

磷-胺离子液体型环氧树脂阻燃剂的制备及阻燃性能

沃少文¹, 刘一松², 梁 兵^{1*}, 龙佳朋^{1*}

(1. 沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 沈阳城市建设学院 辽宁民办教育高质量发展研究院, 辽宁 沈阳 110167)

摘要: 以丙烯酰胺、咪唑、1-溴丙烷和次亚磷酸钠为原料, 采用季铵化反应和离子交换法制备了磷-胺离子液体 1-(3-氨基-3-氧丙基)-3-丙基-咪唑次磷酸盐 (IL)。采用 FTIR、¹HNMR 和 HRMS 确认了其结构。将其作为固化剂用于固化环氧树脂 (EP), 得到了 EP 复合材料。通过 SEM 表征和拉伸强度、冲击强度测试及极限氧指数、水平/垂直燃烧、热分析、锥形量热实验, 探究了 IL 质量分数对 EP 复合材料性能的影响。结果表明, IL 的添加提高了 EP 复合材料的力学性能, 当 IL 质量分数为 6.4% 时, 制备的 EP 复合材料 (EP-2) 的冲击强度比纯 EP (EP-0) 提高了 46.16%。IL 的加入拓宽了 EP 复合材料的分解温度区间, 提高了残炭量, 大幅降低了最大热释放速率 (PHRR) 和总释放热 (THR), 当其质量分数为 8.4% 时, 制备的 EP 复合材料 (EP-3) 的 PHRR 为 664.95 kW/m², 比 EP-0 (921.72 kW/m²) 下降了 27.86%, 而 THR 从 EP-0 的 119.27 kJ/m² 降至 86.39 kJ/m², 下降了 27.57%, 极限氧指数达到了 30.6%, 水平/垂直燃烧等级达到 V-0 级。

关键词: 无卤阻燃剂; 离子液体; 环氧树脂; 复合材料; 力学性能; 阻燃性能; 功能材料

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2026) 05-1030-07

Preparation and flame retardancy of phosphorus-amine ion liquid type epoxy resin flame retardant

WO Shaowen¹, LIU Yisong², LIANG Bing^{1*}, LONG Jiapeng^{1*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China; 2. Liaoning Institute for High-Quality Development of Private Education, Shenyang University of Urban Construction, Shenyang 110167, Liaoning, China)

Abstract: A phosphorus-amine ionic liquid, 1-(3-amino-3-oxopropyl)-3-propyl-imidazolium phosphate (IL) was prepared by quaternization reaction and ion exchange method using acrylamide, imidazole, 1-bromopropane, and sodium hypophosphite as raw materials, characterized via FTIR, ¹HNMR and HRMS, and then used as curing agent to obtain epoxy resin (EP) composites. The effect of IL mass fraction on the properties of EP composites was analyzed through SEM characterization, tensile strength, impact strength tests, limiting oxygen index, horizontal/vertical burning, thermal analysis and conical calorimetry experiments. The results showed that the addition of IL improved the mechanical properties of EP composites. When the mass fraction of IL was 6.4%, the impact strength of the prepared EP composites (EP-2) increased by 46.16% compared with that of pure EP (EP-0). Meanwhile, the addition of IL broadened the decomposition temperature range of EP composites, increased the residual carbon content, and significantly reduced the maximum heat release rate (PHRR) and total heat release (THR). When the mass fraction of IL was 8.4%, the PHRR of the prepared EP composites (EP-3) was 664.95 kW/m², a decrease of 27.86% compared with that of EP-0 (921.72 kW/m²), while THR decreased from 119.27 kJ/m² of EP-0 to 86.39 kJ/m², a decrease of 27.57%. The ultimate oxygen index reached 30.6%, and the horizontal/vertical combustion level reached V-0 level.

收稿日期: 2025-03-14; 定用日期: 2025-04-17; DOI: 10.13550/j.jxhg.20250173

基金项目: 辽宁省属高校基本科研业务费项目 (LJ212410149019)

作者简介: 沃少文 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 1643539523@qq.com。联系人: 梁 兵 (1968—), 男, 教授, E-mail: lb1007@163.com; 龙佳朋 (1988—) 男, 副教授, E-mail: long2682@126.com。

Key words: halogen-free flame retardants; ionic liquids; epoxy resin; composites; mechanical properties; flame retardancy; functional materials

环氧树脂(EP)是分子结构中含有两个或两个以上环氧基的热固性树脂,具有黏结性能优异、加工性和稳定性好、电绝缘性优良等优点,已在涂料、胶黏剂、土建材料和电子电器材料等领域得到广泛应用^[1-5]。但EP极易燃烧,并在燃烧过程中产生大量有害烟雾和固体残留物,导致其应用存在极大的安全隐患^[6-7],这一缺点限制了其在航海、铁路和军用工程等领域的应用,因此,对EP进行阻燃改性十分必要^[8-9]。

近年来,随着人们对环境保护的日益重视,EP阻燃剂的研究方向逐渐向无卤方向转变^[10-12]。其中,具有热稳定性、难燃性和结构可调节性的离子液体阻燃剂受到了研究人员的广泛关注^[13-14]。SONNIER等^[15]以季磷-亚磷酸酯为固化阻燃剂,制备了EP复合材料,该阻燃剂不仅能够将EP预聚物直接硬化,还能够在凝聚相中发挥阻燃作用,其含有的磷元素在复合材料燃烧过程中能促进炭层的形成,使炭层变得更加致密,从而提高阻燃效果。ZHANG等^[16]通过季铵化反应制备了以9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)修饰1-(3-氨基丙基)咪唑为阳离子、丙基磺酸为阴离子的离子液体。结果表明,将1-3-氨基咪唑-3-6H-二苯并[c,e][1,2]氧代磷酸甘油酯-1H-3-丙基磺酸盐([DAmim]Ps)离子液体加入到EP复合材料中,能明显提高其机械性能。这是因为,[DAmim]Ps离子液体中存在胺键,能参与EP的固化反应,在提高交联度的同时,具有很好的相容性。特别是当离子液体添加量〔以100.0 g EP(E-51)、7.0 g [DAmim]Ps、23.7 g的4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)的总质量计〕5.36%时,EP复合材料通过了垂直燃烧实验(UL-94),极限氧指数(LOI)达到31.3%,EP复合材料的最大热释放速率(PHRR)、总释放热(THR)和烟气释放速率大幅度降低。高升等^[17]和JIANG等^[18]研发了酰胺类离子液体固化剂,将其应用到EP中,取得了良好效果。

本文拟以丙烯酰胺、咪唑、1-溴丙烷和次亚磷酸钠为原料,采用季铵化反应和离子交换法,在酰胺类离子液体固化剂中引入磷元素,制备具有阻燃效果的磷-胺离子液体固化剂,将其应用到EP中,探究酰胺类离子液体对EP力学性能和阻燃性能的影响。以期为EP的离子液体阻燃改性提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

咪唑、丙烯酰胺、三乙胺,分析纯,天津市大

茂化学试剂厂;甲苯,分析纯,沈阳莱博科贸有限公司;1-溴丙烷,分析纯,山东科源生化有限公司;无水甲醇,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;次亚磷酸钠,分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;EP(E-51),工业级,南通星辰合成材料有限公司;DDM、烯丙基缩水甘油醚,分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司。

Nexus 470型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国Thermo Fisher Scientific公司;AV500型核磁共振波谱仪(NMR),德国Bruker公司;6550 Q-TOF型高分辨质谱仪(MS),美国Agilent公司;SA600 II/130型注塑机,海天塑机集团有限公司;GT-7045-MDL型冲击试验机、TCS-2000型拉力试验机,高铁科技股份有限公司;JF-3型氧指数测定仪、CZF-3型水平/垂直燃烧测定仪,南京上元分析仪器有限公司;JSM-6360LV型扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社;STA449C型综合热分析仪(TGA),德国Netzsch公司;FTT0007型锥形量热仪,英国FTT公司。

1.2 方法

1.2.1 离子液体的合成

在装有磁力搅拌器、冷凝回流装置和氮气接入口的三口烧瓶中,加入7.1 g (0.1 mol) 丙烯酰胺、6.8 g (0.1 mol) 咪唑和150 mL 甲苯,搅拌溶解后,加入1.2 mL 三乙胺,继续搅拌并升温至110 °C反应24 h,反应过程中会有黄色固体析出。反应完成后,过滤得到黄色固体,用甲苯洗涤3~5次,在80 °C烘箱中干燥12 h,得到13.6 g 黄色固体,即1-(3-氨基-3-氧丙基)-咪唑。

将13.9 g (0.1 mol) 1-(3-氨基-3-氧丙基)-咪唑和100 mL 无水乙醇加入到三口烧瓶中,开动磁力搅拌,室温下滴加14.8 g (0.12 mol) 1-溴丙烷至上述溶液中;然后,升温至70 °C反应24 h。反应结束后,先旋蒸除去溶剂和过量的1-溴丙烷,再将产物溶于100 mL 乙腈中,抽滤除去不溶物;最后,旋蒸除去乙腈,在70 °C下真空干燥12 h,得到23.0 g 淡黄色透明液体,即1-(3-氨基-3-氧丙基)-3-丙基-咪唑溴盐,记为1333咪唑溴盐。

将26.2 g (0.1 mol) 1333咪唑溴盐、8.8 g (0.1 mol) 次亚磷酸钠和100 mL 蒸馏水加入到三口烧瓶中,开动磁力搅拌,升温至80 °C反应24 h后,减压蒸馏除去溶剂,将产物和副产物氯化钠转移到无水甲醇中,浸泡4 h,抽滤除去副产物氯化钠,在60 °C下

减压蒸馏除去无水甲醇,得到 21.2 g 白色透明液体,即 1-(3-氨基-3-氧丙基)-3-丙基-咪唑次磷酸盐,记为 1333 咪唑次磷酸盐 (IL)。

1333 咪唑次磷酸盐的合成路线如下所示。

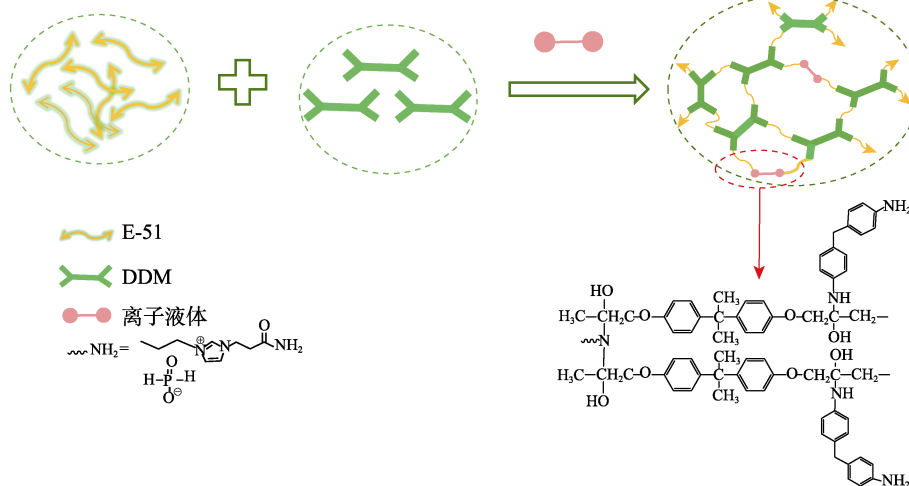
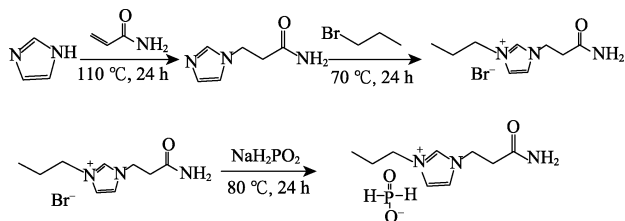


图 1 EP 复合材料制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of EP composites

表 1 阻燃 EP 复合材料的物料配比

Table 1 Material ratio of flame-retardant EP composites

样品	E-51/g	DDM/g	稀释剂/g	1333 咪唑次磷酸盐	
				质量/g	质量分数/%
EP-0	50.00	12.64	5.00	0	0
EP-1	50.00	11.44	5.00	3.00	4.3
EP-2	50.00	10.84	5.00	4.50	6.4
EP-3	50.00	10.24	5.00	6.00	8.4
EP-4	12.50	0	1.25	7.90	36.5

1.3 结构表征与性能测试

FTIR 测试: KBr 压片法, 波数范围 $3600\sim 500\text{ cm}^{-1}$, 分辨率 1 cm^{-1} , 扫描次数 32 次。 ^1H NMR 测试: 以重水 (D_2O) 为溶剂, 在 500 MHz 下对 1333 咪唑次磷酸盐进行表征。HRMS 测试: 无水甲醇为溶剂, 采用 ESI 离子源, 测试模式为正谱, 对 1333 咪唑次磷酸盐进行表征。TGA 测试: N_2 氛围, 升温速率 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围 $25\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 。SEM 测试: 样品喷金, 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 $20\text{ }\mu\text{A}$, 电子加速电压 5.0 kV 。

力学性能测试: 冲击强度和拉伸强度试样尺寸为 $80\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 和 $150\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 4\text{ mm}$, 按照

1.2.2 阻燃 EP 复合材料的制备

按照表 1 的物料配比,将 50.00 g E-51 置入 100 mL 烧杯中,加入 5.00 g 稀释剂烯丙基缩水甘油醚;然后,加入一定量 1333 咪唑次磷酸盐和 DDM,在 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 下机械搅拌 20 min 后,放入真空烘箱中利用真空抽滤机进行消泡处理;随后,将制得的 EP 乳液迅速倒入模具中,放入烘箱,于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 固化 2 h, 升温至 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 再固化 2 h;最后,升温到 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 固化 3 h, 得到 EP 复合材料。

EP 复合材料制备过程示意图如图 1 所示。

GB/T 1843—2008 和 GB/T 1040—2006 进行测试。

LOI 和水平/垂直燃烧测试: 试样尺寸为 $120\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 4\text{ mm}$, 按照 ASTM D-2863—1997 对 EP 复合材料的 LOI 和水平/垂直燃烧性进行测试。

锥形量热测试: 样品尺寸为 $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 3\text{ mm}$, 热流量为 $50\text{ kW}/\text{m}^2$, 对 EP 的热释放速率 (HRR)、THR 和质量损耗进行测试。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 FTIR 分析

图 2 为 1333 咪唑溴盐和 1333 咪唑次磷酸盐的 FTIR 谱图。

从图 2 可见, 3081 cm^{-1} 处为咪唑环上 $=\text{CH}-$ 的伸缩振动吸收峰; 1564 cm^{-1} 处为咪唑环的骨架振动吸收峰; 2966 和 2877 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的特征峰; 1667 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰; 1413 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 的弯曲振动吸收峰, 表明初步合成了 1333 咪唑溴盐, 而 2296 cm^{-1} 为 $\text{P}-\text{H}$ 键的伸缩振动吸收峰, 表明合成了最终产物 1333 咪唑次磷酸盐。

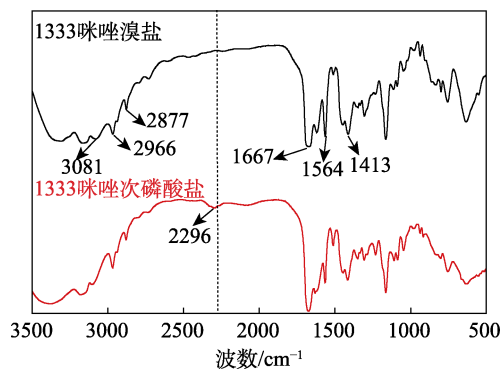


图2 1333咪唑溴盐和1333咪唑次磷酸盐的FTIR谱图
Fig. 2 FTIR spectra of 1333 imidazole bromide and 1333 imidazole hypophosphite

图3为采用1333咪唑次磷酸盐作为固化剂固化E-51, EP-4复合材料固化前后的FTIR谱图。

从图3可以看出,固化前的EP-4复合材料在 3359 cm^{-1} 处为 —NH_2 的特征吸收峰, 3057 cm^{-1} 处为 =CH— 的伸缩振动吸收峰; 2967 和 2929 cm^{-1} 为 C—H 的伸缩振动吸收峰; 2049 cm^{-1} 为 P—H 键的伸缩振动吸收峰; 1678 cm^{-1} 为 C=O 键的伸缩振动吸收峰; 970 和 915 cm^{-1} 为环氧基的特征峰。而固化后的EP-4复合材料在 3359 cm^{-1} 处的 —NH_2 特征峰、 970 和 915 cm^{-1} 处的环氧基特征峰均已消失, 3421 cm^{-1} 处出现了 —OH 的伸缩振动吸收峰,表明1333咪唑次磷酸盐参与了其固化反应。

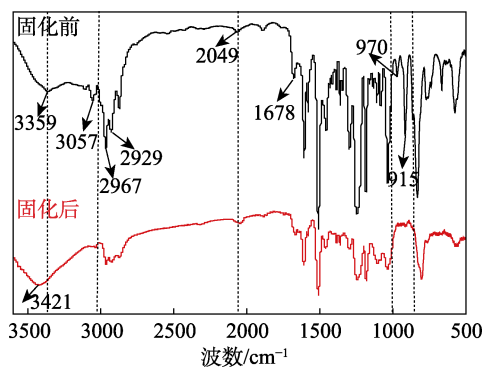


图3 EP-4复合材料固化前后的FTIR谱图
Fig. 3 FTIR spectra of EP-4 composites before and after curing

2.1.2 ^1H NMR 分析

图4为1333咪唑次磷酸盐的 ^1H NMR谱图。

从图4可以看出, $\delta\ 4.71$ 为重水的溶剂峰; $\delta\ 8.87$ 处为咪唑环上 N=CH—N 结构中氢质子峰; $\delta\ 7.81$ 处为咪唑环上 N—CH=CH 中氢质子峰; $\delta\ 7.56$ 处为 C=O—NH_2 结构中氢质子峰; $\delta\ 7.21$ 、 6.97 为磷酸根上的 P—H 结构中的氢质子峰; $\delta\ 4.50$ 处为 $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ 中的氢质子峰; $\delta\ 4.17$ 处为 N—CH_2 结构中氢质子峰; $\delta\ 2.91$ 处为 $\text{N—CH}_2\text{—CH}_2$ 结构

中氢质子峰; $\delta\ 1.85$ 为 $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ 的氢质子峰; $\delta\ 0.84$ 处为 $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ 中的氢质子峰。

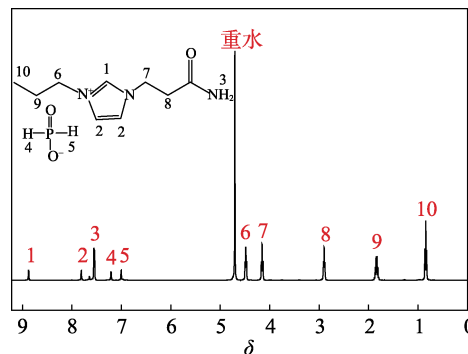


图4 1333咪唑次磷酸盐的 ^1H NMR谱图
Fig. 4 ^1H NMR spectrum of 1333 imidazolium hypophosphite

2.1.3 MS 分析

图5为1333咪唑次磷酸盐的MS谱图。

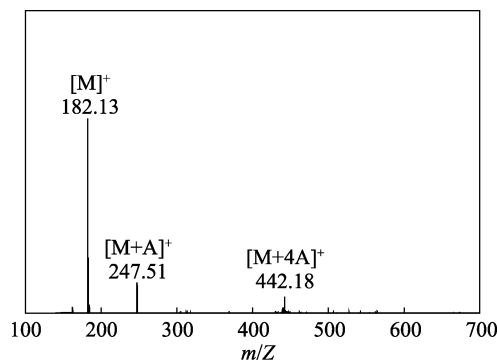


图5 1333咪唑次磷酸盐MS谱图
Fig. 5 MS spectrum of 1333 imidazolium hypophosphite

从图5可以看出, $m/z=182.13$ 对应于1333咪唑次磷酸盐阳离子的结构。 $m/z=247.51$ 、 442.18 分别对应于 $[\text{M}+\text{A}]^+$ 、 $[\text{M}+4\text{A}]^+$ (M 为1333咪唑次磷酸盐的阳离子结构, A 为1333咪唑次磷酸盐的阴离子结构),MS结果和1333咪唑次磷酸盐理论结构相对分子质量基本一致。

2.2 力学性能分析

图6为EP复合材料的拉伸强度和冲击强度测试结果。

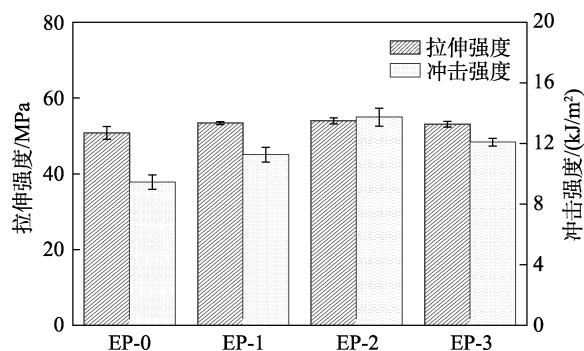
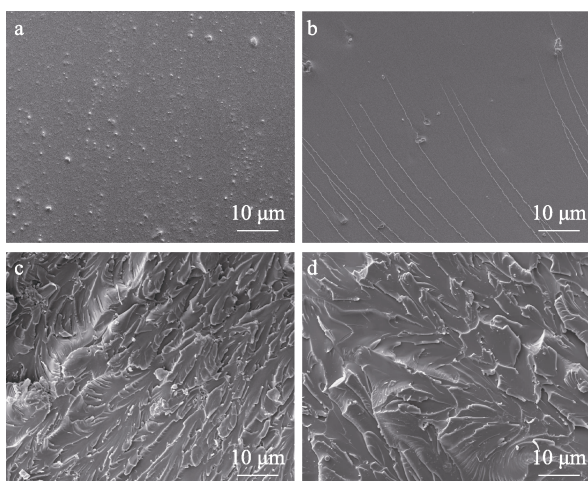


图6 EP复合材料的拉伸强度和冲击强度
Fig. 6 Tensile strength and impact strength of EP composites

从图 6 可以看出,随着 1333 咪唑次磷酸盐质量分数的增加,EP 复合材料的拉伸强度变化不大,呈现先小幅增加后稍微减小的趋势,这是因为,1333 咪唑次磷酸盐本身具有的柔性链结构,可能部分抵消了交联带来的刚性增强,形成动态平衡^[19]。随着 1333 咪唑次磷酸盐质量分数的增加,EP 复合材料的冲击强度呈现先增加后减小的趋势,当 1333 咪唑次磷酸盐质量分数为 6.4% 时,EP-2 的冲击强度最大,为 13.91 kJ/m²,较 EP-0 (9.51 kJ/m²) 提高了 46.16%。这是因为,1333 咪唑次磷酸盐具有柔性链结构,有利于 EP 复合材料冲击强度的提高,同时能促进 EP 形成更加致密和均匀的网络结构,从而提高其冲击强度。但当 1333 咪唑次磷酸盐质量分数继续提高时会导致团聚,破坏基体均匀性^[20]、干扰交联网络,从而导致 EP 复合材料 (EP-3) 的冲击强度下降。

2.3 形貌分析

图 7 为 EP 复合材料的断面 SEM 图。



a—EP-0; b—EP-1; c—EP-2; d—EP-3

图 7 EP 复合材料的断面 SEM 图

Fig. 7 Cross-section SEM images of EP composites

从图 7 可以看出,EP-0 的断面非常光滑,是典型的脆性断裂的特征 (图 7a); 加入 1333 咪唑次磷酸盐后,EP-1 (图 7b) 和 EP-2 (图 7c) 的冲击断面的韧窝增多,表面变得粗糙,呈现鱼鳞状的裂纹弥散,这是因为,离子液体能在 EP 体系中形成均匀、稳定的分散相,并形成网状立体结构的聚合物,从而在材料受到冲击时,断面产生的鱼鳞状的裂纹能吸收更多的断裂能,继而提高了材料的断裂韧性^[21-22]。但当离子液体添加过量后,EP-3 的断面形貌变成河流纹,呈现脆性断裂特征 (图 7d),这会造成冲击强度降低,这与冲击强度的测试结果一致。

2.4 阻燃性能分析

图 8 为 EP 复合材料的 LOI 和水平/垂直燃烧等

级测试结果。

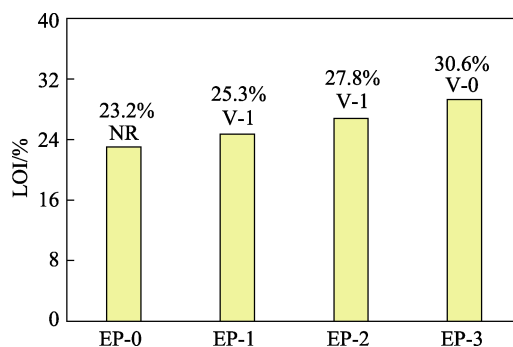


图 8 EP 复合材料的 LOI 和水平/垂直燃烧等级

Fig. 8 LOI and horizontal/vertical combustion grade of EP composites

从图 8 可以看出,1333 咪唑次磷酸盐离子液体的加入显著提高了 EP 复合材料的阻燃性能。EP-0 的 LOI 只有 23.2%,水平/垂直燃烧等级只达到 NR 级;EP-3 的 LOI 达到了 30.6%,水平/垂直燃烧等级也达到了 V-0 级。

图 9 为 EP 复合材料的 TGA 曲线。

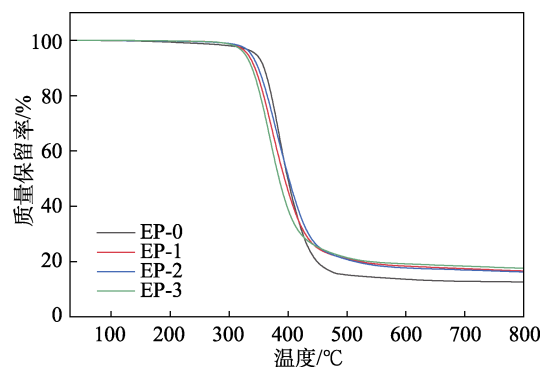
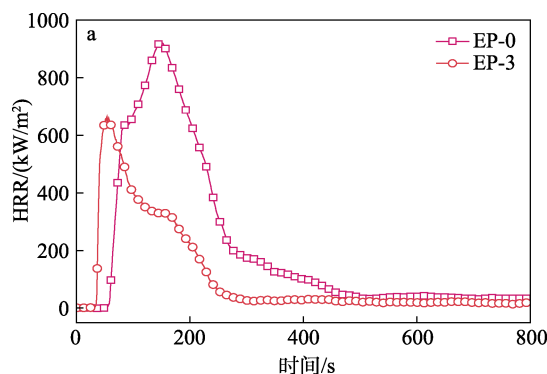


图 9 EP 复合材料 TGA 曲线

Fig. 9 TGA curve of EP composites

从图 9 可以看出,EP-0 在 N₂ 氛围下只经历了 250~500 °C 的 1 个分解温度,800 °C 时残炭量为 12.61%,而随着 1333 咪唑次磷酸盐质量分数的增加,曲线逐渐向低温区域移动,且分解温度区间变宽,EP-3 在 800 °C 时的残炭量提高到 17.64%。

图 10 为 EP-0 和 EP-3 的 HRR 曲线、质量损耗曲线和 THR 曲线。



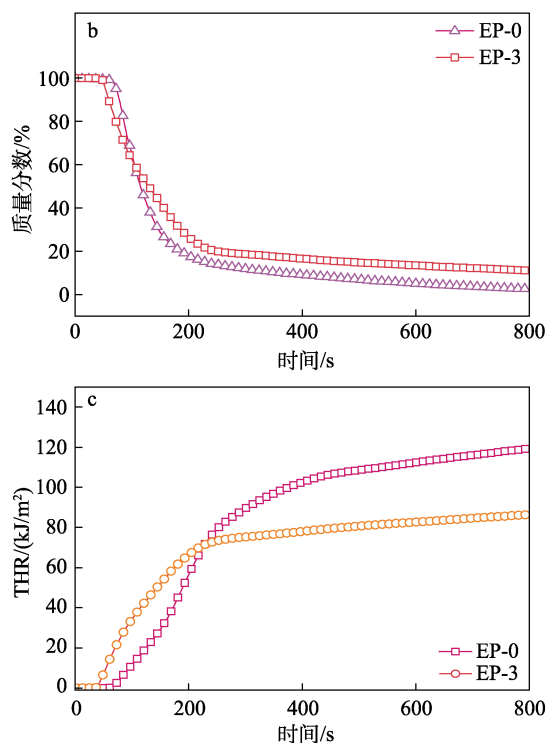


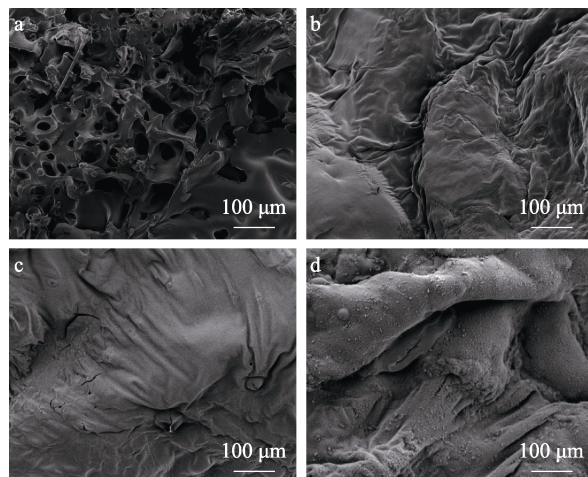
图 10 EP-0 和 EP-3 的 HRR 曲线 (a)、质量损耗曲线 (b) 和 THR 曲线 (c)

Fig. 10 HRR curves (a), mass loss curves (b), and THR curves (c) of EP-0 and EP-3

从图 10 可以看出,与 EP-0 相比,1333 咪唑次磷酸盐离子液体的加入显著降低了 EP-3 的 HRR 和 THR,EP-3 的 PHRR 为 664.95 kW/m^2 ,较 EP-0 的 921.72 kW/m^2 下降了 27.86% (图 10a),而 THR 从 EP-0 的 119.27 kJ/m^2 降至 86.39 kJ/m^2 ,下降了 27.57% (图 10c)。另外,1333 咪唑次磷酸盐离子液体的加入能有效提高其残炭量 (图 10b),结合 HRR 曲线 (图 10a) 来看,1333 咪唑次磷酸盐离子液体主要在凝聚相中起到阻燃作用,含有的磷元素能促进 EP 基体的炭化,形成炭层发挥阻隔作用,从而减少燃烧热量,达到更好的阻燃效果。这是因为,首先,1333 咪唑次磷酸盐中含有的 $\text{P}=\text{O}$ 和 $\text{P}-\text{H}$ 等弱键会因为受热提前分解,使阻燃 EP 复合材料的分解温度提前;1333 咪唑次磷酸盐分解产生的磷酸、多聚磷酸等物质会促进 EP 降解,形成足够的焦炭覆盖在燃烧物质的表面,从而防止固化体系内部的进一步分解^[23-24];其次,1333 咪唑次磷酸盐含有的氮元素能和磷元素具有协同作用^[25-27],在燃烧过程中更容易形成膨胀致密的炭层,隔绝了热量和氧气的传递,从而提高了阻燃 EP 复合材料的残炭量和 LOI,大幅度降低 PHRR 和 THR。

2.5 残炭形貌分析

图 11 为 EP 复合材料燃烧后残炭的 SEM 图。



a—EP-0; b—EP-1; c—EP-2; d—EP-3

图 11 EP 复合材料燃烧后残炭的 SEM 图

Fig. 11 SEM images of residual carbon after combustion of EP composites

从图 11 可以看出,EP-0 样条燃烧后的残炭表面不连续且非常光滑,有大孔洞 (图 11a),这些孔洞可用于传递燃烧时产生的热量和可燃分子,进而导致 EP-0 燃烧更充分;随着 1333 咪唑次磷酸盐的加入,虽然残炭表面仍存在少量空洞,但是和 EP-0 相比,数量大大减少,残炭表面变得连续且材料炭层的膨胀程度不断增大 (图 11b~d),表明 1333 咪唑次磷酸盐的加入有助于 EP 复合材料形成更多的炭层,这也验证了 TGA 测试结果,而形成这样的炭层能够有效减少可燃分子、热量、烟雾的传递,进而有效提高 EP 复合材料的阻燃效果^[28-29]。

3 结论

(1) 以提高 EP 阻燃效果为目的,构建了磷-胺离子液体阻燃剂 1-(3-氨基-3-氧丙基)-3-丙基-咪唑次磷酸盐,采用 FITR、 ^1H NMR 和 HRMS 对其进行了确认,结果表明,目标产物成功合成。

(2) 1333 咪唑次磷酸盐的加入使 EP 复合材料的力学性能 (拉伸强度和冲击强度) 有所提高,材料断面也从光滑 (EP) 变成鱼鳞状的裂纹。当 1333 咪唑次磷酸盐质量分数为 6.4% 时,EP-2 的冲击强度为 13.91 kJ/m^2 ,较 EP-0 提高了 46.16%,说明 1333 咪唑次磷酸盐在提高阻燃性能的同时,对力学性能的影响也有正向作用。

(3) 1333 咪唑次磷酸盐的加入导致 EP 复合材料分解温度区间变宽,残炭量提高,复合材料燃烧后的炭层也从光滑多孔变得致密而膨胀,PHRR 和 THR 也大幅度下降。当 1333 咪唑次磷酸盐质量分数为 8.4% 时,EP-3 的 PHRR 为 664.95 kW/m^2 ,较 EP-0 的 921.72 kW/m^2 下降了 27.86%,而 THR 从 EP-0

的 119.27 kJ/m² 下降到了 86.39 kJ/m², 下降了 27.57%。LOI 达到了 30.6%, 水平/垂直燃烧等级达到 V-0 级。

参考文献:

- [1] ZHAO Z J (赵子敬), XIAO Y (肖依), YU M M (俞鸣明), *et al.* Preparation of nano-Al₂O₃ phosphaphenanthrene modified epoxy resin and research on its flame-retardant and temperature resistance[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2023, 51(8): 119-123.
- [2] FANG R N (方瑞娜), YAO X D (姚新鼎), LI Y X (李延勋), *et al.* Study on the preparation of new modified imidazole latent epoxy resin curing agent and its application in epoxy electronic potting glue[J]. *China Plastics Industry (塑料工业)*, 2021, 49(9): 144-147, 153.
- [3] ZHANG X D (张希达), CHEN T T (陈婷婷), YU Y (喻源), *et al.* Research progress of flame retardant epoxy resin composites[J]. *Modern Plastics Processing and Application (现代塑料加工应用)*, 2024, 36(5): 10-13.
- [4] ZHANG D H, JIA D M, HUANG X B. Bisphenol-A epoxy resin reinforced and toughened by hyperbranched epoxy resin[J]. *Frontiers of Chemical Engineering in China*, 2007, 1: 349-354.
- [5] CAPRICHIO J C, FOX B, HAMEED N. Multifunctionality in epoxy resins[J]. *Polymer Reviews*, 2020, 60(1): 1-41.
- [6] HE K Q (何楷强), ZHU S M (朱思敏), LI Y H (李英辉), *et al.* Research progress on the synergistic flame retardancy of DOPO-based derivatives in epoxy resins[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2025, 42(6): 1186-1196, 1210.
- [7] CHEN M Q (陈明奇), ZHANG Z F (张兆峰), LI X H (李仙会). New research progress in flame retardant of epoxy resin[J]. *Engineering Plastics Application (工程塑料应用)*, 2024, 52(2): 181-186, 192.
- [8] MING L J (明丽君), ZHANG C (张晨), DING M H (丁明惠), *et al.* Preparation of silicon-containing phosphoronitrile flame retardant and its flame retardancy for modified epoxy resin[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2025, 42(9): 2060-2070.
- [9] ZHUANG R C, YANG J, WANG D Y, *et al.* Simultaneously enhancing the flame retardancy and toughness of epoxy by lamellar dodecyl-ammonium dihydrogen phosphate[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(121): 100049-100053.
- [10] LIU Q M (刘青曼), LIU S D (刘思达), LI Y F (李亚锋). Research progress on flame retardant epoxy resin and its composite materials[J]. *Guangdong Chemical Industry (广东化工)*, 2024, 51(13): 41-45.
- [11] DING C R (丁春瑞), CAO K Q (曹凯强), ZHU X L (朱晓蕾), *et al.* Research progress on application of halogen-free flame retardants in epoxy resins[J]. *Henan Chemical Industry (河南化工)*, 2023, 40(6): 1-4.
- [12] FU Z Z, SUO B T, YUN R P, *et al.* Development of eco-friendly brake friction composites containing flax fibers[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2012, 31(10): 681-689.
- [13] QU Z C (屈贞财). Research progress of ionic liquids in the field of flame retardancy[J]. *Chinese Polymer Bulletin (高分子通报)*, 2020, (6): 16-25.
- [14] GUO Y L (郭永亮), CUI J F (崔锦峰), GUO J H (郭军红), *et al.* Progress on flame retardant polymer by ionic liquid[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2022, 50(2): 25-30.
- [15] SONNIER R, DUMAZERT L, LIVI S, *et al.* Flame retardancy of phosphorus-containing ionic liquid based epoxy networks[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 134: 186-193.
- [16] ZHANG J Z, LIANG J M, LONG J P, *et al.* Synthesis of a novel DOPO-based ionic liquid flame retardant and its application in epoxy resin[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2025, 13(4): 1844-1856.
- [17] GAO S (高升), LIU L (刘龙), ZHANG Y Q (张延强), *et al.* Curing process of epoxy resin (E-51) and 3-(2-amino-2-oxoethyl)-1-butyl imidazolium dicyanamide[J]. *Journal of University of Chinese Academy of Sciences (中国科学院大学学报)*, 2020, 37(3): 289-294.
- [18] JIANG Z Y, WANG Q C, LIU L, *et al.* Dual-functionalized imidazolium ionic liquids as curing agents for epoxy resins[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(7): 3024-3034.
- [19] ZHANG C (张晨), LI X T (李笑甜), DING M H (丁明惠), *et al.* Preparation and properties of PhN-DOPO modified epoxy resin[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(11): 2522-2530.
- [20] ZHOU J H (周靖恒), LIN J (林建), YANG D S (杨岩莎), *et al.* Preparation and properties of HKUST-1@APP epoxy flame retardant composites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(7): 1570-1575, 1617.
- [21] CHEN S Y, ZHANG J H, ZHOU J L, *et al.* Dramatic toughness enhancement of benzoxazine/epoxy thermosets with a novel hyperbranched polymeric ionic liquid[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1371-1382.
- [22] MA X, XU H F, XU Z J, *et al.* Closed-loop recycling of both resin and fiber from high-performance thermoset epoxy/carbon fiber composites[J]. *ACS Macro Letters*, 2021, 10(9): 1113-1118.
- [23] JIA Y W, ZHAO X, FU T, *et al.* Synergy effect between quaternary phosphonium ionic liquid and ammonium polyphosphate toward flame retardant PLA with improved toughness[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 197: 108192.
- [24] AI B (艾波), XIAO X (肖雄), CHEN Y H (陈彦昊). Effect of new P/N flame retardant system on flame retardancy and thermal stability of thin-walled polypropylene materials[J]. *Plastics Science and Technology (塑料科技)*, 2024, 52(3): 1-7.
- [25] ZHANG Q, GUO Y X, MAREK A A, *et al.* Design, fabrication and anti-aging behavior of a multifunctional inorganic-organic hybrid stabilizer derived from co-intercalated layered double hydroxides for polypropylene[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2019, 6(9): 2539-2549.
- [26] BRITO J, HLUSHKO H, ABBOTT A, *et al.* Integrating antioxidant functionality into polymer materials: Fundamentals, strategies, and applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(35): 41372-41395.
- [27] YANG X F, GE N L, HU L Y, *et al.* Synthesis of a novel ionic liquid containing phosphorus and its application in intumescent flame retardant polypropylene system[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2013, 24(6): 568-575.
- [28] JIN S, QIAN L, QIU Y, *et al.* High-efficiency flame retardant behavior of bi-DOPO compound with hydroxyl group on epoxy resin[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 166: 344-352.
- [29] LIU J T (刘江涛), BAN H W (班瀚雯), WANG X N (王晓楠), *et al.* Synthesis of additive phosphorous flame retardant and its effect on properties of PBT[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2023, 51(6): 144-148.