

## 阻燃功能化氮化硼杂化物的制备及其在环氧树脂中的性能

林黎明 王正洲

### Preparation of flame-retardant functionalized boron nitride hybrids and their properties in epoxy resin

LIN Liming, WANG Zhengzhou

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240422.002>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 磷-硼杂化聚合物/环氧树脂复合材料的制备及阻燃性能

Preparation and flame retardant properties of phosphorus-boron hybrid polymer/epoxy resin composites

复合材料学报. 2019, 36(1): 28–38 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180404.001>

#### 硫化DOPO衍生物阻燃环氧树脂的性能与阻燃机制

Properties and flame retardant mechanism of sulfuretted DOPO derivative in epoxy resin

复合材料学报. 2022, 39(10): 4518–4530 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211228.001>

#### 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>

#### 六方氮化硼-立方氮化硼/环氧树脂复合材料的制备与热物性能

Preparation and thermophysical properties of hexagonal boron nitride-cubic boron nitride/epoxy composites

复合材料学报. 2022, 39(6): 2599–2606 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210819.005>

#### 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

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

复合材料学报. 2023, 40(3): 1395–1405 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220415.003>

#### 磷氮复合阻燃环氧树脂的制备及其阻燃性能

Preparation and performance of flame-retardant epoxy resin composite containing phosphorus and nitrogen

复合材料学报. 2020, 37(11): 2707–2717 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200319.003>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240422.002

# 阻燃功能化氮化硼杂化物的制备及其在环氧树脂中的性能



分享本文

林黎明<sup>1</sup>, 王正洲<sup>\*1,2</sup>

(1. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 201804; 2. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804)

**摘要:** 氮化硼 (BN) 因表面呈惰性与环氧树脂 (EP) 相容性较差, 而且其阻燃效率也不高。通过将 9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物衍生物 (DMZ) 与  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  反应得到的配位化合物 (FeD) 在 BN 表面进行原位生长, 制备出阻燃功能化氮化硼 (FeD/BN)。将 FeD/BN 加入到 EP 中, 制备导热阻燃的 EP 复合材料。通过极限氧指数 (LOI)、垂直燃烧 (UL-94) 测试和锥形量热测试对复合材料的阻燃性能进行了研究, 发现含有 15wt% 的 FeD/BN 的 EP 复合材料 (15(Fe/B)/EP) 的 LOI 为 33.2%, 达到了 UL-94 的 V-0 级; 该复合材料峰值热释放速率 (pHRR)、总热释放量 (THR) 和总烟释放量 (TSR) 相较于纯 EP 分别降低 28.2%、18.9% 和 30.1%。导热系数测试表明, 15(Fe/B)/EP 的导热系数相较于纯 EP 的导热系数提高了 235%。此外, 与纯 EP 相比, 该复合材料的拉伸强度与冲击强度都有所提高。

**关键词:** 阻燃功能化氮化硼; 环氧树脂; 导热性能; 阻燃性能; 力学性能

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2025)02-0737-10

## Preparation of flame-retardant functionalized boron nitride hybrids and their properties in epoxy resin

LIN Liming<sup>1</sup>, WANG Zhengzhou<sup>\*1,2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China)

**Abstract:** Boron nitride (BN) exhibited poor compatibility with epoxy resin (EP) due to its inert surface, and its flame-retardant efficiency in EP was low. In this study, a coordination compound (FeD) was synthesized by a reaction between 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide derivative (DMZ) and  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . FeD was grown in situ on the surface of BN to prepare a flame-retardant functionalized boron nitride hybrid (FeD/BN). FeD/BN was incorporated into EP to prepare thermally conductive and flame-retardant EP composites. Limiting oxygen index (LOI) and vertical burning (UL-94) tests indicate that EP composite with 15wt% FeD/BN achieves a V-0 rating in the UL-94 test with a LOI value of 33.2%. Cone calorimetry test results show that the peak heat release rate, total heat release and total smoke release of the composite decrease by 28.2%, 18.9% and 30.1%, respectively compared to those of pure EP. Thermal conductivity of 15(Fe/B)/EP is 235% higher than that of pure EP. Tensile and impact strengths of 15(Fe-B)/EP are enhanced compared with those of pure EP.

**Keywords:** flame-retardant functionalized boron nitride hybrid; epoxy resin; thermally conductive performance; flame retardancy; mechanical properties

随着电子设备及微电子器件逐渐向智能化、集成化和微型化方向发展, 其工作频率和热流密

度急剧增加, 导致大量的热量在设备上积聚, 如果散热问题不能够有效解决, 不仅会影响设备的

收稿日期: 2024-03-07; 修回日期: 2024-04-08; 录用日期: 2024-04-14; 网络首发时间: 2024-04-23 11:54:31

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240422.002>

基金项目: 国家自然科学基金 (21975185)

National Natural Science Foundation of China (21975185)

通信作者: 王正洲, 博士, 研究员, 博士生导师, 研究方向为聚合物阻燃材料 E-mail: [zwang@tongji.edu.cn](mailto:zwang@tongji.edu.cn)

引用格式: 林黎明, 王正洲. 阻燃功能化氮化硼杂化物的制备及其在环氧树脂中的性能 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(2): 737-746.

LIN Liming, WANG Zhengzhou. Preparation of flame-retardant functionalized boron nitride hybrids and their properties in epoxy resin[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(2): 737-746(in Chinese).

工作效率和使用寿命, 而且还会引发火灾事故。因此, 在电子电气领域应用的材料需要同时具有优异的导热性能、电绝缘性和阻燃性能<sup>[1-3]</sup>。

环氧树脂 (EP) 由于具有优异的综合性能, 在很多领域得到了广泛应用。然而 EP 不仅导热性能较差, 其导热系数在  $0.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  左右, 而且极限氧指数在 20% 左右, 表现为易燃材料。因此在很多应用场合亟需开发高导热、阻燃的 EP 复合材料<sup>[4-7]</sup>。

目前, 提高 EP 导热性能常用的方法主要是添加高导热填料。导热填料通常分为金属类导热填料、碳类导热填料和陶瓷类导热填料<sup>[8-9]</sup>。金属类和碳类导热填料因具有很好的导电性, 不适合用作有绝缘要求的 EP 导热填料。下面简单介绍陶瓷类导热填料在 EP 中应用研究情况。陶瓷类填料主要有氮化硼 (BN)、氮化铝 (AlN)、氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 等<sup>[10]</sup>。在陶瓷类填料中, BN 因具有类似于石墨烯的层状结构, 具有优良的导热性能和电绝缘性能, 能够满足电子电气领域应用的要求, 受到研究者的青睐。但是 BN 表面呈化学惰性, 在 EP 基体中难以分散均匀, 造成复合材料力学性能下降, 而且 BN 和 EP 基体界面相容性较差, 二者界面之间会存在较大界面热阻, 使复合材料的导热系数难以大幅度提升<sup>[11-12]</sup>。

为了提高 BN 与 EP 之间相容性, 通常需要对 BN 进行表面改性处理<sup>[13]</sup>。Zhang 等<sup>[14]</sup>先使用具有邻苯二酚基团的多巴胺处理 BN 得到多巴胺修饰的 BN (DBN), 随后使用偶联剂 KH-560 对 BN 进行处理, 得到 KH-560 修饰的 DBN (k-DBN), 当 k-DBN 含量为 30wt% 时, k-DBN/EP 复合材料的导热系数为  $0.89 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 是相同添加量 BN/EP 复合材料的 125.5%, 是纯环氧树脂的 450%。

在电子电气领域很多应用场合, 除了要求 BN/EP 复合材料具有较好的导热性能, 还要求其具有优异的阻燃性能。由于 EP 本身阻燃性能较差, 一般通过添加阻燃剂的方式对其进行阻燃改性。例如, Hua 等<sup>[15]</sup>研究了一种含磷的硼酸盐阻燃剂的合成, 在 5wt% 的添加量下, EP 复合材料的极限氧指数 (LOI) 为 32.9%, 并能够达到 UL-94 V-0 级。He 等<sup>[16]</sup>合成了一种新型含磷阻燃剂 6-(3-(2-羟基苯基)丙基)二苯并-[1, 2]氧杂磷 6-氧化物 (HP-DOPO), 将其用于 EP 阻燃, 发现含有 5wt% 的阻燃剂的 EP 复合材料 LOI 为 35.6%, 也能够达到 V-0 级。为了改善 BN/EP 复合材料的阻燃性能, 研究者将经过表面阻燃功能化处理的 BN

作为填料, 制得阻燃导热的 BN/EP 复合材料<sup>[17]</sup>。Li 等<sup>[18]</sup>采用非共价离子液体对 BN 进行阻燃功能化, 当改性 BN 添加量为 12.1vol% 时, EP 复合材料的导热系数为  $0.79 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (较 EP 提高了 478%), 该复合材料的峰值放热率 (pHRR) 和总热释放量 (THR) 分别降低了 68.9% 和 42.3%。然而, 为了使 BN/EP 复合材料具有较好的导热性能和阻燃性能, 改性 BN 需要大量添加, 这样会在一定程度上影响 EP 复合材料的力学性能。

本文通过原位生长的方法, 采用高效阻燃剂, 即一种 9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 的衍生物与  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  反应得到配位化合物 (FeD) 对 BN 进行阻燃改性, 制备阻燃功能化的 BN 杂化物 (FeD/BN), 研究了 FeD/BN 对 EP 的阻燃性能、导热性能、力学性能等影响, 探讨了其在 EP 中的阻燃机制。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 原材料

9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO, 98%, 上海麦克林生化科技股份有限公司); 1-乙烯基咪唑 (VMZ, 99%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 4, 4'-二氨基二苯甲烷 (DDM, 99.0%), 九水合硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 98.5%), 国药集团化学试剂有限公司; 六方氮化硼 (h-BN, 平均尺寸  $5 \mu\text{m}$ , 博华斯纳米科技有限公司); 环氧树脂 E51 (广州富飞化工科技有限公司); 乙醇 (95%, 上海玻尔化学试剂有限公司)。

### 1.2 实验方法

FeD 制备过程见图 1。DOPO (0.22 mol) 于烧瓶中升温至  $140^\circ\text{C}$ , 加入 1-乙烯基咪唑 (0.20 mol), 升温至  $160^\circ\text{C}$  回流反应 12 h; 降温至  $80^\circ\text{C}$ , 加入 200 mL 无水乙醇, 搅拌溶解, 得到 9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物衍生物 (DMZ) 的乙醇溶液。室温下高速搅拌, 将  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0.033 mol) 的乙醇溶液逐滴加入 DMZ 的乙醇溶液中, 搅拌 1 h 后, 产物经过离心、洗涤和干燥, 得到 FeD。由于 DMZ 中的 N 原子含孤对电子, 可视为 Lewis 酸, 与  $\text{Fe}^{3+}$  能够发生配位作用, 使能够顺利反应成盐。

将 BN (120 g) 分散于乙醇中, 室温下与 DMZ 的乙醇溶液搅拌混合均匀后, 逐滴滴加  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0.033 mol) 的乙醇溶液, 继续搅拌 1 h, 产物经过离心、洗涤和干燥, 得到 FeD/BN,



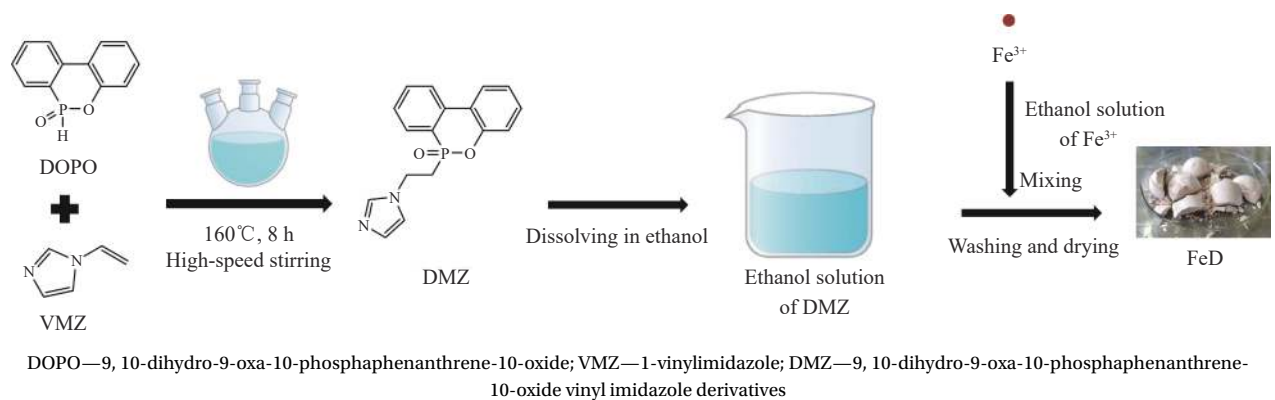


图1 9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 的衍生物与 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 反应得到配位化合物 (FeD) 的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic illustration of preparation of iron ion coordination compound of 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide vinyl imidazole derivatives (FeD)

如图 2 所示。根据 BN、FeD、FeD/BN 的热失重实验结果，计算出 FeD 占 FeD/BN 总质量的 24.1%。

称取一定量的 EP，升温至 100℃，然后将相应质量的 BN、FeD 或 FeD/BN 加入到 EP 中，搅

拌混合均匀后，加入对应质量的固化剂 DDM 并继续搅拌至 DDM 溶解，真空脱泡处理 5 min，然后在 120℃ 固化 2 h，150℃ 后固化 2 h，最后得到 EP 复合材料。EP 复合材料配方见表 1。

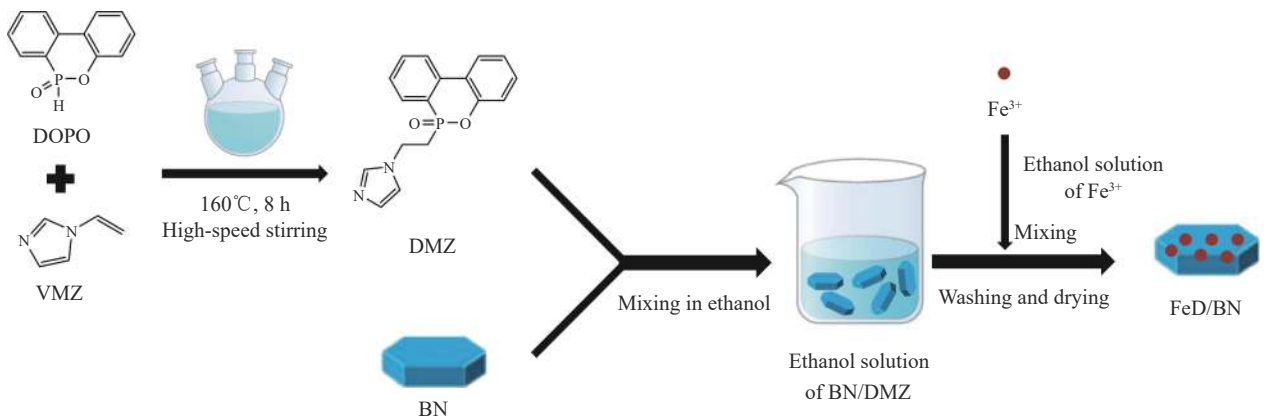


图2 FeD/BN 的制备过程示意图

Fig. 2 Schematic illustration of preparation of FeD/BN

表 1 环氧树脂 (EP) 复合材料的配方

Table 1 Formulations of epoxy resin (EP) composites

| Sample      | EP/wt% | DDM/wt% | FeD/BN/wt% | BN/wt% | FeD/wt% |
|-------------|--------|---------|------------|--------|---------|
| EP          | 80     | 20      | 0          | 0      | 0       |
| 5(Fe/B)/EP  | 76     | 19      | 5          | 0      | 0       |
| 10(Fe/B)/EP | 72     | 18      | 10         | 0      | 0       |
| 15(Fe/B)/EP | 68     | 17      | 15         | 0      | 0       |
| 15(Fe-B)/EP | 68     | 17      | 0          | 11.38  | 3.62    |
| 15BN/EP     | 68     | 17      | 0          | 15     | 0       |
| 15FeD/EP    | 68     | 17      | 0          | 0      | 15      |

Notes: FeD/BN—FeD functionalized BN; *n*(Fe/B)/EP—Epoxy composite with *n*wt%FeD/BN; 15(Fe-B)/EP—Epoxy composite with 15wt% FeD and BN compound (The compound ratio is calculated according to the load ratio); 15FeD/EP—Epoxy composite with 15wt%FeD; DDM—4, 4-diaminodiphenylmethane.

1.3 表征测试

FTIR 光谱使用傅里叶红外转换光谱仪

(Thermo corporation, Nicolet IS5) 进行分析，采用 KBr 压片法，波数范围是 4 000~500 cm<sup>-1</sup>。

XRD 采用布鲁克 D8 ADVANCE X 射线衍射仪进行测试, 电压为 40 kV, 采用铜靶作为激发源靶材 (波长  $\lambda=1.5406\text{ nm}$ ), 扫描范围为  $5^{\circ}\sim 60^{\circ}$ , 扫描速度为  $4^{\circ}/\text{min}$ 。

微观形貌和化学组成通过场发射扫描电子显微镜 (SEM, ZEISS Sigma 300) 和能谱仪 (Oxford Xplore 30) 进行表征, 表面进行喷金处理。

垂直燃烧 (UL-94) 等级通过 CFZ-3 型垂直燃烧测试仪 (南京江宁分析仪器有限公司) 进行测试, 尺寸为  $130\text{ mm}\times 13\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ , 重复测试 5 次取平均。

极限氧指数 (LOI) 通过 HC-2 氧指数仪器 (上海精密仪器仪表有限公司) 进行测试, 样品尺寸为  $130\text{ mm}\times 6.5\text{ mm}\times 3.2\text{ mm}$ , 重复测试 5 次取平均。

复合材料的燃烧行为通过 GOVMARK 的 MCC-2 型锥形量热仪 (Cone calorimeter, CCT) 进行测试, 热流密度为  $35\text{ kW}/\text{m}^2$ , 样品尺寸为  $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 。

树脂燃烧后残炭的拉曼光谱通过法国 HJY 公司生产的 HR800 高分辨率拉曼光谱仪进行分析, 仪器激光源采用氩激光束, 波长为  $532\text{ nm}$ 。

热分解特性通过热重分析仪 (Perkin Elmer STA 6000) 进行研究, 测试在氮气氛围下进行, 测试温度为  $30\sim 800^{\circ}\text{C}$ , 升温速率为  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 样品质量控制在  $(10\pm 1)\text{ mg}$ 。

导热性能通过导热系数仪 (Hotdisk, Hot Disk TPS2500S) 进行测试, 重复测试 3 次取平均。

拉伸性能通过万能试验机 (Instron, 3365) 进行测试, 样条为哑铃型试样, 拉伸速率为  $10\text{ mm}/\text{min}$ , 重复测试 5 次取平均。

冲击性能通过摆锤冲击试验仪 (美特斯工业系统有限公司, E21550) 进行测试, 样条为无缺口冲击样条, 尺寸为  $80\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ , 结果重复测试 5 次取平均。

2 结果与讨论

2.1 FeD/BN 的表征

BN、FeD、FeD/BN 的 FTIR 图谱如图 3(a) 所示。对于 FeD 而言,  $758\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰归于 P—C 的伸缩振动峰,  $1\,384\text{ cm}^{-1}$  处峰归于 C—N 基团的吸收峰<sup>[19]</sup>; 对于 BN 而言,  $1\,370\text{ cm}^{-1}$  和  $816\text{ cm}^{-1}$  吸收峰分别对应于 B—N—B 的共价键和面外 B—N 的拉伸振动峰<sup>[20]</sup>。FeD/BN 的谱图涵盖了 FeD 与 BN 的特征峰。

BN、FeD、FeD/BN 的 XRD 图谱如图 3(b) 所

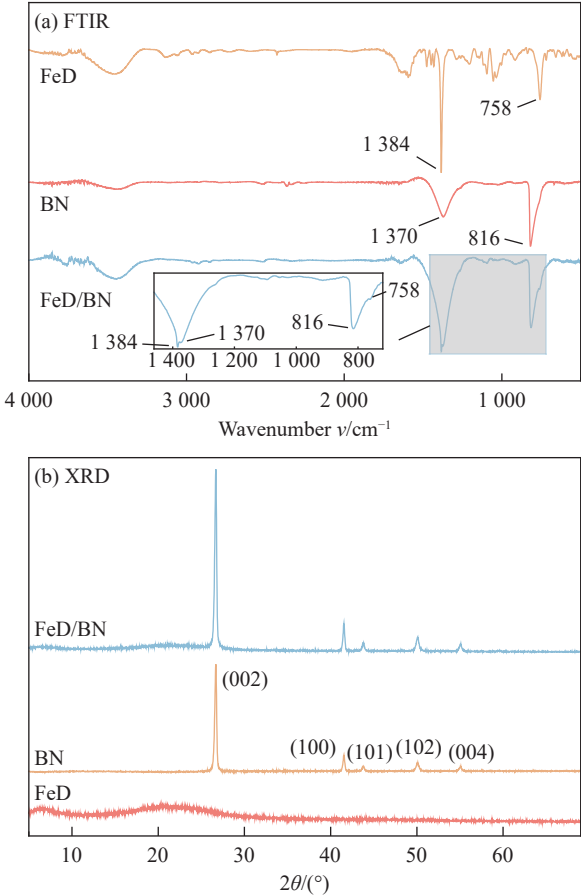


图 3 BN、FeD 和 FeD/BN 的 FTIR 图谱 (a) 和 XRD 图谱 (b)  
Fig. 3 FTIR spectra (a) and XRD patterns (b) of BN, FeD and FeD/BN

示。BN 在  $26.7^{\circ}$ 、 $41.5^{\circ}$ 、 $43.8^{\circ}$ 、 $50.1^{\circ}$  和  $55.1^{\circ}$  的一系列特征峰分别对应于 (002)、(100)、(101)、(102) 和 (004) 的晶格平面<sup>[21]</sup>; FeD 在  $20^{\circ}$  左右的宽衍射峰表明, FeD 为无定形态; 在 FeD/BN 的 XRD 图谱中观察到 BN 的所有衍射峰, 表明 FeD 的负载不会影响 BN 的晶体结构。

BN、FeD、FeD/BN 的微观表面形貌和化学组成如图 4(a)~图 4(h) 所示。对比 BN 和 FeD/BN 的 SEM 图像, FeD/BN 的 SEM 图显示 BN 表面能够观察到一些无定形颗粒; EDS 结果显示, 在 FeD/BN 表面除了含有 B 和 N 元素外, 还检测出 P、O 和 Fe 元素, 表明 FeD 在 BN 表面上成功负载。

2.2 EP 复合材料的阻燃性能

复合材料的垂直燃烧 (UL-94) 等级和极限氧指数 (LOI) 结果如图 5 所示。EP 的 LOI 仅有 22.5%。加入 15wt%BN 后, 15BN/EP 复合材料的 LOI 增加至 24.7%, 较 EP 提升了 9.8%。BN 作为一种片层状无机填料, 其单独使用时仅能够小幅度改善 EP 的 LOI。含 15wt% FeD 的 EP 复合材料 (15FeD/EP)

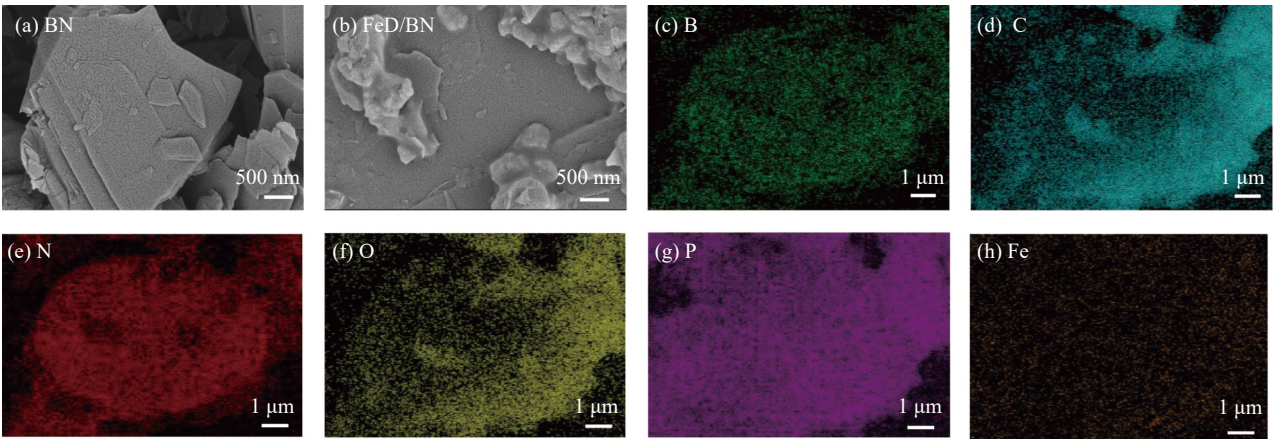


图4 BN (a) 和 FeD/BN (b) 的 SEM 图像; FeD/BN 的 EDS 图像: (c) B; (d) C; (e) N; (f) O; (g) P; (h) Fe  
Fig. 4 SEM images of BN (a) and FeD/BN (b); EDS images of FeD/BN: (c) B; (d) C; (e) N; (f) O; (g) P; (h) Fe

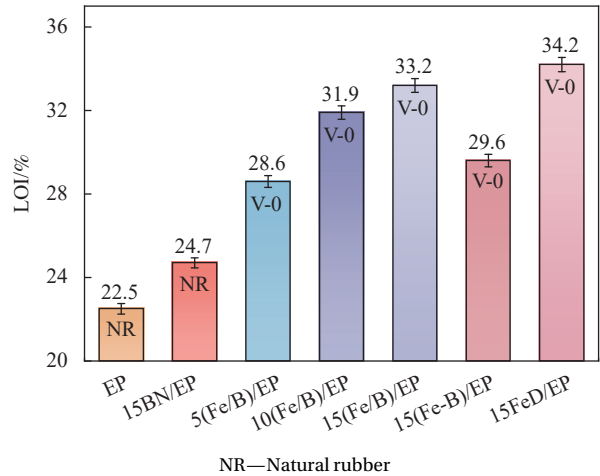


图5 EP 复合材料的极限氧指数 (LOI) 和垂直燃烧 (UL-94) 等级  
Fig. 5 Limiting oxygen index (LOI) and vertical burning (UL-94) results of EP composites

的 LOI 达 34.2%。(Fe/B)EP 复合材料的 LOI 随 FeD/BN 用量增加而逐渐增大, 当 FeD/BN 用量为 15wt% 时, 15(Fe/B)/EP 复合材料的 LOI 增加到 33.2%, 而将相同添加量 FeD 和 BN 的混合物加入到 EP 中, 其复合材料 15(Fe-B)/EP 的 LOI 只有 29.6%, 表明

FeD 与 BN 在 EP 中具有一定的阻燃协效作用。在 UL-94 测试中, EP 和 15BN/EP 没有等级 (NR), 而 15(Fe/B)/EP、15(Fe-B)/EP 和 15FeD/EP 复合材料都能够达到 V-0 级。

EP 复合材料的燃烧行为如图 6 和表 2 所示。EP 的峰值热释放速率 (pHRR)、总热释放量 (THR) 和总烟释放量 (TSR) 分别为 1 026 kW/m<sup>2</sup>、111 MJ/m<sup>2</sup> 和 2 770 m<sup>2</sup>/s。加入 15 wt% 的 FeD/BN 后, 复合材料的 pHRR、THR 和 TSR 分别降低了 28.2%、18.9% 和 30.1%, 表明 FeD/BN 能够减少 EP 的热释放和烟雾释放。在 15wt% 的添加量下, 15BN/EP、15(Fe-B)/EP 和 15FeD/EP 的 pHRR 分别较 EP 降低 9.1%、14.9% 和 40.9%, THR 分别降低 9.9%、10.8% 和 18.0%。较 15BN/EP 和 15(Fe-B)/EP 复合材料, 15(Fe/B)/EP 的 pHRR 和 THR 下降程度更大, 对 EP 阻燃性能的改善更显著。同时, 15(Fe/B)/EP 抑烟性能较好。15BN/EP、15(Fe-B)/EP 和 15FeD/EP 的 TSR 分别降低 22.6%、22.5% 和 40.3%。较 BN 和 FeD-BN, FeD/BN 在 EP 中表现出更好的抑烟性能。

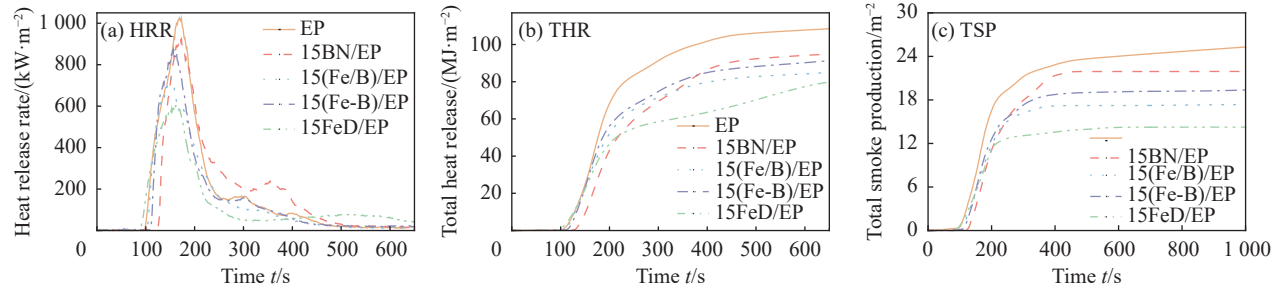


图6 EP 复合材料的燃烧行为: (a) 热释放速率 (HRR) 曲线; (b) 总热释放量 (THR) 曲线; (c) 总产烟量 (TSP) 曲线  
Fig. 6 Combustion behavior of EP composites: (a) Heat release rate (HRR) curves; (b) Total heat release (THR) curves; (c) Total smoke production (TSP) curves



表 2 EP 及其复合材料的锥形量热仪 (CCT) 测试结果  
Table 2 Cone calorimeter (CCT) test results of EP composites

| Sample      | TTI/s | pHRR/(kW·m <sup>-2</sup> ) | THR/(MJ·m <sup>-2</sup> ) | TSR/(m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ) |
|-------------|-------|----------------------------|---------------------------|----------------------------------------|
| EP          | 85    | 1 026                      | 111                       | 2 770                                  |
| 15BN/EP     | 125   | 932                        | 105                       | 2 143                                  |
| 15(Fe/B)/EP | 109   | 737                        | 90                        | 1 937                                  |
| 15(Fe-B)/EP | 102   | 873                        | 99                        | 2 146                                  |
| 15FeD/EP    | 99    | 606                        | 91                        | 1 655                                  |

Notes: TTI—Time to ignition; pHRR—Peak of heat release rate; TSR—Total smoke rate.

EP 复合材料 CCT 实验后的残炭照片，如图 7 所示。EP 和 15BN/EP 燃烧后仅残留少量残炭，而且残炭整体呈现破碎状。含有 FeD/BN 的 EP 复合材料燃烧后残炭质量较好，炭层高度也有所增加。

可以看出，15(Fe/B)/EP 的残炭高度和残炭质量显著优于 EP、15BN/EP 和 15(Fe-B)/EP。15FeD/EP 的残炭高度也比较高，其残炭完整且致密，表明 FeD 在 EP 中具有优异的阻燃和催化成炭作用。

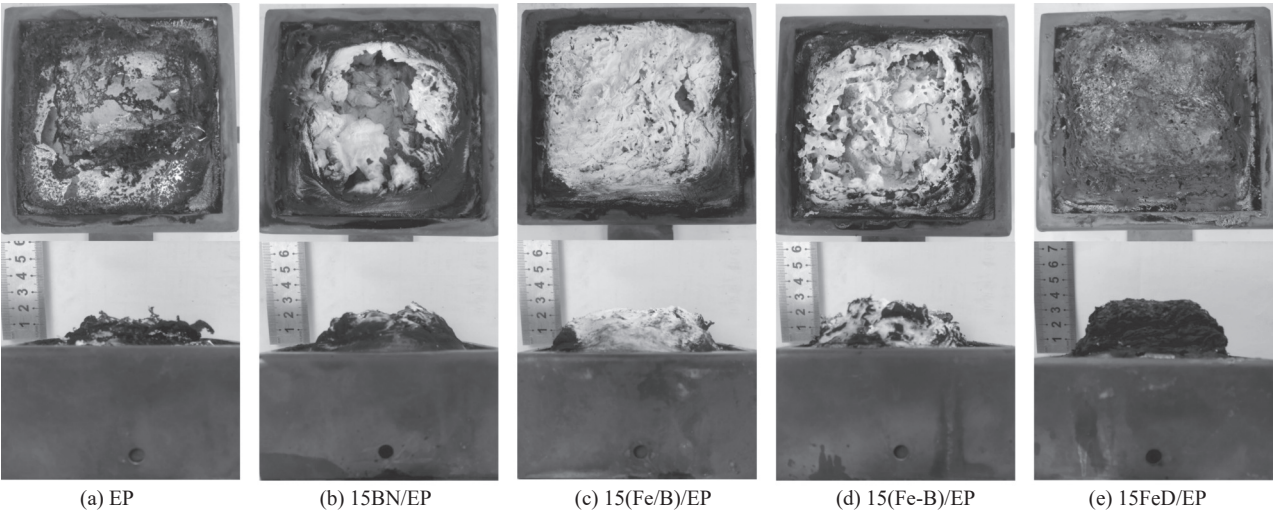


图 7 EP 复合材料经锥形量热 (CCT) 后的残炭照片

Fig. 7 Images of residues of EP composites after cone calorimeter (CCT) tests

复合材料残炭的表面形貌和化学组成如图 8 所示。EP 的残炭表面呈破碎状，内部有许多孔洞，构成空气和热量传递的通道，使 EP 阻燃性能较差；15BN/EP 残炭表面有许多 BN 团聚的颗粒，内部存在孔洞，BN 作为阻隔层，一定程度上减弱空气和热量的传递；15(Fe/B)/EP 残炭的表面呈光滑完整的状态，反映出 FeD 催化的炭层质量较好，能够有效隔绝空气和热量传递，使复合材料阻燃性能得到提升；15(Fe-B)/EP 的残炭与 15(Fe/B)/EP 较相似，但由于其为 FeD 与 BN 物理混合的原因，BN 在 EP 中分散性较差，一定程度上影响了炭层的致密程度，从而影响了其阻燃性能；15FeD/EP 的炭层表面光滑完整，反映出其具有较好的催化作用。残炭的 EDS 照片显示，15(Fe/B)/EP 的残炭除了含有 B、C、N 和 O 外，还含一定

量的 P 和 Fe 元素。  
复合材料的热分解曲线如图 9 所示。EP 在 800℃ 时的残炭率为 12.7%。15FeD/EP 的残炭率增加到 17.7%，相较于纯 EP 增加了 39%。15(Fe/B)/EP 在 800℃ 下的残炭率为 26.0%，高于 15(Fe-B)/EP 的 24.0%。残炭量的增加表明 FeD/BN 能够有利于催化复合材料在热分解时成炭。  
复合材料残炭的拉曼光谱如图 10(a)~10(e) 所示。它们的拉曼光谱都存在 1 590 cm<sup>-1</sup> 峰 (D 峰) 和 1 360 cm<sup>-1</sup> 峰 (G 峰)。常用它们的强度比 ( $I_D/I_G$ ) 来评估炭层的稳定性<sup>[22]</sup>。 $I_D/I_G$  的比值越小，残炭的石墨化程度越高，炭层稳定性越好。EP、15BN/EP、15FeD/EP、15(Fe-B)/EP 和 15(Fe/B)/EP 的  $I_D/I_G$  比分别为 3.13、3.04、3.01、2.73 和 2.38，呈逐渐降低趋势。表明 FeD/BN 在 EP 复合材料燃

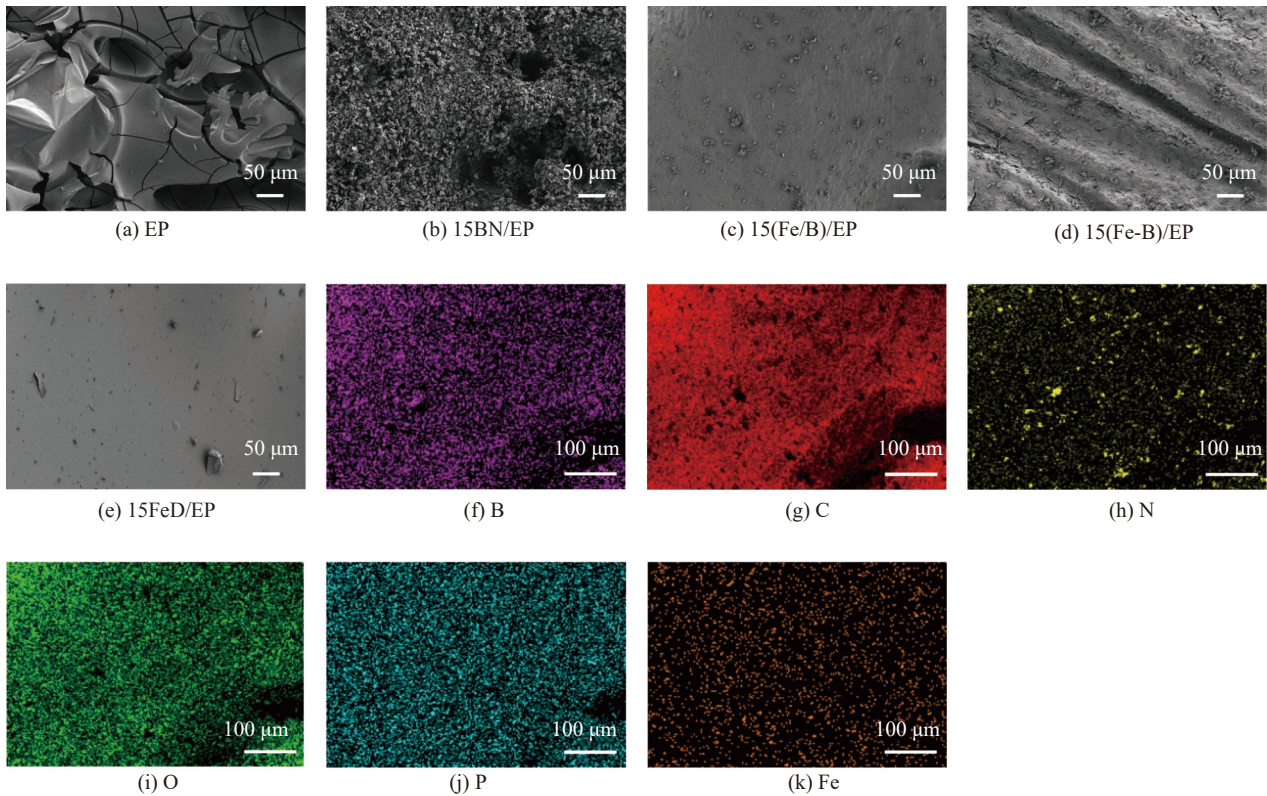


图8 EP复合材料残炭的SEM图像 ((a)-(e)); 15(Fe/B)/EP复合材料的EDS图像 ((f)-(k))

Fig. 8 SEM images of residues of EP composites ((a)-(e)); EDS images of residuals of 15(Fe/B)/EP ((f)-(k))

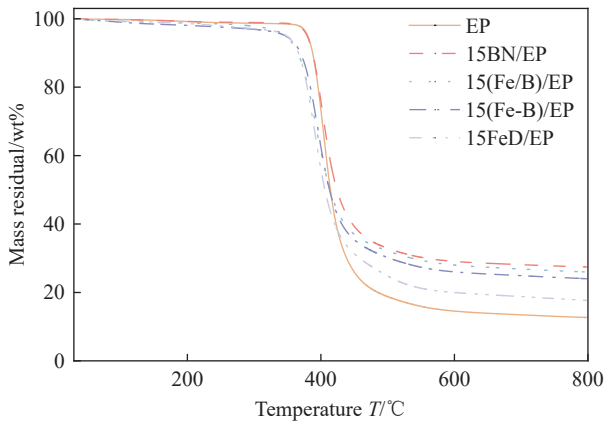


图9 EP复合材料的TG曲线 (N<sub>2</sub> 氛围)

Fig. 9 TG curves of EP composites (N<sub>2</sub> atmosphere)

烧时形成的炭层稳定性更好。

综合以上分析，FeD/BN在EP中可能的阻燃机制主要包括以下方面：(1) FeD/BN中FeD受热分解产生含磷的酸<sup>[23]</sup>，促进EP基体炭化，与此同时在其分解过程中会释放大量的不可燃气体，如NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>等，稀释了可燃气体的浓度，同时产生吹熄效应<sup>[24]</sup>；(2) FeD中的Fe<sup>3+</sup>有助于形成更致密的炭层<sup>[25]</sup>；(3) BN的片层高导热和物理阻隔作用，一方面热量传递降低了EP内部的热量积聚，使

内部温度下降，另一方面BN的片层结构，一定程度上减缓了可燃性热解产物的传递<sup>[26]</sup>。以上三部分协同作用，使EP复合材料的阻燃性能较好。

2.3 EP复合材料的导热性能

复合材料的导热测试结果如图11所示。EP的导热系数为0.20 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>。15BN/EP复合材料的导热系数增加至0.55 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>，是纯EP的275%。15(Fe/B)/EP复合材料的导热系数为0.47 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>，相较于15BN/EP有所降低，由于15(Fe/B)/EP中BN的相对含量较低，但是较EP提升了235%。15(Fe-B)/EP复合材料的导热系数(0.35 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>)比15(Fe/B)/EP复合材料要低。然而不含BN的15FeD/EP复合材料的导热系数仅为0.21 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>，与纯EP的相近。

综合上述结果，15(Fe/B)/EP可能的导热机制如下：BN的大量添加会导致团聚的产生，但是能有效改善复合材料的导热性能；FeD/BN比复配在EP中具有较好的导热性能，主要是当FeD负载BN表面后，BN在EP中分散性得到改善，BN团聚减少，FeD/BN在复合材料中更易于形成完整均匀的导热通路，因此15(Fe/B)/EP复合材料的导热系数比15(Fe-B)/EP高。但是与15BN/EP

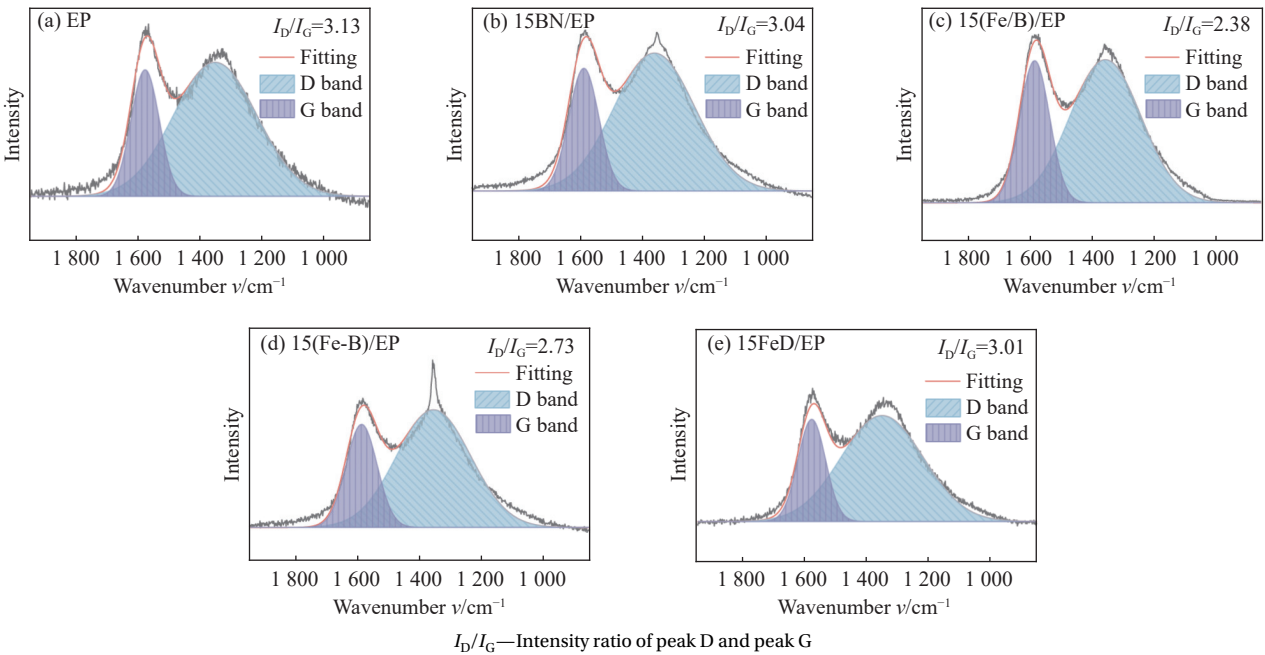


图 10 EP 复合材料残炭的拉曼光谱

Fig. 10 Raman spectra of residues of EP composites

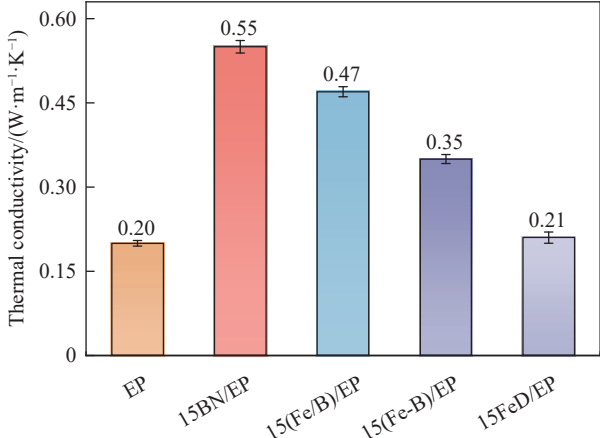


图 11 EP 复合材料的导热系数

Fig. 11 Coefficients of thermal conductivity of EP composites

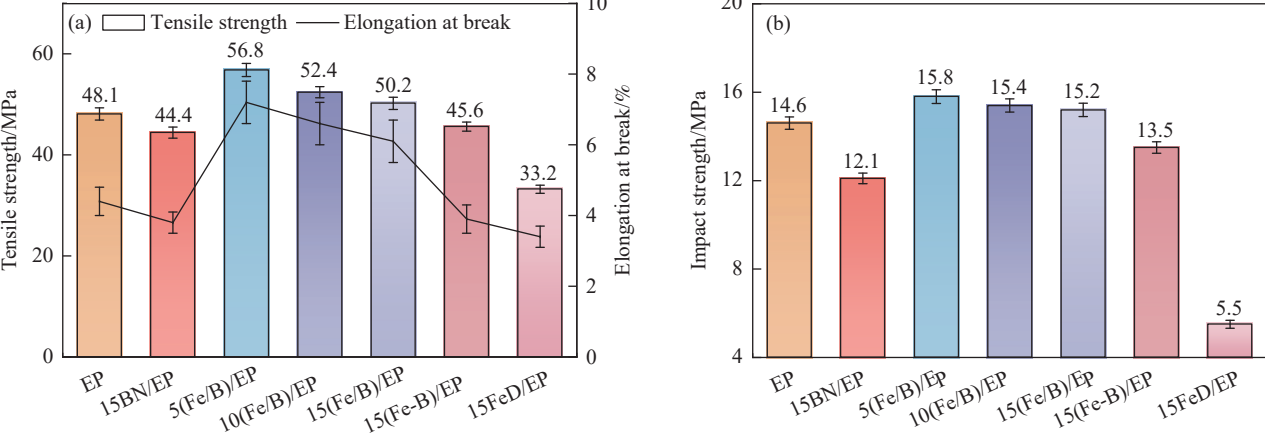


图 12 EP 复合材料的力学性能: (a) 拉伸强度和断裂伸长率; (b) 冲击强度

Fig. 12 Mechanical properties of EP composites: (a) Tensile strength and elongation at break; (b) Impact strength

相比, 由于 15(Fe/B)/EP 中 BN 实际含量的显著减少, 复合材料内部形成的导热通路不够完善, 因此相较于 15BN/EP, 15(Fe/B)/EP 的导热系数偏低。

2.4 EP 复合材料的力学性能

复合材料的拉伸性能和冲击性能结果如图 12(a) 和图 12(b) 所示。复合材料断面形貌如图 13(a)~13(d) 所示。EP 的拉伸强度和冲击强度分别为 48.1 MPa 和 14.6 MPa。含有 15wt%BN 的 EP 复合材料的拉伸强度和冲击强度分别下降至 44.4 MPa 和 12.1 MPa, 可能是由于 BN 表面呈惰性, 与 EP 基体相容性较差导致。15(Fe/B)/EP 复合材料的拉



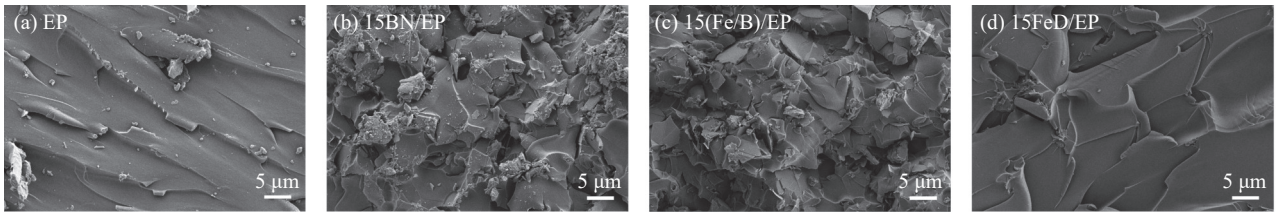


图 13 EP 复合材料的 SEM 图像

Fig. 13 SEM images of EP composites

伸和冲击强度分别为 50.2 MPa 和 15.2 MPa，较 EP 提升了 4.4% 和 4.1%，较 15BN/EP 提升了 13.1% 和 25.6%。FeD/BN 的加入使 EP 的拉伸和冲击性能均呈增加趋势，其原因可能是：(1) BN 作为层状填料，通常能够提升复合材料的机械强度，但是由于 BN 与 EP 基体之间相容性差，当其添加量较高时会出现团聚，如图 13(c) 所示，又会造成复合材料强度的降低<sup>[27]</sup>；(2) 当 FeD 负载于 BN 表面时

会改善 BN 与 EP 之间的相容性，BN 团聚显著性减少，如图 13(d) 所示，使 EP 复合材料的机械强度得到了提高<sup>[28]</sup>。

表 3 给出了本工作与文献 [17-18, 29] 中其他类似的导热阻燃 EP 复合材料的性能对比。可以看出，本工作兼顾了复合材料阻燃、导热和力学性能的改善，在相对较小的添加量下即可达到较显著的性能改善效果。

表 3 本工作和其他类似导热阻燃 EP 复合材料的性能比较<sup>[17-18, 29]</sup>

Table 3 Comparisons of this work and other typical thermal conductive and flame retardant EP composites<sup>[17-18, 29]</sup>

| Filler | Size   | Loading  | TC/(W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ) | LOI/% | pHRR   | Tensile strength | Ref.      |
|--------|--------|----------|------------------------------------------|-------|--------|------------------|-----------|
| h-BN   | 1-2 μm | 2wt%     | 0.23                                     | 34.3  | -44.7% | —                | [29]      |
| h-BN   | 3-5 μm | 12.1vol% | 1.04                                     | —     | -68.9% | —                | [18]      |
| h-BN   | 1-2 μm | 16wt%    | 0.69                                     | —     | -58.2% | +31.3%           | [17]      |
| h-BN   | 5 μm   | 11.3wt%  | 0.47                                     | 33.2  | -28.2% | +4.4%            | This work |

Notes: TC—Thermal conductivity; LOI—Limiting oxygen index.

3 结论

本工作为研发多功能的环氧树脂 (EP) 复合材料提供了新的策略。

(1) 采用一种 9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 的衍生物与 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 反应制得配位化合物 (FeD) 对 BN 进行阻燃改性，制备阻燃功能化的 BN 杂化物 (FeD/BN)，并以此为导热填料，制备出导热阻燃 EP 复合材料。

(2) 15(Fe/B)/EP 复合材料导热系数相较于纯 EP 提高了 235%，极限氧指数 (LOI) 达到 33.2%，并达到 UL-94 的 V-0 级，其峰值热释放速率 (pHRR)、总热释放量 (THR) 和总烟释放量 (TSR) 分别降低 28.2%、18.9% 和 30.1%。

(3) 15(Fe/B)/EP 复合材料的拉伸和冲击强度分别为 50.2 MPa 和 15.2 MPa，较 EP 提升了 4.4% 和 4.1%，较 15 BN/EP 提升了 13.1% 和 25.6%。

参考文献：

[1] TIAN S. Preparation and properties of nano-SiO<sub>2</sub>/grapheme flame retardant epoxy resin composites[J]. Journal of Functional Materials, 2020, 51(6): 6052-6056, 6095.

[2] XING W, CHEN L, ZHOU M, et al. Preparation of boron nitride/graphene composite thermal conductive filler and study on flame retardant, thermal conductivity and insulation properties of epoxy resin composites[J]. Scientia Sinica Chimica, 2023, 53(2): 207-216.

[3] WANG Y D, MA L, YUAN J, et al. A green flame retardant by elaborate designing towards multifunctional fire-safety epoxy resin composites[J]. Reactive & Functional Polymers, 2023, 191: 137823.

[4] LU J Y, WANG B B, JIA P F, et al. Designing advanced OD-2D hierarchical structure for epoxy resin to accomplish exceeding thermal management and safety[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 132046.

[5] 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: 137823.

[6] XIAO Y L, MU X W, CHEN S Q, et al. Biomass-derived polyphosphazene toward simultaneously enhancing the flame retardancy and mechanical properties of epoxy resins[J]. Chemosphere, 2023, 311: 137058.

[7] ZHANG W J, ZHOU M T, KAN Y C, et al. Synthesis and

- flame retardant efficiency study of two phosphorus-nitrogen type flame retardants containing triazole units[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 208: 110236.
- [8] JIA Y, SHI R, HU X, et al. Research progress on thermal conductive epoxy resin composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(4): 139-143, 149.
- [9] YANG J, YANG Y, JIA Y, et al. The development in preparation and application of thermal conductive composites[J]. *Polymer Bulletin*, 2021, 8: 1-8.
- [10] NIU W, ZHANG X, QIAO J, et al. Optimization formula design of thermal conductive insulating silicone rubber filler[J]. *New Chemical Materials*, 2020, 48(1): 115-119.
- [11] MIAO Z C, WU Z X, WANG T, et al. In situ synthesis of boron nitride "nanonoodles" based epoxy nanocomposites with enhanced thermal and dielectric properties[J]. *Polymer Composites*, 2022, 43(8): 5344-5352.
- [12] LI Z, LIRA S, ZHANG L, et al. Bio-inspired engineering of boron nitride with iron-derived nanocatalyst toward enhanced fire retardancy of epoxy resin[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 157: 119-130.
- [13] WANG C, HAO Z, SHEN Z, et al. Research progress of filler-filled polymer-based thermal conductive materials[J]. *Polymer Bulletin*, 2022, 1: 18-23.
- [14] ZHANG Y R, TUO R, YANG W, et al. Improved thermal and electrical properties of epoxy resin composites by dopamine and silane coupling agent modified hexagonal BN[J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(11): 4727-4739.
- [15] HUA Y F, LIU J, ZHANG J Y, et al. A compound with boron and phosphorus towards epoxy resin with excellent flame retardancy, smoke suppression, transparency, and dielectric properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 483: 149212.
- [16] HE Y F, CUI X Y, LIU Z S, et al. A new approach to prepare flame retardant epoxy resin with excellent transmittance, mechanical properties, and anti-aging performance by the incorporation of DOPO derivative[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 218: 110579.
- [17] BAO Q R, HE R, LIU Y, et al. Multifunctional boron nitride nanosheets cured epoxy resins with highly thermal conductivity and enhanced flame retardancy for thermal management applications[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2023, 164: 107309.
- [18] LI X W, FENG Y Z, 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.
- [19] LIU D Y, CUI Y H, ZHANG T L, et al. Improving the flame retardancy and smoke suppression of epoxy resins by introducing of DOPO derivative functionalized ZIF-8[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 194: 109749.
- [20] KOROGLU L, AYAS E, AY N. BNNS formation through surface modification of hBN nanopowders with a silane coupling agent[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2023, 45(8): 2222806.
- [21] CHEN Q, WANG Z Z. A copper organic phosphonate functionalizing boron nitride nanosheet for PVA film with excellent flame retardancy and improved thermal conductive property[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 153: 106738.
- [22] CAI W, FENG X M, WANG B B, et al. A novel strategy to simultaneously electrochemically prepare and functionalize graphene with a multifunctional flame retardant[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316: 514-524.
- [23] OU M Y, LIAN R C, LI R J, et al. A high-efficient DOPO-based flame retardant as a Co-curing agent for simultaneously enhancing the fire safety and mechanical properties of epoxy resin[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2023, 44(18): 202300262.
- [24] LI L, LI X W, WAN S B, et al. High-efficiency flame-retardant epoxy resin using phosphoraphenanthrene/thiazole-based co-curing agent[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2023, 148(19): 10115-10124.
- [25] LI J W, ZHENG P L, LIU H Y, et al. An organometallic flame retardant containing P/N/S-Cu<sup>2+</sup> for epoxy resins with reduced fire hazard and smoke toxicity[J]. *ACS Omega*, 2023, 8(18): 16080-16093.
- [26] WANG W, LIU Y, WANG Q. Adjustable boron nitride segregated framework in epoxy resin for high performance thermal management and flame retardant applications[J]. *Composites Science and Technology*, 2023, 242: 110161.
- [27] JIAO L M, WANG Y, WU Z H, et al. Effect of gamma and neutron irradiation on properties of boron nitride/epoxy resin composites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 190: 109643.
- [28] LI G H, MA Y J, XU H Y, et al. Hydroxylated hexagonal boron nitride nanoplatelets enhance the mechanical and tribological properties of epoxy-based composite coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 165: 106731.
- [29] FENG T T, CUI J H, OU M Y, et al. 0D-2D nanohybrids based on binary transitional metal oxide decorated boron nitride enabled epoxy resin efficient flame retardant coupled with enhanced thermal conductivity at ultra-low additions[J]. *Composites Communications*, 2023, 41: 101649.