

兼具阻燃和导热性能的环氧树脂复合材料：石墨烯纳米片杂化三聚氰胺磷酸盐的作用

贾锡宁 王严 石慧 屈红强 郝建薇

Epoxy resin composites with flame retardancy and thermal conductivity: Effect of graphene nanoplatelets hybridized with melamine phosphate

JIA Xi'ning, WANG Yan, SHI Hui, QU Hongqiang, HAO Jianwei

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220415.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

三聚氰胺聚磷酸盐和次磷酸铝协效阻燃高密度纤维板复合材料

Melamine polyphosphate and aluminium phosphinate synergistic flame retardant high density fiberboard composite
复合材料学报. 2021, 38(1): 84–92 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200727.004>

三聚氰胺聚磷酸盐对竹纤维/聚丙烯复合材料力学及阻燃性能的影响

Effects of melamine pyrophosphate on mechanical and flame retardant properties of bamboo fiber/polypropylene composites
复合材料学报. 2020, 37(3): 553–561 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190611.006>

石墨烯纳米片/酚酞聚芳醚酮-环氧树脂)双逾渗导热复合材料的制备和性能

Preparation and properties of thermally conductive grapheme nanoplates/(polyetherketone cardo-epoxy) composites with double percolation structures
复合材料学报. 2021, 38(3): 722–731 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200806.003>

硫醇@三聚氰胺甲醛树脂/环氧树脂固化剂的制备及性能表征

Synthesis and characterization of polythiol@melamine-formaldehyde resin for epoxy based hardener
复合材料学报. 2017, 34(2): 298–307 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160523.006>

三维网状石墨烯/环氧树脂热界面复合材料的制备和热性能

Preparation and thermal performances of 3D graphene network/epoxy resin thermal interface composites
复合材料学报. 2017, 34(6): 1199–1204 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160919.002>

磷杂菲三氮唑双基化合物高效阻燃环氧树脂

Highly efficient flame-retardant epoxy resin with a novel compound containing phosphaphenanthrene and triazole groups
复合材料学报. 2021, 38(10): 3281–3289 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201229.003>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220415.003

兼具阻燃和导热性能的环氧树脂复合材料: 石墨烯纳米片杂化三聚氰胺磷酸盐的作用



分享本文

贾锡宁¹, 王严¹, 石慧¹, 屈红强^{*2}, 郝建薇^{*1}

(1. 北京理工大学 材料学院, 国家阻燃材料工程技术研究中心, 北京 100081; 2. 河北大学 化学与环境科学学院, 保定 710072)

摘要: 研发制备低成本、少缺陷及高效率的石墨烯纳米片杂化阻燃剂对实现复合材料多功能性具有重要意义。以三聚氰胺为助剥离剂将微粉石墨 (GRA) 经机械球磨后与磷酸液相反应得到一种阻燃导热的石墨烯纳米片杂化三聚氰胺磷酸盐 (GMP), 在表征 GMP 形貌、结构、组成和热稳定性的基础上, 研究了添加 GMP 环氧树脂 (EP) 复合材料的阻燃、热分解和导热性能。GMP 的热失重分析结果表明: 与三聚氰胺磷酸盐 (MP) 相比, 初始分解温度提升了 29.3℃, 与环氧树脂的热分解温度更匹配, 有助于提高阻燃效率。氧指数仪、锥形量热仪和导热性能研究表明, GMP 添加 30wt% 时, EP 复合材料的极限氧指数达到了 30.4%, UL 94 垂直燃烧达到 V-0 级, 峰值热释放速率 (PHRR) 和峰值烟释放速率 (PSPR) 分别下降 69% 和 74.0%; 导热系数提升至 $2.10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 相对于 EP 提升了 708%。这是由于 GMP 中石墨烯纳米片 (GNPs) 与 MP 的相互作用促进了 EP 形成了致密的膨胀炭层, 有效提高了 EP 复合材料的阻燃性; 随着 GMP 添加量的增加, GNPs 和石墨微片传热通道的形成改善了 EP 复合材料的导热性。本文为解决 EP 复合材料因热沉积引发火灾危险的问题提供了兼具阻燃和导热性能的石墨烯纳米片杂化阻燃剂的设计和制备思路。

关键词: 石墨烯纳米片; 三聚氰胺磷酸盐; 环氧树脂; 阻燃; 导热

中图分类号: TB332; TQ323.5

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2023)03-1395-11

Epoxy resin composites with flame retardancy and thermal conductivity: Effect of graphene nanoplatelets hybridized with melamine phosphate

JIA Xi'ning¹, WANG Yan¹, SHI Hui¹, QU Hongqiang^{*2}, HAO Jianwei^{*1}

(1. National Engineering Technology Research Center of Flame Retardant Materials, School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. School of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract: The development and preparation of low-cost, defect less and high-efficiency graphene nanoplatelets hybrid flame retardant is of great significance to achieve the multifunctionality of composites. A graphene nanoplatelets hybrid melamine phosphate flame retardant (GMP) with flame retardant and thermal conductivity was prepared by the reaction of powder graphite (GRA) with phosphoric acid liquid phase after mechanical ball milling with melamine as a stripping agent. The morphology, structure, composition and thermal stability of GMP were characterized. The flame retardant, thermal decomposition and thermal conductivity of GMP epoxy resin (EP) composites were studied. Thermogravimetric analysis show that the initial decomposition temperature of GMP increases 29.3℃ from melamine phosphate (MP), which matches more with EP, contributing to the improvement of

收稿日期: 2022-02-21; 修回日期: 2022-03-27; 录用日期: 2022-04-10; 网络首发时间: 2022-04-20 07:17:32

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220415.003>

基金项目: 国家自然科学基金 (21474008); 河北省京津冀协同创新建设项目 (20541401 D)

National Natural Science Foundation of China (21474008); Beijing-Tianjin-Hebei Collaborative Innovation Construction Project of Hebei Province (20541401 D)

通信作者: 屈红强, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为石墨烯无机杂化阻燃剂的制备及应用 E-mail: hqqu@163.com;

郝建薇, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为聚合物阻燃、绿色阻燃剂的制备及应用 E-mail: hjw@bit.edu.cn

引用格式: 贾锡宁, 王严, 石慧, 等. 兼具阻燃和导热性能的环氧树脂复合材料: 石墨烯纳米片杂化三聚氰胺磷酸盐的作用 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(3): 1395-1405.

JIA Xi'ning, WANG Yan, SHI Hui, et al. Epoxy resin composites with flame retardancy and thermal conductivity: Effect of graphene nanoplatelets hybridized with melamine phosphate[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(3): 1395-1405(in Chinese).

flame retardant efficiency of this EP composites. The results show that when the addition of GMP reaches 30wt%, EP composites achieve the limit oxygen index of 30.4%, the vertical combustion of UL 94 reached V-0 level, the peak heat release rate (PHRR) decreases by, and the peak smoke release rate (PSPR) decreased by 69% and 74.0% respectively. The thermal conductivity increases to $2.10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, which is increased by 708% compared with EP. This is because the interaction between graphene nanoplatelets (GNPs) and MP in GMP promote the formation of dense expanded carbon layer on EP, which effectively improves the flame retardancy of EP composites. With the increase of GMP content, the thermal conductivity of EP composite is improved by the formation of GNPs and graphite heat transfer channel. The research provides an idea for the design and preparation of graphene nanoplatelets hybrid flame retardants with both flame retardancy and thermal conductivity to solve the fire hazard caused by thermal deposition of EP composites.

Keywords: graphene nanoplatelets; melamine phosphate; epoxy resin; flame retardancy; thermal conductivity

随着电子元器件小型化、集成化和多功能化的发展,要求基础树脂能够及时传输元器件在使用过程中产生的热量,以避免热沉积引发火灾危险的问题^[1-2]。环氧树脂(EP)因其优异的粘接、耐化学腐蚀和绝缘性能而被广泛用于层压电路板、电子元件封装和热界面材料的基础树脂^[3-5]。但EP本身易燃并且导热系数也非常低,约 $0.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,使其应用受限^[6-8]。因此,对EP进行有效阻燃和导热改性至关重要。

石墨烯具有声子传热散射小、传热效率高等优点,导热系数高达 $5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,成为复合型导热高分子材料制备的候选填料^[9],其二维层状结构具有较强的气体阻隔作用、较高的热稳定性和较大的比表面吸附能力,有利于协同阻燃^[10]。石墨烯及其衍生物中,石墨烯纳米片(GNPs)在复合材料中应用占比最大,机械剥离法比氧化还原法成本低、易制备、污染少、缺陷程度低^[11-12]。报道指出^[13-15],以三聚氰胺(MN)为助剥离剂,利用 π - π 相互作用,通过球磨微粉石墨可获得非共价功能化GNPs的优点是既不破坏其表面疏水性,也不产生缺陷结构^[15-16]。由此,能够改善GNPs与树脂基体的界面相互作用,更好发挥其导热性能。同时,多层石墨烯显示了比单层石墨烯更好的导热效果,且与未完全剥离的微粉石墨等导热填料可以协同形成更有效的导热网络^[17-18]。

三嗪化合物MN具有良好的热稳定性,不仅用作助剥离剂,还可以作为制备绿色膨胀阻燃剂体系,如三聚氰胺磷酸盐(MP)^[19]、二苯氧基磷酸三聚氰胺盐^[20]、三聚氰胺氰尿酸盐^[21]、羟基乙叉二磷酸四三聚氰胺盐^[22]等的气源使用。其中MP价格低廉,其热稳定性和吸热作用优于聚磷酸铵基的膨胀阻燃剂。MP在热分解过程中能够产生MN和多磷酸,前者热解释放 NH_3 吸热,后者在

热分解过程中产生多磷酸,使基体脱水生成均匀致密的炭层,发挥隔热、隔氧、阻燃和抑烟作用^[23]。MP与类石墨氮化碳杂化时,能够提高热稳定性和阻燃效率^[24],与 SiO_2 杂化时,可以提高疏水性和阻燃效率^[19]。

因此,本文采用MN为助剥离剂,基于其与石墨烯之间的 π - π 相互作用及非共价修饰原理,通过机械球磨微粉石墨及磷酸液相反应,制备了兼具阻燃和导热性能的石墨烯纳米片杂化三聚氰胺磷酸盐(GMP);在对其结构和热性能进行表征的基础上,探讨了GMP对EP树脂燃烧、热分解行为及导热性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

环氧单体(E-51),工业纯,岳阳巴陵华兴石化有限公司;4,4-二氨基二苯甲烷(DDM),分析纯,阿拉丁试剂上海有限公司;微粉石墨(GRA),ADT-005, D90: 8~11 μm ,石家庄科鹏阻燃材料厂;三聚氰胺(MN),分析纯,上海安耐吉试剂有限公司;三聚氰胺磷酸盐(MP),实验室合成,粒径小于10 μm ,磷与氮含量分别为13.8%和37.5%;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,阿拉丁试剂上海有限公司;磷酸,分析纯,上海迈瑞尔化学技术有限公司;无水乙醇,分析纯,北京化工厂。

1.2 GMP的制备

如图1所示,将4.5 g MN和1.5 g微粉石墨加入氧化锆研磨罐,300 r/min球磨处理16 h,得到MN剥离修饰的石墨烯纳米片(MN-GNPs)。取32.0 g MN-GNPs在95 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌下,溶于320 mL的去离子水中,并缓慢滴加12.7 mL磷酸进行液相反应2 h,冷却至室温后,过滤洗涤并在75 $^{\circ}\text{C}$ 真空环境下干燥,得到石墨烯纳米片杂化三聚氰胺磷

酸盐 (GMP)。将 MN-GNPs 溶于 DMF，7 000 r/min 离心 15 min，取上清液在 0.45 μm 的聚四氟乙烯滤纸上过滤，用热水洗去三聚氰胺干燥后称重计

算得 GNPs 含量，GNPs 在 GMP 中的占比≥1.62wt%，MP 在 GMP 中占比 84.21wt%，其他为未完全剥离微粉石墨 (含有片层较薄的石墨微片) 的含量。

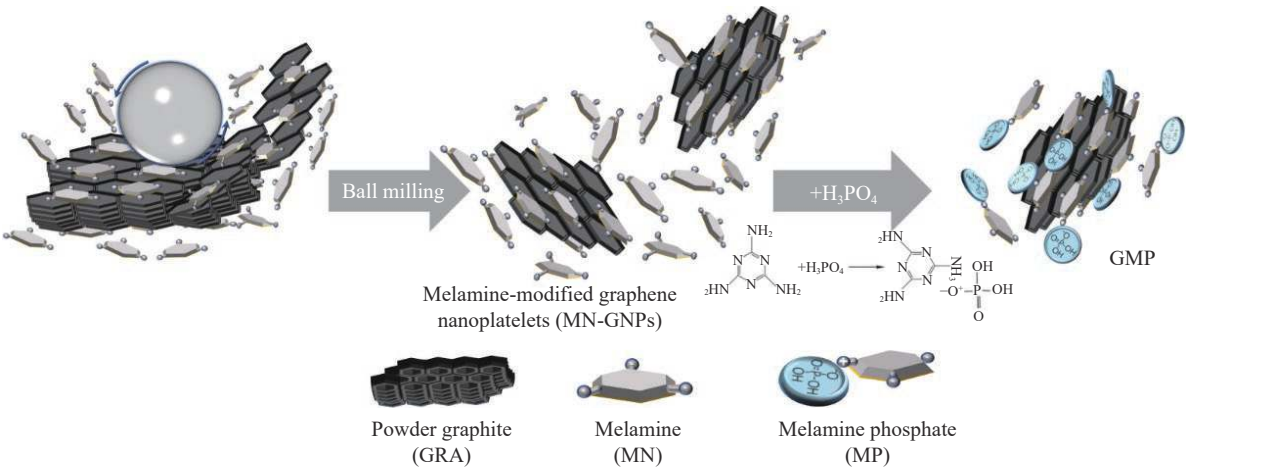


图1 石墨烯纳米片杂化三聚氰胺磷酸盐 (GMP) 制备路线示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation route of graphene nanoplatelets hybrid melamine phosphate (GMP)

1.3 环氧树脂 (EP) 复合材料的制备

按表1 配方将一定量 GMP、MP、GRA 分别分散于无水乙醇中，超声处理 2 h，将分散混合物倒入 E-51 中，90℃ 加热搅拌 2 h 除去乙醇，根据环氧值

加入定量 DDM，搅拌后抽真空，浇注于预热后的聚四氟乙烯模具中，于 100℃ 固化 2 h，150℃ 继续固化 2 h，获得复合材料 GMP/EP、MP/EP 和 MP-GRA/EP。纯环氧树脂在相同固化条件固化，标记为 EP。

表1 复合材料的配方及阻燃性能
Table 1 Formulation and flame retardancy of composites

Sample	E-51/wt%	DDM/wt%	MP/wt%	GMP/wt%	GRA/wt%	P/wt%	LOI/%	EFF	UL 94 (3 mm)
EP	80.0	20.0	0	0	0	0	24.5	—	NR
GMP20/EP	64.0	16.0	0	20.0	0	2.3	27.1	1.13	V-1
GMP25/EP	60.0	15.0	0	25.0	0	2.9	28.4	1.34	V-1
GMP30/EP	56.0	14.0	0	30.0	0	3.5	30.4	1.68	V-0
MP20/EP	64.0	16.0	20.0	0	0	2.8	26.8	0.82	V-1
MP25/EP	60.0	15.0	25.0	0	0	3.5	28.5	1.14	V-0
MP30/EP	56.0	14.0	30.0	0	0	4.2	31.0	1.55	V-0
MP-GRA20/EP	64.0	16.0	16.8	0	3.2	2.3	26.9	1.04	V-1
MP-GRA25/EP	60.0	15.0	21.1	0	3.9	2.9	28.1	1.24	V-1
MP-GRA30/EP	56.0	14.0	25.3	0	4.7	3.5	30.1	1.19	V-0

Notes: EP—Epoxy resin; E-51—Epoxy monomer; DDM—4, 4-Diaminodiphenylmethane; MP—Melamine phosphate; GMP—Graphene nanoplatelets hybrid melamine phosphate; P—Phosphorus content in composite materials; LOI—Limit oxygen index; EFF—Flame retardancy efficiency and represents the LOI increment produced by each 1wt% of phosphorus in the composites; NR—No rating.

1.4 分析与表征

采用德国布鲁克公司原子力显微镜 (Dimension FastScan Bio) 测定 GNPs 的厚度和横向尺寸；采用 FEI 香港有限公司扫描电子显微镜 (QUNATA250) 观察 GMP 及复合材料断面的微观形貌；采用日本电子株式会社场发射透射电镜 (JEM 2100) 表征 GNPs

形貌；采用英国雷尼绍公司拉曼光谱仪 (Renishaw in Via) 表征 GNPs 层状结构；采用美国尼高力公司傅里叶变换红外光谱仪 (iS10 FT-IR Spectrometer) 表征 GMP 的化学结构；采用日本株式会社理学 X 射线衍射仪 (MiniFlex 600) 对 GMP 的晶格结构进行表征；采用德国耐驰公司热重分析仪 (TG 209

F1) 进行 GMP 及复合材料的热重分析; 采用美国 PerkinElmer 公司 X 射线光电子能谱仪 (PHI Quantera II SXM) 检测 GMP 表面元素的变化; 采用泰思泰克 (苏州) 检测仪器科技有限公司氧指数仪 (TTech-GBT2406-2), 依据 GB/T 2406.2—2009^[25] 测试复合材料极限氧指数 (LOI) 值; 采用南京江宁区分析仪器厂水平垂直燃烧测定仪 (CZF-3), 依据 GB/T 2408—2008^[26] 测试复合材料垂直燃烧等级; 采用英国 FTT 公司 FTT 0007 型锥形量热仪 (CONE) 测试复合材料的燃烧行为, 依据标准 ISO 5660—1^[27], 热辐照通量为 50 kW/m²; 使用德国耐驰公司差示扫描量热仪 (DSC 204 F1) 测试复合材料比热容 C_p ; 采用德国耐驰公司激光导热仪 (LFA 467) 测量直径 12.7 mm, 厚度 1 mm 样品的热扩散系数 α ; 采用排水法测得样品密度 ρ ; 由公式 $\lambda = \alpha \rho C_p$ 计算得到导热系数。

2 结果与讨论

2.1 GMP 的形貌、结构、组成及热稳定性

首先, 采用 TEM 和 AFM 表征了 GNPs 的结构, 如图 2 所示。图 2(a) 和图 2(b) 为 GNPs 的 TEM 图像。呈现出半透明的 GNPs 图像, 高倍观察堆叠边缘最大厚度约为 4 nm (12 层)。图 2(c) 和图 2(d) 为 GNPs 的 AFM 图像及分析。显示 GNPs 形状不规则, 其厚度约 2 nm (6 层), 横向尺寸在微米级。由此表明, 助剥离剂 MN 的剥离效果良好, 得到的 GNPs 为少层石墨烯。

其次, 采用 SEM 表征了 GMP 的形貌, 如图 3 所示。可见, 与 MP 对比, GMP 的表面形貌相对粗糙, 呈不规则颗粒状。这可能由于 GNPs 表面吸附及 MN 的 π - π 相互作用, 改变了晶面表面能, 各向异性导致 GMP 晶面的生长速率不同所致^[28-29]。

采用 Raman、XRD、FTIR、XPS 及 TG 手段研究了 GMP 结构、组成及热稳定性, 结果如图 4 所示。图 4(a) 的 Raman 曲线峰形也证实了 MN 助剥离得到的是少层石墨烯^[14]。与微粉石墨相比, MN-GNPs 的 2D 带下移至 2 687 cm⁻¹, D 峰和 G 峰的强度比 I_D/I_G 增至 0.27, 表明由 π - π 相互作用形成了缺陷较小的非共价修饰的 GNPs^[15,30]。

图 4(b) 为 GRA、MN、MP、MN-GNPs 和 GMP 的 XRD 图谱。可以看出, MN-GNPs 和 GMP 在 $2\theta=26.6^\circ(002)$ 形成了较石墨矮而宽的衍射峰, 表明 GRA 被明显剥离。更重要的是 GMP 在 $2\theta=17^\circ$ 、 25.5° 出现了与 MP 相对应的两个峰, 意味着 GMP

的形成。FTIR 和 XPS 结果支持了 GMP 的形成。由图 4(c) 的 FTIR 图谱可见, 相较于 MN-GNPs 在 3 000~3 500 cm⁻¹ 区域的 —NH₂ 和 —OH 吸收峰, GMP 在 3 392 cm⁻¹ 和 3 131 cm⁻¹ 处的吸收峰明显加宽, 代表着 —NH₂、—NH₃⁺ 及 P—OH 的伸缩振动; 1 110 cm⁻¹ 和 984 cm⁻¹ 对应于 P—OH 和 P—O 伸缩振动^[19]。同样, 图 4(e) 为 MN-GNPs 和 GMP 的 XPS N1s 图谱。GMP 图谱中出现了 400.2 eV 的 —NH₃⁺ 拟合峰^[31], 其面积近似是 —NH₂ 的二分之一, 且 GMP 与 MP 的 N/P 质量比基本一致 (表 2), 进一步证实了 GMP 的形成。

图 5 为氮气气氛下 GRA、MP 和 GMP 的 TGA 和 DTG 曲线。可以看出, GRA 表现出较高的热稳定性, GNPs 的存在导致 GMP 的初始热分解温度 (292.6℃, 5wt% 失重) 较 MP (263.3℃) 提高了 29.3℃, 与 EP 的初始热分解温度 (368.1℃) 更接近, EP 的初始热分解温度的测试数据见表 3。且最大热失重速率降低、700℃ 下残渣量显著提高。GMP 初始热分解温度与基材匹配性更好及残渣量的提高是获得良好凝聚相阻燃效果的重要因素。

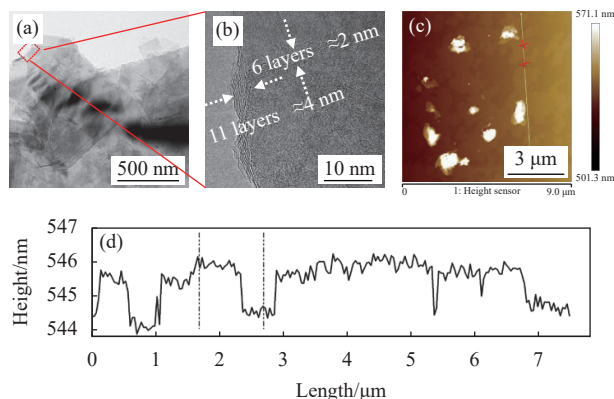


图 2 石墨烯纳米片 (GNPs) 的 TEM ((a), (b))、AFM (c) 图像和截面分析 (d)

Fig. 2 TEM ((a), (b)), AFM (c) images and section analysis (d) of the graphene nanosheets (GNPs)

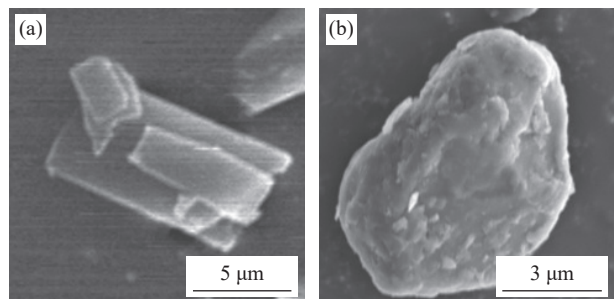


图 3 MP (a) 和 GMP (b) 的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of MP (a) and GMP (b)

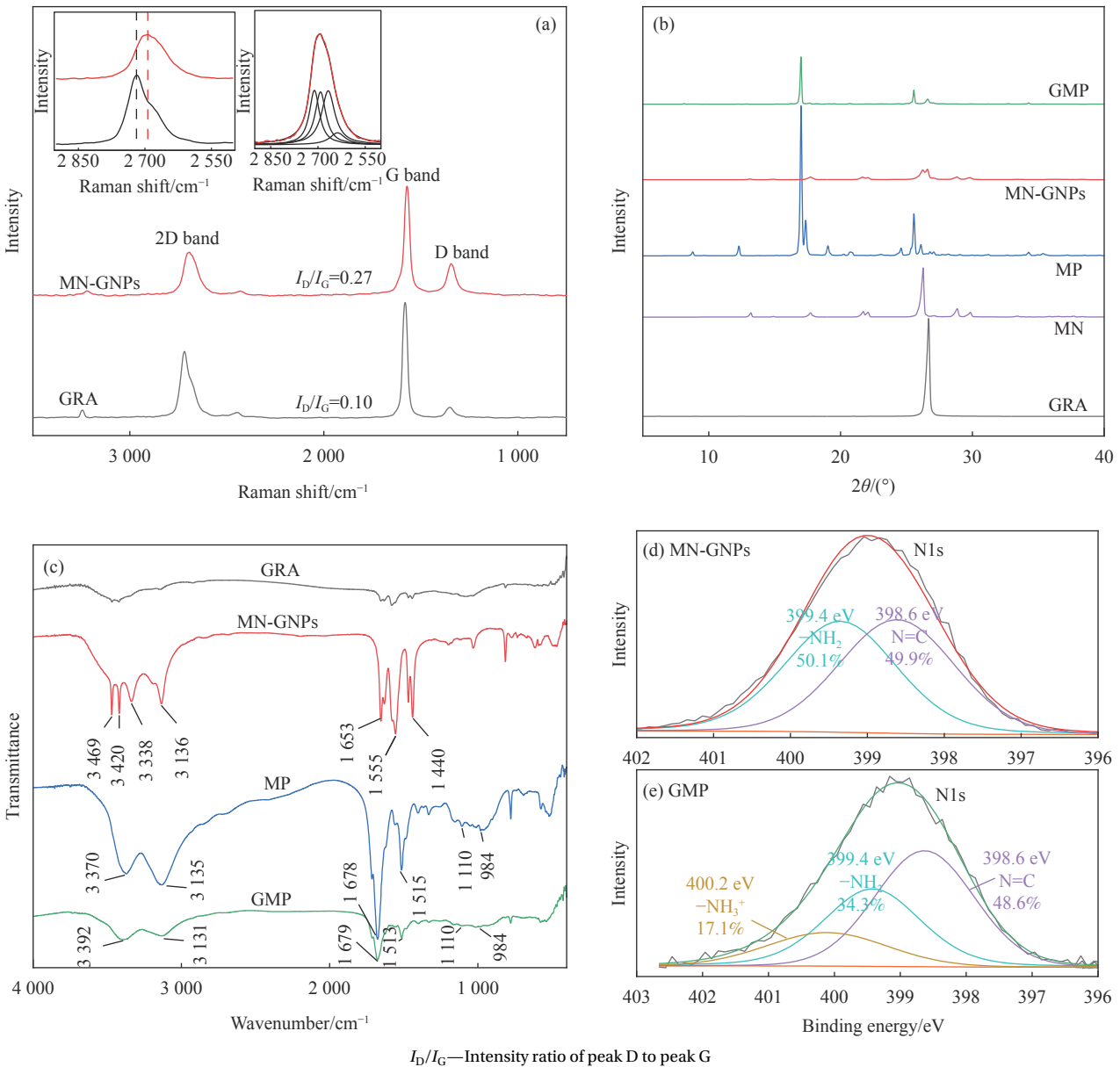


图 4 (a) 微粉石墨 (GRA) 和三聚氰胺 (MN)-GNPs 的 Raman 光谱; (b) GRA、MN、三聚氰胺磷酸盐 (MP)、MN-GNPs 和 GMP 的 XRD 图谱; (c) GRA、MP、MN-GNPs 和 GMP 的 FTIR 图谱; MN-GNPs (d) 和 GMP (e) 的 XPS N1s 图谱

Fig. 4 (a) Raman spectra of powder graphite (GRA) and melamine (MN)-GNPs; (b) XRD patterns of GRA, MN, melamine phosphate (MP), MN-GNPs and GMP; (c) FTIR spectra of GRA, MP, MN-GNPs and GMP; XPS N1s spectra of MN-GNPs (d) and GMP (e)

表 2 MN-GNPs、MP 和 GMP 的表面元素组成

Table 2 Surface elemental compositions of MN-GNPs, MP and GMP

Sample	C/wt%	N/wt%	O/wt%	P/wt%	N/P
MN-GNPs	66.1	28.7	5.2	—	—
MP	27.6	31.9	25.5	15.1	2.1
GMP	59.2	18.4	14.2	8.3	2.2

2.2 复合材料的阻燃性能

表 1 给出了复合材料的氧指数 (LOI) 和 UL 94

垂直燃烧测试结果。当 GMP 的用量增加至 30wt%，GMP30/EP 复合材料的 LOI 上升至难燃级 (大于 30%)，UL 94 达到 V-0 级。为了进一步分析材料阻燃性能，对 GMP/EP、MP/EP 和 MP-GRA/EP 复合材料的阻燃效率 (EFF) [32] 进行了比较，GMP/EP 的 EFF 最高。尽管 MP 添加量达 25 wt% 时，复合材料就可以通过 V-0 级，但 MP/EP 的 EFF 低于 GMP/EP 和 MP-GRA/EP。由于 GMP 中 MP 的含量为 84.21wt%，GMP/EP 和 MP-GRA/EP 复合材料中的磷含量低于 MP/EP，因此 GMP/EP 和 MP-GRA/

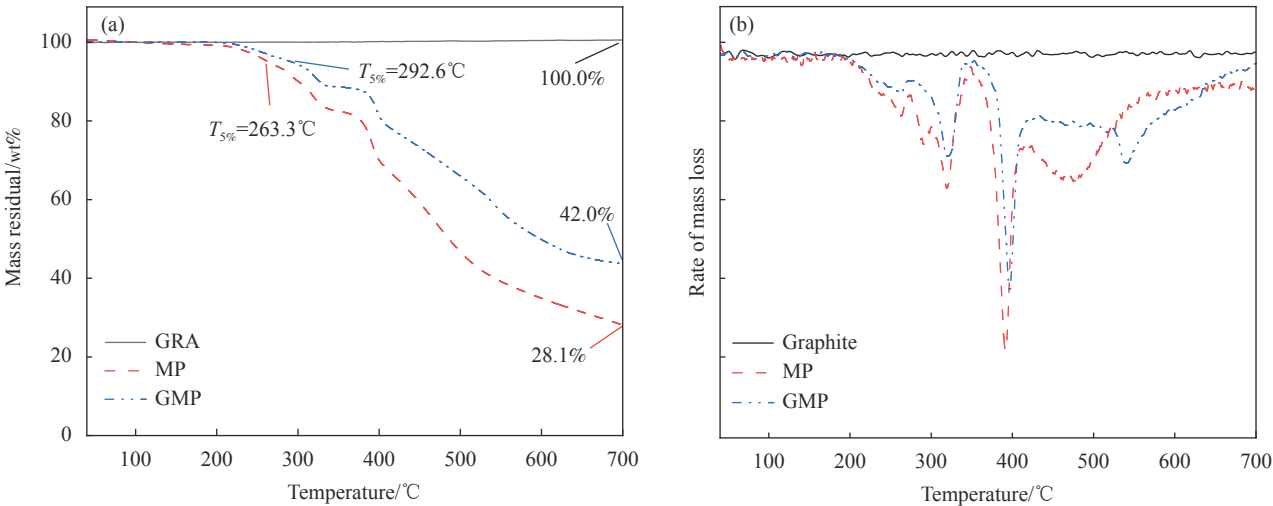


图5 氮气气氛下 GRA、MP 和 GMP 的 TGA (a) 和 DTG (b) 曲线
Fig. 5 TGA (a) and DTG (b) curves of GRA, MP and GMP under N₂ atmosphere

表 3 复合材料在 N₂ 气氛下的 TG 和 DTG 数据
Table 3 TG and DTG data of composites materials under N₂ atmosphere

Sample	T _{5%} /°C		ΔT _{5%} /°C	T _{max} /°C	C _{R700°C} /%		ΔC _{R700°C} /%
	Exp.	Cal.			Exp.	Cal.	
EP	368.1	—	—	382.9	20.1	—	—
GMP	292.6	—	—	396.4	42.0	—	—
MP	263.3	—	—	391.2	28.1	—	—
GMP20/EP	328.5	353.0	-24.5	364.0	29.7	24.2	5.5
GMP30/EP	337.8	345.4	-8.0	363.3	38.2	26.5	11.7
MP20/EP	332.8	347.1	-14.3	363.8	30.7	21.5	9.2
MP30/EP	329.5	336.7	-7.2	363.3	33.5	22.3	11.2

Notes: Exp.—Test results; Cal.—Calculated results; T_{5%}—Temperature with mass loss of 5wt%; T_{max}—Maximum decomposition temperature; C_{R700°C}—Char residues at 700°C; ΔT_{5%}=T_{5%}Exp.—T_{5%}Cal.; ΔC_{R700°C}=C_{R700°C}Exp.—C_{R700°C}Cal.

EP 中 1wt% 磷产生的 LOI 增值更高。上述结果不仅与 GMP 热解吸热及热解产物多磷酸对基材的脱水交联成炭阻燃作用有关，而且与石墨微片和 GNP s 的阻隔机制有关。

锥形量热仪测试 (CONE) 是模拟真实火灾条件下材料燃烧行为的重要研究手段。图 6 和表 4 为 EP 和复合材料 CONE 燃烧测试结果，包括点燃时间 (TTI)、热释放速率 (HRR) 及峰值 HRR (PHRR)、烟释放速率 (SPR) 及峰值 SPR (PSPR)、总热释放速率 (THR)、总烟释放量 (TSP)、平均有效燃烧热 (Av-EHC) 及残炭率 (C_R)。从表 4 可以看出，与 MP 对比，GMP 使 TTI 略有延长，与 GNP s 的阻隔作用有关。虽然在 30wt% 添加量下，GMP30/EP 的 PHRR、PSPR 及 TSP 略高于 MP30/EP，但与 EP 比较，降低幅度高达 69%、74% 和 53%，且 GMP30/EP 的 THR (62.7 MJ·m⁻²) 最低。

另外，C_R 随阻燃剂含量的增大而增加，体现了稳定炭层的形成与 MP 促进成炭和石墨微片及 GNP s 阻隔作用的结合。C_R 的增加能够将更多的热分解产物保留在凝聚相，延缓材料燃烧过程热和烟的释放。正如图 7 中所示的 CONE 测试后残炭数码照片及相应的 SEM 图像，相对 EP 残炭，GMP20/EP 的残炭表面结构完整，裂纹很少，GMP 表现出了膨胀成炭效果。内嵌 SEM 图像显示表面致密均匀，内部以石墨微片或 GNP s 为骨架形成了多重网络，具有阻碍热量和物质交换的凝聚相阻燃作用，显著抑制了热和烟的释放。

2.3 复合材料的热分解行为

热分解行为的研究有助于理解 GMP 对复合材料燃烧性能的影响规律。从图 8 和表 3 给出的 TG、DTG 曲线及相关数据可见，复合材料的初始分解温度 (T_{5%}，失重 5wt% 对应的温度)、最大

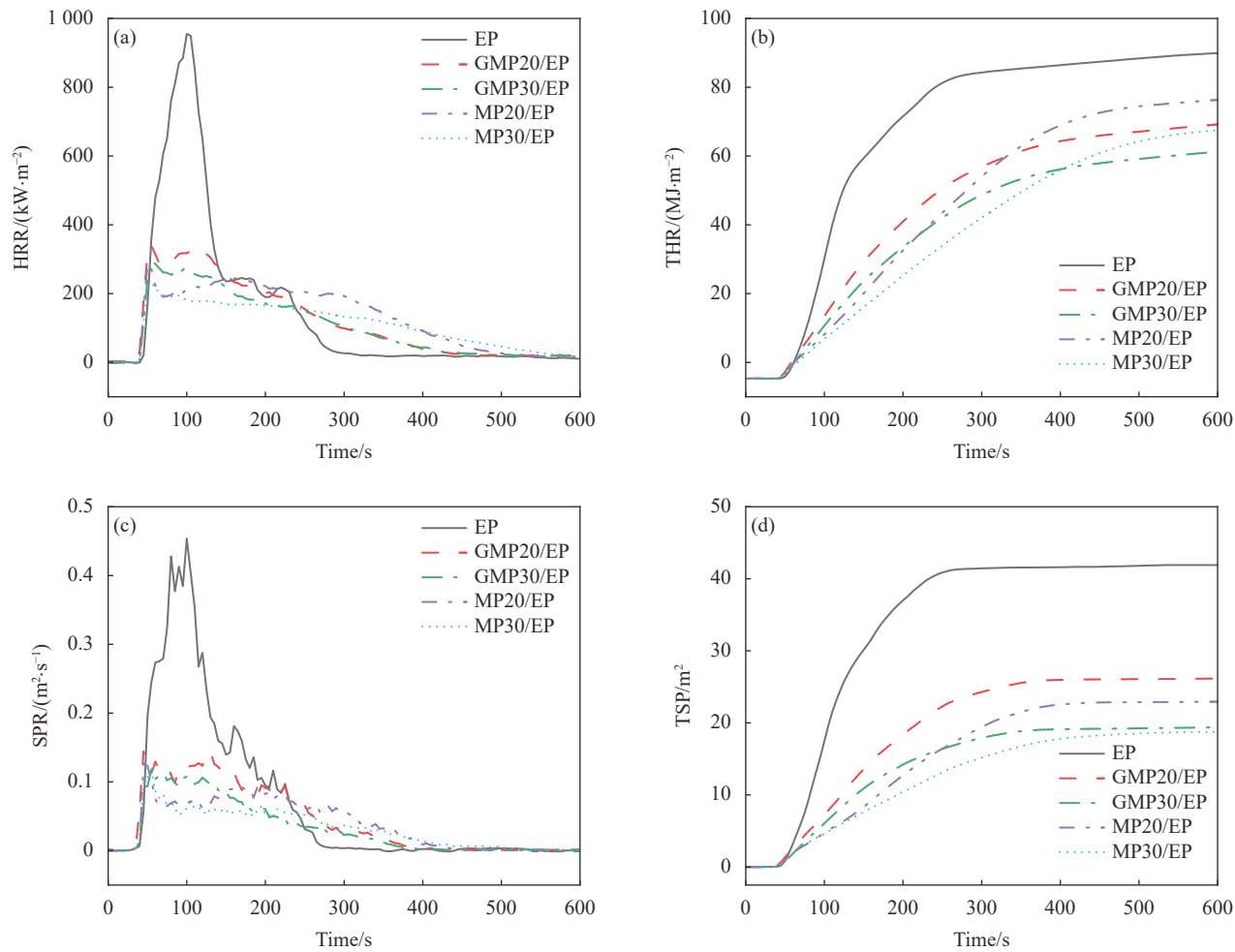


图6 EP、GMP/EP、MP/EP 复合材料的热释放速率 (HRR) (a)、总热释放速率 (THR) (b)、烟释放速率 (SPR) (c) 和总烟释放量 (TSP) (d) 曲线

Fig. 6 Heat release rate (HRR) (a), total heat release rate (THR) (b), smoke release rate (SPR) (c) and total smoke release (TSP) (d) curves of EP, GMP/EP, MP/EP composites

表 4 EP、GMP/EP、MP/EP 复合材料锥形量热仪测试数据						
Table 4 Combustion parameters of EP, GMP/EP, MP/EP composites from cone test						
Sample	TTI/s	PHRR/(kW·m ⁻²)	THR/(MJ·m ⁻²)	PSPR/(m ² ·s ⁻¹)	TSP/(m ² ·kg ⁻¹)	C _R /%
EP	40	954.8	90.0	0.454	41.9	5.0
GMP20/EP	37	339.5	70.2	0.144	26.1	23.6
GMP30/EP	42	297.4	62.7	0.118	19.5	31.3
MP20/EP	37	285.3	77.1	0.127	22.9	24.8
MP30/EP	37	247.7	68.6	0.116	18.7	29.6

Notes: TTI—Time to ignition; PHRR—Peak heat release rate; THR—Total heat release; PSPR—Peak smoke produce rate; TSP—Total smoke production; C_R—Char residues.

热分解温度 ($T_{\max}$) 低于 EP 基材，700℃ 下的残炭率显著增加。GMP30/EP 与 MP30/EP 复合材料 CR 增加的幅度相对较大，与上述阻燃性能提高的规律一致，反映了阻燃剂的凝聚相作用机制。值得注意的是复合材料的 $T_{5\%}$ ，通过计算值 $T_{5\%}\text{Cal.}$ 的分析可见，对于实验值与计算值的差值 $\Delta T_{5\%}$ ，GMP/EP 较 MP/EP 降低得更多，

说明除了受阻燃剂 $T_{5\%}$ 偏低的影响之外，GMP 促进基材热降解的作用更强。源于 GNP 的催化热降解^[10]与 MP 促进基材脱水交联作用的结合。

2.4 复合材料的导热性能及机制

图 9 为 EP 复合材料导热性能与阻燃剂添加量的关系。可见，随阻燃剂添加量的增加 GMP/

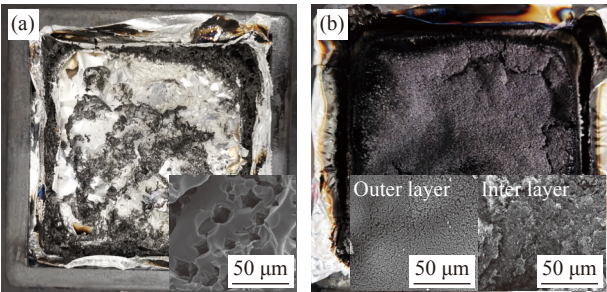


图7 EP (a) 和 GMP20/EP (b) 残炭的数码照片和插入的 SEM 图像
Fig. 7 Digital photos and inserted SEM images of EP (a) and GMP20/EP (b) char residues

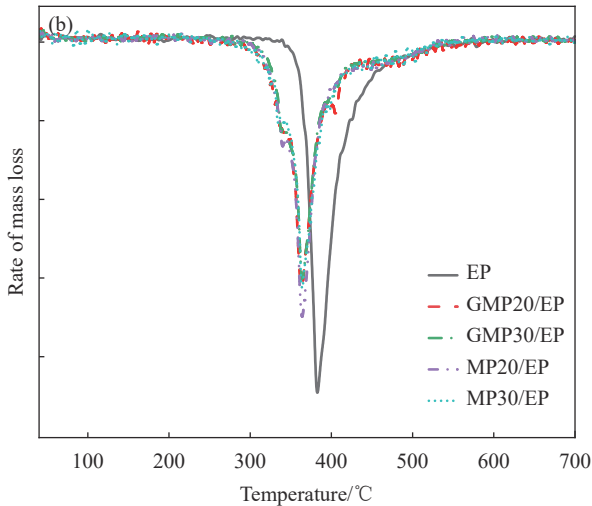
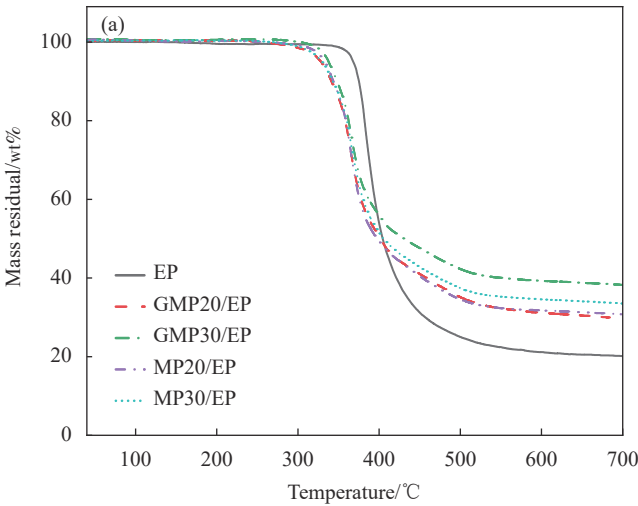


图8 氮气气氛下 EP、GMP/EP、MP/EP 复合材料的 TG (a) 和 DTG (b) 曲线
Fig. 8 TG (a) and DTG (b) curves of EP, GMP/EP, MP/EP composites under N₂ atmosphere

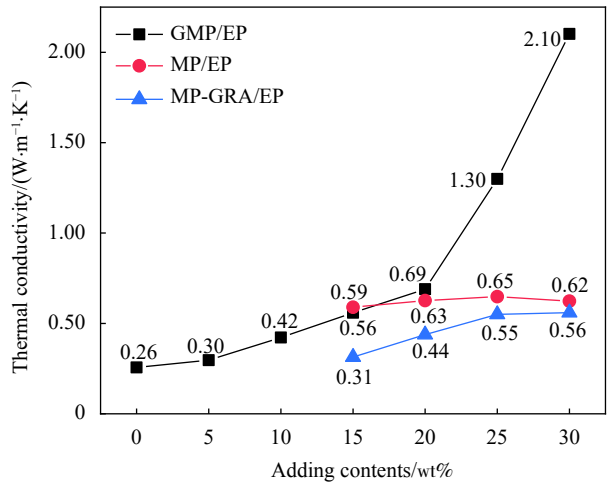


图9 EP 复合材料导热系数与阻燃剂添加量的关系
Fig. 9 Relationship between thermal conductivity and flame retardants contents of EP composites

GMP 赋予复合材料导热性的原因主要有两方面，一是 GMP 含有 MN 非共价修饰剥离的高

EP 的导热系数上升最显著。30 wt% 添加量下，GMP30/EP 的导热系数高达 $2.10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，相对于基材 EP 提高了 708%，相对于 MP30/EP 和 MP-GRA30/EP 分别提高了 239% 和 275%，且优于 BN^[33-34]、AlN^[35]、Al₂O₃^[36-37]、石墨^[38] 等传统导热填料 (图 10)，反映了石墨烯纳米片杂化阻燃剂 GMP 的多功能性和先进性。另外，值得注意的是 GMP/EP 曲线约在 20wt% 添加量附近呈现出导热系数变化的拐点，反映出纳米填料的逾渗现象。

导热 GNPs；其二是磷酸盐类化合物对环氧树脂具有良好的相容性，使 GMP 在基材有良好的分散性。由表 5 可见，复合材料的导热系数是热扩散

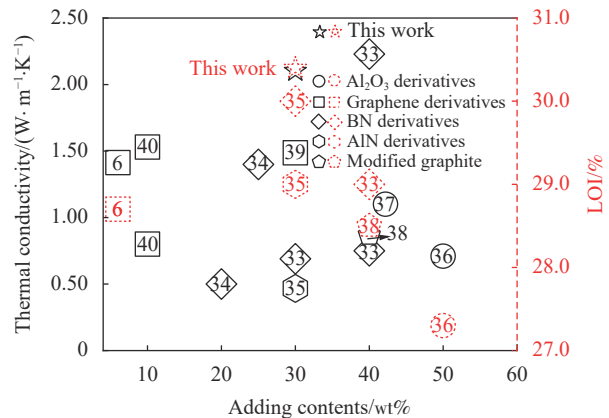


图10 相关报道的兼具阻燃导热复合材料导热系数和 LOI 的对比^[6, 33-40]
Fig. 10 Comparison of thermal conductivity and LOI of composites with flame retardant thermal conductivity was reported^[6, 33-40]

表 5 复合材料的热扩散系数 α 、比热容 C_p 、密度 ρ 及导热系数 λ

Table 5 Thermal diffusivity α , specific heat capacity C_p , density ρ and thermal conductivity λ of composites						
Sample	GNPs/wt%	GRA/wt%	$\alpha/(\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$C_p/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\lambda/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
EP	0	0	0.163	1.428	1.103	0.26
GMP30/EP	≥ 0.5	≤ 4.2	0.588	2.537	1.409	2.10
MP30/EP	0	0	0.197	2.483	1.274	0.62
MP-GRA30/EP	0	4.7	0.253	1.695	1.305	0.56

系数、比热容、密度三者的乘积，GMP30/EP 复合材料的热扩散系数最大，源于 GNPs 高导热的贡献。从图 11 复合材料的断面形貌可见，相对于图 11(g)EP 光滑的断面而言，复合材料的断面都显得粗糙。而图 11(b)GMP30/EP 中的阻燃剂与树脂界面相对模糊，说明 GMP 与树脂具有良好的相容性，导致 GMP 在基材中有良好的分散性，也使得材料具有更高的比热容 C_p 。相反，图 11(f) 的

MP-GRA30/EP 界面最清晰，说明 MP 与 GRA 共混的阻燃剂与树脂的相容性最差，分散性差的阻燃剂不能有效搭接形成导热网络，因此 MP-GRA/EP 表现出相对低的导热性能。为此，提出图 11(h)~11(k) 所示的导热机制，良好分散的填料使高导热石墨烯纳米片与石墨微片搭接形成热传导通道，显著降低了界面热阻，于是 GMP/EP 复合材料表现出相对最好的导热性能。

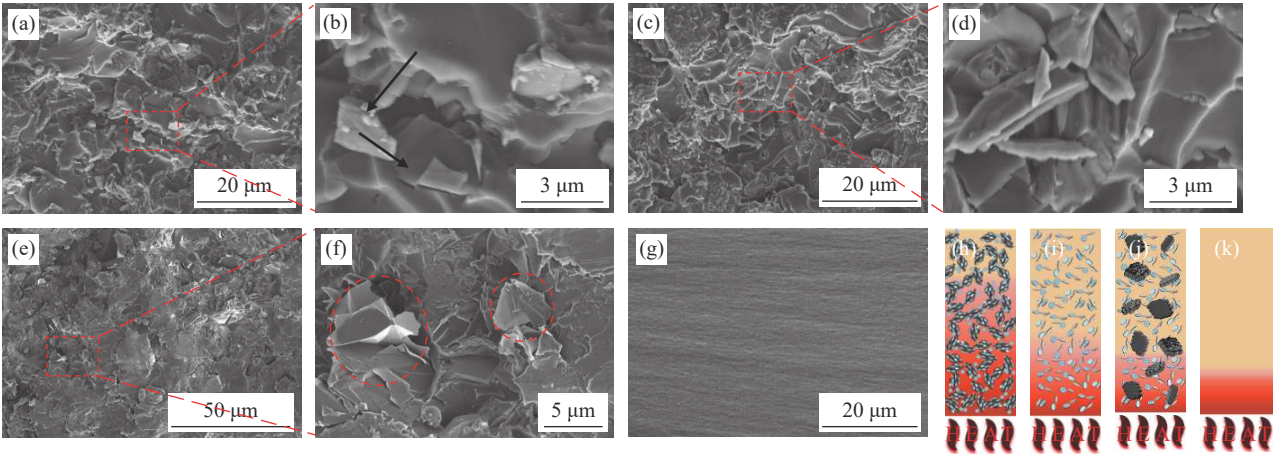


图 11 GMP30/EP ((a), (b), (h)), MP30/EP ((c), (d), (i)), MP-GRA30/EP ((e), (f), (j)) 和 EP ((g), (k)) 复合材料断裂表面的 SEM 图像及导热机制

Fig. 11 SEM images of fractured surfaces and heat conductive mechanism of GMP30/EP ((a), (b), (h)), MP30/EP ((c), (d), (i)), MP-GRA30/EP ((e), (f), (j)) and EP ((g), (k)) composites

3 结论

(1) 基于三聚氰胺和石墨烯之间的 π - π 相互作用，采用三聚氰胺为助剥离剂机械球磨的微粉石墨与磷酸液相反应，成功制备了石墨烯纳米片杂化三聚氰胺磷酸盐 (GMP)。GMP 中石墨烯纳米片的厚度约 2 nm(6 层)，横向尺寸在微米级；GMP 较三聚氰胺磷酸盐 (MP) 初始分解温度提升了 29.3℃，有更好的热稳定性。

(2) 加入 30wt% 的 GMP，环氧树脂 (EP) 复合材料的氧指数达到了 30.4%，UL 94 垂直燃烧为 V-0 级，峰值热释放和烟释放速率较 EP 分别降低了 69%、74.0%。EP 复合材料阻燃性能的提高与石墨微片和石墨烯纳米片良好分散、阻隔作用及三聚

氰胺磷酸盐成炭作用结合有关。

(3) GMP/EP 复合材料的导热系数随着 GMP 添加量增加而提高。当 GMP 含量为 30 wt% 时，GMP/EP 复合材料的导热系数达到 $2.10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，相对于 EP 提升了 708%。

参考文献：

[1] ZHANG D L, LIU S N, CAI H W, et al. Enhanced thermal conductivity and dielectric properties in electrostatic self-assembly 3D pBN@nCNTs fillers loaded in epoxy resin composites[J]. *Journal of Materiomics*, 2020, 6(4): 751-759.

[2] HUANG J, YANG W, ZHU J, et al. Silver nanoparticles

- decorated 3D reduced graphene oxides as hybrid filler for enhancing thermal conductivity of polystyrene composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 123: 79-85.
- [3] LI A, XU W, CHEN R, et al. Fabrication of zeolitic imidazolate frameworks on layered double hydroxide nanosheets to improve the fire safety of epoxy resin[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 112: 558-571.
- [4] FANG F, RAN S, FANG Z, et al. Improved flame resistance and thermo-mechanical properties of epoxy resin nanocomposites from functionalized graphene oxide via self-assembly in water[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 165: 406-416.
- [5] 李想, 陈润华, 魏毅, 等. 聚磷酸铵-三聚氰胺-三嗪成炭剂协同阻燃改性环氧树脂及玻璃纤维增强树脂复合材料[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(9): 2796-2806.
- LI Xiang, CHEN Runhua, WEI Yi, et al. Flame retardant epoxy resins and glass fiber reinforced epoxy composites synergistically modified by ammonium polyphosphate, melamine and tria-zine carbon-forming agent[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(9): 2796-2806(in Chinese).
- [6] FENG Y, LI X, ZHAO X, et al. Synergetic improvement in thermal conductivity and flame retardancy of epoxy/silver nanowires composites by incorporating "branch-like" flame retardant-functionalized graphene[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(25): 21628-21641.
- [7] MESTRY S, MHASKE S T. Synthesis of epoxy resins using phosphorus-based precursors for flame-retardant coating[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2019, 16(3): 807-818.
- [8] 江平开, 陈金, 黄兴溢. 高导热绝缘聚合物纳米复合材料的研究现状[J]. *高电压技术*, 2017, 43(9): 2791-2799.
- JIANG Pingkai, CHEN Jin, HUANG Xingyi. Research status of thermally conductive but electrically insulating polymer nanocomposites[J]. *High Voltage Engineering*, 2017, 43(9): 2791-2799(in Chinese).
- [9] LUO F, WU K, SHI J, et al. Green reduction of graphene oxide by polydopamine to a construct flexible film: Superior flame retardancy and high thermal conductivity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(35): 18542-18550.
- [10] SHAN L, YAN H, FANG Z, et al. Effect of graphene nanosheets on morphology, thermal stability and flame retardancy of epoxy resin[J]. *Composites Science & Technology*, 2014, 90(10): 40-47.
- [11] LIN L, PENG H, LIU Z. Synthesis challenges for graphene industry[J]. *Nature Materials*, 2019, 18(6): 520-524.
- [12] JEON I Y, ZHANG S, ZHANG L, et al. Edge-selectively sulfurized graphene nanoplatelets as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction: The electron spin effect[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(42): 6138-6145.
- [13] LEON V, QUINTANA M, ANTONIA HERRERO M, et al. Few-layer graphenes from ball-milling of graphite with melamine[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(39): 10936-10938.
- [14] LEÓN V, RODRIGUEZ A M, PRIETO P, et al. Exfoliation of graphite with triazine derivatives under ball-milling conditions: Preparation of few-layer graphene via selective non-covalent interactions[J]. *ACS Nano*, 2013, 8(1): 563-571.
- [15] CHA J, KIM J, RYU S, et al. Comparison to mechanical properties of epoxy nanocomposites reinforced by functionalized carbon nanotubes and graphene nanoplatelets[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 162(4): 283-288.
- [16] ZHANG A, LUAN J, ZHENG Y, et al. Effect of percolation on the electrical conductivity of amino molecules non-covalently coated multi-walled carbon nanotubes/epoxy composites[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(22): 8492-8497.
- [17] SHEN X, WANG Z, WU Y, et al. Multilayer graphene enables higher efficiency in improving thermal conductivities of graphene/epoxy composites[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(6): 3585-3593.
- [18] KIM H S, JANG J, LEE H, et al. Thermal management in polymer composites: A review of physical and structural parameters[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2018, 20(10): 180-204.
- [19] ZHENG Z, YANG T, WANG B, et al. Microencapsulated melamine phosphate via solgel method and its application in halogen-free and intumescent flame-retarding acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer[J]. *Polymer International*, 2015, 64(9): 1275-1288.
- [20] 沈聃, 陈力, 徐英俊, 等. 二苯氧基磷酸三聚氰胺盐阻燃改性环氧树脂[J]. *化学研究与应用*, 2017, 29(7): 1050-1055.
- SHEN Dan, CHEN Li, XU Yingjun, et al. Flame-retardant epoxy resin modified with melamine diphenyl hydrogen phosphate[J]. *Chemical Research and Application*, 2017, 29(7): 1050-1055(in Chinese).
- [21] QIN P, YI D, HAO J. Bi-layer molybdenum di-sulfide obtains from molybdenum disulfide-melamine cyanurate superlattice with a thermal shock[J]. *Advanced Powder Technology*, 2021, 32(5): 1594-1601.
- [22] 姜鹏, 张胜, 谷晓昱, 等. 新型三聚氰胺盐类阻燃剂的合成及其在聚乳酸中的应用[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(5): 197-199.
- JIANG Peng, ZHANG Sheng, GU Xiaoyu, et al. Synthesis of

- novel melamine salt flame retardant and its application in poly(lactic acid)[J]. *New Chemical Materials*, 2017, 45(5): 197-199(in Chinese).
- [23] 苗瑞珍. 三聚氰胺磷酸盐/季戊四醇复配阻燃PE的RMD模拟[D]. 太原: 中北大学, 2016.
- MIAO Ruizhen. Molecular dynamics simulations for flame retarded polyethylene with melamine phosphate and pentaerythritol[D]. Taiyuan: North University of China, 2016(in Chinese).
- [24] 郭承鑫, 秦铭骏, 翟一霖, 等. 杂化三聚氰胺聚磷酸盐的合成及其在聚酰胺6中的阻燃应用[J]. *中国塑料*, 2019, 33(8): 44-48.
- GUO Chengxin, QIN Mingjun, ZHAI Yilin, et al. Synthesis of melamine polyphosphate hybrid and its application for flame retardancy of polyamide 6[J]. *China Plastics*, 2019, 33(8): 44-48(in Chinese).
- [25] 中国石油和化学工业协会. 塑料用氧指数法测定燃烧行为第二部分: 室温实验: GB/T 2406.2—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- China Petroleum and Chemical Industry Association. Plastics: Determination of burning behaviour by oxygen index Part 2: Guidance: GB/T 2406.2—2009[S]. Beijing: China Standards Press, 2010(in Chinese).
- [26] 中国国家标准化管理委员会. 塑料燃烧性能的测定水平法和垂直法: GB/T 2408—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics: Determination of burning characteristics: Horizontal and vertical test: GB/T 2408—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2009(in Chinese).
- [27] International Organization for Standardization. Reaction to fire tests-heat release, smoke production and mass loss rate-Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method): ISO 5660-1[S]. Geneva: International Organization for Standardization, 2002.
- [28] LI L, HU H, DING S. Facile synthesis of ultrathin and perpendicular NiMn_2O_4 nanosheets on reduced graphene oxide as advanced electrodes for supercapacitors[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2018, 5: 1714-1720.
- [29] 徐少洪, 王正洲. 纳米三聚氰胺磷酸盐的合成及其在酚醛泡沫中的应用[J]. *材料研究学报*, 2015, 29(5): 377-382.
- XU Shaohong, WANG Zhengzhou. Preparation of nano melamine phosphate and its application in phenolic foam[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2015, 29(5): 377-382(in Chinese).
- [30] WEI D, LIU Y, WANG Y, et al. Synthesis of n-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(5): 1752-1758.
- [31] FENG D, ZHOU Z, BO M. An investigation of the thermal degradation of melamine phosphonite by XPS and thermal analysis techniques[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 1995, 50(1): 65-70.
- [32] LEWIN M. Synergism and catalysis in flame retardancy of polymers[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2001, 12(3): 215-222.
- [33] HUANG T, ZENG X, YAO Y, et al. Boron nitride/graphene oxide hybrids for epoxy composites with enhanced thermal conductivity[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(42): 35847-35854.
- [34] TENG C, MA C M, CHIOU K, et al. Synergetic effect of hybrid boron nitride and multi-walled carbon nanotubes on the thermal conductivity of epoxy composites[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 126(3): 722-728.
- [35] WANG F, SHI W, MAI Y, et al. Effect of thermal conductive fillers on the flame retardancy, thermal conductivity, and thermal behavior of flame-retardant and thermal conductive polyamide 6[J]. *Materials*, 2019, 12(24): 4114.
- [36] FENG Y, HU J, XUE Y, et al. Simultaneous improvement in the flame resistance and thermal conductivity of epoxy/ Al_2O_3 composites by incorporating polymeric flame retardant-functionalized graphene[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(26): 13544-13556.
- [37] CHOI S, KIM J. Thermal conductivity of epoxy composites with a binary-particle system of aluminum oxide and aluminum nitride fillers[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2013, 51: 140-147.
- [38] ZHANG S, TIAN Y, GU X, et al. Improving the flame resistance and thermal conductivity of ethylene-vinyl acetate composites by incorporating hexachlorocyclotriphosphazene-modified graphite and carbon nanotubes[J]. *Polymer Composites*, 2018, 39(S2): E891-E901.
- [39] GU J, LIANG C, ZHAO X, et al. Highly thermally conductive flame-retardant epoxy nanocomposites with reduced ignitability and excellent electrical conductivities[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 139: 83-89.
- [40] SONG S H, PARK K, KIM B H, et al. Enhanced thermal conductivity of epoxy-graphene composites by using non-oxidized graphene flakes with non-covalent functionalization[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(5): 732-737.