

## ◆ 研究开发与生态设计 ◆

## P-N-Si三元协同阻燃天然橡胶的制备及阻燃抑烟性能

贾郭薇<sup>1,2,3</sup>, 蔡雨<sup>1,2,3</sup>, 谢于辉<sup>1,2,3</sup>, 谢德龙<sup>1,2,3</sup>, 梅毅<sup>1,2,3</sup>

(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]** 天然橡胶(NR)应用广泛,但其易燃性及燃烧产生的热释放与烟气问题突出,传统卤系阻燃剂存在环境隐患,因此环保高效无卤阻燃体系成为研究重点。本研究以季戊四醇磷酸酯为基材,经二苯基次膦酰氯改性合成笼状磷系阻燃剂(BPA),通过与膨胀型阻燃剂三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)、有机蒙脱土(OMMT)复配,构建P-N-Si三元协同阻燃体系,制备阻燃天然橡胶复合材料。采用热重、锥形量热、扫描电子显微镜等表征材料热分解、燃烧特性及残炭结构。结果表明,25%B-5%O/NR二元体系使总热释放量降低52%;而15%B-10%O-5%M/NR三元体系,点燃时间较纯NR延长39.5%,热释放速率峰值、总热释放量较纯NR分别降低49.9%和36.7%,总烟释放量与纯NR相比无明显增加,在抗点燃、抑热、抑烟等方面均表现优异。BPA催化成炭、MPP气源膨胀与OMMT物理阻隔协同构建致密炭层,为低火灾风险环保型阻燃天然橡胶开发提供新路径。

**[关键词]** 天然橡胶; P-N-Si三元协同阻燃体系; 笼状磷系阻燃剂; 有机蒙脱土

**[中图分类号]** TQ333 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566(2026)04-0010-09

### Preparation and flame-retardant/smoke-suppression properties of P-N-Si ternary synergistic flame-retardant natural rubber

JIA Guowei<sup>1,2,3</sup>, CAI Yu<sup>1,2,3</sup>, XIE Yuhui<sup>1,2,3</sup>, XIE Delong<sup>1,2,3</sup>, MEI Yi<sup>1,2,3</sup>

(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:** Natural rubber (NR) is widely used, but it is highly flammable and accompanied by severe heat release and smoke during combustion. In addition, traditional halogenated flame retardants have potential environmental risks, so environmentally friendly and high-efficiency halogen-free flame retardant systems have become the research focus. In this study, a caged phosphorus-containing flame retardant (BPA) is synthesized by modifying pentaerythritol phosphate with diphenylphosphinyl chloride. By compounding BPA with intumescent flame retardant melamine polyphosphate (MPP) and organic montmorillonite (OMMT), a P-N-Si ternary synergistic flame retardant system is constructed, and flame-retardant natural rubber composites are prepared. The thermal decomposition behavior, combustion characteristics and char residue structure of the composites are characterized by thermogravimetric analysis (TGA), cone calorimetry (CONE) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the 25%B-5%O/NR binary system reduces the total heat release by 52%. The 15%B-10%O-5%M/NR ternary system shows excellent performance in anti ignition, heat suppression, smoke suppression, and other aspects, the ignition time is 39.5% longer than that of pure NR, and the peak heat release rate and total heat release are reduced by 49.9% and 36.7%, respectively, the total smoke release is not significantly increased compared to pure NR. The synergistic effect of BPA-catalyzed char formation, MPP intumescent gas production and OMMT physical barrier promotes the construction of a compact char layer, which provides a new route for the development of environmentally friendly flame-retardant natural rubber with low fire risk.

收稿日期:2026-03-06

作者简介:贾郭薇(1999—),女,河南鹤壁人,在读硕士研究生。

通信作者:谢于辉,副教授,硕士生导师,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)

**Key words:** natural rubber (NR); P-N-Si ternary synergistic flame retardant system; caged phosphorus flame retardant (BPA); organic montmorillonite (OMMT)

## 0 引言

天然橡胶(NR)是一类源自橡胶树的天然高分子聚合物,其主体组成为91%~94%的碳氢化合物(顺式-1,4-聚异戊二烯),其余组分主要为蛋白质、脂肪酸、灰分及糖类等非橡胶成分<sup>[1]</sup>。NR具备低动态响应、低滞后损失、高绝缘性及高耐久性等一系列优异性能,因此被广泛应用于日常生活、医疗健康、交通运输、农业生产及气象监测等诸多领域<sup>[2]</sup>。尽管天然橡胶综合性能突出,但其固有的高易燃性极大限制了它在煤矿输送带、电力电缆、轮胎胎面等关键领域的进一步推广与应用<sup>[3-4]</sup>。因此,开发高效环保的阻燃改性技术,在提高天然橡胶阻燃性能的同时保障其力学性能不受严重影响,减少火灾隐患与环境污染,已成为高分子材料领域亟待攻克的核心难题。

在天然橡胶阻燃改性研究领域,添加热稳定性优、阻燃效率高的阻燃助剂是一种直接有效的技术路径。传统阻燃剂由于阻燃机制单一,难以达到实际应用的高标准要求。卤系阻燃剂虽曾凭借显著的阻燃效果得到广泛应用<sup>[5]</sup>,但燃烧过程中会释放有毒有害气体,对环境和人体健康构成严重威胁,目前已逐步被限制使用<sup>[6-7]</sup>。膨胀型阻燃剂(IFR)则凭借产烟量低、释放气体无毒、高温下可在基材表面形成蜂窝状炭层等突出优势,成为当前阻燃领域的研究热点<sup>[5,8-9]</sup>。该类阻燃剂一般由酸源、炭源和气源3部分构成<sup>[10]</sup>,三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)作为典型的膨胀型阻燃气源,具备环境友好、热稳定性优良等特性<sup>[11-12]</sup>,已有研究以季戊四醇磷酸酯为基材改性合成笼状磷系阻燃剂(BPA),与氮系膨胀型阻燃剂三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)复配构建P-N二元协同阻燃体系,但将其单独添加到天然橡胶中时,存在阻燃效率不足、炭层强度低且结构松散等缺陷<sup>[13-15]</sup>。

有机纳米蒙脱土(OMMT)作为一种层状硅酸盐矿物<sup>[16]</sup>,凭借独特的层状结构和出色的热稳定性,在阻燃领域占据重要地位<sup>[17-19]</sup>。其层状结构可与材料紧密结合形成隔热、隔氧屏障,有效阻挡热量传递和火焰扩散<sup>[20]</sup>,且在高温环境下仍能维持结构稳定<sup>[21]</sup>,还能与磷、氮元素产生协同作用,补强炭层结构、提升成炭质量。研究表明,通过磷-氮-硅(P-N-Si)多元素协同构建复合阻燃体

系,结合磷的催化成炭、氮的气源膨胀与硅基材料的物理阻隔作用<sup>[22-23]</sup>,可实现不同阻燃剂作用机制的互补。基于此,本研究在BPA-MPP(P-N)二元协同阻燃体系基础上引入OMMT,构建新型P-N-Si三元协同阻燃体系并制备阻燃NR复合材料;同时设置BPA-OMMT二元阻燃体系作为对照,采用热重分析、锥形量热测试、扫描电子显微镜(SEM)等手段,系统表征材料的热分解行为、燃烧特性及残炭微观结构,对比分析二元与三元复配体系的阻燃抑烟性能差异,揭示P-N-Si三元体系的协同阻燃机制,以为低火灾风险、环保型阻燃NR的开发提供新的技术路径与实验依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂及表征仪器

实验所用二苯基次膦酰氯(DPPC,纯度98%)、氧化锌(纯度99%)均采购于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%)购自上海阿拉丁试剂有限公司;乙腈(分析纯)为天津封船化学试剂有限公司产品;硬脂酸(工业级)、硫化促进剂CZ(工业级)、防老剂4010(工业级)、炭黑N330(工业级)、硫磺粉(工业级)、三聚氰胺聚磷酸盐(工业级)分别由山东高密市友强助剂有限公司、山东尚舜化工有限公司、宁波艾克姆新材料有限公司、润发化工科技有限公司、河北景县兄弟化工有限公司、广州尚合化学科技有限公司提供;Nanocor型钠基有机蒙脱土(纯度98%)购自先丰纳米有限公司;天然橡胶(工业级)取材于云南西双版纳;实验所需去离子水为实验室自制。

样品硫化测试在扬州昌哲试验机械有限公司生产的硫化仪上开展,设定温度150℃,同步记录焦化时间 $t_{c10}$ 、正硫化时间 $t_{c90}$ 、最大扭矩(MH)及最小扭矩(ML)等关键硫化参数;采用NETZSCH STA 449 F3 Jupiter型热分析仪进行热重分析(TGA),测试氛围为氮气(流量50 mL/min),温度区间40~800℃,升温速率10℃/min;依据ISO 5660标准,使用苏州凤凰质量保证仪器有限公司生产的BT300-2J型锥形量热仪,在35 kW/m<sup>2</sup>热通量下,对90.0 mm × 90.0 mm × 3.0 mm规格的样条进行燃烧特性测试;按照ASTM D2863标准,采

用 Motis COI 型氧指数测试仪, 对 120.0 mm × 6.5 mm × 3.0 mm 规格的样品开展极限氧指数 (LOI) 测定; 利用美国蔡司 GEMINI 300 型扫描电子显微镜观察材料燃烧后残炭的表面微观形貌, 并采用能谱仪 (EDS) 对残炭表面的元素分布特征进行分析。

### 1.2 BPA 阻燃剂制备工艺

将 40 g (0.1 mol) PEPA 于 50 °C 下分散并搅拌溶解在 100 mL 乙腈中, 随后将该溶液转入 500 mL 烧瓶; 在氮气保护氛围下, 将 26.89 g (0.17 mol) DPPC 溶解于 200 mL 乙腈中备用, 通过蠕动泵将 PEPA 溶液匀速滴加到 DPPC 溶液中, 混合液在 80 °C 下回流反应 20 ~ 24 h, 反应结束后于 90 °C 下旋蒸得到黏性油状液体, 向其中加入 200 mL 去离子水充分搅拌, 用稀盐酸与稀氢氧化钠溶液调节洗涤体系 pH 至 8 ~ 9, 经抽滤处理并在抽滤过程中用甲醇洗涤滤饼, 最终获得白色块状产物, 将其置于 80 °C 烘箱中干燥 12 h, 研磨后得到改性笼状季戊四醇磷酸酯阻燃剂 (BPA)。

### 1.3 阻燃改性橡胶的制备

称取 30 g 天然橡胶置于开炼机中, 室温下塑炼 15 min 至胶料柔软均匀。随后依次投加硬脂酸 1.2 g、硫化促进剂 CZ 0.8 g、氧化锌 2.5 g、防老剂 4010 0.5 g、炭黑 N330 5 g 及硫黄粉 0.75 g, 再依据表 1 配方加入相应剂量的 BPA 阻燃剂、OMMT 和 MPP, 继续混炼至各组分充分融合、无明显颗粒。胶料混炼完成后, 于室温下静置熟化 24 h 以上, 随

后移入无转子硫化仪, 升温至 150 °C 测定正硫化时间; 最终采用平板硫化机, 在 150 °C、20 MPa 的工艺参数下硫化定型, 制得 BPA-OMMT/NR (简称 B-O/NR) 和 BPA-OMMT-MPP/NR (简称 B-O-M/NR) 复合材料。

## 2 结果与讨论

### 2.1 BPA 阻燃剂的结构表征

BPA、PEPA 和 DPPC 的红外光谱见图 1。由图 1 可知, PEPA 中位于 3 389 cm<sup>-1</sup> 处的一OH 键伸缩振动吸收峰在 BPA 中消失, BPA 中来源于 DPPC 的 1 593 cm<sup>-1</sup> 处苯环骨架伸缩振动吸收峰出现, 1 023 cm<sup>-1</sup> 处 P—O—C 伸缩振动吸收峰和位于 857 cm<sup>-1</sup> 处 PEPA 的笼状结构吸收特征峰得以保留。产物中—OH 的消失和苯环的生成, 证明了 PEPA 与 DPPC 成功发生反应。

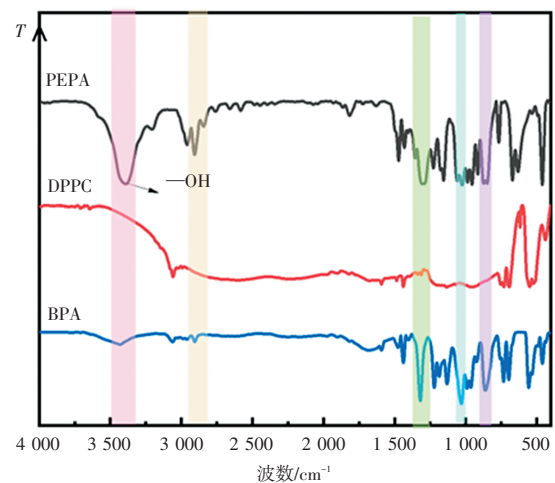


图 1 BPA、PEPA 和 DPPC 的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of BPA, PEPA and DPPC

由红外光谱图可初步推断, 阻燃剂 BPA 已成功合成。在原料 PEPA 中, 约 3 389 cm<sup>-1</sup> 处的羟基特征峰在 BPA 谱图中基本消失, 表明合成过程中 PEPA 的羟基参与了反应; 同时, 1 380 cm<sup>-1</sup> 处出现了强 P=O 键特征峰, 这是磷酸酯类化合物的典型信号。此外, 857 cm<sup>-1</sup> 及 1 023 cm<sup>-1</sup> 处出现的 P—O—C 键特征峰, 证实 BPA 分子中存在磷氧碳键, 进一步支持了合成成功的结论<sup>[15]</sup>。

若要更精准确认 BPA 的合成, 还需结合核磁共振 (1H NMR) 谱图 (见图 2)。谱图中 7 × 10<sup>-6</sup> ~ 8 × 10<sup>-6</sup> 区间的氢质子对应 BPA 苯环上的氢, 该化学位移范围与芳香族氢质子的特征相符, 说明这些氢质子处于苯环共轭体系中, 受周围电子云密度影响显著; 4 × 10<sup>-6</sup> ~ 5 × 10<sup>-6</sup> 区间的氢质子来自 BPA 磷酸酯基团上的—CH<sub>2</sub>—, 相较于苯环上的氢质

表 1 BPA-OMMT/NR、BPA-OMMT-MPP/NR 复合材料配方

Table 1 Formulations of BPA-OMMT/NR and BPA-OMMT-MPP/NR composite materials

样品编号	m(BPA)/ g	m(NR)/ g	m(OMMT)/ g	m(MPP)/ g
NR	0	50	0	0
5%B-25%O/NR	2.5	50	12.5	0
10%B-20%O/NR	5.0	50	10.0	0
15%B-15%O/NR	7.5	50	7.5	0
20%B-10%O/NR	10.0	50	5.0	0
25%B-5%O/NR	12.5	50	2.5	0
5%B-10%O-15%M/NR	2.5	50	5.0	7.5
10%B-5%O-15%M/NR	5.0	50	2.5	7.5
10%B-10%O-10%M/NR	5.0	50	5.0	5.0
15%B-5%O-10%M/NR	7.5	50	2.5	5.0
15%B-10%O-5%M/NR	7.5	50	5.0	2.5

子, 其化学位移更低, 表明该基团所处环境相对屏蔽, 受共轭效应影响较小;  $3.8 \times 10^{-6}$  处的氢质子与 BPA 分子中连接—OH 的—CH<sub>2</sub>—相关, 羟基氧原子的电负性对其产生一定去屏蔽效应, 使其在谱图中呈现相对较高的化学位移。

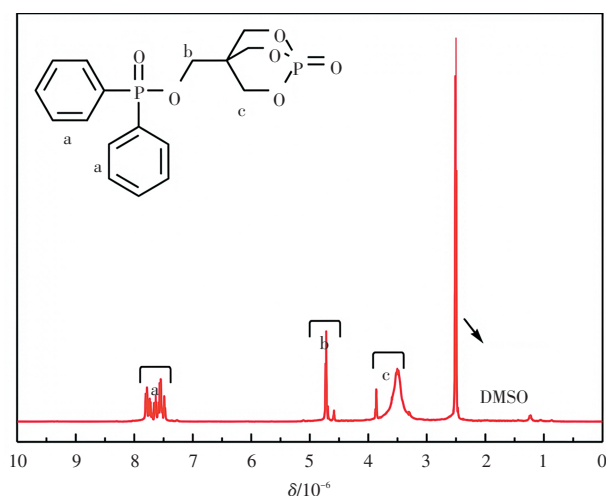


图2 BPA的<sup>1</sup>H NMR谱图

Fig. 2 Spectra of <sup>1</sup>H NMR of BPA

## 2.2 阻燃改性天然橡胶的热降解行为分析

采用热重 (TGA) 与微商热重 (DTG), 系统探究 BPA-OMMT 二元体系、BPA-OMMT-MPP 三元体系对天然橡胶热稳定性与成炭行为的影响, 结果见图3及表2。

由图3、表2可知, 纯NR的热分解集中于300~450 °C, DTG曲线呈尖锐单峰, 最大质量损失率约35%, 热分解过程剧烈且不可控。引入BPA-OMMT二元体系后, 材料初始分解温度 ( $t_{d5\%}$ ) 从纯NR的324.4 °C降至296.4~322.9 °C, 此为BPA与OMMT低温提前分解形成保护性炭层所致; 该体系DTG峰形仍较窄, 热分解过程仍相对集中。

相比之下, 引入BPA-OMMT-MPP三元体系的复合材料的热分解行为更温和可控, 其DTG峰形显著展宽, 最大热分解速率峰值明显降低, 表明MPP的引入有效延缓并分散了热分解过程。同时, 三元体系  $t_{d5\%}$  为308.8~321.6 °C, 缓解了二元体系因提前分解导致的初始热稳定性下降问题; 部分样品如15%B-10%O-5%M/NR的  $t_{max}$  达379.7 °C, 展现出更优异的高温热稳定性。

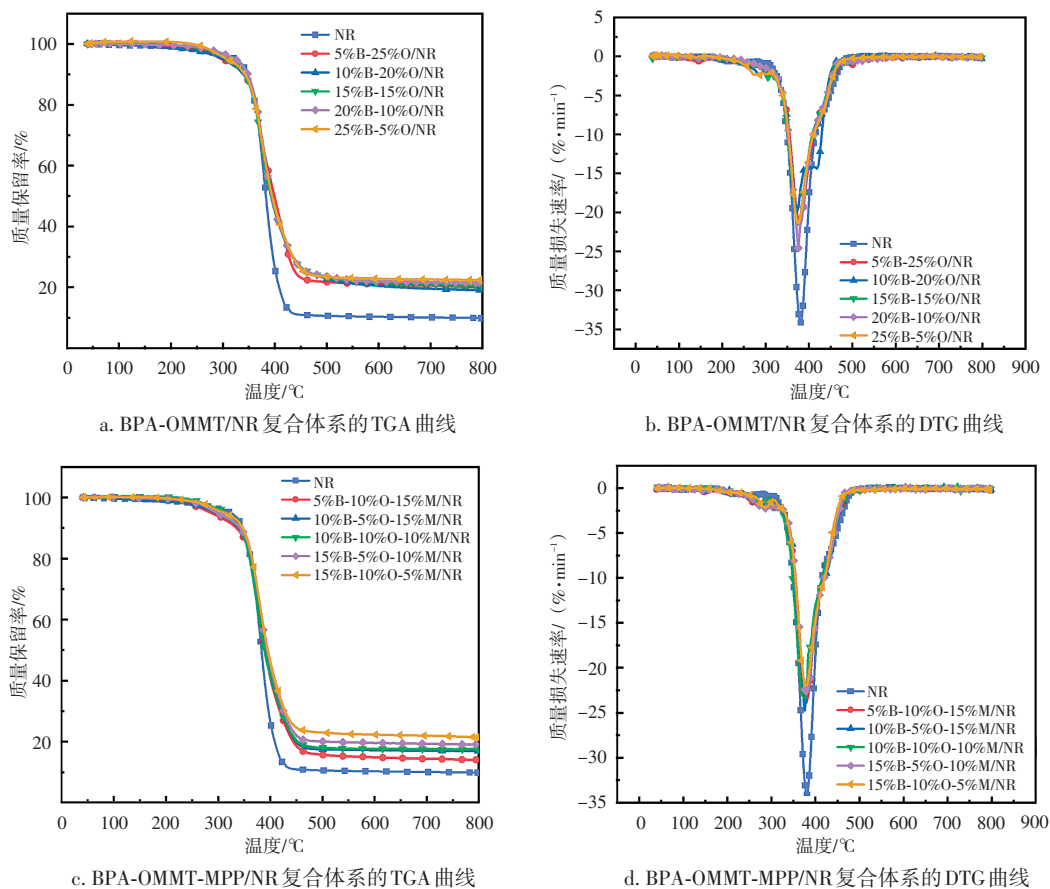


图3 N<sub>2</sub>气氛下BPA-OMMT/NR、BPA-OMMT-MPP/NR复合材料的热重分析

Fig. 3 Thermal analysis of BPA-OMMT/NR、BPA-OMMT-MPP/NR composite materials under N<sub>2</sub> atmosphere

表2 BPA-OMMT/NR、BPA-OMMT-MPP/NR复合材料在N<sub>2</sub>气氛下的热分析数据

Table 2 Thermal analysis data of BPA-OMMT/NR、BPA-OMMT-MPP/NR composite materials under N<sub>2</sub> atmosphere

样品编号	$t_{15\%}/^{\circ}\text{C}$	$t_{max}/^{\circ}\text{C}$	$w(\text{残炭})/\%$
NR	324.4	379.7	9.7
5%B-25%O/NR	322.9	375.6	19.1
10%B-20%O/NR	310.6	379.7	19.9
15%B-15%O/NR	300.3	372.3	20.5
20%B-10%O/NR	296.4	372.5	21.4
25%B-5%O/NR	305.6	376.3	22.6
5%B-10%O-15%M/NR	321.6	375.3	14.3
10%B-5%O-15%M/NR	318.7	379.4	16.4
10%B-10%O-10%M/NR	320.3	372.3	17.2
15%B-5%O-10%M/NR	321.3	372.2	20.4
15%B-10%O-5%M/NR	308.8	379.7	21.5

成炭能力是评价NR阻燃性能的关键指标，纯NR残炭率仅9.7%。BPA-OMMT二元体系依托BPA的自由基捕获作用与OMMT的层状阻隔效应，将残

炭率提升至19.1%~22.6%，形成的物理屏障可有效抑制热量与可燃气体的传递。BPA-OMMT-MPP三元体系残炭率为14.3%~21.5%。高BPA配比下，15%B-5%O-10%M/NR、15%B-10%O-5%M/NR样品的残炭率分别达20.4%、21.5%，与二元体系最高值（25%B-5%O/NR样品残炭率为22.6%）接近，同时兼具更优的热分解温度，实现了热稳定性与成炭能力的协同平衡。

BPA-OMMT-MPP三元体系存在显著的协同阻燃效应：BPA可淬灭热分解产生的活性自由基，中断燃烧链式反应；OMMT的层状硅酸盐结构在高温下形成致密物理阻隔层，延缓热量与气体传递；MPP作为高效成炭促进剂，助力致密炭层形成。三者协同作用，使材料高温热分解过程更可控，显著提升整体阻燃性能。综上，BPA-OMMT-MPP三元阻燃体系通过三组分的协同作用，实现了NR热稳定性与成炭能力的平衡提升，相较BPA-OMMT二元体系具备更优的工程应用潜力。

2.3 阻燃改性天然橡胶的阻燃性能分析

图4、图5为不同阻燃剂添加量的硫化橡胶锥

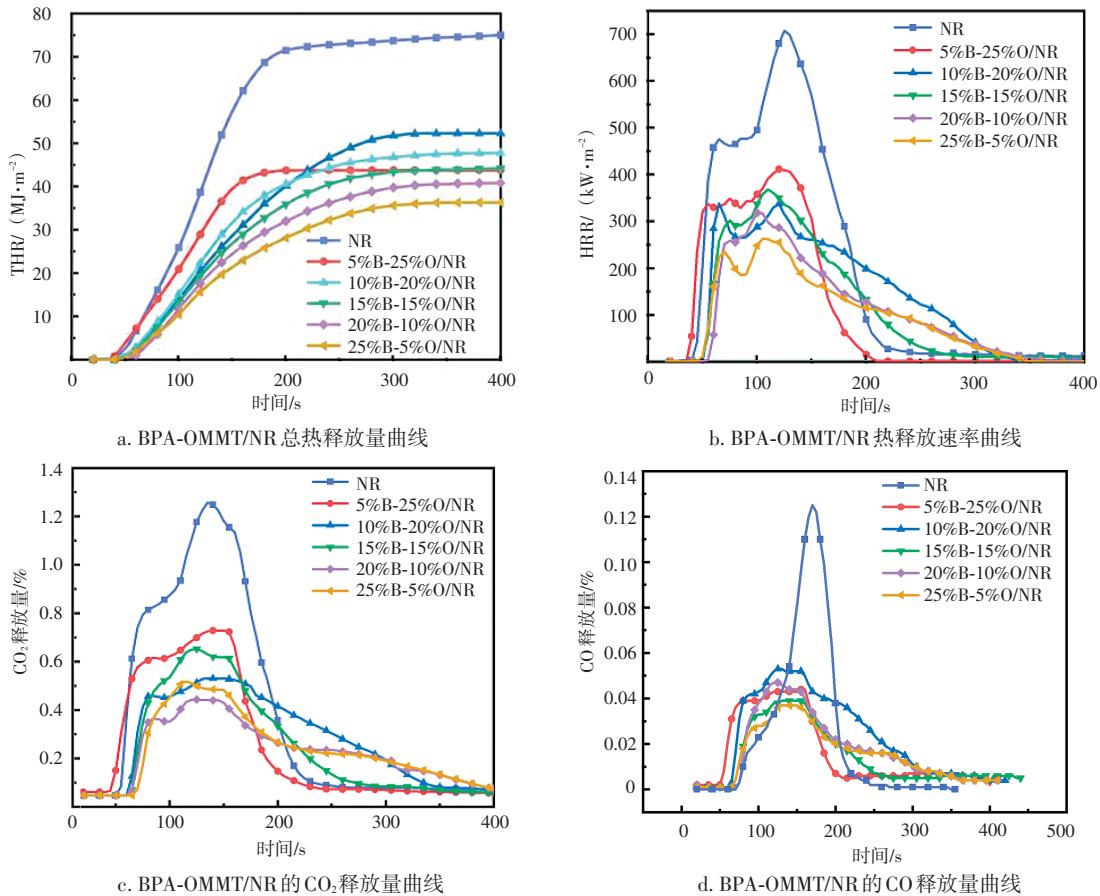


图4 BPA-OMMT/NR复合材料的锥形量热曲线

Fig. 4 Cone calorimetry curves of BPA-OMMT/NR composite materials

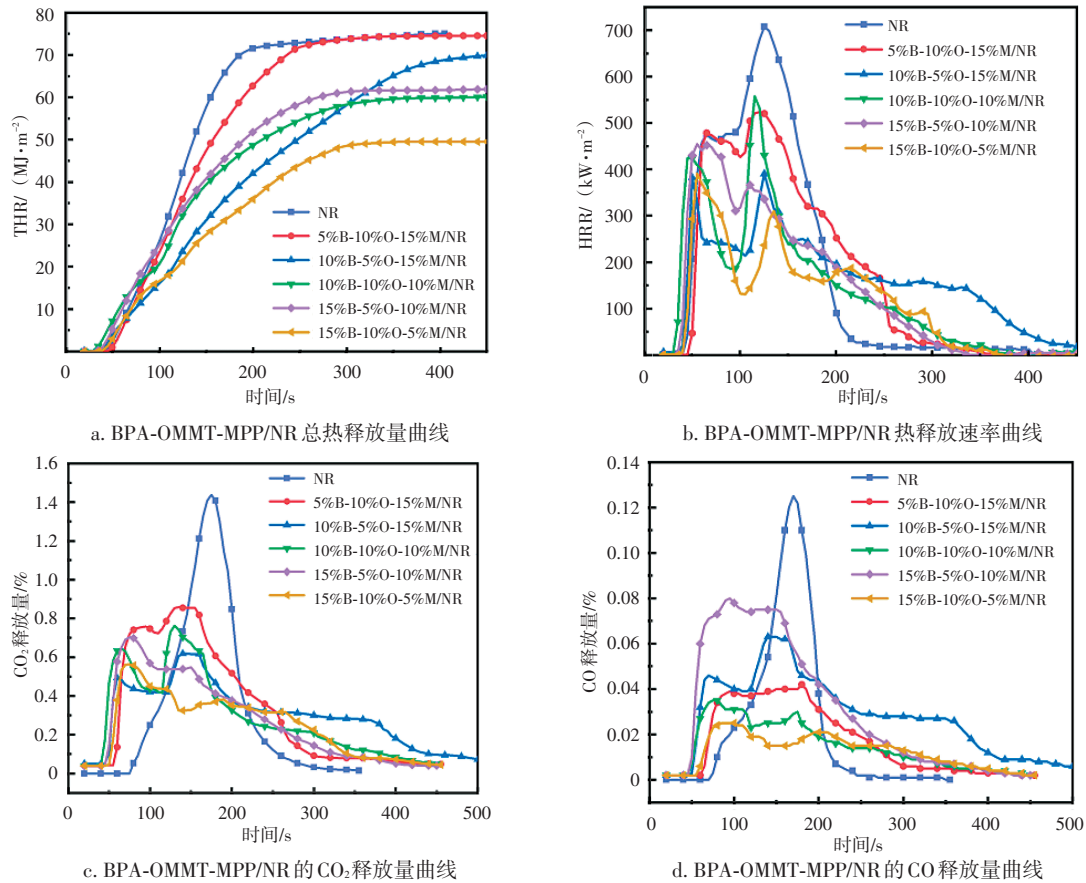


图5 BPA-OMMT-MPP/NR复合材料的锥形量热曲线

Fig. 5 Cone calorimetry curves of BPA-OMMT-MPP/NR composite materials

形量热测试曲线，包含热释放速率（HRR）、总热释放量（THR）、CO及CO<sub>2</sub>释放量4类核心指标，表3为对应的详细测试数据。

表3 BPA-OMMT/NR、BPA-OMMT-MPP/NR复合材料的锥形量热测试数据

Table 3 Cone calorimetry test data BPA-OMMT/NR、BPA-OMMT-MPP/NR composite materials

样品编号	PHRR <sup>①</sup> / (kW·m <sup>-2</sup> )	THR <sup>②</sup> / (MJ·m <sup>-2</sup> )	TTI <sup>③</sup> / s	TSP <sup>④</sup> / m <sup>2</sup>
NR	710.9	74.9	38	13.6
5%B-25%O/NR	501.3	65.4	43	14.7
10%B-20%O/NR	476.3	59.3	38	12.6
15%B-15%O/NR	325.5	44.2	37	12.7
20%B-10%O/NR	310.4	43.4	30	13.8
25%B-5%O/NR	266.5	35.9	32	15.1
5%B-10%O-15%M/NR	530.7	73.8	57	14.3
10%B-5%O-15%M/NR	398.2	67.7	44	13.6
10%B-10%O-10%M/NR	565.8	56.9	57	13.7
15%B-5%O-10%M/NR	454.2	59.8	48	13.8
15%B-10%O-5%M/NR	356.4	47.4	53	14.3

注：①热释放速率峰值；②总热释放量；③点燃时间（出现火焰的时间）；④总烟生成量。

从图4、表3结果可清晰看出，BPA-OMMT二元阻燃体系对天然橡胶的阻燃抑烟性能已实现显著提升，其中25%B-5%O/NR复合材料表现最优：其总热释放量从纯硫化橡胶的74.9 MJ/m<sup>2</sup>降至35.9 MJ/m<sup>2</sup>，较纯NR降幅达52%，热释放速率峰值也出现大幅度下降，同时CO、CO<sub>2</sub>的释放速率均有明显降低，其中CO<sub>2</sub>释放量降幅更是达到75.3%。该二元体系的阻燃增效作用，源于OMMT与BPA之间的协同配合，二者在燃烧过程中形成热稳定性优异的Al-P盐和Si-P盐，可在橡胶基材表面形成有效防护层，实现基材与外部热量的隔绝，进而抑制材料的进一步热分解与燃烧反应。

图5中BPA-OMMT-MPP三元阻燃体系的测试结果表明，在BPA-OMMT二元体系基础上引入MPP后，复合材料的阻燃与抑烟性能得到进一步提升。其15%B-10%O-5%M/NR样品在各项关键阻燃指标上实现了最优综合平衡：其点燃时间（TTI）为53 s，较纯NR延长39.5%；热释放速率峰值（PHRR）降至356.4 kW/m<sup>2</sup>，总热释放量（THR）降至47.4 MJ/m<sup>2</sup>，较纯NR分别降低49.9%

和36.7%；总烟释放量（TSP）为14.3 m<sup>2</sup>，与纯NR相比无明显增加，在抗点燃、抑热、抑烟等方面均表现优异。与热释放较低但点燃时间显著缩短的二元阻燃体系相比，该样品在保持可控的热释放与烟气释放水平的同时，有效延长了火灾初期逃生时间，具有更高的实际火灾安全性与应用价值。上述优异性能归因于硼系阻燃剂与有机蒙脱土在凝聚相中的阻隔成炭作用，以及聚磷酸蜜胺带来的磷-氮气相阻燃协同，二者共同构筑了高效的气相-凝聚相双重阻燃防护体系。

表4为BPA-OMMT-MPP/NR复合材料在不同阻燃剂添加量下的LOI值。15%B-10%O-5%M/NR复合材料LOI值达22.2%，较纯橡胶提升22.65%，但该数值仍偏低，仅达UL-94 V-2级，未达到难燃材料标准。这表明OMMT虽能提升复合材料残炭的硬度与热稳定性，增加残炭量以改善阻燃效果，却无法赋予材料抗熔滴性能，难以实现自熄。

表4 BPA-OMMT-MPP/NR复合材料LOI测试结果

Table 4 LOI test results of BPA-OMMT-MPP/NR composite materials

样品编号	LOI/%
NR	18.1
5%B-10%O-15%M/NR	19.8
10%B-5%O-15%M/NR	20.6
10%B-10%O-10%M/NR	21.4
15%B-5%O-10%M/NR	21.2
15%B-10%O-5%M/NR	22.2

#### 2.4 阻燃改性天然橡胶的残炭及阻燃机制分析

BPA-OMMT-MPP/NR复合材料残炭形貌表征结果见图6。由图6可见，BPA-OMMT-MPP/NR复合材料燃烧后形成的炭层致密无孔，兼具蓬松结构与较高的力学强度，可有效阻隔热量传递与氧气接触。这表明BPA-MPP复配体系与OMMT间存在协同作用，OMMT的层状结构可为炭层提供骨架支撑，显著提升炭层的成型质量与结构稳定性，进而强化复合材料的阻燃性能。

BPA-OMMT-MPP/NR复合材料的残炭SEM微观形貌表征结果见图7。由图7可以清晰看出，复合材料经燃烧形成的残炭层呈现出致密连续的整体结构，无明显孔洞与裂纹，且炭层表面可清晰观察到因热膨胀作用生成的均匀微小气泡；5%B-10%O-15%M/NR复合材料在10、20 μm放大倍数下的局部形貌图，可更直观、清晰地观察到炭层表面微小气泡的分布状态与结构特征。这种致密的炭层基底

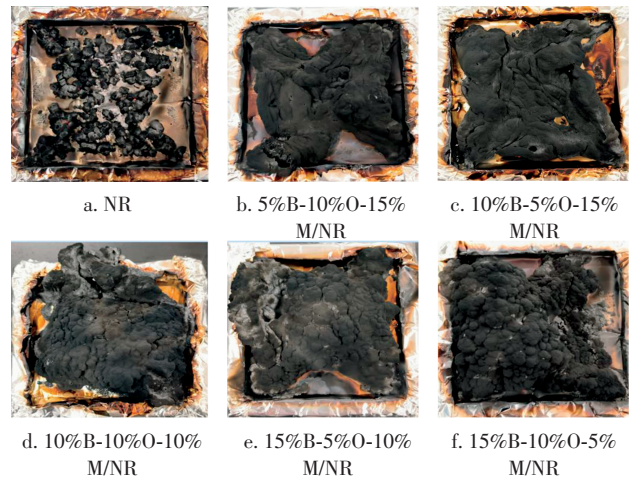


图6 BPA-OMMT-MPP/NR复合材料残炭形貌数码照片

Fig. 6 Digital photos of carbon residue morphology of BPA-OMMT-MPP/NR composite materials

结合均匀的微气泡结构，可在材料燃烧界面构建起一道高效物理防护屏障，一方面能有效阻滞热量的传导与辐射，减少外部热源对基材内部的持续加热，另一方面可显著隔绝可燃分解气体与氧气接触，从燃烧反应的关键环节抑制燃烧进程，进而显著提升复合材料的基础阻燃效果。尤为重要的是，该复合炭层形成的独特多孔结构，其内部孔隙可储存大量燃烧过程中产生的不燃性气体，进一步稀释燃烧区域的氧气浓度，弱化气相燃烧反应强度，实现凝聚相与气相的双重阻燃调控，从而大幅度强化BPA-OMMT-MPP/NR三元复合材料的整体阻燃性能。

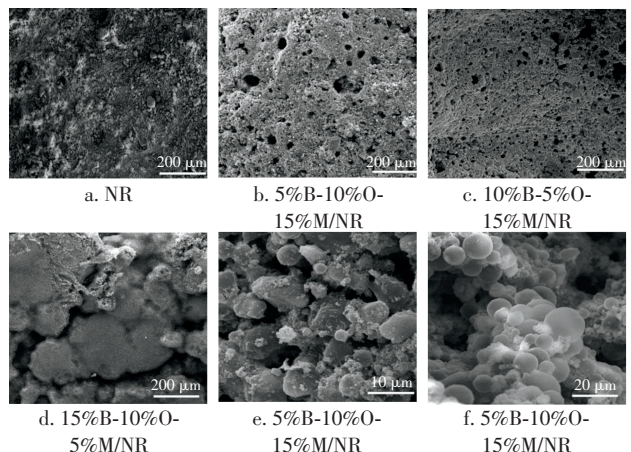


图7 BPA-OMMT-MPP/NR复合材料的残炭SEM形貌

Fig. 7 SEM morphologies of residual carbon of BPA-OMMT-MPP/NR composite materials

同时，15%B-10%O-5%M/NR复合材料残炭EDS元素分布测试结果见图8。由图8可知，O、Si、Al、N等阻燃相关元素在复合材料基材中均呈

现均匀分布的特征,无明显团聚现象,且磷元素的相对含量较高,达11.9%;均匀的元素分布为各组分间协同阻燃作用的充分发挥提供了结构基础,而高含量的磷元素可进一步催化基材成炭、优化炭层结构,与其他元素形成协同效应,共同提升复合材料的阻燃效能。

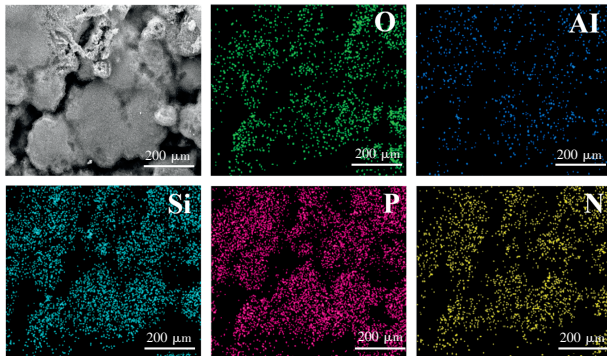


图8 15%B-10%O-5%M/NR 复合材料残炭EDS图

Fig. 8 EDS plot of residual carbon of 15%B-10%O-5%M/NR composite materials

### 2.5 阻燃改性天然橡胶的机械性能分析

BPA-OMMT-MPP/NR 复合材料的力学性能测试结果如表5所示,引入MPP后,复合材料的拉伸强度虽有下降但降幅较小,整体保持稳定;其断裂伸长率也呈现出整体稳定的变化趋势。这一现象归因于OMMT的片层结构可有效阻滞炭层表面裂纹的产生与扩展,对复合材料的力学性能起到一定的补强与稳定作用。

表5 BPA-OMMT-MPP/NR 复合材料的力学性能测定结果  
Table 5 Measurement results of mechanical properties of BPA-OMMT-MPP/NR composite materials

样品编号	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %
NR	12.88	574.443 7
5%B-10%O-15%M/NR	6.03	487.452 9
10%B-5%O-15%M/NR	5.28	420.543 0
10%B-10%O-10%M/NR	5.78	398.843 7
15%B-5%O-10%M/NR	5.47	485.426 0
15%B-10%O-5%M/NR	4.95	498.328 9

### 3 结论

本研究通过构建BPA-OMMT (P-N) 二元及BPA-OMMT-MPP (P-N-Si) 三元无卤阻燃体系改性天然橡胶(NR),探究了不同对比对复合材料性能的影响,明确了三元体系的协同阻燃机制。结果表明,BPA-OMMT二元体系可有效提升NR阻燃抑烟性能,25%B-5%O/NR为最优配比,总热释放量较

纯橡胶降低52%,CO<sub>2</sub>释放量降幅达75.3%,二者形成的Al-P、Si-P盐可有效隔绝热量、抑制基材分解。引入MPP的P-N-Si三元体系阻燃抑烟性能更优,15%B-10%O-5%M/NR复合材料总热释放量较纯橡胶降低约36.7%;该体系燃烧后形成致密多孔的优质炭层,OMMT为炭层提供骨架支撑,MPP促进微气泡生成,配合基材中均匀分布的阻燃元素及高含量磷的催化成炭作用,实现了P-N-Si高效协同阻燃。阻燃等级方面,15%B-10%O-5%M/NR配比下复合材料LOI值达22.2%,较纯橡胶提升22.65%,但仅达UL-94 V-2级,因体系无抗熔滴性能,燃烧易产生熔滴导致持续燃烧。力学性能上,三元复合材料拉伸强度、断裂伸长率整体稳定,OMMT片层结构可阻滞裂纹扩展、补强性能。

综上,BPA-OMMT-MPP (P-N-Si) 三元体系可有效平衡NR的热稳定性、阻燃抑烟性能与力学性能,相较于二元体系改性优势显著,为NR无卤阻燃改性提供了新思路。但该体系仍存在抗熔滴性能不足、阻燃等级未达难燃标准的问题,后续可通过改性OMMT、引入抗熔滴助剂、优化配比等方式进一步提升综合性能,推动其在防火要求严苛领域的工程应用。

### [参考文献]

- [1] WANG J C, DONG X Y, HAO W L, et al. Application properties of TCP/OMMT flame-retardant system in NR composites [J]. Journal of Elastomers & Plastics, 2013, 45(2): 107-119.
- [2] KIND D J, HULL T R. A review of candidate fire retardants for polyisoprene [J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(3): 201-213.
- [3] LE W, DENG C, ZHAO Z Y, et al. Flame Retardation of Natural Rubber: Strategy and Recent Progress [J]. Polymers, 2020, 12(2): 429.
- [4] CARLI L N, RONCATO C R, ZANCHET A, et al. Characterization of natural rubber nanocomposites filled with organoclay as a substitute for silica obtained by the conventional two-roll mill method [J]. Applied Clay Science, 2011, 52(1/2): 56-61.
- [5] WANG D L, LIU Y, WANG D Y, et al. A novel intumescent flame-retardant system containing metal chelates for polyvinyl alcohol [J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92(8): 1555-1564.
- [6] CHENG X W, WU Y X, HUANG Y T, et al. Synthesis of a reactive boron-based flame retardant to enhance the flame retardancy of silk [J]. Reactive and Functional Polymers, 2020, 156: 104731.
- [7] DENG C L, DU S L, ZHAO J, et al. An intumescent flame retardant polypropylene system with simultaneously improved

- flame retardancy and water resistance [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 108: 97–107.
- [8] GE Q, CHU J W, CAO W Q, et al. Graphene-Based Textiles for Thermal Management and Flame Retardancy [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(42): 2205934.
- [9] HE X, ZHANG W, YANG R. The characterization of DOPO/MMT nanocompound and its effect on flame retardancy of epoxy resin [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 98: 124–135.
- [10] KONG Q H, WU T, ZHANG J H, et al. Simultaneously improving flame retardancy and dynamic mechanical properties of epoxy resin nanocomposites through layered copper phenylphosphate [J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 154: 136–144.
- [11] CHEN X L, JIAO C M, LI S X, et al. Preparation and properties of a single molecule intumescent flame retardant [J]. *Fire Safety Journal*, 2013, 58: 208–212.
- [12] HU Z, ZHONG Z Q, GONG X D. Flame retardancy, thermal properties, and combustion behaviors of intumescent flame-retardant polypropylene containing (poly) piperazine pyrophosphate and melamine polyphosphate [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31(11): 2701–2710.
- [13] LI J L, WANG H Y, LI S C. A novel phosphorus-silicon containing epoxy resin with enhanced thermal stability, flame retardancy and mechanical properties [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 164: 36–45.
- [14] PAN D, DONG J W, YANG G, et al. Ice template method assists in obtaining carbonized cellulose/boron nitride aerogel with 3D spatial network structure to enhance the thermal conductivity and flame retardancy of epoxy-based composites [J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2021, 5(1): 1–13.
- [15] 陈林, 蔡雨, 谢于辉, 等. 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 [J]. *生态产业科学与磷氟工程*, 2025, 40(6): 8–15, 114.
- CHEN L, CAI Y, XIE Y H, et al. Study on effect of modified caged phosphate flame retardant synergistic melamine polyphosphate on flame retardant properties of compounded natural rubber [J]. *Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering*, 2025, 40(6): 8–15, 114.
- [16] 易蝶, 张佳琪, 陈雨妮, 等. 蒙脱土的插层改性及其阻燃环氧树脂的力学性能 [J]. *化学工程与装备*, 2022(1): 4–5, 37.
- [17] 黄志博, 石艳, 吴晓辉. 蒙脱土有机改性研究进展 [J]. *高分子通报*, 2021, 34(10): 1–10.
- HUANG Z B, SHI Y, WU X H. Progress in Organic Modification of Montmorillonite [J]. *Polymer Bulletin*, 2021, 34(10): 1–10.
- [18] AL K M, GUPTA S S, KRISHNA B G, et al. Montmorillonite and modified montmorillonite as adsorbents for removal of water soluble organic dyes: A review on current status of the art [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, 143: 109686.
- [19] GUPTA S S, BHATTACHARYYA K G. Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: a review [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(19): 6698–6723.
- [20] 赵晓雅, 孙会娟, 李宝钗, 等. 氯丁橡胶/有机蒙脱土纳米复合材料的性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2020, 48(12): 73–76.
- ZHAO X Y, SUN H J, LI B C, et al. Research on the performance of CR/OMMT nanocomposite [J]. *New Chemical Materials*, 2020, 48(12): 73–76.
- [21] 李计彪, 付晓, 王林, 等. 有机纳米蒙脱土对低烟无卤阻燃聚烯烃材料性能影响的研究 [J]. *天津化工*, 2023, 37(1): 32–36, 42.
- [22] FENG L, WANG W, SONG B, et al. Synthesis of P, N and Si-containing waterborne polyurethane with excellent flame retardant, alkali resistance and flexibility via one-step synthetic approach [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 174: 107286.
- [23] LIU M S, HUANG S, ZHANG G X, et al. Synthesis of P-N-Si synergistic flame retardant based on a cyclodiphosphazane derivative for use on cotton fabric [J]. *Cellulose*, 2019, 26(12): 7553–7567.