·研究论文·

芳纶浆粕对膨胀阻燃聚脲的燃烧行为影响分析

侯 迎[1,2] 孙亚如[1,2] 王 军[2] 刘 超[3] 刘 彦[1,2*] 黄风雷[1]

([1]北京理工大学 爆炸科学与安全防护全国重点实验室 北京 100081)
([2]北京理工大学重庆创新中心 智能毁伤评估技术研究所 重庆 401120)
([3]湖北航天江河化工有限公司 宜昌 444200)

摘 要 针对弹药在热冲击环境下的防护需求，本研究通过芳纶浆粕(AF)协效膨胀阻燃剂改性聚脲(PUA)，系统研究了AF对膨胀阻燃聚脲的特定阻燃性能影响及作用机制. 结果表明，相较于普通膨胀阻燃聚脲复合材料，添加AF的复合材料具有更低的极限氧指数(LOI)值和在微型量热测试中更高的热释放速率；而在锥形量热和氧乙炔测试中，添加低含量AF (0.5 wt%和1.0 wt%)可以进一步降低热释放并显著提高材料的耐烧蚀性能. 本研究针对PUA这一特定燃烧行为现象提出的合理解释，将有助于进一步发展一维材料的阻燃机理及其在安全弹药绝热涂层领域的应用.

关键词 芳纶浆粕；膨胀阻燃聚脲；特定阻燃现象；作用机制

引用: 侯迎, 孙亚如, 王军, 刘超, 刘彦, 黄风雷. 芳纶浆粕对膨胀阻燃聚脲的燃烧行为影响分析. 高分子学报, **2026**, 57(3), 794−806.

Citation: Hou, Y.; Sun, Y. R.; Wang, J.; Liu, C.; Liu, Y.; Huang, F. L. Analysis of the influence of aramid pulp on the combustion behavior of intumescent flame-retardant polyurea. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), **2026**, 57(3), 794−806.

随着军事技术的飞速发展，弹药在发射、飞行及毁伤目标过程中面临的热冲击环境日益严苛，快速烤燃等极端热事件对其安全性和可靠性构成严峻挑战. 这要求弹药用绝热层在高热冲击下，必须具备优异的耐烧蚀性和抗冲刷性. 传统内绝热材料(如橡胶弹性体、酚醛树脂及其复合材料)在极端条件下的抗冲刷方面存在局限[1]. 聚脲(PUA)凭借其优异的力学性能、快速固化和与钢粘接性能强，成为弹药阻燃领域的研究热点[2,3]. 然而，纯PUA在快速烤燃条件下易发生热解和燃烧，导致阻燃性能急剧劣化，甚至可能引发弹药失效或爆炸，严重制约了其在高端防护领域的应用[3]. 因此，提升聚脲材料的阻燃性能是解决这一问题的关键.

氧乙炔烧蚀(OTA)与小型风洞试验均可部分复现弹药的极端热环境；然而，国内风洞资源稀缺、费用高昂，工程界普遍以OTA作为树脂基绝热层烧蚀性能的快速评价手段. 本研究引入阻燃研究常用的微型量热仪(MCC)和锥形量热仪(CCT)，与OTA协同，对PUA绝热层的燃烧行为进行综合评估，丰富样品性能参数.

提升聚合物涂层阻燃/耐烧蚀性能的主要途径之一是引入功能性填料，其中纤维和阻燃剂是2类关键材料. 阻燃剂种类繁多，包括金属氢氧化物、磷/氮(P/N)系阻燃剂、纤维类阻燃剂以及膨胀型阻燃剂(IFR)等[4]. IFR体系通常由酸源、

2025-11-24收稿，2025-12-11录用，2026-01-27网络出版.
基金项目：国家自然科学基金(基金号 124B2051，12572426)和北京理工大学爆炸科学与安全防护全国重点实验室开放基金(基金号 KFJJ24-06M).
* 通信联系人，E-mail: liuyan@bit.edu.cn
doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25178; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7527

碳源和气源 3 部分构成，其最大优势在于不含卤素，且无需依赖氧化锑等昂贵协效剂[5,6]. 在受热时，IFR 能形成膨胀、致密且隔热隔氧的炭层，同时在气相发挥阻燃作用，展现出优异的凝聚相和气相协同阻燃效果，兼具环境友好特性.

然而，研究表明，单纯依赖 IFR 增强聚合物复合材料往往难以满足高性能弹药对内绝热涂层的使用要求[7]. 为了克服这一局限，引入纳米材料或纤维作为协效剂以提升 IFR 形成的炭层质量(如强度、致密性、连续性、隔热性)是当前常用的有效策略. 值得注意的是，Yuan 等[8]的研究揭示了石墨烯纳米片与 IFR 在聚合物基体中的协同阻燃作用呈现出特异性：其协同效应仅在强制燃烧条件下显著有效，而在小火焰条件下，石墨烯的加入反而可能削弱复合材料的阻燃性能. 我们在前期探索中也观察到了类似现象，然而，针对纤维协效 IFR 增强阻燃聚脲体系，其阻燃性能在表征不同热威胁时表现出的“特异性”差异，其内在机制尚缺乏系统深入的研究. 这种“特异性”现象的理解对于设计适应不同应用场景的阻燃或者绝热材料具有重要指导意义.

基于此，本研究以 IFR 和芳纶浆粕(AF)为功能填料制备了高性能 PUA 涂层. 通过热分析、阻燃性能、拉伸及粘接性能等测试综合评估了 PUA 复合材料的防护性能. 此外，针对 AF 基 PUA 复合材料的特定燃烧行为提出的理论模型，将有助于进一步发展 PUA 在安全弹药用涂层领域的应用.

1　实验部分

1.1　材料

植酸(PTA，70% 水溶液)和哌嗪(PA，AR)均购自阿拉丁试剂(上海)有限公司；三聚氰胺(MEL，CP)由国药化学试剂有限公司提供；三位一体膨胀型阻燃剂(PPM)以 PTA、PA 和 MEL 为原材料，根据前期研究成果[9]在实验室中自制获得. PPM 具体结构如图 1(a)所示；PUA 是由 A 组分和 B 组分反应形成的双组分弹性体材料，采购于成都尚泰科技有限公司；对位芳纶浆粕(AF)由烟台泰和兴材料科技股份有限公司提供，AF 化学结构如图 1(a)所示.

1.2　PUA 复合材料制备

PUA 复合材料由组分 A、组分 B、PPM 及 AF 构成，具体样品组分见表 1. 制备时，先将 PPM 和 AF 加入组分 B 中，充分混合均匀；随后将其与组分 A 混合. 混合后的样品在室温下静置

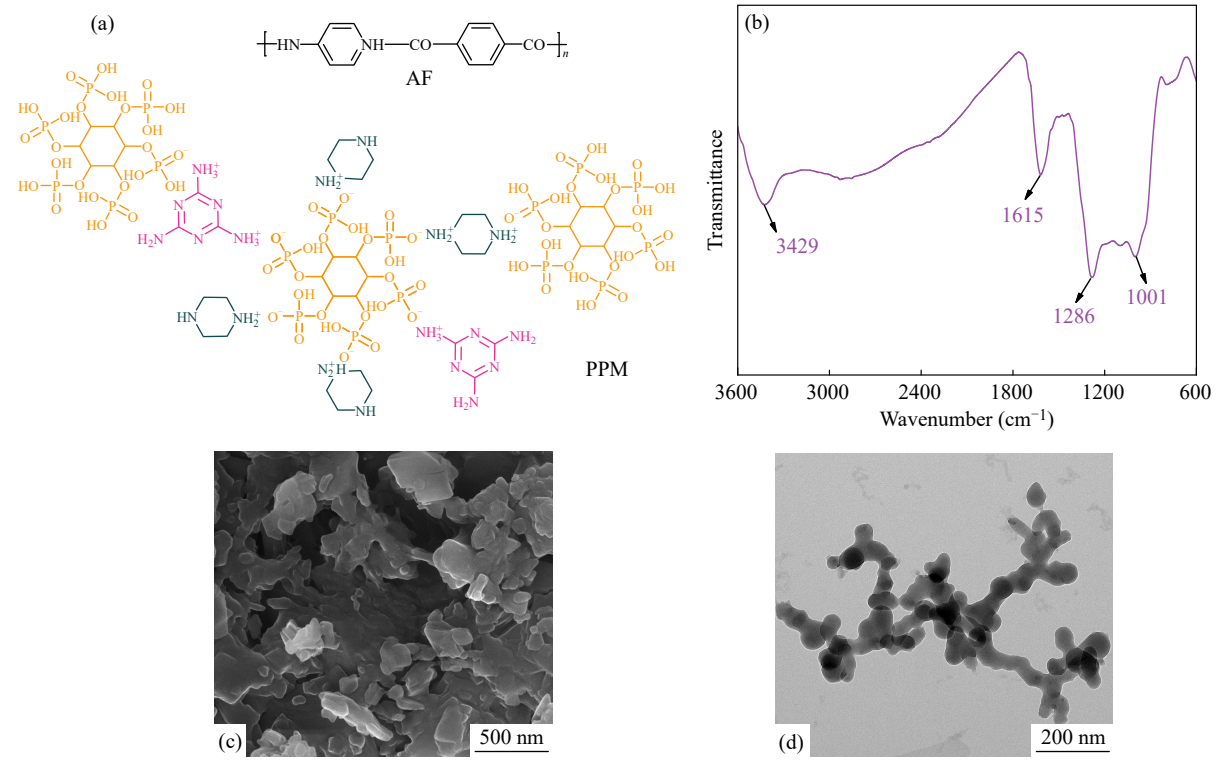


Fig. 1　(a) Chemical structures of PPM and AF; (b) FTIR spectrum, (c) SEM and (d) TEM images of PPM.

Table 1 Formulation of ablation resistant material.

Sample	A mass fraction (wt%)	B mass fraction (wt%)	PPM mass fraction (wt%)	AF mass fraction (wt%)
PUA	66.7	33.8	–	–
PUA/PPM	50.0	25.0	25.0	–
PUA/PPM/0.5AF	50.0	25.0	24.5	0.5
PUA/PPM/1.0AF	50.0	25.0	24.0	1.0
PUA/PPM/2.0AF	50.0	25.0	23.0	2.0

10~20 min，之后放入烘箱进行固化处理，固化条件为70 ℃，持续24 h.

1.3 测试方法

采用Nicolet IS50型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪研究了样品的主要官能团.

通过STA6000型热重分析仪(TGA)评估材料的热稳定性；通过热重–红外联用测试(TG-IR)分析样品的气相组成.

通过扫描电子显微镜(SEM，Gemini SEM 300)和透射电子显微镜(TEM，Talos F200S G2)观察样品微观结构.

根据ASTM D2863-08标准《支持塑料蜡烛状燃烧的最小氧浓度测量的标准试验方法》测试极限氧指数(LOI)，样品尺寸为100 mm × 6.7 mm × 3 mm.

使用CZF-3垂直燃烧测试仪，按ASTM D3801标准进行UL-94垂直燃烧测试. 样品尺寸为127 mm × 12.7 mm × 3 mm.

采用FAA微型量热仪(MCC)检测样品热释放特性. 样品重约5 mg，以3 ℃/s的速率从100 ℃加热至800 ℃.

使用锥形量热仪(CCT)，依据ISO 5660-1标准《对火反应试验—热释放、产烟量及质量损失率，第1部分：热释放速率(锥形量热仪法)》测试样品的燃烧行为. 样品尺寸为100 mm × 100 mm × 3 mm，辐射功率35 kW/m^2.

在室温下使用514 nm光源的激发线获得残炭的拉曼(Raman)光谱.

通过氧乙炔烧蚀仪(OTA)测量样本的烧蚀性能. 依据GJB 323B—2018标准《烧蚀材料烧蚀试验方法》，OTA试验采用中性焰，具体参数为：氧气流量1512 L/h、供气压力0.4 MPa，乙炔流量1116 L/h、供气压力0.095 MPa，对应火焰热流密度达4.186 MW/m^2，火焰温度约3000 ℃；试验通过表征材料的质量烧蚀率与线烧蚀率，量化评估其耐烧蚀性能水平.

使用电子万能材料试验机，按照GB/T 528—2009标准《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行拉伸性能测试，拉伸速度为200 mm/min；按照GB/T 13936—2014标准《硫化橡胶 与金属粘接拉伸剪切强度测定方法》测试PUA复合材料与钢板的粘接强度，拉伸速度为50 mm/min.

2 结果与讨论

2.1 PPM和AF结构及形貌表征

在之前的研究中，本团队制备了植酸–哌嗪–三聚氰胺膨胀型阻燃剂PPM[9]. PPM的结构如图1(a)所示，PTA、PA及MEL的摩尔比为1:4:2. 采用FTIR对PPM的官能团进行研究，从图1(b)可以看出，在PPM的FTIR光谱中，可以观察到PTA、PA和MEL的特征吸收峰. 1001 cm^{-1}处的峰对应于P—O的对称拉伸振动[10]；1286 cm^{-1}处的峰是P—N键的伸缩振动，这表明PTA与PA/MEL发生了缩合反应[11]；1615 cm^{-1}处的峰表明PTA与PA间离子相互作用生成NH_2^+[12]；3429 cm^{-1}为N—H非对称伸缩振动峰[13].

通过SEM (图1(c))和TEM (图1(d))观察PPM的微观形貌结构，PPM表面粗糙且多层分布，这归因于PTA与PA/MEL发生反应，通过超分子组装形成聚集体[14,15].

图2展示了AF的微观形貌. 从SEM图像(图2(a))中可以看出，芳纶纤维呈光滑的圆柱状，其表面存在平行于轴向的细微沟槽[16,17]. TEM图像(图2(b))进一步揭示了AF整体呈现高度取向的微纤结构. 从SEM和TEM图像中可以明显观察到，AF纤维粗细不均、表面粗糙，且主干处存在明显的劈裂现象. 这些特征体现了其纤维结构的复杂性和差异性.

2.2 PPM、AF及其PUA复合材料的热稳定性

图3(a)和3(b)分别展示了PPM和AF在氮气氛围下的TGA与DTG曲线. PPM的起始分解温

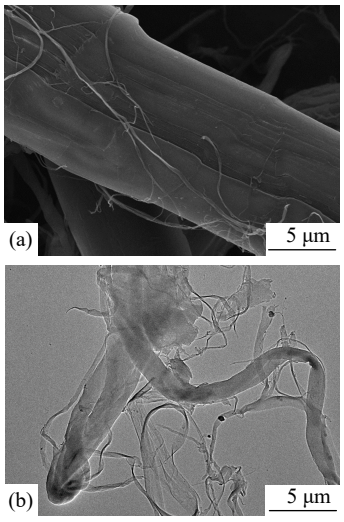


Fig. 2 (a) SEM and (b) TEM images of AF.

度约为220 ℃，在300~500 ℃范围内发生炭化交联反应迅速失重，最终形成高残炭结构(800 ℃残炭率为37.5%). AF呈现优异的高温稳定性，起始分解温度高于500 ℃且800 ℃残炭量为47.2%.

图3(c)和3(d)分别展示了PUA复合材料的TGA与DTG曲线. 纯PUA的起始分解温度约为250 ℃，在250~450 ℃区间内经历了2阶段剧烈分解过程，分别是硬段脲键的断裂与软段热解. 当温度升至600 ℃时，仅剩少量残炭[8]. 对于添加了25.0 wt% PPM的复合材料(PUA/PPM)，PPM中的酸源可催化PUA基体提前脱水交联[18]. 这使得复合材料的起始分解温度降至250 ℃以下. 尽管在300~400 ℃区间内失重速率显著增大，但800 ℃时的残炭量有所提升，这证实了PPM通过促进凝聚相成炭来提升复合材料的阻燃性能. 进一步将1.0 wt% AF引入PUA/PPM复合材料(PUA/PPM/1.0AF)后，该复合材料的热解行为与PUA/PPM类似. PUA/PPM/1.0AF的热解速率始终低于PUA/PPM复合材料. AF作为热稳定骨架，可有效增强残炭稳定性[19].

2.3　PUA复合材料的燃烧行为研究

2.3.1　小火焰测试下PUA复合材料阻燃性能

通过极限氧指数(LOI)、UL-94垂直燃烧及微型量热(MCC)测试，综合评价了PUA复合材料在小火焰作用下的燃烧行为[3].

如表2所示，引入25.0 wt%的膨胀型阻燃剂

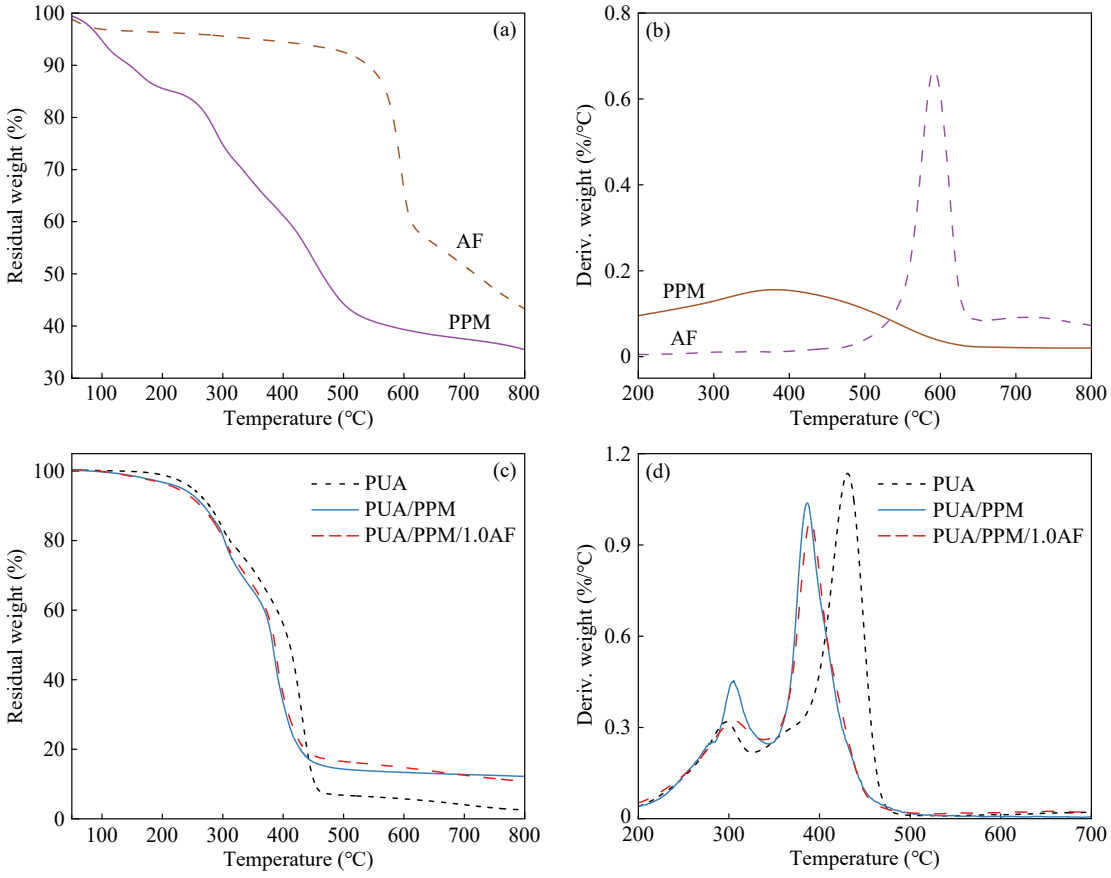


Fig. 3 Thermal stabilities of PPM, AF and PUA composites: (a, c) TGA curves of PPM, AF and PUA composites; (b, d) DTG curves of PPM, AF and PUA composites.

Table 2 Results of LOI, UL-94, MCC and CCT for PUA composites.

Sample	LOI (%)	UL-94		MCC			CCT					
		Dripping	Rating	$PHRR_m$ (W/g)	THR_m (kJ/g)	HRC (J/(g·K))	$PHRR_c$ (kW/m^2)	THR_c (MJ/m^2)	t_{PHRR} (s)	TTI (s)	FPI (m^2·s/kW)	FGI (kW/(m^2·s))
PUA	18.4	Y	V-2	1029.6	86.2	343.2	1078	111.7	166	34	0.032	6.497
PUA/PPM	32.4	N	V-0	896.5	82.9	294.1	552	152.1	58	31	0.056	9.518
PUA/PPM/0.5AF	24.5	N	V-0	1032.4	81.8	340.2	454	88.4	83	35	0.077	5.476
PUA/PPM/1.0AF	26.3	N	V-0	918.5	64.9	306.2	441	87.6	85	39	0.088	5.194
PUA/PPM/2.0AF	24.4	N	V-0	1041.6	89.4	350.7	474	103.6	89	35	0.074	5.324

Notes: LOI: limiting oxygen index; Y: Yes; N: No; MCC: microscale combustion calorimetry; PHRR: peak heat release rate; THR: total heat release; HRC: $PHRR_m$/heating rate; t_{PHRR}: time to $PHRR_c$; TTI: time to ignition; FPI: fire performance index (FPI = TTI/$PHRR_c$); FGI: fire growth index (FGI = $PHRR_c/t_{PHRR}$).

PPM显著提升了PUA的阻燃性能：LOI值从18.4%提升至32.4%，UL-94等级由V-2级提升至V-0级(无滴落、自熄迅速). 然而，进一步添加芳纶纤维作为增强相后，复合材料的阻燃性能呈现复杂变化. 尽管所有含PPM/AF的复合材料均维持了优异的UL-94 V-0等级，但LOI数值普遍下降. PUA/PPM/0.5AF、PUA/PPM/1.0AF和PUA/PPM/2.0AF的LOI值分别为24.5%、26.3%和24.4%. 这表明AF的引入降低了PUA/PPM体系的阻燃性能. 低含量AF在基体中可形成导流通道，产生“灯芯效应”[20,21]，引导聚合物降解产物扩散至火焰区，导致燃烧更持续剧烈. 而当AF含量较高时，纤维易发生团聚，相互缠结的纤维团减少了有效的毛细管作用面积，从而削弱了灯芯效应[22]. 因此，在所有的AF基PUA复合材料中，PUA/PPM/1.0AF的LOI最高.

MCC结果(图4)进一步揭示了AF的影响，在0.5 wt%和2.0 wt%添加量下，峰值热释放速率($PHRR_m$)显著增加. 值得关注的是，PUA/PPM/1.0AF样品展现出最佳的综合燃烧特性：其总放热量(THR_m)仅为64.9 kJ/g，显著低于其他所有样品，表明其潜在火灾危害性最低；同时，其$PHRR_m$(918.5 W/g)虽略高于纯PPM体系(896.5 W/g)，但仍低于纯PUA (1029.6 W/g)及其他AF改性样品，热释放能力(HRC, 306.2 J/(g·K))也处于含AF样品中的最低水平. 因此，尽管AF的添加对LOI值及部分MCC参数存在负面影响，PUA/PPM/1.0AF因其在维持关键V-0等级的基础上，实现了最低的THR_m与相对较低的燃烧强度($PHRR_m$，HRC)之间的最佳平衡，被确定为最优阻燃配方. 低含量AF的PUA复合材料会因灯芯效应而持续剧烈燃烧，从而降低材料的阻燃性能[20,21]. 较高含量AF在PUA基体中容易发生团聚，这反而会减弱灯芯效应[22]. 因此在AF基PUA复合材料系列中，PUA/PPM/1.0AF的$PHRR_m$和THR_m均为最低.

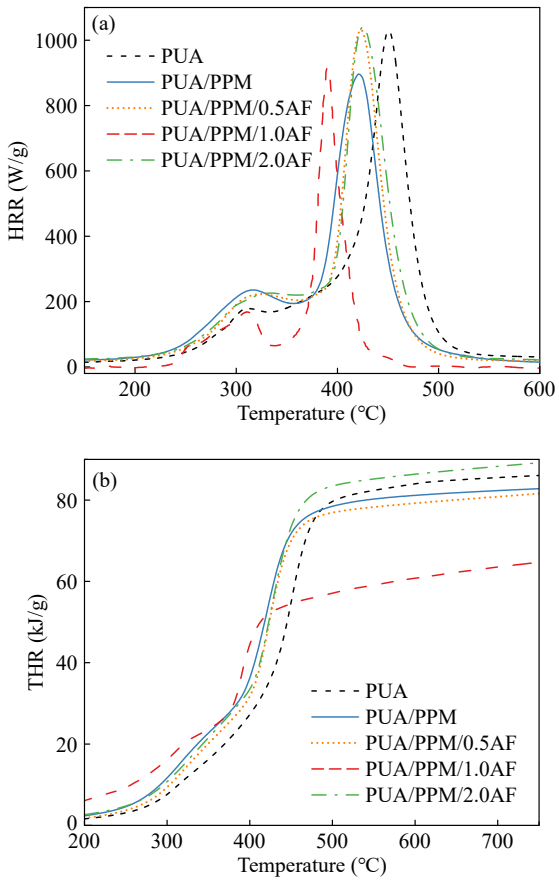


Fig. 4 (a) HRR heat release rate and (b) THR curves under MCC test.

2.3.2 PUA复合材料强制燃烧条件测试

采用锥形量热测试(CCT)和氧乙炔烧蚀测试(OTA)等方法，评价了PUA复合材料在强制燃烧条件下的阻燃行为.

CCT 可模拟真实火灾场景下的燃烧[4]. 材料的峰值热释放速率($PHRR_c$)、总热释放量(THR_c)和点燃时间(TTI)是表征聚合物燃烧行为的关键参数，测试结果列于表 2. 图 5(a)和 5(b)分别展示了 HRR_c 和 THR_c 随时间的变化曲线. CCT 测试结果表明，纯 PUA 燃烧剧烈，其 $PHRR_c$ 高达 1078 kW/m². 添加 25.0 wt% PPM 后，$PHRR_c$ 显著降低至 552 kW/m² (降幅 48.8%)，证明 PPM 能有效抑制燃烧强度. 引入 AF 后，所有 PUA/PPM/AF 的 THR_c 和 $PHRR_c$ 进一步降低，其中 PUA/PPM/1.0AF 的 $PHRR_c$ (441 kW/m²)和 THR_c (87.6 MJ/m²)最低.

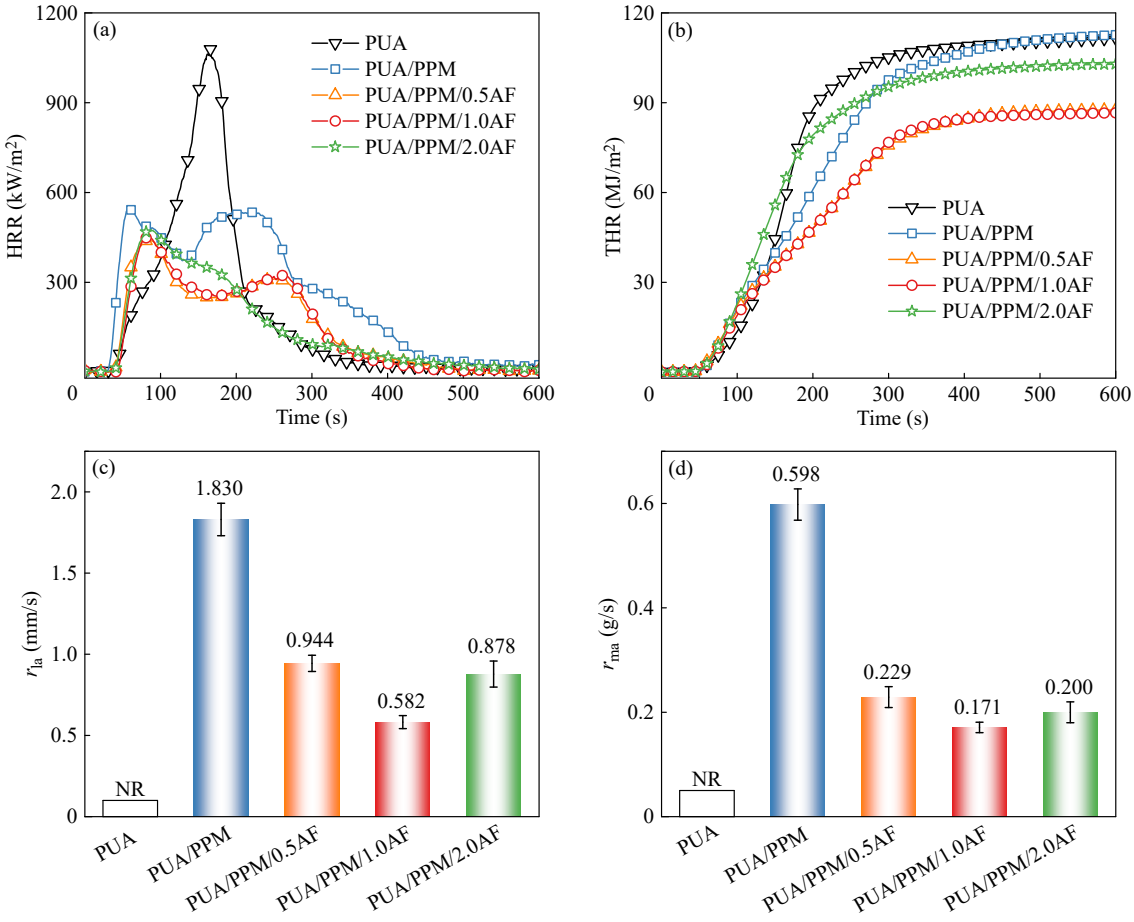


Fig. 5 Results of CCT and OTA tests for PUA composites: (a) HRR and (b) THR curves under CCT test; (c, d) OTA test results.

通过 CCT 衍生的火灾性能指数(FPI)和火灾增长指数(FGI)进一步评价材料的燃烧行为. FPI 与点燃时间相关联($TTI/PHRR_c$)，FGI 与到达峰值时间相关联($PHRR_c/t_{PHRR}$)[23]. 一般而言，FPI 值越大，FGI 值越小，表明材料的火灾风险越低[24]. 如表 2 所示，含 AF 样品的 TTI (35~39 s)均长于纯 PUA (34 s)和 PUA/PPM (31 s)，表明 AF 延迟了材料点燃. PUA/PPM/1.0AF 获得了最高的 FPI (0.088 m²·s/kW)和最低的 FGI (5.194 kW/(m²·s))，证实其火灾安全性最优.

采用 OTA 燃烧测试仪对复合材料的耐烧蚀性能进行了研究. 图 5(c)和图 5(d)分别展示了线烧蚀率(r_{la})和质量烧蚀率(r_{ma})的结果. 较低的 r_{la} 和 r_{ma} 值表明材料具有更优异的耐烧蚀性能[25]. 纯 PUA 在测试过程中被完全烧穿，而含有 PPM 和 AF 的样品均成功形成了完整的炭层，这验证了膨胀阻燃体系在高温条件下的有效性. 其中，PUA/PPM/1.0AF 复合材料表现出最佳的耐烧蚀性能，其 r_{la} 和 r_{ma} 分别为 0.582 mm/s 和 0.171 g/s，相比 PUA/PPM，分别降低了 68.2% 和 71.4%. 这种性能提升归因于 AF 对 PPM 膨胀炭层的强化作用. AF 通过形成纤维网络结构稳定了炭层，减少了裂纹的产生.

综上所述，在强制燃烧条件下，向 PUA/

PPM复合材料中引入AF可以显著提升其阻燃性能. 其中，PUA/PPM/1.0AF体系的表现尤为突出，其展现出了最低的热释放速率和总热释放量、最高的火灾安全性以及最强的耐烧蚀能力，综合性能最优.

2.4 PUA复合材料阻燃及耐烧蚀机制分析

2.4.1 PUA复合材料气相产物分析

TG-IR技术是一种能够有效检测材料在热解过程中释放的气相产物的重要手段. 图6(a)和6(b)分别展示了PUA/PPM和PUA/PPM/1.0AF样品的Gram-Schmidt曲线，这2种曲线反映了气体总释放强度与时间之间的关系. 这些曲线均呈现出两个主要的峰值，并且与PUA/PPM相比，PUA/PPM/1.0AF的第一个峰值出现的时间有所延迟，这表明AF能够延缓气相产物的释放. 图6(c)和6(d)则分别为PUA/PPM和PUA/PPM/1.0AF样品在较高热解速率条件下的FTIR光谱图. 通过对FTIR光谱的分析发现，在高热解速率下，

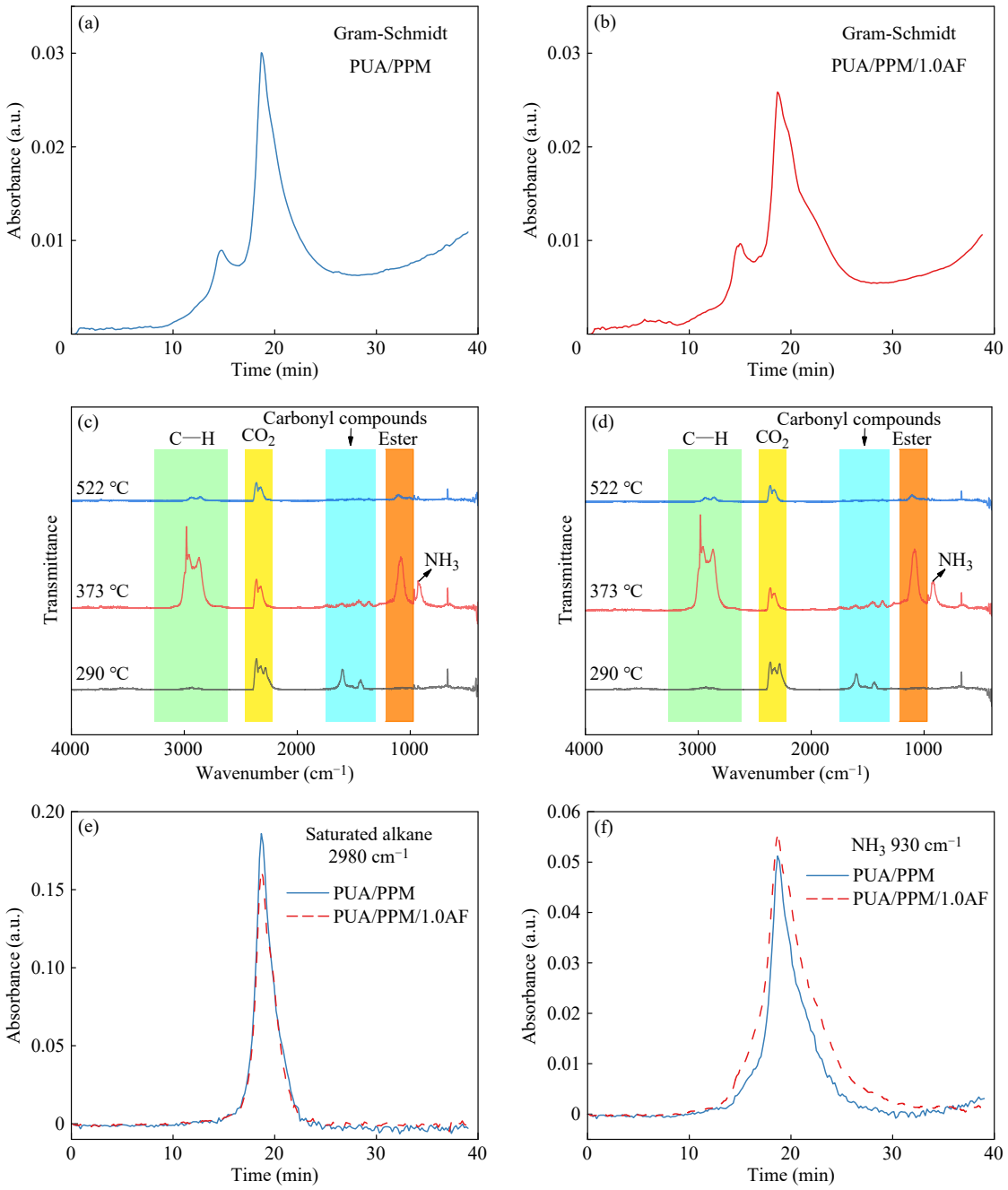


Fig. 6 TG-IR of PUA/PPM and PUA/PPM1.0AF: (a, b) Gram-Schmidt curve; (c, d) FTIR spectra of sample at the peaks of Gram-Schmidt curve; Whole process absorption spectrum of (e) saturated alkane and (f) NH_3.

2 种样品的热解气相产物具有相似的成分，主要包括饱和碳氢化合物(波数范围为 2700~3000 cm^{-1})、CO_2 (2323、2361 cm^{-1})、羰基化合物(1369~1727 cm^{-1})、含磷酯类(1100 cm^{-1})以及 NH_3 (930 cm^{-1})特征峰[26,27]. 图 6(e)和 6(f)分别展示了饱和烷烃和 NH_3 释放强度与时间的关系曲线. 结果表明，PUA/PPM/1.0AF 在热解过程中气相产物的释放强度与 PUA/PPM 相比略有降低. 尽管这一差异有限，但结合其显著提升的凝聚相炭层质量(如 2.4.2 节所述)，可以得出 AF 的加入主要通过增强凝聚相阻隔作用来提升阻燃效率.

2.4.2　PUA 复合材料凝聚相(炭层)分析

通过拉曼光谱对残炭的石墨化程度进行表征. 拉曼光谱中 D 峰反映炭层中缺陷结构或 sp^3 杂化碳的振动，G 峰源自 sp^2 杂化石墨碳的面内伸缩振动. I_D/I_G 值(D 峰与 G 峰强度比)是评估炭层有序性的关键参数，I_D/I_G 值越低，表明石墨微晶尺寸越大、炭层结构越致密，其热氧阻隔性能越强[28,29]. 如图 7 所示，PUA/PPM/1.0AF 的 I_D/I_G 值最低(3.53)，这表明加入 1.0 wt% AF 后，纤维网络有效诱导了炭层的有序重组，促进了多环芳烃的规整排列，从而增强了残炭层的阻隔性.

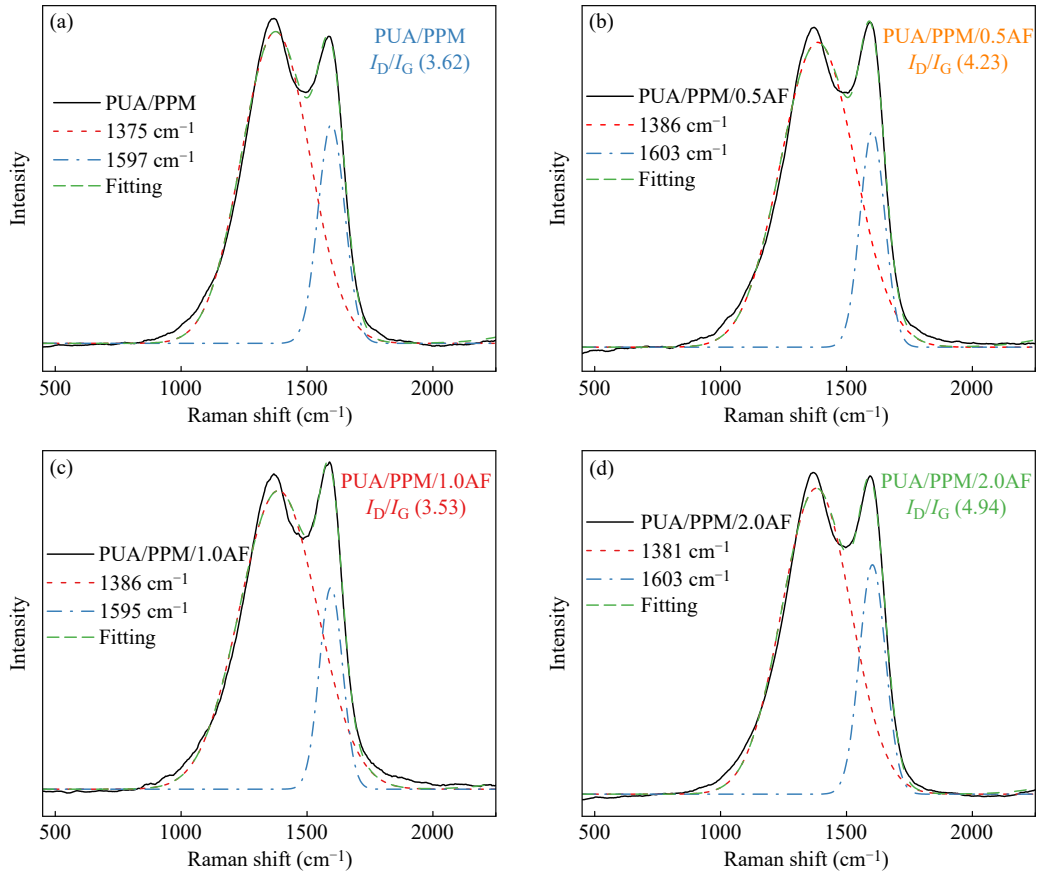


Fig. 7　Raman spectra of the PUA composite residual char.

图 8(a)展示了 CCT 测试中 PUA 复合材料的炭层形态. PUA/PPM 体系形成了高度约为 1.4 cm 的膨胀炭层，但其表面出现了明显的塌陷现象. 相比之下，PUA/PPM/1.0AF 复合材料则呈现出一个完整且隆起的蜂窝状结构，炭层高度达到 2.6 cm. 这一结构表明，PUA/PPM/1.0AF 更加有效地封存了热解过程中产生的气体.

为了进一步探究 PUA 复合材料炭层的微观结构特性，利用 SEM 对其炭层的微观形貌进行了观察. 如图 8(b)所示，PUA/PPM、PUA/PPM/0.5AF 和 PUA/PPM/2.0AF 的炭层表面均存在明显的孔洞和贯通裂缝，这些缺陷表明炭层的完整性受到破坏. 在燃烧过程中，这些孔洞和裂缝会导致大量可燃气体逸出，从而削弱材料的阻隔性能，降低其防火安全性[6,30]. 相比之下，PUA/PPM/1.0AF 复合材料的炭层展现出致密且连续的微观结构，表面无明显裂缝. 这表明 AF 纤维均匀地嵌入到炭骨架中，并形成了增强的网络结

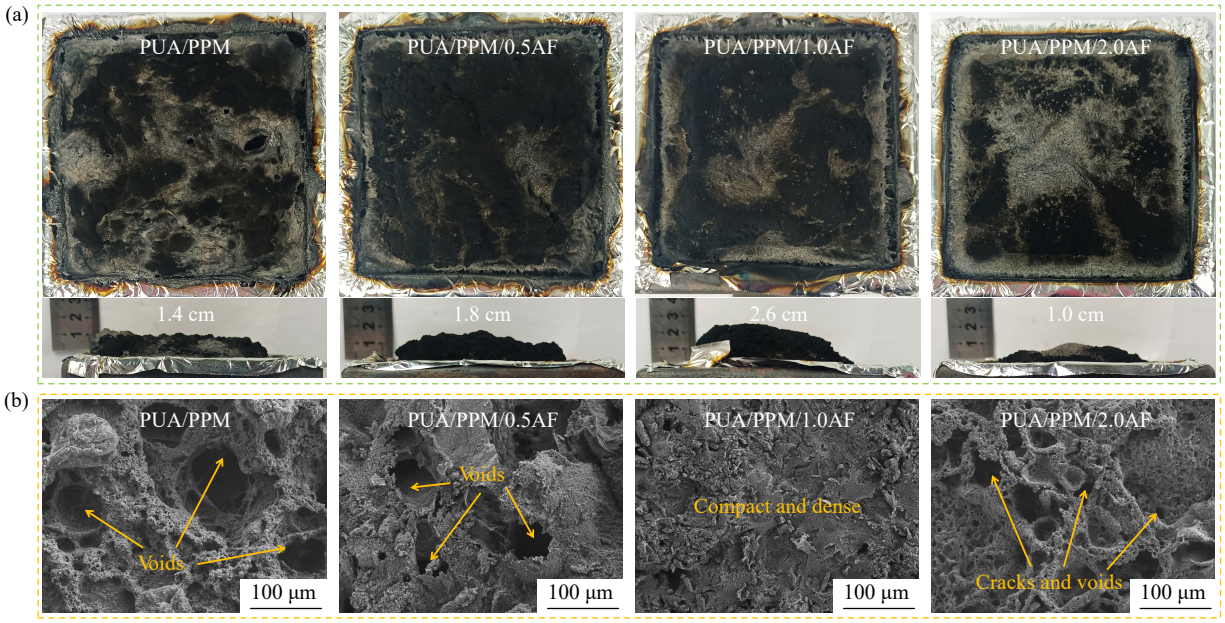


Fig. 8 (a) Digital photographs and (b) SEM images of residual char of PUA composites after CCT test.

构. 这种结构不仅支撑了PUA/PPM/1.0AF形成高完整度的膨胀炭层，而且能够在高温下有效锁住分解气体，从而显著提升材料的防火性能[31].

综上所述，添加24 wt% PPM和1 wt% AF的PUA/PPM/1.0AF形成的炭层品质更高，表现出更优异的阻燃性能，这与锥形量热测试结果一致.

2.4.3 阻燃及耐烧蚀性能机制

通过对上述分析的总结，可以归纳PUA复合材料的阻燃机理，如图9所示. LOI、UL-94垂直燃烧测试和MCC、CCT、OTA测试的燃烧模型不同[32]. 在LOI、UL-94垂直燃烧及MCC测试过程中，熔体的黏度、熔滴行为以及不可燃气体的释放情况影响阻燃性能. 而在CCT和OTA测试中，炭层的阻隔作用成为影响聚合物燃烧行为的主导因素[8].

PUA复合材料阻燃性能的提升主要源于AF显著增强的凝聚相阻燃机制，并与PPM的气相阻燃机制产生协同. 在凝聚相中，AF通过自身物理效应增强炭渣的热稳定性、致密性以及石墨化程度，其纤维阻隔效应能够阻碍复合材料的热释放，显著降低复合材料的峰值热释放速率和总热

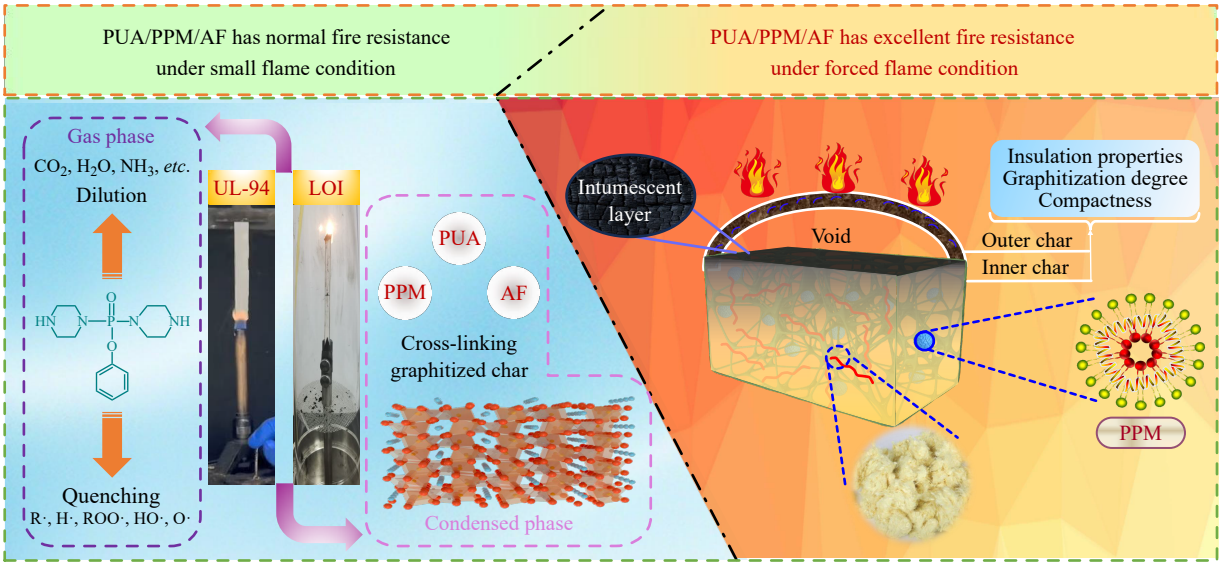


Fig. 9 Flame retardancy mechanism of PUA composite.

释放量. 同时，在气相环境中，PPM 受热分解后会释放出 NH_3、H_2O 等惰性气体，这些气体能够有效稀释氧气及可燃气体，从而延缓 PUA 基体的燃烧进程. 并且，阻燃剂分解生成的 NH_3 可在燃烧反应区域捕捉 H·、HO·等活性自由基，进而对燃烧反应起到抑制乃至中断的作用[33]. 当向 PUA/PPM 体系中添加少量 AF 时，虽会抑制不可燃气体的释放，导致 LOI 值有所降低，但 AF 的加入可促进炭渣封闭空间的形成，并提高炭层质量，进而有效抑制热释放，最终获得更优异的燃烧热释放结果，这是性能提升的主要原因.

2.5　PUA 复合材料力学性能

通过对 PUA 复合材料进行拉伸性能和粘接强度测试，分析其力学性能. 图 10(a)和 10(b)展示了拉伸测试的结果. 在测试中，PUA/PPM/1.0AF 的断裂强度达到 5.64 MPa，相较于 PUA/PPM (4.35 MPa)和 PUA/PPM/0.5AF (4.22 MPa)，表现出显著提升. 这表明 1.0 wt%的 AF 纤维添加在增强复合材料的抗拉伸能力方面最为有效. 然而，当 AF 纤维含量进一步增加至 2.0 wt%时，断裂强度略微下降至 4.85 MPa. AF 纤维作为增强材料，在复合材料中形成了纤维增强网络，有效提高了复合材料的力学强度. 其次，适量的 AF 纤维能够在 PUA 基体中均匀分散，从而在微观结构上实现更加均匀的增强效果. 当 AF 纤维含量超过 1.0 wt%时，纤维可能在基体中出现团聚现象，导致应力集中，从而降低了复合材料的整体力学性能.

钢板粘接测试的结果进一步验证了这一规律(图 10(c)和 10(d)). PUA/PPM/1.0AF 的粘接强度为 3.96 MPa，相较于 PUA/PPM (3.21 MPa)和 PUA/PPM/0.5AF (3.37 MPa)，有显著提升，这表明 1.0 wt%的 AF 纤维添加可有效促进复合材料与钢板之间的粘接界面强度. 然而，与拉伸性能类似，PUA/PPM/2.0AF 的粘接强度反而下降至 2.78 MPa，这可能是由于过量的 AF 纤维在复合

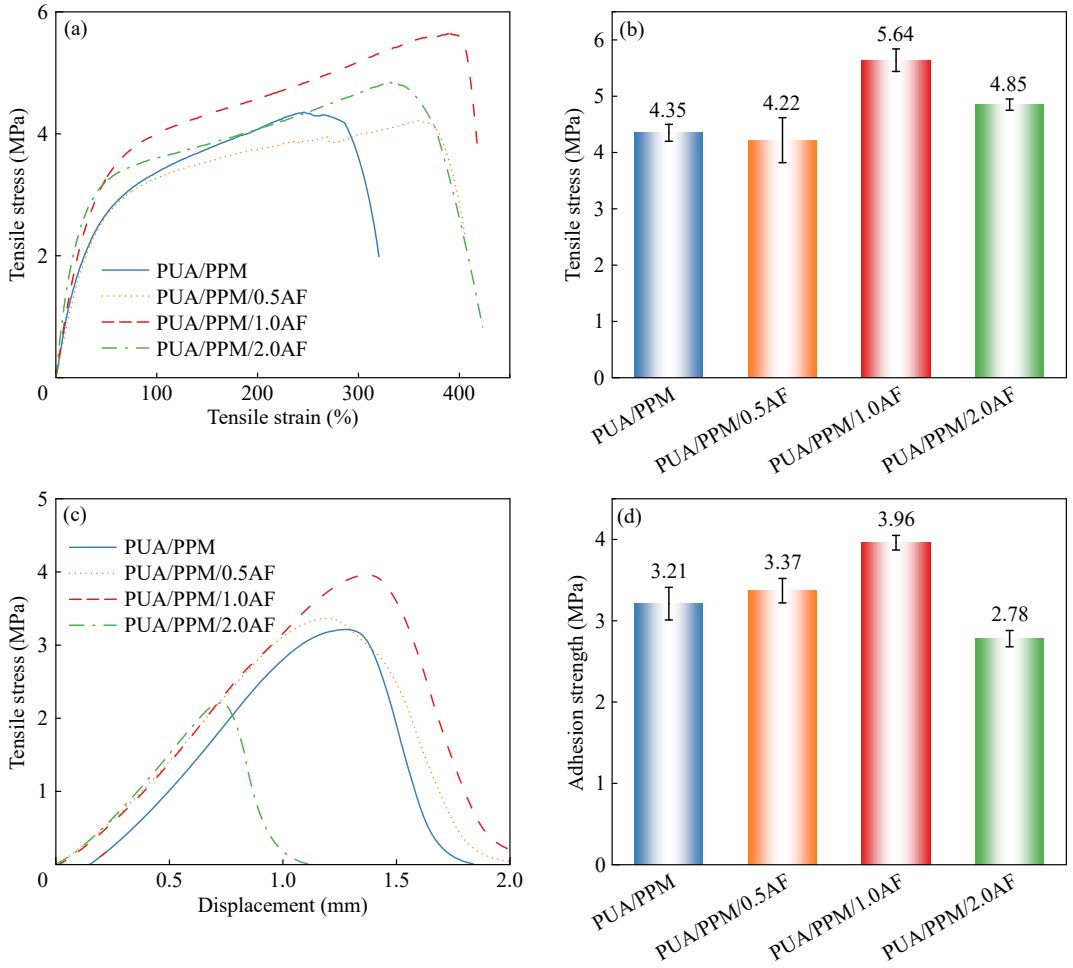


Fig. 10　(a) Tensile stress-strain test curves, and (b) corresponding mechanical properties data; (c) Typical stress-displacement curves and (c) corresponding adhesion strength data.

材料界面处引发了不均匀性，导致粘接性能降低[34,35].

综上所述，综合力学性能与阻燃性能的表现，1.0 wt%的AF纤维添加量在显著提升PUA复合材料阻燃性能的同时，也极大地改善了其力学性能，使其成为该复合材料系列中的最优样品.

3 结论

通过在PUA中引入芳纶浆粕AF与膨胀阻燃剂PPM，系统地研究了复合材料的阻燃性能及其特异性机制. 研究结果表明，AF的加入显著提升了PUA/PPM体系在强制燃烧条件下的阻燃效率. 在锥形量热测试中，PUA/PPM/1.0AF热释放率峰值较PUA/PPM降低了20.1%. 在氧乙炔烧蚀测试中，线烧蚀率和质量烧蚀率相较于PUA/PPM分别降低了68.2%和71.4%. 然而，在小火焰测试(LOI、UL-94和MCC)中，AF轻微削弱了阻燃能力. 本文针对这一特定阻燃现象提出的合理解释，将有助于进一步发展一维材料的阻燃机理及其在安全弹药阻燃涂层领域的应用. 另外，以OTA测试结果为参照标准可初步得出，MCC和CCT测试能够协同表征样品在安全弹药防护方面的行为表现，而LOI和UL-94测试则似乎并不适用.

REFERENCES

1 马晶, 龚岳, 郑冠祺, 付腾, 汪秀丽. “三源一体”皮革基膨胀阻燃剂的制备及其在热塑性聚氨酯弹性体中的应用研究. 高分子学报, **2024**, 55(11), 1575−1585.

2 柳锦春, 王钰颖, 孙妮. 喷涂聚脲加固双向砌体墙抗燃气爆炸性能数值分析. 兵工学报, **2023**, 44(S1), 138−143.

3 Sun, Y. R.; Wang, J.; Liu, Y.; Liu, C.; Cheng, B.; Hou, Y.; Li, Q. L.; Huang, F. L. Cleaner production of core-shell Fe_3O_4 for enhancing the fire safety, electromagnetic wave absorption, and radar stealth performance of polyurea. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2024**, 6(24), 15002−15012.

4 Yuan, B. H.; Chen, G. Q.; Zou, Y. Y.; Shang, S.; Sun, Y. R.; Yu, B.; He, S.; Chen, X. F. Alumina nanoflake-coated graphene nanohybrid as a novel flame retardant filler for polypropylene. *Polym. Adv. Technol.*, **2019**, 30(8), 2153−2158.

5 Lv, H. B.; Song, X.; Shi, M. M.; Zeng, F. R.; Shao, Z. B. Natural polysaccharide mediated hybrid intumescent flame retardant enables epoxy resin with high fire safety and mechanical performance. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2025**, 318(Pt 3), 145225.

6 Xiao, F.; Peng, W.; Li, K. Y.; Yuan, B. H.; Fontaine, G.; Bourbigot, S. A highly fire-safe wood hybrid based on delignification and multi-component co-impregnation strategies. *Constr. Build. Mater.*, **2025**, 489, 142360.

7 廖瑜, 石少卿, 梁朝科, 王文康. 聚脲-编织玻璃纤维网格布复合材料加固钢板抗冲击力学性能研究. 兵工学报, **2018**, 39(10), 1988−1996.

8 Yuan, B. H.; Sun, Y. R.; Chen, X. F.; Shi, Y. Q.; Dai, H. M.; He, S. Poorly-/well-dispersed graphene: abnormal influence on flammability and fire behavior of intumescent flame retardant. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2018**, 109, 345−354.

9 Hou, Y.; Sun, Y. R.; Cheng, B.; Liu, C.; Lyu, Z. J.; Liu, Y.; Huang, F. L. Novel phytate-piperazine-melamine intumescent flame retardants for high-performance polyurea composite. *Prog. Org. Coat.*, **2025**, 208, 109505.

10 Huang, Z. Y.; Wang, Z. Z. Synthesis of a bio-based piperazine phytate flame retardant for epoxy resin with improved flame retardancy and smoke suppression. *Polym. Adv. Technol.*, **2021**, 32(11), 4282-4295.

11 Sun, Y. R.; Liu, Y.; Zou, Y. Y.; Wang, J.; Bai, F.; Yan, J. B.; Huang, F. L. Poorly-/ well-dispersed Fe_3O_4: abnormal influence on electromagnetic wave absorption behavior of high-mechanical performance polyurea. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 493, 152833.

12 Xu, M. J.; Xia, S. Y.; Liu, C.; Li, B. Preparation of poly(phosphoric acid piperazine) and its application as an effective flame retardant for epoxy resin. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2018**, 36(5), 655−664.

13 Yuan, B. H.; Jin, H.; Kong, Y.; Xu, X. C.; Yang, M. Gelatin-based ionic hydrogel for intelligent fire-alarm system with considerable toughness, flame retardancy, and thermoelectric performance. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, 278, 135006.

14 Zhang, J. Y.; Zhao, H. B.; Liu, B. W.; Wang, Z. H.; Guo, S. Q.; Zeng, F. R.; Wang, Y. Z. Graphene oxide-assisted hybrid assembled fireproof nanocoatings for exceptional flame-retardant and smoke-suppressant flexible polyurethane foam. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 500, 156865.

15 Tang, W. F.; Liao, X.; Qin, Z. D.; Zeng, Y.; Chen, C.; Zhu, Q.; Mo, Z. H.; Jin, X. D. Improving the flame retardancy of epoxy resin by incorporating a bio-based flame retardant and kaolinite. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2024**, 227, 110895.

16 Guo, F. H.; Xu, M. H.; Feng, S.; Zhang, K. Y.; Zheng, X. T.; Xue, H.; Hao, F. L.; Zhuang, R.; Liu, Q. C.; Zhang, L.; Zhang, J. J.; Wang, Q. F. SiO_2-assisted co-assembly of ultrafine aramid nanofiber-based porous thermal-resistant separator for lithium-ion batteries. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 519, 165583.

17 Zlobina, I. V.; Bekrenev, N. V. Study of the microstructure of aramid fabrics for structural and protective organoplastics modified in a microwave electromagnetic field. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **2019**, 511, 012033.

18 Sun, Y. R.; Zou, Y. Y.; Liu, Y.; Cheng, B.; Hou, Y.; Huang, F. L. A self-cross-linked core-shell Fe_3O_4/polyimide composite aerogel: high-mechanical, intelligent fire protection and electromagnetic wave absorption performance. *Compos. Sci. Technol.*, **2025**, 270, 111256.

19 Han, S. S.; Li, S. S.; Zhang, X. R.; Liu, D. Y.; Guo, S.; Wang, B. Z.; Meng, Q. S. Enhancing the protective performance of anti-impact, corrosion resistant and flame retardant polyurea coatings using bio-based supramolecular decorated montmorillonite. *Constr. Build. Mater.*, **2024**, 435, 136721.

20 Hu, D.; Zhang, G. R.; Qi, X. D.; Yang, J. H.; Sun, D. X.; Wang, Y. Enhancing flame retardancy and mechanical properties of epoxy/carbon fiber composites *via* a metal-phosphorus synergistic interface structure. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 519, 165734.

21 赵宇, 吴力立, 冀运东, 曹东风. 硅氧烷改性环氧树脂/磷酸处理芳纶纤维复合材料的界面协同阻燃与抑烟效应. 复合材料学报, **2025**, 1−15. (2025-10-15). https://link.cnki.net/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.20251013.004.

22 Wei, Z. B.; Ji, C.; Yu, T.; Li, Y.; Liu, X. Q. The unique wick effect and combustion behavior of flax fiber reinforced composites: experiment and simulation. *Compos. Part B Eng.*, **2023**, 265, 110954.

23 王平, 许杰, 胡心芸, 杨利, 刘文秀, 曹田, 周意杨, 丁运生. 基于前端开环易位聚合的本征阻燃聚双环戊二烯的制备及性能研究. 高分子学报, **2025**, 56(6), 1014−1025.

24 Liu, L.; Hu, J.; Zhuo, J. L.; Jiao, C. M.; Chen, X. L.; Li, S. X. Synergistic flame retardant effects between hollow glass microspheres and magnesium hydroxide in ethylene-vinyl acetate composites. *Polym. Degrad. Stab.*, **2014**, 104, 87−94.

25 Hou, X. B.; Chen, J.; Chen, Z. L.; Yu, D. Q.; Zhu, S. W.; Liu, T.; Chen, L. M. Flexible aerogel materials: a review on revolutionary flexibility strategies and the multifunctional applications. *ACS Nano*, **2024**, 18(18), 11525−11559.

26 Sun, Y. R.; Yu, B.; Liu, Y.; Cheng, B.; Wang, J.; Yan, J. B.; Huang, F. L. Novel bio-based nanosheets: improving the fire safety, electromagnetic shielding and mechanical properties of polylactic acid. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2024**, 179, 108044.

27 Dong, H. R.; Yuan, B. H.; Qi, C. R.; Li, K. Y.; Shang, S.; Sun, Y. R.; Chen, G. Q.; Zhang, H. M.; Chen, X. F. Preparation of piperazine cyanurate by hydrogen-bonding self-assembly reaction and its application in intumescent flame-retardant polypropylene composites. *Polym. Adv. Technol.*, **2020**, 31(5), 1027−1037.

28 Ding, H. L.; Wang, J.; Yu, P.; He, H. F.; Wang, H. Y.; Zhang, W.; Wang, L. C.; Lei, Y.; Yu, B. Rapidly recyclable, monomer recovery and flame-retardant bio-based polyimine networks. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 481, 148024.

29 孙晋皓, 倪金平, 路丹, 汤兆宾. 磷化淀粉的合成及其与聚磷酸铵协效阻燃聚乳酸的性能研究. 高分子学报, **2022**, 53(3), 227−235.

30 Jiang, Q.; Li, P.; Liu, Y.; Zhu, P. Green flame-retardant flexible polyurethane foam based on polyphenol-iron-phytic acid network to improve the fire safety. *Compos. Part B Eng.*, **2022**, 239, 109958.

31 伍聪, 杨丹丹, 吴刚, 陈思翀. 苯基次磷酸盐离聚物/聚磷酸铵协效阻燃增韧改性聚乳酸. 高分子学报, **2021**, 52(2), 176−185.

32 Cheng, B.; Sun, Y. R.; Zhang, W. Y.; Zhang, W. C.; Li, D. H.; Yang, R. J. A bio-based flame retardant functionalized boron nitride nanosheet to improve flame retardancy and thermal conductivity of EVA composites. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2026**, 252, 135−146.

33 Feng, X.; Wang, Z. Y.; Ma, H. L.; Dang, B.; Li, J. X. Development of bio-based magnesium phosphate flame retardant for simultaneously improved flame retardancy, smoke suppression and mechanical properties of HDPE. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2023**, 140(23), e53927.

34 Hu, X. C.; Nian, G. D.; Liang, X. Y.; Wu, L.; Yin, T. H.; Lu, H. T.; Qu, S. X.; Yang, W. Adhesive tough magnetic hydrogels with high Fe_3O_4 content. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(10), 10292−10300.

35 He, X. R.; Zhang, R.; Chen, Q.; Rong, Y. Q.; Yang, Z. Q. Different surface functionalized nano-Fe_3O_4 particles for EVA composite adhesives. *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2014**, 50, 128−135.

Research Article

Analysis of the Influence of Aramid Pulp on the Combustion Behavior of Intumescent Flame-retardant Polyurea

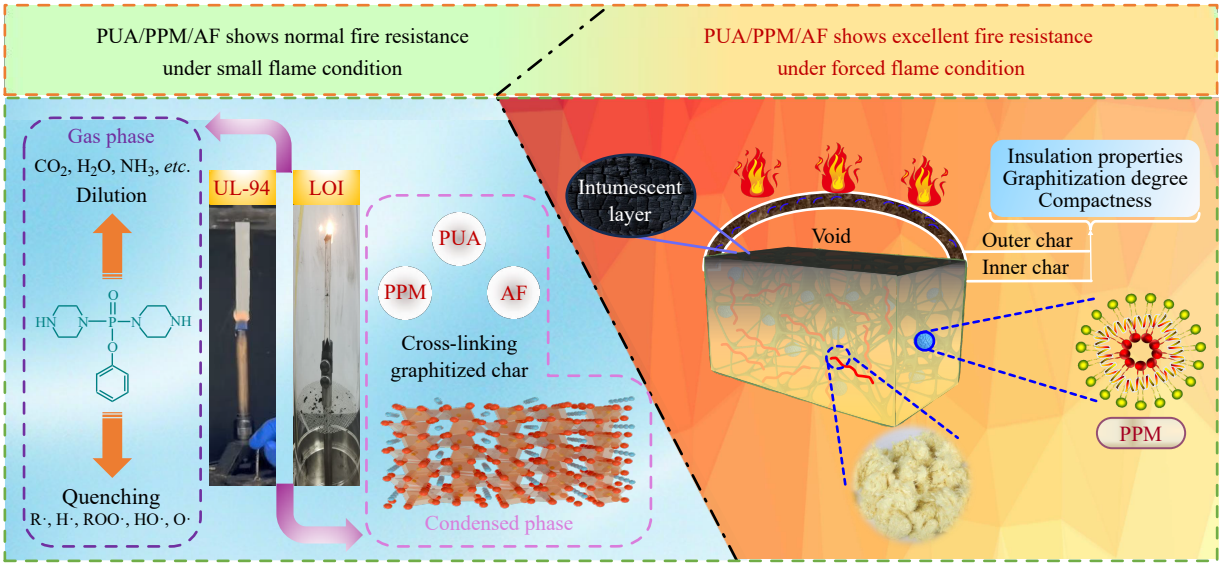
Ying Hou[1,2], Ya-ru Sun[1,2], Jun Wang[2], Chao Liu[3], Yan Liu[1,2*], Feng-lei Huang[1]

([1]*State Key Laboratory of Explosion Science and Safety Protection, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081*)

([2]*Modern Ordnance Technology Laboratory, Chongqing Innovation Center, Beijing Institute of Technology, Chongqing 401120*)

([3]*Hubei Aerospace Jianghe Chemical Co., Ltd., Yichang 444200*)

Abstract In response to the thermal protection requirements of ammunition under extreme thermal shock conditions, this study systematically investigated the effects of aramid pulp (AF) on the specific thermal protection properties of intumescent flame-retardant polyurea (PUA) by modifying PUA with AF in combination with an intumescent flame retardant. The results indicated that, compared with conventional intumescent flame-retardant PUA composites, the composites incorporating AF exhibited a lower limiting oxygen index (LOI) and a higher heat release rate in the microscale combustion calorimeter (MCC) test. However, in the cone calorimeter and oxyacetylene ablation tests, the addition of low levels of AF (0.5 wt% and 1.0 wt%) further reduced the heat release and significantly enhanced the ablation resistance of the materials. The rational explanation proposed in this paper for this specific thermal protection phenomenon will contribute to the further development of the flame-retardant mechanisms of one-dimensional materials and their applications in the field of thermal protection coatings for safe ammunition.



Keywords Aramid pulp; Intumescent flame-retardant polyurea; Specific thermal protection phenomena; Mechanism of action

* Corresponding author: Yan Liu, E-mail: liuyan@bit.edu.cn