

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.11.002

一种含笼状硫代磷酸酯仲胺盐的合成与应用

金涛¹, 潘鑫¹, 姚周钰¹, 罗秋艳¹, 冯芳¹, 马肃^{1,2}

(1. 苏州科技大学化学与生命科学学院, 江苏苏州 215009; 2. 中国石油和化工行业太阳能电池电极材料重点实验室, 江苏苏州 215009)

摘要: 不饱和聚酯树脂(UPR)具有优异的工艺性能和较好的拉伸强度等,因此其用途较为广泛,但UPR在燃烧时会产生大量的黑烟,会严重影响人的生命健康安全。为提升UPR的阻燃性能以及热稳定性,采用以三氯硫磷(PSCl₃)、季戊四醇、马来酸酐(MA)和哌嗪为原料,合成一种含有含氮、磷、硫三种阻燃元素的协同阻燃剂,并在该阻燃剂分子中引入笼状结构,以提升UPR热稳定性、力学性能以及阻燃性能等。采用傅里叶变换红外光谱、核磁共振氢谱、热重分析等表征方式对合成目标产物进行了结构和热稳定性鉴定。同时,对所合成的最终产物含笼状硫代磷酸酯仲胺盐(PI-MA-SPEPA)的工艺条件进行了优化,探讨了溶剂配比、反应时间、反应温度等对合成产物产率的影响。研究表明反应温度30℃,反应时间4h,乙醇和水的最佳溶剂配比为1:1,最终产物的反应产率最高,可达82.9%。最后,通过垂直燃烧测试对添加阻燃剂的UPR进行了阻燃性能的评价。结果表明,在UPR中加入18%的PI-MA-SPEPA,UPR的阻燃性可达到V-0级。

关键词: 阻燃剂;协同;阻燃性能;不饱和聚酯树脂;笼状磷酸酯化合物

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)11-0010-08

Synthesis and application of a secondary amine salt containing cage thiophosphate

JIN Tao¹, PAN Xin¹, YAO Zhouyu¹, LUO Qiuyan¹, FENG Fang¹, MA Su^{1,2}

(1. School of Chemistry and Life Science, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China;

2. Key Laboratory of Solar Cell Electrode Materials for Petroleum and Chemical Industry, Suzhou 215009, China)

Abstract: Unsaturated polyester resin (UPR) has excellent process performance and good tensile strength, so it is widely used, but UPR will produce a lot of black smoke when burning, which will seriously affect human life and health safety. In order to improve the flame retardancy and thermal stability of UPR, trichlorothion (PSCl₃), pentaerythritol, maleic anhydride (MA) and piperazine were used as raw materials to synthesize a synergistic flame retardant containing three flame retardants: nitrogen, phosphorus and sulfur, and a cage structure was introduced into the flame retardant molecules to improve the thermal stability, mechanical properties and flame retardancy properties of UPR. The structures and thermal stability of synthesized products were identified by infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance hydrogen spectrum and thermogravimetry. At the same time, the process conditions of the final product PI-MA-SPEPA were optimized, and the effects of solvent ratio, reaction time and reaction temperature on the yield of the product were discussed. The results show that the reaction temperature is 30 °C, the reaction time is 4 h, the optimal solvent ratio of ethanol and water is 1:1, and the reaction yield of the final product is the highest, up to 82.9%. Finally, the flame retardancy of UPR with flame retardants was evaluated by vertical combustion test. The results show that UPR can reach V-0 level when 18% of PI-MA-SPEPA is added to UPR.

Keywords: flame retardant; synergy; flame retardant property; unsaturated polyester resin; cage phosphate compounds

热固型树脂是指一类分子链通过化学交联互
相连接的聚合物材料^[1]。在热固性树脂中,不饱和

聚酯树脂(UPR)是常见的一种,它通常是由不饱和
二元酸与二元醇或者饱和二元酸与不饱二元醇缩

基金项目: 江苏省环境功能材料重点实验室开放基金项目(SJHG1807),江苏省研究生科研与实践创新计划项目(SJCX24_1907)

通信作者: 马肃,博士研究生,讲师,硕士生导师,研究方向为化工材料

收稿日期: 2024-08-23

引用格式: 金涛,潘鑫,姚周钰,等.一种含笼状硫代磷酸酯仲胺盐的合成与应用[J].工程塑料应用,2024,52(11):10-17.

JIN Tao, PAN Xin, YAO Zhouyu, et al. Synthesis and application of a secondary amine salt containing cage thiophosphate[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(11): 10-17.

聚而成^[2],极限氧指数约为19%^[3],被广泛地应用于生活的各个领域,如装饰品、人造玛瑙和人造花岗岩及涂料的制备^[4-5],但是UPR在燃烧时会产生大量的黑烟,会极大程度上威胁人的生命健康安全,也因此,其应用受到了一定的局限。为了提高UPR的阻燃性能,促进UPR的广泛应用,制备阻燃UPR是一个值得深入研究的课题。

含有氮元素的阻燃剂具有无污染、加工好等特性^[6],因此得到了广泛的应用。氮系阻燃剂在温度较高的时候会产生氮气和氨气等气体,在一定程度上会稀释可挥发性与可燃性气体的浓度,可有效减缓燃烧的速度。同时,该类阻燃剂在产生氮气等气体的过程当中,会消耗一部分的热量^[7-10],降低体系的部分能量。磷元素是无卤阻燃剂所含元素中最为经典的元素之一,具有环境友好性等特点^[11-12],其主要通过分解来促进凝聚相转化为富含磷元素的致密炭层,遏制能量传递,阻碍燃烧反应^[13-17]。含硫元素的阻燃剂的阻燃机理大致与含氮阻燃剂的阻燃机理相似。此外,含硫阻燃剂还可以捕获活性自由基^[18],与其他阻燃元素协同使用以提升阻燃效果^[19-20]。

笔者选用三氯硫磷(PSCl_3)、季戊四醇、马来酸酐(MA)和哌嗪为原料合成了含氮、磷、硫三种阻燃元素的协同阻燃剂PI-MA-SPEPA,并引入了笼状结构,进一步提升了协同阻燃剂的阻燃性能以及热稳定性。通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)和核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)对中间体1-硫基磷杂-4-羟甲基-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷(SPEPA)、MA-SPEPA及最终产物(PI-MA-SPEPA)结构(如图1所示)进行表征。并将PI-MA-SPEPA按照不同比例添加到UPR当中,通过垂直燃烧测试对改性后树脂的阻燃性能进行探究。

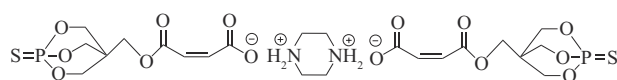


图1 最终产物PI-MA-SPEPA的化学结构式

Fig. 1 Chemical structure formula of final product PI-MA-SPEPA

1 实验部分

1.1 主要原材料

PSCl_3 :工业级,永华化学科技(江苏)有限公司;

季戊四醇:分析纯,江苏永华精细化学品有限公司;

MA、过氧化甲乙酮(MEKP):分析纯,中国医药

(集团)化学试剂有限公司;

丙酮、无水碳酸钠:分析纯,中国上海试剂总厂;

吡啶:分析纯,江苏强盛功能化学股份有限公司;

稀盐酸:分析纯,太仓周氏化学品有限公司;

UPR-886:工业级,太仓周氏化学品有限公司;

甲醇:分析纯,天津博迪化工股份有限公司;

无水哌嗪、无水乙醇:分析纯,上海阿达玛斯试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101Z,巩义市创远仪器制造有限公司;

电子天平:YH-A3002,瑞安市英衡电器有限公司;

旋转蒸发器:RE-52,上海亚荣生化仪器厂;

循环水式多用真空泵:SHZ-D(III),河南省予华仪器有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9076A,上海精宏实验设备有限公司;

显微熔点仪:SGW X-4,上海仪电物理光学仪器有限公司;

FTIR仪:8421,日本景峰公司;

核磁共振波谱仪:AVANCE,德国Bruker公司;

水平垂直燃烧测定仪:CZF-3,江宁区方山分析仪器设备厂;

微型差热天平:GCY-2,广东恒远科技设备厂;

万能力学试验机:WDW-20G,山东欧贝特试验设备有限公司。

1.3 目标产物的合成

1.3.1 SPEPA的合成

在氮气保护气下,依次向三口烧瓶中加入蒸馏提纯后的 PSCl_3 33.88 g (0.2 mol)和27.24 g (0.2 mol)季戊四醇。完毕,反应体系分三段加热反应:第一段将体系升温加热到85℃,恒温反应1 h;第二段加热到140℃,保温反应8 h;第三段将温度升到160℃,反应1 h,至无HCl气体逸出。反应完毕,趁热(约90℃时)倒入沸水进行剧烈搅拌萃取,静置冷却后过滤,再将滤液旋干,置于60℃下真空干燥箱中干燥10 h,得到白色固体,即为产物SPEPA。具体合成路线如图2所示。



图2 中间体SPEPA合成路线示意图

Fig. 2 Schematic diagram of synthesis route of intermediate SPEPA

1.3.2 MA-SPEPA的合成

在100 mL三颈烧瓶内依次加入MA 4.9 g (0.05 mol)和9.8 g (0.05 mol) SPEPA, 50 mL丙酮以及3~4滴吡啶,在65 °C下加热回流3 h。反应结束后,将丙酮旋干得到粗品,并用1 mol/L的碳酸钠溶液进行洗涤,再向烧杯中加入已配置好的1 mol/L的稀盐酸溶液,持续搅拌至有大量固体析出,最后抽滤得MA-SPEPA。具体合成路线如图3所示。



图3 中间体MA-SPEPA合成路线示意图

Fig. 3 Schematic diagram of synthesis route of intermediate MA-SPEPA

1.3.3 PI-MA-SPEPA的合成

在100 mL三颈烧瓶中加入1 g (3.4 mmol)MA-SPEPA和0.15 g (1.7 mmol)哌嗪,再加入已混合好的15 mL水和15 mL乙醇作为溶剂,30 °C下搅拌反应4 h,旋蒸除去溶剂,最后将粗产物放入40 °C电热恒温鼓风干燥箱中,干燥8 h,得到最终产物PI-MA-SPEPA。具体合成路线如图4所示。

1.4 阻燃样条UPR/PI-MA-SPEPA的制备

将不同比例的PI-MA-SPEPA与UPR-886混合,并加入样品总质量2%的过氧化甲乙酮作为引发剂。在室温下进行剧烈搅拌后,将混合物放置于超声波清洗器中超声处理10 min,以去除搅拌过程中产生的气泡。接着,准备一块规格为150 mm×10

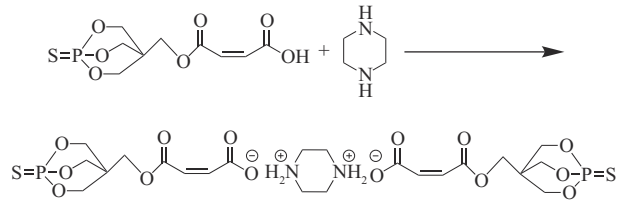


图4 最终产物PI-MA-SPEPA合成路线示意图

Fig. 4 Schematic diagram of synthetic route of final product PI-MA-SPEPA

mm×3 mm的聚四氟乙烯模板,倒入未固化的混合物。最后,将聚四氟乙烯模板放入70 °C的电热恒温干燥箱中固化2 h,然后升温至120 °C固化1 h,从而得到UPR/PI-MA-SPEPA阻燃材料。UPR阻燃材料配方见表1。含有不同比例的阻燃剂的样条示意图见图5,反应固化原理如图6所示。

表1 阻燃材料配方

Tab. 1 Formulation of flame retardant materials

Samples	Mass fraction of UPR/%	Mass fraction of PI-MA-SPEPA/%
UPR a	100	0
UPR b	85	15
UPR c	82	18
UPR d	80	20

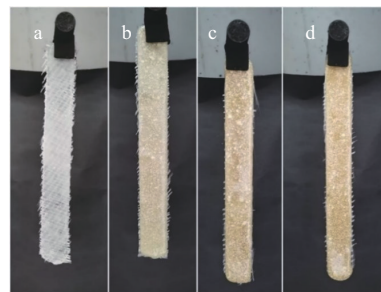


图5 UPR (a~d)的样条示意图

Fig. 5 Diagram of UPR (a~d) spline

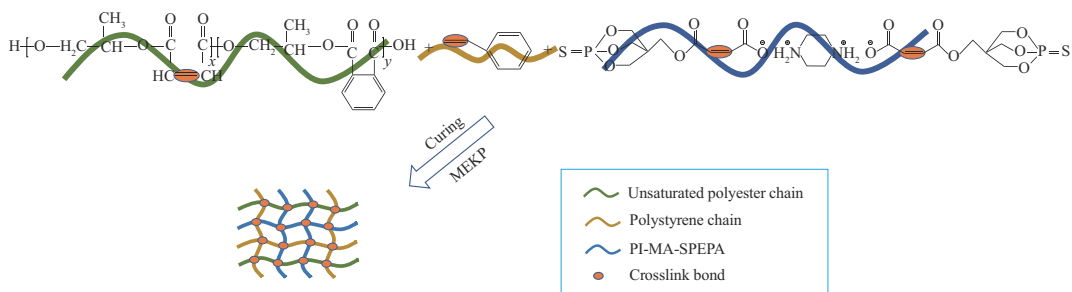


图6 UPR与PI-MA-SPEPA反应固化原理

Fig. 6 Reaction curing principle of UPR and PI-MA-SPEPA

1.5 分析测试

1.5.1 热重(TG)分析

使用微型差热天平对样品的热稳定性进行评

估。在氮气环境下,将约5 mg的样品放置于坩埚中,并将其置于热分析样品台上,以10 °C/min的加热速率将温度从室温升高至800 °C。

1.5.2 力学性能测试

将制备的含有不同质量分数阻燃剂的样品利用万能力学试验机对拉伸强度和断裂伸长率进行测试,拉伸速率为10 mm/min。

1.5.3 垂直燃烧性能测试(UL 94)

通过水平-垂直燃烧测试仪,对制备好的不同PI-MA-SPEPA含量的UPR样条进行垂直燃烧测试,样条通过两次间隔点燃,当材料下方的火焰熄灭时记录其自熄时间,以S(1)和S(2)表示。样条在30 s内熄灭且没有熔滴落则为V-0级;样条在60 s内熄灭且下方脱脂棉不被脱落燃烧物点燃则为V-1级;样条在60 s内熄灭且下方的脱脂棉被脱落燃烧物点燃等级则为V-2级。

1.5.4 FTIR 分析

FTIR 分析:利用FTIR 仪对待测样品进行红外光谱测试。

1.5.5 ^1H NMR 分析

^1H NMR 分析:利用NMR 光谱仪对PI-MA-SPEPA的 ^1H NMR进行测定。

2 结果与讨论

2.1 PI-MA-SPEPA的合成工艺探究

2.1.1 反应温度对PI-MA-SPEPA产率的影响

控制哌嗪与MA-SPEPA物质的量为1:2,分别在温度为12,20,30,40,50 °C下反应4 h,探究反应温度对PI-MA-SPEPA产率的影响,如图7所示。

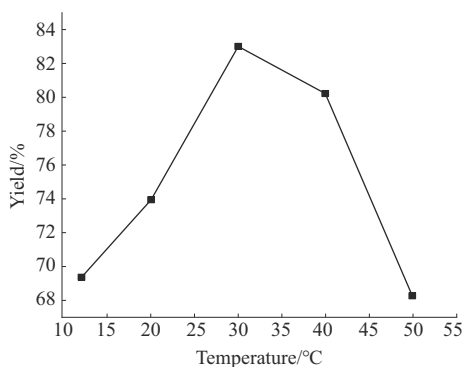


图7 反应温度对产率的影响

Fig. 7 Effect of reaction temperature on yield

从图7可以看出,反应温度对最终产物产率的影响较大。产物的产率随着温度增加而提高,但当温度高于30 °C时,产物产率下降,在40 °C条件下,产物产率为80.2%;温度达50 °C时,产物产率为68.2%。

2.1.2 反应时间对PI-MA-SPEPA产率的影响

向反应瓶中投入物质的量比为1:2的哌嗪和

MA-SPEPA,在30 °C下分别反应1,2,4,6,8 h,探究反应时间对PI-MA-SPEPA产率的影响如图8所示。

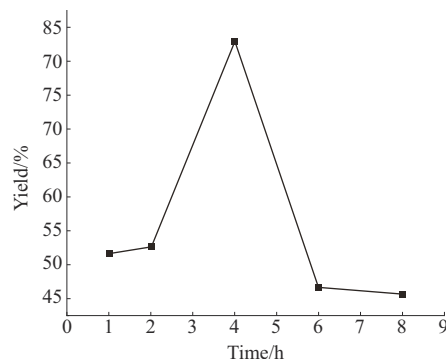


图8 反应时间对产率的影响

Fig. 8 Effect of reaction time on yield

从图8可以看出,2 h内产物产率随着时间的增长而小幅增加,当反应时间达到4 h时,产物产率骤增且达到峰值为82.9%。之后,继续延长反应时间,产物产率反而下降。这是因为反应时间越久生成的副产物越多,导致产物产率下降。因此最佳的反应时间为4 h。

2.1.3 反应溶剂比对PI-MA-SPEPA产率的影响

向反应瓶中投入物质的量比为1:2的哌嗪和MA-SPEPA,在30 °C下分别加入体积配比为1:0.3,1:0.5,1:1,1:2和1:3的乙醇和水的混合溶剂,反应4 h,探究溶剂比对PI-MA-SPEPA产率的影响,如图9所示。

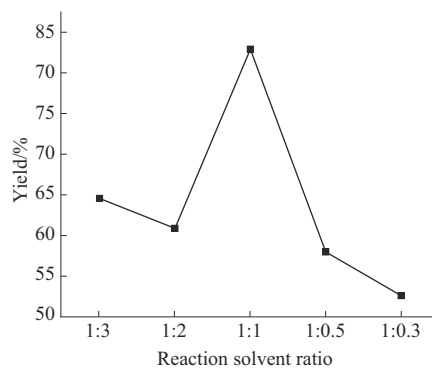


图9 溶剂比对产率的影响

Fig. 9 Effect of solvent ratio on yield

由图9可知,不同的溶剂配比(体积比)对PI-MA-SPEPA产率的影响是不一样的,溶剂配比为1:3时,产物产率为64.5%;溶剂配比为1:2时,产物产率为60.8%;溶剂配比为1:1时,产物产率为82.9%;溶剂配比为1:0.5时,产率为57.9%;溶剂配比为1:0.3时,产物产率为52.5%,综上可知,溶剂配比为1:1时,产物产率最大可达82.9%。溶剂比为1:2时的

产率低于溶剂比为1:3的,这是因为1:2时水的加入量变少,导致小部分哌嗪和MA-SPEPA没有溶完,产率略微下降。当溶剂比达到1:1时,产率达到最高。而当乙醇和水的配比为1:0.5和1:0.3时,乙醇的添加量分别为10 mL和7.5 mL,随着乙醇加入量的减少,哌嗪在反应液中的溶解度也随之减少,不能很好溶解,导致一部分哌嗪无法参与反应,所以产率下降。

综上所述,PI-MA-SPEPA的最佳合成工艺条件为:反应温度为30 °C,反应时间为4 h,乙醇和水的溶剂配比为1:1。

2.2 PI-MA-SPEPA的FTIR谱图

图10为PI-MA-SPEPA的FTIR谱图。由图10可以看出,波数在2 839,2 736 cm^{-1} 处是笼状结构外亚甲基C—H的伸缩振动峰;波数在2 544 cm^{-1} 处为仲胺盐N—H的伸缩振动峰;波数1 739 cm^{-1} 处是碳碳双键C=C的伸缩振动峰;波数1 635 cm^{-1} 处是酯羰基O—C=O的伸缩振动峰;波数1 530 cm^{-1} 处为仲胺盐N—H的弯曲振动峰;波数1 465 cm^{-1} 处是六元环上亚甲基—CH₂—的吸收峰;波数1 155 cm^{-1} 处笼状结构里磷硫双键P=S的吸收峰;波数1 125 cm^{-1} 可归属为C—N的伸缩振动峰;波数在1 040, 1 010 cm^{-1} 处是笼状结构里P—O—C的伸缩振动峰;波数773 cm^{-1} 处是C—N的弯曲振动峰。

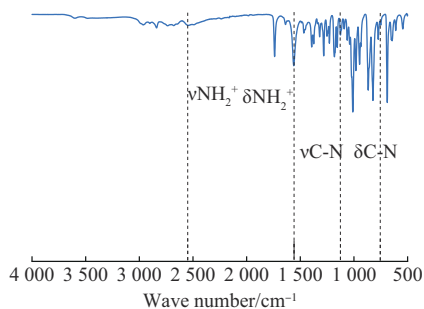


图10 PI-MA-SPEPA的FTIR谱图

Fig. 10 FTIR spectra of PI-MA-SPEPA

2.3 PI-MA-SPEPA的¹H-NMR谱图

图11是制得PI-MA-SPEPA的¹H-NMR谱图,化学位移 $\delta=7.55$ (f)处为氨基上(NH₂)的氢峰(峰面积为1.00), $\delta=(6.86\sim 7.09)$ (e, d)处是C=C上的氢峰(峰面积为2.01); $\delta=4.57$ (c)处是笼状结构外亚甲基(—CH₂—)上的氢峰(峰面积为2.05); $\delta=3.64$ (a)处是哌嗪上亚甲基(—CH₂—)上的氢峰(峰面积为4.18); $\delta=3.33$ 处和2.5处分别是水峰和DMSO-d₆的溶剂峰; $\delta=2.77$ (b)处是笼状结构上亚甲基(—CH₂—)上的氢峰

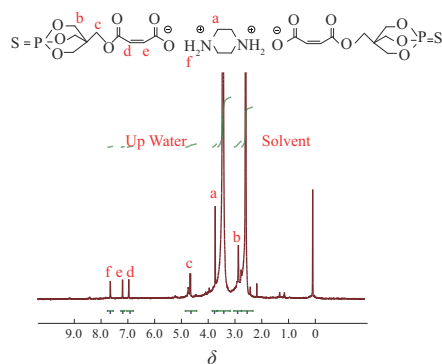


图11 PI-MA-SPEPA的¹H-NMR谱图

Fig. 11 ¹H-NMR spectra of PI-MA-SPEPA

(峰面积为6.36); $\delta=2.08$ 处是丙酮(合成MA-SPEPA时溶剂为丙酮,未被完全除去)上的氢峰。以上分析表明PI-MA-SPEPA成功合成。

2.4 PI-MA-SPEPA的TG分析

图12为PI-MA-SPEPA的TG-DTG曲线。温度升至300 °C时,样品的失重率显著增加,这可能与分子结构的分解有关。结合DTG曲线在350 °C处的热降解峰,可以进一步验证TG曲线的观察结果。当达到最终温度时,样品的质量残留率为9%,失重速率逐渐减缓并趋于平稳。总体来看,PI-MA-SPEPA在300 °C之前的失重率很小,因此,图12表明PI-MA-SPEPA在高温条件下表现出良好的热稳定性。

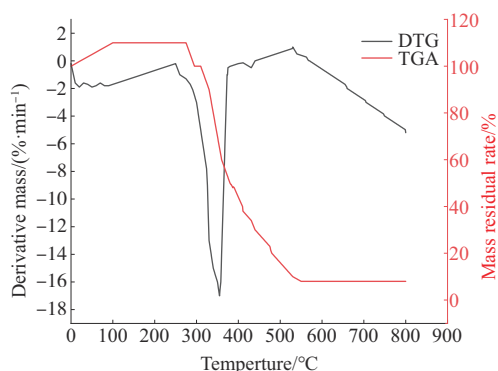


图12 PI-MA-SPEPA的TG-DTG图

Fig. 12 TG-DTG curves of PI-MA-SPEPA

2.5 UPR/PI-MA-SPEPA阻燃材料的力学性能

图13和图14为阻燃剂PI-MA-SPEPA添加量对UPR样品拉伸强度和断裂伸长率的影响。测试结果表明,与纯UPR相比,UPR/PI-MA-SPEPA阻燃材料的拉伸强度和断裂伸长率略有提高。随着PI-MA-SPEPA在UPR中添加量的增加,拉伸强度和断裂伸长率也会随着提高。这一现象可归因于PI-MA-SPEPA中的C=C双键与UPR中的不饱和官能

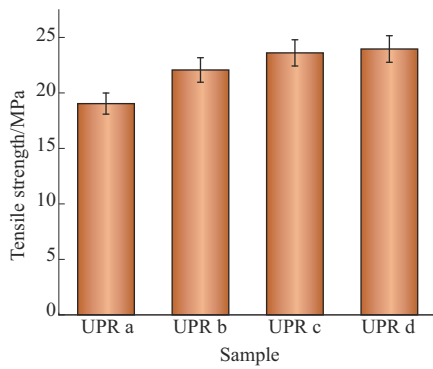


图13 纯UPR与UPR/PI-MA-SPEPA阻燃材料的拉伸强度

Fig. 13 Tensile strength of pure UPR and UPR/PI-MA-SPEPA flame retardant materials

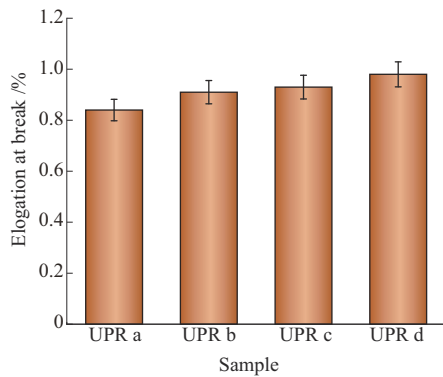


图14 纯UPR与UPR/PI-MA-SPEPA阻燃材料的断裂伸长率

Fig. 14 Elongation at break of pure UPR and UPR/PI-MA-SPEPA flame retardant materials

团发生了反应,此结果与图6所示的反应固化原理相符。当PI-MA-SPEPA的质量分数达到20%时,UPR/PI-MA-SPEPA阻燃材料的拉伸强度和断裂伸长率均达到最佳水平。因此,PI-MA-SPEPA的添加不仅提高了UPR材料拉伸强度,还提升了断裂伸长率,满足了UPR在实际应用中对于力学性能的需求。

2.6 UPR/PI-MA-SPEPA阻燃材料阻燃性能的分析

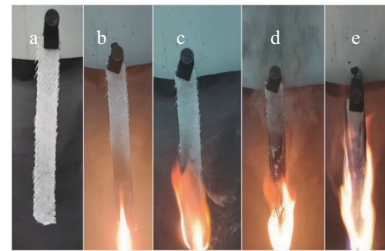
表2是PI-MA-SPEPA按不同比例添加至UPR中阻燃性能的测试结果。从表2可以看出,纯UPR是一种非常易燃的物质,它本身没有自熄的特性,UL 94等级为V-2级,在燃烧时,很容易产生高温熔滴,从而引发二次火灾。

图15为纯UPR垂直燃烧示意图。如图15所示,图15b的点火10s为用火火焰持续燃烧10s,点火后10,30,60s分别为撤去火种后10,30,60s的情况。纯的不饱和聚酯树脂在点火后10~30s的着火时间中,纯树脂样条在持续燃烧,燃烧过程中伴随着大量黑烟溢出(如图15d所示)和熔滴滴落现象,且熔滴滴落速度较快,可以引燃位于下面的脱脂棉。

表2 UPR/PI-MA-SPEPA阻燃性能测试结果

Tab. 2 UPR/PI-MA-SPEPA flame retardant performance test results

Sample	Mass fraction/%		UL-94	Droplet condition	Self-extinguishment	Charring property
	UPR	PI-MA-SPEPA				
UPR a	100	0	V-2	Fast	No	No carbon
UPR b	85	15	V-1	Slow	No	No carbon
UPR c	82	18	V-0	No	Yes	Charring
UPR d	80	20	V-0	No	Yes	Charring



(a) Ignition 0 s; (b) Ignition 10 s; (c), (d), (e) After ignition 10, 30, 60 s

图15 纯UPR垂直燃烧示意图

Fig. 15 Schematic diagram of pure UPR vertical combustion

经过60s的持续燃烧后,树脂没有出现自熄现象。

图16是UPR c (PI-MA-SPEPA质量分数为18%)间隔两次点燃的燃烧现象,在第一次点燃后5s火焰变小,8s后样条火焰熄灭(如图16d)。第二次点燃后4s火焰变小,6s后可以看到样条出现了自熄现象(如图16g),且两次燃烧过程没有出现明显的熔滴滴落,样条下方的脱脂棉也没有被点燃,说明UPR b的阻燃性能达到V-0级别,具有良好自熄性能。此外,如图16g所示,当样条在第二次点燃6s后自熄,同时有大量散发臭味的白色烟雾出现,但



(a) Primary ignition 0 s; (b) Primary ignition 10 s; (c) After primary ignition 5 s; (d) After primary ignition 8 s; (e) Secondary ignition 10 s;

(f) After Secondary ignition 4 s; (g) After Secondary ignition 6 s

图16 UPR c垂直燃烧示意图

Fig. 16 Schematic diagram of UPR b vertical combustion

纯的UPR样条燃烧后并没有白烟出现,可以推测该白色烟雾是添加的阻燃剂受热分解产生的不可燃气体氨气,对纯树脂燃烧中所需的氧气进行了稀释。且与纯UPR的快速滴落相比,添加了阻燃剂的样条无熔滴滴落。

继续添加PI-MA-SPEPA至20%以上可以观察到,在第一次点燃后的6s和第二次点燃后的4s,样条都出现了自熄现象。且UL-94等级维持在V-0级,而且在燃烧过程中,没有看到熔化物掉落,下方放置的脱脂棉也未被点燃。

图17是PI-MA-SPEPA质量分数为0%,15%,20%的样条燃烧后对比图,从图17可以看出,纯UPR烧蚀程度比添加了阻燃剂的样条严重。综上所述,不饱和聚酯树脂中添加一定量的PI-MA-SPEPA后,即可获得较好的阻燃性能。



图17 燃烧后样品对比图(PI-MA-SPEPA质量分数:0%,15%,20%)

Fig. 17 Comparison diagram of samples after combustion (PI-MA-SPEPA mass fraction:0%,15%,20%)

3 结论

(1)以PSCl₃、季戊四醇、MA和哌嗪为原料合成了含有笼状结构的且含氮、磷、硫三种阻燃元素的协同阻燃剂PI-MA-SPEPA,并通过单因素实验探究了PI-MA-SPEPA合成工艺的最佳条件,通过控制单一条件探究时间、温度和溶剂配比对PI-MA-SPEPA产率的影响,确定最佳合成条件:反应温度30℃,反应时间4h,乙醇和水的溶剂配比为1:1。

(2)通过FTIR和¹H NMR分析可知,最终产物PI-MA-SPEPA的红外光谱的特征吸收峰与¹H NMR的化学位移及峰面积,均和目标产物理论值相一致,表明成功合成出目标产物PI-MA-SPEPA。通过力学性能测试发现,PI-MA-SPEPA的添加提高了UPR材料的拉伸强度以及断裂伸长率,满足了UPR在实际应用中对力学性能的需求。TG分析表明PI-

MA-SPEPA在高温条件下仍表现出良好热稳定性。

(3)通过UL-94的测试结果分析,纯UPR是一种易燃物质,没有自熄性和成炭性,且燃烧过程中有大量黑烟生成,若持续燃烧,会有高温的熔化物滴落,从而点燃下面的脱脂棉,UL-94等级是最低的V-2级。在UPR中加入18%的PI-MA-SPEPA时,UPR的UL-94等级达到了最高水平V-0级,并且样条获得了一定的自熄性。与纯UPR的燃烧对比,添加了PI-MA-SPEPA的样条有抑烟作用。综合研究发现,在UPR中添加18%的PI-MA-SPEPA后,可使UPR具有较好的阻燃性能。

参考文献

- [1] LIU J, WANG S, PENG Y, et al. Advances in sustainable thermosetting resins: From renewable feedstock to high performance and recyclability[J]. Progress in Polymer Science, 2021, 113. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2020.101353.
- [2] 何家贤,郭雪慧.阻燃型不饱和聚酯树脂研究进展[J].广州化工, 2021,49(16):8-10.
HE Jiaxian, GUO Xuehui. Research progress of flame-retardant unsaturated polyester resin[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2021,49(16):8-10.
- [3] 张刚.反应型有机硅阻燃剂的合成与应用研究[D].苏州:苏州科技大学,2021.
ZHANG Gang. Synthesis and application of reactive silicone flame retardants[D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2021.
- [4] HAQ M I U. Applications of unsaturated polyester resins[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2007, 80:1 256-1 269.
- [5] 梅允福.不饱和聚酯树脂的阻燃及其应用[J].江苏化工,1985(1):43-45.
MEI Yunfu. Flame retardancy of unsaturated polyester resin and its application[J]. Jiangsu Chemical Industry, 1985(1):43-45.
- [6] 李心良.新型含磷含氮阻燃剂的合成及其阻燃聚丙烯的应用研究[D].上海:东华大学,2017.
LI Xinliang. Synthesis of novel flame retardants containing phosphorus and nitrogen and their application to flame retardant polypropylene[D]. Shanghai: Donghua University, 2017.
- [7] LIU Y S, ZHANG J Y, REN Y L, et al. Synthesis of a phosphorus- and nitrogen-containing flame retardant and the fabrication of flame retardant cotton[J]. Textile Research Journal, 2022, 92(19-20): 3 426-3 442.
- [8] BOGDANOVA V V, KOBETS O I, KIRLITSA V P. The mechanism of action and the synergistic effect of nitrogen and phosphorus-containing fire retardants in fire protection and wood and peat fire suppression[J]. Russian Journal of Physical Chemistry B, 2016, 10 (2):306-312.
- [9] ZHAO Q Q, CHEN C Y, FAN R L, et al. Halogen-free flame-

- retardant rigidpolyurethane foam with a nitrogen - phosphorus flame retardant[J]. *Journal of Fire Sciences*, 2017, 35(2): 99–117.
- [10] WANG W G, WANG F, LI H, et al. Synthesis of phosphorus-nitrogen hybrid flame retardant and investigation of its efficient flame - retardant behavior in PA6/PA66[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 140(8). DOI:10.1002/app.53536.
- [11] CHENG C, YAN J, LU Y L, et al. Effect of chitosan/lignosulfonate microencapsulated red phosphorus on fire performance of epoxy resin[J]. *Thermochimica Acta*, 2021, 700. DOI:10.1016/j.tca.2021.178931.
- [12] OLIWA R. Epoxy resin compositions containing liquid phosphorus flame retardants used in infusion technology[J]. *Polimery*, 2020, 65:578–581.
- [13] CHI Z Y, GUO Z W, XU Z C, et al. A DOPO-based phosphorus-nitrogen flame retardant bio-based epoxy resin from diphenolic acid: Synthesis, flameretardant behavior and mechanism[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 176. DOI:10.1016/j.polyimdegadstab.2020.109151.
- [14] DONG F H, WANG Y Q, WANG S B, et al. Flame-retarded polyurethane foam conferred by a bio-based nitrogen-phosphorus-containing flame retardant[J]. *Reactive & functional polymers*, 2021(11). DOI:10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105057.
- [15] PENG W, NIE S B, XU Y X, et al. A tetra-DOPO derivative as highly efficient flame retardant for epoxy resins[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 193. DOI:10.1016/j.polyimdegadstab.2021.109715.
- [16] Zhang Z Y, Li D S, Xu M J, et al. Synthesis of a novel phosphorus and nitrogen-containing flame retardant and its application in rigid polyurethane foam with expandable graphite[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 173. DOI:10.1016/j.polyimdegadstab.2020.109077.
- [17] ZHOU C Y, WANG X Y, WANG J J, et al. Epoxy resin modified with chitosan derivatives and DOPO: Improved flame retardancy, mechanical properties and transparency[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 199. DOI:10.1016/j.polyimdegadstab.2022.109931.
- [18] JIANG G Y, XIAO Y L, QIAN Z Y, et al. A novel phosphorus-, nitrogen- and sulfur-containing macromolecule flame retardant for constructing high-performance epoxy resin composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451. DOI:10.1016/j.cej.2022.137823.
- [19] BO X, ZHAO S H, SHAN H, et al. A sulfur-containing polyphosphonate flame retardant for polyethylene terephthalate[J]. *Combustion Science and Technology*, 2022, 196(7):1 058–1 074.
- [20] LYU Y, ZHANG Y T, ISHIDA H. Intrinsically noncombustible polymers without flame retardant additives: Sulfur-containing and bio-based benzoxazines[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 133. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2020.109770.