

# 无卤阻燃环氧树脂在电子封装领域的研究进展

于光<sup>1</sup>, 郑元丰<sup>2\*</sup>

(1. 深圳职业技术学院 传播工程学院, 广东 深圳 518055;

2. 中山火炬职业技术学院, 广东 中山 528436)

**摘要:** **目的** 综述无卤阻燃环氧树脂的最新研究进展, 为开发高效阻燃封装材料提供研究思路和技术指导。**方法** 采用文献调研法介绍无卤阻燃环氧树脂的种类、阻燃机理, 总结当前无卤阻燃环氧树脂在电子封装领域的应用现状和技术进展, 并对其未来发展趋势进行展望。**结果** 与本征型无卤阻燃环氧树脂和反应型无卤阻燃环氧树脂相比, 填充型无卤阻燃环氧树脂具有工艺简单、种类齐全、性能高效等优点, 成为无卤阻燃环氧树脂中应用最广的种类。**结论** 无卤阻燃环氧树脂能够有效提升电子封装材料的火灾安全性, 延长电子器件的使用寿命, 促进5G电子器件的高速发展。

**关键词:** 无卤阻燃; 环氧树脂; 电子封装; 阻燃机理; 5G电子

**中图分类号:** TQ314.24<sup>+</sup>8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2023)19-0137-12

**DOI:** 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.19.018

## Research Progress of Halogen-free Flame Retardant Epoxy in Electronic Packaging

YU Guang<sup>1</sup>, ZHENG Yuan-feng<sup>2\*</sup>

(1. School of Communication, Shenzhen Polytechnic University, Guangdong Shenzhen 518055, China;

2. Zhongshan Torch Polytechnic, Guangdong Zhongshan 528436, China)

**ABSTRACT:** The work aims to review the latest research progress of halogen-free flame retardant epoxy and provide research ideas and technical guidance for the development of high efficient flame retardant packaging materials. The types and mechanism of halogen-free flame retardant epoxy were introduced by literature survey, the application status and technical progress of halogen-free flame retardant epoxy in electronic packaging were summarized, and the future development trend was prospected. Compared with the intrinsic and reactive halogen-free flame retardants, the filled halogen-free flame-retardant epoxy had the advantages of simple process, complete variety and high performance, it was the most widely used halogen-free flame retardant epoxy. Halogen-free flame epoxy could effectively enhance the fire safety of electronic packaging materials, extend the service life of electronic devices and promote the rapid development of 5G electronic devices.

**KEY WORDS:** halogen-free flame retardancy; epoxy; electronic packaging; flame retardant mechanism; 5G electronic

随着第三代半导体技术和5G通信技术的高速发展, 电子器件正逐步向集成化、小型化、高效化和安全化方向发展。然而, 过高的集成度和功率密度会导致热量的大量积聚, 进而损坏电子元器件, 并引发火灾危险<sup>[1]</sup>。电子封装材料将微电子元器件组

装在一起, 重新分配应力, 有助于散热, 并保护整个系统免受外界影响, 极大地提升了电子设备的性能稳定性<sup>[2-3]</sup>。在众多封装材料中, 环氧树脂因其高附着力、低固化收缩率、良好的耐化学腐蚀性、优异的力学性能和电绝缘性等特点, 成为电子封装领域

应用最广泛的材料<sup>[4-8]</sup>。

近年来,受电子信息产业的推动,环氧树脂产业迎来了蓬勃发展高峰。2021年全球环氧树脂产能为537万t/a,产量为373万t,相较于2020年,分别同比增长了3.3%和4.5%。中国是全球产能最大的国家,总产能289.4万t/a,约占全球总量的53.8%。据中国环氧树脂行业协会预测,在我国GDP继续保持中高速增长态势下,国内的环氧树脂需求量年复合增长率可达10%左右。从国内环氧树脂下游消费结构来看,电子电器行业和涂料行业依旧是环氧树脂最大的应用领域,分别占环氧树脂消费量的42.6%和41.7%。

尽管环氧树脂需求量巨大,但是普通环氧树脂只含有碳、氢和氧3种元素,其极限氧指数一般都低于20%,遇火特别容易燃烧,极易造成重大火灾事件,严重制约了其在微电子器件和5G电子设备封装领域的应用<sup>[9-12]</sup>。因此,迫切需要研发出具有优良阻燃性能的环氧封装材料。大量的研究和实践发现,对环氧树脂进行阻燃技术处理可以有效提升其火灾安全性<sup>[13-15]</sup>。但是,当前有关阻燃环氧树脂的报道存在分类不全,阻燃机理不清晰,新技术涉及较少等问题。基于此,笔者首先介绍阻燃环氧树脂的种类和阻燃机理,然后综述近年来无卤阻燃环氧树脂的最新研究进展,最后对其未来发展趋势进行展望,以期为高性能电子封装材料的研究和开发提供理论指导和资料参考。

## 1 阻燃环氧树脂的种类

环氧树脂(Epoxy, EP)指分子结构中含有2个或多个环氧基团,并可通过环氧基团与固化剂发生化学反应形成交联网络结构的高分子聚合物<sup>[16]</sup>。阻燃环氧树脂指通过对树脂主链或固化剂进行化学处理或合成,或是添加具有阻燃功能的物质,使整个体系封装固化后具有抑制火焰燃烧功能的一类环氧树脂<sup>[17-18]</sup>。阻燃环氧树脂按照制备工艺可分为本征型阻燃环氧树脂、反应型阻燃环氧树脂和填充型阻燃环氧树脂。

本征型阻燃环氧树脂指在合成含有环氧基团的树脂时引入阻燃官能团或元素(如Cl、Br、N、P、Si或S等),使其具有阻燃性<sup>[19]</sup>。由于卤素(F、Cl、Br、I)引入后,会在燃烧过程中产生有毒且具腐蚀性的卤化氢气体,会对环境和人体健康造成破坏,已被欧盟等国禁用<sup>[20]</sup>。因此,当前主要以引入P、N和Si等元素,制备无卤本征型阻燃环氧树脂。但是,在实际生产中,向高分子链中引入阻燃元素的工艺苛刻,产率很低,限制了本征型无卤阻燃环氧树脂的发展。

反应型阻燃环氧树脂指通过对固化剂或阻燃剂

进行设计或合成,利用含有阻燃元素的固化剂或阻燃剂与环氧官能团发生交联聚合反应,将阻燃元素引入环氧固化体系中<sup>[21]</sup>。环氧树脂作为电子封装材料,必须与固化剂配合使用,才能完成封装和固化工艺。常用的固化剂有胺类固化剂、酸酐类固化剂和合成树脂类固化剂,其中胺类固化剂和酸酐类固化剂使用量占固化剂总量的94%。通过向固化剂中引入阻燃元素,或者合成含有活性基团(如环氧基、氨基等)的阻燃剂,使其参与环氧的固化反应,即可赋予环氧树脂体系良好的阻燃性<sup>[22]</sup>。反应型阻燃环氧树脂与本征型阻燃环氧树脂相比,虽然都涉及合成和化学反应,但反应条件相对温和,产率更高,技术可控性更强,在实验室应用非常广泛。

填充型阻燃环氧树脂指向普通环氧树脂体系中添加具有阻燃特性的阻燃剂制备环氧阻燃复合材料<sup>[23]</sup>。其中,阻燃剂按照种类又可以分为无机阻燃剂、有机阻燃剂、无机/有机协同阻燃剂及纳米材料阻燃剂等几大类。无机阻燃剂是最早发现的阻燃剂,主要是一些含有不燃或难燃元素的单质或无机盐,如红磷、三氧化二铝、多磷酸铵、氢氧化镁、氯化铵、草酸铝等物质<sup>[24]</sup>。无机阻燃剂往往添加量很大,通常需要添加30%(质量分数)以上才能取得满意的阻燃效果,会导致阻燃环氧树脂的力学性能急剧下降。有机阻燃剂主要是一些具有阻燃性能的有机化合物,如三聚氰胺、双氰胺、芳族多磷酸盐、聚硅氧烷、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧杂(DOPO)、多面体低聚倍半硅氧烷等<sup>[25]</sup>。部分有机阻燃剂与聚合物的相容性差,易吸湿受潮,影响阻燃环氧树脂的力学性能、电性能和绝缘性能。无机/有机协同阻燃剂是将无机阻燃剂和有机阻燃剂进行复配,以发挥二者的优点,最大限度地提升阻燃效率<sup>[26]</sup>。常用的有溴-锑协同阻燃剂、磷-氮协同阻燃剂、硅-磷协同阻燃剂,这类阻燃剂可以实现较好的阻燃效果,但是种类较少,且2种阻燃剂的比例控制非常重要,工艺繁琐,需要进行大量的复配实验。纳米材料阻燃剂是近年来兴起的一类新型阻燃剂,主要以石墨烯、氮化硼、磷烯、二硫化钼、Mxene等纳米材料为主,利用纳米材料比表面积大、尺寸效应独特等优点,可实现低添加量、高阻燃效率,在阻燃领域受到了广泛关注<sup>[27-28]</sup>。

3种阻燃环氧树脂相比,本征型阻燃环氧树脂和反应型阻燃环氧树脂与基体的相容性好,分散均匀,对环氧树脂的综合性能影响很小,固化后性能优良,但存在制备工艺复杂,条件要求较高,工业化应用难度大等缺点。相比之下,填充型阻燃环氧树脂由于阻燃剂种类多样、添加工艺简单,成本低廉,阻燃效率高,应用非常广泛,但也存在过高的添加量会影响环氧树脂的力学、电学等性能,因此,开发有效阻燃元素含量高、添加量低、相容性好、无

环境污染的新型高效无卤阻燃环氧树脂是环氧树脂的未来发展方向。

## 2 无卤阻燃环氧树脂的阻燃机理

环氧树脂燃烧过程首先产生小分子可燃气体, 如烯丙醇、碳氢化合物、芳香族化合物等物质, 这些可燃物质会进一步加剧火势的蔓延, 大部分燃烧后变成更小的气体分子, 如一氧化碳、二氧化碳等物质, 挥发进入大气环境, 小部分燃烧后变成炭渣, 形成固体残留物。环氧树脂的阻燃机理主要通过隔离环氧基团、抑制热量传递、隔绝可燃气体传递和终止自由基反应等方式实现, 包括气相阻燃、凝聚相阻燃和中断热交换阻燃 3 种阻燃机理。

**气相阻燃机理:** 阻燃环氧树脂中的阻燃元素(阻燃剂)在气相中捕捉自由基或稀释可燃气体浓度, 使燃烧行为终止。常用的无卤阻燃剂有磷-氮类阻燃剂和胺类化合物, 如磷系阻燃剂在燃烧过程中分解成  $P\cdot$  和  $PO\cdot$  等自由基, 有效捕捉环氧树脂燃烧产生的  $H\cdot$  和  $HO\cdot$  自由基, 从而淬灭自由基反应<sup>[29]</sup>。氮类阻燃剂和胺类化合物会在燃烧过程生产氮气等不燃气体, 稀释了可燃气体浓度, 抑制燃烧行为的持续。

**凝聚相阻燃机理:** 无卤阻燃剂通过降低环氧树脂燃烧物表面温度或形成隔离炭层阻碍燃烧行为的发生。含磷阻燃剂在热解过程与环氧树脂燃烧产生的水反应形成磷酸衍生物, 磷酸衍生物促进炭层的形成。炭层一方面隔绝热量的传递, 使燃烧物温度降到着火点以下, 一方面抑制可燃气体的产生, 使可燃物浓度急剧下降。由于温度低于着火点, 又缺乏可燃物, 燃烧行为就无法进行, 从而实现灭火的目的<sup>[30]</sup>。

**中断热交换阻燃机理:** 环氧树脂在燃烧过程中热量传递被中断, 体系温度低于环氧燃烧着火点的温度, 从而发生自熄现象。金属氢氧化物类阻燃剂在燃烧过程会分解出水蒸气, 降低燃烧体系的表面温度, 使热量传递被阻断, 实现阻燃的效果。三聚氰胺类阻燃剂燃烧时会升华吸热, 带走大量的热量, 使燃烧物体系的温度迅速降低, 进而有效抑制环氧树脂的热分解和燃烧, 起到阻燃的作用<sup>[31]</sup>。

## 3 国内外无卤阻燃环氧树脂的研究进展

无卤阻燃环氧树脂克服了传统含卤阻燃材料环境污染重、成本高、对人体和环境有毒有害等缺点, 成为电子电器领域应用最广泛的材料, 可广泛用于电子器件的填充、封装和黏结等工艺。图 1 是无卤阻燃环氧树脂在三菱双面封装拓扑结构中的应用。由图 1 可以看出, 器件中金属绝缘基板通过

绝缘黏结剂发挥支撑作用, 键合线连通电路芯片, 界面导热材料将电路产生的热量散去, 阻燃环氧树脂通过填充器件内部空间, 起着绝缘和环境保护的双重作用。

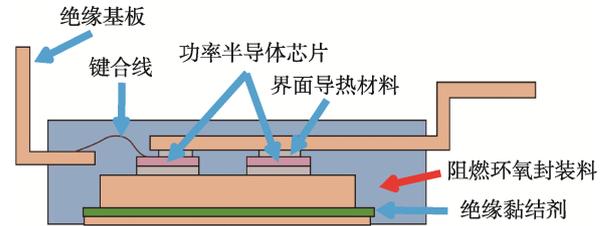


图 1 无卤阻燃环氧树脂在三菱双面封装拓扑结构中的应用

Fig.1 Application of halogen-free flame retardant epoxy in Mitsubishi two-sided packaging topology

### 3.1 本征型无卤阻燃环氧树脂研究进展

本征型无卤阻燃环氧树脂主要通过共价键将无卤阻燃单体引入聚合物链中, 可合成含有磷、硅、硼等阻燃元素的独特结构, 使环氧树脂自身获得阻燃性。

Wan 等<sup>[32]</sup>以  $\alpha,\alpha'$ -二氯对二甲苯和丁香酚为原料, 首先通过威廉姆森醚化反应合成了含有 2 个烯丙基的中间体, 然后使用间氯过氧苯甲酸对烯丙基双键进行环氧化, 制备了丁香酚基环氧树脂 (DEU-EP)。随后以 DEU-EP 为基体, 市售的双酚 A 环氧树脂 (DGEBA) 为对比组, 4, 4'-二氨基二苯甲烷 (DDM) 为固化剂, 制备了环氧树脂封装材料。阻燃测试显示, 同等条件下, DEU-EP/DDM 组合的热释放率和总热释量比 DGEBA/DDM 组合的分别下降了 55% 和 38%, 且可在 10 s 内完成自熄, 展现出优异的阻燃性能。

Dai 等<sup>[33]</sup>使用大豆黄酮和环氧氯丙烷反应合成了本征无卤阻燃环氧树脂(大豆黄酮二缩水甘油醚, DGED), 辅以 4,4'-二氨基二苯甲烷 (DDM) 为固化剂, 研究 DGED/DDM 固化体系的热稳定性和阻燃性能(如图 2 所示)。结果显示, 该本征无卤阻燃环氧树脂具有优良的热稳定性和阻燃性能, 在 800 °C 下残炭率高达 42.9%, 其极限氧指数 (LOI) 为 31.6%, 在 UL-94 垂直燃烧试验中可满足 V-0 级测试要求。

Li 等<sup>[34]</sup>以环氧丁香酚、甲基硅氧烷和苯基硅氧烷为原料, 通过硅氢化反应合成了有机硅环氧树脂, 配以 4,4'-二氨基二苯砒 (DDS) 为固化剂, 制备了环氧树脂封装材料(如图 3 所示)。结果发现, 所制备的环氧树脂黏度小于 2.5 Pa·s, 远低于商用的双酚 A 环氧树脂 (DGEBA) 的黏度 (10.7 Pa·s), 且固化后, 展现出良好的本征阻燃性, LOI 值大于 31%。

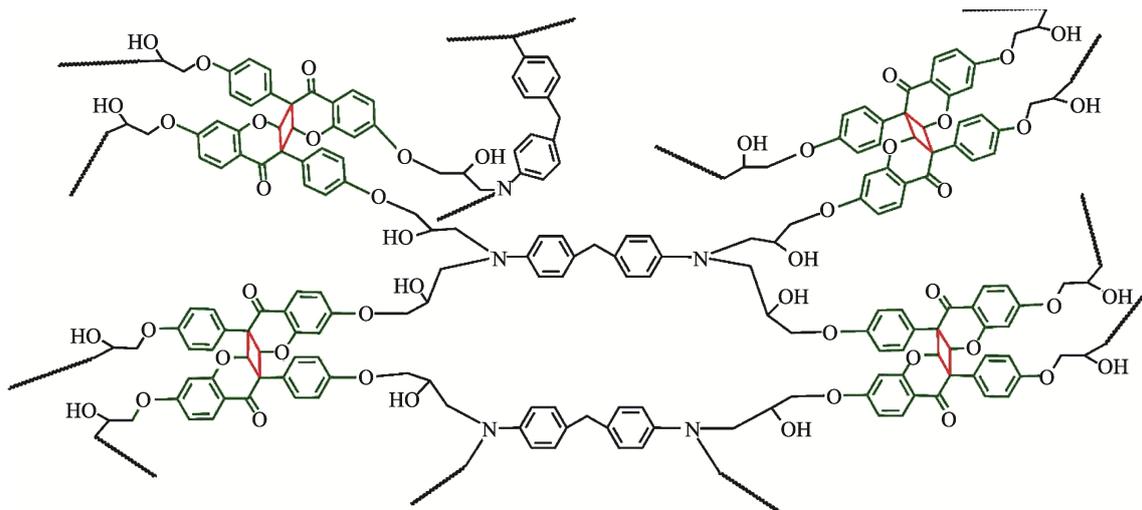


图2 DGED/DDM 固化后的交联结构  
Fig.2 Cross-linked structure of DGED/DDM after curing

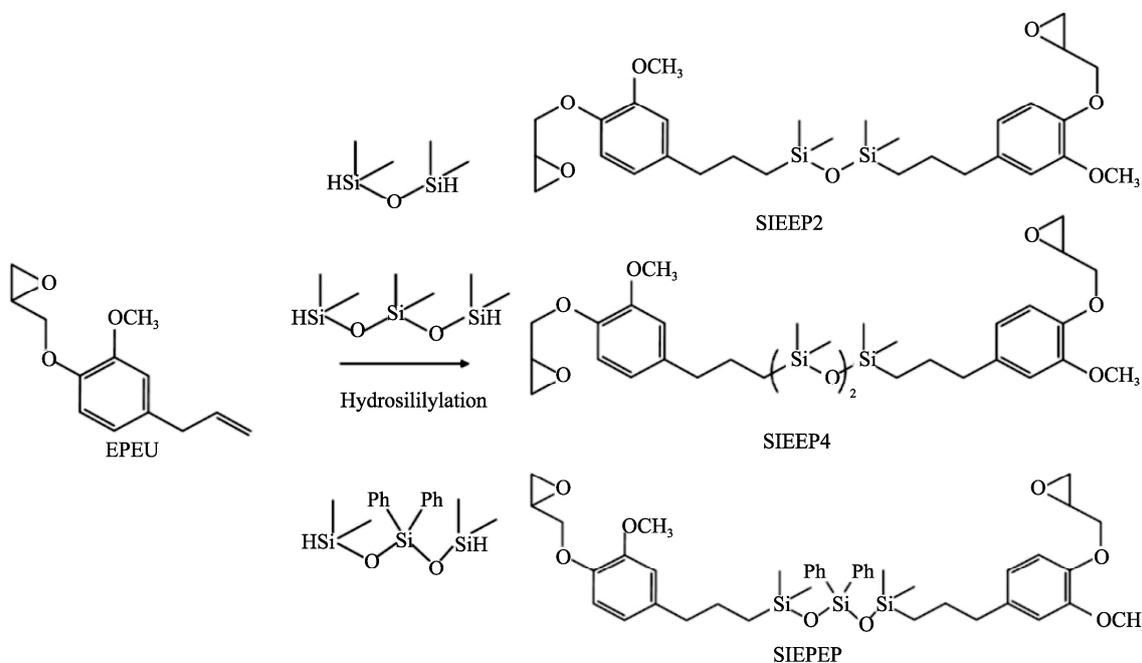


图3 含硅环氧单体的合成路线  
Fig.3 Synthesis route of silicone-containing epoxy monomers

Deng 等<sup>[35]</sup>首先使用乙二醇二缩水甘油醚改性丙烯酸海松酸, 再将改性物与聚甲基苯基硅氧烷反应, 制备了一系列新型松香基硅氧烷环氧树脂。结果表明, 随着硅元素的引入, 环氧树脂的热稳定性显著提升, 在 700 °C 时, 其燃烧后的残炭量比市售的双酚 A 环氧树脂燃烧后的残炭量提升了 25.6%, 极限氧指数提升了 39.8%。

Meng 等<sup>[36]</sup>以 5-羟甲基糠醛为原料, 甲苯磺酸为催化剂, 首先通过催化还原/醚化反应合成了二呋喃二醛, 再通过硼氢化钠还原成二呋喃二甲醇, 最后在四丁基溴化铵 (TBAB) 的作用下醚化成双呋喃二环氧化物 (OmbFdE) (如图 4 所示), 将其应用于环氧树脂中, 测试其阻燃性。结果发现, 该环氧固化体系

的峰值放热速率下降了 69.1%, 总热释放量下降了 13.8%。

Liu 等<sup>[37]</sup>通过双酚 A 二缩水甘油醚与三螺(乙二胺)-环三磷腈的交联反应, 设计并合成了一种基于磷腈-环状基体网络的新型环氧热固性体系。研究结果显示, 所制备的环氧树脂具有优良的阻燃性, 由于存在磷腈-环氧树脂网络, 其残炭量高达 17.6%, 极限氧指数为 33.6%, 且能够顺利通过 UL-94 V-0 等级测试。阻燃机理研究表明, 磷腈环氧基团可以同时作用于凝聚相和气相, 促进材料表面形成膨胀的富磷炭层, 这种炭层不仅可以防止可燃物向环氧树脂表面传递, 还可以屏蔽热和氧的扩散, 从而有效地提高固化体系的阻燃性能。

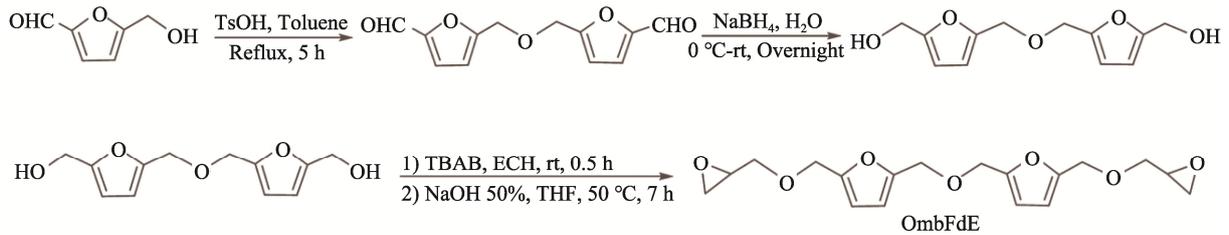


图 4 双呋喃二环氧化物(OMBFDE)的合成路线  
Fig.4 Synthetic route of difuran diepoxides (OMBFDE)

### 3.2 反应型无卤阻燃环氧树脂研究进展

反应型无卤阻燃环氧树脂利用含非卤阻燃元素的单体或固化剂参与反应,赋予环氧树脂一定的阻燃性。9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧杂(DOPO)的结构中含有活泼氢,可以与不饱和键、羰基、环氧基等官能团发生反应,既可以作为环氧树脂的单体原料,也可以作为环氧树脂的固化剂,是反应型阻燃环氧树脂中应用最广泛的阻燃剂。

Zhang 等<sup>[38]</sup>使用 N,N'-双马来酰亚胺-4,4'-二苯基甲烷(BDM)与咪唑(IM)、2-甲基咪唑(2MI)和2-乙基-4-甲基咪唑(EMI)进行 Michael 加成反应,合成了咪唑封端的双马来酰亚胺化合物,将其与9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧杂(DOPO)复合,用作环氧树脂 E51 的固化剂和阻燃剂。结果显示,所制备的阻燃环氧树脂固化体系具有优良的阻燃性能,其 LOI 值高达 33.5%,可以顺利通过 UL-94 垂直燃烧

的 V-0 级测试。

Guo 等<sup>[39]</sup>首先使用腰果酚与 DOPO 基二胺反应,合成了一种生物基含磷苯并噁嗪单体(CBz),如图 5 所示。随后将 CBz 作为反应型固化剂,加入环氧树脂中制备了阻燃封装材料。结果显示,在环氧树脂中加入 CBz 不仅可以提升环氧树脂的阻燃性能,还能提高其玻璃化转变温度和冲击强度。与常用的 DDM 固化体系相比,加入 CBz 的固化体系的最大放热速率下降了 48%,总热释放量下降了 12%,冲击强度提高了 22%。

Lligadas 等<sup>[40]</sup>以 10-十一烯酰氯和 10-(20,50-二羟基苯基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧杂为原料,与 4,4'-二氨基二苯基甲烷和双(氨基苯基)甲基膦氧化物交联,合成了一种含磷脂肪族环氧树脂,如图 6 所示。采用极限氧指数(LOI)来评价其阻燃性,结果发现,所制备的环氧封装材料的 LOI 值为 32%,显示出良好的阻燃性能。

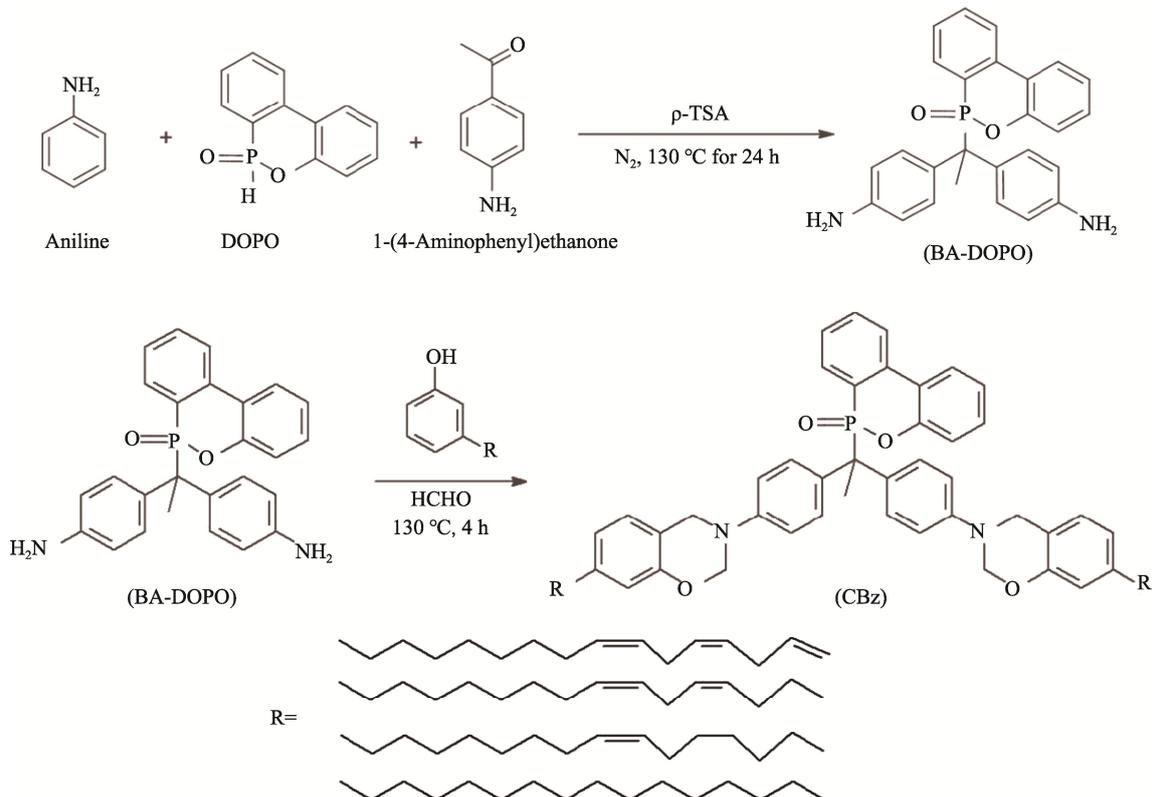


图 5 BA-DOPO 和腰果酚衍生苯并噁嗪的合成路线  
Fig.5 Synthetic route of BA-DOPO and cardanol derived benzoxazine

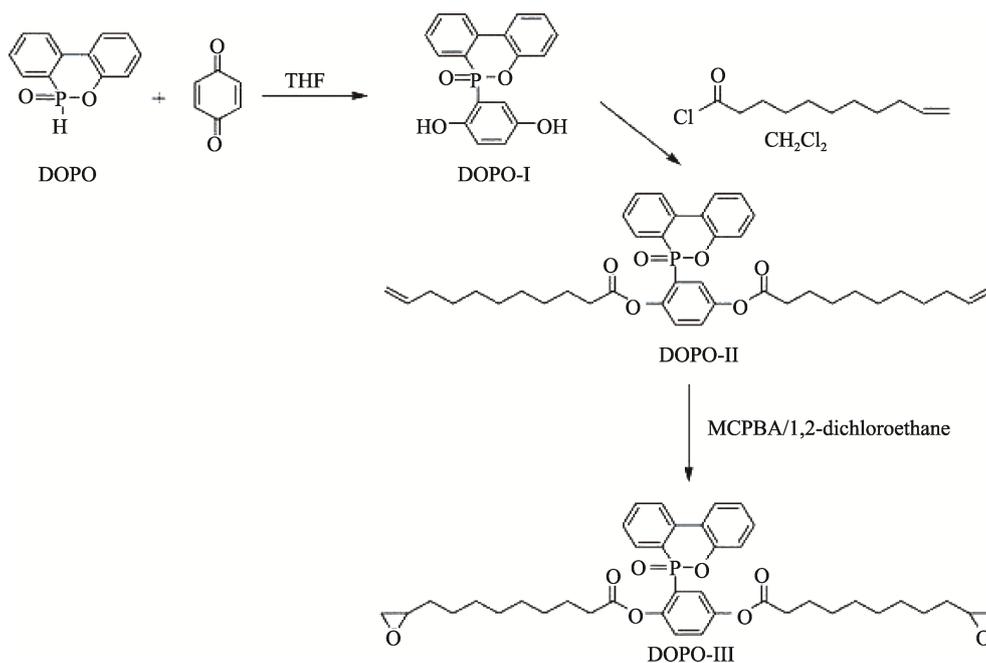


图6 含磷脂肪酸环氧树脂的合成路线  
Fig.6 Synthesis route of phosphatidic fatty acid epoxy

Mao 等<sup>[41]</sup>以蓖麻油为原料，通过缩水甘油酯化反应、环氧开环反应和酯化反应合成了一种新型生物基阻燃环氧固化剂蓖麻油酸（IDDRA）。随后，将其与含有刚性基团的甲基纳米酸酐按一定比例混合，制备了一系列混合固化剂，并将这些混合固化剂与 E51 环氧树脂固化，研究固化材料的拉伸性能、极限氧指数（LOI）和动态机械热性能。结果显示，固化后的环氧树脂具有较高的拉伸强度，拉伸强度可达 34.21 MPa，断裂伸长率可达 400.01%。随着 IDDRA 含量的增加，

固化体系的 LOI 值从 22.5%增加到 23.8%。动态力学分析发现，随着 IDDRA 含量的增加，玻璃化转变温度从 60.40 °C 下降到 17.33 °C，揭示 IDDRA 能够提高环氧固化产物的韧性。

Liu 等<sup>[42]</sup>使用 4-羟基苯甲醛和六氯环三磷腈为原料，合成了六（4-羟基苯氧基）-环三磷腈（PN-OH）反应型阻燃剂，将其与双酚 A 二缩水甘油醚（DGEBA）反应，成功制备了一种阻燃磷腈基环氧树脂（PN-EP），如图 7 所示。随后，PN-EP 再分别

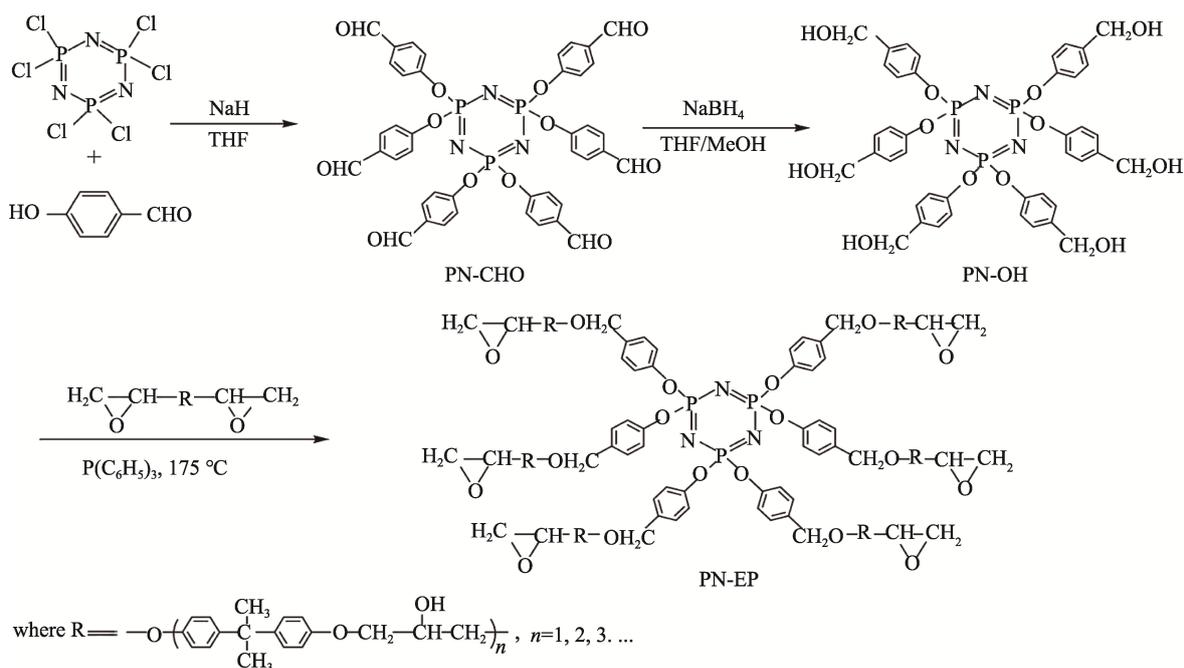


图7 PN-EP 合成示意图  
Fig.7 Schematic procedure of synthesis for PN-EP

与 4,4'-二氨基二苯甲烷 (DDM)、双氰胺 (DICY)、酚醛树脂和均苯四甲酸二酐 (PMDA) 固化得到 4 种 PN-EP 固化封装材料。热稳定性和阻燃性研究结果显示, PN-EP 固化封装材料的玻璃化转变温度和分解温度均高于纯的双酚 A 二缩水甘油醚基固化材料, 且残炭量显著提高。采用酚醛树脂、DICY 和 PMDA 的封装材料的 LOI 值达到 30% 以上, 垂直燃烧等级为 UL-94 V-0 级。

Qian 等<sup>[43]</sup>以六氯环三磷腈、4-羟甲基苯甲醛和 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧杂 (DOPO) 为原料, 合成了一种反应型阻燃剂六-(磷菲-羟甲基苯氧基)-环三磷腈 (HAP-DOPO), 如图 8 所示。随后, 将其添加到双酚 A 二缩水甘油醚 (DGEBA) 和 4,4'-二氨基二苯砜 (DDS) 固化体系中, 研究了固化体系的阻燃性能和热性能。结果显示, 与传统的 DOPO/DGEBA 固化体系相比, HAP-DOPO/DGEBA 固化体系在相同条件下具有更高的  $T_g$  值和更高的交联密度, 可以通过 UL-94 V-0 等级测试, 其极限氧指数达到了 31%。

### 3.3 填充型无卤阻燃环氧树脂研究进展

填充型无卤阻燃环氧树脂通过向环氧树脂体系中添加无卤阻燃剂, 实现环氧树脂的阻燃功能。阻燃剂的种类、添加量、分散情况等会直接影响其阻燃性能, 它可适用于所有种类的环氧树脂, 使用方便, 操作简单, 因而研究也最为广泛。

Li 等<sup>[44]</sup>使用多巴胺 (PDA) 修饰纳米  $Al_2O_3$  和微

米 h-BN 薄片制备了添加型阻燃剂 (PDA-BNAO), 将其加入环氧树脂中制备导热和阻燃性能优良的封装材料。结果发现, PDA 改性  $Al_2O_3$  和 h-BN 可以显著提高其与环氧树脂的相容性, 大幅度降低体系的黏度, 改善分散性。由于 PDA 中酚羟基和氨基在燃烧过程中会产生  $NH_3$ 、 $H_2O$  和  $N_2$  等气体, 该阻燃剂可以发挥气相阻燃作用。同时,  $Al_2O_3$  和 h-BN 的存在也能形成物理屏障效应发挥凝聚相阻燃的机理。结果显示, 含质量分数为 40% 的 PDA-BNAO (其中,  $Al_2O_3$  质量分数为 26.67%, h-BN 质量分数为 13.33%) 的环氧复合材料的导热系数为 1.192 W/mK, 最大放热速率为 194.9 W/g, 总放热量为 15.2 kJ/g, 相比于纯的环氧树脂, 分别提升了 654.9%, 下降了 33.8% 和 54.5%。

Cheng 等<sup>[45]</sup>以壳聚糖 (CH) 和壳聚糖/木质素磺酸盐复合材料 (CH/LS) 为壳体材料, 微胶囊化红磷 (RP) 制备了 RP@CH 和 RP@CH/LS 阻燃剂 (如图 9 所示), 并将其加入到环氧树脂 (EP) 中测试所制备的阻燃剂对环氧树脂阻燃性能的影响。结果表明, 添加了质量分数为 7% 的 RP@CH/LS 后, 所制备的试样 (简称为 EP/7%RP@CH/LS) 的极限氧指数为 30.6%, 可以顺利通过 UL-94 V-0 级别测试。锥形量热测试显示, 该试样的最大热释放速率比纯 EP 的最大热释放速率下降了 59.7%。拉伸应变试验和扫描电子显微镜观察表明, 核壳结构有效改善了 RP 与环氧树脂的界面相容性。

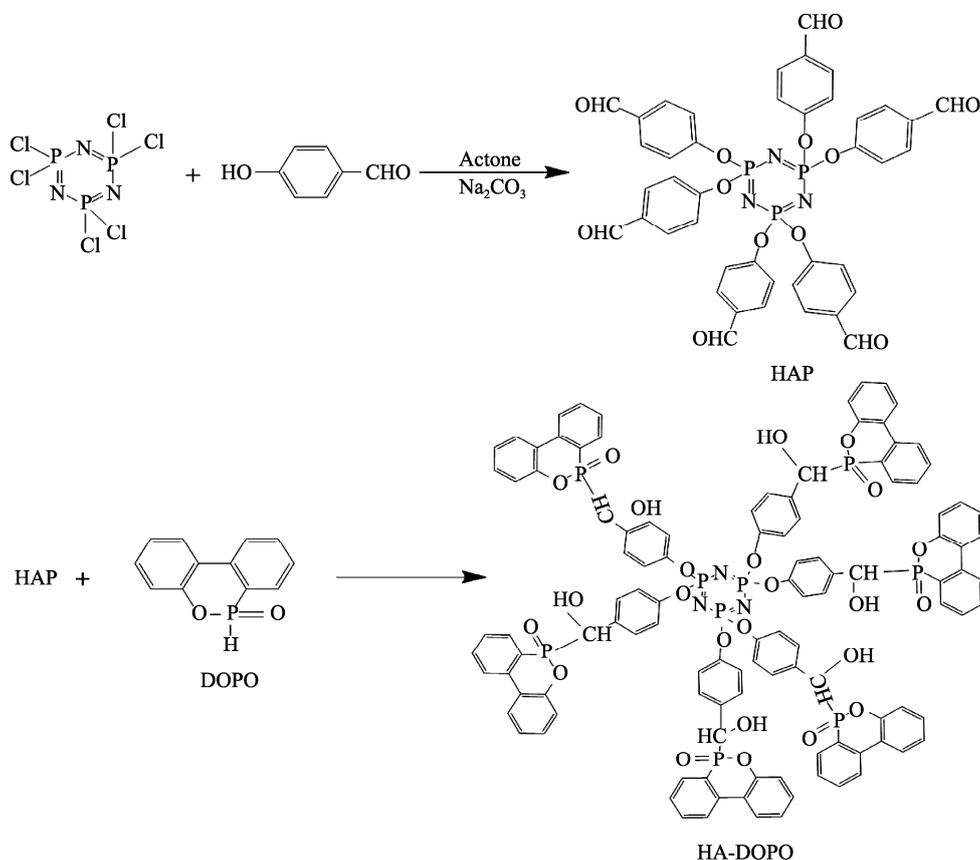


图 8 HAP-DOPO 阻燃剂的合成路线  
Fig.8 Synthesis route of HAP-DOPO flame retardant

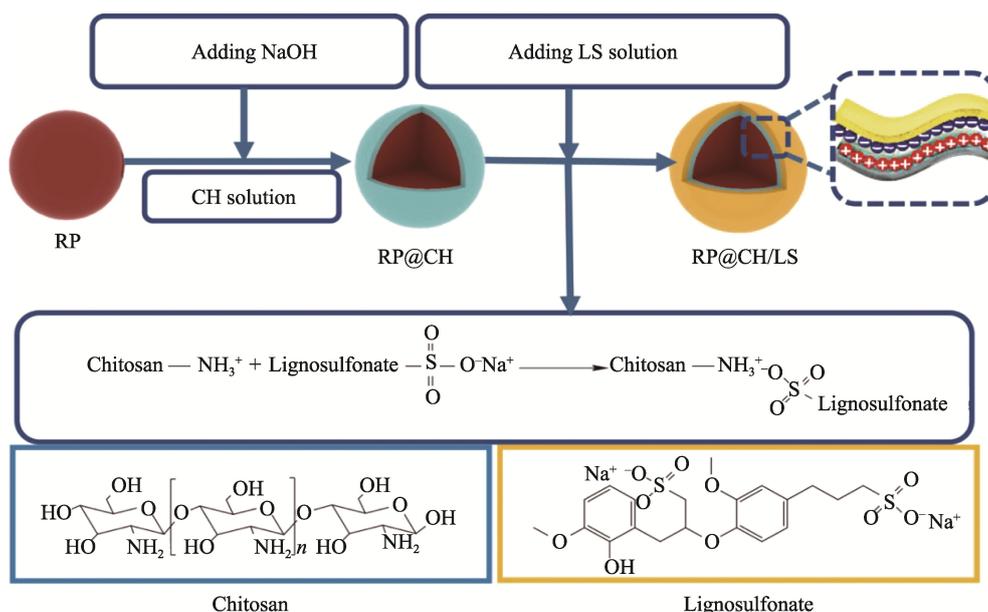


图9 RP@CH and RP@CH/LS 的制备过程  
Fig.9 Preparation processes of RP@CH and RP@CH/LS

Mu 等<sup>[46]</sup>首先以三聚氰胺和邻苯二甲醛为原料合成了含氮的共价有机骨架材料(COFs), 随后将 COFs 与 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧杂(DOPO)一起球磨制备了富含磷、氮的高效阻燃剂(DOPO-COFs), 最后通过原位聚合将其引入环氧树脂中测试其阻燃性能。结果显示, 添加 DOPO-COFs 纳米片对环氧树脂的热性能、力学性能和阻燃性能产生显著影响, 当 DOPO-COFs 的质量分数仅为 3.2% 时, 与纯环氧树脂体系相比, 阻燃环氧树脂的峰值放热速率(PHRR)和总热释放量(THR)分别下降了 18.4% 和 18.5%。

Fang 等<sup>[47]</sup>通过植酸(PA)和苯基膦酸酯类化合物(EHPP)的中和反应制备了新型高效生物基阻燃剂(EHPP@PA), 并将其加入环氧树脂(EP)中研究其阻燃性能。结果发现, 正由于 PA 与 EHPP 的协同作用, EHPP@PA 的加入可以显著提升环氧树脂的阻燃性能, 当添加质量分数为 10% 的 EHPP@PA 后, 相比于纯的 EP, EP/EHPP@PA 的峰值热释放速率(PHRR)降低了 64%, 总热释放速率(THR)降低了 16%。此外, EP/EHPP@PA 还展现出优异的烟雾抑制性能, 其峰值 CO 产生量(pCOP)减少了 45%, 峰值烟雾释放产生率(pSPR)减少了 61%, 总烟雾产生(TSP)减少了 21%。

Wang 等<sup>[48]</sup>将 2-(二苯基膦基)乙基三乙氧基硅烷(DPPES)通过缩合反应接枝到氧化石墨烯纳米片(GON)表面制备石墨烯基阻燃剂(DPPES-GON)。随后, 将其加入到环氧树脂中研究复合材料的阻燃性和热稳定性。结果显示, 含质量分数为 10% 的 DPPES-GON 的复合材料可通过 UL-94 V-0 等级测试, 相比于纯的环氧树脂, 阻燃环氧树脂的残炭产率和极限氧指数分别提升了 42% 和 80%。

Fang 等<sup>[49]</sup>通过超分子组装技术将哌嗪(PiP)和

植酸(PA)组装到氧化石墨烯(GO)的表面制备了新型的阻燃剂(PPGO), 并将其加入环氧树脂中提升环氧树脂的阻燃性。锥形量热测试结果显示, 与纯环氧树脂相比, 在环氧树脂引入质量分数为 3% 的 PPGO 后, 阻燃环氧树脂复合材料的峰值热释放速率(PHRR)由 727.4 kW/m<sup>2</sup> 降至 367.5 kW/m<sup>2</sup>, 下降了 49%, 峰值产烟速率(PSPR)由 0.231 6 g/s 降至 0.137 9 g/s, 下降了 40%, 展现出优异的阻燃和抑制烟雾能力。

Feng 等<sup>[50]</sup>采用两步水热法合成了一种含 Ni(OH)<sub>2</sub> 纳米带和还原氧化石墨烯(RGO)的多功能杂化材料(RGO@Ni(OH)<sub>2</sub>), 将 RGO@Ni(OH)<sub>2</sub> 与六方氮化硼(hBN)一起作为阻燃添加剂加入环氧树脂中研究其阻燃性。结果发现, EP/hBN/RGO@Ni(OH)<sub>2</sub> 具有良好的阻燃性能, 与纯环氧树脂(EP)相比, EP/hBN/RGO@Ni(OH)<sub>2</sub> 的峰值热释放速率、总热释放速率和总发烟量分别降低了 33.5%、33.8% 和 43.0%。

Qu 等<sup>[51]</sup>使用金属钉修饰黑磷烯制备了高效的磷烯基阻燃剂(Ru@BP), 随后将其加入环氧树脂中制备阻燃环氧复合材料, 如图 10 所示。结果显示, 当添加质量分数为 3.0% 的 Ru@BP 后, 所制备的阻燃环氧复合材料展现出优异的阻燃性。由于磷烯和钉配体之间的协同催化炭化作用, 相比于纯的环氧树脂, 阻燃环氧树脂燃烧后的残炭率提升了 96.83%。同时, 该阻燃环氧复合材料可以顺利通过 UL-94 V-0 等级测试, 其极限氧指数提升了 26.72%, 峰值放热率降低了 62.21%, 总的热释放速率降低了 35.22%。

He 等<sup>[52]</sup>对纳米阻燃剂及其复合材料的设计、性能、应用趋势进行了全面的综述, 指出纳米阻燃剂(如零维材料、一维材料、二维材料)之间的结构组合(如图 11 所示)是未来阻燃剂发展的新方向, 有望制备出性能高效、环境友好、成本低廉的多功能助燃剂。

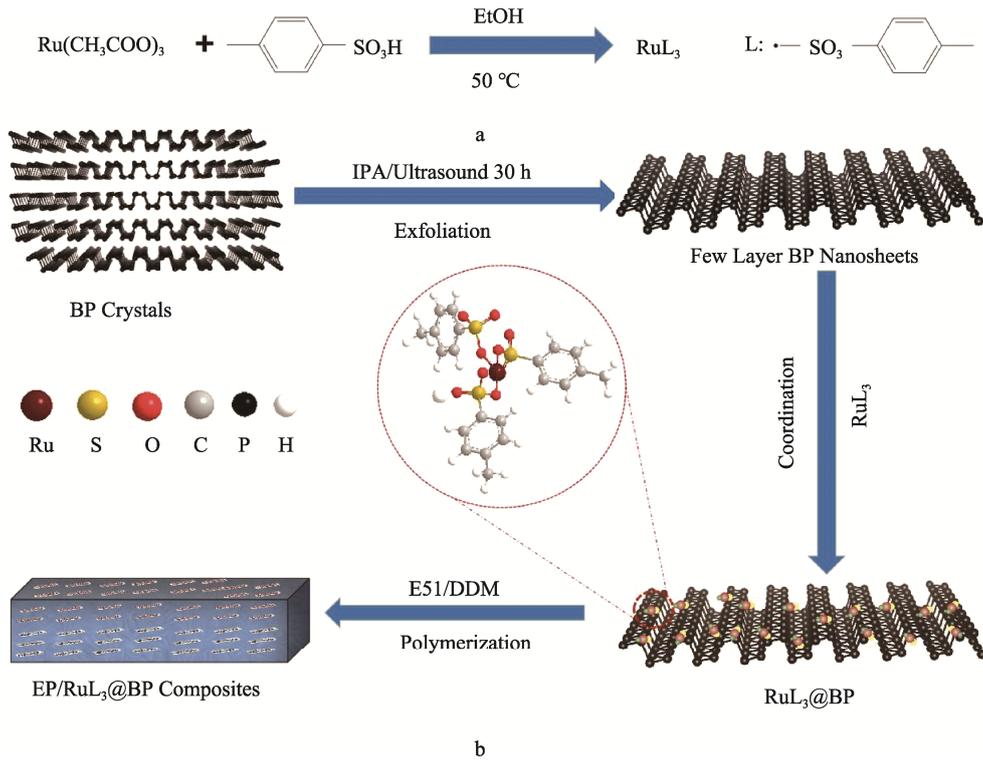


图 10 Ru@BP 及其环氧复合材料的制备过程  
 Fig.10 Preparation processes of Ru@BP and its epoxy composites

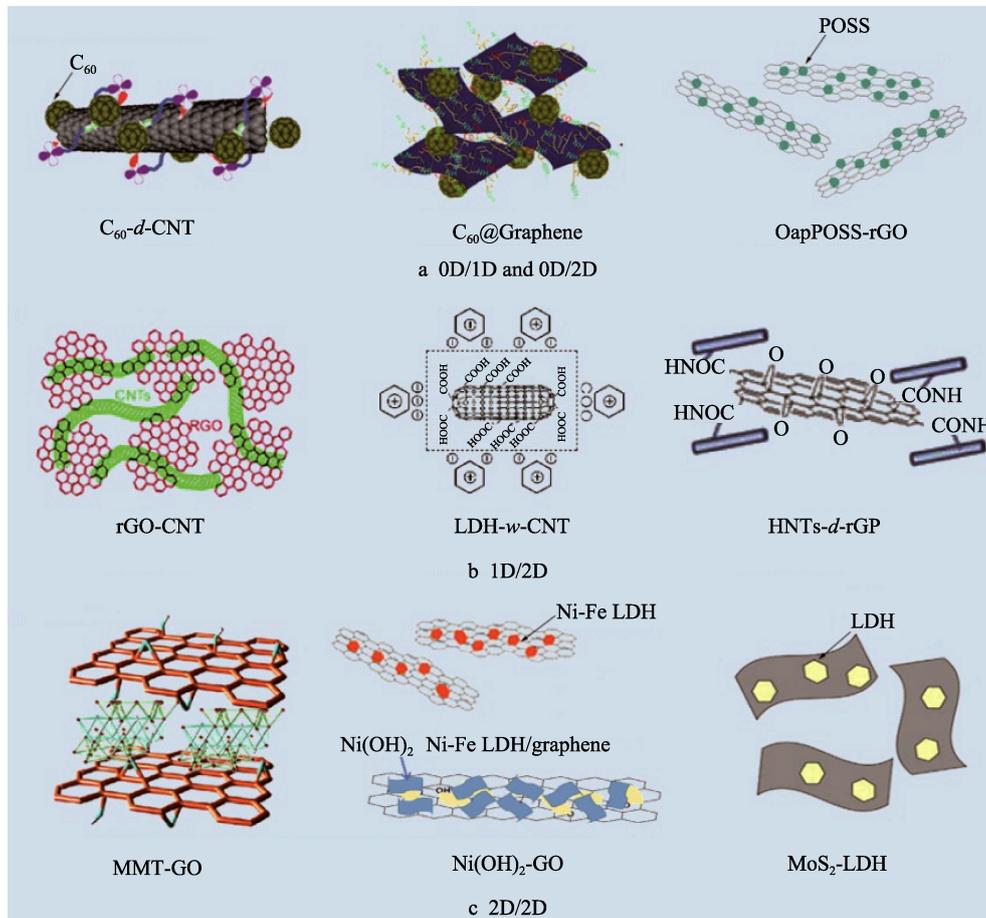


图 11 纳米阻燃剂自组装结构  
 Fig.11 Self-assembly structure of nano-flame-retardant

## 4 结语

与传统环氧树脂相比,无卤阻燃环氧树脂克服了易燃的缺点,极大地提升了电子产品使用和储存的安全性,具有广阔的市场应用前景。在实际生产中,向环氧树脂单体或固化剂中引入无卤阻燃元素或官能团以制备本征型无卤阻燃环氧树脂或反应型无卤阻燃环氧树脂的技术具有基体相容性好、固化后热稳定性高、力学性能无损失、综合性能优良等优点,成为无卤阻燃环氧树脂制备最理想的技术。但是,也存在成本高、工艺繁杂、条件严苛、有效阻燃元素含量低等问题。相比之下,填充型无卤阻燃环氧树脂的制备成本低,工艺简单、阻燃剂选择范围广、阻燃元素含量可控,特别适合工业化生产。但是,无卤阻燃添加剂也存在与基体相容性差、复合材料的物理力学性能容易降低等缺陷。未来,利用功能化技术、化学接枝技术等先进手段,引入添加量少、基材相容性好、功能齐全的新型无卤阻燃剂或阻燃元素,并与本征型无卤阻燃环氧树脂或反应型无卤阻燃环氧树脂复配,开发出阻燃元素含量高、化学稳定性好、综合性能优良的填充型无卤阻燃环氧树脂材料,以拓宽环氧树脂材料的应用领域。

### 参考文献:

- [1] 刘佩东, 胡晓丹, 宋诗慧, 等. 聚合物基电子封装材料的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(7): 160-167.  
LIU Pei-dong, HU Xiao-dan, SONG Shi-hui, et al. Research Progress of Polymer-Based Electronic Packaging Materials[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(7): 160-167.
- [2] 张萍. 聚合物基电子封装材料的结构与导热电磁屏蔽性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.  
ZHANG Ping. Structure Design and Electromagnetic Shielding Properties of Polymer-based Electronic Packaging Materials[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020.
- [3] 吉静茹, 许智鹏, 强军锋, 等. 有机硅改性环氧树脂薄膜封装材料的制备及性能研究[J]. 材料导报, 2022, 36(11): 236-244.  
JI Jing-ru, XU Zhi-peng, QIANG Jun-feng, et al. Preparation and Performance of Organic Silicon Modified Epoxy Resin of Film Encapsulation Materials[J]. Materials Review, 2022, 36(11): 236-244.
- [4] 戴超. 电力电子器件封装用环氧树脂/氮化铝复合材料电-热综合性能提升研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2022.  
DAI Chao. Improvement of Electrical-thermal Properties of Epoxy Aluminum Nitride Composites for Power Electronic Device Packaging[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2022.
- [5] 何相磊. LED封装用有机无机复合材料的制备及其性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2021.  
HE Xiang-lei. Preparation and Properties of Organic-inorganic Composites for LED Packaging[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021.
- [6] 曾玉琴. 石墨烯/环氧电子封装复合材料的导热性能研究[D]. 长沙: 长沙理工大学, 2021.  
ZENG Yu-qin. Study on Thermal Conductivity of Graphene/epoxy Composites for Electronic Packaging[D]. Changsha: Changsha University of Science and Technology, 2021.
- [7] 何亭融, 曲绍宁, 尹训茜. 电子封装用环氧树脂/氮化硼导热复合材料的研究进展[J]. 绝缘材料, 2020, 53(7): 12-17.  
HE Ting-rong, QU Shao-ning, YIN Xun-qian. Research Progress of Epoxy Resin/Boron Nitride Thermal Conductive Composites for Electronic Packaging[J]. Insulating Materials, 2020, 53(7): 12-17.
- [8] 杨远航. 高强高抗压环氧树脂基复合材料的制备及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.  
YANG Yuan-hang. Preparation and Properties of High Strength and High Compression Epoxy Composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [9] 邓镇涛. LED环氧封装材料的光老化与制备研究[D]. 深圳: 深圳大学, 2020.  
DENG Zhen-tao. Study on Light Aging and Preparation of Epoxy Packaging Materials for LED Applications[D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2020.
- [10] 刘璇. 氮化硅晶须改性环氧树脂封装材料研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2019.  
LIU Xuan. Study on Silicon Nitride Whisker Modified Epoxy Resin Packaging Materials[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2019.
- [11] 项云, 智庆科, 罗红艳, 等. 导热高分子材料在包装印刷领域的研究进展[J]. 包装工程, 2020, 41(5): 148-157.  
XIANG Yun, ZHI Qing-ke, LUO Hong-yan, et al. Research Progress of Thermal Conductive Polymer Materials in Packaging and Printing[J]. Packaging Engineering, 2020, 41(5): 148-157.
- [12] 宁廷州, 付玲, 张敬芝. 电器封装用高效导热/阻燃环氧复合材料的制备[J]. 包装工程, 2020, 41(3): 156-163.  
NING Ting-zhou, FU Ling, ZHANG Jing-zhi. Preparation of Epoxy Composites with Highly Efficient Thermal Conductivity/Flame Retardancy for Electrical Packaging[J]. Packaging Engineering, 2020, 41(3): 156-163.
- [13] QIU Shui-lai, ZOU Bin, SHENG Hai-bo, et al. Electro-

- chemically Exfoliated Functionalized Black Phosphorene and Its Polyurethane Acrylate Nanocomposites: Synthesis and Applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(14): 13652-13664.
- [14] 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, 33(3): 100-105.  
HU Yun, BO Cai-ying, LIU Cheng-guo, et al. Synthesis and Properties of Silicon-Containing Castor Oil Based Plasticizer and Its Application in Poly(vinyl chloride)[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2019, 33(3): 100-105.
- [15] QU Zhen-cai, XU Chang-an, HU Zhuo-rong, et al. (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Er-decorated Black Phosphorene for Robust Ambient Stability and Excellent Flame Retardancy in Epoxy Resin[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020(202): 108440.
- [16] XU Xin, SONG Ya-ru, GUO Shao-hui, et al. One-Step Synthesis of P-doped MoS<sub>2</sub> for Efficient Photocatalytic Hydrogen Production[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020(829): 154635.
- [17] HUANG Neng-jian, CAO Cheng-fei, LI Yang, et al. Silane Grafted Graphene Oxide Papers for Improved Flame Resistance and Fast Fire Alarm Response[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019(168): 413-420.
- [18] ZHOU Ke-qing, GONG Kai-li, ZHOU Qian-qian, et al. Estimating the Feasibility of Using Industrial Solid Wastes as Raw Material for Polyurethane Composites with Low Fire Hazards[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020(257): 120606.
- [19] WANG Dong, PENG Hong-yun, YU Bin, et al. Biomimetic Structural Cellulose Nanofiber Aerogels with Exceptional Mechanical, Flame-Retardant and Thermal-Insulating Properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020(389): 124449.
- [20] XIE Deng-deng, HAN You-ming, ZHOU Ke-qing, et al. In Situ Polymerization of Aniline on the Surface of Manganese Oxide Nanosheets for Reducing Fire Hazards of Epoxy[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020(243):122600.
- [21] ZHAO Si-jia, YIN Lian, ZHOU Qian-qian, et al. In Situ Self-assembly of Zeolitic Imidazolate Frameworks on the Surface of Flexible Polyurethane Foam: Towards for Highly Efficient Oil Spill Cleanup and Fire Safety[J]. *Applied Surface Science*, 2020(506):144700.
- [22] GONG Kai-li, ZHOU Ke-qing, YU Bin. Superior Thermal and Fire Safety Performances of Epoxy-based Composites with Phosphorus-doped Cerium Oxide Nanosheets[J]. *Applied Surface Science*, 2020(504): 144314.
- [23] ZHOU Qian-qian, LIU Chang-kun, ZHOU Ke-qing, et al. Synergistic Effect between Solid Wastes and Intumescent Flame Retardant on Flammability and Smoke Suppression of Thermoplastic Polyurethane Composites[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020(31): 4-14.
- [24] GUPTA D, CHAUHAN V, KUMAR R. A Comprehensive Review on Synthesis and Applications of Molybdenum Disulfide (MoS<sub>2</sub>) Material: Past and Recent Developments[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2020(121): 108200.
- [25] PENG Hong-yun, WANG Dong, ZHANG Li-ping, et al. Amorphous Cobalt Borate Nanosheets grown on MoS<sub>2</sub> Nanosheet for Simultaneously Improving the Flame Retardancy and Mechanical Properties of Polyacrylonitrile Composite Fiber[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020(201):108298.
- [26] YAO Yuan-yuan, JIN Shao-hua, MA Xian-long, et al. Graphene-containing Flexible Polyurethane Porous Composites with Improved Electromagnetic Shielding and Flame Retardancy[J]. *Composites Science and Technology*, 2020(200): 108457.
- [27] MATTA S, RIZZI L G, FRACHE A. PET Foams Surface Treated with Graphene Nanoplatelets: Evaluation of Thermal Resistance and Flame Retardancy[J]. *Polymers (Basel)*, 2021, 13(4): 501.
- [28] LI Lin, LIU Xiao-lin, SHAO Xiao-ming, et al. Synergistic Effects of a Highly Effective Intumescent Flame Retardant Based on Tannic Acid Functionalized Graphene on the Flame Retardancy and Smoke Suppression Properties of Natural Rubber[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020(129): 105715.
- [29] KUNDU C K, LI Zhi-wei, LI Xiao-hong, et al. Graphene Oxide Functionalized Biomolecules for Improved Flame Retardancy of Polyamide 66 Fabrics with Intact Physical Properties[J]. *Int J Biol Macromol*, 2020(156): 362-371.
- [30] QU Li-ji, SU Yan-long, ZHANG Chun-ling, et al. Compatible Cyclophosphazene-Functionalized Graphene Hybrids to Improve Flame Retardancy for Epoxy Nanocomposites[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2020(155): 104697.
- [31] NETKUEAKUL W, FISCHER B, WALDER C, et al. Effects of Combining Graphene Nanoplatelet and Phosphorous Flame Retardant as Additives on Mechanical Properties and Flame Retardancy of Epoxy Nanocomposite[J]. *Polymers*, 2020, 12(10): 2349.
- [32] WAN Jin-tao, GAN Bin, LI Cheng, et al. A Sustainable, Eugenol-Derived Epoxy Resin with High Biobased Content, Modulus, Hardness and Low Flammability: Synthesis, Curing Kinetics and Structure-property Relationship[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016(284):

- 1080-1093.
- [33] DAI Jin-yue, PENG Yun-yan, TENG Na, et al. High-Performing and Fire-Resistant Biobased Epoxy Resin from Renewable Sources[J]. ACS Sustainable Chem. Eng, 2018(6): 7589-7599.
- [34] LI Cheng, FAN Hong, AZIZ T, et al. Biobased Epoxy Resin with Low Electrical Permissivity and Flame Retardancy: From Environmental Friendly High-Throughput Synthesis to Properties[J]. ACS Sustainable Chem. Eng, 2018(6): 8856-8867.
- [35] DENG Lian-li, SHEN Min-min, YU Jing, et al. Preparation, Characterization, and Flame Retardancy of Novel Rosin-Based Siloxane Epoxy Resins[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012(51): 8178-8184.
- [36] MENG Jing-jing, ZENG Yu-shun, ZHU Gui-qin, et al. Sustainable Bio-Based Furan Epoxy Resin with Flame Retardancy[J]. Polymer Chemistry, 2019, 10(19): 2370-2375.
- [37] LIU Wan-shuang, WANG Zhong-gang, LI Xiong, et al. Phosphorus-containing Liquid Cycloaliphatic Epoxy Resins for Reworkable Environment-friendly Electronic Packaging Materials[J]. Polymer, 2010(51): 4776-4783.
- [38] ZHANG Qian-qian, WANG Jun, YANG Shuang, et al. Facile Construction of One-component Intrinsic Flame-retardant Epoxy Resin System with Fast Curing Ability Using Imidazole-blocked Bismaleimide[J]. Composites Part B, 2019(177): 107380.
- [39] GUO Wen-wen, WANG Xin, CHANDRA S R, et al. Cardanol Derived Benzoxazine in Combination with Boron-doped Graphene toward Simultaneously Improved Toughening and Flame Retardant Epoxy Composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019(116): 13-23.
- [40] LLIGADAS G, RONDA J C, GALIA M, et al. Synthesis and Properties of Thermosetting Polymers from a Phosphorous-Containing Fatty Acid Derivative[J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2020(16):115-125.
- [41] MAO Wei, LI Shou-hai, YANG Xue-juan, et al. Preparation of A Flame-retardant Epoxy Curing Agent Based on Castor Oil and Study on the Curing Reaction Kinetics[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017(130): 2113-2121.
- [42] LIU Ran, WANG Xiao-dong. Synthesis, Characterization, Thermal Properties and Flame Retardancy of A Novel Nonflammable Phosphazene-based Epoxy Resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009(94): 617-624.
- [43] QIAN Li-jun, YE Long-jian, XU Guo-zhi, et al. The Non-halogen Flame Retardant Epoxy Resin Based on A Novel Compound with Phosphaphenanthrene and Cyclotriphosphazene Double Functional Groups[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011(96): 1118-1124.
- [44] LI You, XIONG Tian-shun, XU Chao-chao, et al. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/h-BN/epoxy Based Electronic Packaging Material with High Thermal Conductivity and Flame Retardancy[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023(140): 53291.
- [45] CHENG Chen, YAN Jun, LU Yan-ling, et al. Effect of Chitosan/lignosulfonate Microencapsulated Red Phosphorus on Fire Performance of Epoxy Resin[J]. Thermochimica Acta, 2021(700): 178931.
- [46] MU Xiao-wei, WANG Dong, PAN Ying, et al. A Facile Approach to Prepare Phosphorus and Nitrogen Containing Macromolecular Covalent Organic Nanosheets for Enhancing Flame Retardancy and Mechanical Property of Epoxy Resin[J]. Composites Part B, 2019(164): 390-399.
- [47] FANG Fang, HUO Si-qi, SHEN Hai-feng, et al. A Bio-based Ionic Complex with Different Oxidation States of Phosphorus for Reducing Flammability and Smoke Release of Epoxy Resins[J]. Composites Communications, 2020(17): 104-108.
- [48] WANG Xin, GUO Wen-wen, SONG Lei, et al. Intrinsically Flame Retardant Bio-based Epoxy Thermosets: A Review[J]. Composites Part B, 2019(179): 107487.
- [49] FANG Fang, RAN Shi-ya, FANG Zheng-ping, 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, 2019(165): 406-416.
- [50] FENG Yue-zhan, HAN Gao-jie, WANG Bo, et al. Multiple Synergistic Effects of Graphene-Based Hybrid and Hexagonal Born Nitride in Enhancing Thermal Conductivity and Flame Retardancy of Epoxy[J]. Chemical Engineering Journal, 2020(379): 122402.
- [51] QU Zhen-cai, WU Kun, MENG Wei-hua, et al. Surface Coordination of Black Phosphorene for Excellent Stability, Flame Retardancy and Thermal Conductivity in Epoxy Resin[J]. Chemical Engineering Journal, 2020(397): 125416.
- [52] HE Wen-tao, SONG Ping-an, YU Bin, et al. Flame Retardant Polymeric Nanocomposites through the Combination of Nanomaterials and Conventional Flame Retardants[J]. Progress in Materials Science, 2020(114): 100687.