

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.12.029

无卤阻燃改性尼龙 6 的研究进展

李园园¹,成美嘉¹,杨鹏^{1,2},陈昊¹,宋潇迪¹,黄坤林¹,龚昱丹¹,曾锦豪^{1,2},范硕^{1,3}

[1.浙江理工大学纺织科学与工程学院(国际丝绸学院),杭州 310018; 2.江南大学化学与材料工程学院,江苏无锡 214122;
3.浙江理工大学嵊州创新研究院,浙江绍兴 312400]

摘要: 尼龙 6 由于具有优异的理化性质,被广泛应用于国民生产生活的各个方面,然而其始终存在易燃且熔滴现象严重等问题。为解决该问题,以提升尼龙 6 纤维阻燃性的同时不影响力学性能和加工性能为研究重点,综述了尼龙 6 纤维的无卤阻燃改性进展。首先简述了尼龙 6 的燃烧机理和阻燃机理,然后介绍了尼龙 6 的 3 种主要阻燃改性方法,包括共混阻燃、原位聚合阻燃和共聚阻燃。分析了各个方法中氮、磷、硅、无机纳米材料等多种类型的无卤阻燃剂的效果与机制,总结了 3 种改性方法的优点和不足。最后对阻燃改性方法的不足之处和未来研究方向进行了展望。

关键词: 尼龙 6; 燃烧特性; 阻燃机理; 共混阻燃; 共聚阻燃; 原位聚合阻燃

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)12-0221-08

Research progress in halogen-free flame retardant modified nylon 6

LI Yuanyuan¹, CHENG Meijia¹, YANG Peng^{1,2}, CHEN Hao¹, SONG Xiaodi¹, HUANG Kunlin¹, GONG Yudan¹, ZENG Jinhao^{1,2},
FAN Shuo^{1,3}

[1. College of Textile Science and Engineering (International Academy of Silk), Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;
2. College of Chemistry and Materials Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;
3. Shengzhou Innovation Research Institute of Zhejiang Sci-Tech University, Shaoxing 312400, China]

Abstract: Nylon 6 is widely used in many aspects of national production and life due to its excellent physical and chemical properties. However, nylon 6 has always had some defects such as flammability and serious melt-dripping behavior. With the research focus on improving the flame retardancy of nylon 6 without affecting the mechanical properties and processing performance, the progress of halogen-free flame retardant of nylon 6 fibers was reviewed. Firstly, the combustion mechanism and flame retardant mechanism of nylon 6 were briefly described, then the main flame retardant modification methods of nylon 6 were introduced, including blend flame retardant, in-situ polymerization flame retardant and copolymer flame retardant. The effects and mechanisms of various types of halogen-free flame retardants such as nitrogen, phosphorus, silicon, and inorganic nanomaterials in each method were analyzed, and the advantages and disadvantages of the three modification methods were summarized. Finally, the shortcomings of the flame retardant modification methods and the future research directions were prospected.

Keywords: nylon 6 ; combustion mechanism ; flame retardant mechanism ; blending flame retardant ; copolymer flame retardant ; in-situ polymerization flame retardant

尼龙 6 因具有良好的综合性能被广泛应用于电器工程、机械制造、交通运输以及纺织服装等领域^[1]。然而,尼龙 6 纤维制品属可燃材料,其极限氧指数(LOI)仅为 20.5%,且相较于工程塑料而言,尼龙 6 因其特殊的形貌结构更易引燃,在燃烧过程中也更易产生熔滴进而导致火情蔓延,扩大火灾影

响范围,极大地危害着人类生命财产安全,同时也限制了尼龙 6 在一些特殊领域的应用^[2]。因此,对尼龙 6 进行阻燃改性研究尤为重要。然而卤素阻燃剂的燃烧产物中含大量卤酸,易对环境产生“二次毒害”,不符合绿色可持续发展的战略需求,因此阻燃剂的无卤化势必成为阻燃尼龙 6 研发领域

基金项目: 国家自然科学基金项目青年科学基金项目(52203074),浙江省自然科学基金项目(LTGG24E030001),中国博士后科学基金第 73 批面上项目(2023M731331)

通信作者: 范硕,博士,副教授,研究生导师,研究方向为阻燃纺织纤维材料

收稿日期: 2025-10-01

引用格式: 李园园,成美嘉,杨鹏,等.无卤阻燃改性尼龙 6 的研究进展[J].工程塑料应用,2025,53(12):221-228.

LI Yuanyuan, CHENG Meijia, YANG Peng, et al. Research progress in halogen-free flame retardant modified nylon 6[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(12): 221-228.

的必然趋势^[3,4]。

目前,无卤阻燃尼龙6的改性方法主要包括共混阻燃、原位聚合阻燃和共聚阻燃^[5-7]。然而阻燃剂尺寸大以及在基材中分散性差,对纤维力学性能、尺寸稳定性及加工性能损耗大,也始终是困扰着广大学者的重大难题,而如何在提升阻燃剂阻燃效率的同时,降低力学性能及可纺性的损耗,则是阻燃尼龙6纤维研发领域亟需攻克的关键技术瓶颈^[8-9]。近年来,研究者们不仅致力于开发新型氮、磷、硅、无机纳米及生物基阻燃剂,更在阻燃机理的协同创新、优化反应路径等方面取得了显著进展。针对以上研究,笔者从燃烧机理和阻燃机理出发,重点围绕共混阻燃、原位聚合阻燃和共聚阻燃这3种方法,对改性方法、阻燃性能、力学性能等方面进行分析。最后,对未来无卤阻燃尼龙6的发展方向进行展望。

1 尼龙6的燃烧机理和阻燃机理

1.1 尼龙6的燃烧机理

尼龙6的燃烧极为复杂,其可归结为自由基不断产生与终结的过程,主要涉及热源、氧气和可燃物三者的相互作用^[10],如图1所示。具体地,尼龙6受热后,当体系温度达到220℃时,基材首先开始出现软化熔融现象;随着温度进一步上升,尼龙6的大分子链段会在碳—碳键和碳—氮键处开始发生断裂,从而产生大量活性自由基^[11];随后,活性自由基攻击氮—α位亚甲基,经链传递产生过氧自由基和氢过氧化物,最终导致尼龙6主体链段断裂;与此同时,活性自由基无规律进攻尼龙6链段上所有的亚甲基(特别是除了氮—α位亚甲基之外的氮—β位亚甲基),促使尼龙6链段进一步分解;最后,在热源的作用下,尼龙6分解产生的己内酰胺等可燃性小分子与空气中的氧气混合后,受热点燃,进而加剧燃烧,燃烧产生的热量又发生连锁反应,使得残余的尼龙6继续燃烧分解直至燃烧殆尽^[12-14]。

1.2 尼龙6的阻燃机理

众所周知,聚合物持续燃烧的关键是热源、气源、可燃物以及自由基反应构成的循环,因此破坏其中一种或多种条件即可能实现材料的阻燃^[15]。由此,根据阻燃剂抑制的燃烧要素不同,阻燃尼龙6纤维的阻燃机理通常可分为气相阻燃、凝聚相阻燃及中断热交换阻燃^[16]。

气相阻燃,即阻燃剂在气相层面发挥阻燃作用,抑制或中断聚合物的燃烧,其阻燃形式主要可分为两种,一种是阻燃剂在燃烧时释放活性基团,捕获自由基从而中断自由基链

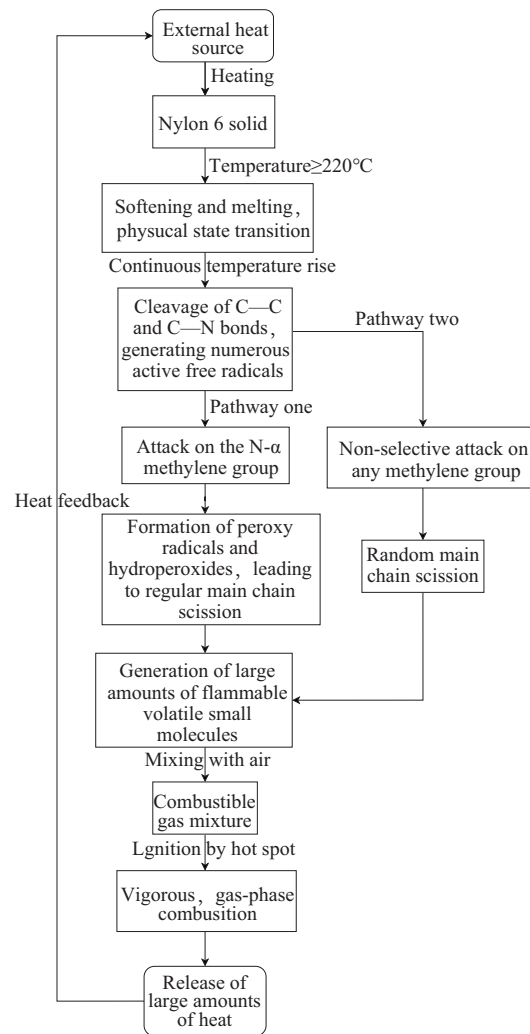


图1 尼龙6的燃烧机理图

Fig. 1 Combustion mechanism diagram of nylon 6

式反应,达到阻燃效果;另一种是阻燃剂在燃烧过程中释放不燃性气体稀释气源,从而有效提高尼龙6的阻燃性能^[17-18]。凝聚相阻燃,主要是在凝聚相层面延缓或中断阻燃材料的热氧分解,即尼龙6大分子链在燃烧过程中发生交联、环化、脱水、缩合反应形成一层致密炭层,抑制燃烧的进行^[17-18]。中断热交换阻燃机理,主要是通过带走尼龙6燃烧过程中产生的热量来实现阻燃效果^[18]。这三种阻燃机理分别从三个层面切入,作用点和方式各不相同,在尼龙6的阻燃效果、应用场景、对尼龙6的影响也各有侧重,具体见表1。在实际应用

表1 不同阻燃机理在尼龙6中的应用对比

Tab. 1 Comparison of different flame retardant mechanisms applied in nylon 6

Flame retardant mechanism	Flame retardancy effectiveness in nylon6	Impact on properties of nylon6	Primary application scenarios
Gas-phase flame retardancy	High efficiency, significant smoke generation, ineffective melt-dripping suppression	May cause polymer degradation, leading to reduced strength	Applications requiring high flame retardant efficiency
Condensed-phase flame retardancy	Low smoke, low toxicity, anti-dripping, environmentally friendly	May alter polymer structure, causing embrittlement and reduced toughness	Applications demanding environmental friendliness and low smoke emission
Interruption of heat exchange	Smoke suppression, environmentally friendly, low cost, high loading levels required	Severely compromises mechanical properties, poor processability	Applications where mechanical performance is not a primary concern

中,这三种机理并非相互排斥,常常是协同阻燃,互相补充,共同构成了阻燃尼龙6的理论基石。

2 无卤阻燃尼龙6的研究进展

在无卤阻燃尼龙6纤维研究领域,常见的阻燃方法主要可分为以下三种^[9]:共混阻燃改性、原位聚合阻燃改性和共聚阻燃改性。

2.1 共混阻燃改性尼龙6纤维

共混阻燃是指将阻燃剂与尼龙6切粒在高温环境下熔融、混合后直接挤出造粒的过程。共混阻燃成本低、工艺简单、适用面广、设备简易,是阻燃尼龙6纤维研发领域最常用的阻燃方式。目前,用于共混阻燃尼龙6纤维的阻燃剂有氮系、磷系、硅系及无机纳米颗粒等。

氮系阻燃剂因低毒、无卤、热稳定性能良好且价格低廉,成为共混阻燃尼龙6纤维最为常用的无卤阻燃剂之一^[20]。其中,三聚氰胺及其衍生物是典型代表,尤其是三聚氰胺氰尿酸(MCA),其分子结构中含有碳氮三嗪环结构,在燃烧过程中释放出大量的不燃性气体,通过稀释氧气和阻隔可燃气体扩散抑制基材燃烧^[21]。然而,MCA与尼龙6的相容性差,易团聚,极大影响尼龙6的可纺性。为解决上述问题,Šehić等^[22]将炭黑(CB)作为协同剂和MCA共同掺入尼龙6基体,CB的缩聚芳香环结构可增强凝聚相自由基捕捉能力,能够中断聚合物链的热降解反应,与MCA产生高效协同阻燃效应,从而在减少MCA用量的同时,同步提升尼龙6的阻燃性能和物理性能,为解决MCA团聚问题提供了思路。此项研究表明通过构建气相(MCA)-凝聚相(CB)协同阻燃体系是克服单一氮系阻燃剂缺陷的有效策略。然而CB的引入使尼龙6长丝呈现黑色,可能会限制其在浅色基材中的应用。

另一类常用的氮系阻燃剂——氨基磺酸类阻燃剂,可同时发挥气相阻燃和凝聚相阻燃的作用。Coquelle等^[23]研究发现将氨基磺酸铵(AS)引入尼龙6基体中,当AS质量分数为7%时,虽然阻燃尼龙6纤维热释放速率峰值(pHRR)下降了30%。在气相中,AS在260℃下发生二聚化并释放氨气,这部分氨气使尼龙6链发生氨解反应,提前引发尼龙6降解并改变其路径,热裂解-气相色谱-质谱联用分析证实:尼龙6/AS体系生成了更高分子量的二聚体、三聚体及含氨基的链段,减少了己内酰胺的集中释放,但过量添加会导致材料性能变差。Xiang等^[24]引入磷酸 α 锆(α -ZrP)与少量的AS复配,和尼龙6熔融共混,制得阻燃尼龙6材料,有效解决了AS在较高用量时导致材料力学性能显著下降的矛盾。当 α -ZrP质量分数为3%时,仅需添加质量分数2%的AS,阻燃尼龙6的LOI值提高到38.7%,并达到UL 94的V-0级别。样品残炭的扫描电子显微镜(SEM)图观察发现,尼龙6/AS复合材料的残炭疏松多孔且存在裂纹,而尼龙6/AS/ α -ZrP复合材料的残炭连续、致密且无破损。这证实 α -ZrP作为高效的催化成炭剂,能够增强AS的硫酸化反应,促进尼龙6基体在燃烧时发生深度脱水、交联,从而形成具有优异致密性和热稳定性的炭层。热重(TG)分析显示尼龙6/AS/ α -ZrP复合材料在

700℃下的残炭率远高于理论计算值,表明组分间存在强烈的相互作用,显著提升残炭的热稳定性。在力学性能方面,由于AS本身为无机物,与尼龙6相容性较差,导致尼龙6/2AS纤维的拉伸强度降至(1.6±0.07) cN/dtex, α -ZrP的引入有效缓解了这一劣势,使尼龙6/2AS/2 α -ZrP纤维的拉伸强度和断裂伸长率分别达到(1.9±0.07) cN/dtex和70.4%±3.45%,这得益于 α -ZrP形成的插层或部分剥离结构对材料起到了增强作用。

氨基磺酸类的另一种阻燃剂氨基磺酸胍(GAS),因其热稳定性能优于AS,且易在阻燃剂表面引入极性基团从而提高阻燃剂在尼龙6中的分散性,也得到广泛应用。孙军^[25]将GAS接枝到碳纳米管(MWNT)上制得MWNT-GAS,当在尼龙6基材中加入质量分数3%的MWNT-GAS后,所得阻燃尼龙6纤维的LOI值提升至24.1%,锥形量热测试显示其pHRR由794.5 kW/m²降为564.5 kW/m²,阻燃性能得到明确改善。通过化学接枝,GAS的分解产物可以附着在碳纳米管表面,有助于碳管形成更为致密的网状结构保护层。同时也极大改善了碳纳米管在尼龙6基体中的分散性和相容性,这种良好的分散状态使碳纳米管能更有效地传递和承载应力,在一定程度上提升了复合材料的拉伸强度,添加质量分数3%的MWNT-GAS时,复合材料的拉伸强度由42 MPa提升至44.8 MPa。这种“纳米改性”加“阻燃”的结合,为后续开发高性能的阻燃尼龙6材料提供了有价值的路径。

磷系阻燃剂,因高效、低烟、低毒等优点,是目前研究最广的无卤尼龙6纤维用阻燃剂。其阻燃机制兼具凝聚相和气相的双重作用:在燃烧过程中会分解产生磷酸、偏磷酸、聚磷酸等含氧酸,促进尼龙6基材脱水,形成稳定的含磷炭化层,隔绝外界空气并削弱热传递,发挥优异的凝聚相阻燃作用;同时,释放的PO·自由基可捕捉尼龙6基材燃烧释放的H·和OH·自由基,从而阻断基材的自由基链式反应,并释放出大量的难燃或不燃性气体,在气相层面中断燃烧^[26-27]。

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)是一种典型的磷系阻燃剂。刘杰等^[28]将DOPO引入尼龙6基材中,当DOPO的添加质量分数为12%时,阻燃尼龙6纤维的LOI值从纯尼龙6的20.5%大幅提升至31.5%,锥形量热测试显示其pHRR降低了约45%,展现了较好的阻燃性。但高添加量的阻燃剂使尼龙6内部或表面出现缝隙等缺陷,在相同大小的应力下更容易发生断裂,纤维强度有所下降。将磷系阻燃剂与其他体系协同复配,或许可以改善其与基材相容性较差、对基材力学性能影响较大等缺陷^[29-30]。

时立程等^[31]将磷酸三苯酯(TPP)和MCA与尼龙6熔融共混,系统研究了其阻燃、力学及纺丝性能。研究发现,当配方为尼龙6:MCA:TPP质量比为90:9:0.3时,复合材料表现出最佳的综合性能。该体系通过MCA与TPP的协同阻燃实现了高效阻燃,在热解过程中,MCA在350℃下的提前分解,此过程产生的大量不燃气体在气相中发挥阻燃作用,TPP作为磷系阻燃剂,在凝聚相促进成炭,与MCA共同构筑隔绝热

量传递的屏障,阻燃等级达到UL 94的V-0级别。在力学性能方面,TPP作为小分子化合物,在基体材料中会削弱尼龙6分子链间的相互作用,使得拉伸强度有所下降,但是极低含量(质量分数0.3%)的TPP也避免造成严重劣化的问题。同时该体系也有良好的可纺性,所得纤维可承受3.5倍牵伸。

磷腈类化合物作为磷系阻燃剂的重要分支,其分子中存在交替的 $N=P$ 键,N,P元素含量丰富,在凝聚相和气相中都表现出较好的阻燃效果。Gao等^[32]采用六苯氧基环三磷腈(HPCP),成功制备阻燃尼龙6纤维,当添加质量分数15%的HPCP时,阻燃尼龙6纤维的LOI值达29.8%。因为HPCP中类似苯环的共轭结构,能使阻燃尼龙6基材兼具高阻燃性和热稳定性。

硅系阻燃剂具有高效、低毒、防熔滴、环保的优点和良好的热稳定性,是一种发展前景良好的“环境友好”型无卤阻燃材料^[33-34]。阻燃作用主要是在高温环境下含硅基团参与炭化反应,形成更加致密且稳定的 $Si-C$ 焦化层与穿插交联 $Si-O-Si$ 网络结构,从而隔绝热量传递并抑制熔滴行为。硅系阻燃剂可分为有机和无机两大类。其中,常见的有机硅系阻燃剂包括有机硅氧烷、硅油、硅橡胶、笼状倍半硅氧烷等。Šehić等^[35]将硅酸钠(SASi)和三聚氰胺尿酸盐(MeCy)与尼龙6熔融共混制备了阻燃尼龙6纤维。TG分析显示,当SASi添加质量分数为4%,MeCy添加质量分数为8%时,阻燃尼龙6在800℃下的残炭率可达17.6%,远高于纯尼龙6的1.3%,同时在力学性能方面保持良好,以纯尼龙6相对强度1.00、相对断裂伸长1.00为基准,阻燃尼龙6的相对强度为0.68、相对断裂伸长为0.91,降幅较小。

无机硅系阻燃剂则主要包括硅酸盐[如蒙脱土(MMT)、埃洛石等]及二氧化硅(SiO_2)颗粒等^[36-38]。其中MMT来源广泛、价格低廉,掺入尼龙6中可以有效改善基材的阻燃性能和力学性能而备受青睐。Wu^[39]将MMT、有机磷酸铝和苯乙烯牛氢化丁二烯-苯乙烯(SEBS-g-MA)与尼龙6共混,仅添加质量分数5%的MMT就可使得阻燃尼龙6纤维的LOI值达到32.2%,pHRR下降7.8%,断裂伸长率上升至127%。田军等^[40]采用磷系酰胺改性MMT,引入尼龙6中,所得阻燃尼龙6纤维的LOI值达28.6%;力学性能方面,阻燃尼龙6纤维的断裂强度最高可达3.286 cN/dtex,这是因为所添加的复合纳米粒子经过处理与基体之间有良好的相容性。Wu等^[41]将MMT和有机次磷酸盐复合,当引入质量分数5%的MMT和20%的有机次磷酸盐后,阻燃尼龙6纤维的pHRR相比于纯尼龙6纤维下降了50%以上,UL 94达V-0级别。

尽管硅系阻燃剂在燃烧时可形成高效的凝聚相阻燃并赋予基材抗熔滴性能,但是硅系阻燃剂因其固有的惰性导致其气相阻燃能力几乎为零,通常需要与磷、氮等气相阻燃剂复配使用,通过凝聚相-气相协同作用实现更优异的阻燃性能。

无机纳米阻燃剂作为新兴的阻燃材料,由于纳米级尺寸、无毒环保、分散性好、添加量小,可有效降低传统大尺寸

阻燃剂导致的复合材料力学性能损耗,近年来备受关注。无机纳米阻燃剂不仅拥有传统阻燃剂的阻燃优势,同时其纳米尺寸和表面活性也赋予复合材料更高效的阻燃性能。将阻燃剂制备至纳米尺寸,在阻燃剂与聚合物接触面积增大的同时能有效捕捉燃烧产生自由基的面积增加从而提高阻燃效率^[42]。

常用的纳米材料有埃洛石纳米管、石墨烯、碳纳米管等^[43-44]。孙军^[25]采用埃洛石纳米管(HNT)和三聚氰胺酸盐(MPP)复配,然后与尼龙6共混,所得阻燃尼龙6纤维的LOI值虽仅为24%,但可纺性及力学性能却十分优异。实验结果表明,HNT和MPP在提高尼龙6纤维的热稳定性方面存在协同效应。燃烧过程中,HNT会富集至纤维表面形成炭层,同时MPP的分解产物被吸附至表面使得HNT形成更为致密的炭层。张运海^[45]将改性石墨烯(BAC-GO)与尼龙6共混后经熔融纺丝得到阻燃尼龙6纤维,当所得阻燃尼龙6纤维中BAC-GO质量分数仅为0.9%时,其LOI值可增至25.5%,热释放速率(HRR)和总热释放量(THR)下降了14%和23.1%。力学性能方面,BAC-GO对尼龙6纤维的增强效果非常好。相比于纯尼龙6,仅添加质量分数0.1%BAC-GO的阻燃尼龙6纤维的断裂强度提高了7.8%,这是由于BAC-GO的加入,与尼龙6形成了高效紧密的结合,其链缠结构成的三维网络结构阻止了分子链的滑移。

2.2 原位聚合阻燃改性尼龙6纤维

原位聚合阻燃,即在尼龙6水解开环聚合的过程中引入添加型阻燃剂,该方法相比于共混阻燃,可有效提高阻燃剂在尼龙6基材中的分散程度,提高阻燃效率^[46]。目前原位聚合阻燃尼龙6纤维最为常见的添加型阻燃剂为有机磷系阻燃剂、有机氮系阻燃剂、无机纳米阻燃剂以及生物基阻燃剂。

Vasiljević等^[47]将DOPO衍生物,6,6'-(1-苯基乙烷-1,2-二基)双(二苯并[c,e][1,2]-氧磷脂-6-氧化物)(PHED),以原位聚合的方式引入尼龙6基材,制得阻燃尼龙6纤维。结果表明,PHED在尼龙6基体中的纳米分散状态提供了有效的阻燃效果,所得尼龙6/15%PHED的LOI值可达27.8%,UL 94达V-0级别,且无熔滴产生。

有机氮系阻燃剂也是原位聚合的常用选择。Li等^[48]将己二酸-三聚氰胺盐和氰尿酸-己二胺盐通过大分子自组装反应原位生成阻燃尼龙6复合材料,并成功熔融纺丝制得阻燃尼龙6纤维。结果表明,当MCA质量分数为8%时,复合材料的UL 94可达到V-0级别,LOI上升至29.3%,且可纺性能优异。同时原位生成的MAC与尼龙6大分子间发生界面偶联,产生较强的相互作用,抑制了复合材料拉伸时的形变,降低了复合材料的断裂伸长率。胥伟^[49]通过原位聚合将MCA引入到己内酰胺的水解开环体系中,制备出MCA/尼龙6阻燃复合材料,并通过熔融纺丝得到MCA/尼龙6阻燃纤维。当MCA的添加质量分数为7.2%时,MCA/尼龙6阻燃纤维的LOI值达35%以上。通过SEM可以观察到,MCA/尼龙6阻燃纤维没有团聚,相容性较好,而且随着MCA添加量

的增加,断裂伸长率有所提升,这是因为原位聚合的MCA/尼龙6中的阻燃剂以纳米级均匀分散。

除上述有机磷系和有机氮系阻燃剂之外,无机纳米阻燃剂和生物基阻燃剂的原位聚合也取得一定进展。侯立晨等^[50]对多壁碳纳米管(MWCNTs)进行功能化改性,在其表面成功接枝氨基制得功能化多壁碳纳米管(F-MWCNTs),通过原位聚合法制得F-MWCNTs/尼龙6。结果表明F-MWCNTs的加入提高了复合纤维的热稳定性,仅需添加质量分数0.5%的F-MWCNTs,复合纤维的起始分解温度提升至388℃,同时F-MWCNTs对尼龙6分解过程中产生的自由基具有强烈的吸附效果,大大减缓了复合纤维分解速率。相较于纯尼龙6,0.5%F-MWCNTs/尼龙6复合纤维的拉伸断裂强度和拉伸弹性模量提升了45%和208%。

Zhai等^[51]通过原位聚合的方式将生物基阻燃剂D-吡喃葡萄糖(GI)引入尼龙6基材中并通过熔融纺丝制备了一系列阻燃尼龙6/GI纤维。结果表明,当含质量分数2%的GI时,阻燃尼龙6/GI纤维的LOI值达29.4%,且UL94达到V-0级别,pHRR和THR降低了19.4%和8.4%。由残炭SEM照片可以看出GI的加入增加了尼龙6/GI纤维的残炭率和残炭表面的光滑度,源于GI的多羟基结构可以捕获自由基,增加了CO₂和H₂O的含量。此外,选用生物基材料作为阻燃剂,为无卤尼龙6纤维阻燃提供了绿色化的研究新思路。

2.3 共聚阻燃改性尼龙6纤维

共聚阻燃,即通过化学链接的方式,将阻燃剂作为共聚反应单体,使其与水解开环后的聚合物链段反应,最终得到本质型阻燃尼龙6的方法^[52-53]。该方法突破了传统阻燃的局限性,制备的阻燃尼龙6纤维具有阻燃效果持久、阻燃效率高,且力学性能保持良好等优点,是当前尼龙6阻燃改性的前沿方向^[54]。

在共聚阻燃的研究中,有机磷系阻燃剂因常含有氨基、羟基等活性基团,易与己内酰胺反应,而成为该领域的研究热点。Čolović等^[55]首先将生物基L-赖氨酸衍生的 α -氨基- ϵ -己内酰胺(A-CLM)和DOPO反应合成磷酰胺共聚单体(DOPO-A-CLM),接着与 ϵ -己内酰胺水解开环共聚,制得DOPO-NH侧基功能化的阻燃尼龙6(尼龙6-DC)。垂直燃烧测试中,尼龙6-10%DC纤维可在1s内完成自熄,仅产生1滴熔滴。TG分析中,尼龙6-10%DC在空气氛围下的残炭率达38.8%,在氮气氛围下的残炭率达5%,远超过纯尼龙6,体现了凝聚相成炭效应。锥形量热测试中,CO/CO₂比值高达0.023,纯尼龙6仅仅0.004,这是由于DOPO释放自由基的气相阻燃作用。

刘可等^[56]将10-(2,5-二羧基苯氧基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPODP)引入尼龙6主体链段中,制得尼龙6-DOPODP共聚物,随着DOPODP含量的增加,添加质量分数9%DOPODP的尼龙6的LOI值达27.6%,UL94仍为V-2级,与二硫化钼(MoS₂)、硫化锌(ZnS)协效后,所得阻燃尼龙6纤维的LOI值达30%以上,UL94达V-0级别,且协效阻燃

剂在尼龙6基材中分散较好,纤维表面较为光滑。

Yuan等^[57]设计并合成了兼具阻燃抗菌的己内酰胺基单体I-DOPO-ACL,并将其与己内酰胺水解聚合,得到一系列抗菌阻燃尼龙6材料(AM-FR-尼龙6)。当添加质量分数4%的I-DOPO-ACL时,阻燃材料的LOI值高达42%,UL94测试达到V-0级,燃烧后自熄且无熔滴。在力学性能方面,4%AM-FR-尼龙6的拉伸强度为61.3MPa,冲击强度为6.71kJ/m²,主要是因为I-DOPO-ACL的引入降低了尼龙6的结晶度,使得其力学性能数值略低于纯尼龙6,但仍能满足许多实际应用需求。除此之外,4%AM-FR-尼龙6对黄色葡萄球菌和大肠杆菌表现出高效的抑制能力,在琼脂板上几乎无细菌生长,展现出优异的抗菌性能。

Liu等^[58]首次通过熔融缩聚合成含有[(6-氧代-6H-二苯并[c,e][1,2]氧磷杂己环-6-基)甲基]丁二酸(DDP)的尼龙6,先把DPP与癸二胺结合形成DPP盐,然后己内酰胺聚合过程中引入DPP盐制得阻燃尼龙6样品。阻燃性能随DPP的添加呈上升趋势,当DDP的添加质量分数达5%时,DDP/尼龙6的LOI值提高至33.7%,UL94测试达到V-0级,pHRR和THR明显降低,分别下降了13.93%和24.44%。通过观察尼龙6横截面的SEM图像可看出几乎没有孔洞或缺陷,与纯尼龙6相比,DDP/尼龙6燃烧后表面有致密连续的炭层,残炭率从0.17%提升至1.25%。

Sun等^[59]进一步将DDP和聚二苯基硅氧烷(PDPS)链段协效,引入到尼龙6主体链段后,所得二元阻燃尼龙6纤维在燃烧过程中不产生任何熔滴,LOI值提高到26.3%,UL94达V-0级别,研究证明DDP与PDPS的协同作用形成富含P、Si和P-Si基团的稳定焦渣,这些残渣可以作为物理屏障,隔绝热量和氧气并防止熔体滴落,还成功制备出了具有可接受拉伸强度的细丝,表现出优异的熔融可纺性。Zhang等^[60]采用端基改性和酯交换反应,突破了传统己内酰胺水解聚合的端基限制,首先将阻燃单体DDP与乙二醇酯化成二元乙二醇端基(EDE),然后己内酰胺与尼龙6预聚体改性为相同端基的prePA6-2k,二者通过酯交换共聚合成阻燃尼龙6共聚物。当DDP的质量分数达到10%时,尼龙6-D10的LOI值上升至31.1%,UL94达到V-0级别,pHRR降低了20.1%,其中DPP在气相方面产生自由基抑制燃烧放热、凝聚相方面形成炭层阻隔热传递,残炭率从0.26%提升至2.77%。该方法首次将酯交换用于尼龙6共聚,可消除异质端基干扰,兼容传统设备,为尼龙6阻燃改性提供新路径。

除DOPO及DDP外,其他磷系单体也不断涌现。Mourgas等^[61]将含磷单体3-羟基苯基膦基丙酸(3-HPP)链接到尼龙6主链上,成功制得共聚阻燃尼龙6,仅需质量分数0.15%的磷含量即可使尼龙6的LOI值上升至35.6%,UL94达V-0级别,且通过熔融纺丝制得阻燃尼龙6复丝拉伸强度达40cN/dtex。

Qin等^[62]通过将一种新型磷/溴功能化 α -氨基己内酰胺(P/Br ACL)作为反应型阻燃共聚单体,与 ϵ -己内酰胺进行原

位水解共聚,成功制备了一系列磷/溴协同阻燃尼龙6共聚物(P/Br-FR-尼龙6),表现出优异的阻燃性和自熄性。其中6%P/Br-FR-尼龙6的LOI值为37%,UL 94达到V-0级,着火时间(TTI)延长了36 s。6%P/Br-FR-尼龙6的拉伸强度为58.9 MPa,而弯曲强度几乎不变,相对黏度为2.1,单体转化率提高至95.5%,表明其具备良好的可纺性与加工稳定性。

Simonetti等^[63]通过迈克尔加成反应,以哌嗪作为亲核试剂,将不饱和氧化膦二乙烯基苯基(DVPPPO)引入尼龙6分子链中,制得尼龙6/DVPPPO/哌嗪化合物,该化合物改性后的

LOI值最高可达到30.2%,并且燃烧时间显著缩短,具有较好的阻燃性。通过降低纺丝过程中的挤出温度或使用高黏度载体聚合物成功纺丝,加工性能优异。还使用成熟的体外急性细胞毒性平台证明了DVPPPO的安全性。

2.4 三种阻燃改性方法对比

综上所述,共混、原位聚合、共聚这三种阻燃改性方法各有其明确的适用边界,为了更清晰地展示,从阻燃效率、耐久性、工业可行性和力学性能保持进行了横向对比与总结,见表2。

表2 尼龙6三种阻燃改性方法的综合对比

Tab. 2 Comprehensive comparison of three flame retardant modification methods for nylon 6

Evaluation dimension	Blending flame retardancy	In-situ polymerization flame retardancy	Copolymerization flame retardancy
Flame retardant efficiency	Generally lower, requires high loading levels	Moderate, offers improved dispersion uniformity	High, inherent flame retardancy, excellent effectiveness
Durability	Poor, prone to migration and leaching	Good, reduced potential for migration and leaching	High, permanent flame retardancy
Industrial feasibility	High, low cost, simple process, suitable for large-scale production	Moderate, still under development	Low, complex processing and stringent requirements
Retention of mechanical properties	Relatively low	Good	Best

共混阻燃兼具了高效和便捷的两大优点,运用十分广泛,但阻燃效率低,常需较高添加量的阻燃剂,严重损害材料的力学性能,而且存在阻燃剂分散不均易团聚、析出等缺陷。原位聚合阻燃解决了阻燃剂分散的问题,与基体相容性更好,能较好地平衡阻燃性和力学性能。共聚阻燃则较好地解决了本征性阻燃问题,通过反应将有效官能团键接到主体链段上,赋予材料本质性的阻燃性能,阻燃效率高,效果持久,有着更加广阔的应用前景,但仍有制取工艺繁琐、反应复杂、成本高昂等问题。

3 结语与展望

总结了3种尼龙6纤维的阻燃改性方法。尽管无卤阻燃尼龙6纤维的研究取得了显著进展,但是对于实现高性能阻燃、可持续发展领域的更广泛应用,现有技术仍面临许多挑战,未来无卤阻燃尼龙6纤维还可以在以下几个方面进行改进。

(1)构建磷-氮-硅、纳米材料-传统阻燃剂等多组分协同阻燃体系,并非简单复配,而是在分子尺度上构建气相-凝聚相双重阻燃,从而在降低阻燃剂添加量的同时提升综合性能。

(2)深入研究表面接枝技术,比如通过共价键接枝与尼龙6末端酰胺键反应的官能团,从根本上改善阻燃剂与基材的相容性,避免因阻燃剂迁移、析出而导致的阻燃性下降。

(3)开发结构简单且活性高的新型阻燃共聚单体,简化流程,使效果优异的共聚阻燃改性得到大规模的推广,还需进一步拓展研究。

(4)除了D-吡喃葡萄糖,应更多挖掘壳聚糖、植酸、木质素等生物基阻燃剂的阻燃潜力。

(5)探索多功能一体化设计,将阻燃与抗菌、抗静电、低毒、传感等功能结合起来,提升产品附加值,满足未来高端应

用领域的需求。

参考文献

- [1] LIU L J, et al. Progress in Organic Coatings, 2022, 170. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.106913.
- [2] 郭孝乐. 阻燃PA6的制备及性能研究[D]. 北京:北京服装学院, 2018.
GUO Xiaole. The research on preparation and performance of flame retardant PA6[D]. Beijing: Beijing Institute of clothing Technology, 2018.
- [3] 高召阳,等. 纺织科学与工程学报, 2023, 40(1):90-95.
GAO Zhaoyang, et al. Journal of Textile Science and Engineering, 2023, 40(1):90-95.
- [4] 朱珍钰,等. 辽宁丝绸, 2019(4):40-42.
ZHU Zhenyu, et al. Liaoning Silk, 2019(4):40-42.
- [5] 黄笑雪. 有机阻燃剂的合成及其在聚酰胺工程塑料中的应用研究[D]. 上海: 东华大学, 2015.
HUANG Xiaoxue. Synthesis of organic flame retardant applied in polyamide engineering plastics[D]. Shanghai: Donghua University, 2015.
- [6] 郑丽君. DOPO基环氧预聚物的合成及其扩链阻燃尼龙6的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
ZHENG Lijun. Synthesis of DOPO-based epoxy prepolymers for chain extension and flame retardant of nylon 6[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [7] 孙政. 三聚氰胺基阻燃剂的合成及其阻燃性能的研究[D]. 上海: 东华大学, 2017.
SUN Zheng. Study on the synthesis and flame retardant properties of melamine-based flame retardants[D]. Shanghai: Donghua university, 2017.
- [8] WU H, et al. Fibers and Polymers, 2018, 19(7):1 500-1 512.

- [9] MOURGAS G, et al. *Polymers for advanced technologies*, 2019, 30(11). DOI:10.1002/pat.4720.
- [10] 张旭,等. *精细与专用化学品*, 2017, 25(11):10-13.
ZHANG Xu, et al. *Fine and Specialty Chemicals*, 2017, 25(11):10-13.
- [11] 李荣福,等. *高分子学报*, 2000(2):136-141.
LI Rongfu, et al. *Acta Polymerica Sinica*, 2000(2):136-141.
- [12] 李莉莉. 基于凝聚相阻燃的聚酰胺6二元协效体系构筑及复合材料性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2017.
LI Lili. Construction of the synergistic polyamide 6 system based on condensed phase flame retardant and research on the properties of composites[D]. Shanghai: Donghua University, 2017.
- [13] 徐柯杰. PA6熔体中己内酰胺阴离子聚合的研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2016.
XU Kejie. Research on Anionic polymerization of caprolactam in polyamide 6 melt[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2016.
- [14] 夏雷. 尼龙6及其纳米复合材料的热氧稳定性研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2016.
XIA Lei. The thermal-oxygen stability of nylon 6 and its nanocomposites[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [15] 韩顺涛,等. *中国塑料*, 2022, 36(12):133-141.
HAN Shuntao, et al. *China Plastics*, 2022, 36(12):133-141.
- [16] 李启飞. 次磷酸盐阻燃剂的合成及阻燃尼龙6研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2011.
LI Qifei. Synthesis of hypophosphite flame retardants and investigation of flame retardant nylon 6[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2011.
- [17] 朱云燕,等. *纺织科学与工程学报*, 2023, 40(4):115-122.
ZHU Yunyan, et al. *Journal of Textile Science and Engineering*, 2023, 40(4):115-122.
- [18] 孙晋皓. 基于呋喃环的阻燃剂合成及其阻燃机理的研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2023.
SUN Jinhao. Synthesis and mechanism of flame retardants based on furan Ring[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2023.
- [19] 吕成,等. *化工新型材料*, 2023, 51(9):25-28.
LV Cheng, et al. *New Chemical Materials*, 2023, 51(9):25-28.
- [20] 郑骏驰,等. *工程塑料应用*, 2019, 47(11):149-155.
ZHENG Junchi, et al. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(11):149-155.
- [21] 何文平,等. *武汉工程大学学报*, 2019, 41(3):213-218.
HE Wenping, et al. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2019, 41(3):213-218.
- [22] ŠEHIĆ A, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 136(5). DOI:10.1002/app.47007.
- [23] COQUELLE M, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 106:150-7.
- [24] XIANG H X, et al. *Progress in Natural Science:Materials International*, 2017, 27(3):369-373.
- [25] 孙军. 新型无卤阻燃聚酰胺纤维、织物的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
SUN Jun. An investigation on novel halogen free flame retardant Polyamide fibers/fabrics[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016.
- [26] 程曦. 有机磷系阻燃剂的合成、表征及在聚合物中的应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2023.
CHENG Xi. Study on synthesis and characterization of organophosphorus flame retardants and their application in polymer[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2023.
- [27] 张日东. 共聚阻燃PA6的合成与结构性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2015.
ZHANG Ridong. Study on the synthesis and characterization of flame retardant copolyamide 6[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2015.
- [28] 刘杰,等. *青岛大学学报(工程技术版)*, 2023, 38(3):96-100.
LIU Jie, et al. *Journal of Qingdao University (Engineering and Technology Edition)*, 2023, 38(3):96-100.
- [29] 郑现国,等. *现代塑料加工应用*, 2003(1):30-34.
ZHENG Xianguo, et al. *Modern Plastic Processing Applications*, 2003(1):30-34.
- [30] 李陵洲,等. *塑料工业*, 2021, 49(7):91-93.
LI Lingzhou, et al. *Plastics Industry*, 2021, 49(7):91-93.
- [31] 时立程,等. *工程塑料应用*, 2015, 43(1):11-15.
SHI Licheng, et al. *Engineering Plastics Application*, 2015, 43(1):11-15.
- [32] GAO L, et al. *Journal of Industrial Textiles*. 2021; 51(4):577-593.
- [33] 宫艳强,等. *合成纤维*, 2013, 42(3):24-27.
GONG Yanqiang, et al. *Synthetic Fibre*, 2013, 42(3):24-27.
- [34] 张敏,等. *有机硅材料*, 2009, 23(1):51-54.
ZHANG Min, et al. *Silicone Material*, 2009, 23(1):51-54.
- [35] ŠEHIĆ A, Et al. *Fibers & Polymers*, 2018, 19(6):1 194-1 206.
- [36] 廖逢辉,等. *塑料工业*, 2014, 42(11):1-4.
LIAO Fenghui, et al. *Plastics Industry*, 2014, 42(11):1-4.
- [37] 卓东贤. 新型硅系阻燃剂改性高性能热固性树脂的研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2012.
ZHUO Dongxian. Novel silicon-based flame fetardants and their modification of high-performance thermosetting resins[D]. Suzhou: Soochow University, 2012.
- [38] 周燕雪. 磷硅硼阻燃剂的合成及其在聚酰胺6中的应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
ZHOU Yanxue. Synthesis of a phosphorus-silicon-boron based flame-retardant and its application in polyamide 6[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
- [39] WU H. The University of Texas at Austin, 2016. DOI: 10.13140/RG.2.2.14649.88169.
- [40] 田军,等. *合成纤维工业*, 2006(4):8-10.
TIAN Jun, et al. *Synthetic Fiber Industry*, 2006(4):8-10.

- [41] WU H, et al. *Textile Research Journal*, 2014, 84(10):1 106–1 118.
- [42] 刘振宇,等. 现代塑料加工应用, 2012, 24(5):60–63.
LIU Zhenyu, et al. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2012, 24(5):60–63.
- [43] 张电子,等. 工程塑料应用, 2022, 50(9):138–143.
ZHANG Dianzi, et al. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(9):138–143.
- [44] 元进廷. 环境友好型阻燃锦尼龙6纳米复合材料的燃烧行为[D]. 北京:北京化工大学, 2012.
YUAN Jinting. Halogen-free flame-retardant polyamide 6 nanocomposites[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2012.
- [45] 张运海. 石墨烯-聚酰胺6复合纤维的制备及表征[D]. 兰州:兰州大学, 2020.
ZHANG Yunhai. Preparation and characterization of graphene/Polyamide 6 composite fiber[D]. Lanzhou:Lanzhou University, 2020.
- [46] GUO X C, et al. *Polymers*, 2023, 15(9). DOI: 10.3390/polym15092161.
- [47] VASILJEVIĆ J, et al. *Polymers*, 2020, 12(3). DOI: 10.3390/polym12030657.
- [48] LI Y, et al. *Textile Research Journal*, 2017, 87(5):561–569.
- [49] 胥伟. 广州化工, 2018, 46(12):52–53.
XU Wei. *Guangzhou Chemical Industry*, 2018, 46(12):52–53.
- [50] 侯立晨,等. 复合材料学报, 2013(1):45–53.
HOU Lichen, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013(1): 45–53.
- [51] ZHAI G X, et al. *Polymer engineering and science*, 2022. DOI: 10.1002/pen.26097.
- [52] 张文琪. 基于均三嗪环结构的阻燃抗熔滴聚酰胺6复合树脂及其纤维纺丝成形研究[D]. 上海:东华大学, 2022.
ZHANG Wenqi. Study on flame retardant and anti dripping polyamide 6 composite resin based on triazine ring structure and its fiber spinning[D]. Shanghai:Donghua University, 2022.
- [53] 蔡铁锦. 共聚阻燃聚酰胺及其复合材料的制备与性能表征[D]. 苏州:苏州大学, 2021.
CAI Tiejun. Preparation and characterization of copolymer flame retardant polyamide and its composites[D]. Suzhou: Soochow University, 2021.
- [54] 顾磊. 芳香席夫碱类磷氮协效阻燃剂合成及应用于聚酰胺6的研究[D]. 上海:东华大学, 2023.
GU Lei. Preparation of aromatic schiff-based phosphorus-nitrogen co-effective flame retardant and its application to polyamide 6[D]. Shanghai:Donghua University, 2023.
- [55] ČOLOVIĆ M, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426. DOI:10.1016/j.ccej.2021.130760.
- [56] 刘可,等. 纺织学报, 2021, 42(7):11–18.
LIU Ke, et al. *Journal of Textile Research*, 2021, 42(7):11–18.
- [57] YUAN W X, et al. *Materials Today Chemistry*, 2025, 48. DOI: 10.1016/j.mtchem.2025.102922.
- [58] LIU K, et al. *RSC Advances*, 2018, 8. DOI: 10.1039/C7RA13228J.
- [59] SUN Y, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 215. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2023.110458.
- [60] ZHANG S M, et al. *Polmer*, 2020, 207. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122890.
- [61] MOURGAS G, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(31-32). DOI:10.1002/app.47829.
- [62] QIN R D, et al. *European Polymer Journal*, 2025, 239. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2025.114279.
- [63] SIMONETTI P, et al. *Composites Part B Engineering*, 2019, 178. DOI:10.1016/j.compositesb.2019.107470.