http://pmse.scu.edu.cn

吸附磷酸镍的蜂窝状铁硼生物炭与二乙基次膦酸铝协效提高顺丁橡胶的阻燃导热性能

周耀成，徐文总，钟 迪，张 祎，丁 丁
（安徽建筑大学 材料与化学工程学院，安徽 合肥 230601）

摘要：顺丁橡胶（BR）强度低，需要使用炭黑进行补强，同时，其容易燃烧，导热性能低，限制了其应用范围。文中通过Fe^{3+}改性硼酚醛树脂，并将其嵌入具有蜂窝结构的软木粉中，然后在高温催化下形成石墨化木粉炭，再用其吸附磷酸镍，制得FBC-NP。FBC-NP可以代替部分补强剂炭黑（CB），与二乙基次膦酸铝（ADP）复配，加入顺丁橡胶共混，制得复合材料。研究结果表明，FBC-NP相较于炭黑有更高的热稳定性。BR的极限氧指数(LOI)由纯样的19.3%提高到了32.1%，热释放速率峰值(pHRR)降低了38.0%，总热释放量(THR)也降低了17.5%，燃烧时一氧化碳与烟的释放也得到抑制，这是因为FBC-NP催化形成较为致密的炭层，阻止了热、烟和有毒气体的释放。并且，生物炭能赋予顺丁橡胶更高的导热性能。最后分析了顺丁橡胶复合材料的阻燃机理。

关键词：顺丁橡胶；阻燃；导热；蜂窝状；铁硼生物炭；磷酸镍
中图分类号：TQ333.2 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）08-0056-10

顺丁橡胶（BR）具有高弹性、耐磨、耐低温等性能，在轮胎及缓冲材料等领域有广泛的应用。然而顺丁橡胶本身是易燃、低导热的物质，较低的热导率使其无法及时转移堆积的热量，进而可能导致起火燃烧。因此，对顺丁橡胶的阻燃、导热研究具有重要的意义。

目前，国内外对顺丁橡胶阻燃性能的研究不多见。Witinuntakit[1]等以顺丁橡胶为原料，以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为相转移剂，经氯仿水解制备了氯改性的丁二烯橡胶(DCBR)。结果表明，DCBR的极限氧指数达到了22.5%。邓涛等[2]的研究表明氯化顺丁橡胶的极限氧指数随着氯含量的升高而上升，氯含量为30%时，极限氧指数可以达到28.5%。但卤素元素燃烧时会释放出大量有毒有害的烟雾，对环境产生负面影响，因此制备出一种绿色阻燃剂来提高顺丁橡胶的阻燃性能尤为重要。

BR的导热系数在0.2 W/(m·K)左右，是热的不良导体。在使用时会因为热量的持续累积导致其使用寿命缩短，甚至有失火的风险。Shiva等[3]采用炭黑、二氧化硅、改性层状硅酸盐和氧化铝硫酸铝混合填料改善了丁苯橡胶和顺丁橡胶共混体系的导热性能。Yang等[4]首先通过3-氯过氧苯甲酸将BR中的部分双键环氧化，再使用β-环糊精将羟基化改性的六方氮化硼（m-BN）引入到环氧化的BR分子链中。β-环糊精作为一种界面交联剂，有效地促进了m-BN在基体中的分散，加入4%的m-BN后，复合材料的导热系数达到了0.187 W/(m·K)，是纯样的2.83倍。

二乙基次膦酸铝属于有机次膦酸盐类，常被用作工程塑料的优秀无卤阻燃剂，且常与其他无卤阻燃剂或协效剂复配使用。有机次膦酸盐能除去燃烧区高能量的自由基，在聚酰胺6及聚氨酯中均能展现出优异的性能。Chen等[5]以磷酸二乙铁改性的芳纶纤维(AF-Fe)为阻燃剂，将其应用于热塑性聚氨酯弹性体(TPU)中，研究结果表明，与相同含量的纯AF相比，添加1.0% AF-Fe的复合材料的热释放速

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0177
收稿日期：2022-10-25
基金项目：安徽省高校自然科学研究项目（重点）（KJ2021A0627）；安徽省自然科学基金资助项目（2208085ME114）
通讯联系人：徐文总，主要从事阻燃高分子材料研究，E-mail: wenzongxu@ahjzu.edu.cn

率峰值(pHRR)降低了15.19%。

本文通过具有蜂窝结构的软木粉吸附铁-硼酚醛溶液，在氮气保护与900 ℃高温下形成一种高石墨化程度的生物炭，并由这种生物炭吸附磷酸镍制得改性生物炭。然后用这种改性的生物炭取代部分炭黑，与二乙基次膦酸铝（ADP）复配制得BR复合材料。通过极限氧指数（LOI）、MCC和锥形量热仪测试研究了FBC-NP与ADP阻燃体系对BR复合材料的阻燃性能的影响，通过实时红外和残炭探讨了阻燃体系对BR的阻燃机理，最后对BR复合材料的导热性能进行了测试。

1　实验部分

1.1　原料与试剂

顺丁橡胶（BR9000）：工业级，北京燕山石油化工有限公司；七水合硫酸亚铁（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）、六水合氯化铁（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$）、六水合硝酸镍（$NiNO_3 \cdot 6H_2O$）、磷酸氢二铵（DHP）：分析纯，国药集团化学试剂有限公司；硼酚醛树脂（BPR）：工业级，蚌埠天宇有限公司；软木粉：工业级，东台市软木粉厂；二乙基次膦酸铝（ADP）：工业级，山东合展化工有限公司；硫磺（S）、促进剂（NS）、氧化锌（ZnO）、硬脂酸（SA）：工业级，天津市茂丰橡胶助剂有限公司。

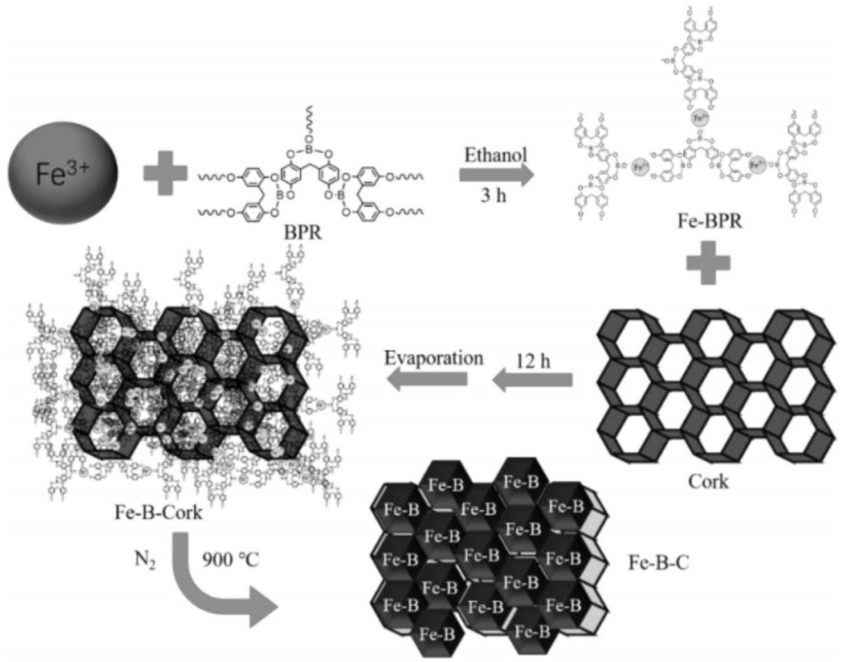


Fig. 1　Preparation of FBC

Tab. 1　Formula of cis-butadiene rubber composites

Sample	BR /phr	ZnO /phr	SA /phr	RD /phr	NS /phr	S /phr	N234 /phr	FBC /phr	FBC-NP /phr	ADP /phr
BR0	100	5	2	1.5	2	2	50			
BR1	100	5	2	1.5	2	2	50			20
BR2	100	5	2	1.5	2	2	45	5		20
BR3	100	5	2	1.5	2	2	45		5	20
BR4	100	5	2	1.5	2	2	40	10		20
BR5	100	5	2	1.5	2	2	40		10	20
BR6	100	5	2	1.5	2	2	35	15		20
BR7	100	5	2	1.5	2	2	35	\	15	20

1.2 铁-硼生物炭（FBC）的制备

取15 g硼酚醛树脂溶解在50 mL乙醇溶液中，得到硼酚醛树脂的乙醇溶液。再将0.01 mol $FeCl_3 \cdot 6H_2O$溶解在10 mL乙醇中，得到可溶性三价铁盐的乙醇溶液。将2种溶液混合，并在室温下搅拌3 h，得到一种紫红色的溶液，亦为铁硼酚醛树脂溶液。

取15 g软木粉放入烧杯中，加入上述铁硼酚醛树脂溶液，使溶液完全掩没软木粉，用保鲜膜密封，阴凉处放置12 h。然后将吸附了铁硼酚醛树脂的软木粉在80 ℃真空干燥12 h，形成软木-铁硼酚醛树脂。然后让软木-铁硼酚醛树脂在氮气保护下，900 ℃煅烧2 h。得到铁硼生物炭（FBC）。FBC的制备流程图如Fig.1所示。

1.3 铁硼生物炭吸附磷酸镍(FBC-NP)的制备

取10 g FBC和$NiNO_3 \cdot 6H_2O$（0.7 g，3 mmol））超声分散于100 mL的去离子水当中，分散均匀后将DHP（0.3 g，2 mmol）溶解到50 mL去离子水中，并滴加到上述分散液中，并调节pH至7~8，此后将溶液在室温下陈化2 h。最后，将所得的固体过滤、洗涤，在70 ℃干燥5 h，得到吸附了磷酸镍的铁硼生物炭（FBC-NP）。

1.4 顺丁橡胶复合材料的制备

首先将顺丁橡胶加入到密炼机中，2 min后加入硫化活性剂ZnO，SA，以及防老剂RD和硫化促进剂NS；3 min后，加入炭黑（N234）或者FBC或者FBC-NP；混合3 min后将20 phr的ADP加入到密炼机中再混合5 min；最后加入硫磺（S），混合2 min后将混炼胶取出。将一定质量的混炼胶放入到特定模具中在5 MPa和160 ℃条件下，在平板硫化机中硫化。顺丁橡胶复合材料的配方表如Tab.1所示。

1.5 测试与表征

1.5.1 红外分析：采用Nicolet 6700傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR，美国Nicolet Instruments Co）进行红外测试。样品官能团检测波数范围为500~4000 cm^{-1}，扫描次数为32次，采样分辨率为2 cm^{-1}。

1.5.2 形貌分析：采用日本电子株式会社JEOL JSM-7500F冷场发射扫描电子显微镜（SEM）进行分析。测试前样品需喷金，加速电压为15 kV。

1.5.3 热稳定性能分析：采用美国TA Instruments的Q50 TGA对样品及阻燃剂进行热重分析（TGA）。阻燃剂在空气气氛下，复合材料在氮气气氛下，升温速率均为10 ℃/min，扫描的温度范围从室温到800 ℃；以质量损失为5%时的分解温度为$T_{5\%}$，残碳率则取800℃下的残余固体质量分数。

1.5.4 阻燃性能测试：采用HC-2C氧指数仪（江宁分析仪器有限公司），根据标准ASTM D2863的操作及判定方式，进行极限氧指数（LOI）的测定。样品的尺寸为100 mm×10 mm×10 mm；采用苏州Vouch公司的8610型锥形量热仪按照ISO5660标准进行锥形量热仪(CCT)测试，样品尺寸为100 mm×100 mm×3 mm，热通量为50 kW/m^2。

1.5.5 力学性能测试：采用3010测试机（深圳瑞格仪器有限公司），根据国标GB/T8813-2008进行拉伸强度测试，拉伸速率为300 mm/min。

1.5.6 热导率测试：采用TC3100热导率仪（西安霞溪有限公司）在室温下进行测试。

1.5.7 结晶结构分析：采用D8X射线衍射仪（德国布鲁克公司）进行X射线衍射（XRD）分析。扫描范围10°~80°，工作电压40 kV，工作电流40 mA，扫描速度2(°)/min。

1.5.8 热释放性能测试：采用FAA-PCFC微型量热仪（英国火灾及燃烧特性测试科技有限公司）对样品进行热释放测试，测试温度范围为25~900 ℃。

1.5.9 硫化性能分析：采用美国TECH PRO公司的RheoTECH(R)-MD型硫化仪对橡胶进行硫化，硫化时间为30 min。

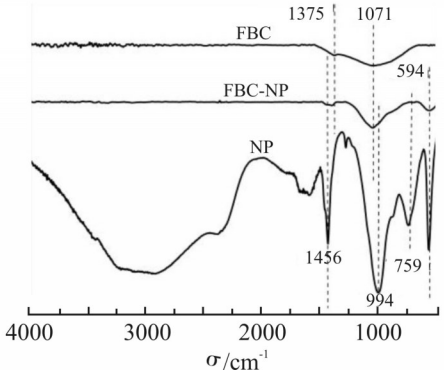


Fig. 2 FT-IR spectra of FBC,FBC-NP and NP

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂的红外光谱分析

通过FT-IR观察阻燃剂的结构，Fig.2中展示了阻燃剂的红外光谱图。如图所示，在FBC谱图中，1071 cm^{-1}的吸收峰对应C—O的吸收峰，在1375 cm^{-1}处还有1个B—O键的拉伸振动的弱峰[6]。而在磷酸镍（NP）谱图中，1456 cm^{-1}对应着磷酸镍的结晶水吸收峰，在759 cm^{-1}处呈现P—O的伸缩振动吸收峰；994 cm^{-1}和594 cm^{-1}处是属于PO_4^{3-}特征吸收峰。在FBC-NP中，也可以看出P—O，PO_4^{3-}，C—O和B—

O 相对应的特征吸收峰，这表明了阻燃剂的成功制备[7]。

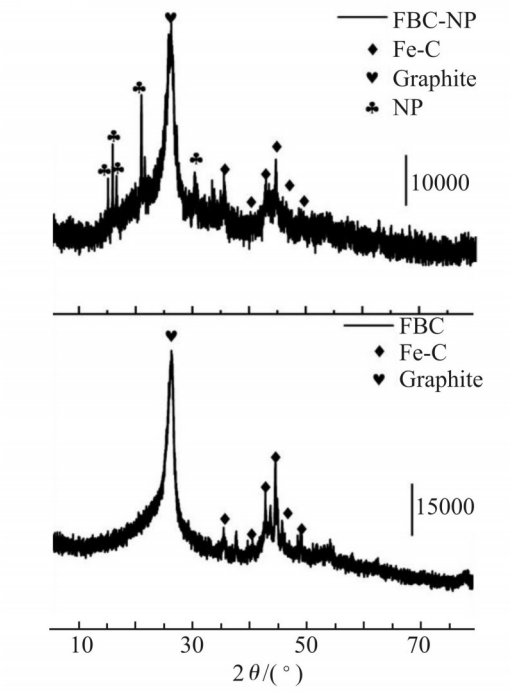


Fig. 3 XRD patterns of FBC and FBC-NP

2.2 阻燃剂的 XRD 分析

Fig.3 是 FBC 以及 FBC-NP 的 XRD 谱图，以进一步确定阻燃剂的晶型结构。FBC 的谱图中，在位于 2θ 角为 35.5°，40.4°，42.9°，44.7°，46.8° 和 49.3° 的位置显示出 Fe-C 的特征峰[8]，并且在 26.3° 处显示石墨化的炭的特征峰。另外，在 FBC-NP 中也观察到了相同的特征吸收峰，并且在 15.1°，15.9°，16.6°，21.1° 和 30.3° 处显示出磷酸镍的特征峰，这进一步表明了 FBC 吸附磷酸镍制备成功[9]。

2.3 阻燃剂的表面形貌分析

为了观察阻燃剂的微观形貌特征，进行了 SEM 分析。Fig.4 展示了 FBC 和 FBC-NP 的 SEM 图。从 FBC 的 SEM 图像(Fig.4(a))中可以看出，炭化过的软木粉仍然保持了蜂窝状的结构。由 FBC-NP 的图像(Fig.4(b))中可以看出，在这些蜂窝状结构当中，均匀地吸附了一些细小的磷酸镍粒子，这直观地表明了铁硼生物炭吸附磷酸镍成功制备。

2.4 热稳定性分析

Fig.5 为 FBC，FBC-NP 和炭黑的热重曲线，具体数据见 Tab.2。可以看出，炭黑在 534 ℃左右开始分解，并且在 730 ℃左右时分解完毕，且没有炭的残

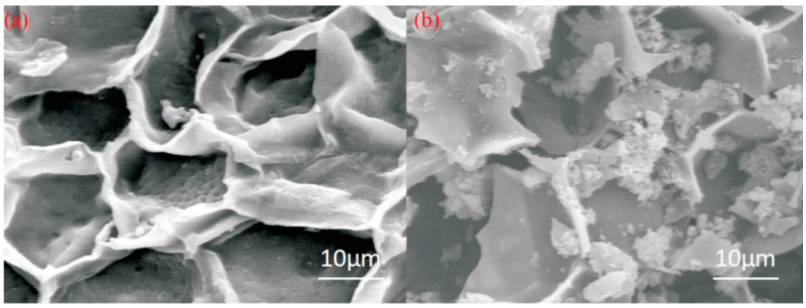


Fig. 4 SEM photographs of (a) FBC and (b) FBC-NP

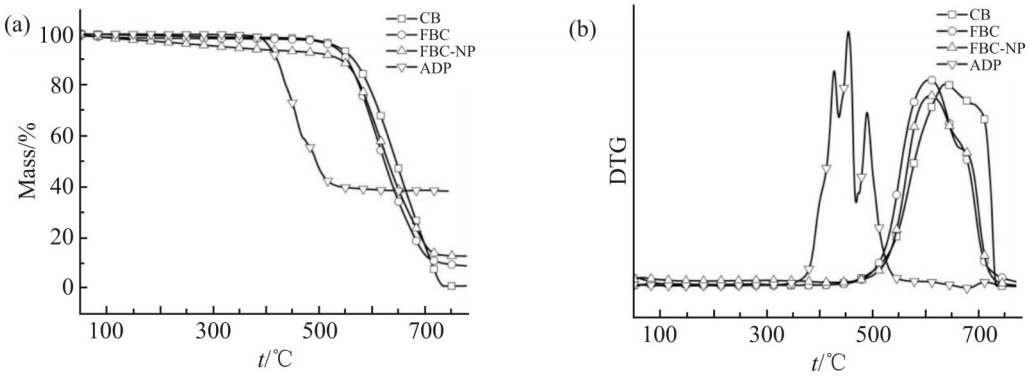


Fig. 5 (a)TGA and (b)DTG curves of CB,FBC,FBC-NP and ADP

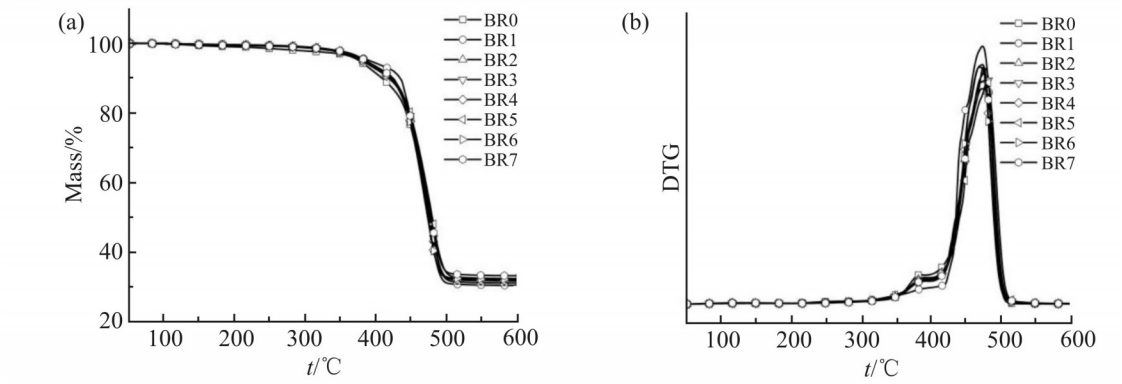


Fig. 6 (a)TGA and (b)DTG curves of BR composite materials

余，这是因为炭黑受热完全氧化生成CO_2。FBC也是在527 ℃左右开始分解，在700 ℃时分解完毕，但是相对于炭黑来说有着更多的炭的残余量，这是因为铁硼酚醛树脂的引入赋予了生物质炭更好的热稳定性。FBC-NP的分解温度低于FBC，这是由于磷酸镍中结晶水的脱去，而分解主要是发生在560~700 ℃，并且在最后有着更多炭的残余，这得益于P和Ni元素的催化形成更多的炭。

Tab. 2 TGA and DTG data of CB,FBC,FBC-NP and ADP

Sample	$T_{5\%}$/℃	T_{max}/℃	Char residue/%
CB	534	641	0.57
FBC	527	611	8.3
FBC-NP	324	613	13.3
ADP	404	428	38.1

为了进一步探究BR复合材料的热分解过程，对复合材料也进行了TG分析。Fig.6展示了BR复合材料在氮气气氛下的TGA和DTG曲线，具体数据见Tab.3。纯样BR0的$T_{5\%}$为378 ℃，T_{max}为479 ℃。ADP的加入使得复合材料的$T_{5\%}$上升到394 ℃，T_{max}提前到472 ℃，这是由于ADP的$T_{5\%}$较纯样的378 ℃而言更高；而T_{max}低于纯样的479 ℃，残碳率相较于BR0也有降低，这表明加入ADP后，BR复合材料热解速率加快，分解产生更多的气相产物。用FBC-NP取代部分炭黑后，$T_{5\%}$和T_{max}都随着FBC-NP份数的提升而延后，并且在加入相同份数的情况下，FBC-NP复合材料的$T_{5\%}$和T_{max}都滞后于FBC复合材料，这表明FBC-NP复合材料的热稳定性要高于FBC复合材料。相较于BR0，BR7的$T_{5\%}$和T_{max}均得到一定提升，并且最终残炭量达到33.2%，这表明了相较于BR0，BR7的热稳定性有所提高。

Tab. 3 TGA and DTG data of BR composite materials

Sample	$T_{5\%}$/℃	T_{max}/℃	Char residue/%
BR0	378	479	32.2
BR1	394	472	30.1
BR2	384	477	31.1
BR3	385	478	31.7
BR4	382	474	31.9
BR5	385	480	32.3
BR6	381	473	32.2
BR7	387	483	34.2

2.5 阻燃性和烟雾毒性

顺丁橡胶复合材料的LOI测试结果如Fig.7所示。BR0的LOI只有19.3%，在空气下极易燃烧。当加入20 phr ADP后，复合材料的的LOI达到26.8%。将15 phr炭黑替换成15 phrFBC-NP后，其LOI进一步提升达到32.1%，展现出更加优异的阻燃性能。这得益于FBC-NP较为出色的热稳定性，同时铁与磷酸镍催化形成致密炭层，使阻燃性能提升。

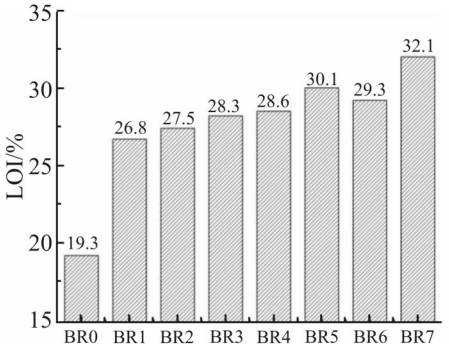


Fig. 7 LOI value of BR composite materials

为了更真实地模拟实际火灾情景，根据前面的

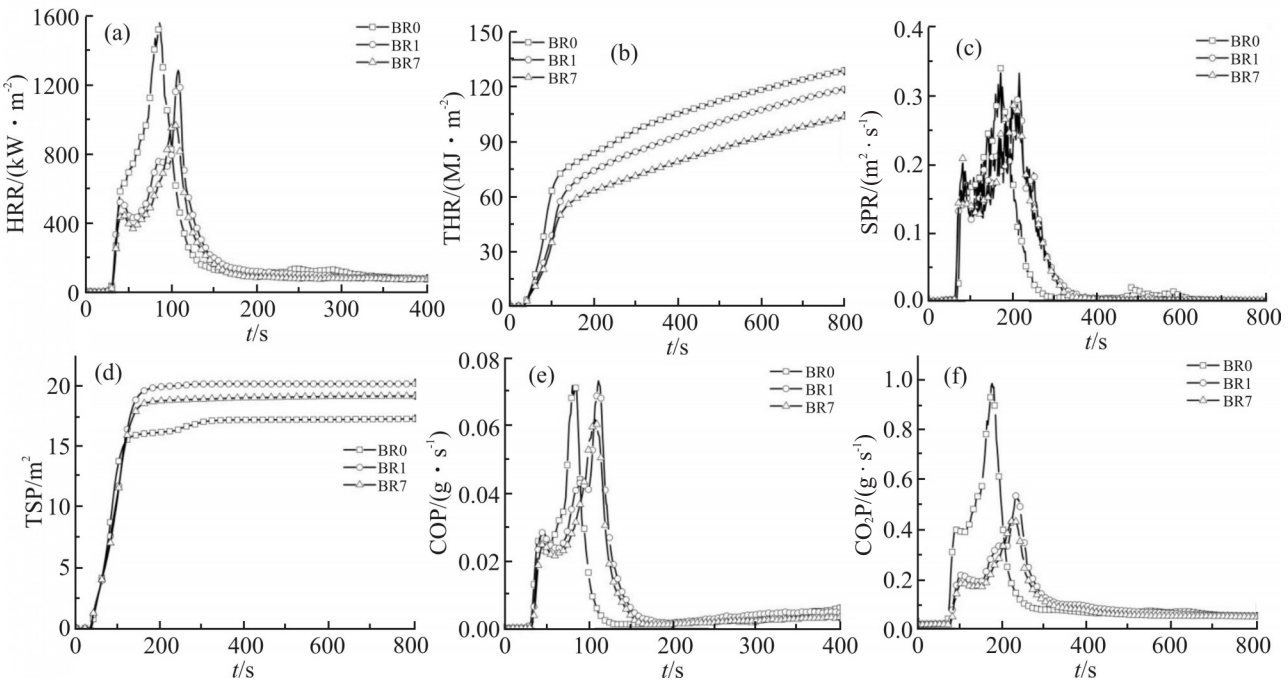


Fig. 8 CCT curves of BR0,BR1 and BR7
(a): HRR; (b): THR; (c): SPR; (d): TSP; (e): COP; (f): CO_2P

Tab. 4 Combustion results of BR0,BR1 and BR7

Sample	pHRR /(kW·m^{-2})	THR /(MJ·m^{-2})	pSPR /(m^2·s^{-1})	TSP /m^2	pCOP /(g·s^{-1})	pCO$_2$P /(g·s^{-1})
BR0	1565	134.3	0.34	17.2	0.072	0.98
BR1	1289	125.3	0.33	20.1	0.075	0.54
BR7	971	110.8	0.29	19.1	0.062	0.44

实验结果，选取了具有典型性的样品 BR0，BR1 和 BR7，用锥形量热仪进一步研究了复合材料的燃烧性能。Fig.8 为锥型量热仪测试曲线，其相应数据见 Tab.4。Fig.8(a)和 Fig.8(b)分别为 HRR 和总热释放量(THR) 曲线图。BR0 样品的热释放速率峰值（pHRR）和 THR 分别为 1565 kW/m^2 和 134.3 MJ/m^2。当未取代炭黑，只添加了 20 phr 的 ADP 后（BR1），其 pHRR 和 THR 分别降低了 17.6% 和 6.7%。与之相比，用 FBC-NP 替换 15 phr 的炭黑之后，其 pHRR 和 THR 分别降低至 971 kW/m^2 和 110.8 MJ/m^2，分别降低了 38.0% 和 17.5%，这主要是因为 FBC 是一种石墨化的生物炭，有较高热稳定性，在 BR 中起到物理阻隔作用，减缓热的释放。用 FBC-NP 替换炭黑后，高压和高温下碳镍相互作用促进磷酸镍分散到生物炭中，起到更好的催化作用[7,10]。

Fig.8(c~f) 分别为 BR 复合材料的生烟速率（SPR）、总烟释放（TSP）、CO 产率（COP）和 CO_2 产率（CO_2P）曲线图，相应的数据在 Tab.5 中。从图中可以看出，BR0 的烟释放峰值（pSPR）和总烟释放（TSP）分别为 0.34 m^2/s 和 17.2 m^2。加入 ADP，虽然对于顺丁橡胶复合材料的热释放速率有一定降低，但是会将顺丁橡胶的 TSP 提升至 20.1 m^2。当用 FBC-NP 取代部分炭黑后，可以看出相对于 BR1 其 pSPR 和 TSP 有着明显的降低，达到了 0.29 m^2/s 和 19.1 m^2，这表明了 FBC-NP 能明显抑制因为加入 ADP 而产生的大量烟雾。

从 COP 和 CO_2P 曲线图可以看出，BR0 的 CO 产率峰值（pCOP）和 CO_2 产率峰值（pCO$_2$P）分别为 0.072 g/s 和 0.98 g/s。BR1 的 pCOP 和 pCO$_2$P 分别为 0.075 g/s 和 0.54 g/s，说明加入 ADP 可以明显降低 CO_2 的释放，但会略微提高 CO 的释放。而当用 FBC-NP 替换部分炭黑后，pCOP 则明显降低至

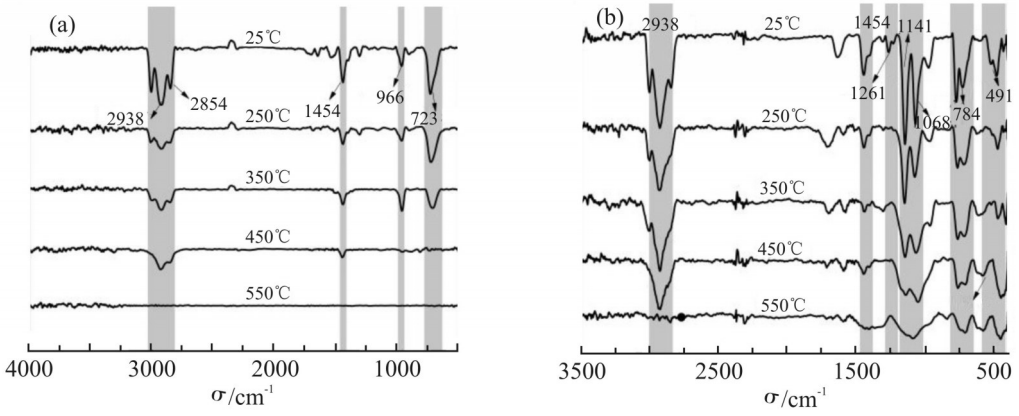


Fig. 9 Real-time infrared spectra of (a)BR0 and (b)BR7

0.062 g/s，pCO_2P 也进一步降低至 0.44 g/s，这表明了 FBC-NP 的加入，能比 ADP 更有效的降低顺丁橡胶复合材料的 pCOP 和 pCO_2P，从而减少了燃烧时气相的毒性。这得益于其中铁与镍元素的催化作用。

2.6 复合材料的变温红外光谱分析

通过 RT-FTIR 测试，观察顺丁橡胶复合材料在热解时的变化。Fig.9 展示了 BR0 和 BR7 的变温红外曲线。

Fig.9(a)中展示出了纯 BR 的特征吸收峰，位于 2938 cm^{-1} 和 2854 cm^{-1} 区域的峰对应于 C—H 的伸缩振动峰，966 cm^{-1} 处的峰为 C—C 的伸缩振动，1454 cm^{-1} 处为—CH_2 振动[11]。逐渐升温至 450 ℃时，966 cm^{-1} 处 C—C 特征峰消失，550 ℃时—CH_2 特征峰消失，BR 完全分解，这与 TG 分析的结果一致。Fig.9(b)中，BR7 中在 1141 cm^{-1} 和 1068 cm^{-1} 分别观察到 P=O 键、P—O 键的伸缩振动。并且随着温度的不断上升，特征吸收峰的强度逐渐降低。但是，发现不同于 BR0 的是，在 550 ℃时仍然能观察到 2938 cm^{-1} 处 C—H 的伸缩振动峰和 1454 cm^{-1} 处顺丁橡胶的—CH_2 振动，这表明了顺丁橡胶的热解温度有所提高。并且，在 550 ℃下仍然能观察到 P—O 键的吸收峰，这同时表明了一部分的磷元素在凝聚相发挥了作用。

2.7 阻燃机理分析

对顺丁橡胶复合材料残炭的研究可以证明其阻燃机理。为了探究 FBC-NP 对顺丁橡胶炭层的影响，对 BR 残炭进行了表征。Fig.10 是 BR 残炭的数码照片和残炭的 SEM 图片。Fig.10(a)显示燃烧过后的顺丁橡胶残炭比较分散，这是因为 BR 燃烧过后只留下较为分散的炭黑和白色的氧化锌粉末。另外，从 Fig.10(c)亦可以看出，BR 复合材料难以形成较为致密的炭层，有较大的孔洞。Fig.10(b)显示了 BR7 的残炭照片，从图中可以看出，燃烧过后，相较于 BR0 生成了更多的炭层，颗粒明显比 BR0 较大，并在炭层表面观察到褐色的氧化铁[12]。在 Fig.10(d)中可以看出，BR7 的残炭与 BR0 相比是更为致密的，相较于 BR0 其表面更粗糙，这可能是因为高温促进镍嵌入生物炭基体中，同时破坏了生物炭的表面结构，导致生物炭表面裂缝和气孔的形成。FBC-NP 复合材料中，NiO 与生物炭的还原反应在其表面蚀刻形成沟槽。此外，镍颗粒渗透到生物炭的孔隙和裂纹中，使复合材料的表面更粗糙[13]。这能有效地抑制烟和 CO 释放，并且阻止热和氧气进入基体[7,10]。

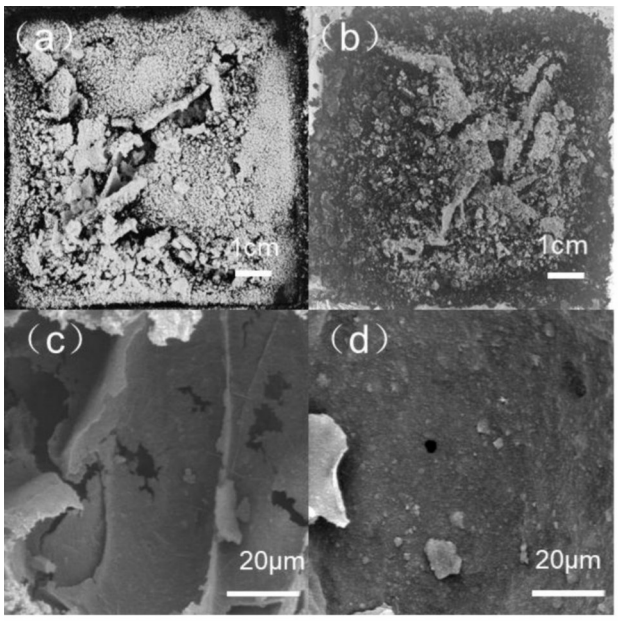


Fig. 10 Digital and SEM images of char residue of BR0 and BR7
(a): digital image of char residue of BR0; (b): digital image of char residue of BR7; (c): SEM image of char residue of BR0; (d): SEM image of char residue of BR7

为了探讨残炭中的残余物质，将 BR7 的残炭进行了 XRD 表征，结果如 Fig.11。在 22.9°，32.7°，35.4°，447.6°，55.2°，59.53.1° 和 62.6° 可以看出 Fe_2O_3 的（012），（104），（110），（113），（024），（116），（018）和（214）特征峰[12]；在 26° 石墨炭的（002）特征峰。

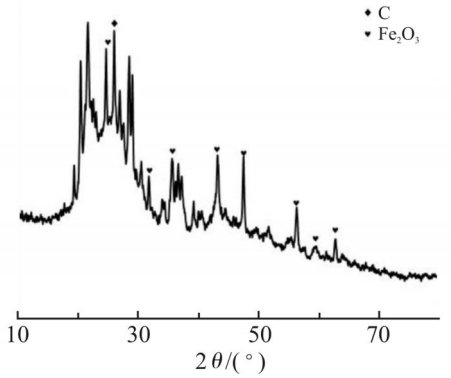


Fig. 11 XRD patterns of char residue of BR7

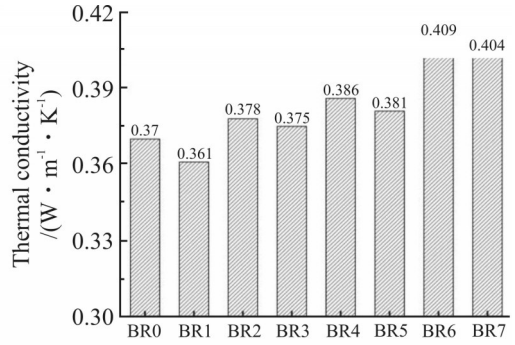


Fig. 12 Thermal conductivity of BR composite materials

从以上实验可以推断出 FBC-NP/ADP 的阻燃机理。首先，ADP 在顺丁橡胶当中起到气相阻燃的作用，能够有效抑制 BR 前期的热释放，但是在后期作用有限。其次，当用 FBC-NP 替换部分炭黑后，FBC 本身较为稳定，在 BR 中起到物理阻隔作用。铁与磷酸镍，能够有效地催化橡胶形成较为致密的炭层，并且 FBC-NP 中的 B 元素在高温下生成一种玻璃状的覆盖层，炭层和玻璃状的覆盖层均能有效地降低 BR 复合材料热、烟、CO、CO_2 的释放。最后，由于 ADP 和 FBC-NP 之间的协同作用使得 BR 复合材料的阻燃性能更加优异[10, 11]。

2.8　顺丁橡胶的导热系数

Fig.12 则展示了顺丁橡胶材料的导热性能。如图所示，加入 ADP 后，复合材料的导热系数有所下降，但当用 FBC-NB 替换炭黑后，BR 的导热性能有明显上升。随着 FBC-NP 的份数增加，当用 FBC-NP 替换 15 phr 炭黑时，其导热性能达到 0.405 W/(m · K)，较纯样提升了 9.5%。这主要得益于在高温煅烧时，铁催化木粉形成石墨化程度更高的生物炭。石墨化的生物炭导热系数较高，所以赋予了 BR 复合材料较高的导热性[14]。

2.9　顺丁橡胶复合材料的硫化特性曲线及力学性能

Fig.13(a) 为顺丁橡胶硫化特性曲线，可以发现加入阻燃剂的 BR1-BR7 与 BR0 相比，扭矩都下降了，硫化时间都延迟了，这主要是因为酸性的 ADP 影响了橡胶的硫化，降低了橡胶的交联度。随着 FBC-NP 替换炭黑的份数的增加，顺丁橡胶的导热系数也越来高，高的导热系数加快了硫化速度，加入 FBC-NP 后也展现出相同的趋势。在有相同份数的 CB 被替代时，与 BR2，BR4 和 BR6 相比，BR3，BR5 和 BR7 的扭矩更高，交联度更大，这可能是因

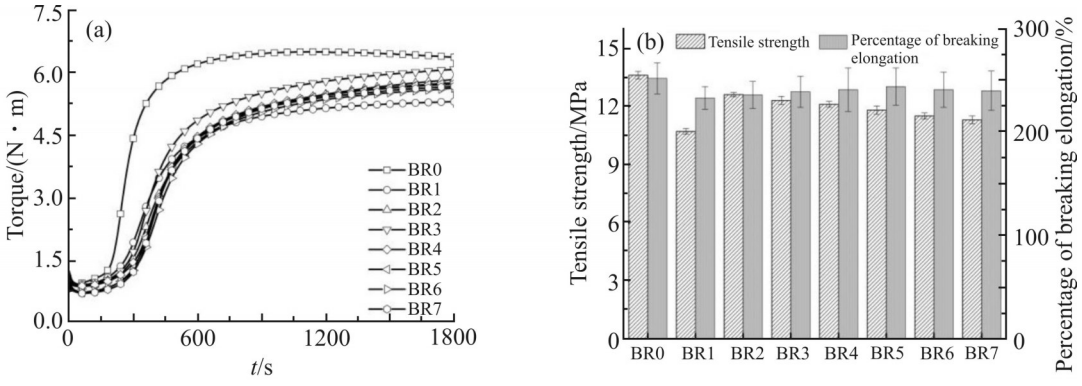


Fig. 13 (a)Vulcanization curves; (b) tensile strength and breaking elongation of BR composite materials

为BR3，BR5和BR7吸附了磷酸镍，起到了催化的作用。

Fig.13(b)为顺丁橡胶的力学性能。加入阻燃剂之后橡胶复合材料力学性能有不同程度的降低。加入20 phr ADP后其拉伸强度有较大幅度降低，从13.3 MPa降低至10.6 MPa，约下降25.5%。而BR7的拉伸强度则降低至11.4 MPa，仅下降了16.6%。这可能是因为蜂窝状的结构提高了填料在材料中的分散性从而增强了材料的力学性能[15]。

3 结论

在这项工作中，通过具有蜂窝结构的软木粉和铁硼生物炭材料制得石墨化的生物质炭材料，并用其吸附磷酸镍，然后将其与ADP一同加入到顺丁橡胶当中并取代部分炭黑，研究了其对顺丁橡胶复合材料的阻燃和导热性能的影响。得到结论如下。

(1)当用FBC-NP替代15 phr炭黑后，复合材料pHRR和THR降低至971 kW/m^{2}和110.8 MJ/m^2，分别降低了38.0%和17.5%，CO与CO_2释放率分别降低至0.062 g/s与0.44 g/s，分别降低了13.9%和55.1%。并且氧指数能够从纯样19.3%提高到32.1%。

(2)FBC-NP与ADP存在协同作用，ADP可以在气相中起到阻燃作用，而稳定的FBC-NP可以在凝聚相中起到物理阻隔作用。铁与磷酸镍起到催化成炭的作用，而硼会生成玻璃状的覆盖层，这些作用均能有效降低BR复合材料燃烧时热、烟、CO和CO_2的释放。

(3)FBC-NP能够明显提升顺丁橡胶复合材料的导热系数，减少ADP对复合材料力学性能带来的不利影响。这项研究可以为顺丁橡胶阻燃导热的研究开阔新思路。

参考文献：

[1] Witinuntakit T, Poompradub S. Preparation of dichlorocarbene modified butadiene rubber and its thermal properties[J]. Macromolecular Symposia, 2015, 354: 111-117.

[2] 张洪林, 王志勇, 许秋华, 等. 氯化顺丁橡胶的合成及基本性能[J]. 弹性体 ,2002, 12(1): 7-11.

Zhang H L, Wang Z Y, Xu Q H, *et al*. Synthesis and basic properties of chlorinated cis- butadiene rubber[J]. China Elastomerics, 2022, 12(1): 7-11.

[3] Shiva M, Akhtari S, Shayesteh M. Effect of mineral fillers on physico-mechanical properties and heat conductivity of carbon black filled SBR/butadiene rubber composite[J]. Iranian Polymer Journal, 2020, 29: 957-974.

[4] Yang Y, Huang L, Dai Q, *et al*. Fabrication of β- cyclodextrin-crosslinked epoxy polybutadiene/hydroxylated boron nitride nanocomposites with improved mechanical and thermal-conducting properties[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2019, 8: 5853-5861.

[5] Chen X, Wei Z, Wang W, *et al.* Properties of flame-retardant TPU based on para-aramid fiber modified with iron diethyl phosphinate [J]. Polymers for Advanced Technologies,2019,30:170-178.

[6] Xu W, Zhong D, Chen R, *et al*. Boron phenolic resin/silica sol coating gives rigid polyurethane foam excellent and long-lasting flame- retardant properties[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 32: 4029-4040.

[7] Li Z, Wei P, Yang Y, *et al*. Highly-effective flame retardancy of poly(lactide) composite achieved through incorporation of amorphous nickel phosphate microparticle[J]. Polymer- Plastics Technology and Engineering, 2014, 53: 1533-1541.

[8] Zhuang M, Shi W, Wang H, *et al*. Carbothermal synthesis of ni/fe bimetallic nanoparticles embedded into graphitized carbon for efficient removal of chlorophenol[J]. Nanomaterials, 2021, 11: 1417.

[9] Shan X, Zhang P, Song L, *et al*. Compound of nickel phosphate with Ni(OH) $(PO_4)^{2-}$ layers and synergistic application with intumescent flame retardants in thermoplastic polyurethane elastomer[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50: 7201-7209.

[10] Barbalini M, Bartoli M, Tagliaferro A, *et al*. Phytic acid and biochar: an effective all bio-sourced flame retardant formulation for cotton fabrics[J]. Polymers, 2020, 12: 811.

[11] Rezaei Abadchi M, Jalali-Arani A. The use of gamma irradiation in preparation of polybutadiene rubber nanopowder; Its effect on particle size, morphology and crosslink structure of the powder [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2014, 320: 1-5.

[12] Mastuki, Gatut P U, Brata A W, *et al*. Characterization of calcium ferrite phase from Fe_2O_3 and $CaCO_3$ Based on iron sand and limestone using XRD and SEM- EDX analysis[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, 694: 012034.

[13] Chen X, Ma X, Peng X, *et al*. Effect of synthesis temperature on catalytic activity and coke resistance of Ni/bio-char during CO_2 reforming of tar[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46: 27543-27544.

[14] Sun M, Wang X, Ye Z, *et al*. Highly thermal conductive graphite films derived from the graphitization of chemically imidized polyimide films[J]. Nanomaterials, 2022, 12: 367.

[15] Zhang X, Yang D. Mechanical properties of auxetic cellular material consisting of re- entrant hexagonal honeycombs[J]. Materials, 2016, 9: 900.

Synergy Between Honeycomb Iron-Boron Biochar Adsorbed with Nickel Phosphate and Aluminum Diethylphosphinate in Flame Retarded and Thermal Conductive cis-Polybutadiene Rubber

Yaocheng Zhou, Wenzong Xu, Di Zhong, Yi Zhang, Ding Ding

（*School of Materials Science and Chemical Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China*）

ABSTRACT: cis-Polybutadiene rubber has low strength and needs to be reinforced with carbon black. At the same time, it is easy to burn and has low thermal conductivity, which limits its application range. In this paper, the boron-modified phenolic resin was modified with Fe^{3+} and embedded in cork powder with honeycomb structure, after that, it catalyzed the formation of graphitized wood charcoal at high temperature, and then adsorbed nickel phosphateto produce FBC-NP. FBC-NP can replace part of the reinforcing agent carbon black (CB), compound with diethylphosphonate aluminum (ADP), and blend with cis-polybutadiene rubber to produce composite materials. The results show that FBC-NP has a higher thermal stability than carbon black. The limiting oxygen index (LOI) of BR is increased from 19.3% to 32.1%, the peak heat release rate (pHRR) is decreased by 38.0%, and total heat release (THR) is decreased by 17.5%. The release of CO and smoke is also inhibited during combustion, because FBC-NP catalyzed the formation of relatively dense carbon layer, which prevented the release of heat, smoke and toxic gases. In addition, biochar can give butadiene rubber a higher thermal conductivity. Finally, the flame retardant mechanism of cis-polybutadiene rubber composite was analyzed.

Keywords: cis-polybutadiene rubber; flame retardancy; thermal conductivity; honeycomb; iron-boron biochar; nickel phosphate