第 48 卷第 2 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 2
2020 年 2 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　February，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190358

三(氯异丙基)磷酸酯与钠基蒙脱石的凝胶化及其纳米结构

刘珊珊[1]，周智明[1]，杨荣杰[2]

(1. 北京理工大学化学与化工学院，北京 100081；2. 北京理工大学材料学院，北京 100081)

摘　要：以三(氯异丙基)磷酸酯(TCPP)和钠基蒙脱石(NaMMT)为原料，制备了一种新型阻燃剂 T-Na 纳米复合凝胶。研究了 TCPP/NaMMT 质量比、水分、温度对其凝胶化的影响。采用直接观察、X 射线衍射、热重分析和透射电子显微镜并对纳米复合凝胶稳定性及纳米结构进行了分析，并研究了 T-Na 纳米复合凝胶对甲苯等有机溶剂的吸收作用。用透射电子显微镜观察了 T-Na 的纳米复合凝胶在聚氨酯弹性体(TPU)复合材料中层状 NaMMT 的分散；用锥形量热仪(CONE)研究了 T-Na 纳米复合阻燃剂对 TPU 的阻燃效果。结果表明：TCPP 与 NaMMT 质量比为 2:1～7:1 时形成稳定的纳米复合凝胶，NaMMT 的层间距由 0.98 nm 增加到 3.15 nm；水分的存在和升高温度能够加速 TCPP 与 NaMMT 的凝胶化；在 T-Na 凝胶中，存在与 NaMMT 有强相互作用的 TCPP，其与 NaMMT 的质量比约为 1:5.5～5.7；T-Na 凝胶能够吸收大量甲苯；在 T-Na 凝胶与 TPU 复合物中，NaMMT 实现了部分的剥离和插层共存的纳米分散效果，锥形量热仪测试表明相对纯 NaMMT 和 TCPP，T-Na 纳米复合阻燃剂对 TPU 阻燃效果更理想。

关键词：三(氯异丙基)磷酸酯；蒙脱石；凝胶化；纳米结构；阻燃剂
中图分类号：O648　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)02–0283–09
网络出版时间：2019–12–12



Gelation and Nanostructure of Tris(chloroisopropyl)phosphate and Sodium Montmorillonite

LIU Shanshan[1], *ZHOU Zhiming*[1], *YANG Rongjie*[2]
(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;
2. School of Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: A T-Na nanocompound gel was prepared with tris (chlorisopropyl) phosphate (TCPP) and sodium montmorillonite (NaMMT).The effects of TCPP/NaMMT mass ratios, moisture content and temperature on the gelation were investigated. The stability and nano-structure of nanocompound gel were characterized by X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and transmission electron microscopy (TEM). The adsorption of T-Na nanocompound gel on organic solvents such as toluene was analyzed. The dispersion of layered NaMMT in TPU/T-Na composites was determined by TEM. The flame retardant effect of T-Na nanocompound flame retardant on thermoplastic polyurethane (TPU) was investigated by a cone calorimeter (CONE). The results show that the stable nanocompound gel is formed and the interlayer spacing of NaMMT increases from 0.98 nm to 3.15 nm when the mass ratio (TCPP/NaMMT) ranges from 2:1 to 7:1. The presence of moisture and the higher temperature can accelerate the gelation of T-Na nanocompound. In the T-Na gel, there exists a strong interaction between TCPP and NaMMT as the mass ratio is 1:5.5–5.7. T-Na nanocompound gel is capable of adsorbing large amounts of toluene. In the TPU/T-Na composites, NaMMT is a nano-dispersion material with intercalated and exfoliated state. According to the results by CONE, T-Na nanocompound flame retardant is more effective for TPU rather than relatively pure NaMMT and TCPP.

Keywords: tris (chlorisopropyl) phosphate; montmorillonite; gelation; nanostructure; flame retardant

收稿日期：2019–06–01。　修订日期：2019–07–07。
基金项目：国家国际科技合作专项赞助(2014DFA52900)。
第一作者：刘珊珊(1994—)，女，硕士研究生。
通信作者：杨荣杰(1963—)，男，博士，教授。

Received date: 2019–06–01.　**Revised date:** 2019–07–07.
First author: LIUShanshan (1994–), female, Master candidate.
E-mail: 1640774063@qq.com
Correspondent author: YANG Rongjie (1963–), male, Ph.D, Professor.
E-mail: yrj@bit.edu.cn

近年来，阻燃剂作为易燃聚合物阻燃功能性助剂，需求量逐渐增大。将纳米技术与阻燃剂结合逐渐成为近年来研究的热点[1–4]。因为无机纳米粒子的表面效应及特定元素与有机或无机阻燃剂的协同作用[5–6]，可以期望纳米复合阻燃剂在阻燃性能上优于常规阻燃剂。

蒙脱石(MMT)[7–9]作为聚合物的常规添加无机阻燃剂，具有气体阻隔及一定的阻燃作用，但在应用时与聚合物有机相的相容性差。经过有机改性后，可以将蒙脱石层内外亲水性转化为疏水性，使它与聚合物的相容性得到改善，同时蒙脱石的层间距增大甚至达到剥离，因此蒙脱石纳米有机改性受到高度关注[10–13]。目前所采用的有机改性剂主要为有机季铵盐、氨基酸、聚合物单体、偶联剂、茂金属、有机酸等[14]。

三(氯异丙基)磷酸酯(TCPP)作为磷-卤协同阻燃剂，主要通过气相阻燃机理[15]，即卤素热分解出的 X 及 HX 可以捕获持续燃烧所需要的自由基，抑制链反应，同时能稀释可燃物在裂解时产生的可燃气体，减少可燃气体与空气的接触，从而阻止或减缓火焰的传播。此外 TCPP 在燃烧过程中产生磷酸酐或磷酸，能够促使可燃物脱水炭化，减少可燃气体的产生，故阻燃性能优良，主要应用于软硬聚氨酯泡沫、丙烯树脂、环氧树脂、聚苯乙烯以及橡胶、涂料等的阻燃[16–18]。

蒙脱石晶体层面带负电荷，端面的电性受 pH 值控制，在溶剂化作用下，蒙脱石片层可以剥离，自发分散形成凝胶[19–20]。本工作在探索制备三(氯异丙基)磷酸酯与钠基蒙脱石(NaMMT)的纳米复合阻燃剂的研究中，发现 TCPP 与 NaMMT 在一定条件下能够形成具有纳米复合结构的阻燃剂凝胶，并研究该凝胶态的形成条件和纳米结构特征，对于 TCPP 与 NaMMT 的协同阻燃研究及其扩大应用，具有实际的应用价值。

1 实验

1.1 材料与试剂

三(氯异丙基)磷酸酯(TCPP)，工业级，浙江万盛化工公司提供；钠基蒙脱石(NaMMT)，美国 NANOCOR 公司；甲苯、乙醇、甲醇、二氯甲烷、丙酮、正庚烷、正己烷、乙酸乙酯、四氢呋喃、石油醚、丁酮，北京市通广精细化工有限公司，均为分析纯；热塑性聚氨酯弹性体(TPU)，山东烟台万华聚氨酯股份有限公司。

1.2 样品制备

NaMMT 粉末在 100 ℃烘箱中烘干 8 h，过 200 目筛，称量烘干前后 NaMMT 质量，得到未干燥 NaMMT 的含水量为 8.56% (质量分数，下同)。

1) 按照 1:1、2:1、3:1、4:1、5:1、6:1、7:1、8:1 质量比，称取 TCPP 与干燥 NaMMT 分别在 10 mL 样品管中快速搅拌 5 min 配成悬浮液，在 20 ℃静置数小时，得到不同比例的样品 TCPP(x)-NaMMT(1) (x=1～8)，以下简称 T(x)-Na(1)。观察凝胶形成情况，记录凝胶化时间。将以上不同比例的阻燃剂在 20 ℃的高速离心机中于 12 000 r/min 转速下，离心 30 min，考察高速离心作用下是否发生凝胶分相。

2) 在研究水分对凝胶形成过程的影响试验中，① TCPP 分别与未干燥(含水 8.56%)和干燥的 NaMMT 按质量比 5:1 在样品管中，快速搅拌后配成悬浮液，将混合液置于 20 ℃的恒温箱中恒温保持，记录凝胶化时间；② 20 ℃时，将 TCPP 和干燥 NaMMT 以质量比 5:1 混合，快速搅拌使 NaMMT 在 TCPP 中分散均匀后，迅速在混合液面上滴加 2～3 滴蒸馏水，观察凝胶形成情况。

3) 在研究温度对凝胶形成过程以及其稳定性的影响试验中，进行了 2 组实验：①在 20 ℃时，称取 3 份 1.0 g 干燥 NaMMT，分别加入 5.0 g TCPP，快速搅拌均匀，得到 3 个样品，迅速将 3 个样品分别放置在–25、20 和 80 ℃ 3 个温度下密封保存，观察凝胶化过程，记录凝胶时间；②将制备的 T(5)-Na(1)凝胶逐渐加热到 150 ℃，每隔 30 ℃倒置样品管，考察凝胶是否发生相转变，是否具有流动性。

采用倒置法[21]观察是否形成凝胶：将体系倒置，若体系能承受自身重量，则视为凝胶。由于凝胶化过程受到温度、蒙脱石含水量等多种因素影响，凝胶化时间测定均在 20 ℃条件下进行。

1.3 T-Na 复合凝胶与有机溶剂的作用

选择 5:1 质量比的 T-Na 复合凝胶，考察在 20 ℃下凝胶与不同溶剂的相互作用。将 T(5)-Na(1)凝胶 6 g 加入到 40 mL 无水乙醇的样品管中，高速搅拌均匀；称取 5 g TCPP 加入到 40 mL 无水乙醇中，直接混合搅拌均匀，再称取 1 g NaMMT 均匀分散于 TCPP 的乙醇溶液中。密封静置观察。

在装有 5 g T(5)-Na(1)凝胶体的样品管上方分别滴加 3 mL 的甲苯、乙醇、甲醇、二氯甲烷、丙酮、正庚烷、正己烷，密封静置，在 20 ℃观察凝胶对上层溶剂的吸收情况。

在上述研究温度、水分对 T-Na 凝胶化的影响及凝胶对有机溶剂吸收性质的试验中，选择 TCPP/NaMMT 质量比为 5:1，主要基于该质量比处于不同比例研究对象的中间，具有代表性。

1.4　在不同溶剂中的凝胶化

将 4 g TCPP 分别和 3 mL 正庚烷、二氯甲烷、乙酸乙酯、乙醇、甲苯、四氢呋喃、石油醚和丁酮溶剂在样品管中直接混合，搅拌均匀，得到 TCPP 的有机溶液；再将 1 g NaMMT 均匀分散于上述 TCPP 的有机溶液中。密封静置观察是否可以形成凝胶以及是否分相。形成凝胶记作 G，不能形成凝胶，仍为液体记作 S。分相用 Y 表示，未分相用 N 表示。

1.5　分析与表征

采用日本理学 Rigaku 公司的 miniFlex 600 型 X 射线衍射仪，光源为 Cu K_α X 射线，入射波长为 λ=0.154 1 nm[22]，管电压为 40 kV，管电流为 15 mA，扫描角度范围为 2θ=2°～20°，步长为 0.02°，扫描速率为 2(°)/min。将不同比例的 T-Na 凝胶在石英样品池上制备成 20 mm×20 mm×2 mm 测试样品，进行 XRD 测试。

采用德国 NETZSCH 公司的 209 F1 型热失重分析仪，每次选取约 3 mg 样品，在氮气气氛下进行，升温速率为 10 ℃/min，升温范围为 40～500 ℃，气体流速 50 mL/min。

采用 FEI Tecnai F20 型场发射透射电子显微镜观察 T-Na 的微观形貌和纳米特性及其在聚合物基体中的分散情况，加速电压为 300 kV，测试温度为 10 ℃，真空度为 10^{-5} kPa。

1.6　聚氨酯复合材料的制备与表征

将 TCPP、NaMMT 及 T(5)-Na(1)纳米复合凝胶阻燃剂分别按照总质量分数 15%添加到聚氨酯弹性体中，混合均匀后在双螺杆挤出机上挤出、造粒。将聚氨酯弹性体粒料在 80 ℃烘箱中充分干燥后，在注塑机上注塑成 100 mm×100 mm×3 mm 的样条。分别记为复合材料 TPU-1、TPU-2、TPU-3。对复合材料进行锥形量热测试，并与纯 TPU 样品(TPU-0)比较。

将 TPU-2 和 TPU-3 纳米复合材料制备成低温超薄切片样品，使用 TEM 观察样品纳米分散情况。

采用的是英国 FTT 生产的锥形量热仪，辐照功率为 50 kW/m^2，采用 ISO5660-1 标准进行测试，样品尺寸为 100 mm×100 mm×3 mm，锥形量热所得结果的重现误差在 10%以内，所列出的测试结果是 3 次试验后所得数据的平均值。

2　结果与讨论

2.1　TCPP 与 NaMMT 的凝胶化及 XRD 分析

TCPP 与干燥的 NaMMT 以 1:1、2:1、3:1、4:1、5:1、6:1、7:1、8:1 质量比混合，其凝胶化过程存在 3 个特征区间：

1) 对 TCPP 与 NaMMT 质量比 1:1 的体系，由于 NaMMT 比例高，液体组分 TCPP 含量少，混合物表现为手感发粘的粉末状，不能形成宏观复合凝胶体，尽管其局部可能存在凝胶化。

2) 对 TCPP 与 NaMMT 质量比为 2:1～7:1 的体系，在样品管中表现为逐渐凝胶化，形成了稳定的棕褐色胶冻状不流动的最终状态，如图 1 所示。TCPP 与 NaMMT 质量比不同，最终态黏度不同。



Pre-gel　　Post-gel

T(5)-Na(1) gel is gel with mass ratio as 5:1 of tris chloroisopropyl (TCPP) to sodium montmorillonite (NaMMT).

图 1　T(5)-Na(1)凝胶前后的状态

Fig. 1　Pre-gel and post-gel states of T(5)-Na(1)

3) 对 TCPP 与 NaMMT 质量比为 8:1 的体系，在样品管中表现为，下层凝胶化，上层多余的 TCPP 液体。

TCPP 与 NaMMT 质量比 2:1～7:1 时，所需凝胶时间如表 1 所示。由表 1 可见，随着 TCPP 含量增加，凝胶化时间逐渐延长。

表 1　不同质量比 T-Na 的凝胶时间

Table 1　Gel time of T-Na of different mass ratios

Sample No.	Mass ratio of TCPP to NaMMT	Gel time/min
T(2)–Na(1)	2:1	2
T(3)–Na(1)	3:1	5
T(4)–Na(1)	4:1	6
T(5)–Na(1)	5:1	10
T(6)–Na(1)	6:1	13
T(7)–Na(1)	7:1	15

为观察 TCPP 与 NaMMT 复合体系中，TCPP 对 NaMMT 的插层或者剥离作用，分别测试了不同质量比 T-Na 凝胶的 XRD 小角度谱(图 2)。由图 2 可见，NaMMT 的 2θ 是 9.0°，随着 TCPP 含量增加，2θ 逐步移到了 2.8°左右。根据 Bragg 方程 [22]可定量计算出蒙脱石片层间距 d：

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

式中：n 是衍射级数；λ 是入射波长；θ 是衍射角。从式(1)可以看出，随着 TCPP 含量的增加，d 由 NaMMT 的 0.98 nm 增加到 3.15 nm。

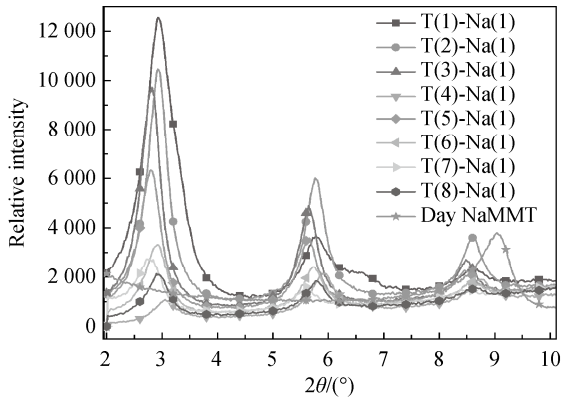


图 2 不同质量比凝胶的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of gels with different mass ratios

图 3 为 T(5)-Na(1)凝胶局部的 TEM 照片。根据 NaMMT 层数为 3 层，总厚度为 8.4 nm，因此层间距为 2.8 nm，与 XRD 测定的 3.15 nm 基本相吻合。这表明在 T-Na 凝胶中，NaMMT 片层被 TCPP 分子插层，使其层间距明显增加，但未观察到 NaMMT 片层剥离的结构。

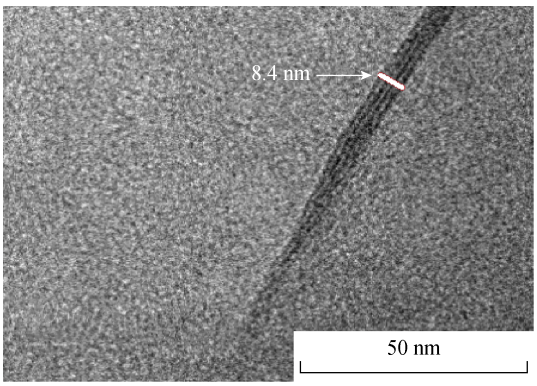


图 3 T(5)-Na(1)凝胶的 TEM 照片

Fig. 3 TEM image of the T(5)-Na(1) gel

将 T-Na 质量比 3:1～7:1 的凝胶体系高速离心 30 min，结果发现质量比 3:1 时离心管中上层未有分相的 TCPP 液体；质量比 4:1～7:1 时上层均有分相的 TCPP 液体存在，且 TCPP 比例越大，分相的 TCPP 越多，质量比 7:1 时分相的 TCPP 接近整个凝胶体积的 1/2。

表 2 为不同质量比 T-Na 凝胶离心后的相分离结果。从表 2 可见。只有质量比 3.9:1 和 4:1 时凝胶的上层会出现 TCPP 液体，称量上层分相 TCPP 质量分别为 0.11 g 和 0.19 g，即稳定凝胶中 TCPP 质量分别为 3.79 和 3.81 g。因此，在试验条件下(20℃，12 000 r/min)，T-Na 纳米复合凝胶能够抵抗离心力而不出现 TCPP 分相的最大 TCPP 和 NaMMT 的质量比为 3.8:1。

表 2 不同质量比 T-Na 凝胶离心后相分离结果

Table 2 Phase separation results of T-Na gels with different mass ratios after centrifugation

Mass ratio of TCPP to NaMMT	Phase	Mass of phased TCPP/g
3.0:1	No	
3.2:1	No	
3.4:1	No	
3.6:1	No	
3.8:1	No	
3.9:1	Yes	0.11
4.0:1	Yes	0.19

图 4 为 TCPP 的结构式。TCPP 不是离子型化合物，但是其结构中磷酸酯上的氧元素和异丙基上氯元素具有强的电负性，而异丙基上带有正电性。在钠基蒙脱石的晶体层面带负电荷，层间有 Na^+，因此 TCPP 分子中不同的电荷分布和电负性的氯原子与 NaMMT 有较强的相互作用，加上微量水的存在形成氢键作用，使得 TCPP 能够插层 NaMMT 层间并与 NaMMT 片层物理交联形成网络。

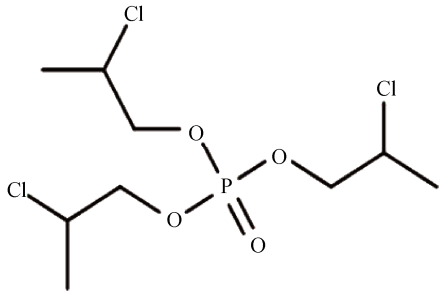


图 4 TCPP 分子结构式

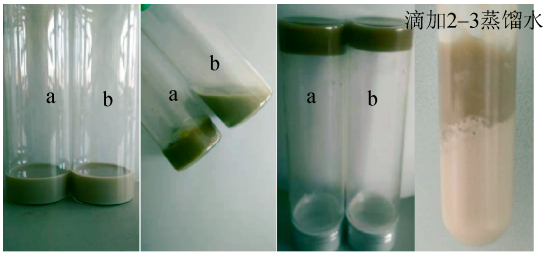
Fig. 4 Molecular structure of TCPP

在 T-Na 凝胶中，一定量的 TCPP 与蒙脱石片层一起构成物理交联网络，而大部分的 TCPP 则被吸纳于该网络中，在最稳定的凝胶中(T-Na 质量比小于 3.8:1)，即使较大的离心力，也不能将网络中的 TCPP 分离。

2.2　水分对 T-Na 凝胶化过程的影响

由于 NaMMT 在常温下放置时会吸收空气中的水分，故对本实验使用的 NaMMT 经烘干处理，表明含水质量分数为 8.56% (质量分数)。

在研究 TCPP 与干燥前后的 NaMMT 在 20 ℃凝胶化过程时，发现未干燥的 NaMMT 与 TCPP 在 5 min 后已经凝胶化，比干燥的 NaMMT 速度快数倍，如图 5 所示。



(a) TCPP and wet NaMMT　　(b) TCPP and dried NaMMT

图 5　水分对 TCPP 与 NaMMT 凝胶化影响

Fig. 5　Effect of moisture on the gelation of TCPP and NaMMT

考察水分影响 TCPP 凝胶化的另一试验，是在刚刚混合好但尚未凝胶化的 T(5)-干燥 Na(1)混合液的上部，滴加 2～3 滴蒸馏水。试验发现，混合液上部滴加蒸馏水后，其局部颜色迅速加深，凝胶化速度很快。

基于未干燥和干燥的 NaMMT 制备的 T-Na 凝胶的 XRD 谱，如图 6 所示。干燥 NaMMT 的 2θ 角为 9.0°，层间距 0.98 nm，未干燥的 NaMMT 的 2θ 角为 7.5°，层间距 1.18 nm。尽管 TCPP 与未干燥 NaMMT 的凝胶化速度快，但 NaMMT 片层被 TCPP 分子插层后的 2θ 角度基本相同，为 2.8°～3.0°，蒙脱石层间距均为 3.04～3.15 nm。

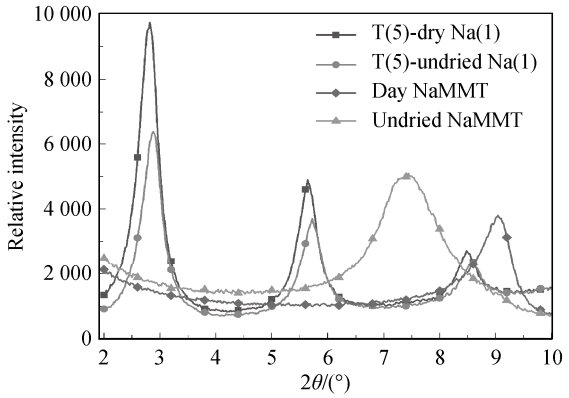


图 6　TCPP 与干燥和未干燥 NaMMT(5/1)凝胶的 XRD 谱

Fig. 6　XRD patterns of TCPP, T(5)-dry Na(1) and T(5)-undried Na(1)

结合第 2.1 节中关于 T-Na 凝胶化机理的分析，一定量的 TCPP 与 NaMMT 片层一起构成物理交联网络，而水分的存在加强了体系的氢键相互作用，使物理交联网络更容易形成，从而加速了与 TCPP 的凝胶化。

2.3　温度对 T-Na 凝胶化过程的影响

在不同温度(–25、20、80 ℃)下，TCPP 与干燥 NaMMT 以 5:1 质量比混合后，由图 7 所示。对比凝胶化速度可以发现，随着温度的升高，由流动状态转变为凝胶态的时间变短。80 ℃时　5 min 时混合物即成为不流动胶体；20 ℃条件下 15 min 时才开始凝胶化；–25 ℃时 12 h 尚未观察到体系凝胶化，随后的数天后仍不能实现凝胶化。显然，升温加速了 TCPP 与 NaMMT 的凝胶化进程。

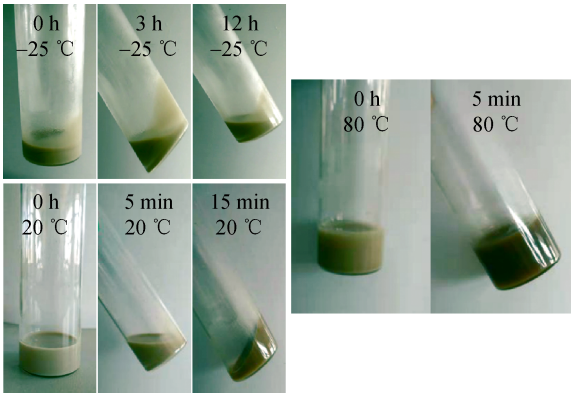


图 7　TCPP 与 NaMMT 在不同温度下凝胶化过程

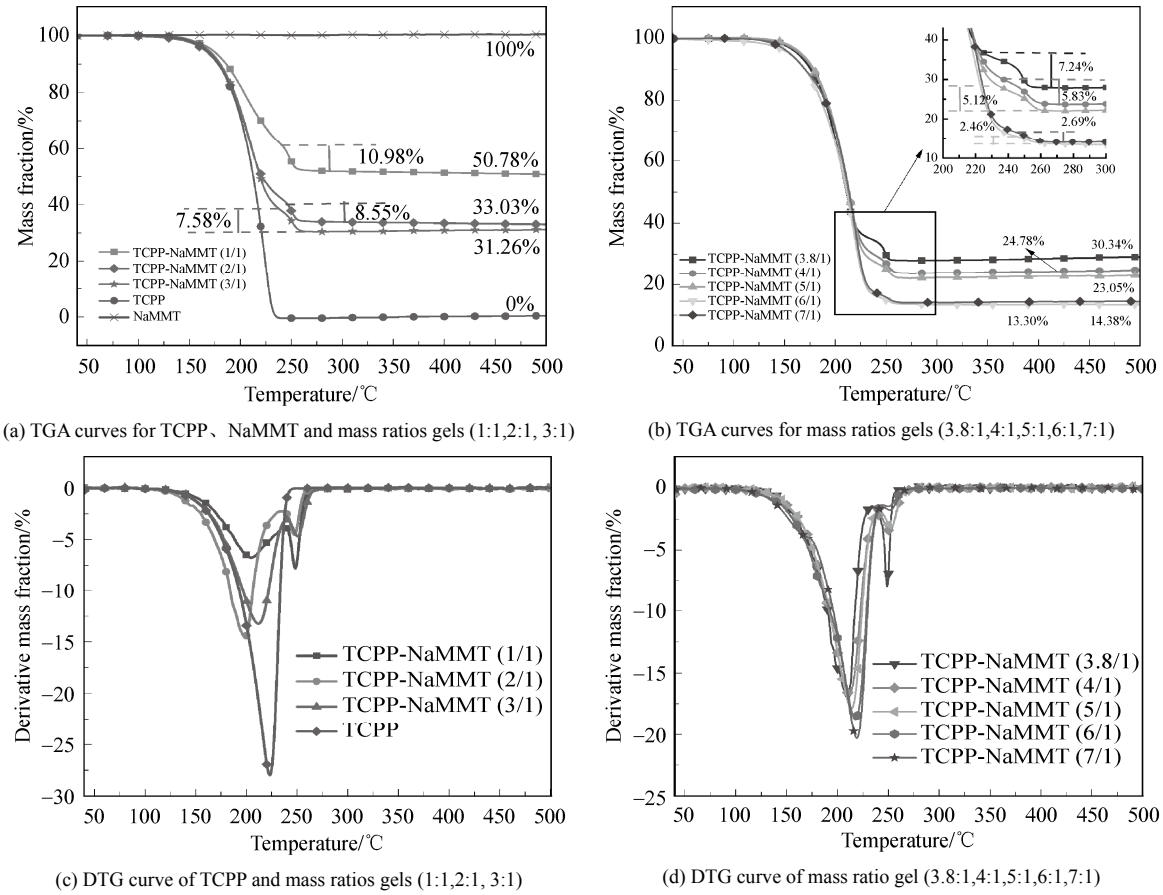
Fig. 7　Gelation process of TCPP and NaMMT at different temperatures

将 T(5)-Na(1)凝胶逐渐加热直到 150 ℃，每隔 30 ℃倒置，均没有发生相转变，体系仍然能承受自身重量，不会发生凝胶向溶胶的转化。这表明 T-Na 凝胶具有高温稳定性。

2.4　热失重分析

对 T-Na 质量比 1:1、2:1、3:1、3.8:1、4:1、5:1、6:1 和 7:1 的凝胶及纯 NaMMT 和 TCPP 进行热失分析(TGA)，测试前所有的样品均置于 100 ℃烘箱中干燥 2 h，去除水分和可能存在的易挥发杂质。TG 和热 DTG 曲线如图 8 所示，数据结果列于表 3 中。

纯 TCPP 的热失重从约 150 ℃左右开始，在 240℃前结束，仅有 1.3%的残余物。理论上，TCPP 沸点是 288 ℃[23–24]，但是实际上 TCPP 在其沸点之前(约 200 ℃左右)就已经发生分解了[23–24]，主要归因于 TCPP 中含有较多键能较弱的 P—O—C 键，容易断裂。因此，图 8 中 TCPP 在 240 ℃之前几乎完全失重，归因于其大量分解和伴随的少量挥发。



(a) TGA curves for TCPP、NaMMT and mass ratios gels (1:1,2:1, 3:1)

(b) TGA curves for mass ratios gels (3.8:1,4:1,5:1,6:1,7:1)

(c) DTG curve of TCPP and mass ratios gels (1:1,2:1, 3:1)

(d) DTG curve of mass ratio gel (3.8:1,4:1,5:1,6:1,7:1)

图 8 NaMMT、TCPP 和 T-Na 凝胶在 N_2 氛围下的 TGA 和 DTG 曲线

Fig. 8 TGA and DTG curves of NaMMT, TCPP and T-Na gels in N_2 atmosphere

表 3 T-Na 复合凝胶在 N_2 氛围下的热重分析数据

Table 3 Thermogravimetric analysis of T-Na compound gel in N_2 atmosphere

Sample No.	T emperature/℃			Residual amount/%	Actual sampling ratio	Mass ratio of strong interaction between TCPP and NaMMT/(g·g^{-1})
	Onset	Max1	Max2			
NaMMT	646.8			100		
TCPP	166.2			1.32		
T(1)-Na(1)	172.1	204.5	248.2	50.78	9.9:10	1:9.16
T(2)-Na(1)	164.7	198.8	247.6	33.03	21:10	1:5.54
T(3)-Na(1)	164.4	210.5	251.4	31.26	23:10	1:5.75
T(3.8)-Na(1)	164.0	210.0	249.4	30.34	24:10	1:5.75
T(4)-Na(1)	165.3	211.4	251.4	24.78	32:10	1:5.35
T(5)-Na(1)	167.1	213.5	252.4	23.05	35:10	1:5.51
T(6)-Na(1)	155.7	217.7	249.8	13.30	72:10	1:5.62
T(7)-Na(1)	156.1	219.0	251.5	14.38	73:10	1:5.75

相对纯 TCPP 的一阶段快速热失重，8 种质量比的 T-Na 凝胶的热失重过程均分为 2 个阶段：150～230 ℃和 230～260 ℃。T-Na 凝胶在 150～230 ℃的第 1 阶段质量损失，几乎与纯的 TCPP 质量损失过程重合，归因于凝胶网络中吸收的大部分 TCPP；230～260 ℃的第 2 阶段热质量损失，是由于 NaMMT 的存在而延迟分解(包括延迟挥发)的 TCPP。在图 8 中，对不同质量比 T-Na 凝胶的两段质量损失比较，可以发现蒙脱石含量越高，TCPP 第 2 阶段质量损失的分数也约大，即被 NaMMT 延迟分解和挥发的 TCPP 越多。这些结果表明，T-Na 凝胶 TG 曲线中第 2 阶段质量损失的这一部分 TCPP，与 NaMMT 应有强物理相互作用。

根据 T-Na 凝胶第 1 阶段和第 2 阶段质量损失的比例，可以计算与 NaMMT 有强相互作用的 TCPP 比例。以 T-Na 质量比 3:1 为例，从 TG 曲线可以看出，由于取样不均匀导致测试取样的 T-Na 实际比例为 23:10，第 1 阶段 TCPP 损失量为 61.16%，第 2

阶段 TCPP 损失量为 7.58%，计算得出 T-Na 有强相互作用的 TCPP 与 NaMMT 的质量比大约为 1:5.75。对质量比 2:1，3:1、3.8:1、4:1、5:1、6:1 和 7:1 的 T-Na 凝胶做相同的计算，与 NaMMT 强相互作用的 TCPP 与 NaMMT 的质量比均在 1:5.5～5.7 之间，见表 3 最后一列。对 T(1)-Na(1)凝胶，与 NaMMT 强相互作用的 TCPP 与 NaMMT 的质量比为 1:9.16，因为该样品中蒙脱石含量高，混合物表现为手感发粘的粉末状，不能形成宏观复合凝胶体，非全部蒙脱石参与和 TCPP 的强相互作用，故蒙脱石比例偏大。这进一步证明，图 8 的 TG 曲线的第 2 阶段质量损失归因于与 NaMMT 强物理作用的 TCPP，这部分 TCPP 与 NaMMT 的质量比是恒定的。

根据前文的凝胶化机理分析，一部分 TCPP 与 NaMMT 片层一起形成物理交联结构，作为凝胶网络，大部分的 TCPP 被吸纳在这个网络结构中。因此，对于图 8 的 T-Na 凝胶的 TG 曲线中的第 2 阶段质量损失，有理由认为，这部分延迟分解(包括延迟挥发)的 TCPP，应属于处于交联网络上和插层于 NaMMT 层间的那部分 TCPP，由于与 NaMMT 的强物理相互作用，其热分解或挥发，相比被吸纳的 TCPP，推迟了约 20 ℃。

2.5　T-Na 复合凝胶与有机溶剂的相互作用

在常温下，在 T(5)-Na(1)凝胶的上部加入少许有机溶剂，其对有机溶剂的吸收表现为两种情况：一是能够吸收甲苯、乙醇、甲醇、二氯甲烷和丙酮；二是不能吸收正庚烷和正己烷。图 9 为 T(5)-Na(1)凝胶对甲苯和正庚烷的吸收对比图。从图 9 可以看出，该凝胶在 2 h 内完全吸收了滴入的甲苯，体积溶胀，而且不易解吸，但对正庚烷完全不吸收。这表明 T-Na 凝胶对液体的吸收有选择性。

根据溶度参数公式[25]，$\sigma=\rho(\Sigma G/M)$ (其中 ρ 为分子密度；G 为原子或基团摩尔引力常数；M 为分子的相对分子质量)，计算出 TCPP 的溶度参数为 9.6。

TCPP 溶度参数与甲苯、二氯甲烷、丙酮溶度参数相近，与正庚烷、正己烷的溶度参数有差异。TCPP 与乙醇、甲醇溶度参数差距较大，但乙醇、甲醇极性大，与 TCPP 可形成氢键，有利于其互溶。这与 T-Na 凝胶对这几种溶剂的选择性吸收具有一致性。

当将 TCPP、NaMMT 与乙醇三者直接混合时，发现混合均匀 2 min 后，NaMMT 全部沉淀，上层为清液，再次搅拌均匀后，仍然分层。这表明，在这种直接混合方式中，乙醇破坏了 TCPP 与 NaMMT 之间的物理相互作用。而在 T(5)-Na(1)的凝胶中加入乙醇，搅拌均匀后为乳浊液，静置 10 min 后不分层、不沉淀，体系十分稳定，实际上将其密封放置数小时至数天，体系仍十分稳定，未分相，表明 T-Na 凝胶形成后，交联网络不会被乙醇破坏。这也表明 T-Na 凝胶网络，是由于 TCPP 与 NaMMM 的强相互作用形成的。

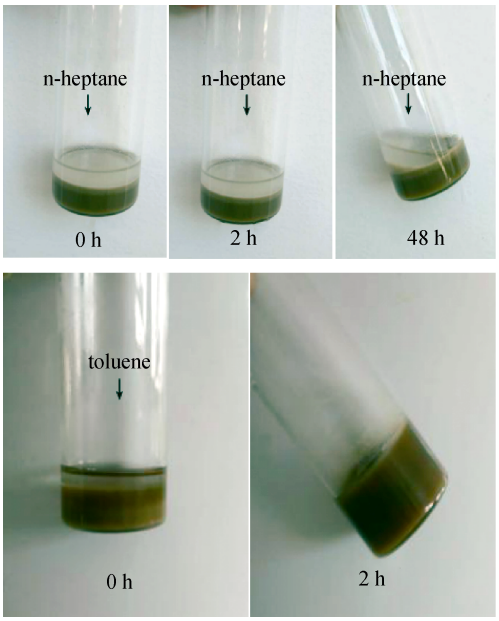


图 9　T(5)-Na(1)凝胶对甲苯和正庚烷吸收对比图

Fig. 9　Absorption comparison of T(5)-Na(1) gel to toluene and n-heptane

2.6　TCPP 与 NaMMT 在不同溶剂中的凝胶能力

TCPP 与 NaMMT 在不同溶剂中的凝胶化结果如表 4 所示。TCPP 与 NaMMT 在不同溶剂中凝胶化表现分为 4 种情况。(1) 在正庚烷和石油醚中表现为下层凝胶化，上层为正庚烷和石油醚清液。(2) 在乙酸乙酯、乙醇和四氢呋喃溶剂中均未凝胶化且

表 4　TCPP 与 NaMMT 在不同溶剂中的凝胶化结果

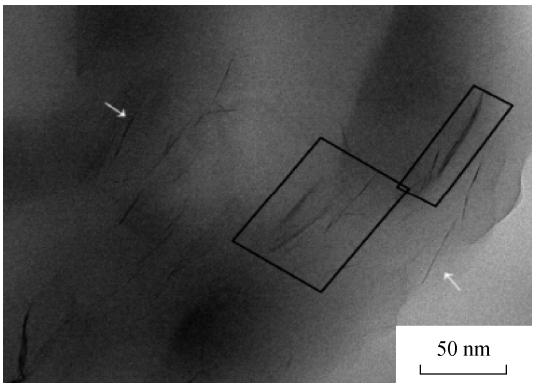
Table 4　Gelation results of TCPP and NaMMT in different solvents

Solvent	Whether to form a gel	Liquid phase separation
N-heptane	G	Yes
Petroleum ether	G	Yes
Ethyl acetate	S	Yes
Ethanol	S	Yes
Tetrahydrofuran	S	Yes
Dichloromethane	S	No
Butanone	S	No
Toluene	G	No

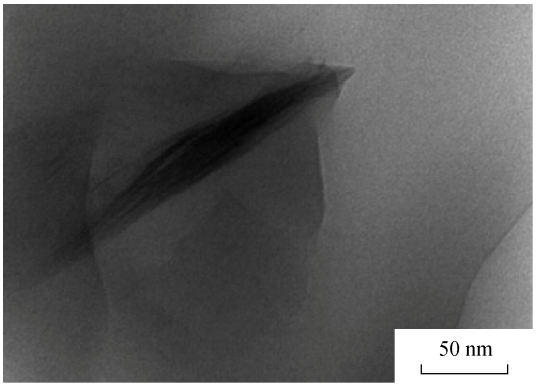
分层。(3) 在二氯甲烷和丁酮溶剂中未形成凝胶，但整体为均匀黏稠悬浮液，不分层。(4) 在甲苯溶液中，2 min 内快速凝胶化，不分层，这与 T-Na 凝胶能够吸收大量甲苯是一致的。上述初步实验结果，具有深化研究的价值。

2.7 T-Na 复合凝胶阻燃剂在聚氨酯弹性体中阻燃应用及分散结构

将 TPU-2 和 TPU-3 复合材料切片处理后用透射电镜观察其微观结构，结果如图 10。从图 10a 可以看出，凝胶中蒙脱石在聚氨酯弹性体中呈现剥离状态(如图中箭头所示)和较薄的几到几十纳米的片层(如图中方框所示)。由此可见，T-Na 纳米复合凝胶在与 TPU 混炼后，实现了蒙脱石在 TPU 基体中的纳米分散。而纯蒙脱石在聚氨酯弹性体中分散如图 10b 所示，片层以较大的尺寸不均匀地分布，未见蒙脱石片层的剥离分散。



(a) NaMMT spalling state in the gel (as indicated by the arrows) and the thinner layer (shown in the box)



(b) NaMMT is dispersed in the TPU in a large size

图 10 TPU/T-Na(a)和 TPU/NaMMT(b)的 TEM 照片

Fig. 10 TEM images of thermoplatic polyurethane (TPU)/T-Na (a) and TPU/NaMMT(b)

锥形量热仪测试结果如表 5 和图 11 所示。添加 T-Na 的 TPU 复合材料比纯 TPU 的热释放速率峰值下降近 57.8%，总热释放值下降近 30.3%，同时相比单纯添加相同质量分数的 TCPP 和蒙脱石阻燃效果更明显，这与蒙脱石在聚氨酯弹性体中良好分散有关。复合材料的烟释放量增加，可能是聚氨酯不完全燃烧导致。

表 5 聚氨酯复合物的锥形量热测试数据表

Table 5 Cone calorimetry test datas for polyurethane composites

Sample	T_i/s	r_p/(kW·m^{-2})	Q_t/(MJ·m^{-2}))	v_t/(m^2·m^{-2}))
TPU-0	20±1	1864	132	1338
TPU-1	27±2	1286	100	2264
TPU-2	20±2	926	105	1101
TPU-3	26±1	787	92	2523

r_p—Peak heat release rate, kW/m^2; T_i—Ignition time; s.. Q_t—Total heat release, MJ/m^2; v_t—Total smoke generation, m^2/m^2; TPU—Pure TPU; TPU-1, TPU-2, TPU-3 are compssites with 15% TCPP. NaMMT and T(5)-Na(1) in TPU.

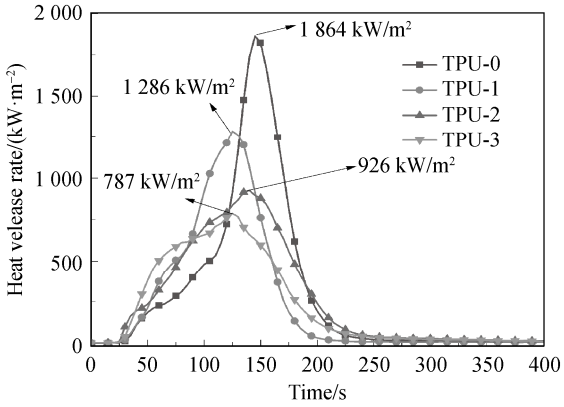


图 11 聚氨酯复合材料的热释放速率(HRR)曲线

Fig. 11 Heat release rate (HRR) curves of polyurethane composites

以上结果意味着，T-Na 除了作为 TPU 的阻燃剂之外，TCPP 对层状结构的蒙脱石而言，也是一种有效的有机插层改性剂，能够促进层状蒙脱石在 TPU 中的纳米分散。

3 结论

1) 三(氯异丙基)磷酸酯(TCPP)与钠基蒙脱石(NaMMT)在 TCPP 与 NaMMT 质量比为 2:1～7:1 时形成稳定的纳米复合凝胶，凝胶中 NaMMT 的层间距由 0.98 nm 增加到 3.15 nm。T-Na 凝胶能够抵抗离心力(20 ℃，12 000 r/min)而不出现分相的 TCPP/NaMMT 最大质量比为 3.8:1。水分的存在和温度的升高加速了 TCPP 与 NaMMT 的凝胶化进程。

2) 在不同质量比的 T-Na 凝胶中，存在两部分 TCPP：一部分是插层于 NaMMT 层间和与 NaMMT 一起形成物理交联网络的，即与 NaMMT 有强相互

作用的 TCPP，其与 NaMMT 的质量比约为 1:5.5~5.7，在较高温度下才能分解和挥发。另一部分 TCPP 是被吸收于物理交联网络中的 TCPP，与纯 TCPP 一样，在相对较低的温度下即分解和挥发。

3) T-Na 凝胶对不同的有机溶剂具有选择性吸收，尤其能够吸收甲苯，甚至在大量甲苯存在下仍然能够凝胶化。

4) 透射电镜表征，在 T-Na 纳米复合凝胶阻燃剂与聚氨酯弹性体(TPU)熔融共混的复合物中，部分 NaMMT 在聚氨酯弹性体实现了良好的插层甚至剥离分层。且锥形量热仪测试结果表明添加 T-Na 的 TPU 复合材料比纯 TPU 的热释放速率峰值和总热释放值均有所下降，同时相比单纯添加相同质量分数的 TCPP 和 NaMMT 阻燃效果更明显，这与蒙脱石在聚氨酯弹性体中良好分散有直接关系。

参考文献:

[1] 汤成, 李松, 颜红侠, 等. 纳米阻燃剂阻燃高分子材料的应用与研究进展[J]. 中国塑料, 2017, 31(6): 1–7.
TANG Cheng, LI Song, YAN Hongxia, et al. China Plast (in Chinese), 2017, 31(6): 1–7.

[2] 闫光宏, 魏刚, 刘峰, 等. 纳米材料复合改性阻燃聚丙烯的研究进展[J]. 中国塑料, 2007, 21(10): 9–12.
YAN Guanghong, WEI Gang, LIU Feng, et al. China Plast (in Chinese), 2007, 21(10): 9–12.

[3] JAGDALE P, SALIMPOUR S, ISLAM M H, et al. Flame retardant effect of nano fillers on polydimethylsiloxane composites[J]. J Nanosci Nanotechnol, 2018, 18(2): 1468–1473.

[4] 李亚娟, 詹晖, 刘素琴, 等. 纳米阻燃氢氧化镁/聚氧化乙烯复合聚合物电解质[J]. 物理化学学报, 2010, 26(9): 2387–2391.
LI Yajuan, ZHAN Hui, LIU Suqin, et al. Acta Phys-Chim Sin (in Chinese), 2010, 26(9): 2387–2391.

[5] TAKEICHI T, SUEFIJI K, INOUE K. Preparation of high-temperature polyurethane by alloying with reactive polyamide[J] J. Polym Sci Pol Chem, 2002, 40: 3497–3503.

[6] CERVANTES-UC J M, ESPINOSA J I M, CAUICH-RODRIGUEZ J V, et al. TGA/FTIR studies of segmented aliphatic polyurethanes and their nanocomposites prepared with commercial montmorillonites[J]. J. Polym. Degrad. Stabil, 2009, 94: 1666–1677.

[7] SUE H J, GAM K T, BESTAOUI N, et al. Epoxy nanocomposites based on the synthetic α-zirconium phosphate layer structure[J]. Chem Mater, 2004, 16(2): 242–249.

[8] COSTAVHE M C, HEIDECKER M J, MANIAS E, et al. The influence of carbon nanotubes, organically modified montmorillonites and layered double hydroxides on the thermal degradation and fire retardancy of polyethylene, ethylene-vinyl acetate copolymer and polystyrene[J]. Polymer, 2007, 48(22): 6532–6545.

[9] WALLIS P J, CHAFFEE A L, GATES W P, et al. Partial exchange of Fe (III) montmorillonite with hexadecyltrimethyl ammonium cation increases catalytic activity for hydrophobic substrates[J]. Langmuir, 2009, 26(6): 4258–4265.

[10] HE X D, ZHANG W C, YANG R J. Characterization of DOPO/MMT Nanocompound and its Effect on Flame Retardancy of Epoxy Resin[J].Compos Pt A: Appl Sci Manuf, 2017, 98: 124–135.

[11] ZHANG G J, WANG J C. Preparation of novel flame-retardant organoclay and its application to natural rubber composites[J]. J Phys Chem Solids, 2018, 115: 137–147.

[12] WANG S F, HU Y, ZONG R W, et al. Preparation and characterization of flame retardant ABS/montmorillonite nanocomposite[J] Appl Clay Sci, 2004, 25(1): 49–55.

[13] 鲍艳, 马建中, 鄂涛. 聚甲基丙烯酸/蒙脱土纳米复合材料的制备及性能[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(9): 1253–1257.
BAO Yan, MA Jianzhong, E Tao. J Chin Ceram Soc, 2007, 35(9): 1253–1257.

[14] 李娜, 马建中, 鲍艳. 蒙脱土改性研究进展[J]. 化学研究, 2009, 20(1): 98–103.
LI Na, MA Jianzhong, BAO Yan. Chem Res Chin Univ (in Chinese), 2009, 20(1): 98–103.

[15] 佚名. 热分析法研究氯代有机磷酸酯阻燃环氧树脂机理[J]. 热固性树脂, 1989(2): 21–24.
YI Ming. Thermoset Resin (in Chinese), 1989(2): 21–24.

[16] LI J Z, CHEN S Y, XU X M. Mechanism of flame-retardant action of tris (2, 3-dichloropropyl) phosphate on epoxy resin[J]. J Appl Polym Sci, 1990, 40(3–4):.

[17] 温中印, 曹建鹏, 卞雷雷. DMMP、TCPP与EG对硬质聚氨酯泡沫阻燃协同效应及机理探讨[J]. 中国塑料工业, 2016, 44(4): 111–115.
WEN Zhongyin, CAO Jjianpeng, BIAN Leilei. China Plast Ind (in Chinese), 2016, 04: 111–115.

[18] XU D F, YU K J, QIAN K. Effect of tris (1-chloro-2-propyl) phosphate and modified aramid fiber on cellular structure, thermal stability and flammability of rigid polyurethane foams[J]. Polym Degrad Stabil, 2017, 144: 207–220.

[19] 余丽秀, 张志湘. 有机膨润土凝胶性能研究[J]. 中国矿业, 2003, 12(10): 66–69
YU Lixiu, ZHANG Zhixaing. China Min Mac (in Chinese), 2003, 12(10): 66–99.

[20] 朱建君, 宋力, 李安琪, 等. 有机蒙脱土在液体橡胶中的自发分散剥离[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 2010, 23(3): 438–442.
ZHU Jianqun, SONG Li, LI Anqi, et al. J Xinyang Norm Univ (Nat Sci Ed) (in Chinese), 2010, 23(3): 438–442.

[21] DOMSZY R C, ALAMO R, EDWARDS C O, et al. Thermoreversible gelation and crystallization of homopolymers and copolymers[J]. Macromolecules, 1986, 19(2): 310–3 25.

[22] 胡建民, 王蕊, 王春婷. 晶体X射线衍射模型和布拉格方程的一般推导[J]. 大学物理, 2015, 34(3): 1–2.
HU Jianmin, WANG Rui, WANG Chunting. College Phys (in Chinese), 2015, 34(3): 1–2.

[23] TLILI S, HAYECK N, GLIGOROVSKI S, et al. Adsorption Features of Phthalates and Organophosphorus Compounds on Silicon Wafers[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 158(51): 14665.

[24] 胡云, 夏科丹, 张鹏, 等. Lewis酸离子液体催化合成TCPP[J]. 南京师大学报(自然科学版), 2013(2): 48–51.
HU Yun, XIA Kedan, ZHANG Peng, et al. J Nanjing Normal Univ: Nat. Sci. Ed (in Chinese), 2013(2): 48–51.

[25] 柳玉堂. 溶解度参数[J]. 武汉化工, 1994(3): 1–21.
LIU Yutang. Wuhan Chem (in Chinese), 1994(3): 1–21.