高分子材料科学与工程
POLYMER MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING

http://pmse.scu.edu.cn

# 改性氮化碳协同聚磷酸铵对环氧树脂导热及阻燃性能的影响

潘博，苏芹婷，宋嘉豪，王意涵，杨明宇，许苗军，李斌，冷洋
（东北林业大学 化学化工与资源利用学院，黑龙江 哈尔滨 150040）

**摘要：**为改善氮化碳的低阻燃性和低导热性，本文以尿素、对苯二甲醛和 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（DOPO）为原料制备了 DOPO 功能化氮化碳（CNSC-DOPO），将其与聚磷酸铵（APP）复配得到混合阻燃颗粒（APP/CNSC-DOPO）并制备了环氧树脂复合材料（EP/CNSC-DOPO 和 EP/APP/CNSC-DOPO）。对复合材料的导热性能、阻燃性能和抑烟性能进行了研究，结果表明，当 CNSC-DOPO 添加量为 3wt%时，EP/3CNSC-DOPO 复合材料的导热率为 1.013 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$，相比于纯 EP 提升了 264%。此外，当 APP 与 CNSC-DOPO 的质量比为 12.5：1.5，总添加量为 14 wt%，EP 复合材料达到 V-0 级，LOI 为 32.4%。与纯 EP 相比，EP/12.5APP/1.5CNSC-DOPO 的热释放速率（HRR）、总热释放量（THR）、生烟速率（SPR）、总烟生成量（TSP）和 $CO_2$ 生成量（$CO_2P$）分别下降了 74.39%，44.16%，67.65%，52.13%和 54.83%。引入的 CNSC-DOPO 与 EP/APP 体系产生良好的协同阻燃作用，从而抑制了热量与有毒烟气的释放，有效提升了材料的阻燃性能和抑烟性能。

**关键词：**9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物；聚磷酸铵；环氧树脂；导热性能；阻燃性能；抑烟性能

环氧树脂（EP）具有突出的化学稳定性、介电性和低成本等特点，在电子电器、涂料及建筑等方面被广泛应用[1,2]。但由于其易燃性能和低导热性能严重制约了其在 5G 高频芯片封装等的应用[3-6]。此外，EP 在燃烧时通常伴随着大量有毒烟气的释放，严重危害人们生命及财产安全[7,8]。因此，开发一种具备优异阻燃、抑烟性能和热管理能力的 EP 复合材料尤为重要。

近年来，最常见的 EP 阻燃改性方式之一是添加阻燃剂，如卤系阻燃剂，金属氢氧化物和磷氮系阻燃剂[9-11]。磷氮系阻燃剂因其高效阻燃和环保特性而被广泛研究。其中，聚磷酸铵（APP）是一种磷氮协同阻燃剂，具有优越的阻燃性和热稳定性。然而，APP 作为一种无机阻燃剂，与 EP 的相容性较差，导致阻燃效率不佳[12]。因此，APP 通常与其他阻燃剂协同使用以提高阻燃性能。Li 等[13]报道了一种有机-无机杂化功能化壳聚糖阻燃剂，将其与聚磷酸铵（APP）结合一起加入 EP 中，复合材料达到 V-0 等级，LOI 为 30.5%，显著增强了 EP 的耐火性。

在电子电器封装领域中，要求 EP 复合材料具有良好的阻燃性的同时还需具备出色的导热性。目前，为提高 EP 的导热性能，通常采用掺入高导热填料的方法。而氮化碳（$g\text{-}C_3N_4$）是一种具有类石墨烯的片层二维纳米材料，具有制备工艺简单、成本低廉以及良好的介电性能和导热性能等优点，能够满足电子电器行业的散热需求[14,15]。然而，由于 $g\text{-}C_3N_4$ 层间的范德华力导致团聚块状 $g\text{-}C_3N_4$，不易在基体中分散，严重影响其在基体中的导热效率和阻燃效率[16]。Wu 等[17]通过对苯二甲醛和 $g\text{-}C_3N_4$ 制备了席夫碱共轭氮化碳（CNSC）。由于席夫碱大分子的插入打乱了 $g\text{-}C_3N_4$ 有序的结构，改善了 $g\text{-}C_3N_4$ 的分散性。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0129
收稿日期：2025-09-04
基金项目：东北林业大学校级大学生创新训练项目（202410225367）；黑龙江省博士后资助项目（LBH-Z25002）
通讯联系人：冷洋，主要从事阻燃导热环氧树脂的制备及其性能研究，E-mail: nefu_lengyang@163.com

此外，分散的氮化碳纳米片可充当良好物理屏障，能有效抑制烟与热的释放，但其阻燃性能不佳，因此，为进一步提高 g-$C_3N_4$ 的分散性和阻燃效率需要对其进行阻燃功能化。9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（DOPO）作为一种高效的有机磷系阻燃剂，因其优异的热稳定性和与 EP 良好的相容性，在增强片层材料的分散性和阻燃效率方面表现出极大的优势。Geng 等[18]利用蒙脱土（MMT）与 DOPO 通过熔融插层法制备了 DOPO-MMT，有效改善了 MMT 在 EP 中相容性同时增强提升了 EP 的阻燃性能。

本文以对苯二甲醛、尿素和 DOPO 为原料，成功合成了 DOPO 功能化 CNSC（CNSC-DOPO）。随后，将 CNSC-DOPO 与 APP 以不同的质量分数比混合得到了阻燃导热颗粒（APP/CNSC-DOPO），将 CNSC-DOPO 和 APP/CNSC-DOPO 分别掺入环氧树脂中获得了 EP/CNSC-DOPO 和 EP/APP/CNSC-DOPO 复合材料。通过导热测试，研究了 CNSC-DOPO 对 EP 导热性能的影响。此外，通过各种阻燃测试手段，研究了 EP/APP/CNSC-DOPO 复合材料的阻燃性能和抑烟性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

双酚-A 环氧二缩水甘油醚（EP，E-51），环氧当量：184~194 g/mol，粘度：11,000~14,000 mPa·s，南通星辰合成材料有限公司；尿素（$H_2NCONH_2$），95%，天津天力化学试剂有限公司；对苯二甲醛（$C_8H_6O_2$，98%，上海易恩化学技术有限公司）；9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（DOPO），97%，上海麦克林生化科技股份有限公司；聚磷酸铵（APP），n：30-100，上海麦克林生化科技股份有限公司；4,4’-二氨基二苯甲烷（DDM），99%，上海阿拉丁生化材料股份有限公司。

扫描电子显微镜：GeminiSEM 360 型，德国蔡司公司；水平垂直燃烧仪：CZF-3 型，江宁分析仪器厂；氧指数测定仪：JF-3 型，江宁分析仪器厂；导热系数分析仪：TCi 型，H357，法国塞塔拉姆仪器公司；傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)：PerkinElmer 400 型，美国珀金埃尔默股份有限公司；X 射线衍射仪(XRD)：Rigaku D/Max-2200 型，日本理学；红外热成像仪：Testo 865 型，德国德图；锥形量热仪：6810 型，中国苏州阳屹沃尔奇检测技术有限公司；万能力学试验机：RGT-20A 型，上海一恒科学仪器厂；表盘式悬臂梁冲击试验机：XC-22 型，承德精密试验机有限公司。

### 1.2 实验过程

**1.2.1** 席夫碱共轭氮化碳的制备：席夫碱共轭氮化碳是通过热刻蚀法制备[17]。取 15 g 尿素和 0.3 g 对苯二甲醛加入带盖坩埚，随后将坩埚放入马弗炉中以 10℃/min 的升温速率从室温升至 550℃并保温 2h。待坩埚冷却至室温后，得到黑色的席夫碱共轭氮化碳（CNSC）。

**1.2.2** DOPO 功能化氮化碳的制备：通过 Kabachnik-Fields 反应将 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（DOPO）引入 CNSC，得到 DOPO 功能化氮化碳（CNSC-DOPO）。首先，将 CNSC 分散在乙醇溶液中，超声分散 5h。其次，取 0.89 g DOPO 和 50 ml 乙醇于三颈烧瓶中，并在油浴锅中加热至 80℃。然后加入 CNSC 乙醇浊液，在 80℃下搅拌 15h，待反应结束，经过滤、洗涤、烘干得到 DOPO 功能化氮化碳（CNSC-DOPO）。CNSC-DOPO 的制备工艺如 Fig.1 所示。

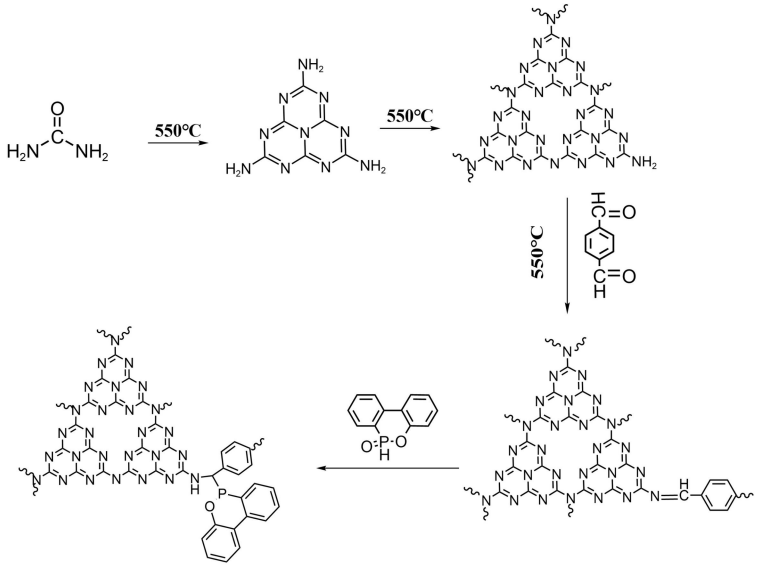



**Fig. 1　Synthetic routes of CNSC-DOPO**

**1.2.3**　EP 复合材料的制备：将不同比例的 CNSC-DOPO 和 APP 加入丙酮中，搅拌均匀后加入 EP 中。90 ℃下充分搅拌，直至丙酮被除去。加入固化剂 DDM（EP 与 DDM 的质量比为 4：1），继续搅拌使固化剂完全溶解。最后将混合物迅速转移至模具中，在鼓风干燥箱中进行 100 ℃预固化 2 h，150 ℃固化 2 h，得到 EP 复合材料。详细配方见 Tab.1。

**Tab. 1　Formulation of EP and its composites**

| Sample | EP/wt% | DDM/wt% | CNSC-DOPO/wt% | APP/wt% |
|---|---|---|---|---|
| pure EP | 80.0 | 20.0 | 0 | 0 |
| EP/1CNSC-DOPO | 79.2 | 19.8 | 1 | 0 |
| EP/2CNSC-DOPO | 78.4 | 19.6 | 2 | 0 |
| EP/3CNSC-DOPO | 77.6 | 19.4 | 3 | 0 |
| EP/4CNSC-DOPO | 76.8 | 19.2 | 4 | 0 |
| EP/5CNSC-DOPO | 76.0 | 19.0 | 5 | 0 |
| EP/13APP | 69.6 | 17.4 | 0 | 13 |
| EP/14APP | 68.8 | 17.2 | 0 | 14 |
| EP/15APP | 65.6 | 17.0 | 0 | 15 |
| EP/12APP/2CNSC-DOPO | 68.8 | 17.2 | 2 | 12 |
| EP/12.5APP/1.5CNSC-DOPO | 68.8 | 17.2 | 1.5 | 12.5 |
| EP/13APP/1CNSC-DOPO | 68.8 | 17.2 | 1 | 13 |

### 1.3　测试与表征

**1.3.1**　化学结构表征：FT-IR 光谱使用 PerkinElmer 400 型傅立叶红外光谱仪进行测试。采用 KBr 压片法，扫描范围为 4000-500 $cm^{-1}$；XRD 使用 Rigaku D/Max-2200 旋转阳极 X 射线衍射仪测定材料晶体结构：采用铜靶作为激发源靶材， Kα射线为 X 射线源，2θ范围为 10-90°，扫描速度为 3°·$min^{-1}$。

**1.3.2**　导热性能分析：导热性能测试通过导热系数仪（TCi，H357）在室温下测试 30 mm×30 mm×5 mm 大小的样品，重复测试三次取平均。

1.3.3　热扩散行为分析：将 30 mm×30 mm×5 mm 大小的样品置于板式加热器（90℃）上 150 s，并使用红外热成像仪（Testo 865）记录了加热及冷却全程样品表面的温度变化。

**1.3.4**　阻燃性能分析：垂直燃烧（UL-94）测试使用 CZF-3 垂直燃烧测试仪对尺寸为 130 mm×13 mm×3 mm 的样品进行测试；极限氧指数（LOI）测试采用 JF-3 氧指数仪，根据 ISO 4589-2:2006 标准进行测试，试样尺寸为 130 mm×6.5 mm×3 mm；锥形量热（CONE）测试采用 6810 型锥形量热仪，根据

ISO 5660-1:2015 标准进行测试，试样尺寸为 100 mm×100 mm×4.0 mm，热流密度为 50 kw·m$^{-2}$。

**1.3.5** SEM 分析：微观形貌利用 JSM-7500F 型扫描电子显微镜进行表征，测试前对试样表面进行喷金处理，加速电压 15 kV。

**1.3.6** 力学性能测试：拉伸强度测试通过万能力学试验机进行，将待测样品制备成哑铃型结构，测试标准为 ASTMD683，拉伸速度为 5 mm/min，重复测试 3 次取平均值。冲击强度测试通过表盘式悬臂梁冲击试验机对尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm 的样品进行，测试标准为国标 GB/T 2567-2021，重复测试 3 次取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

g-$C_3N_4$、CNSC、DOPO 及 CNSC-DOPO 的红外光谱如 Fig.2 所示。在 g-$C_3N_4$ 谱图中，位于 3032-3491 cm$^{-1}$ 的宽吸收峰来自氨基与羟基的拉伸振动，1047~1590 cm$^{-1}$ 之间的一系列特征峰归因于三嗪环中 C=N 和 C—N 的拉伸振动。位于 805 cm$^{-1}$ 处的特征峰对应于三嗪环的特征弯曲振动。对比 g-$C_3N_4$，CNSC 光谱中，3032-3491cm$^{-1}$ 的吸收峰峰强降低。818 cm$^{-1}$ 和 1614cm$^{-1}$ 处的吸收峰分别归因于席夫碱中苯环的弯曲振动和 C=N 的伸缩振动。说明对苯二甲醛成功与 g-$C_3N_4$ 表面的氨基反应，生成了席夫碱共轭氮化碳。对于 CNSC-DOPO，在 2385 cm$^{-1}$ 处 DOPO 的 P-H 伸缩振动消失[19]。此外，在 1465 cm$^{-1}$、618 cm$^{-1}$ 和 903 cm$^{-1}$ 处出现了新的吸收峰，分别对应于 C—N、P—C、P—O—Ph 的伸缩振动。实验结果证明 DOPO 成功与 CNSC 反应。

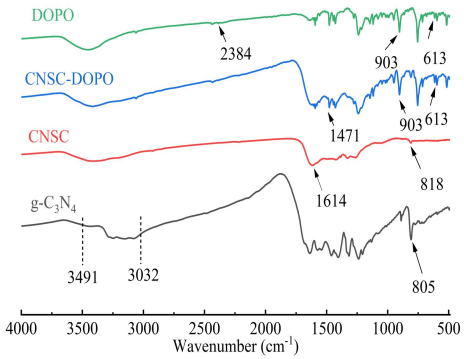



**Fig. 2 FT-IR spectra of g-$C_3N_4$, CNSC, DOPO and CNSC-DOPO**

CNSC-DOPO 和 g-$C_3N_4$ 的 XRD 光谱如 Fig.3 所示。在 g-$C_3N_4$ 的 XRD 光谱中，29.7°的衍射峰归因于 g-$C_3N_4$ 的（002）晶面，这是由于共轭芳烃体系的堆叠引起的。对于 CNSC-DOPO 而言，（002）晶面的峰强明显降低且略有偏移，说明席夫碱的生成和 DOPO 的引入打乱了 g-$C_3N_4$ 的有序结构，扩大了层间距，进一步证明了 CNSC-DOPO 的成功制备。

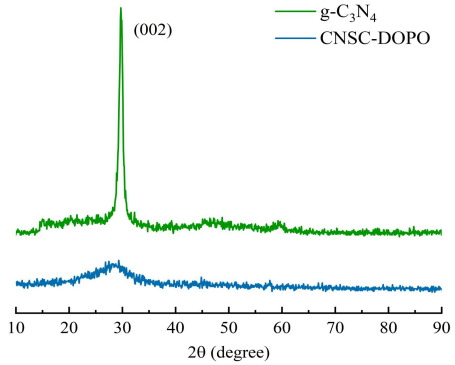



**Fig. 3　XRD patterns of g-$C_3N_4$ and CNSC-DOPO**

## 2.2　导热性分析

Fig.4 为 EP 及其复合材料的导热系数。如图所示，纯 EP 的导热系数仅为 0.279 $W·m^{-1}·K^{-1}$，当材料中加入 g-$C_3N_4$ 和 CNSC-DOPO 后，复合材料的导热系数均明显提高。其中，当添加 3wt%的 g-$C_3N_4$ 时，复合材料的导热系数为 0.527 $W·m^{-1}·K^{-1}$，添加 3wt%的 CNSC 时，复合材料的导热系数为 0.745 $W·m^{-1}·K^{-1}$。而添加 3wt% CNSC-DOPO 的 EP 复合材料的导热系数为 1.013 $W·m^{-1}·K^{-1}$，与纯 EP 相比提升了 264%。这说明在相同添加量下，相较于 g-$C_3N_4$ 与 CNSC，CNSC-DOPO 表现出更好的导热性能。这主要归因于 CNSC-DOPO 与 EP 的氢键作用使其在 EP 中具备更加优异的分散性，从而实现 CNSC-DOPO 的有序排列，形成有效的传热路径和快速声子传输通道，进而显著提升了传热性能[19]。此外，DOPO 具有刚性芳环，可与 EP 通过π-π堆叠增强界面作用，降低界面热阻，进一步提升 EP 的热导率。然而，当导热填料进一步增加时，复合材料的导热系数有所降低。这可能是由于导热填料的增加导致了团聚，导热通路遭到破坏，从而降低了 EP 复合材料的导热性。

综上表明，EP/CNSC-DOPO 的导热机制如下。仅添加少量的 g-$C_3N_4$ 可有效改善复合材料的导热性能。但相同添加量的情况下，CNSC-DOPO 比未改性 g-$C_3N_4$ 在 EP 中具有更良好的导热性能。这主要源于表面改性的 g-$C_3N_4$ 能有效提升 g-$C_3N_4$ 在 EP 中的分散性，更易于建立完整有序的导热通路，进而大幅提升 EP 复合材料的导热性能。然而，当 CNSC-DOPO 的添加量增加仍然会引起团聚问题，在 EP 内部无法形成完整的导热通路，因此导致了导热系数的降低。

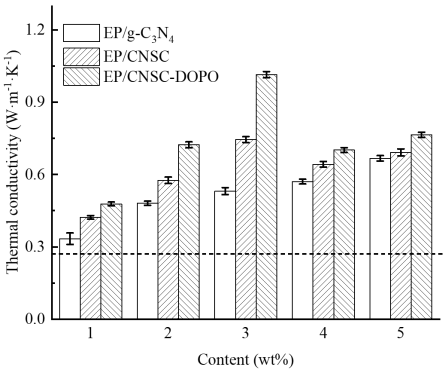



**Fig. 4　Thermal conductivity of EP composites**

为了进一步研究 EP 材料的热扩散行为，使用热红外成像仪记录了加热和冷却过程中表面温度的变化，结果如 Fig.5 和 Fig.6 所示。由图可知，在 100℃的加热台上，纯 EP 的温度上升较慢，150 s 内仅升至 57.4℃。相比之下，EP/3CNSC-DOPO 可升温至 64.2℃，且 EP/3CNSC-DOPO 热固性材料的表面温度变化速度明显快于 EP/3g-$C_3N_4$ 和 EP/3CNSC。

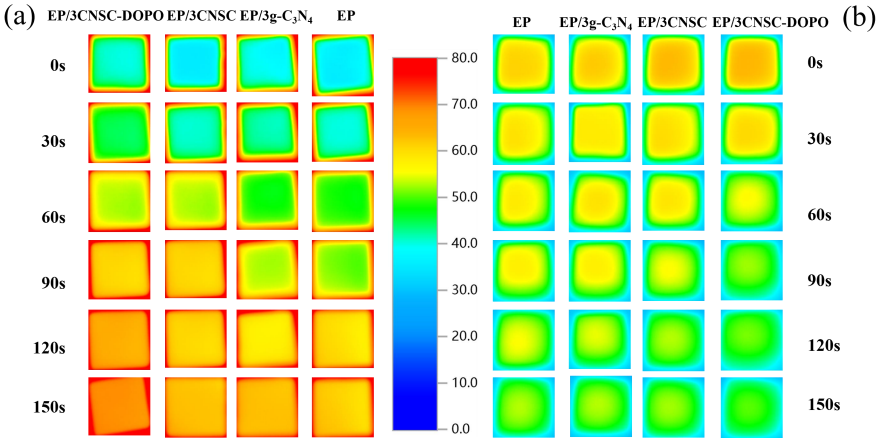



**Fig. 5　Infrared thermal images of the (a) heating process and (b) cooling process of EP and its composites**

为验证 EP 复合材料的散热性能，还分析了样品的冷却过程。纯 EP 的表面温度在 150 s 内从 52.8℃降至 44.2℃。EP/3CNSC-DOPO 复合材料的温度从 57.2℃降至 43.7℃。环氧树脂导热性低，主要归因于其声子传导能力有限，以及制备和保存过程中产生的外部杂质和内部缺陷。这些杂质和缺陷严重干扰了声子的传输，从而阻碍了热量的有效扩散。相比之下，引入 CNSC-DOPO 后，EP/CNSC-DOPO 复合材料的导热性得到了提升。这主要是 CNSC-DOPO 的片状结构具有较大的比表面积和长宽比，能提升其与环氧树脂的界面相容性并形成连续的导热通路，有效缓解界面处的声子散射，从而提升了导热性能。

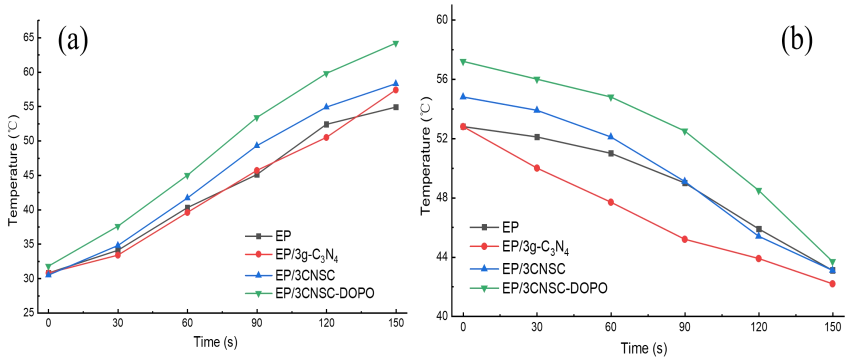



**Fig. 6　Changes in surface temperature of its composites as a function of (a) heating time and (b) cooling time**

## 2.3　EP 及 EP 复合材料的阻燃性能

环氧树脂复合材料的垂直燃烧测试和极限氧指数测试结果如 Tab.2 所示。

由 Tab.2 可知，未经阻燃处理的 EP 在点燃后持续燃烧，无法自熄，且 LOI 值仅为 23.2%，表明纯 EP 极其易燃。随着 APP 含量的增加，EP/APP 复合材料的 LOI 逐渐增加。当 APP 添加量为 14wt%时，EP 复合材料达到 UL-94 V-0 等级，LOI 增加至 29.6%。这主要是由于 APP 在受热分解过程中产生的聚磷酸能够促进 EP 脱水成炭，同时释放出的 $NH_3$等不可燃气体可有效稀释氧气及可燃气体浓度，从而显著提升了 EP 的阻燃性能。当 1.5wt%的 CNSC-DOPO 与 12.5wt%的 APP 复配时，EP 的 LOI 值高达 32.4%，并通过了 UL-94 V-0 等级。结果说明在合适的比例下，APP/CNSC-DOPO 阻燃体系可使环氧树脂获得更优异的阻燃性。

**Tab. 2　Flame retardancy of EP thermosets**

| Sample | $t_1+t_2$/s | Dripping | UL-94 | LOI/% |
|---|---|---|---|---|
| Pure EP | >50 | No | NO | 23.2 |
| EP/13APP | 13.7 | No | V-1 | 28.8 |
| EP/14APP | 5.3 | No | V-0 | 29.6 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| EP/15APP | 4.8 | No | V-0 | 30.9 |
| EP/12APP/2CNSC-DOPO | 14.7 | No | V-1 | 30.8 |
| EP/12.5APP/1.5CNSC-DOPO | 8.8 | No | V-0 | 32.4 |
| EP/13APP/1CNSC-DOPO | 6.9 | No | V-0 | 33.2 |

### 2.4 EP 及复合材料的燃烧行为

通过锥形量热测试对 EP 及其复合材料的燃烧行为进行全面评估。测试结果主要包括着火时间（TTI）、热释放速率（HRR）、总热释放量（THR）、总烟释放量（TSP）、二氧化碳生成量（$CO_2P$）和一氧化碳生成量（COP）等，如 Tab.3 和 Fig.7, Fig.8 所示。

材料的着火时间（TTI）是衡量材料耐火性的一个重要指标。由 Tab.3 可知，EP 和 EP/12.5APP/1.5CNSC-DOPO 的 TTI 值分别为 55 s、48 s，这是由于阻燃剂的加入促进了 EP 提前降解，导致了着火时间缩短。如 Fig.7 所示，纯 EP 的热释放速率峰值（pHRR）为 1366.7 $kW·m^{-2}$，THR 为 125.9 $MJ·m^{-2}$，说明纯 EP 在燃烧过程中会产生大量的热量。相较于纯 EP，EP/14APP 的 pHRR 和 THR 分别为 449.3 $kW·m^{-2}$ 和 99.5 $MJ·m^{-2}$。而 EP/12.5APP/1.5CNSC-DOPO 的 pHRR 降低至 349.9 $kW·m^{-2}$，THR 仅为 70.3 $MJ·m^{-2}$，与纯 EP 相比，分别降低了 74.39%和 44.16%。此外，与 EP/14APP 相比，EP/12.5APP/1.5CNSC-DOPO 的 HRR 和 THR 下降程度更加显著。这主要是由于 APP 与 CNSC-DOPO 的协同作用能够促进 EP 快速形成良好的炭层，同时释放出含磷自由基（如 PO·、$PO_2$·等）以捕捉 H·和 OH·自由基，有效阻止了 EP 的燃烧，从而抑制了热量的释放。

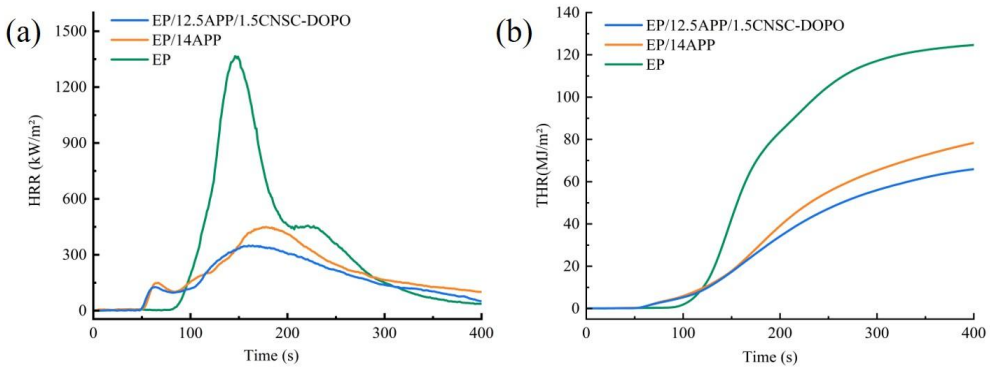



**Fig. 7 (a) HRR and (b) THR curves of EP and EP composites**

**Tab. 3 Cone calorimetric test data for EP and EP composites**

| Sample | EP | EP/14APP | EP/12.5APP/1.5CNSC - DOPO |
|---|---|---|---|
| TTI/s | 55.00 | 52.00 | 48.00 |
| pHRR/$kW·m^{-2}$ | 1366.70 | 449.30 | 349.90 |
| THR/$MJ·m^{-2}$ | 125.90 | 99.50 | 70.30 |
| pSPR/$m^2·s^{-1}$ | 0.34 | 0.13 | 0.11 |
| TSP/$m^2$ | 33.09 | 21.11 | 15.84 |
| $CO_2P$/$g·s^{-1}$ | 0.31 | 0.18 | 0.14 |
| COP/$g·s^{-1}$ | 0.028 | 0.0072 | 0.0068 |

在实际火灾环境中，燃烧释放的烟雾和有毒气体是导致人员伤亡的主要因素。因此，测量烟雾与有毒气体的产率是评估火灾危险性的重要手段。结合 Tab.3 和 Fig.8，EP 的烟释放速率峰值（pSPR）、TSP、$CO_2P$ 分别为 0.34 $m^2·s^{-1}$、33.09 $m^2$ 和 0.31 $g·s^{-1}$，说明 EP 在燃烧时会释放大量烟雾和有毒气体。而 EP/14APP 复合材料的 pSPR、TSP、$CO_2P$ 分别为 0.13 $m^2·s^{-1}$、21.11 $m^2$ 和 0.18 $g·s^{-1}$。这归因于 APP 热解产生的聚磷酸促进 EP 脱水成炭，形成膨胀炭层，从而减少有毒烟气的释放。而

EP/12.5APP/1.5CNSC-DOPO 的 pSPR、TSP 和 $CO_2P$ 分别降低至 0.11 $m^2 \cdot s^{-1}$、15.84 $m^2$ 和 0.14 $g \cdot s^{-1}$。与纯 EP 相比，分别下降了 67.65%、52.13%、54.83%和 75.36%。此外，EP/12.5APP/1.5CNSC-DOPO 的 COP 低于 EP 和 EP/14APP。表明 APP 和 CNSC-DOPO 的加入有效抑制了烟和有毒气体的释放，进一步降低了 EP 的烟毒性。

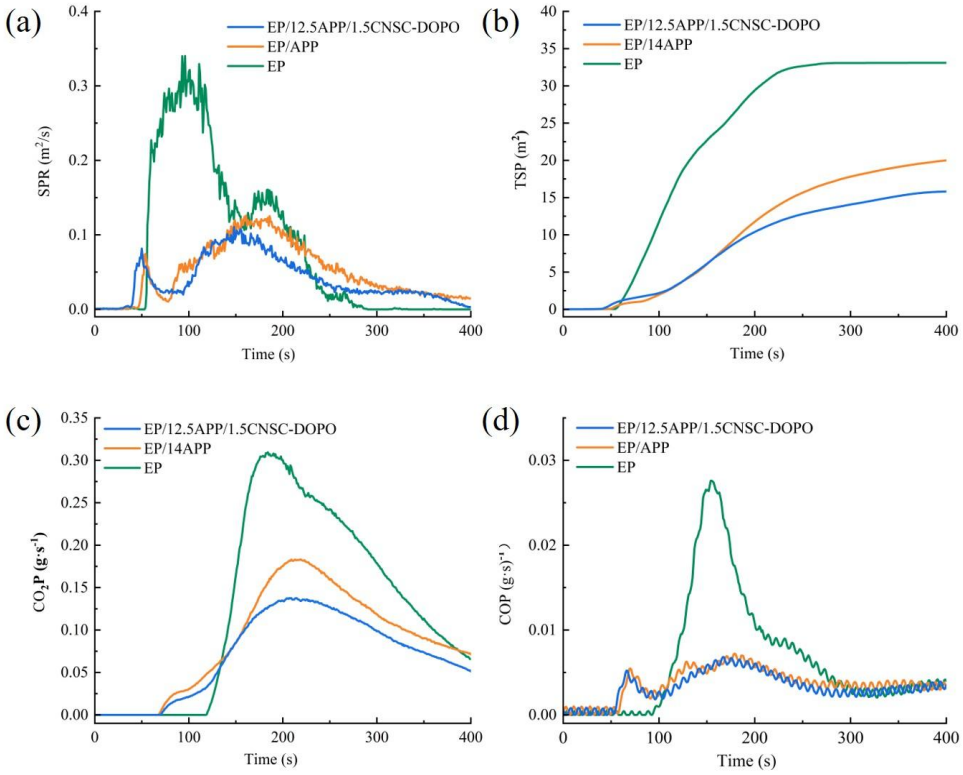



**Fig. 8　(a) SPR, (b) TSP and (c) $CO_2P$ and (d) COP curves of EP and EP composites**

## 2.5　阻燃机理分析

Fig.9 为 EP 及其复合材料锥形量热测试后的残炭照片和 SEM 图。观察 Fig.9，纯 EP 的残炭量极低，且炭层破碎。而 EP/14APP 复合材料燃烧后形成了约 3.8 cm 高的保护炭层，残炭量明显增加，炭层结构得到增强。值得注意的是，EP/12.5APP/1.5CNSC-DOPO 炭层高度达到了 5.1 cm，说明 APP 与 CNSC-DOPO 的加入能促进 EP 形成更稳定膨胀的炭层。而 EP 与 EP/14APP 复合材料的炭层表面存在大量孔洞。而 EP/12.5APP/1.5CNSC-DOPO 炭层表面形成微小的孔洞，炭层致密性明显提升。这是由于 APP 与 DOPO 分解产生的聚磷酸、磷酸有助于改善炭层质量，使复合材料的炭层结构更加稳定和致密。此外，CNSC-DOPO 与 EP 相容性良好，可在基体中形成有序的阻隔网络，有效防止 EP 基底热氧交换和烟气逸出，继而显著提升了 EP 的阻燃性能。因此，APP/CNSC-DOPO 可促进 EP 形成具有良好屏蔽作用的保护炭层，有效隔绝了传热和传质，从而提高了 EP 的阻燃性能和抑烟性能。

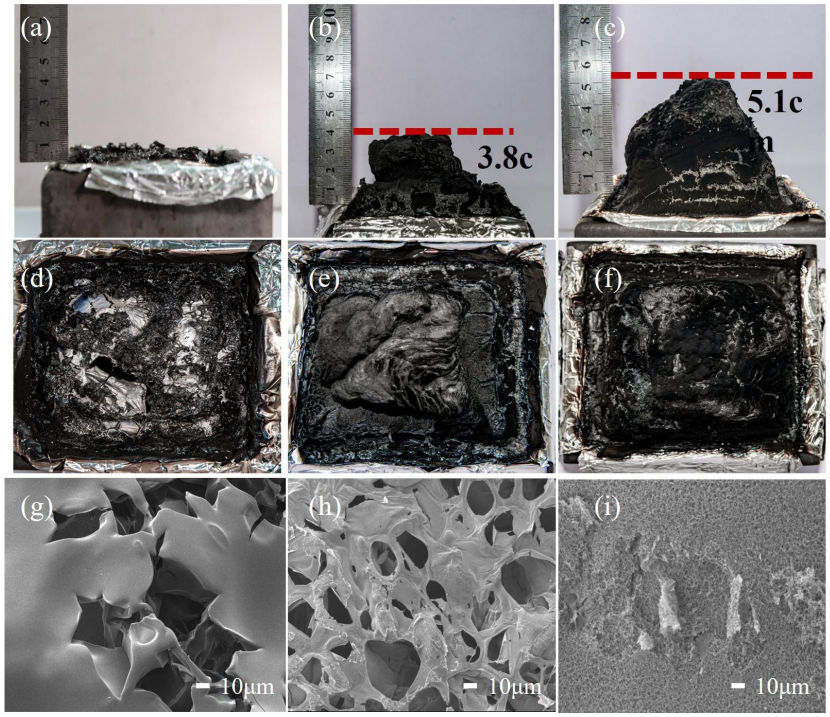



**Fig. 9　Digital photographs and SEM images of residual carbon after cone calorimeter testing of (a, d, g) pure EP, (b, e, h) EP/14APP and (c, f, i) EP/12.5APP/1.5CNSC-DOPO**

结合上述分析，APP/CNSC-DOPO 的阻燃机制如下（Fig.10）。在凝聚相中，APP 与 DOPO 热解产生的磷酸衍生物促进 EP 脱水成炭并形成连续致密、稳定的膨胀保护炭层，能有效减缓热量与烟气传递，抑制燃烧反应的进程。同时 CNSC-DOPO 其分散的二维片状结构，具有物理屏障效应，可进一步抑制燃烧过程中烟毒气体与热量的释放，进而提升基体的阻燃性能。此外，CNSC-DOPO 优异的导热性能促使热量在基体内部的快速传递，降低了 EP 内部的热量积聚，减缓燃烧的蔓延速度。在气相中，APP 与 DOPO 还可分解出含磷自由基，捕获燃烧反应中的 H·和 OH·自由基，有效抑制了气相的燃烧链式反应。此外，APP 产生 $NH_3$、$N_2$ 等不可燃气体起到了稀释作用，从而赋予了 EP 复合材料优越的阻燃性能。

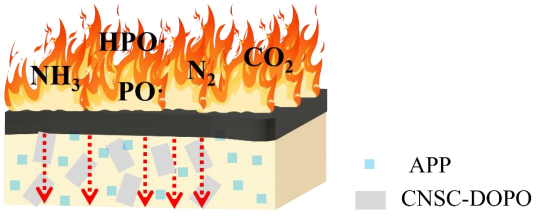



**Fig. 10　Flame retardant mechanism of EP/APP/CNSC-DOPO**

## 2.6　EP 及复合材料的力学性能分析

Fig.11 为 EP 及其复合材料的拉伸强度与冲击强度。纯 EP 的拉伸强度与冲击强度分别为 60.2 MPa 与 7.8 kJ/m²。添加 APP 后，EP/14APP 复合材料的力学性能显著下降，主要归因于 APP 与 EP 基体相容性较差，导致其在基体内发生团聚，进而降低了材料的力学性能。当同时引入 APP 与 CNSC-DOPO 时，EP/12.5APP/1.5CNSC-DOPO 复合材料的拉伸强度与冲击强度分别为 45.7 MPa 与 5.6 kJ/m²，相较于 EP/14APP，分别提升了 29.9%与 37.7%。这一现象主要源于 CNSC-DOPO 结构中的有机大分子与氨基增强了填料与 EP 基体间的交联程度，提升了填料与 EP 的相容性与界面相互作用，从而改善了复合材料的力学性能。

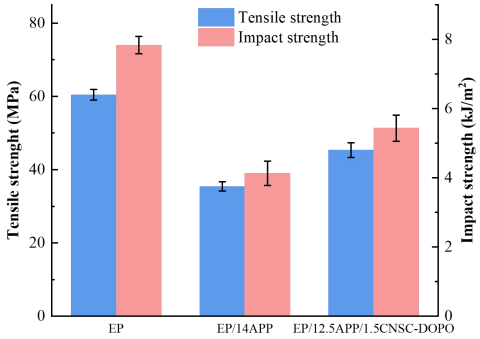



**Fig. 11　Tensile and impacts strength of EP and its composites**

## 3　结论

本文以对苯二甲醛、尿素和 DOPO 为原料合成了 CNSC-DOPO 并将其与 APP 应用于 EP 中。当 CNSC-DOPO 添加量为 3wt%时，EP/CNSC-DOPO 的导热系数达到 1.013 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$，比纯 EP 提高了 264%。这主要源于 CNSC-DOPO 与 EP 之间的交联作用改善其在 EP 中的分散性，从而形成有序的导热网络，进而提升 EP 导热性能。此外，EP/12.5APP/1.5CNSC-DOPO 复合材料达到 UL-94 V-0 级，LOI 值达到 32.4%，与纯 EP 相比 LOI 值提高了 39.65%。于此同时，EP/12.5APP/1.5CNSC-DOPO 复合材料的 HRR、THR、SPR、TSP 和 $CO_2P$ 比纯 EP 分别下降了 74.39%、44.16%、67.65%、52.13%和 54.83%，极大提升了 EP 的防火安全性。CNSC-DOPO 的片层结构与催化炭化作用促进了 EP/APP 体系成炭，形成更加致密稳定的炭层，从而抑制烟气与热量的释放，显著提升了材料的阻燃性能，同时，由于其二维片状结构，可充当物理屏障，有效抑制了热量与有毒烟气的释放。本研究为开发兼具阻燃、导热、抑烟的多功能环氧树脂复合材料提供了新的思路。

**参考文献：**

[1] Sut A, Greiser S, Jäger C, et al. Synergy in flame-retarded epoxy resin[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017, 128: 141-153.
[2] Liu X F, Xiao Y F, Luo X, et al. Flame-retardant multifunctional epoxy resin with high performances[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 132031.
[3] Zhong L, Zhao Y, Tang Q L, et al. Highly efficient flame-retardant and transparent epoxy resin[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 32: 2940-2952.
[4] Liu B W, Zhao H B, Wang Y Z. Advanced flame-retardant methods for polymeric materials[J]. Advanced Materials, 2022, 34: 2107905.
[5] Wu G L, Li Y, Zhu J X, et al. Sustainably sourced epoxy thermal management composites with simultaneously improved thermal conductivity, dielectric properties and fire safety[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 508: 161023.
[6] Nie S B, Zhao Z Q, Zhai W L, et al. Interfacial property optimization through the co-deployment of MOF-derived nickel phyllosilicate and DOPO: effective reinforcement and flame retardancy of epoxy resin[J]. Composites Part B: Engineering, 2025, 289: 111947.
[7] Bifulco A, Varganici C D, Rosu L, et al. Recent advances in flame retardant epoxy systems containing non-reactive DOPO based phosphorus additives[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 200: 109962.
[8] Saba N, Jawaid M, Paridah M, et al. A review on flammability of epoxy polymer, cellulosic and non-cellulosic fiber reinforced epoxy composites[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2016, 27: 577-590.
[9] Chen C H, Lin C H, Hong J M, et al. First halogen and phosphorus-free, flame-retardant benzoxazine thermosets derived from main-chain type bishydroxydeoxybenzoin-based benzoxazine polymers[J]. Polymer, 2018, 154: 35-41.
[10] Shi X H, Shi H, Xie W M, et al. Organic copper phosphate-decorated layered double hydroxide to enhance the flame retardancy and smoke suppression of epoxy resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2024, 220: 110664.
[11] Wang C, Zhang Y, Wang X. Preparation and properties of epoxy resin modified with phosphorus and nitrogen flame retardants[J]. Materials Research Express, 2023, 10: 035303.

[12] Yang X T, Zhu J H, Yang D, et al. High-efficiency improvement of thermal conductivities for epoxy composites from synthesized liquid crystal epoxy followed by doping BN fillers[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 185: 107784.
[13] Long Y, Shi L R, Wang Q Y, et al. Effect of branched alumina on thermal conductivity of epoxy resin[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2023, 120: 209-215.
[14] Zhang H Z, Wu K, Jiao E X, et al. Self-assembled supramolecule for synthesizing highly thermally conductive Cellulose/Carbon nitride nanocomposites with improved flame retardancy[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 439: 135673.
[15] Cheng C C, Zhu Z Q, Wang M X, et al. Highly flame retardant and thermal conductive epoxy composites using curing agent and boron nitride modified by phosphorus containing group[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2024, 149: 14687-14698.
[16] Zheng P L, Zhao H H, Li J W, et al. Recent advances in constructing new type of epoxy resin flame retardant system using ammonium polyphosphate[J]. Journal of Safety Science and Resilience, 2024, 5: 179-193.
[17] Wu Y R, Li Y W, Chen X F, et al. Schiff base conjugated carbon nitride-supported PdCoNi nanoparticles for enhanced formic acid dehydrogenation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60: 12265-12274.
[18] Geng J M, Qin J Y, He J Y. Preparation of intercalated organic montmorillonite DOPO-MMT by melting method and its effect on flame retardancy to epoxy resin[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 13: 3496.
[19] Su C Y, Cao G Z, Chen X L, et al. Constructing 3D g-CNNS network in epoxy for enhanced thermal conductivity and breakdown strength for high high-voltage applications[J]. Materials Today Physics, 2025, 56: 101773.

# Effect of Modified Carbon Nitride Synergized with Ammonium Polyphosphate on Thermal Conductivity and Flame Retardancy of Epoxy Resin

Bo Pan, Qinting Su, Jiahao Song, Yihan Wang, Mingyu Yang, Miaojun Xu, Bin Li, Yang Leng

*(College of Chemistry, Chemical Engineering and Resource Utilization, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)*

**ABSTRACT:** To address the poor flame retardancy and low thermal conductivity of carbon nitride, in this paper, urea, p-formaldehyde, and 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) were utilized as raw materials to prepare DOPO-functionalized carbon nitride (CNSC-DOPO). It was then blended with ammonium polyphosphate (APP) to obtain a composite flame retardancy particle (APP/CNSC-DOPO), followed by fabricating epoxy resin composites (EP/CNSC-DOPO and EP/APP/CNSC-DOPO). The thermal conductivity, flame retardancy, and smoke suppression properties of these composites were investigated. The results reveal that when the CNSC-DOPO is added at an addition of 3wt%, the thermal conductivity of EP/3CNSC-DOPO reaches 1.013 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, representing a 264% increase compared to pure epoxy resin. Furthermore, When the mass ratio of APP to CNSC-DOPO is 12.5:1.5 and the total addition is 14wt%, the EP composite achieve a V-0 rating with an LOI of 32.4%. Compared to pure EP, the heat release rate (HRR), total heat release (THR), smoke production rate (SPR), total smoke production (TSP), and $CO_2$ production ($CO_2P$) are decreased by 74.39%, 44.16%, 67.65%, 52.13%, and 54.83%, respectively. The incorporation of CNSC-DOPO into the EP/APP formulations exhibits a synergistic flame-retardant effect, thereby effectively suppressing the release of heat and toxic fumes and significantly improving the flame-retardant and smoke-suppressing properties of the material.
**Keywords:** 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide; ammonium polyphosphate; epoxy resin; thermally conductive performance; flame retardancy; smoke-suppressing property