石墨烯负载离子液体的制备及其与六苯氧基环三磷腈协效阻燃环氧树脂的性能研究

张凯伦, 陈伊阳, 姚猛, 王佳乐, 王爱卿, 屈红强*, 徐建中*

河北大学化学与环境科学学院, 河北省阻燃材料与加工技术工程研究中心, 保定 071002

*通讯作者, E-mail: hqqu@163.com; xjz8112@126.com

收稿日期: 2021-05-28; 接受日期: 2021-07-06; 网络版发表日期: 2021-09-06

京津冀协同创新建设项目(编号: 20541401D)和河北大学创新实验项目(编号: sy202045)资助

摘要 本文以可膨胀石墨(EG)和1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐离子液体([BMIM]PF₆)为原料, 在去离子水中通过绿色、简单的球磨法成功制备出了石墨烯负载离子液体杂化物(GnP@ILs), 并对其结构组成进行表征. 将GnP@ILs单独或与六苯氧基环三磷腈(HPCTP)混合加入到环氧树脂(EP)中, 研究其对EP复合材料综合性能的影响. 极限氧指数(LOI)、垂直燃烧(UL-94)和锥形量热测试结果表明, GnP@ILs能提高EP复合材料的阻燃性能, 同时与HPCTP复配的EP复合材料(EP/7.2wt%HPCTP/1.8wt%GnP@ILs)的阻燃性能最好, LOI达到33.8%, 并通过了UL-94 V 0级. EP/7.2wt%HPCTP/1.8wt%GnP@ILs的热释放速率峰值和总热释放量分别降低了55.54%和44.28%. 同时, [BMIM]PF₆的加入增强了阻燃剂与EP的界面相容性, EP复合材料的拉伸强度和抗冲强度均明显提高.

关键词 石墨烯负载离子液体, 六苯氧基环三磷腈, 湿法球磨, 环氧树脂, 阻燃

1 引言

环氧树脂(EP)具有热稳定性高、力学性能好、绝缘性好、耐化学腐蚀等优异性能, 被广泛应用于电子/电气绝缘、钢管、地坪、胶黏剂和涂料等领域^[1,2]. 然而, 纯EP的高可燃性及在燃烧过程中会产生大量的热量和烟雾限制了其应用. 因此, 对EP进行阻燃处理十分重要. 传统的阻燃剂主要为含溴阻燃剂或者无机化合物阻燃剂, 然而含溴阻燃剂燃烧过程中会产生一些有毒有害的物质, 如二噁英, 危害人体健康^[3]; 无机化合物添加量大, 与聚合物相容性差, 降低了聚合物的

力学性能^[4]. 因此, 开发一种新型高效的阻燃剂十分必要.

石墨烯是由碳原子构成的二维片层结构, 该结构使得石墨烯在阻燃聚合物应用中具有很大的发展潜力. 其阻燃机理可概述为: 在燃烧过程中石墨烯会形成致密且连续的炭层, 对基体起到保护作用, 阻止外界氧气的进入^[5]; 石墨烯良好的导热性会转移燃烧过程中局部过多的热量, 从而抑制火势的传播^[6]; 良好的导热和炭层的阻隔作用产生了所谓的“迷宫效应”, 使得热量和气体通向聚合物基体的路径“曲折”, 有效防止了火焰的蔓延^[7]. 然而, 石墨烯片层之间存在较强的范德

引用格式: Zhang K, Chen Y, Yao M, Wang J, Wang A, Qu H, Xu J. The preparation of ionic liquid doped graphene composite and its synergistic flame retardant effect with hexaphenoxycyclotriphosphazene on epoxy resin. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 1283–1292, doi: [10.1360/SSC-2021-0129](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0129)

华力, 在加工应用的过程中石墨烯容易发生团聚从而影响材料的综合性能^[8]. 因此, 通过引入阻燃分子(含金属、含磷、含硼和含氮化合物)替换石墨烯片层表面和边缘的含氧官能团来对其进行改性处理, 可增加其分散性或减弱片层之间的相互作用, 逐渐发展成为一种改善高分子材料综合性能的有效方式^[9].

离子液体(ILs)作为一种“绿色”溶剂, 因其极低的挥发性和低可燃性等一些独特的性能而被广泛应用到很多领域^[10]. 研究表明, ILs在阻燃领域中有独特的作用. 例如, Li等^[11]合成了一种非共价离子液体阻燃剂功能化的氮化硼纳米片(ILFR-fBNNSs), 并将其加入EP中来研究其对EP材料的综合性能的影响. 由于其独特的结构, EP复合材料的导热性能和阻燃性能得到了很大提升, 热释放速率峰值(PHRR)和总热释放量(THR)分别下降了42.4%和37.7%. Wu等^[12]合成了一种新型多功能离子液体基金属-有机杂化物(PMAIL), 发现在EP中添加量为6 wt%时即可通过垂直燃烧(UL-94) V 0级. Wang等^[13]设计了一种新型含磷无卤的离子液体并将其添加到EP中, 结果发现仅添加量为4 wt%时可通过UL-94 V 0级, 极限氧指数(LOI)由26.5%提升到32.5%. 其中, 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐离子液体([BMIM]PF₆)不仅含有N、P和F等阻燃元素, 并且由于[BMIM]PF₆的表面张力与石墨的表面能十分匹配, 所以剥离石墨的效率会在一定程度上有所提高^[14].

在本工作中, 我们以可膨胀石墨(EG)和[BMIM]-PF₆为原料, 在去离子水中通过绿色、简单的球磨法成

功制备出了石墨烯负载离子液体的杂化物(GnP@ILs), 随后将其单独或与六苯氧基环三磷腈(HPCTP)混合加入到EP中来提高EP复合材料的阻燃性能和力学性能, 并对阻燃机理进行了分析.

2 实验部分

2.1 材料

EG (平均粒径: 178 μm, 膨胀倍数: 300)于青岛沿海碳素材料有限公司购买(中国); [BMIM]PF₆由兰州中科凯特科工贸有限公司供应(中国); HPCTP由日本大冢化学提供; EP(E44)由中国石化集团公司资产管理公司巴陵石化分公司提供(中国); 间苯二胺(*m*-PDA)购自阿拉丁工业有限公司(中国).

2.2 GnP@ILs的制备

利用EG与[BMIM]PF₆之间的 π - π 共轭作用, 通过湿式球磨法成功制备了GnP@ILs. 将EG和[BMIM]PF₆按4:1的比例混合, 再将其与水混合(水和混合物的比例为10:1)超声30 min后放入盛有氧化铝的球磨罐中, 用湿法球磨机在2500 r/min下球磨40 h. 通过球磨珠在高速转动下产生的机械力将石墨片成功剥离并且将[BMIM]PF₆成功负载到石墨片层表面从而制得较少层的GnP@ILs. 分别取10、20、30和40 h的产物进行烘干得到黑色粉末, 取产物进行一系列表征来确定最佳球磨时间.

表 1 EP复合材料样品成分

Table 1 Composition of EP composite samples

样品	样品组分(wt%)			
	Resin	HPCTP	GnP@ILs	GnP
Pure EP	100	0	0	0
EP/3wt%GnP@ILs	100	0	3	0
EP/6wt%GnP@ILs	100	0	6	0
EP/9wt%GnP@ILs	100	0	9	0
EP/9wt%GnP	100	0	0	9
EP/9wt%HPCTP	100	9	0	0
EP/8.1wt%HPCTP/0.9wt%GnP@ILs	100	8.1	0.9	0
EP/7.2wt%HPCTP/1.8wt%GnP@ILs	100	7.2	1.8	0
EP/6.3wt%HPCTP/1.7wt%GnP@ILs	100	6.3	2.7	0

2.3 EP/GnP@ILs及EP/HPCTP/GnP@ILs复合材料的制备

表1列出了EP复合材料中阻燃剂的含量配方, 选取GnP@ILs含量为9 wt%的EP复合材料作为典型制备工艺. 表1中的纯EP、不同含量的EP/GnP@ILs和EP/HPCTP/GnP@ILs复合材料的制备工艺除阻燃剂含量不同外, 制备工艺类似. 具体如下: 首先将11.7 g GnP@ILs倒入130.0 g EP中, 在60°C的油浴加热下磁搅拌20 min; 然后向混合物中加入14.3 g *m*-PDA并搅拌20 min; 最后将混合物倒入模具中进行固化, 固化后, 让样品冷却至室温. 固化条件为: 首先在60°C的真空烘箱中固化20 min, 然后在80°C的吹风烘箱中固化2 h, 最后在150°C下固化3 h 40 min.

2.4 表征

在所有样品进行喷金处理后采用JSM-7500F扫描电子显微镜(SEM, JEOL, 日本)和能谱仪(EDS)对其进行表面形貌表征和元素组成分析; 将样品在无水乙醇中超声分散, 然后放入铜栅中, 利用G2 F20透射电子显微镜(TEM, S-TWIN, 美国)在200 kV的加速电压下观察样品的结构形貌; 晶体结构由D8-ADVANCE X射线衍射光谱仪(XRD, Bruker, 德国)在辐射管的电流和电压分别为40 mA和40 kV的条件下进行测量; 样品的元素组成及化学态分析由PHI 5300 ESCA X射线光电能谱仪(XPS, PE, 美国)在低于 10^{-6} Pa的真空下进行测量; GnP@ILs的片层厚度由Solver P47原子力显微镜(AFM, NT-MDT, 俄罗斯)进行测量; 拉曼光谱由反射共焦激光拉曼光谱仪(HORIBA, JobinYvon Ltd, 法国)在室温下获得; 所有样品的热重分析(TGA)数据都是

使用SAT 449C热分析仪(TGA, NETZSCH, 德国)进行测量; 将尺寸为130 mm×13 mm×3.2 mm的样品根据ANSI/UL-94标准, 用PX-03-001垂直燃烧仪器(UL-94, PHINIX, 中国)进行测量; 将尺寸为130 mm×6.5 mm×3 mm的样品根据ASTM D2863标准, 用JF-3型氧指数仪(LOI, 江宁分析仪器公司, 中国)进行测量; 将尺寸为100 mm×100 mm×3 mm的样品按ISO5660标准, 用iCone Plus锥形量热仪(Cone, FTT, 英国)在50 kw/m²的外热流下用铝箔纸包裹进行测量.

3 结果与讨论

3.1 GnP@ILs的结构及组成

为了证明得到的产物为GnP@ILs, 利用TEM、XRD、XPS、AFM、拉曼光谱和傅里叶转换红外光谱(FTIR)对其进行表征. 图1为GnP@ILs的XRD和拉曼图像. 从图1a中可以看出, 0~40 h内的球磨产物在26.5°附近产生的对应于石墨002晶面结构的特征衍射峰在逐步降低, 峰宽在逐渐增加, 这说明球磨的机械力成功地对石墨层进行了剥离^[15]. 然而, 在26.5°附近区域的特征衍射峰并没有消失, 说明没有剥离成单片层的石墨烯. 图1b中, EG的拉曼光谱显示出3个峰: 1355 cm⁻¹的D带峰, 代表C原子晶格的缺陷, 1580 cm⁻¹的G带峰, 归因于C原子sp²杂化的面内伸缩振动, 2700 cm⁻¹的2D带峰, 这是D峰的二阶模式^[16]. 经过机械剥离后GnP@ILs的拉曼光谱D、G和2D带峰略微偏移^[17], 位于1359, 1570和2695 cm⁻¹处. GnP@ILs的 I_D/I_G 值为0.51大于EG的 I_D/I_G 值(0.31), 表明GnP@ILs存在着边缘缺陷特征^[18,19].

图2为GnP@ILs的TEM和元素分布图. 从图2a中

图1 球磨产物0~40 h的XRD (a), EG和GnP@ILs的拉曼光谱(b) (网络版彩图)
Figure 1 XRD image of ball milled product at 0~40 h (a), and Raman spectra of EG and GnP@ILs (b) (color online).

图 2 (a~c) GnP@ILs的TEM图; (d~i) 选区能谱和元素分布图(网络版彩图)

Figure 2 (a~c) TEM images of GnP@ILs; (d~i) the mapping images of GnP@ILs (color online).

图 3 GnP@ILs的AFM图(网络版彩图)

Figure 3 AFM image of GnP@ILs (color online).

可以看出, 球磨40 h后GnP@ILs的TEM图像呈现横向尺寸约为2 μm 的皱缩半透明纳米片, 在高倍率下对GnP@ILs边缘晶格条纹进行分析, 发现GnP@ILs的晶格间距 $d=0.3506\text{ nm}$ (图2b, c), 初步推测生成了多层石墨烯纳米片. 通过图2d~i所示区域的EDS元素分布图可以观察到GnP@ILs上有C、O、N、F和P原子, 且F元素含量为3.14%, 证明了[BMIM]PF₆成功负载到石墨烯片层上. 同时, 又通过AFM来测量GnP@ILs的厚度, 如图3所示. GnP@ILs表现出超薄纳米片的形式, 直径约几微米, 厚3.8 nm左右, 由于石单层石墨烯厚度约为0.34 nm^[20], 石墨烯杂化物为0.34~1 nm不等, 这说明了产物是由多层石墨烯堆叠组成.

通过FTIR和XPS来对GnP@ILs的官能团和化学键方式进行分析, 如图4和5所示. 对比图4中EG和

图 4 EG和GnP@ILs的FTIR图(网络版彩图)

Figure 4 FTIR image of EG and GnP@ILs (color online).

GnP@ILs的FTIR图,发现 3420 cm^{-1} 为羟基的拉伸振动峰; 2920 和 1637 cm^{-1} 出现的峰分别归因于 $-\text{CH}_2-$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 的振动. 此外, 1574 、 1464 和 1165 cm^{-1} 附近出现的峰是由咪唑环骨架振动引起的; 1000 cm^{-1} 以下出现的峰为各种 $\text{C}-\text{H}$ 面内弯曲振动引起的, 并且在 835 cm^{-1} 处出现了 $\text{P}-\text{F}$ 特征吸收峰. 从GnP@ILs的XPS(图5a)中观察到, 在 686 eV 出现了 $\text{F}1\text{s}$ 峰, 在 533 和 285 eV 附近出现了 $\text{O}1\text{s}$ 和 $\text{C}1\text{s}$ 峰; 分别从GnP@ILs的 $\text{C}1\text{s}$ 、 $\text{O}1\text{s}$ 和 $\text{F}1\text{s}$ 进行拟合后的高分辨图谱(图5b~d)中可以发现, 在 291.5 和 288.0 eV 处的峰分别归属于 $\text{C}-\text{F}$ 和 $\text{N}-\text{C}-\text{N}$ 的结合能^[21,22], 在 535.0 和 533.9 eV 处的峰分别对应于 $\text{O}-\text{F}$ 和 $\text{C}-\text{O}-\text{P}$ 的结合能^[22,23], 在 688.4 和 686.4 eV 处的峰分别是 $\text{C}-\text{F}$ 和 $\text{P}-\text{F}$ 键所对应的结合能^[22]. GnP@ILs的FTIR和XPS结果均说明[BMIM] PF_6 成功地负载到石墨烯片层上.

3.2 阻燃性能

3.2.1 LOI和UL-94分析

通常情况下用LOI和UL-94来量化材料的阻燃性能. 当LOI值高且UL-94通过V 0等级时, 材料表现出较

好的阻燃性能. EP及其复合材料的LOI和UL-94测试结果如表2所示. 从表中可以看出, 纯EP的LOI值为23.5%. 在只添加阻燃剂GnP@ILs的EP复合材料中, 随着GnP@ILs添加量的增加, EP复合材料的LOI值逐渐增加, EP/9wt%GnP@ILs表现出最高的LOI值为27.5%, 明显高于EP/9wt%GnP (LOI为26.1%), 但UL-94仍没有等级. 因此, 选择GnP@ILs与HPCTP协效来进一步提高EP的阻燃性能. 以9 wt%的添加量为纵向对比点, 可以看出, 随着GnP@ILs在HPCTP中比例的增加, 阻燃性能先增加后降低, EP/8.1wt%HPCTP/0.9wt%GnP@ILs和EP/7.2wt%HPCTP/1.8wt%GnP@ILs的UL-94等级均达到V 0级, LOI值分别为33.0%和33.8%. 结果表明, GnP@ILs的加入能提高EP的阻燃性能, 同时与HPCTP存在协效作用, 可提高EP的阻燃性能.

3.2.2 锥形量热测试分析

锥形量热测试(CCT)被认为是实验室模拟测试材料燃烧性能的有力工具, 经过LOI和UL-94对EP复合材料阻燃性能的初步筛选, 选取阻燃剂添加量为9 wt%的GnP@ILs、9 wt%的HPCTP和7.2wt%HPCTP/1.8wt%

图5 (a) GnP@ILs的XPS图; (b~d) GnP@ILs的 $\text{C}1\text{s}$ 、 $\text{O}1\text{s}$ 和 $\text{F}1\text{s}$ 高分辨率XPS图(网络版彩图)

Figure 5 (a) XPS image of GnP@ILs; (b~d) high-resolution XPS image of $\text{C}1\text{s}$, $\text{O}1\text{s}$ and $\text{F}1\text{s}$ of GnP@ILs (color online).

表 2 EP及其复合材料的LOI和UL-94测试数据

Table 2 LOI and UL-94 test data of EP composites

样品	LOI (%)	UL-94		
		<i>t</i> 1 (s)	<i>t</i> 2 (s)	Rating
Pure EP	23.5	—	—	No rating
EP/3wt%GnP@ILs	26.3	—	—	No rating
EP/6wt%GnP@ILs	27.2	—	—	No rating
EP/9wt%GnP@ILs	27.5	—	—	No rating
EP/9wt%GnP	26.1	—	—	No rating
EP/9wt%HPCTP	31.3	15.1	6.5	V 1
EP/8.1wt%HPCTP/0.9wt%GnP@ILs	33.0	9.9	5.6	V 0
EP/7.2wt%HPCTP/1.8wt%GnP@ILs	33.8	7.6	4.0	V 0
EP/6.3wt%HPCTP/2.7wt%GnP@ILs	32.7	11.1	6.0	V 1

GnP@ILs进行CCT分析, 结果如图6和表3所示. 图6分别给出了EP及其复合材料的热释放速率(HRR)、THR、烟释放速率峰值(PSPR)和总烟释放量(TSP)随时间变化的曲线, 表3列出了点燃时间(TTI)、PHRR和平均有效燃烧热(av-EHC)等重要数据.

PHRR是评价火灾性能的重要参数. 较高的PHRR值反映了较低的阻燃性^[24]. 从图6a中可以看出, 纯EP在点火59 s后迅速燃烧, PHRR值达到了1093 kw/m². 而在加入GnP@ILs和HPCTP后, EP复合材料的TTI有

所提前, 这可能是因为离子液体和膦腈基团的引入促进了EP基体的提前分解. 虽然加入阻燃剂的EP复合材料TTI有所提前, 但是其PHRR得到了明显的降低. EP/9wt%GnP@ILs的PHRR为872 kw/m², 降低了20.22%. 同时, 随着HPCTP和GnP@ILs复配加入, EP/9wt%HPCTP和EP/7.2wt%HPCTP/1.8wt%GnP@ILs的PHRR分别为608和486 kw/m², 分别降低了44.37%和55.54%. 表明HPCTP和GnP@ILs间存在协效作用, 两者共同作用可提高EP材料的阻燃性能.

图 6 EP复合材料的HRR (a)、THR (b)、SPR (c)和TSP (d)图(网络版彩图)

Figure 6 HRR (a), THR (b), SPR (c) and TSP (d) diagrams of EP composites (color online).

表 3 EP及其复合材料的CCT数据

Table 3 CCT data of EP and its composite materials

样品	TTI (S)	PHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	PSPR (m ² /s)	TSP (m ² /kg)	Av-EHC (MJ/kg)
Pure EP	59	1093	107.03	0.47	42.21	26.62
EP/9wt%GnP@ILs	57	872	80.50	0.31	30.51	23.02
EP/9wt%HPCTP	54	608	66.01	0.45	45.71	17.06
EP/7.2wt%HPCTP/1.8wt%GnP@ILs	56	486	59.64	0.42	42.59	16.60

THR曲线的梯度是衡量火焰传播速度的重要指标. 从图6b中可以看出, 纯EP的THR为107.03 MJ/m², 而添加阻燃剂的EP复合材料的THR值均明显降低. EP/9wt%GnP@ILs的THR为80.50 MJ/m², 降低了24.79%, 而随着HPCTP和GnP@ILs的复配加入, EP/9wt%HPCTP和EP/7.2wt%HPCTP/1.8wt%GnP@ILs的THR分别为66.01和59.64 MJ/m², 降低了38.33%和44.28%. EP复合材料的PHRR和THR降低可归因于两方面. 一方面由于GnP@ILs的加入增加了阻燃剂与EP基体的相容性, 有利于阻燃剂的均匀分散^[25]; 同时, GnP@ILs在燃烧过程中形成致密的炭层, 产生了所谓的“迷宫效应”, 使热量和燃烧气体通向聚合物基体的路径“曲折”, 从而延缓了可燃气体与聚合物之间的直接接触^[26]. 另一方面, 由于HPCTP的加入会产生大量难燃气体如NH₃和水蒸气等对可燃性气体进行稀释, 从而减缓复合材料的剧烈燃烧; 并且HPCTP中含较多的磷, 会在凝聚相中产生磷酸、焦磷酸等物质促进残炭的生成^[27].

实际生活中, 烟雾是火灾营救过程中的一个重要危害, 降低烟雾的产生量至关重要^[28]. 从图6c、d中可以看出, 纯EP在燃烧过程中会产生大量的烟雾, PSPR和TSP分别为0.47 m²/s和42.21 m²/kg, 而在加入GnP@ILs后EP复合材料的PSPR和TSP明显降低, EP/9wt%GnP@ILs的效果最佳, PSPR和TSP分别为0.31 m²/s和30.51 m²/kg, 降低了34.04%和27.72%, 这是

由于GnP@ILs的加入改善了阻燃剂与EP基体的界面相容性, 从而增强了残炭的稳定性, 阻碍了基体的进一步燃烧并且增加了烟雾吸收效果^[25]. 然而, 在加入HPCTP和GnP@ILs的混合物后, 抑烟效果不明显甚至烟雾有所上升, 主要是因为HPCTP会增加碳化反应, 并且某些碳化产物会挥发到气相, 形成烟雾增加烟气密度.

av-EHC被用于分析阻燃剂气相作用机理. 较低的值表示存在不可燃气体. 在表3中, EP/9wt%GnP@ILs的av-EHC从26.62 MJ/kg (纯EP)降低至23.02 MJ/kg, 降低程度较小. 可以认为, 添加GnP@ILs可以改善阻燃剂与EP基体的界面相容性, 从而降低燃烧程度. 而随着GnP@ILs和HPCTP的混合加入, EP/7.2wt%HPCTP/1.8wt%GnP@ILs的av-EHC从26.62 MJ/kg降至16.60 MJ/kg. 这可以归因于两个方面. 一方面, HPCTP被热分解形成PO·, 它与EP分解产生的高能自由基H·结合以减慢燃烧程度, 并且HPCTP会释放出不可燃气体, 如挥发性磷化物、NH₃和水蒸气等^[27]. 这些气体可以稀释可燃气体, 并降低EP复合材料周围的O₂浓度; 另一方面, GnP@ILs可以改善阻燃剂与EP基体的界面相容性从而降低燃烧程度. 因此, GnP@ILs和HPCTP起着协同作用, 可阻止火势蔓延并降低火灾危险.

3.3 EP复合材料的力学性能

表4列出了EP及其复合材料的拉伸强度(TS)、断裂伸长率(EB)和冲击强度的数据, 所有数据均是由5根

表 4 EP及其复合材料的力学性能

Table 4 Mechanical properties of EP and its composite materials

Sample	TS (MPa)	EB (%)	Fracture toughness (kJ/m ²)
Pure EP	48.96±0.35	8.96±0.35	7.49±0.31
EP/9wt%GnP@ILs	47.93±0.86	9.01±0.26	8.10±0.21
EP/9wt%GnP	30.66±0.45	6.32±0.11	6.12±0.16
EP/9wt%HPCTP	28.16±0.26	5.96±0.16	5.53±0.13
EP/7.2wt%HPCTP/1.8wt%GnP@ILs	47.83±0.63	8.56±0.23	7.02±0.23

图7 EP复合材料断面的SEM图。(a) EP; (b) EP/9wt%GnP; (c) EP/9wt%GnP@ILs; (d) EP/9wt%HPCTP; (e) EP/7.2wt%HPCTP/1.8wt%GnP@ILs (网络版彩图)

Figure 7 SEM images of EP composites section. (a) EP; (b) EP/9wt%GnP; (c) EP/9wt%GnP@ILs; (d) EP/9wt%HPCTP; (e) EP/7.2wt%HPCTP/1.8wt%GnP@ILs (color online).

以上样品取平均值所得, 断面样品的制备是由液氮脆断后制备得到的。从表中可以看出, 纯EP的TS、EB和冲击强度分别为48.96 MPa、8.96%和7.49 kJ/m², 在加入9 wt%的GnP后力学性能明显下降, 而在加入9 wt% GnP@ILs后力学性能和纯EP相近, 这主要是由于少量的离子液体可以增强阻燃剂与EP基体的界面相容性, 使阻燃剂均匀地分散在基体内^[25]。同时, 在加入9 wt%的HPCTP后, 力学性能最差, TS、EB和冲击强度分别为28.16 MPa、5.96%和5.53 kJ/m², 较纯EP分别下降了42.49%、33.48%和26.17%。在加入GnP@ILs后EP/7.2wt%HPCTP/1.8wt%GnP@ILs的力学性能有所改善, 略低于纯EP, 这归功于GnP@ILs的增容作用^[25]。

利用SEM观察EP及其复合材料的断裂表面来分析阻燃剂的分散情况, 如图7所示。从图中可以看出, 纯EP表面(图7a)光滑有许多条纹。当分别加入GnP和HPCTP后(图7b, d), 出现了部分团聚现象, 这也解释了其力学性能降低的原因。而在GnP@ILs加入后, EP/9wt% GnP@ILs和EP/7.2wt%HPCTP/1.8wt%GnP@ILs的断

面(图7c, e)由于离子液体的增容作用并没有出现明显的团聚现象, 从而解释了其力学性能基本没变甚至有所增加的原因。

4 结论

本文通过绿色、简单的球磨法, 成功制备出了GnP@ILs, 并利用一系列表征手段对其结构组成进行分析。将GnP@ILs单独或与HPCTP混合加入到EP中, 研究其对EP复合材料阻燃及力学性能的影响。结果表明, EP/7.2wt%HPCTP/1.8wt%GnP@ILs的阻燃性能最好, LOI值为33.8%且通过了UL-94 V 0级; 与纯EP相比, EP/7.2wt%HPCTP/1.8wt%GnP@ILs的PHRR和THR分别下降了55.54%和44.28%, TSP较EP/9wt% HPCTP也有所降低。这说明了GnP@ILs和HPCTP两者共同作用对EP起到阻燃作用。同时, [BMIM]PF₆的存在增加了阻燃剂与EP基体的相容性, 使得EP复合材料的力学性能得到了一定程度的改善。

参考文献

- 1 Cai H, Peng F, Wang Y, Yi J, Cai X, Liu H, Kong Q. *J Nanosci Nanotechnol*, 2020, 20: 6406–6412
- 2 Wang J. *J MacroMol Sci Part B*, 2020, 59: 542–550

- 3 Peng HQ, Zhou Q, Wang DY, Chen L, Wang YZ. *J Industrial Eng Chem*, 2008, 14: 589–595
- 4 Liu H, Wu H, Song Q, Zhang J, Li W, Qu H. *J Therm Anal Calorim*, 2020, 141: 1341–1350
- 5 Sun F, Yu T, Hu C, Li Y. *Compos Sci Tech*, 2016, 136: 76–84
- 6 Li J, Zhao X, Wu W, Zhang Z, Xian Y, Lin Y, Lu Y, Zhang L. *Curr Alzheimer Reson*, 2020, 162: 46–55
- 7 Wu H, Zhang L, Zhang Y, Long S, Jie X. *J Alloys Compd*, 2020, 834: 155107
- 8 Yan X, Zheng D, Yang H, Cui H, Monasterio M, Lo Y. *Constr Build Mater*, 2020, 257: 119477
- 9 Zhao Y, Liu Y, Shi T, Gu Y, Zheng B, Zhang K, Xu J, Fu Y, Shi S. *Constr Build Mater*, 2020, 257: 119498
- 10 Peng R, Wang Y, Tang W, Yang Y, Xie X. *Polymers*, 2013, 5: 847–872
- 11 Li X, Feng Y, Chen C, Ye Y, Zeng H, Qu H, Liu J, Zhou X, Long S, Xie X. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 20500–20512
- 12 Xiao F, Wu K, Luo F, Yao S, Lv M, Zou H, Lu M. *J Mater Sci*, 2018, 53: 10135–10146
- 13 Shi YQ, Fu T, Xu YJ, Li DF, Wang XL, Wang YZ. *Chem Eng J*, 2018, 354: 208–219
- 14 Wang YH, Wu WH, Meng WH, Liu H, Yang G, Jiao YH, Xu JZ, Qu HQ. *Compos Part B-Eng*, 2019, 179: 107543
- 15 Fukunaga T, Nagano K, Mizutani U, Wakayama H, Fukushima Y. *J Non-Crystalline Solids*, 1998, 232–234: 416–420
- 16 Wang C, Wang J, Men Z, Wang Y, Han Z. *Polymers*, 2019, 11: 772–783
- 17 Huang J, Zhao X, Huang H, Wang Z, Li J, Li Z, Ji X, Cheng Y, Zhang J. *Curr Alzheimer Reson*, 2019, 154: 402–409
- 18 Guo B, Ananth KP, Zhang J, Ji X, Bai J. *Ionics*, 2020, 26: 3267–3274
- 19 Zabihi O, Ahmadi M, Li Q, Ferdowsi MRG, Mahmoodi R, Kalali EN, Wang DY, Naebe M. *J Clean Prod*, 2020, 247: 119150
- 20 Yang Q, Zhou M, Yang M, Zhang Z, Yu J, Zhang Y, Cheng W, Li X. *Nanomaterials*, 2020, 10: 667–681
- 21 Lu S, Pei L. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, 41: 15724–15732
- 22 Chen J, Zhu X. *Food Chem*, 2016, 200: 10–15
- 23 Xue BX, Niu M, Yang YZ, Bai J, Song YH, Peng Y, Liu XG. *Appl Surf Sci*, 2018, 435: 656–665
- 24 Yang CQ, He Q. *Fire Mater*, 2012, 36: 127–137
- 25 Yang G, Wu WH, Wang YH, Jiao YH, Lu LY, Qu HQ, Qin XY. *J Hazard Mater*, 2019, 366: 78–87
- 26 Xiao F, Feng Y T, Zang X L. *Polym Bull*, 2017, 8: 72–77 (in Chinese) [肖飞, 冯梧桐, 臧晓玲. 高分子通报, 2017, 8: 72–77]
- 27 Xu MJ, Xu GR, Leng Y, Li B. *Polym Degrad Stabil*, 2016, 123: 105–114
- 28 Xue B, Niu M, Yang Y, Bai J, Song Y, Peng Y, Liu X. *Appl Surf Sci*, 2018, 435: 656–665

The preparation of ionic liquid doped graphene composite and its synergistic flame retardant effect with hexaphenoxycyclotriphosphazene on epoxy resin

Kailun Zhang, Yiyang Chen, Meng Yao, Jiale Wang, Aiqin Wang, Hongqiang Qu^{*}, Jianzhong Xu^{*}

The Flame Retardant Material and Processing Technology Engineering Research Center of Hebei Province, College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China

**Corresponding authors (email: hqqu@163.com; xjz8112@126.com)*

Abstract: In this article, ionic liquid doped graphene (GnP@ILs) was successfully synthesized by green and environmentally friendly wet ball milling from expandable graphite and 1-butyl-3-methylimidazole hexafluorophosphate ionic liquid ([BMIM]PF₆), and its surface morphology, crystal structure and chemical structure were characterized. GnP@ILs alone or mixed with hexaphenoxycyclotriphosphazene (HPCTP) was added to epoxy resin (EP) to study its effect on the comprehensive properties of EP composites. Limiting oxygen index (LOI), vertical combustion (UL-94) and cone calorimetry test results show that GnP@ILs can improve the fire resistance of EP composites, and the EP composites (EP/7.2wt%HPCTP/1.8wt%GnP@ILs) has the best flame retardant performance, with an LOI of 33.8%, and has passed the UL-94 V 0 rate. The peak heat release rate and total heat release rate of EP/7.2wt%HPCTP/1.8wt%GnP@ILs were decreased by 55.54% and 44.28%, respectively. At the same time, the addition of [BMIM]PF₆ enhanced the interface compatibility between the flame retardant and EP, and the tensile strength and impact strength of EP composites were significantly improved.

Keywords: ionic liquid doped graphene, hexaphenoxycyclotriphosphazene, wet ball milling, epoxy resin, flame retardant

doi: [10.1360/SSC-2021-0129](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0129)