# 电器封装用高效导热/阻燃环氧复合材料的制备

# 宁廷州,付玲,张敬芝

#### (枣庄学院 机电工程学院,山东 枣庄 277160)

摘要:目的 为了提高电器封装材料的安全性,制备出一种具有高效导热/阻燃的环氧复合材料。方法 通 过原位聚合法,采用三聚氰胺-甲醛树脂预聚体(MF)修饰石墨烯(G)/磷烯(BP)合成纳米填料,辅 以环氧树脂(E51)制备高导热/阻燃的环氧复合材料。通过 TGA、热线法和锥形量热法分别测试复合材 料的热稳定性、导热性和阻燃性。结果 研究结果表明,当 MF@BP/G 的质量分数为 3%时,环氧复合材 料的残碳量高达 22.19%,相较于纯的环氧复合材料提升了 76.77%;导热系数提升至 0.257 W/(m·K),提 升率为 27.86%;峰值热释放率、总的热释放量、峰值烟雾释放率和总的烟雾释放量分别下降了 43.76%, 27.72%,46.81%和 28.83%。结论 以 MF@BP/G 为功能填料,可以有效提高环氧复合材料的导热性和阻 燃性,有利于提升环氧复合材料的使用安全性。

关键词:原位聚合法;石墨烯;磷烯;热线法;锥形量热

中图分类号:TQ314.24<sup>+</sup>8;TQ325.1<sup>+</sup>2 文献标识码:A 文章编号:1001-3563(2020)03-0156-08 **DOI**:10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.03.024

# Preparation of Epoxy Composites with Highly Efficient Thermal Conductivity/Flame Retardancy for Electrical Packaging

#### NING Ting-zhou, FU Ling, ZHANG Jing-zhi

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Zaozhuang University, Zaozhuang 277160, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve the safety of electrical packaging materials and prepare an epoxy composite with highly efficient thermal conductivity and flame retardancy. Melamine-formaldehyde resin prepolymer (MF) was employed to modify graphene (G)/blackphosphorene (BP) to synthesize nano-filler via in-situ polymerization, and then epoxy composites with high thermal conductivity/flame retardancy were prepared with the supplement of E51. The thermal stability, thermal conductivity and flame retardancy of the composites were tested by TGA, hot wire method and cone calorimetry, respectively. The research results showed that, when the mass fraction of MF@BP/G was 3%, the residual charring rate of epoxy composites was as high as 22.19%, which was an increase of 76.77% compared with pure epoxy composites; the thermal conductivity was increased to 0.257 W/(m·K), and the increase rate was 27.86%; and the peak heat release rate, the total heat release, the peak smoke release rate and total smoke release decreased by 43.76%, 27.72%, 46.81% and 28.83%, respectively. MF@BP/G used as a functional filler can effectively improve the thermal conductivity and flame retardancy to improving the use safety of epoxy composites.

KEY WORDS: in-situ polymerization; graphene; blackphosphorene; hot wire method; cone calorimetry

收稿日期: 2019-11-12

通信作者:张敬芝(1978—),女,硕士,枣庄学院讲师,主要研究方向为机电一体化。

基金项目:枣庄市科技计划(2019GX10);枣庄学院博士科研启动基金(2018BS030)

作者简介:宁廷州(1988—),男,博士后,枣庄学院讲师,主要研究方向为机电一体化、新能源和材料。

环氧树脂(EP)因其具有机械强度高、粘接性能 好、易加工成型、耐化学性优良和尺寸稳定等优点, 在电子电器、国防军工、航空航天、汽车轮船、医疗 器械、建筑照明等领域具有极其广泛的应用[1-3]。 2018年国内环氧树脂产能约为 230 万 t, 占全球产能 总量的 45%左右。其中,电子电器行业对环氧树脂 的需求量最大,约占环氧树脂消费总量的41.28%。 尽管环氧树脂需求量巨大,但是常用的环氧树脂含 有大量的碳、氢和氧元素,属于易燃材料。同时, 由于电子设备在使用过程中会产生大量热,这些热 量如果不及时散去,就容易造成电子设备着火[4-5]。 由于普通环氧树脂的导热系数非常低, 仅为 0.17~ 0.21 W/(m·K), 很难满足实际的导热需要[6-7], 因此 EP 的导热性和阻燃性受到了前所未有的关注。石墨 烯<sup>[8]</sup>、氮化硼<sup>[9]</sup>、碳纳米管<sup>[10]</sup>等物质被广泛用来提升 EP 的导热性,而金属氧化物<sup>[11]</sup>、卤素阻燃剂<sup>[12]</sup>、氮 磷阻燃剂<sup>[13]</sup>、离子液体阻燃剂<sup>[14]</sup>等则被用来提高 EP 的阻燃性,这些方法对于提高 EP 的导热和阻燃具有 显著的促进作用,取得了较好的效果。这些研究往往 只侧重于导热或阻燃单方面的性能研究,且存在填料 与 EP 相容性差、添加量大等问题<sup>[15-18]</sup>。如果填料不 仅可以及时散热,还能提升 EP 的阻燃性,将为电器 材料的安全性提供双重保障。

石墨烯是当前报道的导热系数最高的材料(导热系数>5000 W/(m·K),具有比表面积大、声子传热散射小、传热效率高等优点,成为复合型导热高分子材料制备的主要填料<sup>[19]</sup>。磷烯是一种新型的二维材料,具有热稳定性高、尺寸效应独特、磷含量丰富、无毒无味等特点,逐渐成为近年来阻燃领域的研究热点<sup>[20]</sup>。文中研究通过将石墨烯(G)的高导热性和磷烯(BP)的强阻燃性相结合,采用三聚氰胺-甲醛树脂(MF)对其进行原位聚合,以提升G和BP对环氧树脂的相容性,制备出具有高效导热/阻燃的环氧复合材料,研究 MF 修饰的 G/BP 对 EP 复合材料的热稳定性、导热性和阻燃性的影响。

## 1 实验

### 1.1 原料

主要原料:EP 树脂,E51/CYD-128,岳阳巴陵 华兴石化有限公司;4,4-二氨基二苯甲烷(DDM), 101-77-9,AR,武汉拉那白医药化工有限公司;石墨 烯,XF001W,片径为0.5~5 µm,厚度为0~0.8 nm; 黑磷晶体(99.998%),XF161,南京先丰纳米材料科 技有限公司;三聚氰胺,AR,河南金腾化工产品有 限公司;甲醛溶液(质量分数为37%),AR,济南大 晖化工科技有限公司;乙醇,AR,广州化学试剂厂; N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),AR,东莞市今胜化工 有限公司;碳酸钠,AR,山东锦沅新材料科技有限 公司。

# 1.2 设备与仪器

主要设备和仪器:超声波细胞粉碎机,JY98-IIIN, 杭州聚同电子有限公司;超声波清洗器,SB-800DT, 宁波新芝生物科技股份有限公司;电热恒温鼓风干燥 烘箱,GZX-9246MBE,上海博迅医疗生物仪器股份 有限公司;集热式磁力搅拌锅,DF-101S,郑州杜南 仪器厂;顶置式电子搅拌器,OS20-S,大龙兴创实验 仪器(北京)有限公司;真空干燥箱,DZF-6020, 上海一恒科学仪器有限公司;离心机,L-450,深圳 市超杰实验仪器有限公司;热重分析仪,25800,费 尔伯恩精密仪器(上海)有限公司;注力面电镜, S3400N,日本日立公司;锥形量热仪,JFY-FL-010, 经方源质量技术(上海)有限公司;电子天平,AL204, 梅特勒-托利多公司;号热仪,TC3000E,西安夏溪 电子科技有限公司;光学显微镜,CX41,日本奥林 巴斯公司。

#### 1.3 实验流程

1)石墨烯和磷烯的制备。取一定量的石墨烯, 加入足量的 NMP 溶液后搅拌,用超声波清洗器分散 5h,功率为 260 W,随后置于离心机中离心 1h,转 速为 12 000 r/min,取下层沉淀在 120 ℃下真空干燥 至质量恒定,得到石墨烯。称取一定量的黑磷晶体于 洁净烧杯中,加入足量的 NMP 溶液,置于超声波细 胞粉碎机下剥离 3h,设置功率为 500 W,超声工作 时间为 4s,间歇时间为 5s,随后将悬浮液用离心机 在 3000 r/min 下离心 30 min,取上层悬浮液置于广口 瓶中,继续用超声波清洗器剥离 20 h,功率为 325 W, 最后对悬浮液离心 1h,转速为 12 000 r/min,取下层 沉淀在 120 ℃下真空干燥至质量恒定,得到磷烯。

2) 三聚氰胺-甲醛(MF)预聚体的合成。准确称量 5.0g 三聚氰胺粉末于三口烧瓶中,加入 50 mL 去离子水,将其置于磁力搅拌锅中,设置温度为 80 °C,逐滴加入质量分数为 37%的甲醛溶液 8.95 mL,用新配置的质量分数为 10%的碳酸钠溶液调节 反应的 pH 值在 8~9 之间,待反应完全后,再搅拌1h, 即得三聚氰胺-甲醛(MF)预聚体<sup>[18]</sup>。

3) 三聚氰胺-甲醛(MF)预聚体原位聚合石墨 烯(G)/磷烯(BP)填料的制备。称量 1.0g磷烯和 4.0g石墨烯置于烧杯中,加入 250 mL NMP 溶液超 声分散 3 h,功率为 325 W,随后将悬浮液加入 MF 中持续搅拌 5 h,转速为 500 r/min,设置温度为 80 ℃。 待反应结束后,对悬浮液真空抽滤、干燥,得到 MF 原位聚合 G/BP 的功能填料(MF@G/BP)。

4) 高效导热/阻燃环氧复合材料的制备。取适量的环氧 E51 于烧杯中, E51 和 DDM 的质量比为 4:1,

准确称量 DDM 溶于适量的丙酮中,将 E51 与 DDM 充分混合,随后将功能填料 MF@G/BP 分别按照设定 的比例加入 E51 和 DDM 的混合液中,在 50 ℃下真 空除去丙酮,随后置于恒温鼓风干燥箱中在温度 100 ℃下固化 2 h,在 150 ℃下固化 2 h,得到环氧复 合材料。

#### 1.4 表征与测试

1)用 SEM 表征石墨烯、磷烯及残碳的形貌。

2) 用光学显微镜表征纳米填料 MF@G/BP 在环 氧树脂中的分散情况。

3)用 TGA 表征环氧复合材料的热稳定性。

4)用导热仪测试环氧复合材料的导热系数,表 征其导热性。

5)用锥形量热仪测试环氧复合材料的热释放及 烟雾释放,表征其阻燃性。

# 2 结果与讨论

2.1 石墨烯和磷烯的形貌分析

采用扫描电镜(SEM)观测了剥离前后石墨烯和 磷烯的形貌,结果见图 1。

由图 1a 可以看出,多层石墨烯的层数较厚,尺 寸也较大,而剥离后的少层石墨烯表面光滑,清晰可 见,展现出石墨烯优异的平面结构单元(见图 1b)。 由图 1c 可知,黑磷晶体呈层状结构,表面粗糙不平, 这是由黑磷自身的蜂窝状褶皱结构决定的。图 1d 表 明,经过超声剥离后的黑磷烯表面整洁光滑,显示出 二维磷烯广阔的比表面积和尺寸效应。

2.2 纳米填料 MF@G/BP 的红外表征

为研究三聚氰胺-甲醛树脂预聚体(MF)对纳米 填料的修饰作用,采用红外光谱仪(FT-IR)分别对 纯的 G/BP 和 MF@G/BP 进行了红外测试,结果见 图 2。

从图 2 可以看出, 纯的 G/BP 几乎没有吸收峰, 这是因为石墨烯(G)和磷烯(BP)都是纳米无机物, 本身不存在特定的红外官能团。G/BP 在 3300~3500 cm<sup>-1</sup>处存在一个强度较弱的宽峰,这可能是由于磷烯 被氧化后与水形成了磷酸衍生物,其缔合羟基的吸收 峰。2 条曲线在 2360 cm<sup>-1</sup>处均有吸收,这是实验中 CO<sub>2</sub>的吸收峰。另外, MF@G/BP 的红外光谱分别在 3335,1593 和 1379 cm<sup>-1</sup>处均有很明显的吸收,分别 是 N-H、C=N 和 C-N 的伸缩振动峰,表明三聚氰胺-甲醛树脂预聚体(MF)成功地对 G/BP 进行了原位聚 合,形成了 MF 功能化的 G/BP 纳米填料。

2.3 纳米填料 MF@G/BP 在环氧中的分 散性

无机填料与聚合物树脂的相容性差、易团聚等一 直都是制约高性能复合材料发展的瓶颈问题。为了提 升 G/BP 与环氧树脂的相容性,选用 MF 预聚体原位 聚合 G/BP,以提高其在树脂中的分散性,结果见 图 3。



a 多层石墨烯

b 少层石墨烯



图 1 石墨烯及黑磷烯剥离前后的 SEM 图 Fig.1 SEM imageof graphene and black phosphorene before and after peeling





由图 3 可以看出,未经 MF 修饰的 G/BP 在树脂 中团聚现象严重,呈现较大的块状堆叠(见图 3a,c); 经过 MF 修饰后的 G/BP 在树脂中分散均匀,基本没 有团聚现象(见图 3b,d)。MF 树脂作为一种高分子 树脂,具有良好的树脂相容性,通过其对 G/BP 进行 修饰,可以极大地提升 G/BP 在树脂中的分散性,从 而最大限度地发挥 G/BP 的导热和阻燃效率。

#### 2.4 环氧复合材料的热稳定性

分别将质量分数为 1%, 2%, 3%的 MF@G/BP 加入环氧树脂中固化成型,并以纯的 E51 和质量分数 为 3%的 G/BP 固化后的试样为对比,做 TGA 测试, 结果见图 4。相应的热降解数据见表 1。



c G/BP在环氧中分散的SEM截面

d MF@G/BP在环氧中分散的SEM截面





图 4 试样的热失重曲线 Fig.4 Thermal weight loss curve of the samples

表 1	样品的热降解数据					
Tab.1 Thermal degradation data of the samples						

试样	<i>t</i> −5% /°C	<i>t</i> -50%/°C	t <sub>max</sub> /°C	残碳率 /%
E51	342.6	392.6	386.5	11.32
E51/MF@G/BP (1%)	345.6	397.9	390.2	17.50
E51/MF@G/BP (2%)	346.0	398.2	393.5	18.73
E51/MF@G/BP (3%)	354.7	402.3	399.6	20.01
E51/G/BP (3%)	346.1	403.4	398.4	14.76

注:*t*-5%为样品质量下降 5%时对应的温度;*t*-50%为样 品质量下降 50%时对应的温度;*t*max 为样品质量损失速率 最大时对应的温度;残碳率为温度在 800 ℃下对应的样品 质量保持率 从图 4 可以看出,加入填料 MF@G/BP 和 G/BP 后,环氧复合材料的热降解过程与纯 E51 类似,都只 有一个降解过程,热失重主要发生在 330~450 ℃之 间,这是由环氧树脂的开环降解导致的。明显可见, 随着 MF@G/BP 添加量的增加,环氧复合材料的热稳 定性曲线逐渐向高温区域移动,表明 MF@G/BP 可以 显著提升环氧复合材料的热稳定性。当热解温度达到 800 ℃时,添加了 MF@G/BP 的环氧复合材料的残碳 率明显高于纯 E51,这主要是因为 G 和 BP 在燃烧过 程中起到了促进成炭的作用。

由表 1 可知,加入 MF@G/BP 和 G/BP 后,环氧 树脂复合材料各阶段的热降解温度均呈增大趋势,这 主要归因于石墨烯和磷烯较高的热稳定性。当温度达到 800 ℃时,纯 E51 的残碳率仅为 11.32%,而 E51/MF@G/BP(3.0%)的残碳率高达 20.01%,相比纯 E51 提升了 76.77%。与此同时,E51/G/BP(3.0%)的残碳 率为 14.76%,相比纯 E51 仅提升了 30.39%,表明 G/BP 可以较好地提升环氧复合材料的残碳率,但是由于团聚 现象,无法最大限度地发挥其促进成炭的作用。

#### 2.5 环氧复合材料的导热性

采用导热仪分别测试了 E51 及其复合材料的导 热性,结果见图 5。

从图 5 可以看出,纯 E51 的导热系数很低,仅仅 只有 0.201 W/(m·K)。当 MF@G/BP 的质量分数为 1%, 2%和 3%时,环氧复合材料的导热系数分别提升至 0.213,0.224,0.257 W/(m·K),提升率分别为 5.97%, 11.44%和 27.86%,表明 MF@G/BP 可以较大地提升 环氧树脂的导热系数。直接加入 G/BP(3%)后,导热 系数仅为 0.245 W/(m·K),可见团聚现象会影响石墨 烯导热效率的提升。

## 2.6 环氧复合材料的阻燃性

环氧树脂极易燃烧,且在燃烧过程中会产生大量 的有毒、有害气体,会对人体健康造成极大的危害, 因此制备用于电器领域的环氧复合材料,其阻燃性是 必须要加以考虑的性能。采用锥形量热仪测试了环氧 及其复合材料的热释放速率、总的热释放量、烟雾释 放速率及总的烟雾释放量,结果见图 6。



注:1,2和3分别表示将质量分数为1%,2%和3%的MF@G/BP 加入E51中的复合材料;G/BP(3%)表示直接 添加质量分数为3%的G/BP到E51中的复合材料 图5 E51及其复合材料的导热性





Fig.6 Flame retardancy of E51 and its composites

由图 6a 可知 , 纯 E51 的峰值热释放速率(PHRR) 非常高,当加入 MF@G/BP 和 G/BP 后,其复合材料 的 PHRR 显著下降,表明实验所制备的填料可以显著 抑制环氧树脂在燃烧过程的热释放速率。从图 6b 可 以看出,加入 MF@G/BP 后, E51 复合材料的总热释 放量明显降低,而直接加入 G/BP 后, E51 复合材料 的总热释放量略微有所上升。这是因为石墨烯(G)本 身具有很高的导热能力,在燃烧过程中会迅速将热量 释放出来,从而导致总的热释放量增大。图 6c---d 显 示,加入 MF@G/BP 后, E51 复合材料的烟雾释放速 率和总烟雾释放量急剧下降,可见 MF@G/BP 可以起 到抑制烟雾释放的能力,这是因为磷烯(BP)在燃烧过 程中会捕捉自由基,从而抑制可燃气体与聚合物接 触;另一方面,磷烯会形成磷酸衍生物,进一步促进 致密炭层的形成,从而起到隔氧隔热的双重功能,最 终发挥出优异的抑烟性能<sup>[21-22]</sup>。作为对比样的 E51/G/BP, 其抑烟性能明显低于 E51/MF@G/BP, 这 是由于团聚现象影响了磷烯(BP)阻燃效率的提升。

相应的锥形量热测试数据见表 2。由表 2 可以看 出,纯 E51 具有高达 1260 kW/g<sup>2</sup>的最高热释放速率。 当加入 G/BP(3%)和 MF@G/BP(3%)后,E51 复合材料 的峰值热释放速率分别下降至 1008.7,708.6 kW/g<sup>2</sup>, 相较于纯 E51 分别下降了 19.94%和 43.76%。表 2 还 显示,纯 E51 的总热释放量为 80.8 MJ/m<sup>2</sup>,加入 MF@G/BP(3%)后,其复合材料的总热释放量下降到 58.4 MJ/m<sup>2</sup>,下降率为 27.72%,而 E51/G/BP(3%)的 总热释放量升高至 82.4  $MJ/m^2$ ,这主要归因于石墨烯 的平面结构,无法抑制总热量的释放。抑烟数据也同 样可以从表 2 得到。明显可见,加入 G/BP(3%)和 MF@G/BP(3%)后,E51 复合材料的峰值烟雾释放速 率(PSPR)分别从 0.47 m<sup>2</sup>/s 下降至 0.37 m<sup>2</sup>/s 和 0.25 m<sup>2</sup>/s,下降率分别为 21.28%和 46.81%;同时总的烟 雾释放量也由 32.6 m<sup>2</sup>下降至 30.2 m<sup>2</sup>和 23.2 m<sup>2</sup>,分 别下降了 7.36%和 28.83%。由图 6 和表 2 可知, MF@G/BP可以显著降低环氧复合材料的峰值热释放 速率和总热释放量,同时展现出优异的抑烟性能。

表 2 E51 及其复合材料的锥形量热测试数据 Tab.2 Cone calorimeter data of E51and its composites

试样	峰值热 释放速 率/ (kW·g <sup>-2</sup> )	总热释 放量/ (MJ·m <sup>-2</sup> )	峰值烟 雾释放 速率/ (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	总烟雾 释放量/ m <sup>2</sup>
E51	1260.0	80.8	0.47	32.6
E51/MF@G/BP (3%)	708.6	58.4	0.25	23.2
E51/G/BP (3%)	1088.7	82.4	0.37	30.2

# 2.7 炭层的阻燃机理分析

炭层可以通过微观的角度观察聚合物燃烧后的 形貌,从而推断出阻燃填料的阻燃机理。为了进一步 探讨 MF@G/BP 对环氧树脂的阻燃机理,测试了 E51 及其复合材料的炭层形貌,结果见图 7。



d E51的炭层

e E51/G/BP(3%)的炭层

f E51/MF@G/BP(3%)的炭层

图 7 E51 及其复合材料的锥形量热电子照片和炭层的 SEM 图 Fig.7 Digital image of E51 and its composites fromcone calorimeter and SEM image of charring layer 从图 7 可以看出 纯 E51 在结束锥形量热测试后, 残碳量非常少(见图 7a),加入 G/BP 后,残碳量得 到明显上升,但是炭层表面出现了较大的孔洞(见 图 7b),而加入 MF@G/BP 后,残碳量显著上升,且 呈现饱满致密的表面(见图 7c)。炭层的 SEM 照片 也显示出相同的结果,纯 E51 的炭层表面疏松,孔洞 很大(见图 7d),随着 G/BP 的加入,炭层表面逐渐 致密紧凑,孔洞缩小(见图 7e),而当加入 MF@G/BP 后,炭层表面更加致密紧凑,孔洞数量和尺寸都明显 减小(见图 7f)。由此可见,MF@G/BP 对环氧的阻 燃机理主要通过促进炭层的形成,在聚合物表面形成 隔热隔氧的阻隔层,抑制热量的传递和可燃气体的扩 散,发挥凝聚相阻燃机理,从而抑制聚合物的进一步 燃烧。

# 3 结语

通过三聚氰胺-甲醛(MF)树脂原位聚合石墨烯 (G)/磷烯(BP)制备兼具高效导热和阻燃的功能 填料,可以有效改善二维无机填料在聚合物树脂中的 分散性,提升填料的导热和阻燃效率。TGA测试表 明,加入MF@G/BP后可以显著提升环氧树脂的热稳 定性和残碳量。导热仪测试显示,由于石墨烯高效的 导热能力,环氧树脂中加入MF@G/BP后,复合材料 的导热性能明显提高。锥形量热测试结果表明,相比 G/BP,MF@G/BP具有更好的阻燃性能,环氧复合材 料的峰值热释放速率、总热释放量、峰值烟雾释放速 率和总烟雾释放量均显著降低,展现出优异的阻燃性 能。炭层的表征揭示了MF@G/BP在环氧树脂中发挥 凝聚相的阻燃机理,可以快速促进炭层的形成。

#### 参考文献:

- 于永建,李玲,段宪法.环三磷腈衍生物在环氧树脂 阻燃方面的应用[J].化工新型材料,2019,47(4): 230—234.
   YU Yong-jian, LI Ling, DUAN Xian-fa. Application of Hexachlorocyclotriphosphazene Derivative in Flame Retardant of Epoxy Resin[J]. New Chemical Materials, 2019,47(4):230—234.
- [2] 李胜楠. 笼网结构含磷 POSS 反应型阻燃剂在环氧 树脂中的应用[D]. 保定:河北大学, 2019: 11—15.
   LI Sheng-nan. Cage-ladder-structure, Phosphorus-containing POSS Reactive-type Flame Retardants and Their Application in Epoxy Resin[D]. Baoding: Hebei University, 2019: 11—15.
- [3] 刘光亚. 腐植酸及其复合物用作环氧树脂阻燃剂的 性能研究[D]. 开封: 河南大学, 2019: 13—20.
   LIU Guang-ya. Study on the Properties of HumicAcid and Its Compounds as Flame Retardants for Epoxy

Resins[D]. Kaifeng: Henan University, 2019: 13-20.

 [4] 宋莉, 贾振福. 阻燃高分子材料的研究进展及其在 工程领域的应用[J].合成树脂及塑料, 2018, 35(5): 91—95.

SONG Li, JIA Zhen-fu. Research Progress of Flame Retardant Polymers andTheir Application in Engineering[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2018, 35(5): 91-95.

- [5] 宁廷州,张敬芝,付玲. 阻燃高分子材料在电气封装 领域的研究进展[J]. 塑料工业,2019,47(10):1—6. NING Ting-zhou, ZHANG Jing-zhi, FU Ling. Research Advances of Flame Retardant Polymer Materials in the Field of Electrical Packaging[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(10): 1—6.
- [6] 许佳敏. 导热高分子材料的研究与应用[J]. 化工设 计通讯, 2019, 45(2): 72.
   XU Jia-min. Research and Application of Thermal Conductive Polymer Materials[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2019, 45(2): 72.
- [7] 杨国栋. 试论导热高分子材料的实践应用[J]. 新材料与新技术, 2016, 42(12): 50—56.
   YANG Guo-dong. Application of Thermal Conductive Polymeric Materials[J]. New Material and New Technology, 2016, 42(12): 50—56.
- [8] 陈敏仪. 石墨烯微片/碳纳米管/HDPE 导热复合材料 的制备及性能研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2016: 16—20.

CHEN Min-yi. Preparation and Properties of Graphene Nanoplatelets/Carbon Nanotubes/HDPE Thermally Conductive Composites[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2016: 16—20.

- [9] GU Jun-wei, GUO Yong-qian, YANG Xu-tong, et al. Synergistic Improvement of Thermal Conductivities of Polyphenylene Sulfide Composites Filled with Boron Nitride Hybrid Fillers[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 95: 267—273.
- [10] WU Kai, LI Yuan-wei, HUANG Rui, et al. Constructing Conductive Multi-walled Carbon Nanotubes Network inside Hexagonal Boron Nitride Network in Polymer Composites for Significantly Improved Dielectric Property and Thermal Conductivity[J]. Composites Science and Technology, 2017, 151: 193—201.
- [11] 胡勇辰,潘健,徐卫兵. 三氧化二锑协效 MH 阻燃 EVA 复合材料的研究[J]. 塑料工业, 2019, 47(3): 115—118.
  HU Yong-chen, PAN Jian, XU Wei-bing. Study on Synergistic Flame Retardance of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in EVA/MH Composites[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(3): 115—118.
  [12] 罗贝 预测镜 扬军 膨胀阻燃 EVA 的阻燃性能乃
- [12] 罗丹, 颜渊巍, 杨军. 膨胀阻燃 EVA 的阻燃性能及 机理研究[J]. 塑料工业, 2016, 44(5): 75—79.
   LUO Dan, YAN Yuan-wei, YANG Jun. Flame Retardancy and Flame-retardant Mechanism of EVA Modified with Intumescent Flame Retardant[J]. China Plastics

Industry, 2016, 44(5): 75-79.

- [13] XU Lin-li, XIAO Lin-hong, JIA Pan, et al. Lightweight and Ultrastrong Polymer Foams with Unusually Superior Flame Retardancy[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9(31): 26392—26399.
- [14] XIAO Fei, WU Kun, LUO Fu-bin, et al. An Efficient Phosphonate-based Ionic Liquid on Flame Retardancy and Mechanical Property of Epoxy Resin[J]. J Mater Sci, 2017, 52(24): 13992—14003.
- [15] 丛佳玉,张世锋,张求慧. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/聚磷酸铵对聚氨酯 木粉复合发泡材料的阻燃抑烟性能[J]. 林业工程学 报, 2018, 3(3): 95—101.
  CONG Jia-yu, ZHANG Shi-feng, ZHANG Qiu-hui. Incorporation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ammonium Polyphosphate to Foamed Wood-polyurethane Composites for Smoke Suppression and Flame Resistance[J]. Journal of Forestry Engineering, 2018, 3(3): 95—101.
- [16] 胡云,薄采影,刘承果,等. 蓖麻油基含硅阻燃增塑 剂的合成及其在聚氯乙烯中的应用[J]. 林业工程学 报, 2019, 4(3): 100—105.
   HU Yun, BO Cai-ying, LIU Cheng-guo, et al. Synthesis

and Properties of Silicon-containing Castor Oil BasedPlasticizer and Its application in Poly (Vinyl Chloride)[J]. Journal of Forestry Engineering, 2019, 4(3): 100–105.

[17] 黎航,刘志鹏,杨政,等.有机蒙脱土协同壳聚糖基 膨胀型阻燃剂阻燃聚乳酸研究[J].林业工程学报, 2017,2(4):77—83.

> LI Hang, LIU Zhi-peng, YANG Zheng, et al. Synergistic Effect of Organic Montmorillonite and Chi

tosan-based Intumescent Flame Retardant on Flame Retardant Properties of Polylactic Acid[J]. Journal of Forestry Engineering, 2017, 2(4): 77–83.

- [18] 李晖, 吕黄飞, 陈美玲, 等. 阻燃处理竹丝装饰材的热 解及燃烧特性[J]. 林业工程学报, 2018, 3(3): 12—17. LI Hui, LYU Huang-fei, CHEN Mei-ling, et al. Pyrolysis and Combustion Characteristics of Fire Retardant Treated Decorative Bamboo Filament[J]. Journal of Forestry Engineering, 2018, 3(3): 12—17.
- [19] LUO Fu-bin, WU Kun, SHI Jun, 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.
- [20] 贾蕾, 雷天民. 二维黑磷物理性质及化学稳定性的研究进展[J]. 材料导报, 2018, 32(7): 1100—1106. JIA Lei, LEI Tian-ming. Research Progress on Physical Properties and Chemicals Stability of Two-dimensional Black Phosphorus[J]. Materials Reports, 2018, 32(7): 1100—1106.
- [21] QIU Shui-lai, ZOU Bin, SHENG Hai-bo, et al. Electrochemically Exfoliated Functionalized Black Phosphorene and Its Polyurethane Acrylate Nanocomposites: Synthesis and Applications[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11: 13652—13664.
- [22] YU Bin, SHI Yiong-qian, YUAN Bi-he, et al. Enhanced Thermal and Flame Retardant Properties of Flame-retardant-wrapped Graphene/epoxy Resin Nanocomposites[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(15): 8034—8044.