◆研究开发与生态设计◆

改性笼状磷酸酯阻燃剂协效三聚氰胺聚磷酸盐对复合天然橡胶阻燃性能的影响研究

陈　林[1,2,3]，蔡　雨[1,2,3]，谢于辉[1,2,3]，谢德龙[1,2,3]，梅　毅[1,2,3]

（1. 昆明理工大学 化学工程学院，云南 昆明　650500；2. 云南省磷化工节能与新材料重点实验室，云南 昆明　650500；3. 云南省环境友好高分子国际联合实验室，云南 昆明　650500）

［摘　要］在笼状季戊四醇磷酸酯的基础上，合成了改性笼状季戊四醇磷酸酯（BPA）阻燃剂。通过膨胀型阻燃剂三聚氰胺聚磷酸（MPP）和改性笼状季戊四醇磷酸酯（BPA）复配构建了具有P-N协同高效阻燃体系的阻燃天然橡胶（NR），采用热重和燃烧量热分析了不同配比的BPA-MPP/NR复合材料的热分解和燃烧特性，进一步通过SEM观察残炭的微观结构。20%BPA-10%MPP/NR复合材料的综合阻燃性能表现最佳。在此基础上，研究BPA与MPP对NR的协同阻燃机制，为阻燃剂高效复配构建协同阻燃体系提供新思路，并为开发低火灾危险的阻燃天然橡胶材料提供新方法，有望促进天然橡胶产业向更加生态环保的体系绿色发展。

［关键词］天然橡胶；阻燃改性；笼状季戊四醇磷酸酯；三聚氰胺聚磷酸

［中图分类号］TQ333　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2025）06-0008-08

Study on effect of modified caged phosphate flame retardant synergistic melamine polyphosphate on flame retardant properties of compounded natural rubber

CHEN Lin[1,2,3]，CAI Yu[1,2,3]，XIE Yuhui[1,2,3]，XIE Delong[1,2,3]，MEI Yi[1,2,3]

（1. *Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology*, *Kunming* 650500, *China*; 2. *Yunnan Provincial Key Laboratory of Energy Saving in Phosphorus Chemical Engineering and New Phosphorus Materials, Kunming* 650500, *China*; 3. *The International Joint Laboratory for Sustainable Polymers of Yunnan Province, Kunming* 650500, *China*）

Abstract: Modified caged pentaerythritol phosphate (BPA) flame retardants are synthesized on the basis of caged pentaerythritol phosphate. The flame retardant natural rubber (NR) with P-N synergistic and efficient flame retardant system is constructed by compounding the intumescent flame retardant melamine polyphosphate (MPP) and modified caged pentaerythritol phosphate (BPA), and the thermal degradation and combustion characteristics of different ratios of BPA-MPP/NR composites are analyzed by thermogravimetric and combustion calorimetric analyses, and the microstructures of residual carbon are further observed by SEM. On this basis, the synergistic flame retardant mechanism of BPA and MPP on NR is investigated. The comprehensive flame retardant performance of 20%BPA-10%MPP/NR composite material is the best. This study provides a new idea for the efficient compounding of flame retardants to build a synergistic flame retardant system, and provides a new method for the development of flame retardant natural rubber materials with low fire hazards, and it is expected to promote the green development of the natural rubber industry towards a more ecological and environmentally friendly system.

Key words: natural rubber; flame retardant modification; caged pentaerythritol phosphate; melamine polyphosphate

0　引言

天然橡胶（NR）以其卓越的弹性、电绝缘性能和易于塑形加工的特点，在医疗健康、汽车行业和航空航天等领域都有着广泛的应用[1]。然而，现有的天然橡胶中91%～94%的成分是碳氢化合物，这种化学组成赋予其固有的高度易燃性，在行业实际应用中存在火灾风险，进而限制了其进一步发

［收稿日期］2025-04-01

［作者简介］陈　林（2000-），男，江西赣县人，在读硕士研究生。

［通信作者］谢于辉，副教授，研究方向为金属腐蚀与防护、电化学、界面化学、有机-无机纳米复合材料、阻燃复合材料、二维纳米材料。

［基金项目］云南省重点研发计划（202403AA080003）

展[2]。因此，提高天然橡胶的防火性能，减少火灾事故的发生和产生的环境污染至关重要。

在天然橡胶中引入热稳定性强、阻燃性能好的阻燃添加剂是提高安全性的有效策略。然而，传统阻燃剂阻燃机制单一，在实际应用中具有缺陷。卤素阻燃剂作为曾经应用最广泛的阻燃剂，具有阻燃效果好的优势，但卤族元素存在污染，且会产生大量有毒气体，给环境保护带来了新的挑战[3-4]。膨胀型阻燃剂（IFR）产生的烟雾小，放出的气体无毒，高温下在聚合物基材表面产生具有蜂窝结构的炭层，保护基材，隔绝热量传递，抑制进一步燃烧[5-6]。IFR是主要由酸源、炭源和气源3个基本成分组成的阻燃体系[7]。三聚氰胺聚磷酸盐（MPP）是最典型的IFR之一，具有环境友好的优势。在天然橡胶中单一添加IFR存在强度低、阻燃效率低和炭层不牢固的问题[8-9]。为了进一步提高天然橡胶的阻燃防火性，通过复合使用金属化合物[10]、介孔分子筛[11]、纳米填料[12]、改性磷酸盐[13]与膨胀型阻燃剂[14]，以达到天然橡胶更优异的阻燃效果。WANG等[15]将季戊四醇磷酸酯（PEPA）与可膨胀石墨（EG）作为复合填料添加到水性环氧树脂（EP）中，制备的阻燃材料防火性能得到显著提升。

本研究设计了一种改性后的笼状季戊四醇磷酸酯阻燃剂（BPA），作为高效的膨胀型阻燃剂，具有优异的热稳定性和成炭能力。为了进一步研究BPA对天然橡胶阻燃能力的提升，采用BPA作为功能阻燃添加剂与MPP复合制备了P-N阻燃型复合天然橡胶。通过分析复合天然橡胶材料的热分解行为和炭层特性，阐明P-N协同阻燃体系的机制。利用热重仪和锥形量热仪分析复合材料的热稳定性和阻燃性能，并结合微观形貌表征燃烧后残炭的形貌和元素组成，揭示BPA与MPP对天然橡胶的协同阻燃效应。

1　实验部分

1.1　实验试剂及分析方法

二苯基次磷酰氯（DPPC），98%，上海麦克林生化科技股份有限公司；4-羟基甲基-2,6,7-三氧-1-磷杂双环［2.2.2］辛烷1-氧化物（笼状季戊四醇磷酸酯，PEPA），纯度98%，上海阿拉丁试剂有限公司；实验室自制去离子水；乙腈，分析纯，天津封船化学试剂有限公司；氧化锌，纯度99%，上海麦克林生化科技股份有限公司；硬脂酸，工业级，山东高密市友强助剂有限公司；硫化促进剂CZ，工业级，山东尚舜化工有限公司；防老剂4010，工业级，宁波艾克姆新材料有限公司；炭黑N330，工业级，润发化工科技有限公司；天然橡胶，工业级，产自云南西双版纳；硫黄粉，工业级，河北景县兄弟化工有限公司；三聚氰胺聚磷酸，工业级，广州尚合化学科技有限公司。

使用扬州昌哲试验机械有限公司硫化仪在150 ℃对样品进行硫化。记录主要参数：焦烧时间t_{c10}、正硫化时间t_{c90}、最大扭矩MH以及最小扭矩ML。热重分析（TGA）在NETZSCH STA 449 F3 Jupiter热分析仪上进行，温度范围设定为40～800 ℃，加热速率为10 ℃/min，在氮气气氛下（流量为50 mL/min）进行。根据ISO 5660—200标准程序，使用锥形量热仪（BT300-2J，苏州凤凰质量保证仪器有限公司）在热通量为35 kW/m^{2}时进行测试，测试样条的规格为90.0 mm × 90.0 mm × 3.0 mm。根据ASTM-D2863标准，使用Motis COI型氧指数测试仪进行极限氧（LOI）测定，样品规格为120.0 mm × 6.5 mm × 3.0 mm。通过扫描电镜（SEM）（GEMINI 300，蔡司，美国）研究了燃烧后残炭表面的形态，以及EDS能谱测试元素分布。

1.2　BPA阻燃剂的制备

首先将0.11 mol PEPA加入乙腈中，在三口烧瓶中加热至60 ℃并搅拌1 h，完全溶解至透明，随后转移至250 mL烧杯中。随后，在氮气氛围保护下，将0.1 mol DPPC溶解于乙腈中，置于四口烧瓶中并冷却至0 ℃，然后使用蠕动泵在8 r/min速率下缓慢滴加PEPA的乙腈溶液，滴加时间控制在2 h。滴加完毕后，将反应体系转移至80 ℃水浴中，氮气保护下在200 r/min的搅拌速率下继续反应12 h。反应结束后，使用旋转蒸发仪在80 ℃下浓缩产物，随后用乙腈洗涤重结晶后抽滤、干燥，得到最终产物BPA阻燃剂。

1.3　阻燃改性橡胶的制备

首先，使用开炼机在室温下对30 g天然橡胶进行10 min的塑炼。随后在橡胶中加入1.2 g硬脂酸、0.8 g硫化促进剂CZ、2.5 g氧化锌、0.5 g防老剂4010、5 g炭黑、0.75 g硫黄粉、BPA阻燃剂及MPP（添加量见表1）。各物质混合均匀后在室温下静置24 h以上，待其充分熟化后放入无转子硫化仪中，升温至150 ℃测试正硫化时间。最后在150 ℃、20 MPa的条件下采用平板硫化机进行硫化成型。

表1列出了含有不同BPA、BPA-MPP成分的复合天然橡胶样品的配方。

表 1 天然橡胶添加 BPA、BPA-MPP 复合材料配方

Table 1 Formulation of natural rubber added BPA, BPA-MPP composites

样品	m(NR)/g	m(BPA)/g	m(MPP)/g
NR	30	0	0
5%BPA/NR	30	1.5	0
10%BPA/NR	30	3.0	0
15%BPA/NR	30	4.5	0
20%BPA/NR	30	6.0	0
25%BPA/NR	30	7.5	0
30%BPA/NR	30	9.0	0
5%BPA-25%MPP/NR	30	1.5	7.5
10%BPA-20%MPP/NR	30	3.0	6.0
15%BPA-15%MPP/NR	30	4.5	4.5
20%BPA-10%MPP/NR	30	6.0	3.0
25%BPA-5%MPP/NR	30	7.5	1.5

2 结果与讨论

2.1 BPA 阻燃剂的结构表征

PEPA 和 BPA 的红外光谱（FTIR）图见图 1。由图 1 可知，PEPA 中位于 3 389 cm^{-1} 的—OH 键伸缩振动吸收峰在 BPA 中消失，BPA 中来源于 DPPC 的 1 593 cm^{-1} 的苯环骨架伸缩振动吸收峰出现，1 023 cm^{-1} 的 P—O—C 伸缩振动吸收峰和位于 857 cm^{-1} 的 PEPA 的笼状结构吸收特征峰得以保留[16]。结果表明，产物中—OH 消失和苯环生成，证明了 PEPA 与 DPPC 成功发生反应。

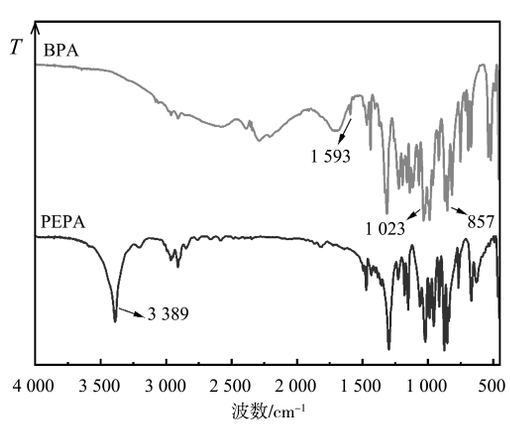


图 1 PEPA 和 BPA 的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of PEPA and BPA

BPA 的 ^{1}H NMR（核磁共振）谱图如图 2 所示。由图 2 可知，BPA 在 $3\times10^{-6}\sim8\times10^{-6}$ 位移处出现了 3 个吸收峰，位于 $7\times10^{-6}\sim8\times10^{-6}$ 的吸收峰来源于 a 中的苯环上的氢质子的化学位移，$4\times10^{-6}\sim5\times10^{-6}$ 中的吸收峰来源于 b 中磷酸酯基团上亚甲基上 H 的化学位移，$3\times10^{-6}\sim4\times10^{-6}$ 中的吸收峰来源于 c 中笼状结构中亚甲基中 H 的化学位移，位于 a、b、c 中的 H 峰面积比为 5:1:3，$2\times10^{-6}\sim3\times10^{-6}$ 位移处强烈的吸收峰为 DMSO 的溶剂峰。^{1}H NMR 的分析结果证明了笼状季戊四醇磷酸酯阻燃剂 BPA 的成功合成。

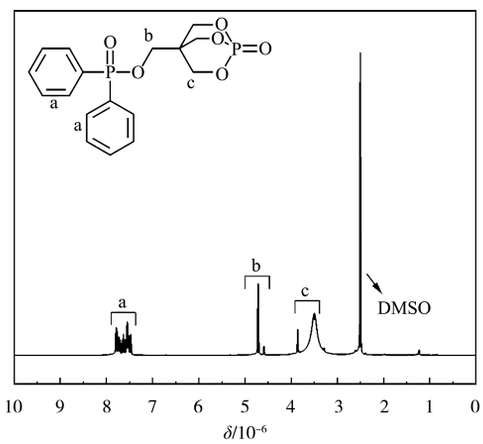


图 2 BPA 的 ^{1}H NMR 的谱图

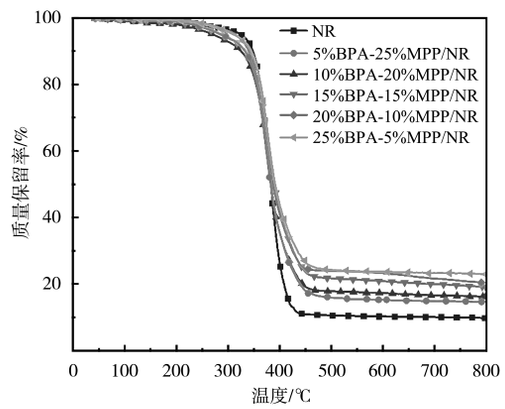
Fig. 2 ^{1}H NMR spectra of BPA

2.2 阻燃改性天然橡胶的热分解行为分析

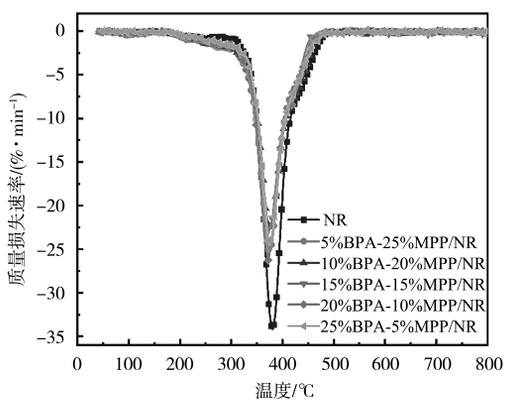
在天然橡胶改性中，热稳定性能是实际应用的关键因素，是考量其应用场景的重要评估参数。图 3 中分别给出了纯天然橡胶和复合材料改性的天然橡胶的 TGA 和 DTG 曲线，相应的数值见表 2。由图 3a.中 TGA 的测试结果可以看出，复合材料的热分解分为两个阶段，随着 BPA 在 NR 中添加量从 5% 提高到 25%，相对应的 MPP 在 NR 的添加量从 25% 降低到 5%，其初始热分解温度（$t_{d5\%}$）从 271.56 ℃ 最高提高到 314.00 ℃，提高了 42.44 ℃，20%BPA-10%MPP/NR 的 $t_{d5\%}$ 达到 314.00 ℃。残炭量从 16.13% 提高到 22.95%，提高了 6.82 百分点。BPA-MPP/NR 初始分解温度和残炭量总体随着 BPA 的添加量增加而上升，表明 BPA 阻燃剂有效提高了天然橡胶的阻燃性能。此外，随着 BPA 添加量增加而提升的残炭量证明 BPA-MPP 磷氮复合协同催化天然橡胶成炭生成膨胀型炭层。

在深入剖析 DTG 曲线的过程中，图 3b.和表 2 中 20%BPA-10%MPP/NR 在 386.0 ℃ 达到最大热分解速率（t_{max}），在 BPA-MPP 复合体系中 t_{max} 最高。此外，BPA-MPP/NR 复合材料呈现出两个显著的热释放峰值。首个峰值的出现，归因于阻燃剂 BPA 在较低温度下的先行分解，生成偏磷酸、焦磷酸等物质，具有强烈的脱水作用。这一过程有效地促进天然橡胶催化成炭，将天然橡胶基材与外界的热源和氧气物理隔离，抑制燃烧。而随后出现的第二个峰值，则标志着天然橡胶大分子主链在高温下受热失

重分解。结果表明MPP与BPA之间存在协同作用，形成气相–凝聚相阻燃体系，从而提高复合材料的阻燃性能。



a. BPA-MPP/NR的TGA曲线



b. BPA-MPP/NR的DTG曲线

图3　N_2气氛下BPA-MPP/NR复合材料的热重分析图

Fig. 3　Thermal analysis of BPA-MPP/NR composites under N_2 atmosphere

表2　BPA-MPP/NR复合材料在N_2气氛下的热分析数据

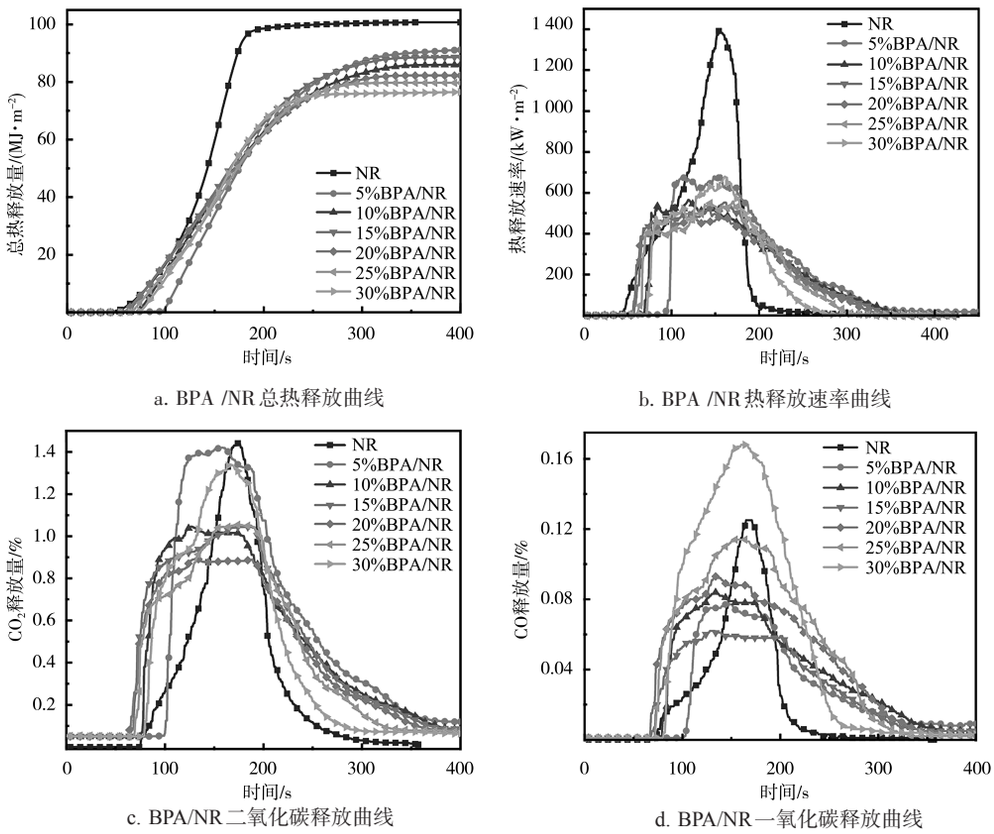
Table 2　Thermal analysis data of BPA-MPP/NR composites in N_2 atmosphere

样品	$t_{d5\%}$/℃	t_{max}/℃	w(残炭)/%
NR	324.40	390.0	9.70
5%BPA-25%MPP/NR	271.56	375.8	16.13
10%BPA-20%MPP/NR	285.89	375.6	14.62
15%BPA-15%MPP/NR	288.95	385.0	19.11
20%BPA-10%MPP/NR	314.00	386.0	20.41
25%BPA-5%MPP/NR	310.37	382.0	22.95

2.3　阻燃改性天然橡胶的阻燃性能分析

锥形量热仪测试是模拟实际火灾情况下评估天然橡胶的重要方法，天然橡胶纯样和复合天然橡胶材料在35 kW/m的辐射功率下测试所得的热释放速率峰值（pHRR）和总热释放量（THR）见图4、图5和表3。由图4a.、b.可以看出，纯样有一个极其尖锐的pHRR（1 350 kW/m²），以及高的THR（100.7 MJ/m²）。只添加BPA阻燃剂可以有效提高天然橡胶的阻燃性能，随着BPA占比逐渐增加，pHRR和THR得到有效降低，并在BPA添加20%时pHRR达到最低。相比于纯样，20%BPA/NR的pHRR和THR分别降低了62.5%和18.3%，这表明阻燃剂BPA的加入有效提高天然橡胶的阻燃性能。此外，通过BPA-MPP协同改性的NR的燃烧行为得到更为有效的控制，进一步发挥阻燃剂BPA的阻燃性能，图5a.、b.中15%BPA-15%MPP/NR复合材料的pHRR为371.7 kW/m²，较纯样降低70%，总热释放量为55.9 MJ/m²，与纯样相比降低了44.5%，随着BPA在BPA-MPP/NR中占比提升，热释放速率峰值和总热释放量呈现先下降后上升的趋势。15%BPA与15%MPP的复合显著降低了热释放速率峰值和总热释放量。主要原因为MPP受热提前分解出大量的氮气，使基材表面的炭层变蓬松从而增加了炭层的厚度。结果表明，改性后的天然橡胶具有优异的阻燃效果，相比于单一添加的BPA阻燃剂，BPA-MPP复配在阻燃方面发挥了协同作用，有效增强了复合天然橡胶材料的阻燃效果。

一氧化碳（CO）和二氧化碳（CO_2）的产生是消防安全的重要组成部分，图4c.、d.和图5c.、d.为硫化橡胶复合材料的CO_2和CO释放速率曲线。从图4可以看出，相比于天然橡胶纯样，BPA/NR复合材料的CO_2和CO气体释放量随着阻燃剂BPA的添加先降低后升高，这与表3中随着BPA含量增加燃烧总烟释放量（TSP）先降低后升高的趋势保持一致。这表明过量的BPA阻燃剂添加会导致气体的过度释放，并且由于BPA阻燃剂的热分解温度较低，单一的BPA阻燃剂添加相较于纯样的点燃时间（TTI）降低。图5c.、d.中BPA-MPP/NR复合材料的CO和CO_2释放量的峰值和释放总量相比于纯样有明显的下降趋势，20%BPA-10%MPP/NR的CO释放量最低，有效抑制燃烧过程中有毒可燃气体的产生。此外，表3中BPA-MPP/NR的TTI均高于纯样和BPA/NR，火灾初期蔓延的速度得到有效降低。BPA-MPP复合材料的TSP相比于纯样未有效降低，这可能是BPA-MPP/NR中的P和N元素含量高，燃烧过程中产生大量的不燃气体导致。此外，不燃气体构建了气相阻燃体系，抑制燃烧链式反应，减少有毒气体的释放。测试结果表明，相较于单一添加BPA阻燃剂的天然橡胶，BPA-MPP协同作用可以有效抑制天然橡胶复合材料燃烧后期的有毒气体释放、燃烧热量释放，具有更优异的阻燃性能。

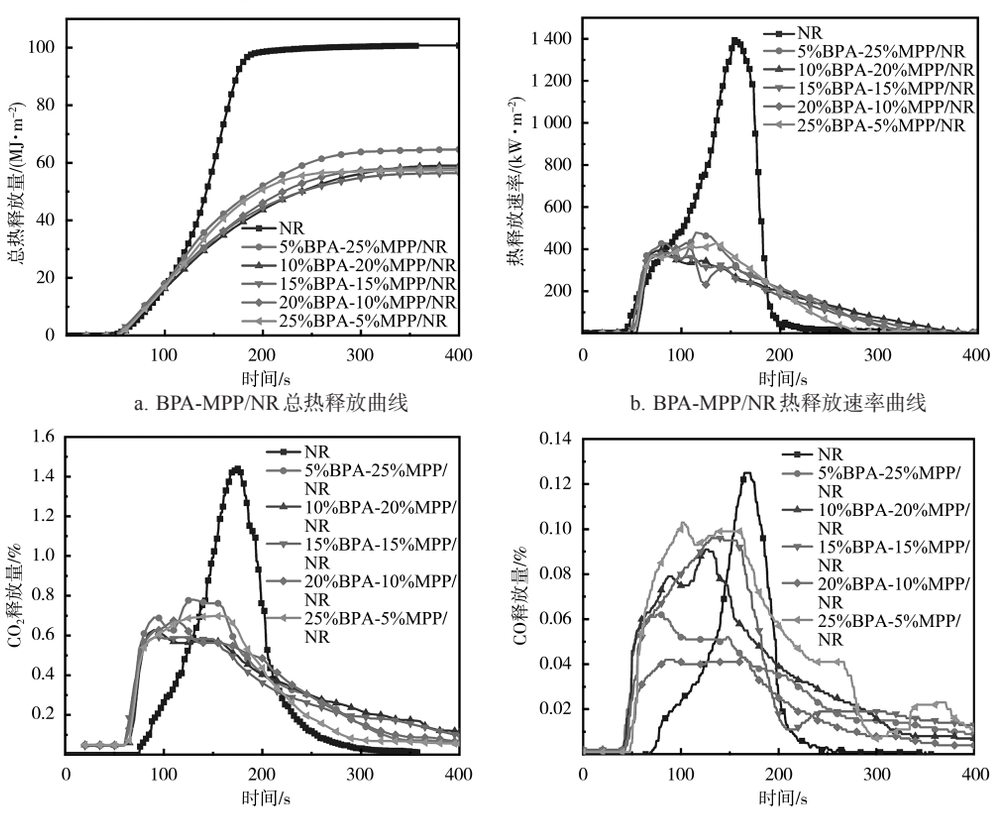


a. BPA /NR 总热释放曲线　b. BPA /NR 热释放速率曲线

c. BPA/NR 二氧化碳释放曲线　d. BPA/NR 一氧化碳释放曲线

图 4　BPA/NR 复合材料的锥形量热曲线

Fig.4　Conical calorimetric curve of BPA /NR composites



a. BPA-MPP/NR 总热释放曲线　b. BPA-MPP/NR 热释放速率曲线

c. BPA-MPP/NR 二氧化碳释放曲线　d. BPA-MPP/NR 一氧化碳释放曲线

图 5　BPA-MPP/NR 复合材料的锥形量热曲线

Fig. 5　Conical calorimetric curve of BPA-MPP/NR composites

表3　BPA/NR、BPA-MPP/NR复合材料的锥形量热测试数据

Table 3　Cone calorimetry test data for BPA/NR, BPA-MPP/NR composites

样品	pHRR/(kW·m^{-2})	THR/(MJ·m^{-2})	TTI/s	TSP/m^2
NR	1 350.0	100.7	38	13.6
5%BPA/NR	673.8	93.2	43	14.7
10%BPA/NR	506.1	86.2	38	12.6
15%BPA/NR	553.1	88.7	37	12.2
20%BPA/NR	506.1	82.3	30	13.4
25%BPA/NR	545.0	80.1	31	13.2
30%BPA/NR	654.1	76.6	30	13.1
5%BPA-25%MPP/NR	488.1	65.4	57	14.3
10%BPA-20%MPP/NR	397.9	58.4	44	13.6
15%BPA-15%MPP/NR	371.7	55.9	57	13.7
20%BPA-10%MPP/NR	421.6	58.6	48	13.8
25%BPA-5%MPP/NR	424.8	56.9	53	14.3

BPA-MPP/NR复合材料的LOI测定结果见表4。由表4可知，复合材料在阻燃性能上的显著变化。随着BPA含量提高，复合材料的LOI逐渐提升，当阻燃剂的配比达到25%BPA与5%MPP的组合时，LOI值跃升至22.5%，这一数值较接近难燃材料的标准。与纯样的18.1%相比，提升4.4百分点，充分展现了BPA-MPP复合在增强材料不燃性方面的效果。这一改善主要归功于P-N复配阻燃剂在燃烧过程中形成稳固蓬松的炭层作为物理屏障隔绝氧气抑制燃烧的进行，并且能够释放出大量不燃性气体，这些气体有效地稀释了测试环境中的氧气浓度，从而显著提高了LOI指数。

表4　BPA-MPP/NR复合材料的LOI测定结果

Table 4　LOI test results of BPA-MPP/NR composites

样品	LOI/%
NR	18.1
5%BPA-25%MPP/NR	18.7
10%BPA-20%MPP/NR	19.1
15%BPA-15%MPP/NR	20.8
20%BPA-10%MPP/NR	21.4
25%BPA-5%MPP/NR	22.5

2.4　阻燃改性天然橡胶的残炭及阻燃机制分析

锥形量热实验后残炭的数码照片可直观地揭示了BPA-MPP不同比例对NR阻燃性能的影响（见图6）。图6中未添加任何阻燃剂的NR纯样，其残炭量极少，且呈现出破碎分散的状态。与之形成鲜明对比的是，随着BPA在BPA-MPP/NR复合体系中比例提升，残炭数量显著增加，并形成了块状、厚实且膨胀的炭层，炭层的膨胀效果和致密度均得到有效提升。

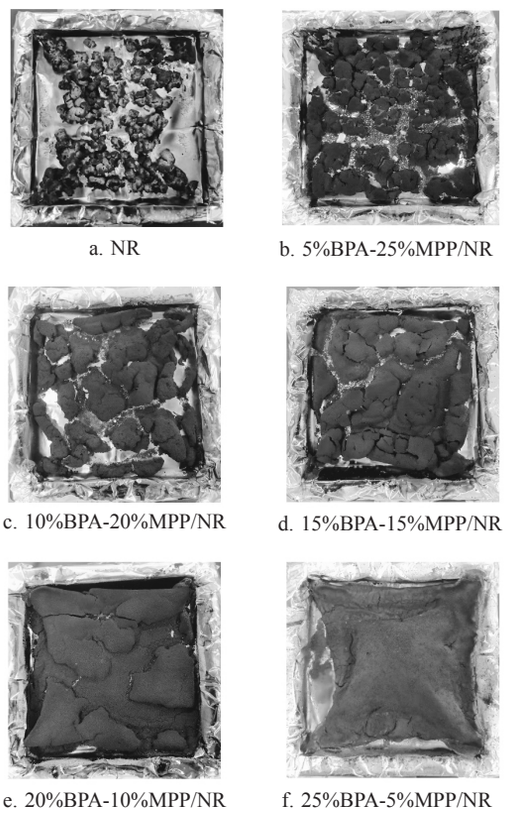


图6　不同配比BPA-MPP/NR复合材料的锥形量热残炭照片

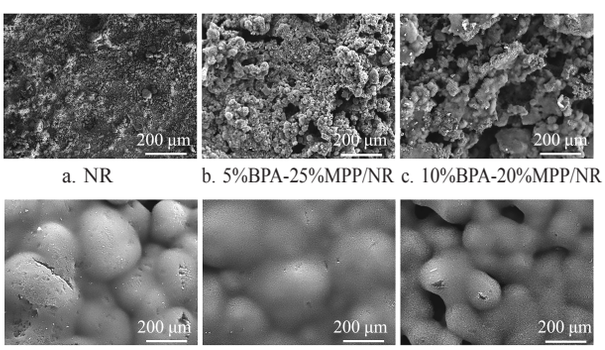
Fig. 6　Photograph of conical calorimetric residue of BPA-MPP/NR composites with different ratios

为进一步研究天然橡胶和BPA-MPP复合天然橡胶残炭的微观形貌和元素组成，进行了扫描电镜（SEM）（见图7）和能谱（EDS）分析（见图8）。图7中的SEM图像显示，未改性的天然橡胶残炭结构松散，存在大量孔洞和裂纹，这与其自身富含易燃碳链、成炭能力差以及释放大量有害气体有关，存在潜在的安全隐患。而加入BPA-MPP复合材料后，改性天然橡胶残炭的气泡孔洞数量显著减少。当阻燃剂配比为20%BPA和10%MPP时，观察到炭层表面致密牢固且无孔洞，表明此时协效阻燃、催化成炭效果最佳。然而，进一步增加BPA的添加量，反而观察到孔洞数量增加，这可能由于MPP添加量相对不足，对阻燃效果产生了负面影响，产生过量气体冲散了原本致密的炭层，形成了孔洞。

通过EDS对复合材料残炭表面进行深入探究，在添加20%BPA和10%MPP后，残炭表面明显检测到磷元素，且磷的质量分数高达8.6%，同时氮元素质量分数也达到3.8%。在BPA-MPP改性天然橡胶材料中，凝聚相中的磷和氮元素之间存在协同作用，提高了炭层的厚度和密度。高温氧化分解过

程中，NR 基体中的磷在炭层中形成热稳定性极高的含磷氧化物，这些含磷氧化物与 MPP 中的氮源协同作用，最终形成无孔洞的致密膨胀型炭层。此外，BPA-MPP 在高温下释放出的不燃性气体，抑制了燃烧的气相反应，从而形成了凝聚相–气相协同阻燃效应。

通过 X 射线光电子能谱（XPS）分析 NR 纯样和 20%BPA-10%MPP/NR 复合材料残炭的组成元素，进一步深入探究阻燃机制。XPS 总扫描谱图、C1s、N1s 和 P2p 扫描图谱如图 9 所示。相比于 NR 纯样，添加 BPA-MPP 复合阻燃剂的天然橡胶残炭中含有 P 和 N 元素，这表明在复合材料燃烧过程中，P 元素和 N 元素存在协同作用，在凝聚相发挥阻燃作用。在 C1s 图谱表明 BPA-MPP/NR 存在 4 种结合态的碳，其中 284.6 eV 处的峰归结于 C—C 键，285.8、286.9、288.5 eV 分别归属于 C—O—P 键、C—N 键和 O═C—O 键；在 P2p 谱图中，131.5、132.3、133.4、134.4 eV 4 个特征峰分别归属于 P—O



a. NR　b. 5%BPA-25%MPP/NR　c. 10%BPA-20%MPP/NR

d. 15%BPA-15%MPP/NR　e. 20%BPA-10%MPP/NR　f. 25%BPA-5%MPP/NR

图 7　不同配比 BPA-MPP/NR 复合材料残炭 SEM 图

Fig. 7　Pictures of different ratios of BPA-MPP/NR that composite carbon residues

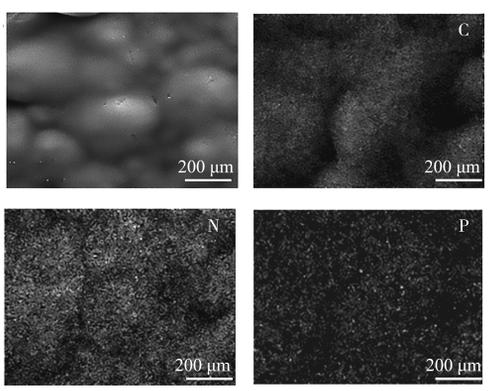
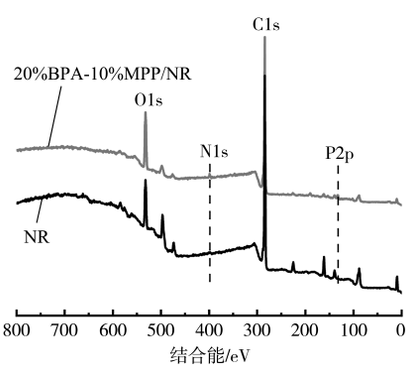
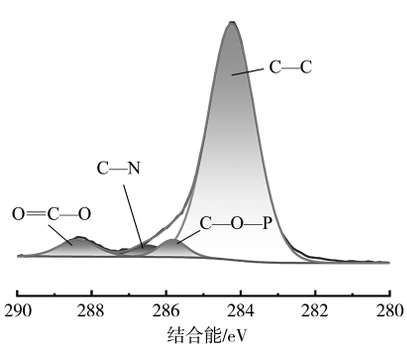


图 8　20%BPA-10%MPP/NR 复合材料残炭 EDS 图

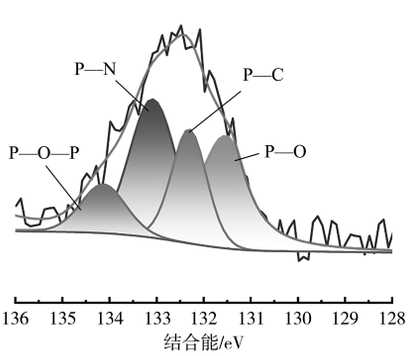
Fig. 8　EDS plot of residual carbon of 20% BPA-10% MPP/NR composite material



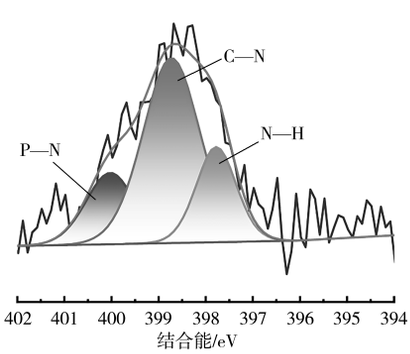
a. NR 和 20%BPA-10%MPP/NR 残炭的 XPS 谱图



b. 20%BPA-10%MPP/NR 残炭的 C1s 谱图



c. 20%BPA-10%MPP/NR 残炭的 P2p 谱图



d. 20%BPA-10%MPP/NR 残炭的 N1s 谱图

图 9　纯样和 20%BPA-10%MPP/NR 残炭的 XPS 谱图

Fig. 9　XPS spectra of residual carbon of pure and 20%BPA-10%MPP/NR composite material

键、P—C键、P—N键和P—O—P键；在N1s谱图中397.5、398.8、400.2 eV 3个特征峰分别归属于N—H键、C—N键、P—N键[17-19]。结果表明BPA-MPP在燃烧过程中分解产生磷酸盐化合物，实现P-N协同阻燃，促进NR基体脱水炭化，形成致密炭层，发挥凝相阻燃作用。

2.5 阻燃改性天然橡胶的机械性能分析

机械性能是评估天然橡胶应用前景的重要方法，表5中详细列出了在天然橡胶材料中添加不同比例的BPA、BPA-MPP所得复合材料的拉伸强度和断裂伸长率数据。结果表明，阻燃剂的引入会降低天然橡胶的机械性能，这是由于阻燃剂与天然橡胶是物理混合，成键率降低。表5中BPA/NR随着BPA添加量提升，复合材料的拉伸强度逐渐降低，过多的阻燃剂无法与天然橡胶实现良好的融合，从而对拉伸强度产生了负面影响。相比之下BPA-MPP/NR复合材料的拉伸强度呈现先升高后降低的趋势，并且在20%BPA-10%MPP/NR复合材料达到最高的拉伸强度（8.745 MPa）和较优断裂伸长率（484.232 3%），这表明BPA-MPP添加量达到饱和交联程度，实现了拉伸强度和断裂伸长率相对平衡。

表5 BPA/NR、BPA-MPP/NR复合材料的力学拉伸性能测试结果

Table 5 Mechanical tensile properties of BPA/NR and BPA-MPP/NR composites

样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
NR	12.300	574.443 7
5%BPA/NR	10.010	528.278 8
10%BPA/NR	8.930	527.797 5
15%BPA/NR	7.760	550.711 1
20%BPA/NR	6.755	513.894 7
25%BPA/NR	7.510	544.390 5
30%BPA/NR	7.360	535.963 7
5%BPA-25%MPP/NR	6.852	544.188 8
10%BPA-20%MPP/NR	5.714	480.155 8
15%BPA-15%MPP/NR	7.285	476.970 9
20%BPA-10%MPP/NR	8.745	484.232 3
25%BPA-5%MPP/NR	5.584	408.405 5

3 结论

（1）通过合成新型含磷阻燃剂（BPA），与三聚氰胺聚磷酸盐（MPP）共同作用改性天然橡胶，制备出P-N协同体系的阻燃型天然橡胶。

（2）复合材料中添加合适配比的BPA和MPP能显著降低天然橡胶的pHRR和THR，提高其阻燃性能，20%BPA-10%MPP/NR复合材料的综合阻燃性能表现最佳。

（3）对锥形量热测试后的残炭层分析表明，在P-N阻燃型天然橡胶燃烧成炭过程中，BPA与MPP燃烧受热生成的磷酸可促进天然橡胶脱水成炭。同时，难燃气体的释放抑制了燃烧的进一步蔓延，并促进了蓬松致密炭层的形成。完整炭层构成的物理屏障能够有效隔绝热量传递和氧气，从而实现凝聚相阻燃，最终显著提升天然橡胶的阻燃性能。

综上所述，BPA-MPP/NR构建的P-N协同阻燃体系可以有效改善天然橡胶的阻燃性能，形成凝聚相–气相协同阻燃效应。本研究结果为开发高安全性的阻燃天然橡胶材料提供了参考。

[参考文献]

[1] WAN L, DENG C, ZHAO Z Y, et al. Flame Retardation of Natural Rubber: Strategy and Recent Progress [J]. Polymers, 2020, 12(2):429.

[2] 徐文总,陆波,杜先柄,等. 阻燃天然橡胶研究进展 [J]. 中国橡胶,2010,26(6):35-38.
XU W Z, LU B, DU X B, et al.Flame-retardant natural rubber research progress[J].China Rubber,2010, 26(6): 35-38.

[3] 吕鹏飞,于浩.无卤阻燃天然橡胶研究进展 [J].石化技术,2016,23(2):1-2,13.
LV P F, YU H.Research progress of halogen-free flame retardant natural rubber[J].Petrochemical Industry Technology, 2016, 23(2): 1-2,13.

[4] 穆清林,孟凡涛,魏春城,等.无卤阻燃剂在橡胶中的应用及研究进展 [J]. 应用化工,2023,52(5):1582-1586.
MU Q L, MENG F T, WEI C C, et al. Application and research progress of halogen-free flame retardants in rubber[J]. Applied Chemical Industry,2023, 52(5): 1582-1586.

[5] WANG J, GUO Y, ZHAO S P, et al. A novel intumescent flame retardant imparts high flame retardancy to epoxy resin [J]. Polym Adv Technol,2020,31(5):932-940.

[6] LI L, LIU X L, HUANG K, et al. A facile strategy to fabricate intumescent fire-retardant and smoke suppression protective coatings for natural rubber [J]. Polym Test,2020,90:106689.

[7] 王俊胜,金星,林贵德,等. 膨胀阻燃天然橡胶的阻燃性能热稳定性燃烧行为及阻燃机理 [J]. 高分子材料科学与工程,2022,38(2):115-122.
WANG J S, JIN X, LIN G D, et al.Flame retardancy, thermal stability, combustion behavior and flame retardant mechanism of Intumescent flame-retarded natural rubber [J]. Polymeric Materials Science and Engineering,2022, 38(2): 115-122.

[8] WISNIEWSKA P, MOVAHEDIFAR E, FORMELA K, et al. The chemistry, properties and performance of flame-retardant rubber composites: Collecting, analyzing, categorizing, machine learning modeling, and visualizing [J]. Compos Sci Technol, 2024, 250: 110517.

（下转第114页）