

阻燃离子液体制备与应用研究进展

杨英 王兴龙 申纯宇 李翠利 汤建伟 刘咏 刘鹏飞 丁俊祥 申博 王保明

Research progress in the preparation and application of flame retardant ionic liquids

YANG Ying, WANG Xinglong, SHEN Chunyu, LI Cuili, TANG Jianwei, LIU Yong, LIU Pengfei, DING Junxiang, SHEN Bo, WANG Baoming

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240801.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

有机-无机复合气凝胶的制备及其阻燃性能研究进展

Research progress on preparation and flame retardant properties of organic-inorganic composite aerogel

复合材料学报. 2021, 38(7): 2056–2069 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210324.002>

磷钼酸基离子液体和水滑石对膨胀阻燃热塑性聚氨酯弹性体复合材料性能的影响

Influence of phosphomolybdic acid-based ionic liquid and layered double hydroxide on the properties of intumescent flame-retardant thermoplastic polyurethane elastomer composites

复合材料学报. 2022, 39(2): 568–576 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210330.005>

静电纺丝阻燃纳米纤维的研究进展

Research progress of electrospinning flame retardant nanofiber

复合材料学报. 2024, 41(6): 2801–2814 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231127.002>

离子液体/金属-有机骨架复合材料制备方法、理论计算及应用研究进展

Research progress on synthesis, theoretical calculation and application of ionic liquid/Metal-organic framework composites

复合材料学报. 2021, 38(2): 298–314 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200825.003>

基于微流控技术的阻燃微胶囊的制备及其改性环氧树脂的性能与阻燃机制

Preparation of flame retardant microcapsules based on microfluidic technology and properties and flame-retardant mechanism of modified epoxy resin

复合材料学报. 2023, 40(4): 2119–2130 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220610.001>

三位一体膨胀型阻燃剂诱导聚脲复合材料阻燃性能提升

Preparation of trinity intumescent flame retardants to enhance the flame retardancy of polyurea composites

复合材料学报. 2025, 42(3): 1343–1353 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240623.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240801.002

阻燃离子液体制备与应用研究进展



分享本文

杨英¹, 王兴龙¹, 申纯宇¹, 李翠利², 汤建伟^{1,3,4}, 刘咏^{2,3}, 刘鹏飞^{1,3,4},
丁俊祥^{1,3,4}, 申博^{1,3,4}, 王保明^{*1,3,4}

(1. 郑州大学 生态与环境学院, 郑州 450001; 2. 郑州大学 化工学院, 郑州 450001; 3. 国家钙镁磷复合肥料技术研究推广中心, 郑州 450001; 4. 河南省减污降碳协同工程技术研究中心, 郑州 450001)

摘要: 随着高分子材料科学技术的发展, 已被广泛应用的塑料、橡胶等高分子材料因其阻燃性能差, 容易引发火灾而受到越来越多的关注。阻燃材料具有耐高温、减少燃烧物产生、降低火焰传播速度和烟雾量的特性, 离子液体 (Ionic liquids, ILs) 由于其高热稳定性和气相阻燃、抑制自由基等反应能力, 具有有效抑制火焰蔓延的特性, 成为了新型的阻燃材料。因其阴阳离子的结构可调控性、环境友好性等特点, 逐渐应用于阻燃领域。简要介绍了离子液体的种类, 制备方法以及其阻燃机制, 接着围绕离子液体在聚合物、纺织物与电子材料等各种高分子材料中的阻燃应用进行了详细介绍, 最后对离子液体在阻燃应用方面的发展做出了展望。

关键词: 离子液体; 阻燃; 制备; 机制; 高分子材料

中图分类号: O6-1; TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2025)04-1701-21

Research progress in the preparation and application of flame retardant ionic liquids

YANG Ying¹, WANG Xinglong¹, SHEN Chunyu¹, LI Cuili², TANG Jianwei^{1,3,4}, LIU Yong^{2,3}, LIU Pengfei^{1,3,4},
DING Junxiang^{1,3,4}, SHEN Bo^{1,3,4}, WANG Baoming^{*1,3,4}

(1. School of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 3. National Center for Research & Popularization on Calcium, Magnesium, Phosphate and Compound Fertilizer Technology, Zhengzhou 450001, China; 4. Research Centre of Engineering and Technology for Synergetic Control of Environmental Pollution and Carbon Emissions of Henan Province, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: With the development of polymer materials science and technology, widely used polymer materials such as plastics and rubber have received increasing attention due to their poor flame retardant performance and susceptibility to fire. Flame retardant materials have the characteristics of high temperature resistance, reduced combustion generation, reduced flame propagation speed and smoke volume. Ionic liquids (ILs) have become a new type of flame retardant material due to their high thermal stability, gas-phase flame retardancy, and ability to suppress free radicals. Due to its controllable structure of anions and cations and environmental friendliness, it has gradually been applied in the field of flame retardancy. This article briefly introduces the types, preparation methods, and flame retardant mechanisms of ionic liquids. Then, a detailed introduction is given on the flame retardant applications of ionic liquids in various polymer materials such as polymers, textiles, and electronic materials. Finally, the development of ionic liquids in flame retardant applications is discussed.

Keywords: ionic liquids; flame retardant; preparation; mechanism; polymer materials

收稿日期: 2024-05-31; 修回日期: 2024-07-05; 录用日期: 2024-07-20; 网络首发时间: 2024-08-01 15:58:53

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240801.002>

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (22278381); 河南省重点研发专项项目 (231111320502); 郑州大学青年骨干教师培养计划项目 (2021ZDGGJS015) National Natural Science Foundation of China (22278381); Henan Province Key R&D Special Project (231111320502); Zhengzhou University Youth Backbone Teacher Training Program Project (2021ZDGGJS015)

通信作者: 王保明, 博士, 副教授, 博士生导师, 研究方向为结晶过程与功能材料制备 E-mail: zhiqiangdere@126.com

引用格式: 杨英, 王兴龙, 申纯宇, 等. 阻燃离子液体制备与应用研究进展 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(4): 1701-1721.

YANG Ying, WANG Xinglong, SHEN Chunyu, et al. Research progress in the preparation and application of flame retardant ionic liquids[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(4): 1701-1721(in Chinese).

高分子材料及其制备技术在建筑^[1]、化工^[2]、电子^[3]和航空航天^[4]等领域广泛应用,为这些领域的发展提供了重要支持。然而,大多数高分子材料容易燃烧,可能引发火灾,从而导致人员伤亡和经济损失。因此,阻燃剂作为一类功能性助剂,被广泛引入高分子材料中。早期使用的卤系阻燃剂等,在防火过程中会释放大量烟雾以及腐蚀性、有毒有害的卤化氢气体^[5],不再满足发展需求。开发和应用无毒、高效的阻燃剂将成为未来阻燃剂发展不可阻挡的方向。

离子液体(Ionic liquids, ILs)又被称为“熔融盐”,是由有机阳离子和无机或有机阴离子构成,能在室温下以液态形式稳定存在的有机盐。其性质由组成的阴阳离子的种类以及烷基链的长度决定,具有不可燃性、非挥发性、良好的化学稳定性和热稳定性、可循环利用及对环境友好的特性,已被广泛用作有机合成中的绿色溶剂、电池中的非挥发性热和电化学稳定电解质、燃料电池、电化学传感器、均相和非均相催化以及不对称有机合成。近年来,有研究者利用离子液体阴阳离子的结构可控性制备阻燃功能化的离子液体,有效地避免了燃烧过程中的环境污染、健康危害等问题。同时,研究人员发现离子液体与聚合物混合时具有增塑、阻燃的功能,因此,离子液体有望成为新型高效阻燃剂或协效剂^[6]。

本文结合国内外研究现状,综述阻燃离子液体的种类、制备方法、阻燃机制以及阻燃应用,并重点归纳离子液体在高分子材料方面的阻燃应用研究,最后对阻燃离子液体未来的工作机制研究方向和材料应用发展方向进行展望,以期对今后的研究工作提供一定参考。

1 阻燃离子液体种类

离子液体作为阻燃剂的研究和应用随着近几年研究的逐渐深入而快速发展,但仍处于起始研究阶段。离子液体种类很多,但并非所有离子液体都具有阻燃性能。具有特定结构的离子液体更有可能表现出阻燃性能。按照基本的分子设计指导原则,大型有机阳离子往往具有稳定的结构和高热稳定性,这有助于减少热分解的可能性;包含有阻燃基团的结构,如含氮、磷、硅等元素的阴阳离子,这些基团可以在火焰燃烧时发挥阻燃作用,抑制火焰的蔓延和燃烧速率;离子液体中的氢键和 π - π 堆积结构可以增强分子的稳定性和

抗热性,有助于防止热分解和火焰传播。因此,具有以上结构的离子液体通常更容易表现出良好的阻燃性能,离子液体的阻燃性能取决于其具体的分子设计和结构特征。

作为一种新型的阻燃剂,离子液体与传统的阻燃剂相比有以下特点:离子液体可以通过多种机制同时作用,如气相阻燃作用、减缓热释放速率等,因此可以在阻止火焰蔓延和减少热释放方面表现出较高的效果;离子液体通常具有较高的热稳定性和化学惰性,能够在高温条件下保持其阻燃效果,这使得它们在极端环境下的应用更为可靠;与一些传统阻燃剂相比,离子液体可以设计成无毒、无挥发性的形式,从而减少了对环境和人体健康的潜在危害;离子液体可以根据需要进行设计和改进,以适应不同材料和应用场景的阻燃要求,具备较强的可调性和定制性。综上所述,离子液体作为阻燃剂具备高效性能和环境友好的优点,但其高成本和复杂的生产工艺是当前限制其广泛应用的主要挑战之一,一些离子液体也可能由于其特殊的化学结构,与某些基体材料的相容性和溶解性不佳,这限制其在某些材料中的适用性和效果。

不同离子液体对基材的阻燃效果存在较大不同,刘建连^[7]以1,4-二溴丁烷和不同取代咪唑为原料合成了10种咪唑基双阳离子型离子液体。实验发现合成的一系列离子液体热分解温度(T_d)在550~750 K之间,说明双阳离子型离子液体在高温下具有较好的热稳定性。之后通过构建关联模型,分析得到阳离子或者阴离子相同时,离子液体熔点与密度、分子体积等均呈多项式关系,阳离子相同的咪唑基双阳离子型离子液体的阴离子对其熔融热、熔融温度和阻燃效果的影响顺序一致: $\text{Br}^- > [\text{PF}_6]^- > [\text{BF}_4]^- \gg [\text{NTf}_2]^-$ 。这确定了不同阴离子会影响其阻燃性能,不同分子结构的阻燃离子液体对材料的阻燃效果不同。

目前常用的阻燃离子液体按照所含盐种类划分(图1),主要有磷酸盐类、硅盐类、硼酸盐类、咪唑盐类和磺酸盐类(表1)^[8-15]。磷酸盐类离子液体通常具有较高的热稳定性,可以在较高温度下稳定存在,对一些有机化合物和生物大分子有很好的溶解能力,可以在较宽的温度范围内保持液态。硅盐类离子液体具有较好的电化学稳定性,适合作为电解质或催化剂。硼酸盐类离子液体具

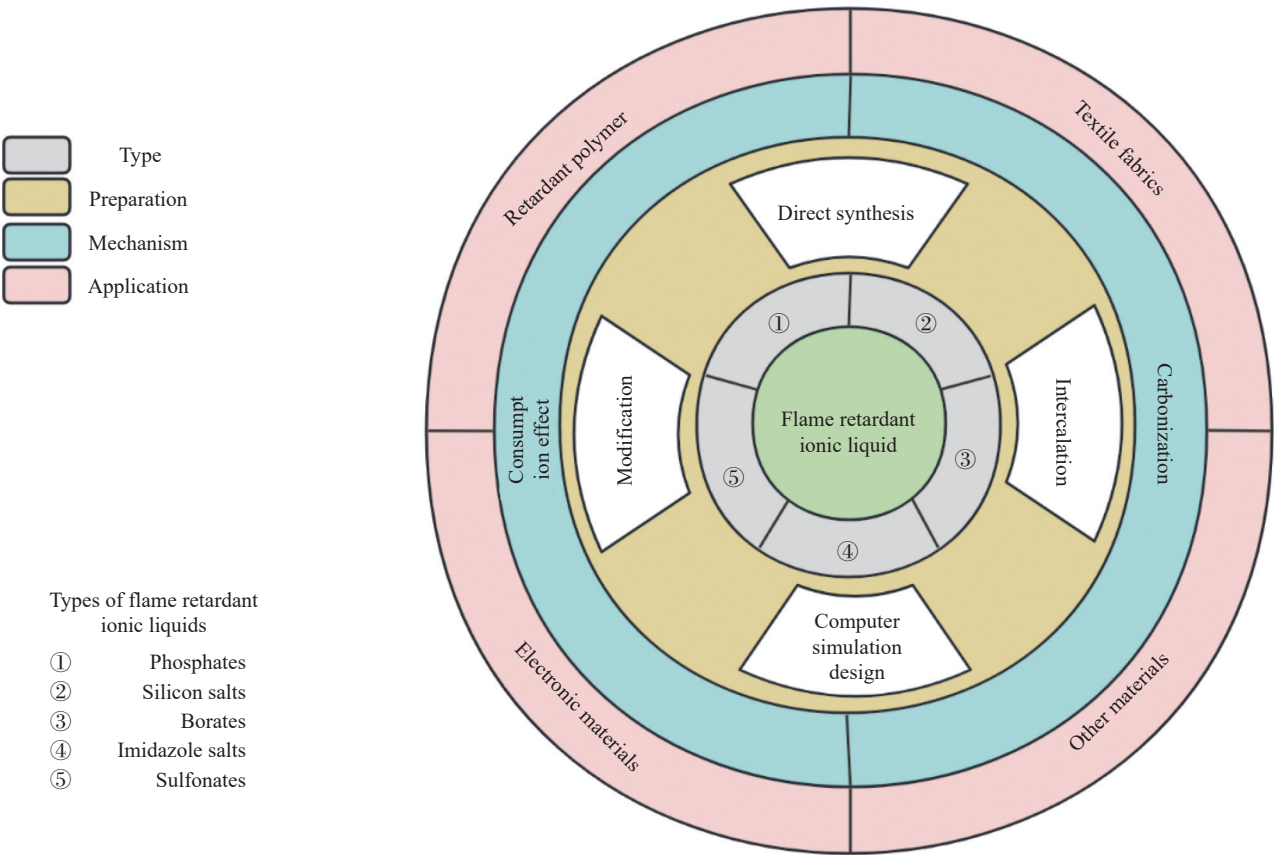


图1 阻燃离子液体 (ILs) 概况

Fig. 1 Overview of flame retardant ionic liquids (ILs)

有较强的酸性或碱性，可以作为催化剂或反应介质。咪唑盐离子液体类通常具有较高的热稳定性，适合高温反应条件，广泛用于化学反应溶剂、电解质、萃取剂等领域。磺酸盐类离子液体具有较高的电导率，适合作为电解质用于电化学领域，可用于催化和化学反应。不同类型阻燃离子液体参数见表2。

2 阻燃离子液体的制备

离子液体的合成与制备是离子液体领域研究的基础与核心，常规离子液体合成方法有一步合成法、两步合成法^[16]、微波制备、超声制备^[17]，随着时代的发展和科技不断进步，原子经济性反应^[18]也成为值得关注的绿色合成方法。

在离子液体制备方式逐渐多样的基础上，阻燃离子液体的制备流程也逐渐清晰，开发更高效、更经济、更环保的阻燃离子液体成为近些年来研究的热点，方式可分为直接合成法、改性法、插层法以及计算机辅助设计离子液体。

2.1 直接合成法

直接合成法包括了常规离子液体的一步、两

步合成法，通过控制材料的配比、反应条件、设备及反应辅助装置，利用加成反应、酸碱中和反应等原理，制备出具有阻燃性能的新型离子液体。在迄今为止合成的数百种离子液体中，该方法是最常见的合成方法。Bhowmick等^[19]以具有较长低聚醚基链和磷酸三烷基酯为合成子，磷酸三烷基分别与1-甲基咪唑和1,2-二甲基咪唑在没有任何溶剂的情况下，以1:1的化学计量比在80℃下反应，得到相应的[MmMIm][TEEP](具有柔性结构的新型1-甲基和1,2-二甲基咪唑磷酸离子液体)，可用于改善电池电解质的防火性能。郑炳云等^[20]以1-乙烯基咪唑和不同溴代烷烃(1-溴乙烷、1-溴丙烷、1-溴丁烷)为原料，在70℃遮光的条件下充分反应，通过N-烷基化反应制备出溴化1-乙烯基-3-烷基咪唑类离子液体([VAIM]Br)，该离子液体可与环氧丙烯酸酯预聚体共聚制备含溴阻燃涂层。李彩霞^[21]使4-乙烯基苄氯(VBCl)与三苯基膦(TPP)在氮气氛围中混合，以甲醇为溶剂反应，经萃取干燥制备出了小分子离子液体VBTP[Cl]；之后运用类似方法，使1-乙烯基咪唑

表 1 阻燃离子液体类型
Table 1 Types of flame retardant ionic liquids

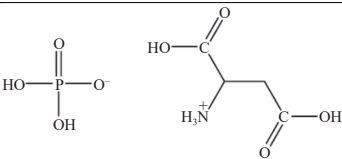
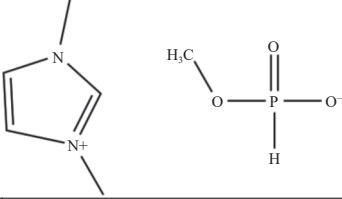
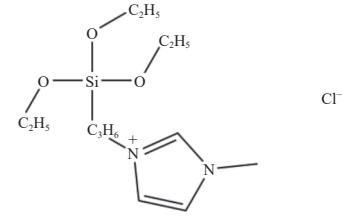
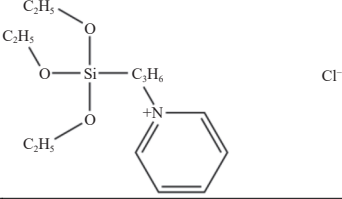
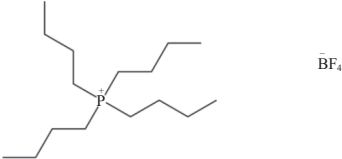
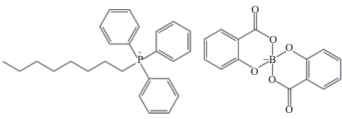
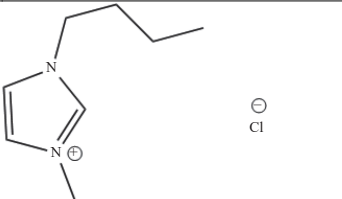
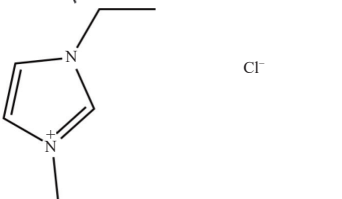
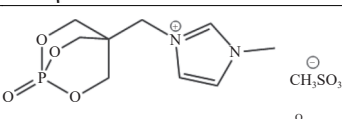
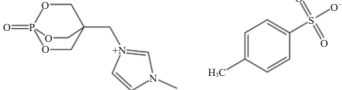
Type	Chemical name	Structural formula	Application
Phosphates	L-aspartic acid phosphate		Polyvinyl alcohol ^[8]
	1, 3-dimethylimidazolium methyl phosphate		Cellulose ^[9]
Silicon salts	1-methylimidazole chloropropyl triethoxysilane		Cellulose fabric ^[10]
	1-pyridine chloropropyl triethoxysilane salt		Cellulose fabric ^[10]
Borates	Tetrabutyl tetrafluoroborate phosphate salt		Polylactic acid ^[11]
	Octyltriphenylphosphine chelated orthoborate		Epoxy resin ^[12]
Imidazole salts	1-butyl-3-methylimidazole chloride salt		Cellulose ^[13]
	1-ethyl-3-methylimidazole chloride		Polyurethane ^[14]
Sulfonates	1-butyl-3-methylimidazolium methanesulfonate		Polyamide 6 ^[15]
	1-butyl-3-methylimidazolium methanesulfonate		Polyamide 6 ^[15]

表 2 不同类型阻燃离子液体参数
Table 2 Parameters of different types of flame retardant ionic liquids

Type	Melting point	Boiling point	Feature	Disadvantage
Phosphates	>150℃	<200℃	High thermal stability, strong solubility, and wide liquid phase range	May contain highly toxic phosphorus elements, resulting in higher preparation costs
Silicon salts	>200℃	<300℃	Low melting point, good electrochemical stability	Has high viscosity, which is not conducive to fluidity and mixing
Borates	>200℃	<250℃	Strong acidity or alkalinity, good solubility	May be too acidic or alkaline
Imidazole salts	<25℃	Around 200℃	High thermal stability and good solubility	May have certain toxicity to organisms and high preparation cost
Sulfonates	>200℃	<300℃	High conductivity and good solubility	The high solubility in water may lead to some electrolyte loss issues

(VIM) 与磷酸三乙酯 (TEP) 反应 (图 2), 得到的产物即含磷的小分子离子液体 1-乙烯基-3-乙基咪唑磷酸二乙酯 (VE[DEP])。

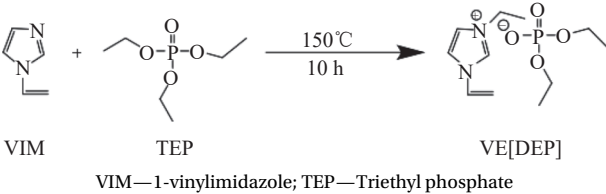


图 2 1-乙烯基-3-乙基咪唑磷酸二乙酯 (VE[DEP]) 的合成路线图^[21]

Fig. 2 Synthesis roadmap of 1-vinyl-3-ethylimidazolium phosphate diethyl ester (VE[DEP])^[21]

李歆^[22] 采用二步合成法 (图 3), 使 N-甲基咪唑与 3-氯丙基三乙氧基硅烷在氮气保护下反应, 得到中间体氯化-1-(3-三乙氧基硅烷丙基)-3-甲基咪唑

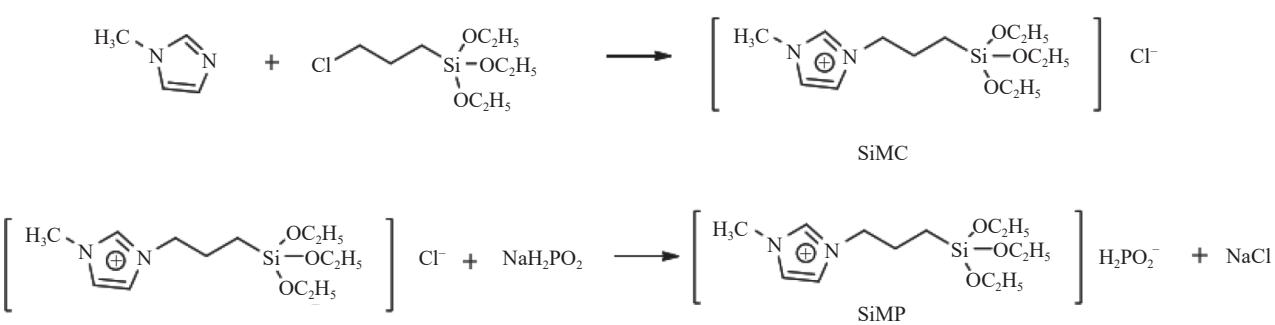


图 3 1-(3-三乙氧基硅烷丙基)-3-甲基咪唑次磷酸盐 (SiMP) 合成路线图^[22]

Fig. 3 Synthesis roadmap of 1-(3-triethoxysilylpropyl)-3-methylimidazole hypophosphite (SiMP)^[22]

Wan 等^[24] 把氧化石墨烯与无水乙醇混合, 超声振荡后, 加入 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸离子液体搅拌。然后, 滴加硅烷偶联剂 γ -氨基丙基三乙氧基甲苯 (KH550) 反应, 得到具有氧化石墨烯和离子液体双重特性的新型阻燃剂 (PF₆-ILs@GO), 可以更好地改善聚合物的性能。

Feng 等^[25] 将羟基化氮化硼粉末 (BNO) 加入甲

(SiMC), 之后将 SiMC 和乙醇混合均匀, 加入无水次磷酸钠反应体系, 制备出了含硅离子液体 1-(3-三乙氧基硅烷丙基)-3-甲基咪唑次磷酸盐 (SiMP)。

2.2 改性法

对离子液体进行结构或性质上的调整, 通过引入特定的功能基团、改变其离子组成等方式, 使得阻燃分子结构嵌入到离子液体中, 以改善其阻燃性能或满足特定的阻燃需求。Xiao 等^[23] 将 1-乙烯基咪唑和氯仿氮气混合搅拌同时冰浴滴加 3-溴丙基磷酸二乙酯溶液, 反应完成后得到名为 1-乙烯基-3-(二氧基磷酰)-丙基咪唑氯化物的磷酸盐基离子液体。该离子液体引入了磷酸二乙酯基团分子, 有着与乙烯基磷酸二乙酯效果相似的抑制燃烧能力, 提高了环氧树脂 (EP) 材料的阻燃效率。

苯溶液, 搅拌后加入硅烷偶联剂 KH560 反应。从而得到改性氮化硼的硅烷偶联剂 (KBNO)。离子液体 1-氨基丙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ([APMIIm][PF₆]) 加入乙二醇溶液, 然后加入等量的 KBNO 反应, 得到新型阻燃剂离子液体改性氮化硼 (BNO@IL)。通过多次改性, 在不影响基本性能的同时, 改善了与 EP 的界面相互作用和阻燃效率。

2.3 插层法

插层法顾名思义,使阻燃剂与离子液体分子以层状分布,形成阻燃离子液体复合物,阻燃剂与离子液体之间的配合有利于阻燃效果的提升,可以实现阻燃性能的调控。纳米复合离子液体便是其中较为常见的表现方式。Cai等^[26]将黑磷纳米片(BP)加入到N,N-二甲基甲酰胺溶液中超声,之后加入离子液体1-烯丙基-3-甲基咪唑氯化物(AMIMCl)、超氧化苯甲酰(BPO),IL在BP纳米片表面进行聚合反应,得到了新型纳米复合离子液体阻燃剂(IL-BP)。经过实验,复合物增强了热塑性聚氨酯弹性体(TPU)基体的阻燃性和力学性能,具有层状结构、高磷含量和机械鲁棒性。

徐子策等^[27]以9,10-二氢-9-氧-10-磷菲-10-氧化物(DOPO)、1-甲基咪唑和乙磺酰氯为原料,合成了一种具有DOPO结构的咪唑基离子液体,之后基于咪唑与石墨层之间的 π - π 相互作用,将离子液体与石墨烯纳米片复合,研究证明复合物提高了环氧树脂的阻燃、抑烟和热稳定性。

Gao等^[28]合成了1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Bmim]PF₆),利用[Bmim]PF₆通过化学接枝法修饰二维纳米材料(MXene),离子液体官能团复合在MXene独特的二维层结构上,使其层状结构变得更加规则,得到复合物I-MXene,制备出分散性好的阻燃增效剂。研究发现,其能够有效地分散在复合材料中,通过层压结构的物理屏障作用和碳层连续相的增加,提高复合材料的热稳定性、阻燃性和抑烟性能。

2.4 计算机辅助设计

由于离子液体的种类较多,性质多样。为了达到高效阻燃的目的,已经有课题组通过高通量筛选技术制备多功能离子液体进行研究,这推动了阻燃离子液体的研究应用。随着阻燃离子液体性质和应用数据资料的积累,完全依赖于实验来进行制备、性质测定和应用研究既不可能也没必要。因此,通过计算机辅助设计来预测离子液体性质会越来越重要^[18]。目前,常用于计算机辅助设计的理论方法有:量子化学计算、热力学模拟、分子动力学模拟(MD)、定量结构性质(QSPR)、密度泛函理论(DFT)和基于基团贡献法的模型开发和优化等。

Jiang等^[29]评估了一些基于定量结构-性能关系(QSPR)方法预测ILs热分解温度(T_d)的现有模型,通过考虑ILs的结构因素和物理化学特性以

及 T_d 值推测离子液体的热稳定性,进而确定离子液体的阻燃性。Pan等^[30]采用文献计量映射的方法将2000年~2022年的阻燃离子液体文献归纳研究,确定了锂离子电池阻燃需要从改进应用纯IL电解质和研究凝胶聚合物电解质出发,常见电解质应采用咪唑基ILs电解质等。同时利用量子化学研究离子液体性质,结合热分析实验和动力学理论,通过材料的热行为和燃烧性能推断阻燃机制,设计用于该材料的阻燃离子液体。

刘建连^[7]采用量子化学的密度泛函理论方法对合成的10种咪唑基双阳离子型离子液体结构进行优化,对阴离子和阳离子间相互作用、咪唑环取代基大小、咪唑环2号位取代基、阴离子类型以及分子体积大小等结构因素进行分析,得到离子液体结构参数与热力学性能之间的关联模型。该方法已成功筛选出两种分别用于聚乳酸与环氧树脂的阻燃离子液体,为设计合成高储热性能的离子液体及其应用提供模型参考。

3 离子液体的阻燃机制

离子液体作为新型阻燃材料,离子溶解度和热稳定性是影响阻燃性能的重要因素。其阻燃能力的作用方式与所含元素种类相关。在材料燃烧过程中,含硅离子液体的硅化合物可以与其他物质作用形成阻燃层,隔绝氧气,延缓火焰传播;含氮离子液体在受热时会放出很多不燃性气体,如CO₂、NO_x、N₂和NH₃等,这些气体可以将聚合物和氧气隔开,稀释火焰中的氧气浓度,切断燃烧的必要条件,从而达到阻燃的效果^[31];含磷离子液体可以分解产生PO•等自由基,捕获H•和O•等活性自由基,减缓火势的蔓延,同时磷元素在受热过程中还能够反应生成具有吸热效应的磷氧化物和磷酸盐,从而降低材料的燃烧温度和热释放速率。但阻燃离子液体通常含有多种元素,单一地进行分析并不能完整地表现其作用机制,它们相互影响,相互作用。分析机制时根据作用方式不同,可以分为以下两种机制。

3.1 消耗作用

阻燃离子液体中的分子在高温下与材料或燃烧产物中的自由基等活性物质反应,消耗这些物质同时放出不燃性气体使得火焰衰竭,减缓火焰传播速度。Wei等^[32]通过DOPO衍生的酸和1-甲基咪唑的酸碱中和反应合成了一种用于阻燃环氧树脂的新型含磷离子液体DOPA-MZ。在EP复合

材料中添加 3wt% DOPA-MZ 可将极限氧指数 (LOI) 提高到 30.3%, 达到 UL-94 V-0 等级。通过对分子结构和燃烧现象的考察, 可以看出 DOPA-MZ 阻燃剂中含有 N、C、P 等元素。DOPA-MZ 复合材料在燃烧过程中主要发挥气相阻燃作用。在高温环境中, DOPA-MZ 发生分解, 释放出不可燃气体, 从而降低了复合材料的炭化能力; 根据热重分析 (TGA) 结果, 阻燃剂的加入降低了分解温度, 表明阻燃剂在基体材料之前分解, 生成气相产物。在基体材料内部加热的情况下, 迅速形成巨大的内部气泡, 气泡中含有大量具有阻燃成分的不燃气体, 如 NH_3 、 N_2 等, 当这些气泡积累到一定程度时, 它们迅速突破表面炭层并向外排出, 降低

了可燃气体浓度; 此外, 离子液体 DOPA-MZ 中含有磷杂蒽基团, 加热后可分解成 $\text{PO}\cdot$ 能够捕获 $\text{H}\cdot$ 和 $\text{OH}\cdot$ 自由基, 从而中断燃烧链式反应。

徐子策^[33] 以 DOPO 为原料合成了一种用于环氧树脂复合材料的新型含磷离子液体 1-甲基咪唑-3-6H-二苯并 [c,e][1,2] 氧代磷酸甘油酯-1H-3-乙基磺酸盐 ([Dmim]Es) 用于 EP 阻燃。在燃烧实验的观察中, 样条在燃烧时有着明显的膨胀现象, 说明在燃烧中存在含磷自由基气体的生成产生的淬灭作用。经过机制研究 (图 4), 在燃烧过程中, [Dmim]Es 中的 $\text{O}-\text{P}=\text{O}$ 结构会分解生成偏磷酸结构, 产生惰性气体进入气相, 惰性分子降低了燃烧区的挥发组分和氧浓度。

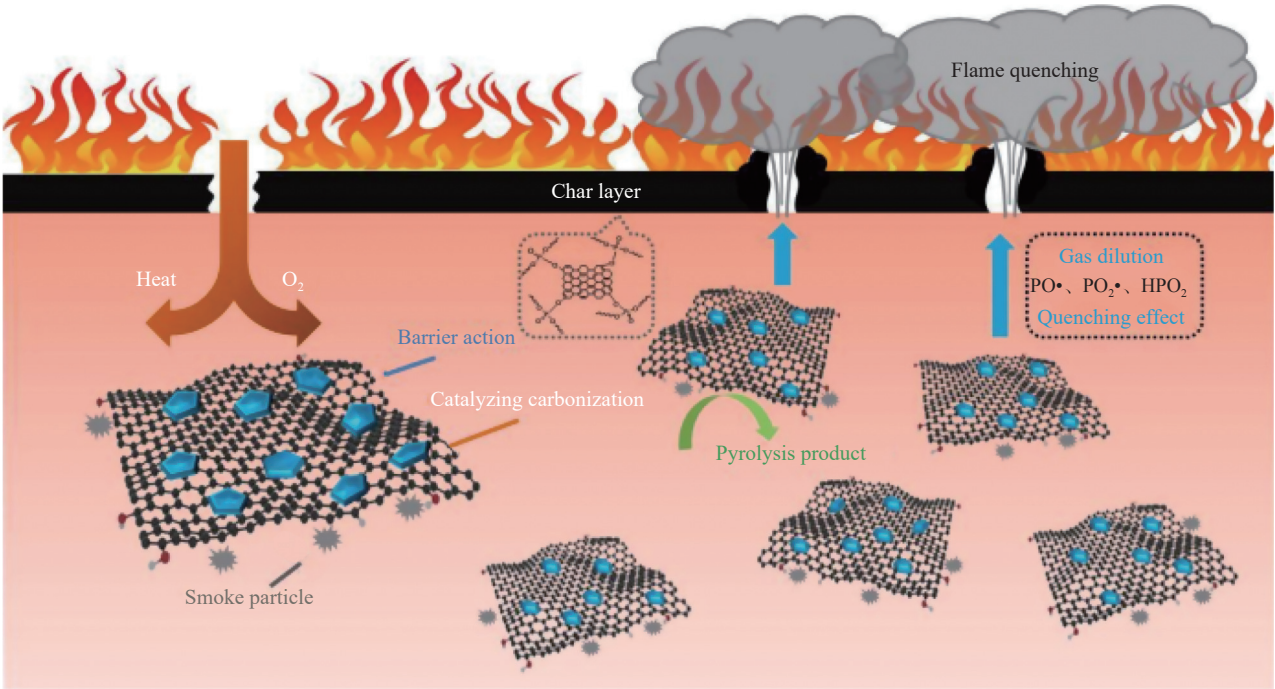


图 4 阻燃机制示意图^[33]

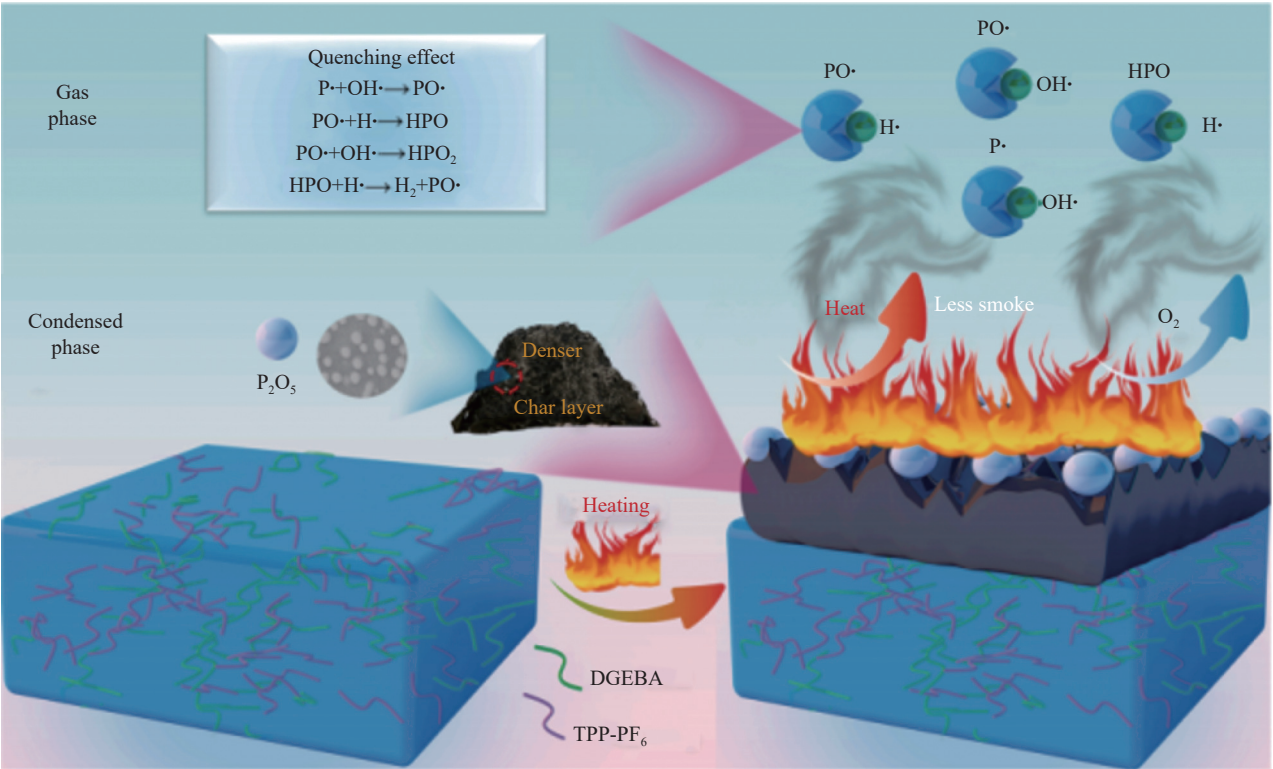
Fig. 4 Schematic diagram of flame retardant mechanism^[33]

Zhang 等^[34] 以羟甲基磷酸二乙酯和 1-乙烯基咪唑为原料, 合成了一种新型离子液体磷酸二乙酯羟甲基酯 1-乙烯基咪唑盐 (VIDHP), 用于乙烯基酯树脂 (VER) 及其碳纤维复合材料。VIDHP 具有的磷酸酯结构在燃烧过程中会产生含有磷元素的自由基 (如 $\text{PO}\cdot$ 和 $\text{PO}_2\cdot$), 淬灭燃烧过程的链式反应。此外, 咪唑环的燃烧会产生氮氧化物和氨等不可燃气体, 从而稀释气体中可燃气体的浓度。减少树脂在燃烧过程中释放的热量和烟雾。

3.2 炭化作用

阻燃离子液体中的分子在高温下单独或与材

料分子协同反应生成炭质物, 这些炭质物可以在材料表面形成一层炭化层, 隔绝空气, 从而阻止火焰的进一步传播。Ou 等^[35] 合成了一种新型含磷离子液体三苯基磷六氟磷酸盐 (TPP- PF_6), 并将其与 4,4'-二氨基二苯甲烷 (DDM) 共固化制备 EP 复合材料。通过表征分析发现其特殊的化学结构 (图 5), 在凝聚相中, 引入 TPP- PF_6 燃烧后炭化残留物增多, 炭残渣中的许多 $\text{P}-\text{O}$ 结构可以催化基质碳化并形成更致密的保护性炭层, 增加了炭层的厚度, 抑制热量和 O_2 转移到基质并防止热解产物进入燃烧区。这减少了热量和可燃气体的传



DGEBA—Bisphenol A diglycidyl ether
图5 三苯基磷六氟磷酸盐 (TPP-PF₆) 在环氧树脂 (EP) 复合材料中的阻燃机制^[35]

Fig. 5 Flame retardant mechanism of triphenylphosphine hexafluorophosphate (TPP-PF₆) in epoxy resin (EP) composites^[35]

递，从而显著减少了热量、烟雾和有毒气体的释放。在气相中，TPP-PF₆ 热分解释放含磷的基团，稀释火焰区的易燃气体，其通过淬灭效应参与自由基竞争反应并阻止气相中的燃烧链反应。因此，TPP-PF₆ 的引入成功降低了 EP 燃烧过程中的烟毒性和火灾危险性。

张璐等^[36] 选择四丁基磷阳离子和萘磺酸阴离子合成了季磷萘磺酸室温离子液体 ([TBP]NS)，并将 [TBP]NS 离子液体与甲基膦酸二甲酯 (DMMP) 复配制备了阻燃 EP 复合材料。经过研究发现，在燃烧过程中，离子液体部分含磷化合物热解形成含碳、磷、氧活性化学键的物质，能够促进炭的形成，同时含磷和含硫化合物可能分解生成具有淬灭作用的磷和硫自由基；磺酸则会保留在凝聚相中，生成的炭层膨胀高度有所升高且连续性更好，残炭呈蜂窝状，极大地提高了炭层的隔热性能。炭层的主要元素组成由 C 和 O 转变为 C、O、P 和 S，这些元素均匀分布在炭层中，表明 [TBP]NS 和 DMMP 都参与了炭的形成。

El Messoudi 等^[37] 为了改进阻燃棉织物，合成了离子液体 1-甲基-3-((三乙氧基硅基)氧基)丙

基)-1H-咪唑-3-氯化鎓 (MCPTS) 和 1-(3-(三乙氧基硅基)丙基)吡啶-1-氯化鎓 (PCPTS)，通过分别在 MCPTS 和 PCPTS 上加入硼酸来实现溶胶-凝胶反应。通过材料表征发现残留物保持了原有纤维的形状及其编织结构，并且归因于离子液体修饰的膨胀效应。在阻燃纺织品的燃烧层表面可以看到大气泡，这些气泡可防止纤维素材料降解释放易燃气体，并防止热量传递到基材。基于有机硅离子液体生成的 Si、N 和硼酸生成的硼基协同反应，在燃烧过程中促进了碳化的形成。

对阻燃离子液体作用机制的深入研究将为阻燃材料领域的发展提供重要的理论指导和技术支持。通过进一步揭示不同元素在离子液体中的作用机制，可以优化设计新型高效的阻燃离子液体，提高其阻燃性能和环境友好性。此外，深入理解阻燃离子液体与有机物的相互作用规律，有助于开发具有定向阻燃性能的复合材料和涂层，满足不同领域对阻燃材料的需求。

4 阻燃离子液体在分子材料中的应用

评价阻燃离子液体的应用效果，需要对其阻燃性能进行表征，并根据相关标准评估。阻燃性

能的表征通常通过红外光谱 (FTIR) 分析吸收波长和峰形测定化合物的结构和化学成分, 如分子结构、化学键、功能基团等; SEM 和 X 射线能谱分析 (SEM-EDS) 观察样品表面的微观形貌和结构, 确定样品表面的元素组成和含量; 锥形量热分析得到峰值热释放速率 (p-HRR)、平均热释放速率 (av-HRR)、总热释放量 (THR)、平均质量损失速率 (av-MLR) 和总烟雾生成量 (TSR) 进而评估燃烧性能; 热重分析 (TGA) 分析其热稳定性。最终通过 UL94 燃烧测试确定处理后材料的防火等级; 利用极限氧指数判断材料是否易燃, 氧指数高表示材料不易燃烧, 氧指数低表示材料容易燃烧, 一般认为氧指数 <22% 属于易燃材料, 氧指数在 22%~27% 之间属可燃材料, 氧指数 >27% 属难燃材料。

4.1 阻燃离子液体在聚合物中的应用

聚合物作为重要的高分子材料, 具有轻质、可塑性、耐腐蚀等特点, 被广泛应用于汽车工业、电子设备、医疗、环保等领域。常用的聚合物材料主要由热塑性聚合物 (如聚丙烯、聚氯乙烯等)、热固性聚合物 (如酚醛树脂、环氧树脂等) 以及弹

性体 (橡胶类材料) 组成。考虑到聚合物分子具有相对较低的熔点和燃点, 当受到热源的作用时容易软化或燃烧。其结构中含有大量碳-碳键和碳-氢键以及其他易燃元素, 在燃烧受热时, 解聚和裂解会产生许多复杂的低分子物、气态有毒物质 (HCN、CO 等)。因此, 阻燃防火是聚合物材料在应用时面临的重要问题。

Liu 等^[8] 采用溶胶-凝胶法通过简单的酯化反应将 L-天冬氨酸磷酸离子液体 (AAILs) 接枝到聚乙烯醇 (PVA) 分子上制备了透明、柔性、可生物降解的阻燃膜 (PLA) (图 6), PLA 膜的阻燃性和柔韧性显著提高, 其透明性、生物相容性和生物降解性也得以保持。AAILs 的加入不影响薄膜的透明度, 并且薄膜具有可见的韧性。AAILs 还使膜具有 V0 评级和 30.1% 的 LOI (图 7)。AAILs 在燃烧过程中形成连续致密的含磷化物碳层, 有效地将内部聚合物与火焰分离。这极大地扩展了 PVA 薄膜的应用范围。为制备具有优异阻燃性能的环境友好、可生物降解的 PVA 复合材料提供了一种有效的方法。

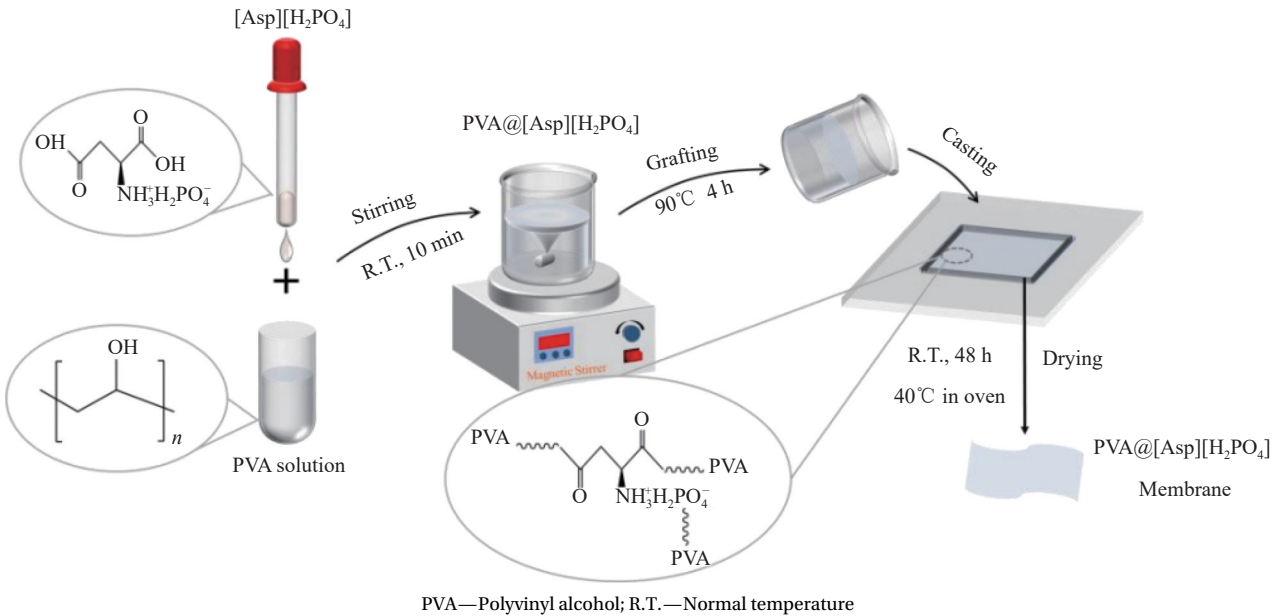


图 6 PVA/L-天冬氨酸磷酸盐离子液体薄膜 (PLA) 的制备流程示意图^[8]

Fig. 6 Schematic diagram of preparation process of PVA/L-aspartic acid phosphate ionic liquid film (PLA)^[8]

Li 等^[38] 将磷钼酸 (PMA) 静电固定在埋有咪唑鎓阳离子 (SEP-IL) 的天然海泡石上, 制备出一种多金属氧酸盐基离子液体掺杂海泡石 (SEP-PIL), 构建了一种新型的高密度聚乙烯 (HDPE) 膨胀阻燃体系 (IFR)。结果表明, 含有 24wt% 膨胀型阻燃

剂 IFR 和 1wt% SEP-PIL 的 HDPE 复合材料通过了 UL-94 V-0 等级, 极限氧指数从 17.8% (纯 HDPE) 提高到 27.6%。此外, 与 HDPE/IFR 复合材料相比, HDPE/IFR/SEP-PIL 复合材料具有较低的峰值热释放率 (p-HRR) 和总热释放量 (THR)。TGA 表明,

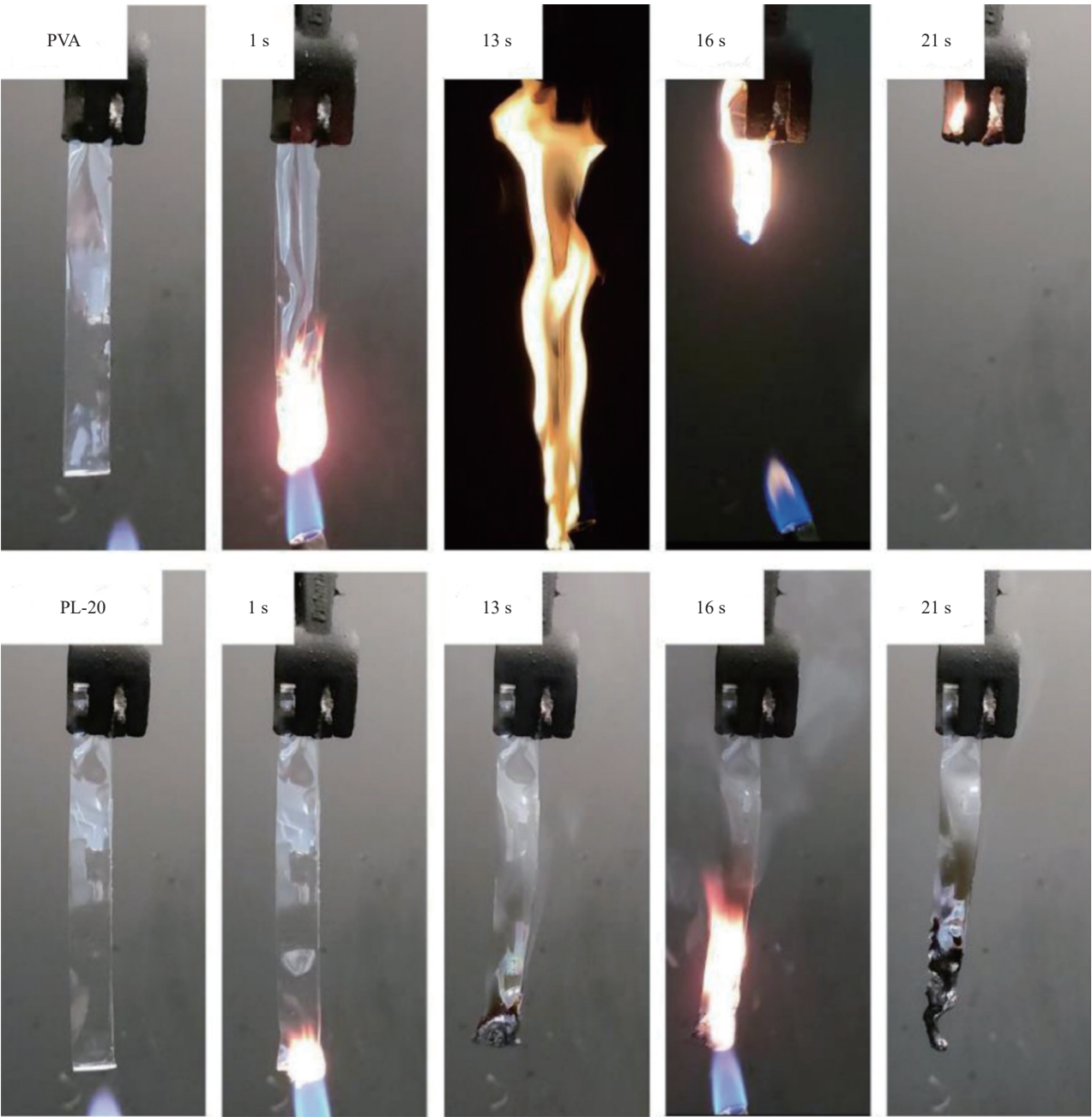


图7 UL 94 测试聚乙烯醇 (PVA) 和含有 20.0wt% 离子液体的 PVA 杂化膜 (PL-20) 的照片^[8]

Fig. 7 Photos of UL 94 test PVA and PVA hybrid membrane (PL-20) containing 20.0wt% ionic liquid^[8]

SEP-PIL 与 IFR 的结合可以极大地促进残余炭的形成,进一步证实了 SEP-PIL 和 IFR 的协同作用可以大大提高 HDPE/IFR/SEP-PIL 复合材料的阻燃性。

高野等^[39]利用离子交换法制备了磷钼酸基离子液体 PMAIL,通过复配水滑石 (LDH) 应用于阻燃热塑性聚氨酯弹性体 (IFR/TPU) 复合材料。研究表明,复配使用提高了复合材料的阻燃性能和热稳定性;当 PMAIL、LDH 和 IFR 处于一定比例且总添加量为 10wt% 时,复合材料的极限氧指数

为 30.1%,垂直燃烧测试达到 UL-94 V-0 级, p-HRR 和 THR 与纯 TPU 相比分别下降 88.06% 和 45.88%;此外,数据证明了复合材料具有良好的加工流动性,有着作为阻燃建筑装饰的潜力。

Shi 等^[40]通过 N-甲基咪唑与磺酸盐的季铵化反应,以 9,10-二氢-9-氧-10-磷菲-10-氧化物 (DOPO) 修饰咪唑阳离子和 Tosylate 阴离子制备出新型含磷无卤离子液体 1-甲基-3-((6-氧化二苯并 [c,e] [1,2] 氧代磷化氢-6-基) 甲基)-1H-咪唑-3-铉-4-甲基

苯磺酸盐 ([Dmim]Tos), 并将其用于 EP 阻燃剂。[Dmim]Tos 对 EP 的阻燃作用主要表现在气相和凝聚相中, 气相中对磷基自由基有猝灭作用, 而凝聚相中对磷碎片有脱水作用。研究发现, [Dmim]Tos 的加入不仅提高了 EP 的交联密度, 还提高了 EP 的模量。由于与环氧树脂具有良好的亲和力, 低 [Dmim]Tos 添加量对 EP 的透明度几

乎没有影响。此外, 在 EP 中加入 4wt% [Dmim]Tos 使其通过 UL-94 V-0 水平, 并将 LOI 值提高到 32.5%。EP/4.0[Dmim]Tos 的 p-HRR 比 EP 降低了 37% (图 8)。EP/4.0[Dmim]Tos 具有优异的阻燃效率和良好的亲和力, 具有更高的防火安全性, 同时具有良好的力学性能、透明度和热性能, 在未来具有更广泛的应用空间。

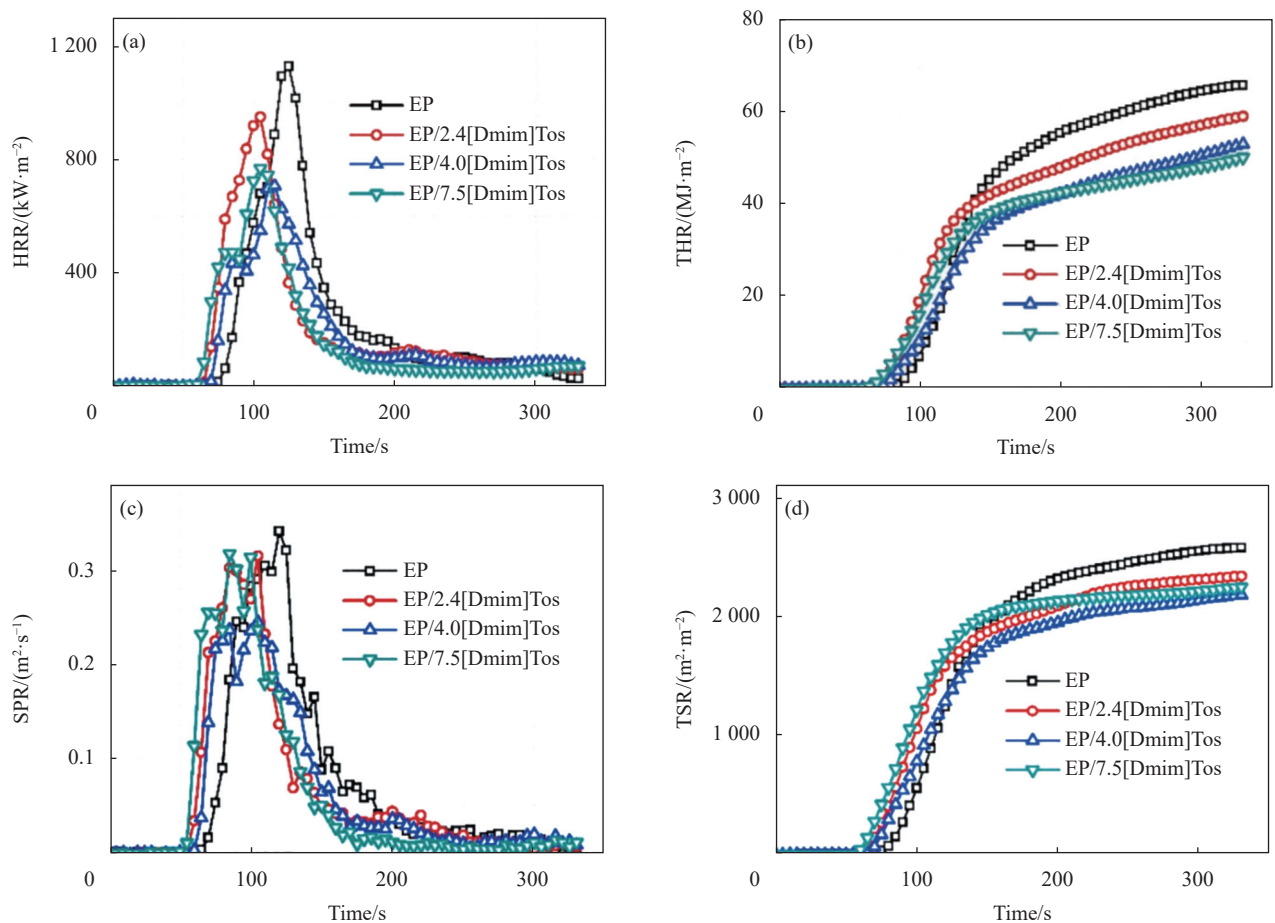


图 8 EP 和 EP/1-甲基-3-((6-氧化二苯并 [c,e][1,2] 氧代磷氢-6-基) 甲基)-1H-咪唑-3-基-4-甲基苯磺酸盐 ([Dmim]Tos) 的热释放速率 (HRR) (a)、总热释放量 (THR) (b)、烟雾释放率 (SPR) (c) 和总烟释放量 (TSR) (d) 曲线^[40]

Fig. 8 Heat release rate (HRR) (a), total heat release (THR) (b), smoke production rate (SPR) (c) and total smoke release (TSR) (d) curves of EP and EP/1-methyl-3-((6-oxodibenzo [c,e] [1,2] phosphine-6-yl) methyl)-1H-imidazole-3-xuan-4-methylbenzenesulfonate ([Dmim]Tos)^[40]

Huang 等^[41] 通过金属有机框架 MOF (NH₂-MIL-101(Al)) 与含磷氮离子液体 ([DPP-NC₃bim][PMO]) 的协同作用, 设计了新型 MOF 复合材料。离子液体 (IL) 由二苯基膦基 (DPP) 和磷酸 (PMoA) 阴离子修饰的咪唑阳离子组成, 可以捕获降解的高分子自由基并减少烟雾排放。结果表明, MOF 复合材料 (IL@NH₂-MIL-101(Al)) 能够在低添加量 (3wt%) 下有效地提高 EP 的防火安全性。添加后 EP 材料的 LOI 值增加到 29.8%。相对于纯 EP, 复合材料

的热释放率 (51.2%)、烟雾产生率 (37.8%) 和 CO 释放率 (44.8%) 均有所下降。这一策略可以推广到其他先进的阻燃材料的设计中。

通过研究, 阻燃离子液体在聚合物上的相关应用见 表 3, 阻燃离子液体在聚合物材料中的研究发展趋势主要集中在提高阻燃效果、改善材料性能和实现绿色发展上。然而, 其在工程应用中存在成本较高、加工难度大以及长期耐久性等方面的问题。

表 3 阻燃离子液体在聚合物上的应用
Table 3 Application of flame retardant ionic liquids on polymers

Ionic liquid	Polymer matrix	Ionic liquid composite method	Ionic liquid addition amount/wt%	Flame retardant effect parameters (LOI)/%	Flame retardant mechanism	Ref.
L-aspartic acid phosphate	PVA	Graft	20	30.1	The main consumption effect	[8]
1-(3-triethoxysilylpropyl)-3-methylimidazolium chloride	High density polyethylene (HDPE)	Blending	1	27.6	The main carbonization effect	[38]
1-ethyl-3-(diethoxyphosphoryl)-propylimidazolium bromide	Polyurethane elastomer (IFR/TPU)	Blending	10	30.1	The main carbonization effect	[39]
1-methyl-3-((6-oxido-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-yl)methyl)-1H-imidazol-3-ium 4-methylbenzenesulfonate	EP	Blending	4	32.5	The main consumption effect	[40]
1-methylimidazole-3-bromo-propylamine hydrobromide	EP	Blending	3	29.8	The main consumption effect	[41]

Note: LOI—Limiting oxygen index.

4.2 离子液体在纺织品阻燃中的应用

离子液体凭借高热稳定性、不挥发性、不易燃性等独特理化性质以及高温下排放降解产物的吸热效应，减少有害化学物质的排放的同时，提高了纺织品的阻燃性。因此在纺织品染色、整理、功能化以及提升纺织品的性能和附加值具有良好的生态和工业前景。可以通过改变阴阳离子组合来改变 ILs 的理化性质，或者使用不同的取代基来功能化它们的化学结构^[42]。

Latifi 等^[43]以聚丙烯酸酯 (PA)、聚氨酯 (PU) 和乳胶为原料，与新型离子液体六氟磷酸 N-己基吡啶 ([Py,PF₆]) 和六氟磷酸 N-己基 N,N,N 三丁基铵 ([A,PF₆]) 混合作为一种新型系统，采用刀涂法应用于棉/聚酯混纺织物。实验测试表明原始织物在 5 s 后燃烧，但仅用聚合物 (PU、PA 和乳胶) 涂层织物在 10 s 后燃烧，另一方面，涂有聚合物+离子液体 PF₆ 的织物，即使将火焰时间增加到 20 s，也不会燃烧。纺织物用与离子液体混合的聚合物处理不会影响力学性能。用新型离子液体 PF₆ 处理织物使棉/涤纶混纺面料具有出色的耐火性，并且这种特性在 12 次洗涤循环后才会降解。

Wang 等^[44]为了满足减少因细菌滋生而导致的严重疾病和内饰织物火灾造成的严重生命危险的需求。采用简单的分步浸涂的方法制备了以环氧氯丙烷修饰芳纶纳米纤维 (AEP)、离子液体 (IL) 和 CuSO₄ 为基础的集阻燃、抑烟、减毒、抗菌于一体的多功能棉织物，AEP、IL 和 CuSO₄ 依次沉积在棉织物上 (图 9)。表面改性棉织物 (Cot)/AEP/IL/Cu 具有低可燃性，极限氧指数 (LOI) 从 18.5% 提高到 28.5%，阻燃性高 (例如，p-HRR 和

THR 分别下降了 43.7% 和 41.7%) 显示出明显的抑烟和减毒特性 (例如，峰值烟雾释放率 (p-SPR) 下降 77%，总 CO 产生量 (TCOP) 下降 40.5%)，此外，由于 Cu 离子的存在，Cot/AEP/IL/Cu 显著抑制了大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的活性。可以期待的是这种多功能棉织物在医疗、消防应急等行业有巨大的发展空间。

纤维素作为一种丰富、多功能、可持续且廉价的材料也被广泛应用于纺织、医药、环境修复等领域，鉴于离子液体对纤维素具有良好的溶解性，常常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。Al Hokayem 等^[9]使用两种基于膦酸盐的 IL (即 1,3-二甲基咪唑鎓甲基膦酸酯 [DIMIM][(MeO)(H)PO₂] 和 1-乙基-3-甲基咪唑甲基膦酸酯 [EMIM][(MeO)(H)PO₂]) 对棉纤维纤维素进行了溶解-再生工艺，通过酰基纤维素的磷酸甲酯功能与纤维素的伯醇功能之间的酯交换反应进行纤维素的化学改性。经过研究再生纤维素的最终磷含量取决于用于溶解过程的棉/IL 比，根据 ICP 测量，最高可达 4.5wt%。当磷含量增加时，随着放热的减少和炭的促进，改性纤维素的可燃性显着降低。对于 4wt% 的磷，THR 最终降低至约 5~6 kJ/g，炭增加至 35wt%。值得注意的是，再生纤维素的非晶化也可能有助于降低其可燃性。

阻燃离子液体在纺织品上的相关应用见表 4，阻燃离子液体在纺织物上的应用可以有效减少消防事故，更好地保障医疗、餐饮工作的安全。目前，耐久性和成本较高的问题阻碍了阻燃离子液体应用，需要对工业化生产、性能改善方面投入

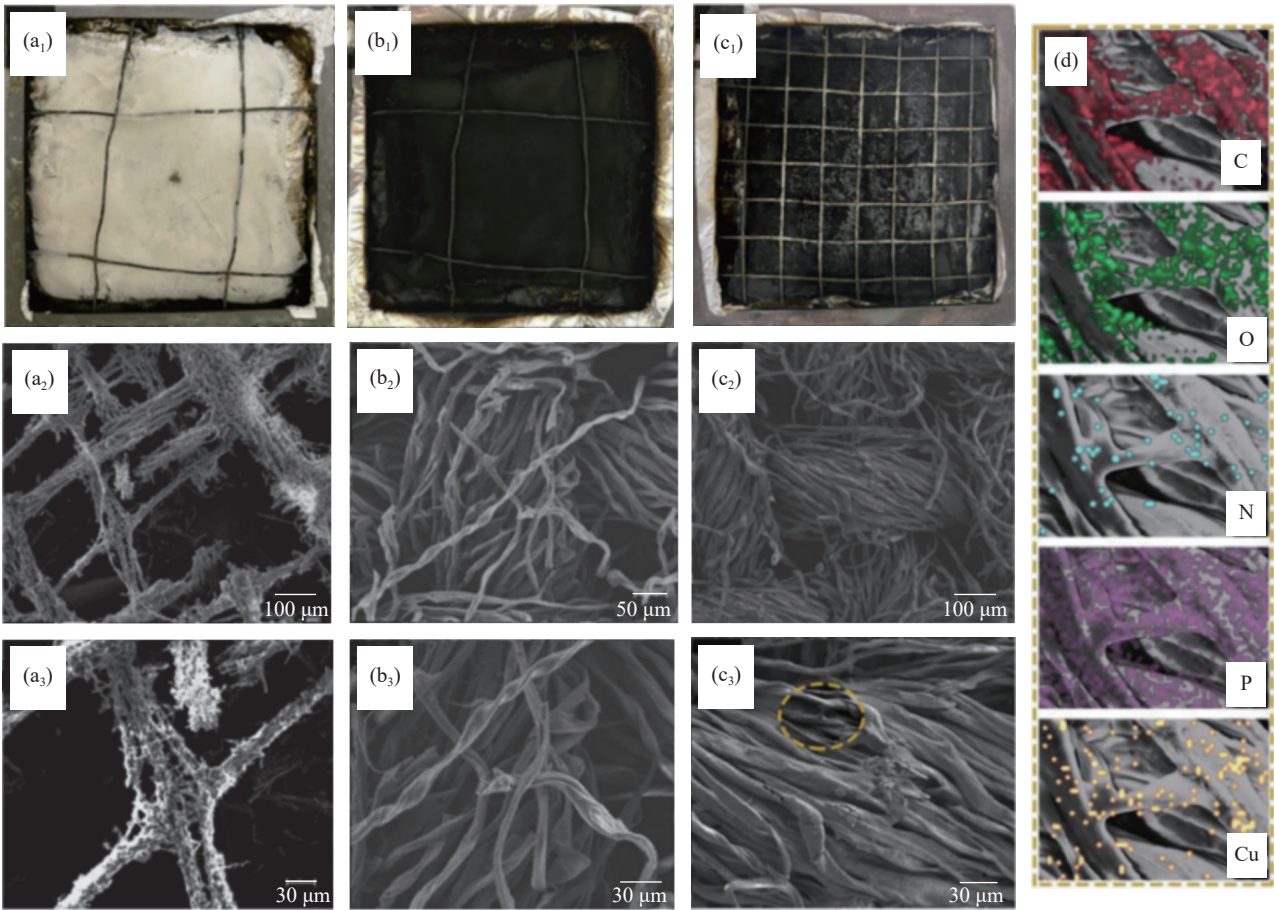


图 9 棉花 (a₁)、Cot/环氧氯丙烷修饰芳纶纳米纤维 (AEP)/IL (b₁) 和 Cot/AEP/IL/Cu (c₁) 的数码照片；棉花 ((a₂), (a₃))、Cot/AEP/IL ((b₂), (b₃)) 和 Cot/AEP/IL/Cu ((c₂), (c₃)) 的 SEM 图像；(d) Cot/AEP/IL/Cu 的元素映射谱^[44]

Fig. 9 Digital photos of cotton (a₁), surface modified cotton fabric (Cot)/epichlorohydrin-modified aramid nanofibers (AEP)/IL (b₁), and Cot/AEP/IL/Cu (c₁); SEM images of cotton ((a₂), (a₃)), Cot/AEP/IL ((b₂), (b₃)), and Cot/AEP/IL/Cu ((c₂), (c₃)); (d) Element mapping spectra of Surface modified cotton fabric Cot/AEP/IL/Cu^[44]

表 4 阻燃离子液体在纺织品上的应用

Table 4 Application of flame retardant ionic liquids in textiles

Ionic liquid	Polymer matrix	Ionic liquid composite method	Ionic liquid addition amount/wt%	Flame retardant effect parameters (LOI)/%	Flame retardant mechanism	Ref.
Hexafluorophosphate N-hexylpyridinium	Polyacrylate (PA), polyurethane (PU), and latex	Blending	2	29.3	The main carbonization effect	[43]
1-aminopropyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate	Cotton fabric	Graft	5	28.5	The main carbonization effect	[44]
1, 3-dimethylimidazolium methylphosphonate 1-ethyl-3-methylimidazolium methylphosphonate	Cellulose	Graft	5	32.5	The main carbonization effect	[9]

更多的研究。

4.3 离子液体在电子材料阻燃中的应用

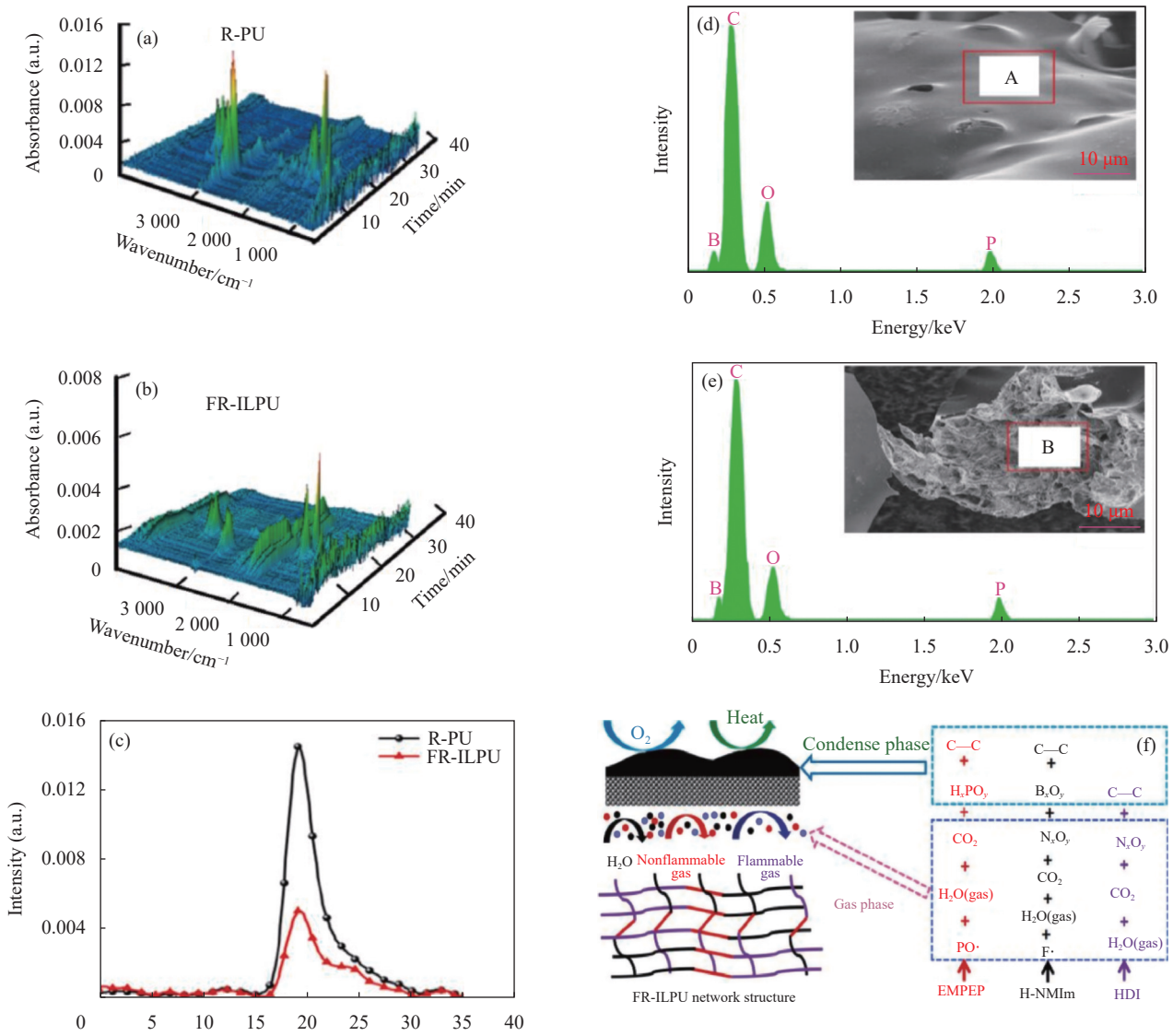
电池作为电子产品的基础，是电子材料更新发展的关键。锂离子电池因其高能量密度和良好的循环稳定而被广泛应用，但商品化应用的锂离子

子电池电解质使用的碳酸酯类有机溶剂易燃易爆，存在较大的安全性问题^[45]。当电池遇到安全隐患着火时，会释放出大量的热量和有毒的烟雾，可以在短时间内导致死亡^[46]。离子液体具有电化学稳定性强、阻燃和离子电导率高等优点，有望解

决锂离子电池的安全性问题。

Chen 等^[47]在聚氨酯分子段上接枝含磷二醇和离子液体，合成了一种具有高 LOI 值、低热量和低烟雾释放的新型含磷离子液体聚氨酯固体电解质膜 (FR-ILPU)。其机制是通过热分解，一部分 P 元素在气相中转化为磷氧自由基，阻碍氢自由基与氧自由基的链式燃烧反应；另一部分仍以磷化

合物 (H_xPO_y) 的形式存在于凝聚相中，诱导碳层的形成，从而实现氧热阻隔作用；N-甲基咪唑四氟硼酸酯二甘醇醚 (H-NMIm) 和六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 通过协同作用吸收大量的热量，降低膜周围的氧含量，分解成几种含氮氧化物 (N_xO_y)、水蒸气和 CO_2 的不可燃气体，使燃烧过程难以持续。通过测试 FR-ILPU 膜 (图 10) 表现出良性阻燃



EMPEP—Ethylene glycol methyl phosphonate ethylene glycol propionate; H-NMIm—N-methylimidazole tetrafluoroborate diethylene glycol ether; HDI—Hexamethylene diisocyanate

图 10 (a) 阻燃聚氨酯 (R-PU) 膜热分解后气体产物的三维红外光谱; (b) 含磷阻燃离子液体聚氨酯 (FR-ILPU) 膜热分解后气体产物的三维红外光谱; (c) 膜在热降解过程中释放的总气体; (d) FR-ILPU 分解后碳层表面位置 A 的 SEM-EDX 结果; (e) FR-ILPU 分解后内碳层 B 位的 SEM-EDX 结果; (f) FR-ILPU 膜阻燃机制示意图^[47]

Fig. 10 (a) 3D-infrared spectra of gas products after the thermal decomposition of non-flame retardant polyurethane (R-PU) membrane; (b) 3D-infrared spectra of gas products after the thermal decomposition of phosphorus-containing flame retardant ionic liquid polyurethane (FR-ILPU) membrane; (c) Total gas release of membranes during the thermal degradation; (d) SEM-EDX result for position A in the surface of carbon layer after the decomposition of FR-ILPU; (e) SEM-EDX result for position B of the inner carbon layer after the decomposition of FR-ILPU; (f) Schematic diagram of the flame retardant mechanism of FR-ILPU membrane^[47]

性, LOI 值从 17.2% 增加到 32.3%, 而 THR 和 TSR 分别降低 54.8% 和 73.7%, 在遇到热失控时具有抑制热量和烟雾释放的出色能力。通过离子液体制备出的电解质膜在保证电池电导率等必需性能不变的同时, 提高了电池的防火性, 保障了使用安全。

Zhu 等^[48] 利用 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ([Bmim]PF₆) 优异的阻燃和电化学性能, 制备了咪唑离子液体电解质, 并与商用有机电解质 (CE) 以不同的比例混合, 形成新的电解质系统 (IIL-E), 以提高电池的热安全性。经实验研究 (图 11), IIL-E 具有良好的阻燃性和热稳定性。添加 [Bmim]PF₆ 可显著降低闪点 (SET), 且在 250℃ 时未检测到明显放热现象; 离子液体和有机电解质体系的相互匹配可以提高电解质的离子电导率。当 [Bmim]PF₆ 含量小于 60vol%, 混合系统的电导率高于商业纯有机电解质系统。在某种程度上, 它提高了电池性能; 由于阻燃性能以及更高的离子电导率和电化学稳定性, 电池采用 [Bmim]PF₆ 为 5vol% 表现出优异的性能。与 CE 相比, IIL-E 的 [Bmim]PF₆ 为 5vol% 在第 100 次充放电循环后具有更高的初始放电容量和更高的容量保持率。这证明了由咪唑离子液和有机溶剂组成的电解质体系在阻燃性和电化学上有一定的协同作用, 为离子液体的应用拓展了新的使用方法。

为了获得结合聚离子液体 (PIL) 和无机盐优点的新型阻燃聚合物电解质以克服锂离子电池热稳定性差的限制, Chen 等^[49] 合成了一种具有乙烯基和氨基双官能团的咪唑基离子液体, 通过将 1-丁基-3-甲基咪唑双 (三氟甲基砜) 亚胺 (Bmim[TFSI]) 限制在交联主链中, 该交联主链包括双键交联体系 (丙烯酸正丁酯 (BA) 和聚乙二醇二丙烯酸酯 (PEGDA)) 和官能团交联体系 (笼状环氧多面体低

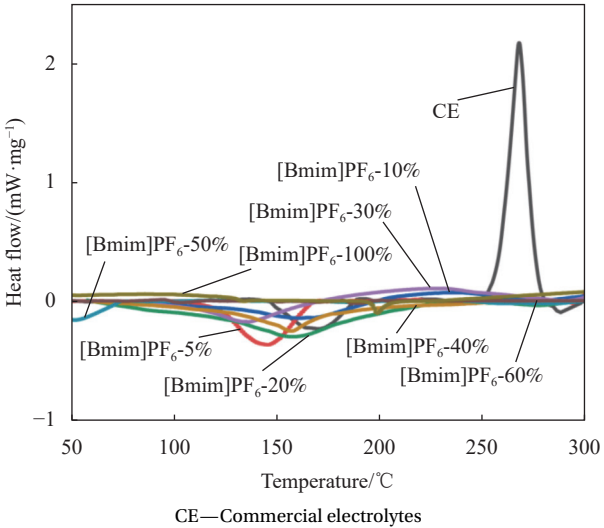


图 11 咪唑离子液体电解质系统 (IIL-E) 在不同 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ([Bmim]PF₆) 含量下的热稳定性^[48]

Fig. 11 Thermal stability of imidazole ionic liquid-electrolyte system (IIL-E) under different 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([Bmim]PF₆) contents^[48]

聚倍半硅氧烷 (EP-POSS)). 由于不易燃的 POSS 结构和稳定的咪唑基离子液体, 具有杂化交联系统的 PIL 离子凝胶电解质 (POSS-CPIL) 在高达 360℃ 的温度下具有热稳定性, 并表现出理想的耐火性。LiFePO₄ 以 POSS-CPIL 为电解质的电池表现出非凡的电化学性能, 可提供高达 165.3 mA·h·g⁻¹ 的高初始容量, 和超长使用寿命, 200 次循环后初始容量保持率为 98%。此外, 软封装的应用展示了 POSS-CPIL 在柔性电子设备中的广阔发展潜力。

阻燃离子液体在电子产品中的应用见表 5, 随着科技进步正在逐渐增多, 其研究发展趋势朝着提高其安全性和稳定性的方向不断深入。然而, 其导电性、充放电性能等方面仍存在短板, 需要进一步研究和解决。

表 5 阻燃离子液体在电子材料上的应用

Table 5 Application of flame retardant ionic liquids in electronic materials

Ionic liquid	Polymer matrix	Ionic liquid composite method	Ionic liquid addition amount/wt%	Flame retardant effect parameters (LOI)/%	Flame retardant mechanism	Ref.
N-methylimidazole tetrafluoroborate diethylene glycol ether	PU	Graft	15	32.3	The main consumption effect	[47]
1-butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphate	Commercial organic electrolytes	Blending	5	30.2	The main consumption effect	[48]
POSS-imidazoli ionic liquids	Polyionic liquid	Copolymerization	2	33.5	The main consumption effect	[49]

Note: POSS—Polyhedral oligomeric silsesquioxanes.

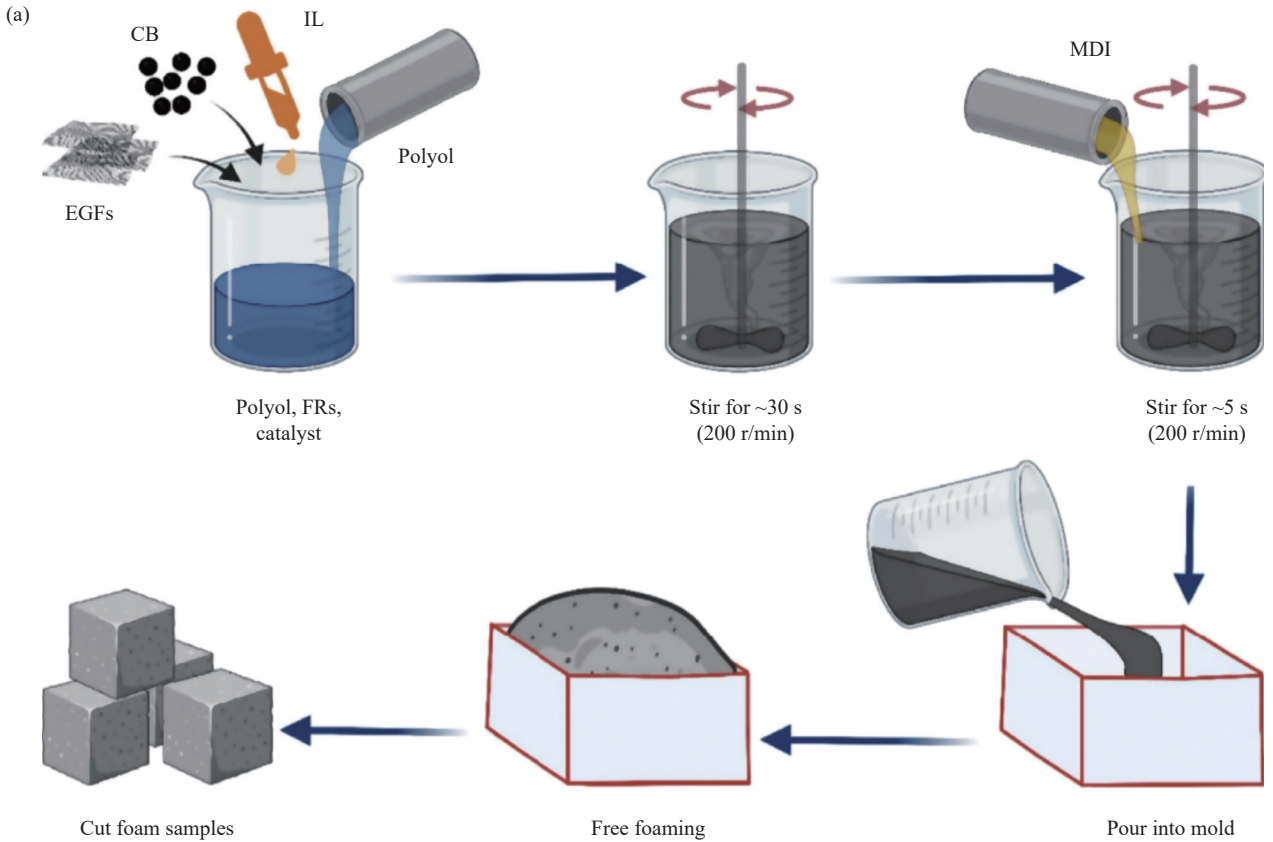
4.4 离子液体在其他材料阻燃中的应用

除去上述材料中的应用，离子液体作为一种新型阻燃剂，在其他材料中的应用也在不断拓展。纳米材料是由处于纳米尺度范围内的超微颗粒、聚集体以及纳米微晶等构成的材料，其特殊性质使其在力学、磁学以及化学和催化等性能方面具有无可比拟的作用。Li 等^[50] 研究人员将含磷的 1-丁基-3 甲基咪唑六钠氟磷酸离子液体与氮化硼纳米片复合，以非共价离子液体阻燃功能化氮化硼纳米片 (ILFR-fBNNSs) 为多功能纳米添加剂，制备了具有优异热导率 (TC) 和阻燃性能的环氧树脂 (EP) 基纳米复合材料。ILFR-fBNNSs 具有结构独特性和多功能性，在给定温度下触发树脂交联，同时显著改善了分散性和界面粘附性，从而形成了一个减少界面声子散射的导热网络，并在热降解过程中与 ILFR 诱导的炭残基协同作用。EP/ILFR-fBNNS 纳米复合材料的最佳综合性能为 12.1vol%，TC 增强 478%，微尺度燃烧量热法 (锥形量热仪) 在 p-HRR 和 THR 方面分别降低了 68.9% 和 42.3% (锥形量热仪为 42.4% 和 37.7%)。离子液体与纳米材料复合使用，在发挥纳米材料优势的同时，离子液体的性质也能够充分体现，应用范

围有望进一步拓展。

Weldemhret 等^[51] 以 1-丁基-3-甲基咪唑二丁基磷酸 ([Bmim]DBP) 离子液体 (IL) 为叔胺催化剂，制备了高碳 (可膨胀石墨片和炭黑) 负载聚氨酯泡沫 (PUF) 复合材料 (图 12)。高填料负载 (40wt%) 的碳/PUF 复合材料具有低密度，并具有优异的柔韧性和可压缩性。此外，所得海绵表现出优异的阻燃性：(i) 避免丁烷火炬点火后熔体滴落 (~1 400℃，施加 20 s)；(ii) 火炬移除后自熄；(iii) 防止泡沫塌陷。当暴露于 35 kW·m⁻² 锥形量热试验的热通量，关键阻燃指标，即 p-HRR、THR 和 TSR 分别降低了 73%、78% 和 92%。此外，碳填料的添加显著增强了泡沫在摩擦电纳米发电机 (TENG) 中的表现性能，制备出的复合材料在建筑装饰、汽车领域有广阔的发展空间。

吴坤林等^[52] 以氟硼酸钠和四丁基溴化磷为原料，制得四丁基磷四氟硼酸盐 ([TBP][BF₄]) 离子液体，将其与聚磷酸铵 (APP) 组合为离子液体基氮-磷复合阻燃剂 (FR)。复合阻燃剂作为共固化剂，参与生漆 (RL) 固化交联反应，制得阻燃漆膜 (FR/RL)。IL 与 APP 具有良好的协同阻燃效果 (图 13)，在燃烧过程中可以分解产生更多的含磷自由基，



(b)

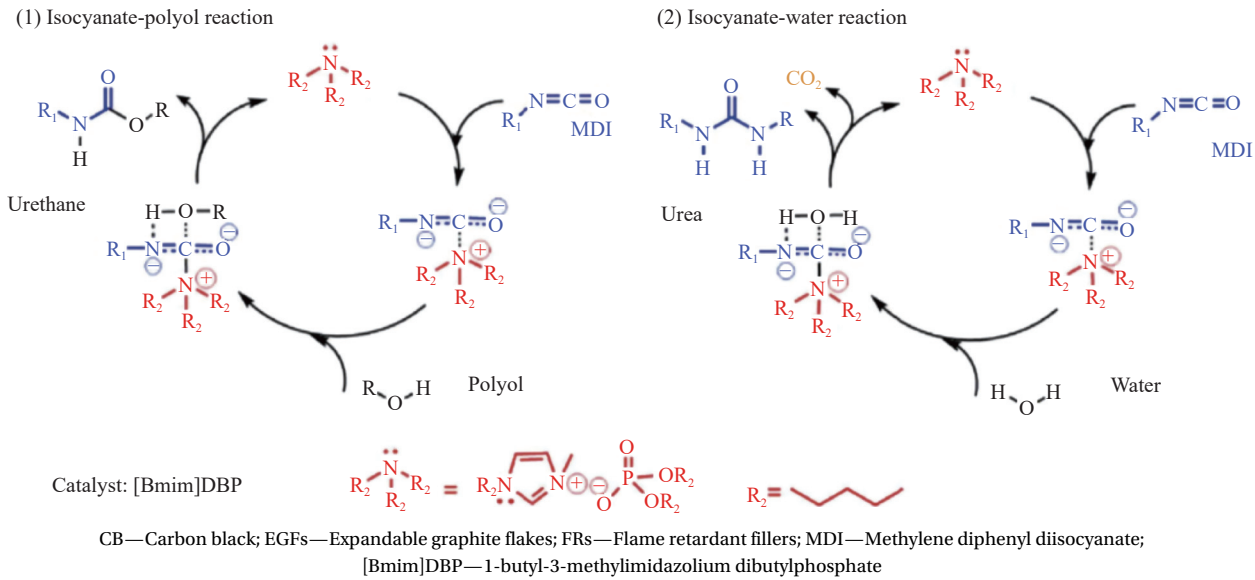
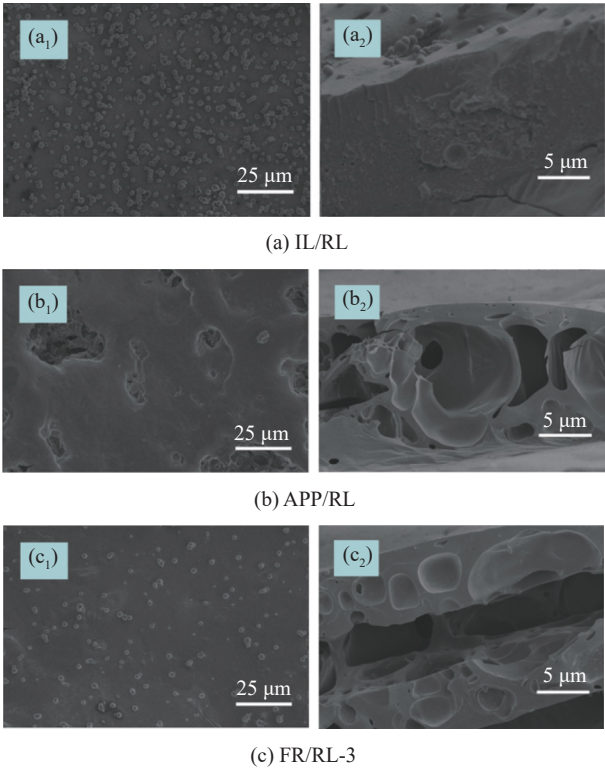


图 12 (a) 阻燃聚氨酯酯/碳复合泡沫的制造; (b) IL 催化聚氨酯泡沫 (PUF) 在水存在下形成的合理机制^[51]

Fig. 12 (a) Fabrication of flame retardant polyurethane/carbon composite foam; (b) Plausible mechanism of IL-catalyzed polyurethane foam (PUF) formation in the presence of water^[51]



APP—Ammonium polyphosphate

图 13 阻燃漆膜 (FR/RL) 在马弗炉 500℃ 燃烧 1.5 h 的表面 ((a₁)-(c₁)) 和截面 ((a₂)-(c₂)) 的 SEM 图像^[52]

Fig. 13 SEM images of the surface ((a₁)-(c₁)) and cross section ((a₂)-(c₂)) of flame retardant/raw lacquer (FR/RL) lacquer film burned at 500℃ for 1.5 h in muffle furnace^[52]

扑灭火焰中的氢自由基或氧自由基。有利于阻燃漆膜的炭化,提高了阻燃漆膜的热稳定性。研究表明,当[TBP][BF₄]添加量为10wt%、APP为20wt%时,阻燃漆膜的LOI从17.2%提高到28.6%,UL-94为V-0等级;热重分析结果显示,加入复合阻燃剂,有利于阻燃漆膜的炭化,提高了阻燃漆膜的热稳定性。与天然漆膜相比,阻燃漆膜的硬度、耐冲击性、柔韧性、光泽度和耐酸碱碱性均得到提升。阻燃离子液体在其他材料上的相关应用见表6,总体而言,阻燃离子液体在其他高分子材料上的应用还在逐渐增加,这将为阻燃材料的发展提供一定的契机。

目前阻燃离子液体在高分子材料中的应用研究呈现出日益活跃的态势,取得了一些积极成果。但目前的研究仍存在一些不足之处。对于阻燃离子液体在高分子材料中的作用机制尚未完全阐明,离子液体自身的阻燃、与材料复合的协同、改性材料的阻燃等没有清晰的区分阐明,需要进一步深入研究。其次,阻燃离子液体在高分子基质中的分散性和相容性等问题仍然存在挑战。此外,大多数研究仍集中在实验室规模,缺乏工程应用中的实际验证,需要针对工程应用的性能评价和应用推广研究。未来的研究方向应包括深入研究阻燃离子液体与高分子材料的相互作用机制,优化应用技术,开展大规模工程应用的实际验证和

表 6 阻燃离子液体在其他材料上的应用
Table 6 Application of flame retardant ionic liquids on other materials

Ionic liquid	Polymer matrix	Ionic liquid composite method	Ionic liquid addition amount/wt%	Flame retardant effect parameters (LOI)/%	Flame retardant mechanism	Ref.
1-butyl-3-methylimidazole hexasodium fluorophosphate	EP	Graft	15	37	The main carbonization effect	[50]
1-butyl-3-methylimidazolium dibutylphosphate	PUF	Blending	4.9	30.4	The main carbonization effect	[51]
Tetrabutylphosphonium tetrafluoroborate	Raw lacquer	Blending	10	28.6	The main consumption effect	[52]

推广，以实现阻燃离子液体在 高分子材料中的广泛应用。

5 结语和展望

通过引入阻燃离子液体，高分子材料的化学稳定性及防火性能等得到有效提升，其应用也在向汽车、环境保护、建筑装饰、电子设备、实验仪器等多领域延伸发展，但当前阻燃离子液体的研究中也存在一些问题，对现阶段的问题及未来研究方向分析如下：

(1) 探究以绿色、可循环、无毒害原材料为基础的阻燃离子液体高效制备。虽然离子液体可使化工材料的防火性得到有效提高，因此表现出较大的商业化潜力，但目前所用离子液体自身成本较高，合成方法复杂，生产工艺尚不成熟，还可能改变材料的透明度，不易成型，使其应用受到影响。因此，在后期研究中，可以通过优化制备工艺、调整阻燃离子液体结构等方式进行改善，例如选用易制备阻燃基团，替换落后生产设备等，在提高其在材料中的分散性和相容性的同时，避免对材料原有性能的影响，降低成本；

(2) 推进阻燃离子液体与其他材料复合改性的研究。目前，阻燃离子液体的使用策略仍以单独添加调控为主，但离子液体的制备成本还未降低，使其发展受到限制。与其他具有阻燃作用的材料复合改性，符合国家可持续发展需求。今后，研究者需更加关注少量离子液体与材料复合改性，其他材料种类多，来源广泛、可再生、可降解，可通过简单的物理、化学改性，使其性能更加丰富、优异。结合两者的优点应用于材料，既降低了成本，又满足阻燃需求；

(3) 研发多功能阻燃离子液体，现阶段出现的

少许纳米复合阻燃体系将纳米材料与离子液体相结合，显著提高了阻燃效果，是阻燃离子液体发展的新路径。将其他工业需要的功能引入阻燃离子液体应用领域，有助于拓宽阻燃离子液体的应用范围，顺应新质生产力的发展需要，是资源高效利用的必然选择。但目前阻燃离子液体存在着工程应用验证不足、长期稳定性欠佳等短板还难以运用到实际的工业生产中，大多处于理论阶段和实验室研究，其商业化和工业化应用目前研究较少，还需要进一步的研究突破。此外，计算机辅助技术也是拓宽离子液体应用的重要手段，这种建模策略可能是未来研究的一个重要领域。

参考文献：

[1] 韩申杰, 张恩浩, 卢芸. 建筑用生物质基纤维素保温气凝胶研究进展 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(1): 108-120.
HAN Shenjie, ZHANG Enhao, LU Yun. Research progress of biomass-based cellulose insulation aerogel for building[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(1): 108-120(in Chinese).

[2] 倪清, 来锦波, 彭东岳, 等. 离子液体萃取分离烃类化合物的研究进展 [J]. 化工进展, 2022, 41(2): 619-627.
NI Qing, LAI Jinbo, PENG Dongyue, et al. Progress in extraction separation of hydrocarbons by ionic liquids[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(2): 619-627(in Chinese).

[3] LUO Q, SHEN H, ZHOU G, et al. A mini-review on the dielectric properties of cellulose and nanocellulose-based materials as electronic components[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 303: 120449.

[4] SONI R, VERMA R, KUMAR GARG R, et al. Progress in aerospace materials and ablation resistant coatings: A focused review[J]. Optics & Laser Technology, 2024, 177: 111160.

- [5] VAN DER VEEN I, DE BOER J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis[J]. *Chemosphere*, 2012, 88(10): 1119-1153.
- [6] 王文庆, 李佳琦, 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.
WANG Wenqing, LI Jiaqi, WANG Rui. Application of functionalized ionic liquid in flame retardant polymers[J]. *Technology Review*, 2022, 40(4): 118-128(in Chinese).
- [7] 刘建连. 双阳离子型离子液体的制备、热力学特性和阻燃性能研究[D]. 西安: 西北大学, 2021.
LIU Jianlian. Study on preparation, thermodynamic properties and flame retardance of geminal dicationic ionic liquids[D]. Xi'an: Northwest University, 2021(in Chinese).
- [8] LIU M, CHENG G J, TANG Z F, et al. Flame retardancy performance and mechanism of polyvinyl alcohol films grafted amino acid ionic liquids with high transparency and excellent flexibility[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 205: 110133.
- [9] AL HOKAYEM K, EL HAGE R, SVECOVA L, et al. Flame retardant- functionalized cotton cellulose using phosphate-based ionic liquids[J]. *Molecules*, 2020, 25(7): 1629.
- [10] BOUKHRISS A, GMOUH S, HANNACH H, et al. Treatment of cotton fabrics by ionic liquid with PF_6^- anion for enhancing their flame retardancy and water repellency[J]. *Cellulose*, 2016, 23(5): 3355-3364.
- [11] JIA Y, ZHAO X, TENG F, 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.
- [12] GUO Y, CHEN X, CUI J, et al. Effect of ionic liquid octyltriphenylphosphonium-chelated orthoborates on flame retardance of epoxy[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 32(4): 1579-1596.
- [13] WANG Y, XIE T, ZHANG J, et al. Green fabrication of an ionic liquid-activated lignocellulose flame-retardant composite[J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 178: 114602.
- [14] 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, 87: 106511.
- [15] HE Q, TANG L, FU T, et al. Novel phosphorus-containing halogen-free ionic liquids: Effect of sulfonate anion size on physical properties, biocompatibility, and flame retardancy[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(57): 52485-52494.
- [16] 邱惠惠, 罗康碧, 李沪萍, 等. 磁性离子液体的制备与应用研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(13): 67-71.
- QIU Huihui, LUO Kangbi, LI Huping, et al. Research progress on preparation and application of magnetic ionic liquids[J]. *Materials Reports*, 2015, 29(13): 67-71(in Chinese).
- [17] 蒋平平, 李晓婷, 冷炎, 等. 离子液体制备及其化工应用进展[J]. 化工进展, 2014, 33(11): 2815-2828.
JIANG Pingping, LI Xiaoting, LENG Yan, et al. Progress in preparation and chemical application of ionic liquids[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, 33(11): 2815-2828(in Chinese).
- [18] 刘宝友, 张佩文. 离子液体的进展——绿色制备及在环境修复中的应用研究[J]. 有机化学, 2018, 38(12): 3176-3188.
LIU Baoyou, ZHANG Peiwen. Progress of ionic liquids—Green preparation and application research in environmental remediation[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2018, 38(12): 3176-3188(in Chinese).
- [19] BHOWMICK S, FILIPPOV A, ALI KHAN I, et al. Physical and electrochemical properties of new structurally flexible imidazolium phosphate ionic liquids[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24(38): 23289-23300.
- [20] 郑炳云, 傅明连, 彭黎波, 等. 溴化 1-乙基-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, 32.
ZHENG Bingyun, FU Minglian, PENG Libo, et al. Properties of flame retardant coatings based on 1-vinyl-3-alkylimidazole bromide ionic liquid/epoxy acrylate[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2019, 49(1): 13-17, 32(in Chinese).
- [21] 李彩霞. 聚离子液体阻燃剂的合成及其阻燃机制研究[D]. 宁波: 中国科学院大学(中国科学院宁波材料技术与工程研究所), 2022.
LI Caixia. Synthesis and mechanism of poly(ionic liquid) flame retardants[D]. Ningbo: University of Chinese Academy of Sciences (Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering Chinese Academy of Sciences), 2022(in Chinese).
- [22] 李歆. 基于离子液体的膨胀阻燃体系构建及应用研究[D]. 太原: 中北大学, 2021.
LI Xin. Construction and application of intumescent flame retardant system based on ionic liquids[D]. Taiyuan: North University of China, 2021(in Chinese).
- [23] 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.
- [24] WAN M, SHEN J, SUN C, et al. Ionic liquid modified graphene oxide for enhanced flame retardancy and mechanical properties of epoxy resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(31): 50757.

- [25] FENG T, WANG Y, DONG H, et al. Ionic liquid modified boron nitride nanosheets for interface engineering of epoxy resin nanocomposites: Improving thermal stability, flame retardancy, and smoke suppression[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 199: 109899.
- [26] 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: 32-45.
- [27] 徐子策, 尚垒, 敖玉辉. 含磷离子液体/石墨烯环氧复合材料力学及阻燃性能的研究 [J]. *化工新型材料*, 2022, 50(6): 112-116.
XU Zice, SHANG Lei, AO Yuhui. Study on the mechanical and flame retardant properties of phosphorus-containing ILs/GO/EP composite[J]. *New Chemical Materials*, 2022, 50(6): 112-116(in Chinese).
- [28] GAO M, WANG J, GAO Y, et al. Ionic liquids modified MXene as a flame retardant synergist for the unsaturated polyester resin[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2024, 30(2): 530-542.
- [29] JIANG J, DUAN W, WEI Q, et al. Development of quantitative structure-property relationship (QSPR) models for predicting the thermal hazard of ionic liquids: A review of methods and models[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 301: 112471.
- [30] PAN K, LIU H, WANG Z, et al. Insights into ionic liquids for flame retardant: A study based on bibliometric mapping[J]. *Safety*, 2023, 9(3): 49.
- [31] WANG X, HU Y, SONG L, et al. Comparative study on the synergistic effect of POSS and graphene with melamine phosphate on the flame retardance of poly(butylene succinate)[J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 543: 156-164.
- [32] WEI L, ZHANG X, MIN F, et al. A flame-retardant and transparent epoxy resin based on phosphorus-containing ionic liquid and its mechanical, thermal and flame-retardant properties[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2024, 197: 105854.
- [33] 徐子策. 含磷离子液体改性石墨烯环氧树脂体系阻燃性能的研究 [D]. 长春: 长春工业大学, 2021.
XU Zice. Study on flame retardancy of phosphorus-containing ionic liquid and graphene epoxy resin system [D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2021(in Chinese).
- [34] ZHANG Z, BI X, ZHANG W, et al. A novel phosphorus/nitrogen-containing vinyl imidazolium ionic liquid for improving flame retardancy and mechanical properties of vinyl ester resin, and its carbon fiber composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2024, 180: 108092.
- [35] OU M, LIAN R, CUI J, et al. Co-curing preparation of flame retardant and smoke-suppressive epoxy resin with a novel phosphorus-containing ionic liquid[J]. *Chemosphere*, 2023, 311: 137061.
- [36] 张璐, 刘杰, 娄生辉, 等. 季磷萘磺酸盐离子液体与甲基膦酸二甲酯协同阻燃环氧树脂 [J]. *高等学校化学学报*, 2024, 45(4): 17-26.
ZHANG Lu, LIU Jie, LOU Shenghui, et al. Synergistic flame-retardant epoxy resin using quaternary phosphate naphthalene sulfonate ionic liquid and dimethyl methylphosphonate[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2024, 45(4): 17-26(in Chinese).
- [37] EL MESSOUDI M, BOUKHRISS A, BENTIS A, et al. Flame retardant finishing of cotton fabric based on ionic liquid compounds containing boron prepared with the sol-gel method[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2022, 19(5): 1609-1619.
- [38] LI X, LIANG D, HU Z, et al. Synergistic effects of polyoxometalate-based ionic liquid-doped sepiolite in intumescent flame-retardant high-density polyethylene[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(5): 2240-2251.
- [39] 高野, 张胜, 谷晓昱, 等. 磷钼酸基离子液体和水滑石对膨胀阻燃热塑性聚氨酯弹性体复合材料性能的影响 [J]. *复合材料学报*, 2022, 39(2): 568-576.
GAO Ye, ZHANG Sheng, GU Xiaoyu, et al. Influence of phosphomolybdic acid-based ionic liquid and layered double hydroxide on the properties of intumescent flame-retardant thermoplastic polyurethane elastomer composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(2): 568-576(in Chinese).
- [40] SHI Y, FU T, XU Y, 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.
- [41] 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): 1-16.
- [42] 王雅萱. 离子液体-过渡金属改性对位芳纶纳米纤维及其阻燃棉织物的研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2023.
WANG Yaxuan. The modification of para-aramid nanofibers by using ionic liquid-transition metal and the application in flame-retardant cotton fabric[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2023(in Chinese).
- [43] LATIFI S, BOUKHRISS A, SAOIBI S, et al. Flame retardant coating of textile fabrics based on ionic liquids with self-

extinguishing, high thermal stability and mechanical properties[J]. *Polymer Bulletin*, 2022, 80(8): 9253-9274.

[44] WANG Y, REN J, OU M, et al. Flame-retardant and anti-bacterial properties of cotton fabrics treated by epichlorohydrin-modified aramid nanofibers, ionic liquid, and Cu ion[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 212: 110347.

[45] 屈贞财. 离子液体在阻燃领域的研究进展 [J]. 高分子通报, 2020(6): 16-25.
QU Zhencai. Research progress of ionic liquids in the field of flame retardancy[J]. *Polymer Bulletin*, 2020(6): 16-25(in Chinese).

[46] 陈佳, 刘学清, 刘志宏, 等. 锂离子电池高安全性阻燃聚合物电解质研究进展 [J]. 江汉大学学报 (自然科学版), 2021, 49(6): 20-28.
CHEN Jia, LIU Xueqing, LIU Zhihong, et al. Research progress of high-safety flame-retardant polymer electrolytes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Jiangnan University (Natural Science Edition)*, 2021, 49(6): 20-28(in Chinese).

[47] CHEN J, RONG L, LIU X, et al. Enhancement of flame retardancy of solid polymer electrolyte based on phosphorus-containing ionic liquid polyurethane membrane for safe lithium batteries[J]. *Polymer*, 2023, 269: 125759.

[48] ZHU Y, SHEN H, JI H, et al. Application of 1-butyl-3-menthylimidazolium- hexafluorophosphate as flame retardant in electrolyte of lithium ion battery[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2022, 79: 104837.

[49] CHEN X, LIANG L, HU W, et al. POSS hybrid poly(ionic liquid) ionogel solid electrolyte for flexible lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 542: 231766.

[50] 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.

[51] WELDEMHRET T G, LEE D W, PARK Y T, et al. Ionic liquid-catalyzed synthesis of carbon/polyurethane triboelectric nanocomposites with excellent flame retardancy and oil leak detection[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 137982.

[52] 吴坤林, 张美艳, 刘明华, 等. 离子液体基氮-磷阻燃剂对生漆的阻燃作用 [J]. 闽江学院学报, 2022, 43(2): 93-104.
WU Kunlin, ZHANG Meiyang, LIU Minghua, et al. Flame retardant effect of ionic liquid nitrophosphine flame retardant on raw lacquer[J]. *Journal of Minjiang University*, 2022, 43(2): 93-104(in Chinese).