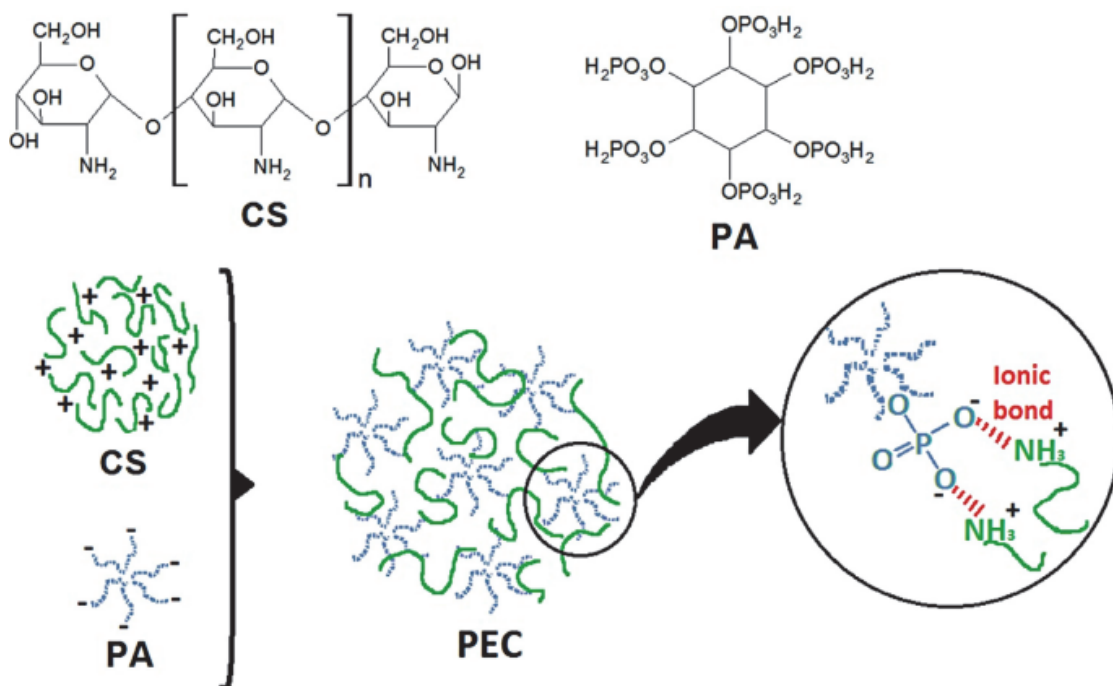


图6 植酸壳聚糖聚电解质制备示意图

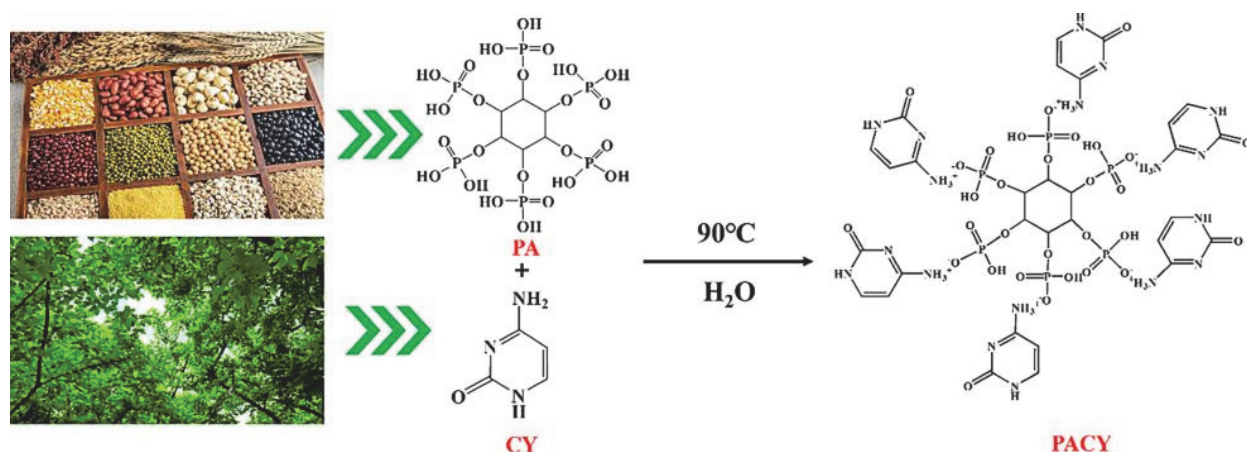


图7 植酸和胞嘧啶合成的全生物基阻燃剂

2 三种含磷阻燃剂的合成与阻燃性

对应于以上三种磷源化合物，结合本课题组的科研工作，我们介绍三种含磷阻燃剂的设计、合成及表征方法，并通过对聚氨酯的阻燃评价其阻燃效果。

2.1 淀粉磷酸酯酰胺(HSPM)的合成、表征及阻燃性

淀粉分子的基本组成单元是 α -D-吡喃葡萄糖。直链淀粉是 α -D-吡喃葡萄糖单元通过 α -1,4-糖苷键连接而成，而支链淀粉则是在直链淀粉的基础上，通过 α -1,6-糖苷键连接而成的高支化的分子。淀粉颗粒上的活性羟基大多以氢键键合在一起，因此反应活性并不高。通过酸水解的方式可将淀粉中多糖单元的1,4-糖苷键和1,6-糖苷键水解为羟基，生成一系列分子量较小的物质，同时释放出更多的活性羟基。

在一定浓度的盐酸作用下，淀粉表面羟基结合力比较弱的无定形区遭到破坏。图8为本课题组前期研究发现原淀粉(St)和水解淀粉(HSt)的SEM照片(分别放大500倍和5000倍)。St颗粒为大小不一，表面光滑的圆形或椭圆形颗粒。形状完整，无裂缝现象；HSt颗粒表面有小碎片，出现了不同程度的破碎或者侵蚀现象，但并未改变淀粉的结构。

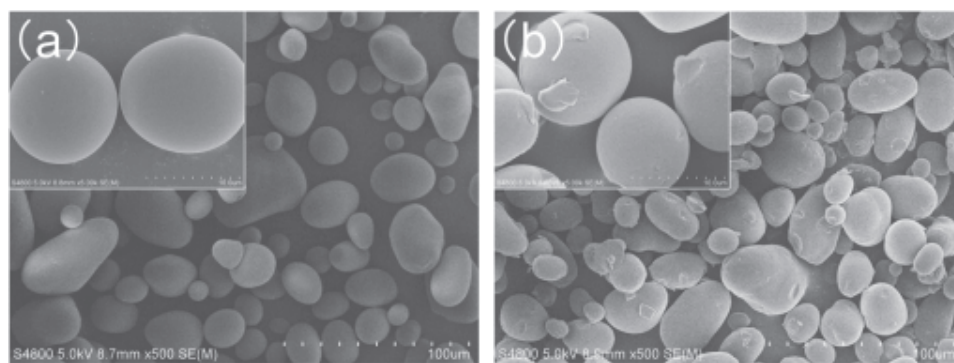


图8 原淀粉(a)和水解淀粉(b)的SEM照片

原淀粉以一定浓度的盐酸调成淀粉乳，于一定温度下加热，搅拌，反应一定时间，可水解为小分子量水解淀粉。之后利用三氯氧磷与水解淀粉活性羟基的高反应性可顺利得到淀粉磷酸酯SPC，同时可通过增加三氯氧磷用量使SPC结构中保留部分P-Cl，后者可与三聚氰胺丰富的氨基发生取代反应进一步引入氮源化合物，于是通过以上路径我们合成一种集碳源(淀粉)、磷源(三氯氧磷)及氮源(三聚氰胺)于一体的膨胀型阻燃剂淀粉磷酸酯酰胺(HSPM) (图9) [16]。

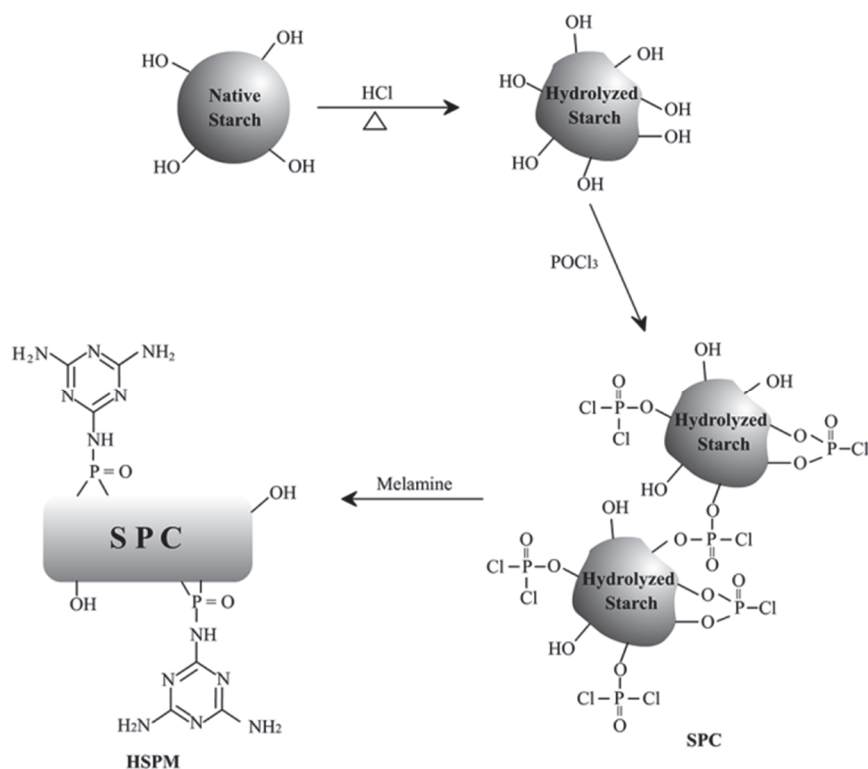


图9 HSPM的合成路线

图10中为St、HSt及HSPM的FT-IR光谱，HSPM峰型较前二者出现明显变化。1014 cm^{-1} 处出现的峰对应于P—N键，3471、3417、3336和3118 cm^{-1} 处出现的峰对应于一NH基团，由于HSPM含有各种类型的一NH基团(O=P—NH, C—NH和—NH₂等)，导致呈现复杂的一NH吸收宽峰。St、HSt和HSPM的磷含量分别为0.033%、0.010%和0.164%。HSPM磷含量的提高也证明了三氯氧磷与水解淀粉的反应程度远超过与原淀粉的反应性。

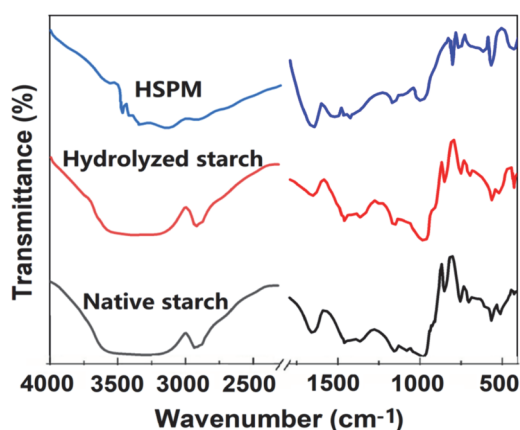


图10 St、HSt及HSPM的FT-IR光谱

以HSPM对PU进行阻燃改性，PU/HSPM (30%)的极限氧指数LOI达到29%，垂直燃烧可达UL-94 V-0级，达到难燃材料级别。锥形量热测试(Cone)结果表明，HSPM可以显著降低材料的热释放速率、烟释放速率和总生烟量，表现出优异的阻燃效果^[16]。

HSPM的合成涉及本科有机化学教学中的糖类化合物的结构、反应性及红外光谱的解析。首先是淀粉的分类(直链淀粉和支链淀粉)及其反应性差异是教学中的重点。淀粉作为多羟基化合物,因强烈的氢键作用,其反应活性并不高,即使与活性极高的三氯氧磷反应,其含磷量也较低。为了提高阻燃剂的含磷量,需要对淀粉进行酸水解,切断多糖单元中的1,4-糖苷键和1,6-糖苷键,释放出更多的活性羟基,以便更有效地参与后续反应。其次是有关红外光谱的解析:教材通常讲解游离态的O—H伸缩振动吸收峰位于 $3500\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$,通常表现为强而锐的吸收。然而,由于氢键的缔合作用,O—H吸收峰往往会宽化并发生红移。类似的现象也会出现在N—H基团的伸缩振动吸收中。HSPM分子中既含有一OH基团,又含有多种—NH基团,因此,这些基团的相互作用导致在 $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ 范围内形成复杂的宽峰。这一合成与表征的实例不仅验证了糖类化合物的反应性,还通过红外光谱清晰地展示了不同基团的特征吸收,可以作为课堂中的优秀案例,帮助学生更好地理解化合物的分子结构及其对应的光谱特征。通过该实例,学生能够直观地看到如何利用红外光谱分析来识别产物的官能团,从而加深对理论知识的理解。

2.2 植酸淀粉酯三聚氰胺盐(PSTM)的合成、表征与阻燃性

实验过程中我们发现,虽然以三氯氧磷改性淀粉可制得含磷量较高的产物(最高可达0.164%),但同时也存在以下问题:(1)三氯氧磷不稳定,遇水极易分解,原料试剂须尽可能除水干燥;(2)也是由于以上原因,考虑到部分三氯氧磷水解的因素,为保证淀粉羟基反应完全需要大大过量的三氯氧磷;(3)最为不便的是三氯氧磷腐蚀性和挥发性极强,接触空气立刻产生大量氯化氢,操作、使用、存储都极为不便,加之近年来其价格飞涨,在筛选其替代物过程中我们尝试以植酸完成淀粉的磷酸酯化。采用上述方法对淀粉进行酸水解,使其释放出更多的活性羟基^[16],之后与植酸发生酯化交联并进一步与三聚氰胺(蜜胺)反应,得到离子型阻燃剂植酸淀粉酯三聚氰胺盐(PSTM)(图11)^[17]。

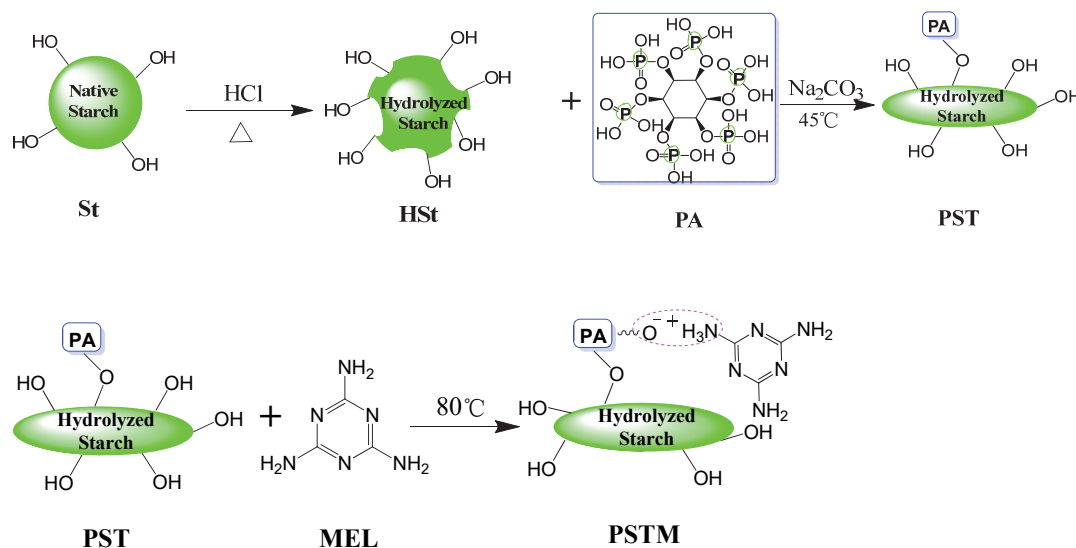


图11 PSTM的合成路线

虽然水解淀粉与植酸的磷酸酯化程度较其与三氯氧磷的酯化弱一些,但由于植酸分子本身的含磷量高,在我们的研究范围内淀粉植酸酯(PST)的含磷量最高可达1.77%。

图12是HSt、PST及PSTM的红外光谱图。HSt的特征吸收归属为: 3440 cm^{-1} 为—OH的伸缩振动峰; 2931 cm^{-1} 归属于C—H的伸缩振动; 1649 cm^{-1} 为淀粉中C=O特征吸收。PST与HSt相比,最明显的变化为 $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现两类—OH吸收,这归因于植酸化的淀粉中存在淀粉基—OH和植酸—OH。另外PST的C=O的吸收峰变弱,可能与植酸中—OH存在氢键缔合作用有关。植酸P=O

吸收峰出现在 1310 cm^{-1} ， 860 cm^{-1} 处的吸收峰为植酸P—O吸收峰。PSTM在 $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰发生进一步分裂并宽化，这是因为三聚氰胺结构引入了—NH基团，而—NH与—OH吸收峰位置接近。 1549 cm^{-1} 和 1435 cm^{-1} 处的吸收峰归属为三聚氰胺结构中三嗪环的特征峰。此外，由于PSTM结构中存在淀粉植酸酯与三聚氰胺形成的铵盐，P—O基团的特征峰从 860 cm^{-1} 红移到了 814 cm^{-1} 。

为了进一步证实产物的化学结构，我们对PSTM进行了核磁共振磷谱(^{31}P NMR)表征(图13)。水解淀粉分子结构中的C-2、C-3和C-6位羟基均可与植酸(PA)发生酯化反应，其中C-6位的伯羟基由于空间位阻较小且反应活性较高，优先与PA反应，而C-3位的仲羟基反应活性次之，C-2位的羟基虽然理论上也可以参与反应，但由于其空间位置靠近糖环的刚性结构，反应活性进一步受到限制。在 ^{31}P NMR谱图中， δ 6.29处的强特征峰归属于C-6位羟基与PA发生酯化反应后形成的磷酸酯键中的磷原子信号； δ 4.59处出现的较弱特征峰则表明部分C-3位羟基也参与了酯化反应，在实验条件下未检测到明显的C-2位酯化反应信号^[18]。此外， δ 2.51和3—4范围内的吸收峰可归属于未反应的游离磷酸基团中的磷原子信号^[19]。

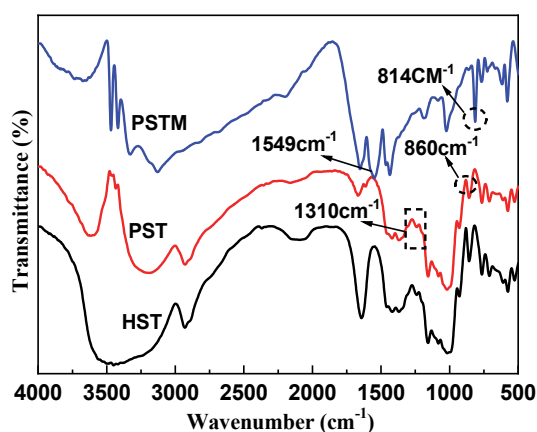


图12 HSt、PST和PSTM的红外谱图

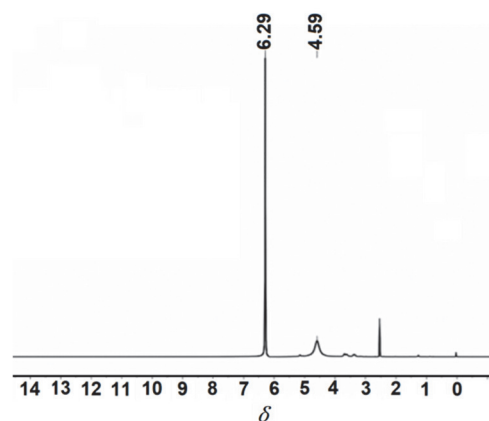


图13 PSTM的 ^{31}P NMR

以PSTM对PU进行阻燃改性，PU/PSTM (30%)的LOI达到25.6%，垂直燃烧测试(UL-94)达到V-0级，无熔滴现象。Cone测试表明阻燃体系的热释放速率、总热释放量、烟雾释放速率和总烟释放量均显著降低。虽然相较于HSPM同等添加量时的LOI略低，但也同样达到了难燃级别。

PSTM的合成使用的磷源为植酸。与三氯氧磷相比，植酸的酯化能力较弱，这种反应性差异类似于羧酸或酰氯在与醇反应时的差异。在羧酸衍生物的相互转化中，羧酸与醇的反应是可逆的，转化率较低，因此通常需要先先将羧酸转化为反应性更高的酰氯，再与醇反应以制备酯类化合物。然而，在本实例中，合成PSTM所用的醇类物质是极性较大的淀粉，其在常见的有机溶剂中溶解度较低，而使用绿色溶剂水则更易分散。在这种情况下，虽然三氯氧磷的酯化能力更强，但由于它不能与水接触，因此植酸的水溶液成为一种理想的磷酸酯化试剂。这一选择不仅适合实际操作，还为学生提供了灵活应用理论知识的机会。在PSTM的表征中，除了红外光谱外，还使用了 ^{31}P 核磁共振(^{31}P NMR)来进一步确认反应的发生及磷的引入情况。通过不同吸收峰的位置和强度，可以明确植酸与淀粉中不同位置的羟基发生了反应。此类分析为学生提供了丰富的案例，能够在有机化学课堂上帮助他们理解化合物反应性的差异以及如何通过波谱技术来解析复杂的分子结构。这不仅拓展了学生对有机反应的理解，也培养了他们对波谱解析方法的应用能力。

2.3 六氯环磷腈为磷源的P-N-Si型阻燃剂m-SKACP的合成、表征及阻燃性

粒径为 $0.05\text{--}2\ \mu\text{m}$ 的单分散 SiO_2 球形颗粒首次由Stöber等人合成^[20]，其优点是可以选择一定粒径范围内高度单分散的纳米微球，并且可利用硅球表面羟基的反应性实现其有机功能化包覆^[21]。因此

Stöber法成为二氧化硅纳米微球制备的最常用方法。在此基础上, Mukherjee等^[22]利用模板法合成了介孔二氧化硅微球(m-SiO₂)。

本课题组参照文献方法, 以TEOS为硅源, 以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂, 在碱性条件下合成了m-SiO₂^[23]。并以硅烷偶联剂KH560对m-SiO₂进行改性得到带有环氧基结构的m-SK, 之后利用4-氨基吡啶(4-AP)氨基与环氧基的碱性开环将氮源引入。新生成的羟基及氨基可与磷源化合物六氯环磷腈发生亲核取代反应, 进一步引入磷源, 合成一类无机-有机杂化P-N-Si阻燃剂m-SKACP, 合成路线如图14所示^[24]。

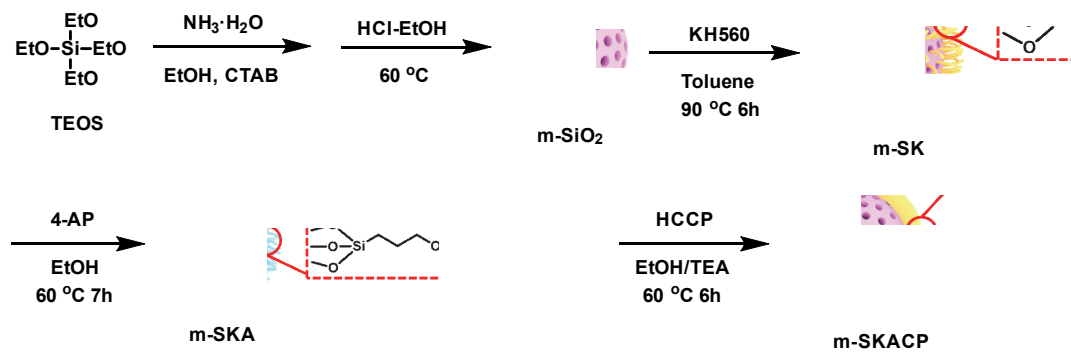


图14 m-SKACP的合成路线

利用FT-IR光谱对比了m-SiO₂, m-SK, m-SKA, m-SKACP的结构变化。如图15所示, m-SiO₂的Si-O特征吸收峰出现在965、804及455 cm⁻¹处, 1087 cm⁻¹为Si-O-Si的伸缩振动峰, 3300–3500 cm⁻¹为-OH的伸缩振动峰。经过KH560表面改性后, m-SK在702 cm⁻¹的位置出现环氧基团的弱吸收峰, 2900 cm⁻¹亚甲基(-CH₂-)的特征峰明显增强, 而3300–3500 cm⁻¹羟基吸收峰减弱, 这表明m-SiO₂表面大部分的-OH与KH560发生了反应。m-SKA吡啶环骨架的特征峰出现在1658和1541 cm⁻¹, 在3390 cm⁻¹附近出现较宽的归属于-OH和-NH-的特征峰, 这是由于反应后生成了一OH、-NH-双官能团。以上峰的变化证明结构中引入4-AP并且与环氧基团发生开环反应。最后利用结构中的一OH和-NH-与HCCP中活泼的P-Cl键发生亲核取代, 所制备的m-SKACP在保留原有吸收峰的情况下, 在1099 cm⁻¹出现HCCP环骨架特征峰, 1084、1091 cm⁻¹出现P-O-C、P-N-C的特征峰^[25]。

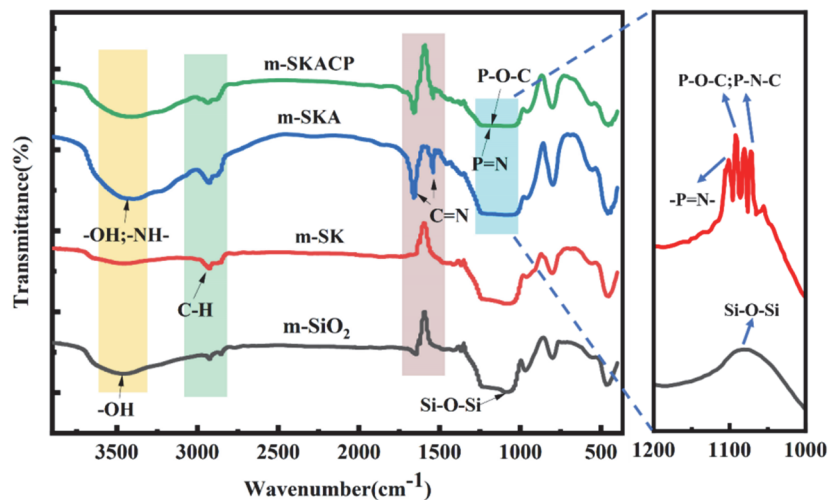


图15 m-SiO₂, m-SK, m-SKA, m-SKACP的FT-IR图

图16(a)、(b)分别为m-SKA在5 μm 和500 nm下的SEM图,从图中可观察到,在连接了4-AP以后,球体表面变得更加粗糙,分散性变差,在放大图中能够观察到4-AP分子的引入使表面形成一层不均匀的无定型物质。在m-SKA的TEM图16(c)、(d)中能够观察到m-SKA形变明显,并出现类似壳核状形貌。从图16(e)、(f) m-SKACP的SEM图能够看出,随着改性的逐步深入,纳米球逐渐倾向于形成更大直径的纳米颗粒,粒径在500–700 nm的范围内。球体之间的团聚现象变得更为严重,这是由于HCCP本身具有多个可反应的P–Cl键,这些键会与不同硅球表面的一OH和–NH–发生反应,使硅球与硅球之间产生交联,导致其难以分散成独立的纳米球体。在m-SKACP的TEM图16(g)、(h)中观察到,纳米球在经过一系列化学反应后,部分球体发生破损与塌陷,这是因为在多重反应下经过剧烈搅拌所导致的。

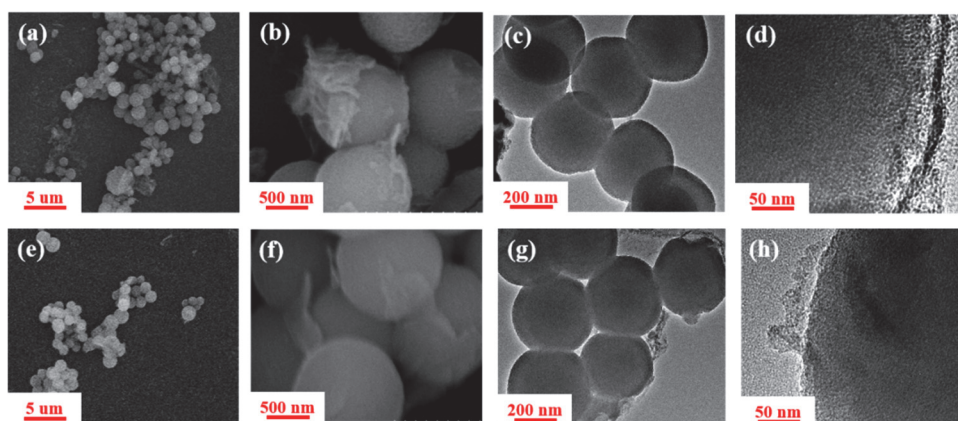


图16 (a)、(b) m-SKA的SEM图; (c)、(d) m-SKA的TEM图;
(e)、(f) m-SKACP的SEM图; (g)、(h) m-SKACP的TEM图

15%添加量下PU/m-SKACP的LOI值为21.1%, UL-94测试达到V-2级别,燃烧过程中烟雾释放明显,相较于纯PU的LOI值19.2%, UL-94测试无级别阻燃性略有提高,但不及以上两种阻燃体系明显,推测原因可能是硅球表面羟基易发生分子间聚合,导致其反应性降低,有机改性程度有限,经多步反应引入的磷源、氮源有限,三种阻燃元素间的协同作用不显著。当添加量达到30%时,阻燃剂与基材相容性急剧下降,产生严重的掉渣现象,因此无法与上述两种阻燃体系做对比。

m-SKACP的合成涉及多个步骤。首先, m-SiO₂表面羟基与硅烷偶联剂(KH560)中的硅羟基通过脱水缩合反应形成化学键,生成的m-SK结构中含有环氧基团。接着,环氧基团与含有氨基的4-AP发生碱性开环反应,生成带有氨基和羟基的m-SKA。随后, m-SKA中的氨基和羟基与含有多个P–Cl键的六氯磷腈(HCCP)发生亲核取代反应,生成稳定的五元环系化合物m-SKACP。

这一多步合成路线涵盖了有机化学中多种重要反应,包括醇羟基的缩合反应、环氧乙烷的开环反应,以及羟基和氨基的亲核取代反应,同时还展示了这两类亲核试剂反应性的差异。这些反应为有机化学课堂中的相关知识点提供了很好的实践例子,能够帮助学生加深理解。此外,由于m-SKACP是一种无机-有机杂化材料,其结构表征不仅依赖常规的有机波谱技术,还需要借助扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)等手段来表征其形貌和结构。在专业基础课的教学中,适当引入这些先进的表征手段,以帮助学生更早地接触科学研究中的前沿技术和方法,增强他们的科研素养。

3 结语

在有机含磷阻燃剂的合成设计中磷源化合物的选择至关重要,其反应性、稳定性、含磷量、可操作性及价格均需考虑,综合评估最终目标阻燃剂的合成难易及使用价值。基于科研实践通过三种

阻燃剂的合成设计及结构表征, 介绍了三种常见磷源化合物的反应性及阻燃效果, 一方面为科研工作中有机含磷阻燃剂的设计提供一些启发, 另一方面, 涉及的相关反应及结构表征方法可作为基础有机化学的相应知识点的拓展实例。通过这一科研实例将本科教学内容延伸, 拓展学生的知识视野, 从而提高课程教学效果。除以上磷源化合物以外, 其他常用的含磷化合物也能充当阻燃剂的磷源, 如磷酸、聚磷酸铵、三氯化磷等, 在此不一一介绍。总之, 在有机含磷阻燃剂的合成设计中磷源化合物扮演着至关重要的角色, 关系到阻燃剂的综合表现以及是否具有市场化应用前景。

参 考 文 献

- [1] 魏榕, 王学, 于水欢, 姚哲侃, 苗志伟. *大学化学*, **2021**, *36* (2), 1912043.
- [2] European Parliament and Council. Directive 2002/95/EC on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (RoHS)[S]. [2025-05-14]. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32002L0095>
- [3] European Parliament and Council of the European Union. Regulation (EC) No 1907/2006 Concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH)[S]. [2025-05-14]. <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2006/1907/oj>
- [4] Basak, S.; Raja, A. S. M.; Saxena, S.; Patil, P. G. *Polym. Degrad. Stabil.* **2021**, *189*, 109603.
- [5] Xu, Y. J.; Qu, L. Y.; Liu, Y.; Zhu, P. *Carbohydr. Polym.* **2021**, *260*, 117827.
- [6] 茅建明. 精细化工原料及中间体, **2003**, No. 6, 14.
- [7] Ma, H. Y.; Tong, L. F.; Xu, Z. B.; Fang, Z. P.; Jin, Y. M.; Lu, F. Z. *Polym. Degrad. Stabil.* **2007**, *92* (4), 720.
- [8] Fan, R. L.; Guo, L.; Wang, P. Z.; Chen, S. F.; Bian, Z. X. *Chem. Eng. Commun.* **2015**, *202* (1), 96.
- [9] Poscher, V.; Teasdale, I.; Salinas, Y. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2* (2), 655.
- [10] 袁晓雪. 纳米二氧化硅超支化改性制备P-N-Si阻燃剂及其阻燃性研究[硕士学位论文]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2021.
- [11] 徐智. 基于六氯环三磷腈的新型磷系阻燃剂的合成及性能研究[硕士学位论文]. 武汉: 武汉工程大学, 2023.
- [12] Köhler, J.; Kühl, S.; Keul, H.; Möller, M.; Pich, A. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2014**, *52* (4), 527.
- [13] Chen, W. X.; Liu, H. B.; Yan, Q. M.; Chen, Q. H.; Hong, M. C.; Zhou, Z. X.; Fu, H. Q. *Compos. Commun.* **2024**, *48*, 101949.
- [14] Zhang, T.; Yan, H. Q.; Shen, L.; Fang, Z. P.; Zhang, X. M.; Wang, J. J.; Zhang, B. Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53* (49), 19199.
- [15] Qin, W. P.; Zhang, R. K.; Fu, Y.; Chang, J. *Polym. Int.* **2024**, *73* (3), 213.
- [16] Qu, H.; Fan, R. L.; Yuan, J. L.; Liu, B. B.; Sun, L. J.; Tian, R. K. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2017**, *56* (16), 1760.
- [17] 邢亚琳. 生物基阻燃剂的合成及其对聚氨酯的阻燃改性研究[硕士学位论文]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2018.
- [18] Li, M.; Yoo, C. G.; Pu, Y. Q.; Ragauskas, A. J. *ACS Sustainable Chem. & Eng.* **2018**, *6* (1), 1265.
- [19] Šala, M.; Makuc, D.; Kolar, J.; Plavec, J.; Pihlar, B. *Carbohydr. Res.* **2011**, *346* (4), 488.
- [20] Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. *J. Colloid. Interf. Sci.* **1968**, *26* (1), 62.
- [21] Li, S. S.; Wan, Q.; Qin, Z. H.; Fu, Y. H.; Gu, Y. T. *Langmuir* **2014**, *31* (2), 824.
- [22] Mukherjee, I.; Mylonakis, A.; Yi, G.; Samuel, S. P.; Li, S. X.; Wei, R. Y.; Kojtari, A.; Wei, Y. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2009**, *122* (1), 168.
- [23] Cai, Q.; Luo, Z. S.; Pang, W. Q.; Fan, Y. W.; Chen, X. H.; Cui, F. Z. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (2), 258.
- [24] 马骁. 基于纳米SiO₂的P-N-Si系阻燃剂的合成及其对聚氨酯的阻燃改性研究[硕士学位论文]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2019.
- [25] Xu, Y. C.; Zhang, X.; Liu, Z.; Zhang, X. L.; Luo, J.; Li, J. Z.; Shi, S. Q.; Li, J. C.; Gao, Q. *Chem. Eng. J.* **2022**, *446*, 137065.