

功能性离子液体在聚合物阻燃中的应用

王文庆^{1,2}, 李佳铤¹, 王锐^{1,3*}

1. 北京服装学院材料科学与设计学院, 北京 100029

2. 北京服装学院服装材料研究开发与评价北京市重点实验室, 北京 100029

3. 北京市纺织纳米纤维工程技术研究中心, 北京 100029

摘要 离子液体具有高热稳定性、不挥发和良好的溶解性,常作为绿色溶剂和催化剂使用。近年来,离子液体在聚合物阻燃中的应用呈增长趋势。综述了离子液体在聚合物中的阻燃应用研究与进展,重点阐述了离子液体阻燃的主要种类与合成、阻燃机理、作用方式以及在不同聚合物中的阻燃应用。离子液体催化成炭以及多元素协同的阻燃机理普遍被人们接受。就离子液体的发展趋势而言,无卤化以及与纳米阻燃剂复合化具有广阔的发展前景。凭借离子液体的阴阳离子可设计性将为新型阻燃剂的合成提供机会,拓宽离子液体的聚合物阻燃应用。

关键词 离子液体;聚合物;阻燃机理

离子液体(ionic liquid, IL)是指所有微观粒子都是离子的液体,在室温条件下全部为离子的液体称为室温离子液体。离子液体作为一种绿色溶剂,由于其良好的化学稳定性、热稳定性、低饱和蒸汽压、高离子导电率和不可燃性等,被普遍用作有机合成溶剂、萃取过程介质及锂离子电池电解质及隔膜材料^[1-3],广泛应用于有机合成、催化、萃取等化工领域^[4-6]。近年来,有研究表明离子液体与聚合物混合时具有增塑剂和阻燃剂的特点,因此离子液体在高分子材料阻燃领域中的应用开始得到关注。目前,离子液体基聚合物可以用作高效隔热阻燃多孔支架,具有结构多样性优势,可以制造成多种隔

热防火材料^[7-8]。此外,离子液体种类繁多,组合变化多样,在未来的实际生产中可以更加灵活地选用,同时基于离子液体的环境友好性,有效地避免了使用过程中的环境污染、健康危害等问题,有望成为阻燃聚合物材料的新型高效阻燃剂或阻燃协效剂。

1 阻燃离子液体制备

1.1 阻燃离子液体类型

目前,用于阻燃的离子液体种类较多,但是不同离子液体对基材的阻燃效果存在较大差异,阻燃

收稿日期:2020-11-02;修回日期:2021-06-17

基金项目:北京市科技计划一般项目(KM202010012004);北京服装学院人才项目(BIFTXJ201905);北京学者项目(RCQJ20303);国家自然科学基金青年基金项目(51703115);国家重点研发计划项目(2017YFB0309002)

作者简介:王文庆,副教授,研究方向为新型功能纤维及织物,电子信箱:20180021@bift.edu.cn;王锐(通信作者),教授,研究方向为高分子材料的高性能化和功能化研究,电子信箱:clywangrui@bift.edu.cn

引用格式:王文庆,李佳铤,王锐.功能性离子液体在聚合物阻燃中的应用[J].科技导报,2022,40(4):118-128;doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2022.04.012

用离子液体类型含氟种类较多,包括含氟的磷酸盐离子液体、含氟硼酸盐离子液体以及含氟磺酸盐离子液体。表1给出了阻燃用离子液体的类型、结构以及应用基体。在阻燃应用中,离子液体中阴离子种类对阻燃效果具有一定的影响,如郑炳云等^[9]设

计制备了3种1-乙烯基-3-烷基咪唑活性离子液体,分别为溴化1-乙烯基-3-烷基咪唑[VAIM]Br、溴化1-乙烯基-3-乙基咪唑[VEIM]Br和溴化1-乙烯基-3-正丙基咪唑[VPIM]Br,这3种离子液体与环氧丙烯酸酯预聚体(EA)共聚制备含溴阻燃涂

表1 聚合物阻燃用离子液体类型

类型	化学名称	结构式	应用
磷酸盐型	[BMIM]PF ₆ 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐		9 聚氯乙烯 ^[13]
	[Bmim][DBP] 1-丁基-3-甲基咪唑二丁基磷酸盐		10 环氧树脂 ^[12]
	[Czmim][(MeO)(H)PO ₂] 1-乙基-3-甲基咪唑甲磷酸盐		纤维素 ^[14]
硼酸盐型	[EOOEMIm][BF ₄] 1-乙酸乙酯基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐		TPU ^[15,16]
	[AMIM][BF ₄] 1-烯丙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐		聚氨酯 ^[17]
磺酸盐型	1-乙基-3-甲基咪唑三氟甲烷磺酸盐		聚酰胺-6 ^[18]
	[Pmim]CH ₃ SO ₃		聚酰胺-6 ^[19]
	[Pmim]Ts		聚酰胺-6 ^[19]
季铵盐型	[AMIM]Cl 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯化铵		棉织物 ^[20]
	3-己基-1-甲基-1-咪唑-3-溴化铵		棉织物 ^[21]
	1-羟基乙基-3-甲基咪唑氯化铵		聚乳酸 ^[22]

层,其中[VEIM]Br/EA涂层综合性能较佳。

1.2 阻燃离子液体合成

利用离子液体阴阳离子的结构可调控性制备阻燃功能化离子液体,即通过各种不同结构阴阳离子的配对,或在阴阳离子中引入不同的官能团^[10],从而调整离子液体的化学组成,实现离子液体的阻燃功能化。如在阴离子中引入P、F等阻燃元素,包括 PF_6^- 、 BF_4^- 、 Br^- 和 CF_3SO_3^- 等无机离子或有机磷酸根等或者通过无机盐置换反应或有机取代反应等对

离子液体阳离子进行化学修饰,引入酸、金属氧化物等阻燃基团。如Li等^[11]以1-甲基咪唑和氯丁烷发生取代反应,制得1-丁基-3-甲基咪唑氯化盐[Bmim]Cl(BMC),与次磷酸钠盐置换反应,制得次磷酸修饰的咪唑离子液体[Bmim]H₂PO₂(BMP),合成路线如图1(a)^[11,12]所示;Cai等^[12]利用1-乙基咪唑与磷酸三乙酯直接有机取代,合成阳离子P修饰的离子液体,如图1(b)所示。

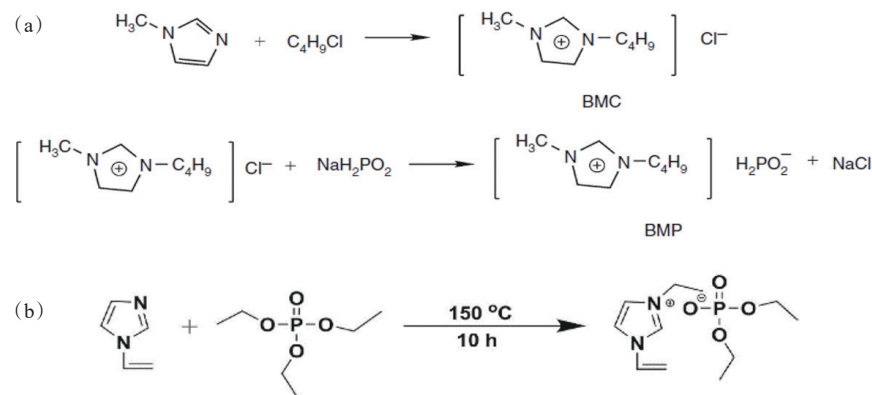


图1 阻燃功能化离子液体的合成机理

2 离子液体的阻燃机理

离子液体本身是一种绿色溶剂,可以实现天然纤维素等高分子材料的溶解。此外,离子液体可以作为催化剂,促进聚合物燃烧时的炭层形成,有效实现凝聚相阻燃。此外,通过分子设计与合成,能够实现多阻燃元素协效的离子液体或与其他阻燃剂构成的协效阻燃体系,提高聚合物的阻燃性能。

2.1 阻燃元素修饰的阻燃机理

离子液体用于阻燃首先基于离子液体自身良好的热稳定性且具有不燃性,此外,利用结构可设计性可将磷、硼等阻燃元素引入到分子上,通过凝聚相或气相阻燃赋予材料良好的阻燃性。Yue等^[23]通过n-甲基咪唑与磺酸盐的季铵盐反应,设计并制备了一种具有9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物(DOPO)结构的新型含磷无卤离子液体n-甲基咪唑磺酸盐离子液体[Dmim]Tos,用于环氧树

脂(EP)的阻燃。与纯EP相比,[Dmim]Tos在EP的燃烧抑制中起重要作用,通过释放 $\text{PO}\cdot/\text{PO}_2\cdot$ 等自由基捕捉实现燃烧火焰的淬灭的气相阻燃以及炭层形成的凝聚相阻燃,阻燃机理如图2^[23]所示。Li等^[22]以1-偏氨基咪唑、磷酸三乙酯和1,2-二乙烯基苯为原料,合成了一种含有磷酸阴离子的咪唑型聚

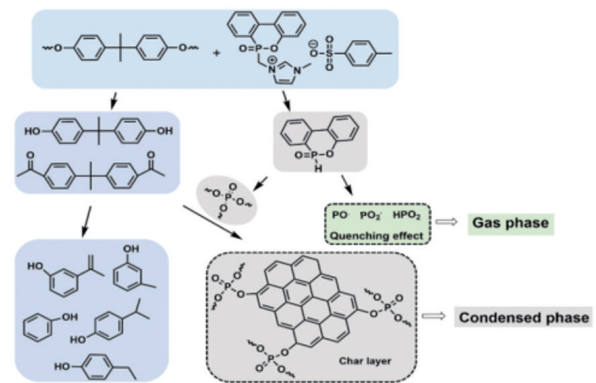


图2 [Dmim]Tos离子液体改性EP阻燃机理示意

离子液体(PIL),并将其标记为PDVE[DEP],用于改善聚乳酸的阻燃性能。

2.2 置换阻燃机理

利用离子液体的溶剂优势以及羟基置换反应实现阻燃改性^[24]。具体来说,离子液体对纤维素等天然高分子材料具有良好的溶解能力,天然纤维素材料溶解于离子液体后,部分羟基能够与离子液体发生置换反应,实现离子液体(尤其是P等阻燃元素修饰的离子液体)的引入,通过进一步热压处理,制得阻燃热塑性聚合物。从材料成型的角度,离子液体起到增塑剂的作用;从阻燃的角度,含P等阻燃元素的离子液体通过凝聚炭层以及气相自由基

捕捉,实现聚合物的阻燃。该阻燃机理通常适用于含丰富羟基的天然纤维素材料,包括棉、纤维素、木质素等天然高分子材料。

Nishita等^[14]通过共价键取代引入单一离子液体1-乙基-3-甲基咪唑甲磷酸盐[Czmim][(MeO)(H)PO₂],将植物细胞壁的纤维素、半纤维素和木质素3种组分转化为阻燃性热塑性塑料,样品在燃烧过程中表现出阻燃性和自熄性,制备机理如图3^[14]所示。此外,Nishita等^[25]还将该技术路线应用于天然草和木材生物质(甘蔗渣、雪松和桉树),通过在磷酸盐型离子液体混合物中溶解和连续沉淀直接转化,后经140~160℃热压下制得阻燃热塑性薄膜塑料。

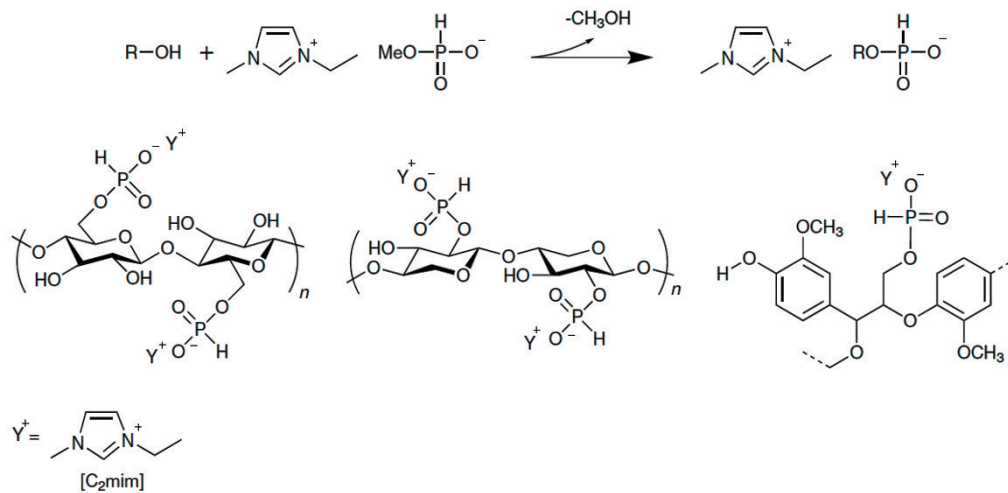


图3 离子液体与纤维素生物质的置换反应原理示意

2.3 催化阻燃机理

通过在离子液体中引入P、F等阻燃元素能够有效实现离子液体的阻燃,同时离子液体是有效的成炭剂和活化剂。有研究报道,离子液体(或聚离子液体)可以将多种生物质转化为多孔功能性碳材料,且材料保持良好的力学性能和热稳定性^[26]。所以在阻燃改性中,离子液体能够促进聚合物交联成炭,通过良好炭层达到阻隔热量及气体传播的作用,从而实现阻燃。

He等^[19]制备了两种含P无卤的离子液体,其阴离子分别为甲磺酸阴离子的[Pmim]CH₃SO₃和甲苯己磺酸阴离子的[Pmim]Ts,将其用于PA6的阻燃。

从图4^[19]锥形量热的残碳图可以看出,未添加离子液体之前,PA6完全燃烧,无残碳生成;添加离子液体后,PA6具有明显的膨胀炭层,有一定的阻燃效果。研究表明,该炭层主要来源于离子液体中阴离子部分的酸性催化聚合物,且随着离子液体阴离子部分的酸性强度的增加,催化成炭能力提高。王洪志等^[15]采用空心玻璃微珠(HGM)与1-乙酸乙酯基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([EOEMIM]·[BF₄])离子液体组合阻燃热塑性聚氨酯弹性体(TPU),加入少量的([EOEMIM]·[BF₄])后,HGM与[EOEMIM]·[BF₄]的组合能够显著提高TPU的阻燃性能。[EOEMIM]·[BF₄]具有催化傅克反应等作

用,该类型的化学反应发生在聚合物熔体中,能够促进聚合物交联成炭,抑制可燃气体的释放,进一步降低热释放速率。此外,少量[EOEMIM]·[BF₄]可以改善TPU/HGM体系的炭层结构,使得烟颗粒及部分分解产物在固相中不易散发。

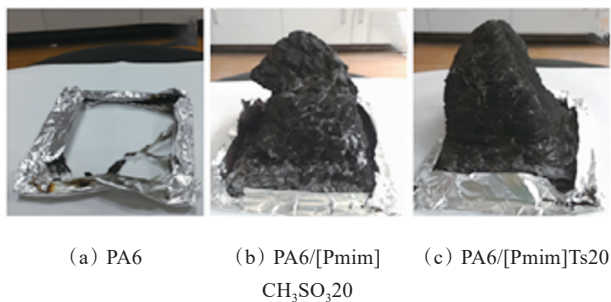


图4 锥形量热残碳照片

2.4 协同阻燃机理

协同阻燃一种方式是指P、B、F以及金属等多阻燃元素的协同,另外还可以通过离子液体修饰金属有机框架配合物(metal organic frameworks, MOFs)、碳纳米管(carbon nanotubes, CNT)等多种纳米材料制备纳米复合阻燃剂用于阻燃。

在多元素协同阻燃方面,Chen等^[27]通过次磷酸铝(aluminium hypophosphite, AHP)和含氟咪唑离子液体[EMIm]PF₆协同阻燃热塑性聚氨酯(thermoplastic polyurethane, TPU),其中[EMIm]PF₆通过催化作用实现TPU/AHP体系的低温分解,产生磷氧化物,降低烟密度。[EMIm]PF₆能够在热分解过程中有效减少有毒气体的释放,增加CO₂和CO等不燃气体释放,同时促进AHP催化成炭过程。Chen等^[28]将聚氧金属酸盐基离子液体([BMIM]₃PMo)加入常规的PP/IFR复合材料,构建了高效的聚丙烯膨胀型阻燃体系(intumescent flame retardant, IFR)。[BMIM]₃PMo在初始阶段促进了PP的降解,但在较高温度下提高了PP/IFR的热稳定性。[BMIM]₃PMo催化IFR和PP的交联和成炭反应,残炭得到改善,提高了阻燃效率。

在有机/无机组分协同阻燃方面,Huang等^[29]制备了含磷离子液体修饰的MOFs用于环氧树脂(EP)的阻燃,其中磷系阻燃剂能够捕获自由基,实现气相阻燃和烟释放,而MOFs的多孔结构则可以

有效避免IL的聚集,且该复合阻燃剂的框架结构可以作为高效的阻隔障碍,抑制火焰传播,机理如图5(a)^[29]所示。Gui等^[30]制备了含氟磷酸盐离子液体[PCMIM]PF₆表面修饰的石墨烯复合纳米阻燃剂,在离子液体的催化成炭以及石墨烯的物理隔离共同作用下,实现了聚乳酸良好的阻燃效果(图5(b)^[30])。

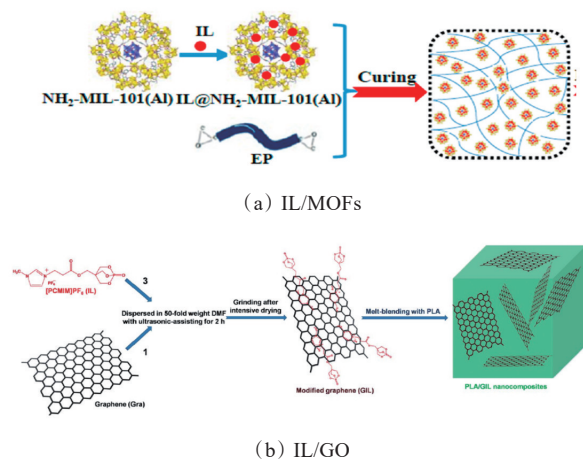


图5 离子液体/纳米复合阻燃剂的合成示意

3 离子液体的阻燃应用

3.1 阻燃剂添加方式

离子液体作为阻燃剂或阻燃的协同剂用于提高材料的阻燃性能,与基体的作用形式多样。包括反应共聚,直接共混添加,修饰纳米阻燃剂然后共混添加以及表面功能化接枝等。

3.1.1 共聚

共聚法往往是通过离子液体单体的聚合生成聚离子液体作用于基体阻燃。Zhu等^[31]以1-乙烯基-3-乙基咪唑四氟硼酸盐离子液体单体聚合在聚二乙烯基苯(Polydivinyl-benzene, PDVB)上,制得PDVB-BF₄ ILs,使其具有多孔特性的高效隔热阻燃整体支架。燃烧试验表明,PDVB-BF₄无自熄性,不产生任何熔滴,表明具有优良的阻燃性。

3.1.2 共混

共混法是通过离子液体溶剂或熔融共混实现离子液体以及其他阻燃剂的添加。Chen等^[32]应用离子液体[EMIM]PF₆对TPU进行共混改性。Hu

等^[33]采用多壁碳纳米管(Multi-walled Carbon Nanotube, MWCN-T)与三(1-羟基乙基-3-甲基咪唑氯化铵)磷酸盐(IP)熔融共混制备聚乳酸(Polylactic-Acid, PLA)复合阻燃材料。

3.1.3 纳米修饰

纳米修饰是指首先通过一定的化学反应实现离子液体在纳米基体的接枝,该功能化的纳米阻燃剂通过共混或接枝的方式添加聚合物基体。目前,常用的纳米基体包括碳纳米管^[34]、石墨烯等碳族纳米材料、分子筛等硅族纳米材料以及氮化硼纳米片(BNNS)、黑磷纳米片(BP)等新型纳米材料。Li

等^[35]采用非共价离子液体阻燃功能化氮化硼纳米片(ILFR-fBNNS)作为多功能纳米添加剂,共混制备了较好导热系数和阻燃性能的环氧基纳米复合材料,EP/ILFR-fBNNS具有优异的阻燃性能,制备与机理见图6^[35]。Wei等^[36]通过简单的浸涂法在聚氨酯表面涂上Gr和PIL混合物,有效地提高聚氨酯的阻燃性。Cai等^[37]利用聚离子液体做“分子架桥”,实现了BP对聚氨酯(PU)的纳米添加,达到较好阻燃效果,CO₂/CO释放率减少36%。同时,复合材料的力学性能提高50%。

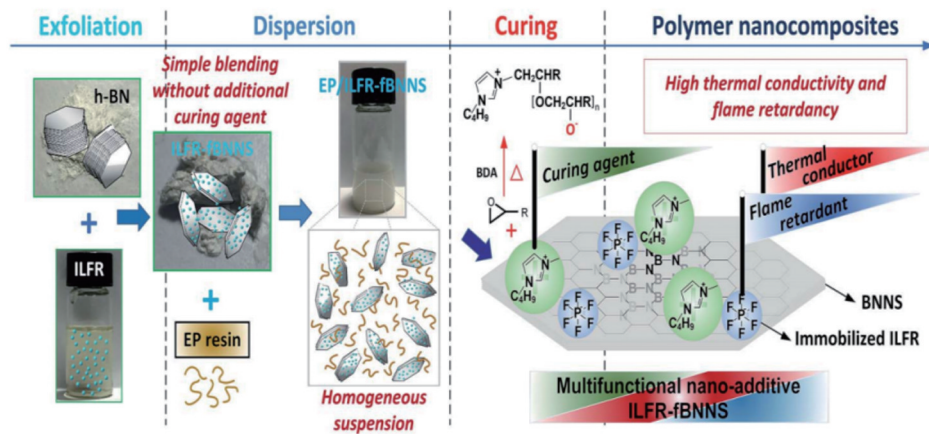


图6 EP/ILFR-BNNS纳米复合材料的制备和ILFR-FBNNS的多功能性:固化、导热、阻燃

3.2 阻燃应用

1) 阻燃聚氨酯的研究

离子液体通常作为阻燃协效剂,与磷系或硅系等阻燃剂或其他无机硅、碳材料组成复合阻燃体系,用于聚氨酯的阻燃。Jiao等^[38]将1-氨基乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐[APMI_m][PF₆]应用于TPU中,不仅能够降低TPU燃烧时的热释放量,还表现出了良好的抑烟性。Jiao等^[36]采用离子液体1-((乙氧羰基)甲基)-3-甲基咪唑六氟磷酸(EOOEMI_m)[PF₆]对粉煤灰中空玻璃微球(HGM)进行改性,制备了一种新型阻燃剂HGM@[EOOEMI_m][PF₆],然后在TPU中与HGM@[EOOEMI_m][PF₆]共混形成复合材料。随着[EOOEMI_m][PF₆]含量的增加,残炭量增加,HGM@[EOOEMI_m][PF₆]可以进一步提高TPU复合材料的热稳定性。Jiao等^[39]采用分子筛(molecu-

lar sieve, MS)与四氟硼酸盐离子液体([EOOEMI_m][BF₄])相结合,对TPU弹性体进行改性。改性分子筛能有效地提高TPU的防火安全性,与纯TPU相比,添加0.5 wt%的MS时,热释放率下降了65%。另外MMS可以提高TPU在氮气中的热稳定性,有效地提高TPU的防火安全性。Wei等^[32]通过简单的浸涂法在PU表面涂敷Gr和PIL混合物,极限氧指数(LOI)实验表明PU-PIL-Gr的为26.1%,而纯PU海绵的极限氧指数仅为17.9%。水平火焰试验结果表明,阻燃剂能够防止水平火焰传播,消除熔滴现象。

高明等^[40]制备了三聚氰胺聚磷酸盐(melamine polyphosphate, MPP)、可膨胀型石墨(expatable graphite, EG)和含氟离子液体(IL)复合阻燃软质聚氨酯泡沫(flexible polyurethane foam, FPUF),结果

表明 FPUF / MPP / EG / IL 的 LOI 值比 FPUF / MPP / EG 提高 7.2%, 说明含氟磷酸盐离子液体的加入使 FPUF 的 LOI 进一步提高。离子液体的磷酸盐与 MPP 和 EG 有很好的协同阻燃效应。Czlonka 等^[41]用三聚氰胺、二氧化硅和离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑氯化铵([EMIM]Cl)对聚氨酯(PU)泡沫进行阻燃改性。结果表明,三聚氰胺、二氧化硅和离子液体复合体系对阻燃聚氨酯泡沫的阻燃性能具有显著提高。复合材料在燃烧过程中可以形成膨胀的炭层,提高了复合泡沫材料的防火性能。Chen 等^[27]以次磷酸铝(AHP)为主要阻燃剂,以[EMIM]PF₆为催化剂/增效剂,对 TPU 阻燃改性。AHP 和[EMIM]PF₆的加入明显提高了 TPU 复合材料的阻燃水平。样品在高温下的热稳定性显著提高,放热和产烟量降低。

2) 阻燃聚烯烃的研究

一是作为膨胀型阻燃剂的组分参与阻燃,二是可以通过离子液体修饰的纳米阻燃剂进行阻燃改性。Yang 等^[42]合成了一种新型的含磷离子液体([PCMIM]Cl),并采用[PCMIM]Cl 和聚磷酸铵(ammonium polyphosphate, APP)组成的膨胀型阻燃剂(IFR)体系对聚丙烯(polypropylene, PP)进行阻燃和抗熔滴改性。[PCMIM]Cl 与 APP 有明显的协同作用:[PCMIM]Cl 具有良好的生焦能力,与 APP 相结合可大大促进 PP/IFR 复合材料的炭形成,从而提高阻燃性能。Ding 等^[43]将 1-正十四烷基-3-羧甲基咪唑属离子液体([C₁₄cimCl])修饰的 Mg(OH)₂(MH)通过熔融共混加入线性低密度聚乙烯(Linear low density polyethylene, LLDPE),得到 LLDPE/[C₁₄cim]Cl-MH 复合材料。LOI 值低于 29%, LLDPE/[C₁₄cim]Cl-MH 复合材料也表现出明显的促进炭的形成,有效地消除了熔滴,复合材料具有足够高的阻燃性。Chen 等^[44]制备了 3 种不同阴离子的聚氧金属基离子液体(PIL)杂化材料,并将其引入 PP/IFR 体系。结果表明,聚砷阴离子对 PP/IFR 复合材料的阻燃性能起着重要作用。[BMIm]₃PMo(PIL2)对 PP/IFR 复合材料的适应性最佳,在 PP/IFR 体系中加入 PIL₂可显著降低 PHRR 和 THR,而加入 [BMIm]₃PW(PIL1)和 [BMIm]₄SiW(PIL3)对阻燃影

响不大。PIL2 可以促进 APP 与季戊四醇(PER)的反应,加速致密连续炭化层的形成,提高炭的积累程度,实现良好阻燃。Wang 等^[13]以 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸氢盐离子液体([BMIM]PF₆)为载体,制得活性炭负载 NiCo₂(CO₃)_{1.5}(OH)₃ 杂化材料(ACS@BNCC),测试结果表明,2phrILs-ACS@BNCC 可赋予聚氯乙烯(PolyVinyl Chloride, PVC)优异的耐火和抑烟性能。He 等^[45]使用基于 OSS 的 ILs[bel-POSS][PF₆]₂、CNTs 和 RGO 来增强聚合物微孔泡沫的阻燃性和调节微孔形态。通过共混基于离子液体与碳基材料在聚苯乙烯(Polystyrene, PS)微孔发泡中的物理相互作用构建了混合复合材料。PS 复合材料可以降低放热速率、总放热量,在 PS 基质中加入碳材料不仅可以调控 PS 的微孔形态,还可以实现协同阻燃。

3) 环氧树脂的阻燃研究

离子液体直接作为阻燃剂或通过磷系等阻燃剂复合用于环氧树脂(EP)的阻燃。此外,离子液体修饰的纳米阻燃剂也常常用于 EP 的阻燃。Xiao 等^[46]合成了一种磷基离子液体,命名为 1-乙基-3-(二乙氧基磷酰基)-丙咪唑溴化铵,并将其引入 EP 中。EP/IL-4 样品在仅质量分数 4% 的 IL 负荷下通过 UL-94 V-C 评级,其 LOI 值从纯 EP 的 25.9% 提高到 34.9%。均匀致密的富磷残炭能进一步抑制环氧树脂的传热和降解。Jiang 等^[12]以 1-丁基-3-甲基咪唑磷酸二丁酯([Bmim][DBP])为功能添加剂提高 EP 的阻燃性,[Bmim][DBP]具有作为环氧树脂阻燃固化剂的潜力,[Bmim][DBP]与 APP 的复合阻燃体系能够实现较好的 EP 阻燃。Sonnier 等^[47]采用名为 IL169(三丁基(乙基)磷酸二乙酯)的 IL 作为环氧预聚物的固化剂和阻燃剂,制备了防火性能优良的 EP 网络。pHRR 和 THR 分别降低 73% 和 48%。增加 IL169 的掺入量可提高焦炭中的磷含量,进而提高炭层的石墨化程度和热氧化稳定性。Xu 等^[48]合成了咪唑二苯膦酸盐(imidazole diphenylphosphonate, I-DPP),并作为双酚 a 型 EP(DGEBA)二缩水甘油醚的硬化剂。对单组分阻燃 EP 进行固化和阻燃改性,固化后具有良好的防火安全性。采用 IDPP 固化后,树脂的可燃性得到了

明显的抑制。冀茹鑫^[49]将1-乙基-3-甲基咪唑磷酸二乙酯离子液体([EMIM] DE-P)以物理作用吸附在碳纳米管(CNTS)的表面,和EP共混,4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)为固化剂制备环氧复合材料。LOI值表明,加入[EMIM]DEP的改性EP比未改性EP明显下降。Huang等^[29]通过MOF(NH₂-MIL-101(Al))与含磷氮离子液体(IDPP-NC₃bim)的协同作用,设计了一种新型的MOFs复合材料PMO,复合材料(IL@NH₂-MIL-101(Al))在低添加量的情况下,能有效提高EP的阻燃性能。Maka等^[50]采用磷离子液体[2,4,4-三甲基戊基磷二(2,4,4-三甲基戊基)]磷酸盐,IL-f制备了含工业碳纳米管(CNT)或石墨烯(Graphene, GNS)的环氧纳米复合材料。研究发现,低GN和低磷环氧改性材料的阻燃性能显著提高。在纯EP材料中加入磷酰亚胺后,LOI指数有所提高,这种环氧纳米复合材料具有良好的阻燃性能。Xiao等^[46]通过烷基化反应和阴离子交换反应制备了一种新型的离子液体基金属-有机杂化阻燃剂(PMAIL),并将其作为高效阻燃剂应用于EP中。与纯EP相比,在700℃时,仅添加质量分数为1%的EP-PMAIL,复合材料炭化率提高了108.3%,该新型的离子液体基金属-有机杂化物体系具有优异的协同阻燃性能。

4) 棉织物阻燃研究

以离子液体在织物表面阻燃改性为主。Bentis等^[51-52]制备了系列不同阴离子(Cl⁻、PF₆⁻、(CF₃SO₂N⁻)、BF₄⁻和CH₃CO₂⁻)的甲基咪唑和PF₆⁻、CH₃COO⁻、Br取代吡啶阳离子相结合的离子液体。通过溶胶-凝胶法实现不同的离子液体的棉织物阻燃。结果表明,与原棉相比,这些纺织品具有较高的阻燃性能、热稳定性并保持良好的力学性能。Ma等^[20]采用简单物理粘附法进行织物阻燃整理,棉织物在离子液体([AMIM]Cl)中的溶胀加热且收缩洗涤,使纤维与氢氧化镁悬浮液结合,获得阻燃效果。棉织物的热失重增加了11.7%,单位质量释放的总热量减少了20.9%。Boukhriss等^[21]利用离子液体[MCPTS]PF₆和[PCPTS]PF₆对纤维素纤维织物进行改性,经表面改性后织物的拒水性较好,同时阻燃性也较好。

5) 再生纤维素阻燃研究

鉴于离子液体对纤维素具有良好的溶解性,往往通过离子液体溶解将阻燃元素引入纤维素并利用干湿法纺丝制备纤维素纤维。Zheng等^[53]采用原位聚合活化法制备了基于1-丁基-3-甲基咪唑氯离子液体的纤维素酯(3-HHP)。阻燃剂能使纤维素加速脱水作用,降低可燃挥发产物的强度。3-HHP对纤维素的热性能和阻燃性能有积极的影响。此外,纤维素的加入有利于采用干湿法纺丝工艺制备高性能纤维素纤维,其混合纤维具有良好的力学性能和阻燃性能。Yuan等^[54]将氢氧化铝(aluminium hydroxide, AH)纳米颗粒引入纤维素凝胶中,采用原位溶胶-凝胶法制备纤维素基纳米复合气凝胶,纤维素凝胶首先通过在离子液体1-烯丙基-3-甲基咪唑氯化钠(AmimCl)的高浓度水溶液中凝结纤维素/AmimCl溶液制备。实验表明,AmimCl和AH的加入显著降低了纤维素气凝胶的可燃性。Yasemin等^[55]直接在纤维素纤维表面涂敷离子液体,提高了其亲水性和阻燃性。

6) 其他聚合物的阻燃应用

Zhang等^[18]研究了经离子液体纳米复合材料的(1-乙基-3-甲基咪唑三氟甲烷磺酸盐)改性的蒙脱土有机粘土(montmorillonite, MMT)添加至聚酰胺(polyamide 6, PA6)。PA6基体具有强烈的熔滴行为,仅添加有机MMTS并不能改善PA6纳米复合材料的易燃性。但是PA6/有机粘土/三聚氰胺聚磷酸酯(MPP)膨胀型阻燃体系的协同作用能够实现PA6的阻燃。

4 结论

离子液体具有高热稳定性、不挥发和良好的溶解性,因其自身的化学稳定性和热稳定性在聚合物阻燃中表现出一定优越性,已经开始应用于聚氨酯、聚烯烃以及环氧树脂等合成聚合物,棉、再生纤维素等天然或再生纤维的阻燃改性。此外,鉴于离子液体良好的热稳定性有利于复合材料综合性能的提高。但是鉴于目前使用的阻燃离子液体大部分含F、Br等卤系元素,其去卤化是未来离子液体

在阻燃领域发展的主要研究方向,尤其是含P、B、N、金属等多元素协效阻燃离子液体的研发。此外,凭借离子液体的离子可设计性为新型阻燃剂的合成提供了机会,有望拓宽离子液体的聚合物阻燃应用。

参考文献(References)

- [1] 桂豪冠. 功能性离子液体对聚乳酸热行为的影响[D]. 合肥: 合肥工业大学材料学, 2014.
- [2] Kuo P L, Tsao C H, Hsu C H, et al. A new strategy for preparing oligomeric ionic liquid gel polymer electrolytes for high-performance and nonflammable lithium ion batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 499: 462-469.
- [3] Kim H T, Kang J, Mun J, Oh S M, et al. Pyrrolinium-based ionic liquid as a flame retardant for binary electrolytes of lithium ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 4(2): 497-505.
- [4] 张连钢, 沈海波, 周鑫魁, 等. 离子液体液液萃取-高效液相色谱检测调味品中罗丹明B[J]. *中国食品添加剂*, 2020, 31(4): 148-154.
- [5] Masoumeh M, Farhad S J. Introduction of a new catalyst containing an ionic liquid bridge on nanoporous Na⁺-montmorillonite for the synthesis of hexahydroquinolines and 1,8-dioxo-decahydroacridines via Hantzsch condensation[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2020, 12: 17.
- [6] Ko Y J, Choi K, Lee S, et al. Chromate adsorption mechanism on nanodiamond-derived onion-like carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 320(15): 368-375.
- [7] Zhu Z, Wei H, Wang F, et al. Ionic liquid-based monolithic porous polymers as efficient flame retardant and thermal insulation materials[J]. *Polymer*, 2019, 185: 121947.
- [8] Smaran K S, Badam R, Vedarajan R, et al. Flame-retardant properties of in situ sol-gel synthesized inorganic borosilicate/silicate polymer scaffold matrix comprising ionic liquid[J]. *Frontiers in Energy*, 2018, 13(1): 163-171.
- [9] 郑炳云, 傅明连, 彭黎波, 等. 溴化1-乙炔基-3-烷基咪唑离子液体/环氧丙烯酸酯阻燃涂层性能研究[J]. *涂料工业*, 2019, 49(1): 13-17.
- [10] Davis H, James J. Task-specific ionic liquids[J]. *Chemistry Letters*, 2004, 33(9): 1072-1077.
- [11] Li X, Liang D, Li K, et al. Synergistic effect of a hypophosphorous acid-based ionic liquid and expandable graphite on the flame-retardant properties of wood-plastic composites[J/OL]. [2021-06-17]. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09781-x>.
- [12] Jiang H C, Lin W C, Pan X H, et al. Difunctional effects of [Bmim][DBP] on curing process and flame retardancy of epoxy resin[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 137(5): 1707-1717.
- [13] Wang Y H, Wu W H, Meng W H, et al. Activated carbon spheres@NiCo₂(CO₃)_{1.5}(OH)₃ hybrid material modified by ionic liquids and its effects on flame retardant and mechanical properties of PVC[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 179(15): 107543.
- [14] Nishita R, Kuroda K, Ota S, et al. Flame-retardant thermoplastics derived from plant cell wall polymers by single ionic liquid substitution[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(5): 2057-2064.
- [15] 王洪志. 离子液体改性空心材料阻燃TPU的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学安全工程系, 2018.
- [16] Jiao C, Wang H, Chen X J. Preparation of modified fly ash hollow glass microspheres using ionic liquids and its flame retardancy in thermoplastic polyurethane[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 133(3): 1471-1480.
- [17] Gao Z, Deng Y, Hu X, et al. Determination of organophosphate esters in water samples using an ionic liquid-based sol-gel fiber for headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-flame photometric detector[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1300: 141-150.
- [18] Zhang R C, Hong S M, Koo C M. Flame retardancy and mechanical properties of polyamide 6 with melamine polyphosphate and ionic liquid surfactant-treated montmorillonite[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(16): 40648.
- [19] Xu, Y J, Shi X H, Lu J H, et al. Novel phosphorus-containing imidazolium as hardener for epoxy resin aiming at controllable latent curing behavior and flame retardancy[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 184: 107673.
- [20] He Z, Zhao Z, Xiao S, et al. Preparation of carbon-based hybrid particles and their application in microcellular foaming and flame-retardant materials[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(47): 26563-26570.
- [21] Boukhriss A, Gmouh S, Hannach H, et al. Treatment of cotton fabrics by ionic liquid with PF₆⁻anion for enhance

- ing their flame retardancy and water repellency[J]. *Cellulose*, 2016, 23(5): 3355–3364.
- [22] Li C, Ma C, Li J. Highly efficient flame retardant poly(lactic acid) using imidazole phosphate poly(ionic liquid) [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31(8): 1765–1775.
- [23] Shi Y Q, Fu T, Xu Y J, et al. Novel phosphorus-containing halogen-free ionic liquid toward fire safety epoxy resin with well-balanced comprehensive performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 208–219.
- [24] Sofia K, Costas T, Eleni P, et al. Flame-retarded hydrophobic cellulose through impregnation with aqueous solutions and supercritical CO₂[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2013, 111(1): 475–482.
- [25] Nishita R, Kuroda K, Suzuki S, et al. Flame-retardant plant thermoplastics directly prepared by single ionic liquid substitution[J]. *Polymer Journal*, 2019, 51(8): 781–789.
- [26] Men Y, Siebenbürger M, Qiu X, et al. Low fractions of ionic liquid or poly(ionic liquid) can activate polysaccharide biomass into shaped, flexible and fire-retardant porous carbons[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(38): 11887.
- [27] Chen X, Ma C, Jiao C. Synergistic Effects between [Emim]PF₆ and aluminum hypophosphite on flame retardant thermoplastic polyurethane[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(71): 67409–67417.
- [28] Chen S, Li J, Zhu Y, et al. Increasing the efficiency of intumescent flame retardant polypropylene catalyzed by polyoxometalate based ionic liquid[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(48): 32902.
- [29] Huang R, Guo X, Ma S, et al. Novel Phosphorus-nitrogen-containing ionic liquid modified metal-organic framework as an effective flame retardant for Epoxy Resin[J]. *Polymers (Basel)*, 2020, 12(1): 108.
- [30] Gui H, Xu P, Hu Y, et al. Synergistic effect of graphene and an ionic liquid containing phosphonium on the thermal stability and flame retardancy of polylactide[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(35): 27814–27822.
- [31] Zhu Z, Wei H, Wang F, et al. Ionic liquid-based monolithic porous polymers as efficient flame retardant and thermal insulation materials[J]. *Polymer*, 2019, 185: 121947.
- [32] Chen X, Feng X, Jiao C. Combustion and thermal degradation properties of flame-retardant TPU based on EMIMPF₆[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 129(2): 851–857.
- [33] Hu Y, Xu P, Gui H, et al. Effect of imidazolium phosphate and multiwalled carbon nanotubes on thermal stability and flame retardancy of polylactide[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, 77: 147–153.
- [34] Zhang W, Wu H, Meng W, et al. Synthesis of activated carbon and different types phosphomolybdate ionic liquid composites for flame retardancy of poly(vinyl chloride)[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6: 075303.
- [35] Li X, Feng Y, Chen C, et al. Highly thermally conductive flame retardant epoxy nanocomposites with multifunctional ionic liquid flame retardant-functionalized boron nitride nanosheets[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(41): 20500–20512.
- [36] Wei H, Zhu Z, Sun H, et al. Graphene and poly(ionic liquid) modified polyurethane sponges with enhanced flame-retardant properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(44): 45477.
- [37] Cai W, Hu Y, Pan Y, et al. Self-assembly followed by radical polymerization of ionic liquid for interfacial engineering of black phosphorus nanosheets: Enhancing flame retardancy, toxic gas suppression and mechanical performance of polyurethane[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 561(1): 32–45.
- [38] Jiao C, Zhang Y, Li S, et al. Flame retardant effect of 1-aminoethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in thermoplastic polyurethane elastomer[J]. [2021-06-17]. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09671-2>.
- [39] Jiao C, Jiang H, Chen X. Properties of fire agent integrated with molecular sieve and tetrafluoroborate ionic liquid in thermoplastic polyurethane elastomer[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2019, 30(8): 2159–2167.
- [40] 高明, 王雨欣, 万梅, 等. 含氟硼酸盐型离子液对软质聚氨酯的协效阻燃[J]. *塑料*, 2019, 33(4): 33–38.
- [41] Członka S, Strąkowska A, Strzelec K, et al. Melamine, silica, and ionic liquid as a novel flame retardant for rigid polyurethane foams with enhanced flame retardancy and mechanical properties[J]. *Polymer Testing*, 2020: 106511.
- [42] Yang X, Ge N, Hu L, 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.
- [43] Ding Y, Wang P, Wang Z, et al. Magnesium hydroxide modified by 1-n-tetradecyl-3-carboxymethyl imidazoli-

- um chloride and its effects on the properties of LLDPE [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2011, 51(8): 1519–1524.
- [44] Chen S, Li J, Zhu Y, et al. Roles of anion of polyoxometalate-based ionic liquids in properties of intumescent flame retardant polypropylene[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(62): 32902.
- [45] He Z, Zhao Z, Xiao S, et al. Preparation of carbon-based hybrid particles and their application in microcellular foaming and flame-retardant materials[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(47): 26563–26570.
- [46] Xiao F, Wu K, Luo F, et al. An efficient phosphonate-based ionic liquid on flame retardancy and mechanical property of epoxy resin[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(24): 13992–14003.
- [47] Sonnier R, Dumazert L, Sébastien N, et al. Flame retardancy of phosphorus-containing ionic liquid based epoxy networks[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 134: 186–193.
- [48] Xu Y J, Shi X H, Lu J H. Novel phosphorus-containing imidazolium as hardener for epoxy resin aiming at controllable latent curing behavior and flame retardancy[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 184: 107673.
- [49] 冀茹鑫. 离子液体改性碳纳米管阻燃环氧树脂的研究[D]. 天津: 天津科技大学化学工程系, 2017.
- [50] Maka H, Spychaj T, Pilawka R. Epoxy resin/phosphonium ionic liquid/carbon nanofiller systems: Chemorheology and properties[J]. *Express Polymer Letters*, 2014, 8(10): 723–732.
- [51] Bents A, Boukhriss Ai, Grancaric A, et al. Flammability and combustion behavior of cotton fabrics treated by the sol gel method using ionic liquids combined with different anions[J]. *Cellulose*, 2019, 26(3): 2139–2153.
- [52] Bents A, Boukhriss A, Boyer D, et al. Development of flame retardant cotton fabric based on ionic liquids via sol-gel technique[J]. *Iop Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, 254: 122001.
- [53] Zheng Y, Song J, Cheng B, et al. Syntheses of flame-retardant cellulose esters and their fibers[J]. *Fibers & Polymers*, 2016, 17(1): 1–8.
- [54] Yuan B, Zhang J, Yu J, et al. Transparent and flame retardant cellulose/aluminum hydroxide nanocomposite aerogels[J]. *Science China Chemistry*, 2016, 59(10): 1335–1341.
- [55] Yasemin S, Serhan K, Ahmet Ç, et al. Green alternative treatment for cellulosic fibers: Ionic liquid modification of abelmoschus esculentus fibers with methyl-tri-nbutyl ammonium methyl sulphate[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6: 085104.

Application of functionalized ionic liquid in flame retardant polymers

WANG Wenqing^{1,2}, LI Jiaqi¹, WANG Rui^{1,3*}

1. College of Material Science and Design, Beijing Institute of Fashion Technology University, Beijing 100029, China
2. Key Laboratory of Clothing Materials R&D and Assessment, Beijing Institute of Fashion Technology University, Beijing 100029, China
3. Beijing Engineering Research Center of Textile Nano fiber, Beijing 100029, China

Abstract Ionic liquids with high thermal stability, non-volatility and good solubility are often used as green solvents and catalysts. Recently, the application of ionic liquids in flame retardant polymers is increasing. In this paper, the application and progress of ionic liquid as flame retardant in polymers are reviewed, including the main types, synthesis, mechanism, action mode and application of ionic liquid in different polymers. The catalytic carbonization of ionic liquid and multi-element synergy flame retardant mechanism are widely accepted. In terms of the future trend of ionic liquids, halogen-free and nano-flame retardant compounds show great potential in future. In addition, the designability of ionic liquids provides an opportunity for the synthesis of new flame retardants and broadens the application of polymer flame retardants by ionic liquids.

Keywords ionic liquid; polymer; flame retardant mechanism ●



(责任编辑 王丽娜)