

一类新的环簇膦腈聚合物的合成与表征

张 腾 蔡 晴* 吴战鹏 金日光

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 以三对硝基苯氧基三苯氧基环三膦腈和六对硝基苯氧基环三膦腈为主要单体, 采用活性硝基亲核取代的方法, 合成了一类新的环簇膦腈聚合物。单体和聚合物的结构通过元素分析、IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 等方法得到确认。聚合物的性质采用 DSC, TGA 等方法进行了研究。发现由三对硝基苯氧基三苯氧基环三膦腈制得的聚合物具有较好的网络结构, 但是由六对硝基苯氧基环三膦腈制得环簇膦腈聚合物的过程中由于空间位阻的影响, 导致最终聚合物存在明显的结构缺陷, 但两种聚合物在空气中均具有较高的热稳定性, 800 °C 时残碳率分别为 45.1 % 和 43.2 %, 同时发现膦腈网络结构的完善程度是决定聚合物燃烧性质的决定性因素。

关键词: 聚膦腈; 环簇膦腈; 硝基苯酚; 苯酚

中图分类号: TQ323.9

引言

自 1965 年 Allcock^[1]等首次报道六氯环三膦腈 (HCCP) 热开环聚合制备聚二氯膦腈 (PDCP) 以来, 大量的研究工作主要集中在引入不同的侧链以合成具有各种性能的功能高分子聚膦腈。近年来, 一些研究表明聚膦腈不但具有较好的化学稳定性及热稳定性, 而且能提高聚合物及其复合材料的热稳定性和阻燃性能^[2]。通常膦腈用于阻燃材料有三种类型: 线形膦腈、环线膦腈 (cycloliner phosphazene)、环簇膦腈 (cyclomatrix phosphazene)。单体开环聚合的产率较低以及合成过程复杂等因素限制了线形膦腈和环线膦腈在阻燃材料领域的应用, 因此环簇膦腈备受关注。目前已经报道了一系列的环簇膦腈聚合物, 主要用于黏合剂、阻燃聚合物的添加剂、以及热固性树脂^[3-4]。然而在合成这些聚合物的单体时, 都要经过活性官能团的保护与脱保护等一系列复杂的过程, 从而使聚合物的收率较低, 不利于工业化生产。本文利用活性硝基的亲核取代反应^[5]制备了一类新的环簇膦腈聚合物, 可以简化环簇膦腈聚合物的合成步骤, 同时研究了产物的热稳定性及阻燃性。两种环簇膦腈聚合物的合成路线如图 1。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂 六氯环三膦腈按照文献^[6-7]的方法制备, 并在使用前用正庚烷重结晶后在 60 °C, 70 Pa 下减压升华, 其结构与纯度由熔点测试, IR (KBr 压片), $^{31}\text{P-NMR}$ 等手段得以证实 (熔点 $m_p = 112.5 \sim 113$ °C; IR (cm^{-1}): 1218 cm^{-1} —P=N—, 520 cm^{-1} 和 601 cm^{-1} P—Cl; $^{31}\text{P-NMR}$ (85 % H_3PO_4): $\delta = 20.1$); 对硝基苯酚, 分析纯, 北京兴津化学试剂公司, 在使用前用无水乙醇重结晶; 氢氧化钠, 60 % 的油状悬浊液, 北京益利化学试剂公司, 用干燥的正庚烷洗涤后使用。DMSO 和甲苯, 分析纯, 北京益利化学试剂公司, 用 CaH_2 回流干燥 24 h 后蒸出待用。THF 和正庚烷 (分析纯) 用钠回流干燥 24 h 后蒸出待用。

1.1.2 仪器 熔点测定采用北京西城光学仪器厂的 4X 型显微熔点仪; 红外测试采用 Nicolet Nexus-670 红外分光光度计, KBr 压片; $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{31}\text{P-NMR}$ 测试采用 Bruker AV-600 型核磁共振仪, 其中所有 $^1\text{H-NMR}$ 采用 DMSO 为溶剂, $^{31}\text{P-NMR}$ 则以 CDCl_3 为溶剂, 85 % H_3PO_4 为内标; 元素分析采用 Elementar Vario EL 元素分析仪; 聚合物在空气中热稳定性的研究采用北京光学仪器厂的 PCT-1A 热重分析仪, 升温速率 10 °C/min。

1.2 单体的合成与表征

1.2.1 单体三对硝基苯氧基三苯氧基环三膦腈 3 的合成 化合物 3 按照文献^[8]的方法制备, 最终得

收稿日期: 2004-09-14

基金项目: “863”计划国际合作项目 (2002AADF3202)

第一作者: 男, 1978 年生, 博士生

*通讯联系人

E-mail: caiqing@mail.buct.edu.cn

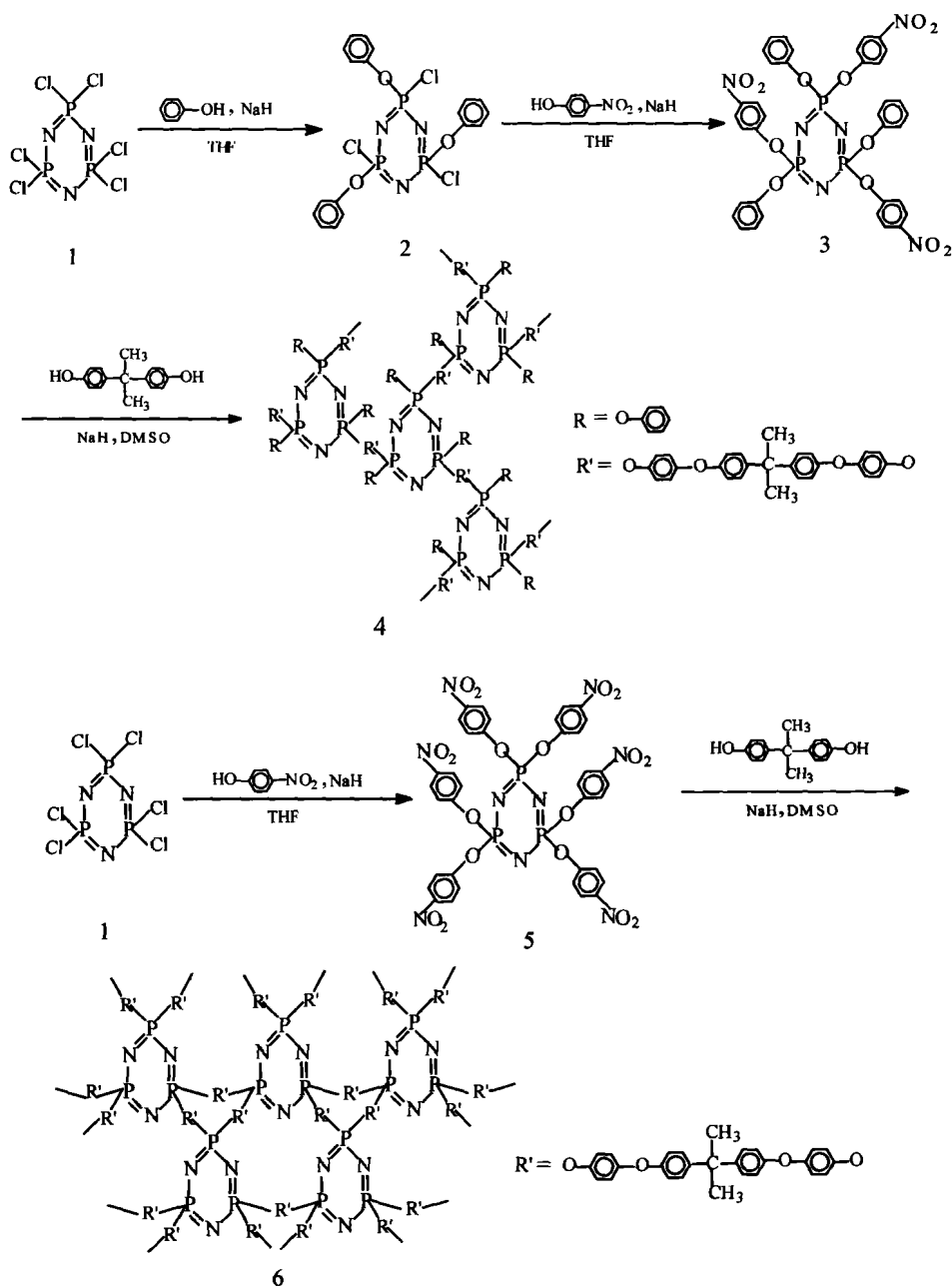


图 1 两种环簇膦腈聚合物的合成路线

Fig. 1 Synthesis of two cyclomatrix phosphazene polymers

到白色晶体,收率为 84%,熔点为 105 ~ 106 。

1.2.2 单体六对硝基苯氧基环三膦腈 5 的合成

化合物 5 按照文献[9]的方法制备,最终得到 15.42 g 黄色晶体,收率为 80%,熔点为 262 ~ 263 。

1.3 聚合物 4 和 6 的合成

在干燥 N₂ 的保护下,将 0.69 g (0.03 mol) 金属钠加入盛有 40 mL 无水乙醇的干燥四口瓶中,室温搅拌直到钠完全反应后,将 3.42 g (0.015 mol) 双酚 A 加入到反应体系中继续搅拌 1 h,随后将乙醇蒸

出;再加入 15 mL 甲苯,将体系温度升至 120 将甲苯蒸出;随后再加入 15 mL 甲苯和 10 mL DMSO,将体系温度升至 140 蒸出甲苯以确保将体系中所有的水完全除去,停止加热。当体系冷却至室温后,将溶解于 20 mL 甲苯/DMSO (体积比 1:1) 的混合溶液中的 8.28 g (0.01 mol) 单体 3 缓慢滴加到反应体系中,在 80 反应 72 h。最后将反应混合物倒入蒸馏水中沉淀,过滤,用甲醇洗涤。真空干燥得棕黄色粉状固体,产率 70%。

聚合物 6 采用同样的操作方法,将 3.177 g (3.3 mmol) 单体 5 与 2.257 g (9.9 mmol) 的双酚 A 在 75 反应 72 h 最终制得棕色粉末,产率 80 %。

2 结果与讨论

2.1 单体 3 和聚合物 4 的表征

单体 3 的元素分析结果如下(%) 实测值(计算值):C, 52.09(52.17); H, 3.31(3.26); N, 10.27(10.14); P, 11.02(11.23)。由此可认为其分子式为 $C_{36}H_{27}N_6O_{12}P_3$ 。

单体 3 (图 2a) 和环簇膦腈聚合物 4 (图 2b) 的 IR 及 1H -NMR 谱图如图 2, 3 所示。图 2 中 1488 cm^{-1} 处为芳环的伸缩振动峰, 1520 cm^{-1} 和 1346 cm^{-1} 处为硝基的伸缩振动峰, 1203 , 1176 和 1158 cm^{-1} 处的特征吸收峰是由膦腈环上 P—N 或 P=N 键引起的, 1261 cm^{-1} 处为醚键的伸缩振动峰。单体 3 的结构由此可以得到初步证实。另外,从图 3b 中可以看到, $8.135 \sim 8.086$ 处的尖峰对应于芳环上硝基间位的质子, $7.318 \sim 7.145$ 处的信号峰对应于苯氧基中苯环上的质子,芳环上硝基邻位质子的信号峰则出现在 $6.967 \sim 6.954$, 由此再次证实了单体 3 的结构。

对聚合物 4 而言,图 2a 单体 3 中由硝基引起的两个强吸收峰 1520 cm^{-1} 和 1346 cm^{-1} 在聚合物 4 的谱图中(图 2b) 已经基本消失,这表明活性硝基的亲核取代反应的确发生。另外,图 2b 中 1196 , 1176 和 1164 cm^{-1} 处为 P—N 的吸收峰,代表膦腈环结构的存在; 1489 cm^{-1} 和 1261 cm^{-1} 处分别为双酚 A 结构中芳香环及醚的特征吸收峰,由此可以证明聚合物 4 具有以双酚 A 链桥联的环簇膦腈结构。

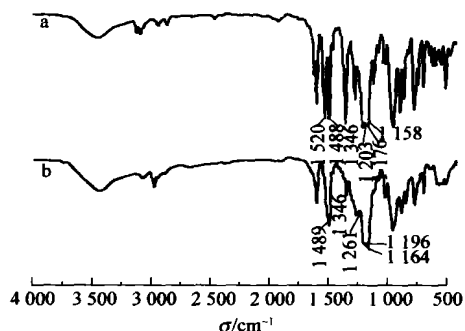


图 2 单体 3(a) 及聚合物 4(b) 的红外谱图

Fig. 2 Infrared spectra of compound 3(a) and polymer 4(b)

同时,单体 3 (图 3a) 中硝基邻位质子在 $8.135 \sim$

8.086 处的尖峰在聚合物 4 的谱图(图 3b) 中消失,这证明了硝基亲核取代反应的发生。另外在 $7.3 \sim 6.6$ 处,与单体 3 (图 3a) 中裂分较好的强峰相比,聚合物 4 (图 3b) 则表现为一个宽峰,这正是由于生成了环簇膦腈聚合物使得芳香环上质子的化学环境发生了变化,这些也都能证实聚合物 4 的结构。

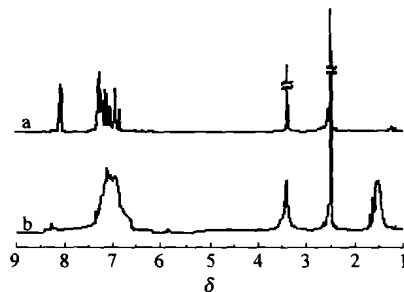


图 3 单体 3(a) 及聚合物 4(b) 的 1H -NMR 谱图

Fig. 3 1H -NMR spectra of compound 3(a) and polymer 4(b)

然而,图 2b 的 1346 cm^{-1} 和图 3b 中 $8.135 \sim 8.086$ 处微弱的小峰表明聚合物中仍残留极少量未被取代的硝基,因此所得到的聚合物有一定的结构缺陷;但从空间位阻的角度考虑,这种现象是无法避免的。另外,聚合物 4 的 DSC 结果显示,在 $50 \sim 400$ 范围内没有任何明显的玻璃化转变峰,这也说明其具有环簇网络结构而并非环线齐聚物。

单体 3 和聚合物 4 的结构经元素分析, IR, 1H -NMR 及 DSC 等手段均能得以证实。

2.2 单体 5 和聚合物 6 的表征

为了获得交联密度更大的环簇膦腈聚合物,首先合成了含有更多活性硝基官能团的单体 5,经活性硝基亲核取代反应进一步制备环簇膦腈聚合物 6。

单体 5 的元素分析结果如下(%) 实测值(计算值):C, 44.68(44.85); H, 2.61(2.49); N, 13.11(13.08); P, 9.58(9.66)。由此可认为其分子式为 $C_{36}H_{24}N_9O_{18}P_3$ 。

单体 5 与聚合物 6 的 IR 及 1H -NMR 谱图如图 4, 5 所示。图 4a 中 1592 cm^{-1} 处为芳环的伸缩振动峰, 1522 cm^{-1} 和 1346 cm^{-1} 处为硝基的伸缩振动峰, 1203 , 1184 和 1163 cm^{-1} 处的特征吸收峰是由膦腈环上 P—N 或 P=N 键引起的, 1238 cm^{-1} 处为醚键的伸缩振动峰。单体 5 的结构由此可以得到初步证实。另外,从图 5a 中可以看到, $8.172 \sim 8.146$ 处的尖峰对应于芳环上硝基间位的质子,芳

环上硝基邻位质子的信号峰则出现在 7.314 ~ 7.299, 由此再次证实了单体 5 的结构。

对聚合物 6 而言, 图 4b 中 1 238, 1 203 和 1 161 cm^{-1} 处为膦腈环中 —P=N— 的吸收峰, 表明聚合物 6 中具有膦腈环结构; 图 5b 中 7.327 ~ 6.680 和 1.696 ~ 1.515 处所出现宽峰则分别表明聚合物 6 中含有芳香环和双酚 A 的结构, 所以聚合物 6 同样具有环簇膦腈结构。

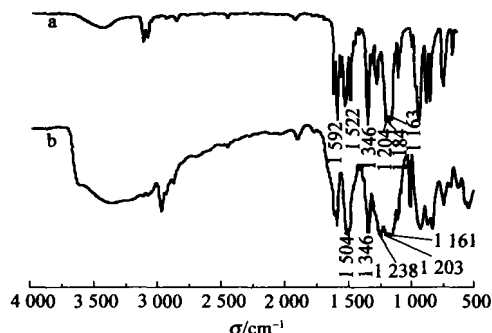


图 4 单体 5(a) 及聚合物 6(b) 的红外谱图

Fig. 4 Infrared spectra of compound 5 (a) and polymer 6 (b)

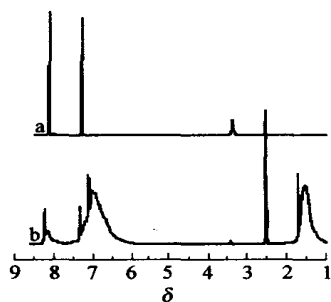


图 5 单体 5(a) 及聚合物 6(b) 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

Fig. 5 $^1\text{H-NMR}$ spectra of compound 5 (a) and polymer 6 (b)

然而, 图 4b 中的 1 504 和 1 346 cm^{-1} 处仍然存在较强的硝基吸收峰; 同时, 在聚合物 6 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱(图 5b)中 8.264 ~ 8.249 处依然存在着代表硝基邻位质子的尖峰, 这些都表明单体 5 中的大量活性硝基未被完全取代, 因此聚合物 6 的结构缺陷较多, 交联密度较小。造成结构缺陷的主要原因正是由于单体 5 的每个 P 原子上具有两个活性硝基官能团, 当其中一个活性硝基被双酚 A 取代后, 由于较大的空间位阻使得剩余的硝基很难再次发生亲核取代反应, 从而造成较多的结构缺陷。

综上可知, 单体 3 比单体 5 更适合制备环簇膦腈聚合物, 因此在合成其它类型的环簇膦腈时, 应尽

量选取空间位阻小的三对硝基苯氧基取代环簇膦腈衍生物作为单体。

2.3 聚合物的热稳定性

采用动态热失质量分析(TGA)研究了聚合物 4 和 6 在空气中的热稳定性。从图 6 可以看到, 两种聚合物都具有较好的热稳定性, 当温度达到 386 时才有明显的热失质量; 即使在 800 $^{\circ}\text{C}$, 两聚合物仍然具有 45.1 % 和 43.2 % 的残炭率。另外, 聚合物 4 的固体残渣具有一定的形状和强度, 而聚合物 6 的残渣则较为松散。

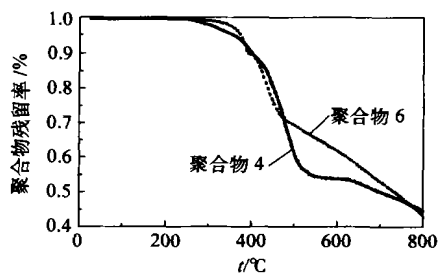


图 6 聚合物 4 和 6 在空气中的热失质量曲线

Fig. 6 Dynamic thermogravimetry curves for polymer 4 and polymer 6 in air

2.4 聚合物 4 和 6 的阻燃行为

将两种聚合物分别放在酒精灯的火焰中燃烧, 聚合物 4 的粉末首先熔融, 随后熔为一体, 最终残渣的体积不再变化且具有一定的强度。整个过程中仅发现聚合物粉末的颜色逐渐变黑, 但是聚合物本身既没有释放浓烟也没有任何燃烧的火焰。而聚合物 6 则相反, 燃烧过程中不但有火焰及浓烟, 而且最终产物为分散的颗粒状。从上述观察结果可初步判断, 两种环簇膦腈聚合物网络结构完善程度的差异是造成残余物最终形态及燃烧性质截然不同的直接原因, 聚合物 4 的网络结构较为完善, 而聚合物 6 中存在大量未被取代的硝基, 网络结构中缺陷较多, 造成了两者在燃烧性能方面的差异。根据聚合物 4 所表现出来的燃烧特性, 认为它有可能用作耐高温阻燃复合材料和涂料的添加剂。至于这一类环簇膦腈聚合物的裂解机理和阻燃机理正在进一步细致地研究中。

3 结论

采用活性硝基的亲核取代反应制备了两种环簇膦腈聚合物, 所有中间体及聚合物的结构经元素分析、IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 等分析手段得以证实。聚合物 4 具有较为完整的环簇网络结构, 但聚合物 6 由于取

代基空间位阻的作用而有较大的结构缺陷。两种聚合物均有较好的热稳定性,但燃烧现象截然不同。其中聚合物 4 在热解及燃烧过程中无火焰及浓烟,且固体残余物具有一定的形状及强度,有望被用作耐高温阻燃复合材料和涂料的添加剂。

参 考 文 献

- [1] Allcock H R, Kugel R L. Synthesis of high polymeric alkoxy- and aryloxyphosphonitriles[J]. J Am Chem Soc, 1965, 87(18): 4216 - 4217
- [2] Mario Gleria, Roger De Jaeger. Aspects of phosphazene research[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers, 2001, 11(1): 1 - 45
- [3] Lu Shui-Yu, Ian Hamerton. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers[J]. Prog Polym Sci, 2002, 27(6): 1161 - 1712
- [4] Dona Mathew, Reghunadhan Nair C P, Ninan K N. Phosphazene-triazine cyclomatrix network polymers: some aspects of synthesis, thermal and flame-retardant characteristics[J]. Polym Int, 2000, 49(1): 48 - 56
- [5] Beck J R. Nucleophilic displacement of aromatic nitro groups[J]. Tetrahedron, 1978, 34: 2057 - 2068
- [6] 权 英, 杨云峰, 张艳辉, 等. 聚二乙氧基磷腈的合成与表征[J]. 化工新型材料, 1999, 27(2): 35 - 37
- [7] Sulkowski W, Sulkowska A, Makarucha B, *et al.* Synthesis and spectroscopic studies of cyclo- and polyphosphazenes[J]. European Polymer Journal, 2000, 36(7): 1519 - 1524
- [8] Kumar D, Fohlen G, Parker J A. High-strength fire- and heat-resistant imide resins containing cyclotriphosphazene and hexafluoroisopropylidene groups[J]. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1984, 22(4): 927 - 943
- [9] Kober E, Lederle H, Ottmann G. Reactions of phosphonitrilic chloride with *p*-nitrophenol[J]. Inorg Chem, 1966, 5(12): 2239 - 2240

Synthesis and characterization of a novel cyclomatrix phosphazene polymer

ZHANG Teng CAI Qing WU Zhan-peng JIN Ri-guang

(The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Novel phosphazene cyclomatrix network polymers were synthesized via nucleophilic displacement of activated nitro groups of tri (4-nitrophenoxy)tri (phenoxy) cyclotriphosphazene and hexa(*p*-nitrophenoxy) cyclotriphosphazene with the hydroxyls of bisphenol A. Both the monomers and the polymers were characterized by FTIR, ¹H-NMR and elemental analysis measurements and their structures were identified. Thermal properties of the polymers were investigated using dynamic thermogravimetric analysis (TGA) in air. The results demonstrated both the cyclomatrix phosphazene polymers 4 and 6 were of excellent thermal stability and their char yields in air at 800 °C were 45.1 % and 43.2 % respectively. According to the phenomena in combustion, the polymer 4 was supposed to be processed with a good flame-retardant property because of its excellent crosslinked structure during pyrolysis or combustion. However, the polymer 6 was on the contrary.

Key words: polyphosphazenes; cyclomatrix; 4-nitrophenol; phenol

(责任编辑 朱晓群)