

季磷萘磺酸盐离子液体与甲基磷酸二甲酯协同阻燃环氧树脂

张璐^{1,2}, 刘杰², 娄生辉², 江惠^{1,2}, 王松¹,
李三喜¹, 唐涛², 张爱玲¹

(1. 沈阳工业大学环境与化学工程学院, 沈阳 110870;
2. 中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022)

摘要 合成了一种新型季磷萘磺酸盐室温离子液体[TBP]NS, 利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)和核磁共振波谱(¹H NMR 和 ³¹P NMR)确定了其结构, 并将其与甲基磷酸二甲酯(DMMP)复配用于制备阻燃环氧树脂. 阻燃性能测试结果表明, 当在环氧树脂(EP)中加入质量分数为6%的[TBP]NS和4%的DMMP时, 所得阻燃环氧树脂EP/4%[TBP]NS/6%DMMP的极限氧指数达到31.2%, UL-94垂直燃烧通过V-0级别. 与纯环氧树脂相比, 该阻燃环氧树脂的峰值热释放速率(PHRR)降低了59%, 总热释放(THR)降低了43%, 峰值CO释放速率(PCOP)降低了41%, 残炭率升高了97%. [TBP]NS和DMMP在氧指数、垂直燃烧和锥形量热测试中均展现出优异的协同阻燃作用, 并且表现出良好的炭化能力和降热效果. 在力学性能方面, 与单纯加入DMMP的环氧树脂相比, EP/4%[TBP]NS/6%DMMP的拉伸强度、断裂伸长率和弯曲强度均有提高.

关键词 环氧树脂; 液体阻燃剂; 离子液体; 甲基磷酸二甲酯

中图分类号 O631 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20230467

Synergistic Flame-retardant Epoxy Resin Using Quaternary Phosphate Naphthalene Sulfonate Ionic Liquid and Dimethyl Methylphosphonate

ZHANG Lu^{1,2}, LIU Jie^{2*}, LOU Shenghui², JIANG Hui^{1,2}, WANG Song¹,
LI Sanxi¹, TANG Tao², ZHANG Ailing^{1*}

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang University of Technology,
Shenyang 110870, China;

2. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract A novel room temperature ionic liquid of quaternary phosphate naphthalene sulfonate ([TBP]NS) was synthesized. The structure of [TBP]NS was determined by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H NMR and ³¹P NMR). [TBP]NS was combined with dimethyl methylphosphonate (DMMP) to prepare flame-retardant epoxy resin. The flame-retardant results showed that when 6% (mass fraction) of [TBP]NS and 4% (mass fraction) of DMMP were added into epoxy resin (EP), the limiting oxygen index of the flame-retardant EP reached 31.2%, and EP/6%[TBP]NS/4%DMMP passed the UL-94 vertical

收稿日期: 2023-11-10. 网络首发日期: 2024-02-21.

联系人简介: 刘杰, 男, 博士, 副研究员, 主要从事阻燃复合材料方面的研究. E-mail: liujie@ciac.ac.cn

张爱玲, 女, 博士, 教授, 主要从事锂离子电池方面的研究. E-mail: zhangel718@sina.com

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22075274, 51991353, 51991350)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22075274, 51991353, 51991350).

combustion V-0 level. Compared with pure EP, the EP/6% [TBP]NS/4%DMMP showed a 59% reduction in peak heat release rate (PHRR), a 43% reduction in total heat release rate (THR), a 41% reduction in peak carbon monoxide release rate (PCOP), and a 97% increase in char yield. [TBP]NS and DMMP showed excellent synergistic flame retardancy in both the gaseous phase and the condensed phase, and good charring ability and heat reduction effect. In terms of mechanical properties, the tensile strength, elongation at break and bending strength of the EP/6%[TBP]NS/4%DMMP were all improved compared with those of the EP with DMMP alone.

Keywords Epoxy resin; Liquid flame retardant; Ionic liquid; Dimethyl methylphosphonate

环氧树脂(EP)是一种用途广泛的高分子聚合物,可以与固化剂发生交联反应转化为热固性塑料,具有优异的机械性能和耐化学性^[1].然而,EP容易燃烧且在燃烧过程中会释放出大量的烟和热,不利于其在电子工业和航空航天等对阻燃性能要求较高的领域应用.目前,常见的EP阻燃剂有卤系、磷系、氮系和金属氢氧化物阻燃剂等^[2,3].这些阻燃剂在室温下大多为固体形态,在树脂固化的过程中容易沉降,且在采用真空辅助树脂灌注成型工艺制备阻燃纤维增强环氧树脂复合材料的时候易堵塞树脂输送管道,影响制品的加工和性能^[4].因此,开发一种高效的液体阻燃剂对EP复合材料的应用具有重要的意义.

目前,常用的液体阻燃剂主要是磷系或含卤磷系阻燃剂,如磷酸三(β -氯乙基)酯、磷酸三丁酯及甲基磷酸二甲酯等^[5-7].9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物(DOPO)及其衍生物也是一类常用的磷系阻燃剂,其阻燃效率高,但通常价格较贵,且还会造成燃烧时烟毒释放量增加,因此通常与协效剂配合使用^[8].离子液体是由有机阳离子和无机阴离子组成的熔融盐,其本身并不具有阻燃性能,但由于其独特的结构可调节性^[9,10],即可以在阴、阳离子中引入P, N及S等阻燃元素或阻燃官能团,从而赋予离子液体阻燃性能.Ou等^[11]合成了一种基于三苯基磷的离子液体阻燃剂(TPP-PF₆),研究了EP/TPP-PF₆复合材料的热稳定性和阻燃性,发现仅添加质量分数2%的TPP-PF₆就可以使EP/TPP-PF₆复合材料通过UL-94垂直燃烧V-0等级,峰值热释放速率(PHRR, kW/m²)降低了36.3%.Xiao等^[12]通过两步反应合成了膦酸盐基离子液体1-乙烯基-3-(二乙氧基磷酰)-丙基咪唑溴化物,发现添加质量分数4%的该离子液体的EP复合材料就可通过UL-94垂直燃烧V-0等级,极限氧指数(LOI)升高至34.9%.Shi等^[13]通过*N*-甲基咪唑与磺酸盐的季铵化反应设计了一种由DOPO改性的新型含磷无卤离子液体([Dmim]Tos),结果表明添加[Dmim]Tos不仅提高了EP的交联密度,还提高了EP的拉伸模量,且在添加质量分数4%的[Dmim]Tos后,EP复合材料的UL-94垂直燃烧达到V-0级,PHRR降低了37%.含有磺酸根和磷的离子液体可能存在P/S协同效应,而四丁基磷阳离子磷含量较高,气相阻燃效果优异.

本文选择四丁基磷阳离子和萘磺酸阴离子合成了季膦萘磺酸室温离子液体([TBP]NS),并对其结构进行了表征.然而,要实现更好的降热效果,单独添加离子液体远远不够.因此,本文将[TBP]NS离子液体与DMMP复配制备了阻燃EP复合材料,研究了单独和同时加入[TBP]NS和DMMP对EP复合材料阻燃性能和机械性能的影响规律,揭示了[TBP]NS和DMMP的协同阻燃机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

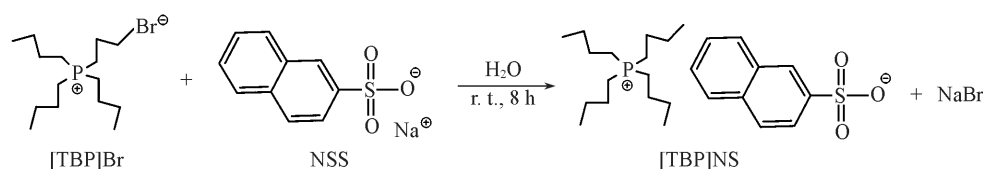
双酚A缩水甘油醚型环氧树脂(型号CYD-128,环氧值0.51 mol/100 g),工业级,中国石油化工集团巴陵石油化工有限公司;4,4'-二氨基二苯基甲烷(DDM),分析纯,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;二氯甲烷,分析纯,上海泰坦科技股份有限公司;甲基膦酸二甲酯(DMMP),分析纯,广州昊丰化工有限公司;四丁基溴化磷([TBP]Br)和2-萘磺酸钠(NSS),分析纯,上海阿达玛斯试剂有限公司.

Alpha型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),德国Bruker公司;AV500型核磁共振波谱仪(NMR),德国Bruker公司,¹H NMR和³¹P NMR测试时所用氘代试剂为DMSO-d₆,样品质量为10~15 mg;TA STD Q600型热重分析仪(TGA),美国TA Instruments公司,氮气气氛,升温速率10 °C/min,温度区间为25~800 °C,样品质量为5~10 mg;DMTA V型动态力学分析仪(DMA),美国Rheometric Scientific公司,

样品尺寸 30 mm×10 mm×1 mm, 升温速率 5 °C/min, 温度区间 25~250 °C, 测试频率 1 Hz; HC-2C 型氧指数测定仪 (LOI), 南京上元分析仪器有限公司, 测试标准 ASTM D2863, 样品尺寸 130 mm×6.5 mm×3.2 mm; JL-CZF-5 型垂直燃烧测试仪 (UL-94), 北京金洋万达科技有限公司, 测试标准 ATSM D3801, 样品尺寸 130 mm×13 mm×3.2 mm; Icon 型锥形量热仪 (CCT), 英国 Fire Testing Technology Limited 公司, 测试标准 ISO 5660-1, 样品尺寸 100 mm×100 mm×3 mm, 辐射通量 50 kW/m²; XL-30ESEM-FEG 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 美国 FEI 公司; Vario EL III 型能谱仪 (EDS), 德国 Elementar 公司; Agilent 5975/CDS 1500 型裂解气相色谱-质谱联用分析仪 (Py-GC/MS), 美国安捷伦科技有限公司, 氦气气氛, 测试温度 500 °C; INSTRON 1121-10 kN 型电子万能试验机, 测试标准 ASTM D638-14, 拉伸速率 5 mm/min.

1.2 实验过程

1.2.1 [TBP]NS 离子液体的制备 [TBP]NS 离子液体的合成路线见 Scheme 1. 将 13.6 g (0.04 mol) [TBP]Br 和 9.3 g (0.04 mol) NSS 分别溶于 50 mL 去离子水中, 搅拌至完全溶解, 将 [TBP]Br 水溶液和 NSS 水溶液混合, 室温下搅拌 8 h. 反应结束后加入 140 mL 二氯甲烷对混合水溶液进行萃取, 用去离子水对萃取液进行水洗后旋转蒸发, 于 100 °C 真空干燥 12 h, 得到淡黄色透明粘稠液体, 产率 59%.



Scheme 1 Synthetic route of [TBP]NS

1.2.2 阻燃环氧树脂的制备 采用 EP 为原料树脂, DDM 为固化剂, [TBP]NS 和 DMMP 为阻燃剂, 保持 EP 与 DDM 的质量比为 100:26. 将 4% (质量分数) 的 [TBP]NS 和 6% (质量分数) 的 DMMP 加入到 EP 中, 机械搅拌 30 min. DDM 用加热套在 120 °C 下加热至熔融状态, 然后加入到连续搅拌的 EP 混合物中, 机械搅拌后将混合物在真空烘箱中脱泡 10 min, 最后迅速倒入预热的模具中. 于 100 °C 下固化 2 h, 160 °C 下固化 2 h. 固化后的样品命名为 EP/4% [TBP]NS/6% DMMP. 采用同样的方法制备了 EP, EP/6% [TBP]NS/4% DMMP, EP/10% DMMP 和 EP/10% [TBP]NS.

2 结果与讨论

2.1 [TBP]NS 的结构表征

图 1 给出了 [TBP]Br, NSS 和 [TBP]NS 的 FTIR 谱图. 图 1 中 [TBP]NS 在 904 cm⁻¹ 处的吸收峰为 P—C 的拉伸振动峰, 2959 和 1465 cm⁻¹ 处的吸收峰分别为烷基链 C—H 的拉伸振动和 —CH₂— 的弯曲振动峰, 这源于四丁基磷阳离子; 3056 cm⁻¹ 处的吸收峰为萘环中 C—H 的拉伸振动峰, 1194 和 1031 cm⁻¹ 处的吸收峰分别为 S=O 的不对称和对称拉伸振动峰^[14], 这与 NSS 的对应吸收峰相一致, FTIR 结果表明 [TBP]Br 和 NSS 发生了离子交换反应并形成了阴阳离子结构. FTIR 结果初步证明已合成了 [TBP]NS.

图 2 (A) 和 (B) 分别为 [TBP]NS 的 ¹H NMR 谱图以及 [TBP]NS 和 [TBP]Br 的 ³¹P NMR 谱图. 在图 2 (A) 中, δ 0.90~0.96 处的吸收峰 (峰 a) 归属于四丁基磷阳离子结构中的甲基 (—CH₃), δ 1.36~1.49 处的吸收峰 (峰 b) 归属于亚甲基 (—CH₂—), δ 2.14~2.20 处的吸收峰

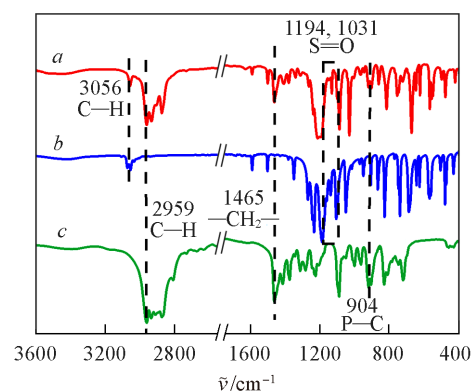


Fig. 1 FTIR spectra of [TBP]NS(a), NSS(b) and [TBP]Br(c)

(峰c)归属于与磷相邻的亚甲基(P—CH₂)；萘环中亚乙烯基(—CH=)在 δ 7.50~7.54, 7.90~7.98, 8.15和7.71~7.73处的吸收峰(峰d, e, f, g)发生了位移, 并且每个峰的积分面积比与预测氢的个数比值相对应. 在[TBP]NS的³¹P NMR谱图[图2(B)]中可以发现, 由[TBP]Br转变为[TBP]NS后, 磷的化学位移从 δ 33.77移动到 δ 33.72^[15]. 以上结果表明成功合成了[TBP]NS.

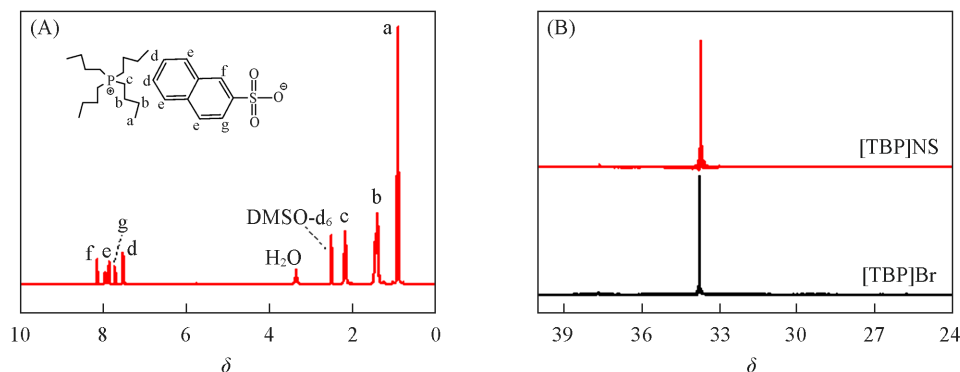


Fig. 2 ¹H NMR spectra of [TBP]NS(A) and ³¹P NMR spectra of [TBP]Br and [TBP]NS(B)

2.2 阻燃环氧树脂的热稳定性

图3为阻燃环氧树脂在N₂气氛下的TG和DTG曲线, 在N₂气氛下失重5%时的温度($T_{5\%}$, °C), 最大分解速率温度(T_{max} , °C)和800 °C下的残炭率测试数据列于表1. 由图3(A)可见, 阻燃环氧树脂在N₂气氛下为一步降解. 由于DMMP的挥发和分解温度较低^[16], 与纯EP相比, 加入DMMP的阻燃环氧树脂的 $T_{5\%}$ 均下降. 随着[TBP]NS的加入, 阻燃环氧树脂的 $T_{5\%}$ 显著上升, EP/6%[TBP]NS/4%DMMP的 $T_{5\%}$ 比EP/10%DMMP高15 °C, 表明EP/6%[TBP]NS/4%DMMP的热稳定性优于EP/10%DMMP. EP/6%[TBP]NS/4%DMMP在N₂气氛下的 T_{max} 与纯EP相比降低了10 °C, 变化并不大. 在800 °C下, EP/6%[TBP]NS/4%DMMP的残炭率为21.2%(质量分数), 与单独加入[TBP]NS或DMMP的阻燃环氧树脂相比都有明显的升高. 这证明同时含有DMMP和[TBP]NS的阻燃环氧树脂在加热时加速了EP的分解, 协同促进了EP交联成炭.

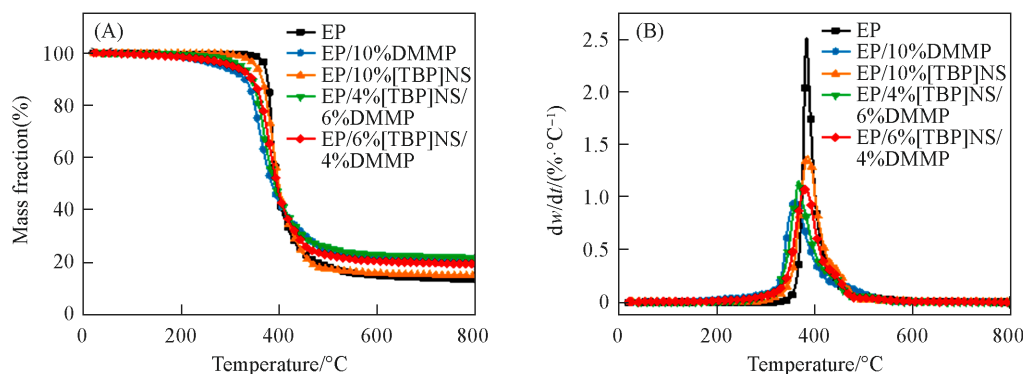


Fig. 3 TG(A) and DTG(B) curves of the cured epoxy resins under nitrogen atmosphere

Table 1 TG and DTG data of the cured epoxy resins under nitrogen atmosphere

Sample	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{max}/^{\circ}\text{C}$	Mass fraction at 800 °C(%)
EP	351	383	13.5
EP/10%DMMP	261	361	20.4
EP/10%[TBP]NS	319	385	14.9
EP/4%[TBP]NS/6%DMMP	283	366	21.8
EP/6%[TBP]NS/4%DMMP	276	373	21.2

2.3 阻燃环氧树脂的阻燃性能

采用UL-94垂直燃烧试验和LOI试验探究了[TBP]NS和DMMP对阻燃环氧树脂阻燃性能的影响,结果如表2所示. EP的LOI为26.5%, UL-94垂直燃烧试验中没有等级. 加入质量分数10%的DMMP后, 阻燃环氧树脂的LOI提高到43.9%, 垂直燃烧达到UL-94 V-1级; 加入相同质量分数的[TBP]NS后, 阻燃环氧树脂的LOI提高到37.1%, 垂直燃烧达到UL-94 V-0级, 说明[TBP]NS对EP具有更强的自熄作用. 将DMMP与[TBP]NS复配后发现, DMMP和[TBP]NS组合在UL-94和LOI测试中表现为加和效应, EP/6%[TBP]NS/4%DMMP的UL-94测试可以达到V-0级, LOI可以达到38.7%, 能够满足大部分要求.

Table 2 Detailed UL-94 and LOI data of EP and its composites

Sample	LOI (%)	UL-94			
		t_1/s	t_2/s	Drip	Rating
EP	26.5	>60	—	No	NR
EP/10%DMMP	43.9	15.2	10.4	No	V-1
EP/10%[TBP]NS	37.1	7.2	1.3	No	V-0
EP/4%[TBP]NS/6%DMMP	40.1	6.1	25.2	No	NR
EP/6%[TBP]NS/4%DMMP	38.7	3.6	4.5	No	V-0

2.4 阻燃环氧树脂的燃烧特性

采用锥形量热测试(CCT)进一步评估了阻燃环氧树脂的燃烧特性, 测试曲线和数据分别显示在图4和表3中. 阻燃环氧树脂的点燃时间(TTI, s)基本不受DMMP的影响, 但[TBP]NS的加入会使TTI降低. 由图4(A)和表3可知, EP的PHRR为1282 kW/m², 单独添加质量分数10%的[TBP]NS或DMMP的样品PHRR分别下降了42%和54%. 当[TBP]NS和DMMP复配时EP的PHRR进一步降低. EP/6%[TBP]NS/4%DMMP的PHRR降低至530 kW/m², 与EP相比降低了59%. 由图4(B)可以看出, EP的总热释放(THR, MJ/m²)为88 MJ/m², 而[TBP]NS和DMMP联合使用明显降低了EP的THR. EP/6%[TBP]NS/4%DMMP的THR降低至50 MJ/m², 与EP相比降低了43%, 这一结果表明[TBP]NS和DMMP对减少阻燃环氧树脂的热释放具有良好的协同效应. 产烟量也是火灾中人员致死的主要原因之一. 由图4(C)和(D)可知, EP的峰值烟生成速率(PSPR, m²/s)和总烟生成量(TSP, m²)分别为

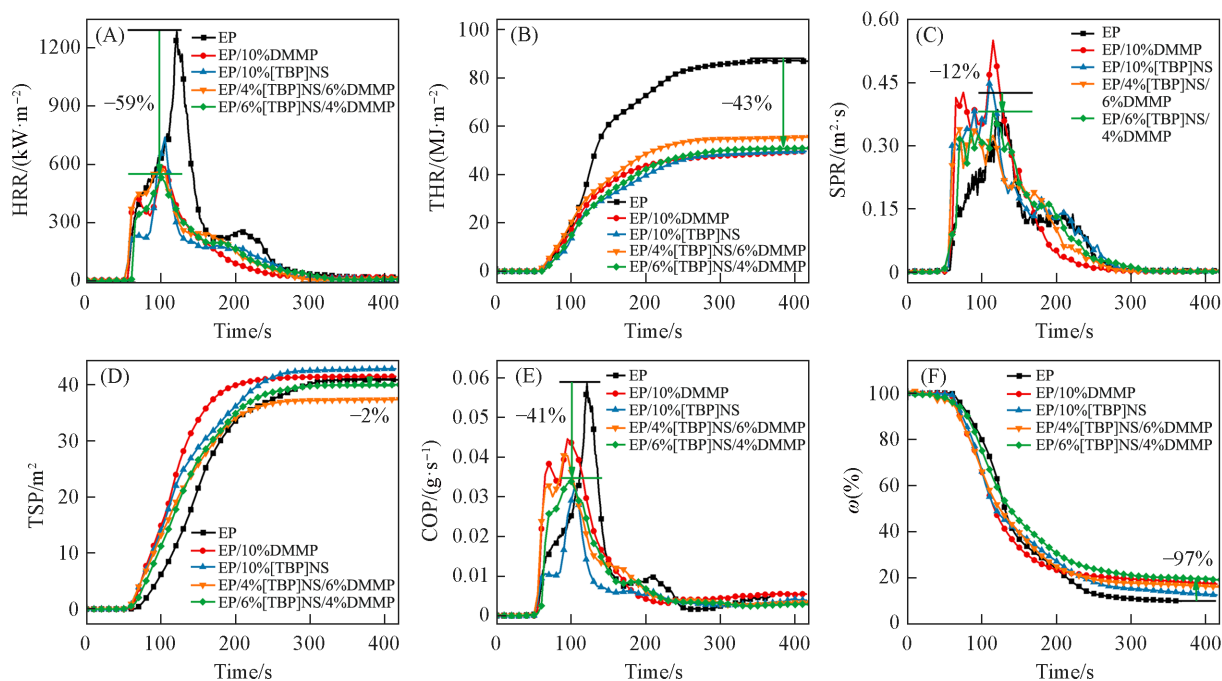


Fig. 4 HRR(A), THR(B), SPR(C), TSP(D), COP(E) and mass loss(F) curves of EP and EP composites from CCT

Table 3 CCT data of EP and EP composites(50 kW/m²)

Sample	TTI/s	PHRR/(kW·m ⁻²)	THR/(MJ·m ⁻²)	PSPR/(m ² ·s)	TSP/m ²	PCOP/(g·s ⁻¹)	CR*(%)
EP	63	1281	86	0.430	39.8	0.058	9.7
EP/10%DMMP	62	586	49	0.550	41.0	0.045	17.2
EP/10%[TBP]NS	55	738	48	0.448	42.0	0.033	12.4
EP/4%[TBP]NS/6%DMMP	58	569	55	0.339	37.0	0.04	15.8
EP/6%[TBP]NS/4%DMMP	60	530	50	0.380	39.0	0.033	19.1

* Char residue, mass fraction.

0.430 m²/s和39.8 m². 单独添加质量分数10%的[TBP]NS或DMMP的样品PSPR和TSP均增加,这也说明这两种阻燃剂均具有一定的气相阻燃作用. 当同时加入[TBP]NS和DMMP时,EP/6%[TBP]NS/4%DMMP的PSPR和TSP分别降低至0.38 m²/s和39 m²,与EP相比分别下降了12%和2%,说明[TBP]NS和DMMP协同也具有一定的抑烟性能. 一氧化碳(CO)是EP燃烧过程中释放的最典型的有毒气体,被人体吸入后会对人体健康造成威胁,大量CO的吸入还会导致人休克或死亡^[17]. [TBP]NS和DMMP的加入使得峰值CO释放速率(PCOP, g/s)明显下降,EP/6%[TBP]NS/4%DMMP的PCOP降低了41%,表明[TBP]NS和DMMP的复配在阻燃环氧树脂的燃烧过程中具有优异的减毒作用. 由图4(F)的质量损失曲线可见,与EP相比,阻燃环氧树脂的残炭率明显提高,EP/6%[TBP]NS/4%DMMP的残炭率可以达到19.1%(质量分数),与纯EP相比提高了97%,这证明[TBP]NS和DMMP协同可以促进EP的成炭,这也是阻燃环氧树脂的热释放降低的主要原因.

2.5 阻燃环氧树脂的阻燃机理

图5为阻燃环氧树脂经CCT测试后残炭的侧视图、俯视图、SEM照片和EDS测试的元素分布图. 由图5可见,EP燃烧后只剩下少量残炭且为不连续状态,高度仅为1.3 cm,SEM照片显示炭层表面有许多孔隙和裂纹,这使得其难以隔绝燃烧过程中产生的可燃物质. EP/10%DMMP的炭层膨胀高度约为

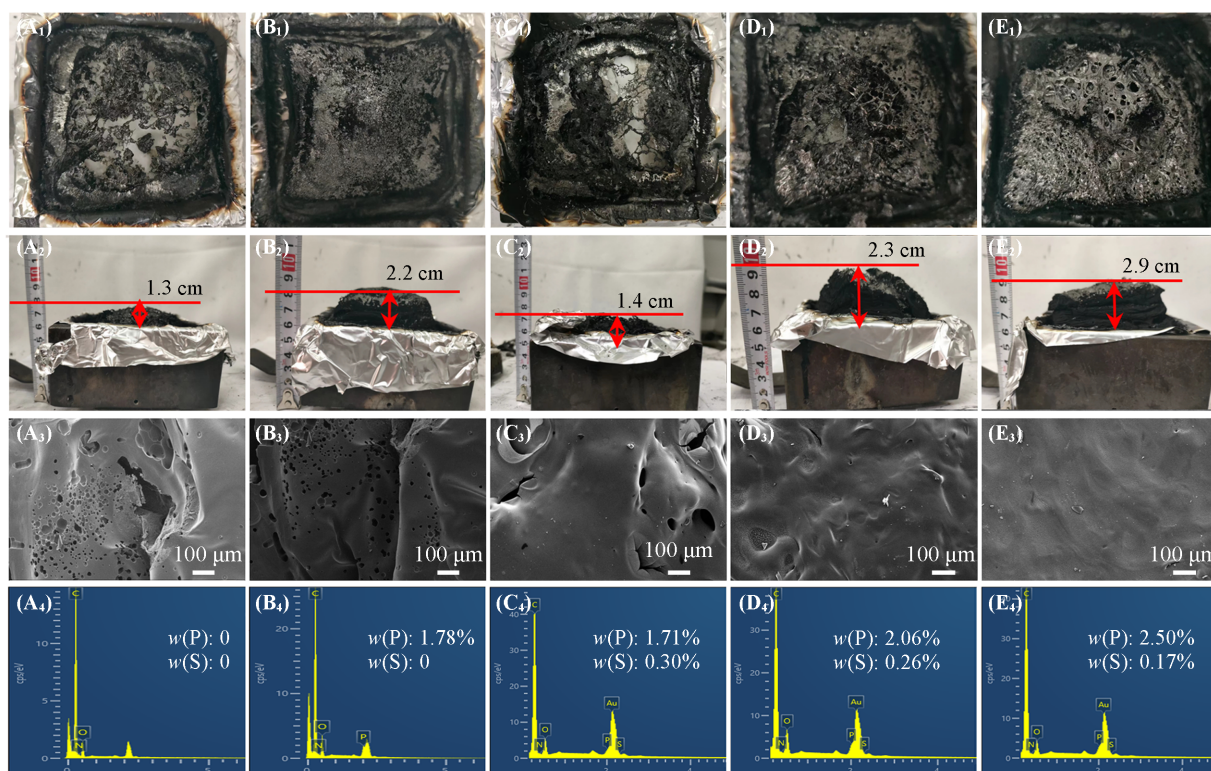


Fig. 5 TOP(A₁—D₁) and side(A₂—D₂) digital photographs, SEM images(A₃—D₃) and EDS analysis(A₄—D₄) of char residues from EP(A), EP/10%DMMP(B), EP/10%[TBP]NS(C), EP/4%[TBP]NS/6%DMMP(D) and EP/6%[TBP]NS/4%DMMP(E) after cone calorimeter test

2.2 cm, 炭层疏松多孔, 多孔表面可能是由燃烧过程中的气体逸出引起的. EP/10%DMMP 残炭的 EDS 测试显示磷元素的质量分数为 1.78%, DMMP 在加热时分解会产生磷酸及其衍生物, 催化 EP 基体脱水成炭^[18]. EP/10%[TBP]NS 的炭层膨胀高度约为 1.4 cm, 炭层的连续性较差, 导致物理阻隔效应较弱, SEM 照片显示残炭有着明显的大孔和裂纹. EP/10%[TBP]NS 残炭的 EDS 测试结果显示残炭中的磷元素质量分数为 1.71%, 硫元素质量分数为 0.30%, 离子液体中的部分含磷化合物热解形成含 P—C 键和 P—O—C 键的物质, 能够促进炭的形成^[19]. 磺酸也会保留在凝聚相中, 这与热重测试结果相一致. 由于磷元素和硫元素含量较低, 推测其它磷化合物和硫化合物分解为气态磷和硫化合物, 在气相中发挥阻燃作用, 这也是离子液体在垂直燃烧测试中自熄性强的主要原因. 当同时加入 [TBP]NS 和 DMMP 时, 炭层膨胀高度有所升高且连续性更好, EP/6%[TBP]NS/4%DMMP 的炭层的膨胀高度达到了 2.9 cm, 残炭呈蜂窝状, 极大地提高了炭层的隔热性能^[20]. SEM 照片呈现出的炭层表面连续且完整, 表面缺陷少. 从 EDS 测试结果可以看出, EP/6%[TBP]NS/4%DMMP 的磷元素质量分数为 2.50%, 硫元素质量分数为 0.17%, 炭层中存在含磷化合物和磺酸, 在凝聚相起阻燃作用. EP 中同时加入 [TBP]NS 和 DMMP 后, 炭层的主要元素组成由 C 和 O 转变为 C, O, P 和 S, 这些元素均匀分布在炭层中, 表明 [TBP]NS 和 DMMP 都参与了炭的形成.

图 6(A) 和 (B) 给出了阻燃环氧树脂 Py-GC/MS 测试的气相色谱图. EP 的热解产物主要分为单酚类 (峰 1, 2, 3, 4 和 5)、双酚类 (峰 6 和 10)、磷化物类 (峰 7, 8 和 9)、双胺类 (峰 12, 13 和 14/17) 和多环类 (峰 11/16 和 15) 等 5 类. 由图 6(A) 和 (B) 可见, 加入 [TBP]NS 或 DMMP 后, 气相色谱图中出现了一些新的热解峰, 加入 [TBP]NS 后产生了三丁基膦化氢、三丁基氧化膦和乙基硫杂蒽酮 (峰 8, 9 和 15), 加入 DMMP 后出现了甲基磷酸二甲酯的峰 (峰 7), 这些含磷和含硫化合物可能分解生成具有淬灭作用的磷和硫自由基^[21], 终止自由基链反应.

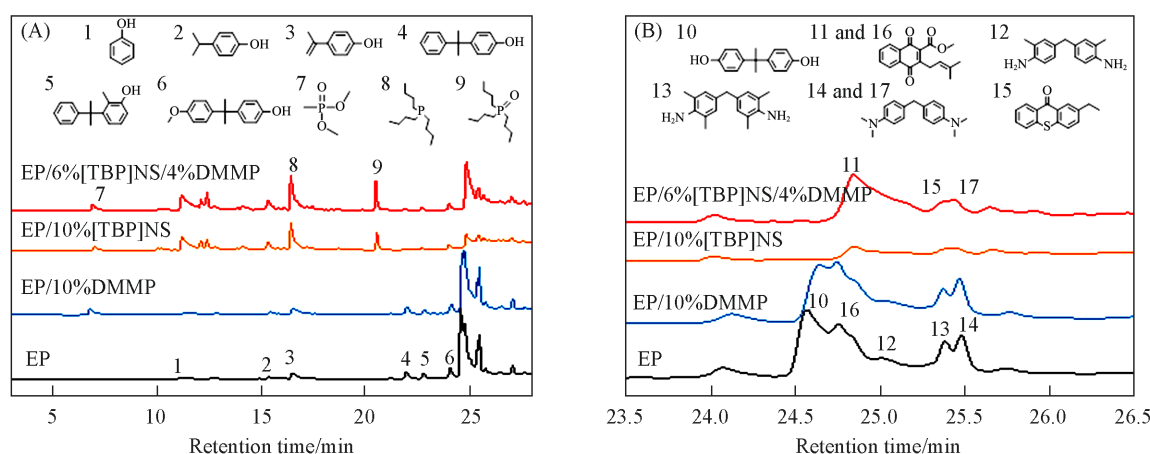


Fig. 6 GC patterns of the degradation products of EP and EP composites from Py-GC/MS at 500 °C

Retention time: (A) 3—28 min; (B) 23.5—26.5 min.

图 7 给出了由 Py-GC/MS 测试结果总结的阻燃环氧树脂热解产物的种类和含量图. 与 EP 相比, 加入 [TBP]NS 或 DMMP 都可以导致单酚类化合物含量的增加和双酚及其衍生物含量一定程度的减少. 加入 [TBP]NS 导致单酚类化合物含量由 14.3% 增加到 24.3%, 双酚及其衍生物的含量由 42.4% 降低到 15.1%; 加入 DMMP 导致单酚类化合物含量由 14.3% 增加到 16.5%, 双酚及其衍生物的含量由 42.4% 降低到 41.1%. 当同时加入 [TBP]NS 和 DMMP 时, 双胺类化合物的含量由 19.5% 降低到 2.2%, 而多环类化合物的含量由 8.7% 增加到 30.0%, 说明 [TBP]NS 和 DMMP 的加入抑制了 C—N 键的断裂, 促进形成多环类化合物^[22]及阻燃环氧树脂的燃烧成炭.

从以上结果可以看出, [TBP]NS 和 DMMP 组合兼具气相和凝聚相阻燃作用. 在凝聚相中, 四丁基膦阳离子热解生成含 P—C 和 P—O—C 键的化合物, 萘磺酸阴离子热解生成磺酸化合物, DMMP 热解生成磷酸及其衍生物^[23], 促进了 EP 脱水形成致密稳定的炭层, 不仅隔绝了热量、可燃物质和氧气的传

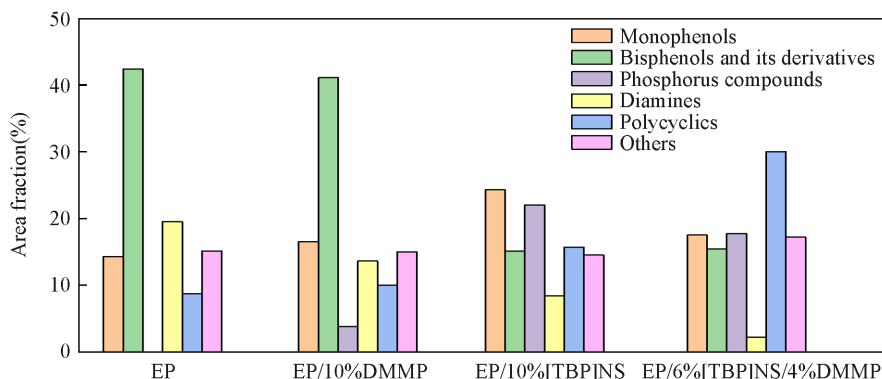


Fig. 7 Main categories and contents of degradation products from EP and its composites by Py-GC/MS

递, 而且减少了烟雾释放, 抑制了CO等有毒气体的产生. 在气相中, 四丁基磷阳离子和DMMP在热分解过程中形成 $PO\cdot$ 和 $P\cdot$, 萘磺酸阴离子生成含硫自由基, 淬灭了活性自由基 $H\cdot$ 和 $HO\cdot$, 阻止链式自由基反应^[24], 从而达到阻燃的目的.

2.6 阻燃环氧树脂的机械性能

图8为阻燃环氧树脂的储能模量和损耗因子($\tan\delta$)随温度的变化曲线, 表4为阻燃环氧树脂的储能模量、交联密度(ν_e , mol/m^3)和玻璃化转变温度(T_g , $^{\circ}\text{C}$)数据. 由表4可知, 加入[TBP]NS和DMMP都可使EP的 ν_e 和 T_g 下降. 与纯EP相比, EP/10%[TBP]NS的 ν_e 降低了 $782 \text{ mol}/\text{m}^3$, T_g 降低了 29°C ; EP/10%DMMP的 ν_e 降低了 $389 \text{ mol}/\text{m}^3$, T_g 降低了 33°C . 在同时加入[TBP]NS和DMMP后, EP/6%[TBP]NS/4%DMMP的 ν_e 和 T_g 进一步下降, 分别下降了 $861 \text{ mol}/\text{m}^3$ 和 39°C , 远低于纯EP, 这是由于[TBP]NS和DMMP的引入减少了交联点, 降低了环氧树脂的交联密度, 使链段运动加剧^[25], 材料的刚性降低, 导致阻燃环氧树脂的 T_g 下降. 由图8(A)和(B)可见, 当温度从室温缓慢升高时, 所有样品的储能模量都逐渐降低, 阻燃环氧树脂的储能模量均高于纯EP, 表明[TBP]NS和DMMP对阻燃环氧树脂有增强作用. 当温度升高至 T_g 时, 阻燃环氧树脂的储能模量急剧下降, 纯EP的储能模量高于EP/[TBP]NS/DMMP, $\tan\delta$ 也在这个温度下达到最大值, 阻燃环氧树脂的 $\tan\delta$ 低于纯EP. 这是因为加入[TBP]NS和DMMP扩大了分子间距离, 削弱了分子链之间的作用力, 使链段的运动能力得到提高, 在加热时更容易移动^[26], 导致阻燃环氧树脂的储能模量和 $\tan\delta$ 均低于纯EP.

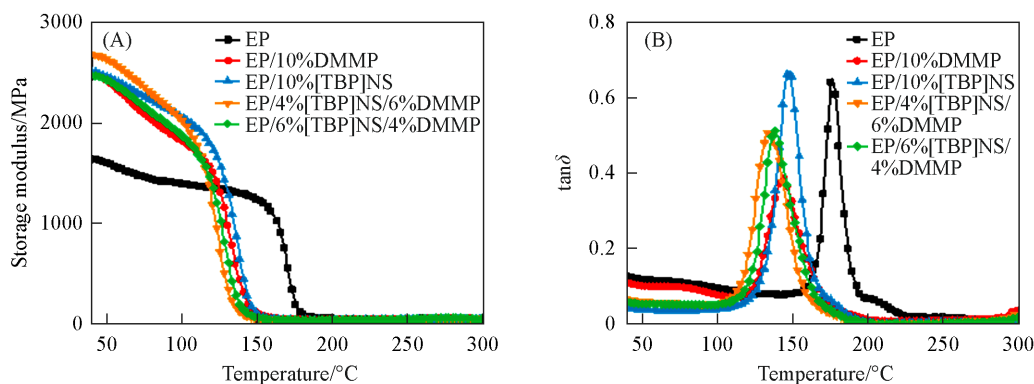


Fig. 8 Plots for storage modulus(A) and $\tan\delta$ (B) versus temperature of EP and its composites

Table 4 DMA data of EP and EP composites

Sample	Storage modulus at 30 $^{\circ}\text{C}/\text{MPa}$	$\nu_e/(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$	$T_g/^{\circ}\text{C}$
EP	1630	3496	176
EP/10%DMMP	2480	3107	143
EP/10%[TBP]NS	2530	2714	147
EP/4%[TBP]NS/6%DMMP	2710	2617	134
EP/6%[TBP]NS/4%DMMP	2500	2635	137

图9为阻燃环氧树脂拉伸和弯曲测试的结果. 由图9(A)可见, EP的拉伸强度为75.8 MPa, 在加入10%(质量分数)的DMMP或[TBP]NS后拉伸强度分别提高至80.4 MPa和81.3 MPa. EP/6%[TBP]NS/4%DMMP的拉伸强度为85.5 MPa, 与EP相比增加了13%, 与EP/10%DMMP相比增加了6%. 这可以归因于环氧中的大分子链和[TBP]NS中的萘环有助于形成氢键和 π - π 相互作用^[27], 阻燃环氧树脂的分子间作用力增强. 由于[TBP]NS的刚性基团萘环限制了分子链运动, 导致链段的迁移率低^[28], 并且[TBP]NS和DMMP的加入使交联密度下降, 因此EP/6%[TBP]NS/4%DMMP的断裂伸长率比EP降低了22%. 由图9(B)可知, 与EP相比, 同时加入DMMP和[TBP]NS使阻燃环氧树脂的弯曲强度和弯曲模量都有明显的提高. EP/6%[TBP]NS/4%DMMP的弯曲强度为117.7 MPa, 与EP相比升高了20%, 与EP/10%DMMP相比升高了2%; 弯曲模量为2776 MPa, 与EP相比升高了17%, 与EP/10%DMMP相比降低了2%. 这说明DMMP和[TBP]NS的添加改善了EP的载荷传递, 从而在阻燃环氧树脂中产生均匀的应力分布. 综上所述, 随着[TBP]NS和DMMP的添加, 与纯EP相比, 阻燃环氧树脂的断裂伸长率会有少量的降低, 拉伸强度、拉伸模量、弯曲强度和弯曲弹性模量均会有所提高, 机械性能基本能够保持. 与EP/10%DMMP相比, EP/6%[TBP]NS/4%DMMP的拉伸强度, 断裂伸长率和弯曲强度上升, 弯曲弹性模量下降, 但变化幅度均很小.

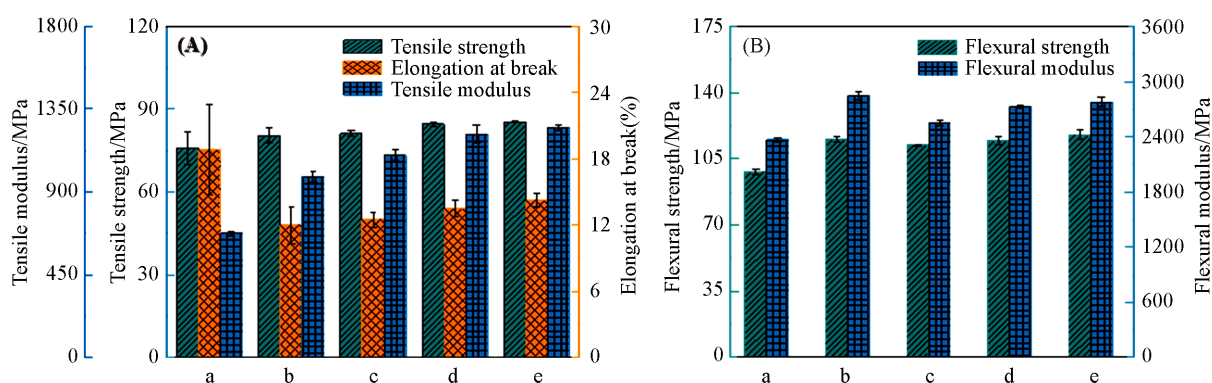


Fig. 9 Tensile strength, tensile modulus and elongation at break(A) and flexural strength and modulus(B) of EP and its composites

a. EP; b. EP/10%DMMP; c. EP/10%[TBP]NS; d. EP/4%[TBP]NS/6%DMMP; e. EP/6%[TBP]NS/4%DMMP.

3 结 论

合成了透明的室温离子液体[TBP]NS, 并与DMMP复合制备了阻燃环氧树脂, 研究了[TBP]NS和DMMP复配对阻燃环氧树脂阻燃性能和机械性能的影响规律. 其中, EP/6%[TBP]NS/4%DMMP达到了最佳的协同阻燃效果, LOI升高到38.7%, UL-94垂直燃烧测试达到V-0级, 与EP相比, PHRR, THR和TSP分别下降了59%, 43%和2%. 在力学性能方面, 拉伸强度和弯曲强度与EP相比分别升高了13%和20%. 残炭的SEM和EDS结果表明, 在EP中同时加入[TBP]NS和DMMP后, 炭层表面连续且完整, 炭层中均匀分布着C, O, P和S元素, [TBP]NS和DMMP均参与了致密炭层的形成. py-GC/MS结果表明[TBP]NS和DMMP热解产生了含磷和含硫化合物, 这些化合物分解生成含磷或含硫自由基, 终止自由基链反应. 本文结果表明, 季磷萘磺酸盐离子液体和DMMP具有较好的协同阻燃作用, 可以明显提高材料的阻燃性能, 为环氧树脂液体阻燃剂的设计合成提供了新思路.

参 考 文 献

- [1] Wang F., Hao J. W., *Chem. J. Chinese Universities*, 2023, 44(8), 20230030 (王芳, 郝建薇. 高等学校化学学报, 2023, 44(8), 20230030)
- [2] Rakotomalala M., Wagner S., Döring M., *Materials*, 2010, 3, 4300—4327
- [3] Wang S., Meng L. C., Chen Q., Li S. X., Zhang A. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2023, 140, e54608
- [4] Fu Z. A., Wang H. T., Zhao X. W., Li X., Gu X. Y., Li Y. J., *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7, 4903—4912

- [5] Maddela N. R., Venkateswarlu K., Megharaj M., *Environ. Sci.: Processes Impacts*, **2020**, *22*, 1809—1827
- [6] Gaan S., Sun G., Hutches K., Engelhard M. H., *Polym. Degrad. Stabil.*, **2008**, *93*, 99—108
- [7] Zheng T. C., Ni X. Y., *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 57122—57130
- [8] Fan P. H., Liu J., Lou S. H., Tang T., *Chinese J. Applied Chem.*, **2023**, *40*(5), 653—665(范鹏辉, 刘杰, 娄生辉, 唐涛. 应用化学, **2023**, *40*(5), 653—665)
- [9] Yoshida Y., Kitagawa H., *ACS Appl. Electron. Mater.*, **2021**, *3*, 2468—2482
- [10] Khan A. S., Man Z., Bustam M. A., Nasrullah A., Ullah Z., Sarwono A., Shah F. U., Muhammad N., *Carbohydr. Polym.*, **2018**, *181*, 208—214
- [11] Ou M. Y., Lian R. C., Cui J. H., Guan H. C., Liu L., Jiao C. M., Chen X. L., *Chemosphere*, **2023**, *311*, 137061
- [12] Xiao F., Wu K., Luo F. B., Guo Y. Y., Zhang S. H., Du X. X., Zhu Q. Q., Lu M. G., *J. Mater. Sci.*, **2017**, *52*, 13992—14003
- [13] Shi Y. Q., Fu T., Xu Y. J., Li D. F., Wang X. L., Wang Y. Z., *Chem. Eng. J.*, **2018**, *354*, 208—219
- [14] Moon J., Kang H., *RSC Adv.*, **2023**, *13*, 8291—8298
- [15] Zhang J. M., Zhang S. J., Dong K., Zhang Y. Q., Shen Y. Q., Lv X. M., *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 4021—4026
- [16] Qiu X. Q., Li Z. W., Li X. H., Zhang Z. J., *Compos. Commun.*, **2022**, *35*, 101282
- [17] Li X. J., Guo R. S., Qian X. D., *Front. Mater.*, **2021**, *8*, 646509
- [18] Chen Z. Q., Jiang M. W., Zhang Q. W., Yu Y., Sun G. P., Jiang J. C., *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **2017**, *22*, 509—518
- [19] Zhou H. H., Tan S., Wang C. H., Wu Y., *Polym. Degrad. Stabil.*, **2022**, *195*, 109789
- [20] Zhu Y., Yu R. H., Wang S. D., Xing H. P., Qiu J., Liu J., Tang T., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *446*, 136742
- [21] Zou J. H., Duan H. J., Chen Y. S., Ji S., Cao J. F., Ma H. R., *Compos. Part B Eng.*, **2020**, *199*, 108228
- [22] Lou S. H., Yu R. H., Wang S. D., Fan P. H., Liu J., Tang T., *Polymer*, **2023**, *268*, 125715
- [23] Levchik S. V., Weil E. D., *Polym. Int.*, **2005**, *54*, 981—998
- [24] Wang P., Xia L., Jian R. K., Ai Y. F., Zheng X. L., Chen G. L., Wang J. S., *Polym. Degrad. Stabil.*, **2018**, *149*, 69—77
- [25] Liu Z., Zhao Y., Tang Q. L., Zhang K. X., Deng W. H., Zhang L. W., Wang R., Chen J., Deng J. J., Wang L., Wang Q. W., Chen M. J., Liu Z. G., *Polym. Adv. Technol.*, **2021**, *32*, 2940—2952
- [26] Yi C. X., Xu C. B., Sun N., Xu J., Ma M., Shi Y. Q., He H. W., Chen S., Wang X., *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2023**, *5*, 846—855
- [27] Jian R. K., Ai Y. F., Xia L., Zhang Z. P., Wang D. Y., *Compos. Part B Eng.*, **2019**, *168*, 458—466
- [28] Wang S., Ma S. Q., Xu C. X., Liu Y., Dai J. Y., Wang Z. B., Liu X. Q., Chen J., Shen X. B., Wei J. J., Zhu J., *Macromolecules*, **2017**, *50*, 1892—1901

(Ed.: W, K, M)