

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.06.006

含磷聚合物增容改性 GF/PA6 复合材料制备与阻燃性能

叶红阳, 董坤, 陈世昌

(浙江理工大学纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室, 杭州 310018)

摘要: 传统添加型阻燃剂往往会导致界面相容性变差, 从而严重削弱材料的力学性能, 而聚酰胺6(PA6)固有的易燃性以及玻璃纤维(GF)诱导的“烛芯效应”极大地限制了 GF/PA6 复合材料在严苛防火场景中的应用。针对性能下降与阻燃这一难题, 本文通过自由基共聚合合成了一种主链含有多个酸酐反应中心的新型含磷聚合物增容剂(PPA), 并将其与二乙基次膦酸铝(ADP)协同应用于硅烷偶联剂 KH-550 改性的 GF/PA6 体系中。研究表明, PPA 作为双接枝增容剂, 其酸酐基团在加工过程中分别与 GF 表面的氨基及 PA6 的端氨基发生接枝反应, 显著改善了填料与基体间的界面黏结力。在引入 2 份 PPA 后, 复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度分别提升了 21.7% 和 40.4%。同时, PPA 与 ADP 在燃烧过程中发挥了卓越的协同阻燃作用, 在凝聚相诱导下形成连续、致密的膨胀炭层, 有效减弱了“烛芯效应”, 该复合材料经阻燃测试成功达到 UL 94 V-0 级别, 且热测试表明其热释放速率峰值和总放热量分别显著降低了 31.4% 和 35.9%。本研究提出的聚合物阻燃增容策略在赋予 GF/PA6 复合材料高效阻燃性能的同时提升了其力学性能, 具有广阔的工业应用潜力。

关键词: 聚酰胺6; 玻璃纤维; 含磷聚合物增容剂; 协同阻燃; 力学性能; 界面调控

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)06-0043-09

Preparation and flame retardancy of GF/PA6 composites compatibilized by phosphorus containing polymer

YE Hongyang, DONG Kun, CHEN Shichang

(National Engineering Lab for Textile Fiber Materials and Processing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Conventional additive-type flame retardants often compromise interfacial compatibility, leading to a significant deterioration in the mechanical properties of the material. Meanwhile, the inherent flammability of PA6 and the glass fiber (GF)-induced wicking effect greatly restrict the application of GF/PA6 composites in high-demand fire safety scenarios. To address the challenges of property degradation and flame retardancy, this study synthesized a novel phosphorus-containing polymer compatibilizer (PPA) with multiple anhydride reactive centers along the main chain via radical copolymerization. The PPA was then incorporated synergistically with aluminum diethylphosphinate (ADP) into a silane coupling agent (KH-550)-modified GF/PA6 system. The results indicate that as a dual-graft compatibilizer, the anhydride groups of PPA undergo grafting with the amino groups on the surface of GF and the terminal amino groups of PA6 during the processing, significantly enhancing the interfacial adhesion between the filler and the matrix. With the addition of 2 phr PPA, the tensile strength and notched impact strength of the composite increase by 21.7% and 40.4%, respectively. Moreover, PPA and ADP exhibit an outstanding synergistic flame-retardant effect during combustion, promoting the formation of a continuous and compact intumescent char layer in the condensed phase, which effectively mitigates the wicking effect. The resulting composite achieves a UL 94 V-0 rating in flame retardancy tests, with thermal analysis showing a 31.4% reduction in peak heat release rate and a 35.9% reduction in total heat release. The proposed polymeric flame-retardant compatibilization strategy endows GF/PA6 composites with efficient flame retardancy while simultaneously enhancing their mechanical properties, demonstrating significant potential for industrial application.

Keywords: polyamide 6 ; glass fiber ; phosphorus-containing polymer compatibilizer ; synergistic flame retardant ; mechanical properties ; interface control

基金项目: 纺织之光应用基础研究项目(J202401)

通信作者: 陈世昌, 博士, 博士生导师, 研究方向为聚合物基复合材料的改性及应用

收稿日期: 2026-03-25

引用格式: 叶红阳, 董坤, 陈世昌. 含磷聚合物增容改性 GF/PA6 复合材料制备与阻燃性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(6): 43-51.

YE Hongyang, DONG Kun, CHEN Shichang. Preparation and flame retardancy of GF/PA6 composites compatibilized by phosphorus containing polymer[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(6): 43-51.

聚酰胺 6(PA6)是一类典型的半结晶工程塑料,具有优良的力学性能、耐磨性及加工性能,在汽车轻量化、电子电气及高端结构材料领域得到广泛应用^[1-5]。然而,由于 PA6 分子链中含有极性酰胺基团,其材料易燃且燃烧过程中伴随熔滴现象,严重制约了其在高安全性领域的应用^[6-9]。为进一步提升材料的力学性能,玻璃纤维(GF)常被引入作为增强相。GF 具有成本低、比强度高优势,可显著提高 PA6 的刚性及热变形温度^[10-11]。但 GF 的加入也会带来“烛芯效应”,促进聚合物热解产物传输,从而加剧燃烧过程,降低材料的阻燃性能^[12-13]。因此,实现 GF/PA6 复合材料力学性能与阻燃性能的协同提升,成为当前研究的关键问题^[14]。

目前,GF/PA6 复合材料的阻燃改性主要依赖于添加型阻燃剂,尤其是磷系阻燃体系因其环境友好性和高效阻燃性能而受到广泛关注^[15-17]。例如,二乙基次膦酸铝(ADP)能够在气相和凝聚相发挥协同阻燃作用,但其在高填充条件下易发生团聚,且与基体界面相容性较差,从而影响复合材料的力学性能。

近年来,研究者围绕界面调控与协效阻燃开展了大量研究。Hua 等^[18]通过在 GF 表面构建含磷硅烷阻燃层,实现了界面结构与阻燃功能的一体化设计。研究表明,该改性方法能够有效削弱 GF 在燃烧过程中的“烛芯效应”,显著降低材料的热释放速率,同时复合材料的拉伸、弯曲及冲击性能基本保持不变。该研究说明,通过界面反应型结构设计可以在不牺牲力学性能的前提下提升阻燃性能,是实现性能协同优化的重要途径。Tomiak 等^[19]构建了膨胀石墨、二乙基次膦酸铝及三聚氰胺聚磷酸盐组成的三元协同阻燃体系,并将其应用于 GF/PA6 复合材料中。研究发现,EG 在燃烧过程中迅速膨胀形成多孔炭层,而磷氮阻燃组分在气相与凝聚相协同作用,使炭层结构更加稳定,从而显著提高材料的阻燃等级。该体系有效降低了峰值热释放速率,证明多组分协同阻燃是提升 GF/PA6 阻燃性能的重要策略。在此基础上,Tomiak 等^[20]进一步发展了多组分阻燃体系,通过优化不同组分之间的比例与协同作用,使 GF/PA6 复合材料在 UL 94 阻燃测试中表现出更加稳定的燃烧行为。研究指出,GF 的加入会抑制熔滴行为并稳定燃烧过程,因此必须依赖高效炭层结构来阻隔热量与可燃气体的传递,该工作进

一步强调了炭层结构设计在阻燃体系中的关键作用。

尽管上述研究在一定程度上改善了 GF/PA6 复合材料的综合性能,但仍存在阻燃剂分散性差、界面结合力不足等问题,限制了材料性能的进一步提升。基于此,笔者设计并合成了一种主链含多酸酐结构的含磷聚合物增容剂(PPA),并结合硅烷偶联剂改性 GF,通过熔融共混构建界面反应型阻燃体系。该体系不仅能够增强 GF 与 PA6 之间的界面结合,还可在燃烧过程中促进界面成炭,从而有效抑制“烛芯效应”,实现力学性能与阻燃性能的协同提升。

1 实验部分

1.1 主要原材料

10-(2,5-二羟基苯基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO-HQ):纯度 95%,上海阿拉丁科技股份有限公司;

三乙胺、马来酸酐(MAH)、四氢呋喃(THF):纯度 99%,上海阿拉丁科技股份有限公司;

丙烯酰氯:纯度 96%,上海阿拉丁科技股份有限公司;

二乙基次膦酸铝(ADP):磷含量为 23%-24%,上海阿拉丁科技股份有限公司;

PA6:已萃取,江苏海阳锦纶新材料有限公司;

GF:560A,巨石集团有限公司。

1.2 主要仪器与设备

转矩流变仪:RM-200C,哈尔滨哈普电器技术有限公司;

微型注塑机:SZS-20,武汉瑞鸣实验室仪器有限公司;

平板硫化机:GT-7014-H,中国台湾高铁检测仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS20,美国 Thermo 公司;

万能试验机:34TM-30,美国 Instron 公司;

扫描电子显微镜(SEM):Sigma 300,德国 ZEISS 公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC3,瑞士 METTLER TOLEDO 公司;

极限氧指数(LOI)仪:JF-3,南京江宁分析仪器有限公司;

垂直燃烧仪:PHINIX PX-03-011,苏州菲尼克

斯仪器有限公司;

锥形量热仪:FTT00007,英国FTT公司;

流变仪:MCR702e,奥地利Anton Paar公司。

1.3 试样制备

1.3.1 聚合物增容剂制备

首先,将DOPO-HQ (6.48 g, 0.02 mol)、三乙胺 (4.45 g, 0.044 mol)和100 mL THF加入配有回流冷凝管、机械搅拌器和滴液漏斗三颈烧瓶中。将混合物在冰盐浴中冷却至0~5 °C后,再缓慢滴加溶于20 mL THF的丙烯酰氯(3.98 g, 0.044 mol)。滴加完毕,混合物在0~5 °C下反应4 h,再在环境温度下反应12 h。反应完成后,过滤沉淀的盐酸三乙胺,用稀盐酸水溶液、饱和碳酸氢钠、饱和氯化钠反复洗涤

黄褐色液体。通过旋蒸除去滤液中的溶剂,然后将所得产物在60 °C下真空干燥,得到10-(2,5-二丙烯酸酯苯基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO-AC),产率为87%。DOPO-AC合成路线如图1a所示。

PPA通过图1b中所示的DOPO-AC与MAH之间的自由基聚合获得。DOPO-AC (9.68 g, 0.02 mol)和MAH (1.96 g, 0.02 mol)溶于250 mL THF中,加入偶氮二异丁腈(0.12 g),转移至配备回流冷凝管和磁力搅拌器500 mL三颈烧瓶。在氮气保护下,油浴加热至66 °C,回流反应8 h。反应结束后,冷却至室温,旋蒸浓缩后将浓缩液缓慢倒入乙醚中沉淀。静置1 h后抽滤,最后60 °C真空干燥12 h,得到聚合产物PPA。

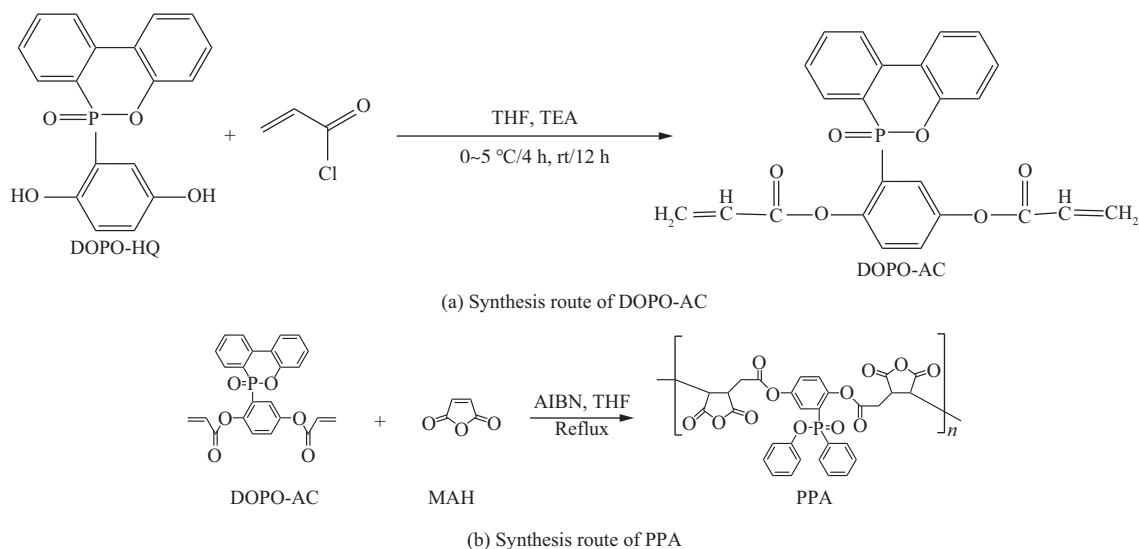


图1 DOPO-AC与PPA合成路线

Fig. 1 Synthesis route of DOPO-AC and PPA

1.3.2 GF/PA6复合材料制备

首先,将PA6、PPA、GF和ADP在真空烘箱中100 °C干燥12 h后使用,所用的GF是一种经硅烷偶联剂KH-550改性的表面带有氨基的GF。采用RM-200C转矩流变仪进行熔融共混,共混温度为225 °C,转速为80 r/min,共混时间为10 min。共混过程中材料的加入顺序为PA,GF,PPA和ADP。各样品共混配方列于表1中。此外,力学性能测试、LOI测试与垂直燃烧测试所用样条均使用微型注塑机于230 °C条件下注塑制得,锥形量热测试所用样板通过平板硫化仪于230 °C条件下热压制得。

1.4 测试与表征

FTIR表征:采用FTIR仪进行阻燃剂结构分析,样品使用溴化钾压片制样,波数(λ)范围400~4 000 cm^{-1} 。

表1 GF/PA6复合材料共混配方

Tab. 1 Blend formulation of GF/PA6 Composites

Samples	phr			
	PA6	GF	PPA	ADP
GF/PA6-1	70	30	0	0
GF/PA6-2	70	30	0	5
GF/PA6-3	70	30	0	10
GF/PA6-4	70	30	2	5
GF/PA6-5	70	30	2	10
GF/PA6-6	70	30	1	10

SEM表征:将残炭于真空中进行喷金处理后置于扫描电子显微镜下观察其表面形貌,加速电压设置为15 kV。

力学性能测试:按照GB/T1040.1-2018测试标准,测试复合材料的拉伸强度,测试样品为尺寸30 mm×5 mm×2 mm的哑铃型样条;按照GB/T1043-2008测

试标准,采用简支梁缺口冲击试验机测定V型缺口试样的缺口冲击强度,试样尺寸为80.0 mm×10.0 mm×4.0 mm。

DSC分析:对样品进行DSC测试,氮气流量为40 mL/min、温度范围为30~280 °C、升温速率为10 °C/min。

LOI测试:根据ASTMD2863-23使用LOI仪测定材料LOI值,试样规格为130 mm×6.5 mm×3.2 mm。

垂直燃烧测试:根据ASTM D3801-20a,使用垂直燃烧仪对材料进行垂直燃烧检测,材料试样规格为130 mm×13 mm×3.2 mm。

锥型量热测试:根据ISO 5660-1:2015对复合材料进行锥形量热测试,热辐射强度设定为35 kW/m²,材料样品尺寸为100 mm×100 mm×3 mm。

流变测试:使用流变仪测试阻燃复合材料的流变行为,测试于260 °C的氮气环境中进行,采用平行板模式,扫描频率为0.1~100 rad/s。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 表征

ODOPB-AC和PPA的FTIR光谱如图2所示。1 638 cm⁻¹处的峰归因于ODOPB的C=C伸缩振动,而PPA的峰强度大大减弱表明DOPO-AC的丙烯酸酯双键和MAH的双键均已参与聚合反应。1 770 cm⁻¹和1 850 cm⁻¹处的峰是MAH基团的特征峰,表明MAH已成功并入聚合物链。1 190 cm⁻¹和1 058 cm⁻¹处的峰属于P=O和P—O—C的伸缩振动。

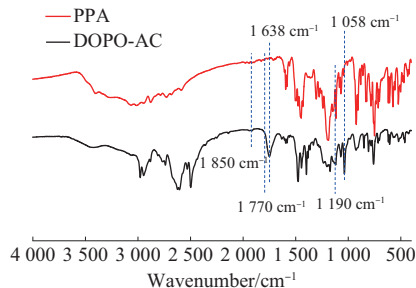


图2 DOPO-AC和PPA的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of DOPO-AC and PPA

2.2 GF/PA6复合材料的力学性能

对复合材料进行了拉伸和冲击试验,以研究复合材料的力学性能,如图3所示。结果表明,随着ADP添加量的增加,GF/PA6-2和GF/PA6-3的力学性能下降,这主要归因于ADP的引入削弱了GF与PA6基体间的界面相容性,且高载荷下的ADP在基体中易产生团聚,导致应力传递受阻。在保持ADP

添加量不变的前提下,引入PPA增容剂显著改善了复合材料的力学性能。相比于GF/PA6-3,GF/PA6-5材料的拉伸强度与缺口冲击强度达到了125.9 MPa和13.2 kJ/m²,分别提升了21.7%和40.4%。然而,当增容剂添加量继续调整时(GF/PA6-6),性能增幅有所放缓,表明界面形貌随增容剂比例的变化而波动。从微观机理来看,ADP、GF等无机填料直接分散于PA6中易构建非均相体系,这种物理不相容性导致的界面不连续性会显著降低界面剪切强度^[21]。GF/PA6-5表现出的卓越性能推断是由于改性GF与PPA之间发生了有效的化学键合,适量PPA的加入增强了填料与基体间的界面黏结力,从而能够更有效地传递载荷并消除应力集中点。

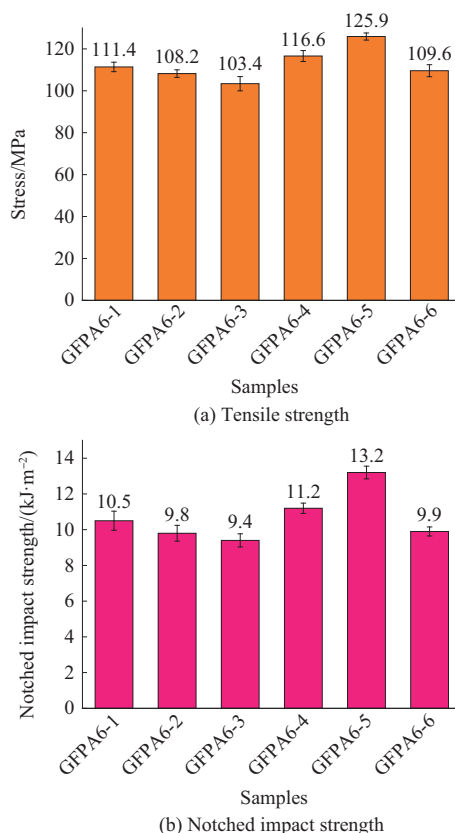


图3 GF/PA6复合材料的力学性能

Fig. 3 Mechanical properties of GF/PA6 Composites

2.3 GF/PA6复合材料拉伸断裂截面图

采用SEM研究了GF/PA6复合材料的界面形貌,如图4所示。结果表明,在不添加ADP和PPA的情况下(图4a),断面较为整洁,GF存在明显拔出现象,但纤维表面仍附着少量基体,说明纯GF/PA6体系存在一定界面结合。单独添加5份ADP的图4b中,虽未出现显著宏观界面间隙,但GF表面光滑洁净、几乎无PA6基体包覆与黏连,纤维拔出痕迹规

整,无基体断裂与拖拽特征,表明ADP颗粒削弱GF与PA6间的界面黏附作用,界面结合强度下降。加入PPA后,GF与PA6的相容性得到改善,GF与PA6之间没有界面间隙,如图4d至图4f所示。可以证明PPA的加入使得GF与PA6的界面结合强度较高,其增容机理可归结为PPA链上的多个酸酐基团与GF上的氨基发生接枝反应,同时PPA分子链上残留的多个酸酐基也能与PA6链上的端氨基反应,使GF与PA6更好地结合。

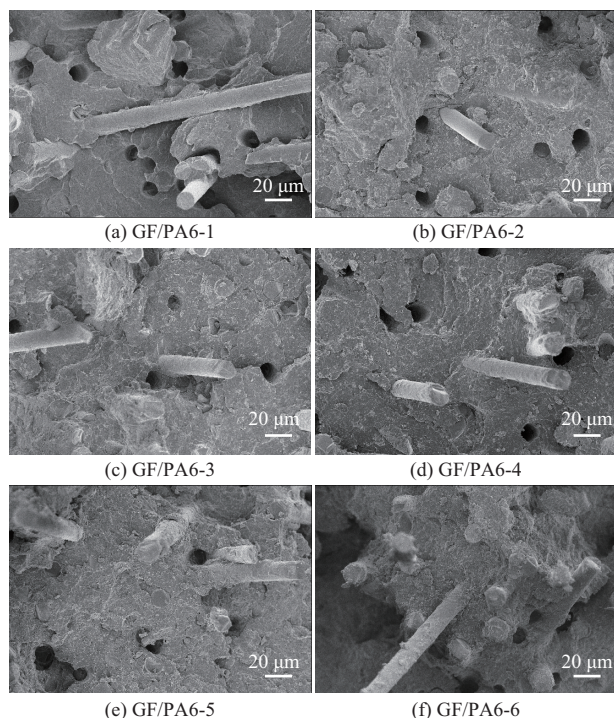


图4 GF/PA6复合材料拉伸断裂面的SEM图

Fig. 4 SEM image of tensile fracture surface of GF/PA6 composite

2.4 GF/PA6复合材料的热性能

在半结晶聚合物体系中,基体的结晶行为是决定复合材料力学强度与物理性能的关键因素。图5a、图5b展示了不同组分GF增强阻燃PA6复合材料的DSC熔融与结晶曲线。由实验结果可知,改性前后样品的熔融温度(T_m)均在218.5~223.6℃之间保持稳定。这表明阻燃体系并未破坏PA6基体的本质晶型,其仍以稳定的 α 晶型存在,确保了材料良好的热加工窗口。然而,降温结晶行为表现出显著差异,与未改性样品相比,含有PPA阻燃体系的复合材料结晶温度(T_c)呈现明显地向低温偏移趋势,GF/PA6-1的 T_c 为190.2℃,而GF/PA6-5的 T_c 降低至181.8℃。这一现象表明,在该体系中,PPA并未发挥非均相成核作用,反而产生了显著的抑制效应。

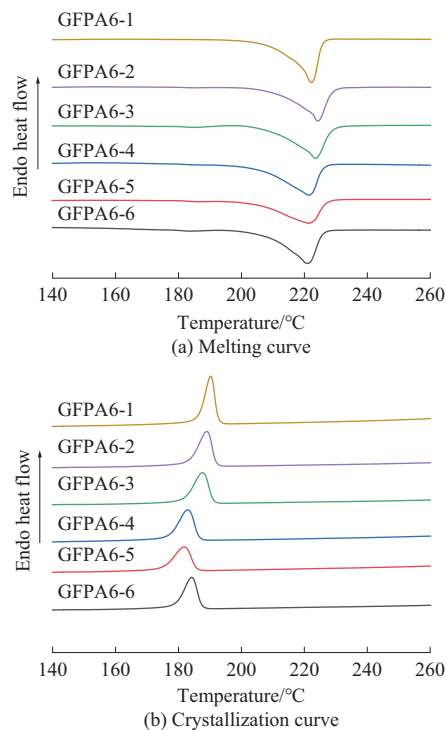


图5 GF/PA6复合材料的DSC曲线

Fig. 5 DSC curves of GF/PA6 composites

这种抑制机制主要归结于强烈的分子间相互作用和大分子链的缠结与阻隔。PPA分子链中含有大量的极性官能团(来自MAH)以及含磷基团,这些基团极易与PA6分子链上的酰胺基团形成氢键诱导的强烈相互作用^[22]。这种效应限制了PA6链段的运动与重排能力,使其必须在更高的过冷度下才能进行结晶。作为一种原位生成的聚合物,PPA大分子在基体中形成了复杂的网络结构,增加了体系的黏度并产生空间位阻效应,从而扰乱了基体原有的结晶动力学环境。

受此影响,复合材料的结晶度从32.06%下降至20.29%。结晶峰的展宽进一步证实了体系中非均匀晶体相的增加。尽管结晶度有所降低,但由于PPA极性链段与PA6之间良好的相容性和界面结合力,这种微观结构特征有助于在材料受力时通过非晶区的形变耗散更多能量。因此,这种由PPA引起的“结晶受阻”现象,在宏观上不仅有助于提升复合材料的冲击韧性,同时也为阻燃组分在基体中的均匀分散及高效炭层的形成提供了有利的微观环境。

2.5 流变行为

采用旋转流变仪研究了复合材料在熔融状态下的微观结构与加工响应。图6a展示了复合材料

的复数黏度(η^*)随频率的变化曲线。结果显示,所有样品均表现出明显的剪切变稀行为,表现为非牛顿流体特征。纯GF增强PA6(GF/PA6-1)在低频区具有较低的黏度,而引入阻燃体系后,体系黏度显著提升。尤其是GF/PA6-5材料,由于PPA分子链上的酸酐基团与PA6端氨基及改性GF表面氨基形成了强烈的界面接枝与化学键合,这种多点接枝效应在熔体中构建了复杂的拓扑网络,增加了分子链缠结密度,从而导致 η^* 的大幅上升。

图6b和6c分别为复合材料的损耗模量(G'')和储能模量(G')曲线。随着频率增加,各样品的模量均呈上升趋势。在低频区,含PPA体系(如GF/PA6-

5)的 G' 显著高于未添加PPA的样品,且曲线斜率变小,表现出明显的“类固态”响应^[23]。这表明PPA不仅起到增容作用,更通过界面桥接作用促进了填料在基体中的均匀分散,形成了稳定的物理/化学交联网络。这种增强的弹性响应有助于在材料燃烧熔融时保持炭层的完整性,防止熔滴产生。而且,由于PPA大分子的空间位阻效应与极性相互作用,限制了PA6链段的远程运动。

2.6 GF/PA6复合材料的阻燃性能

本研究采用LOI与UL 94垂直燃烧测试对GF/PA6复合材料的阻燃性能进行了综合评价,具体结果见表2。实验结果显示,纯GF增强PA6的LOI值仅为24.2%,且在燃烧过程中伴有严重的熔滴现象,引燃底部的脱脂棉。单独引入阻燃剂ADP后,GF/PA6-3的LOI值提升至28.3%,但仍无法通过UL 94等级测试。显著的阻燃提升出现在引入PPA之后,GF/PA6-5材料的LOI值跃升至最高点32.5%,且在垂直燃烧测试中达到V-0级别,且无熔滴产生,展现了优异的火灾自熄性。

表2 LOI和垂直燃烧测试结果

Tab. 2 LOI and vertical burning test results

Samples	LOI/%	Vertical burning test		
		Dripping	Cotton Ignition	UL 94 rating
GF/PA6-1	24.2	Yes	Yes	NR
GF/PA6-2	26.5	Yes	Yes	V-2
GF/PA6-3	28.3	No	No	V-1
GF/PA6-4	29.6	No	No	V-0
GF/PA6-5	32.5	No	No	V-0
GF/PA6-6	31.0	No	No	V-0

Notes: LOI is limiting oxygen index.

为了进一步模拟实际火灾环境,通过锥形量热仪测试了引燃时间(TTI)、热释放速率(HRR)及总放热量(THR)等关键火灾危险性参数(图7及表3)。由数据可知,相较于GF/PA6-1材料,单独添加ADP使GF/PA6-3的热释放速率峰值(pHRR)和THR分别下降了10.2%和17.7%。而在PPA参与的体系中,材料的热释放得到了更显著的抑制。其中,GF/PA6-5材料表现出最佳的阻燃效能,其pHRR和THR分别为453.6 kW/m²和44.2 MJ/m²,降幅分别达到31.5%和35.9%。这一结果有力证明了PPA与ADP之间的协同作用显著增强了复合材料的阻燃屏障效应,大幅降低了材料的火灾危险性。

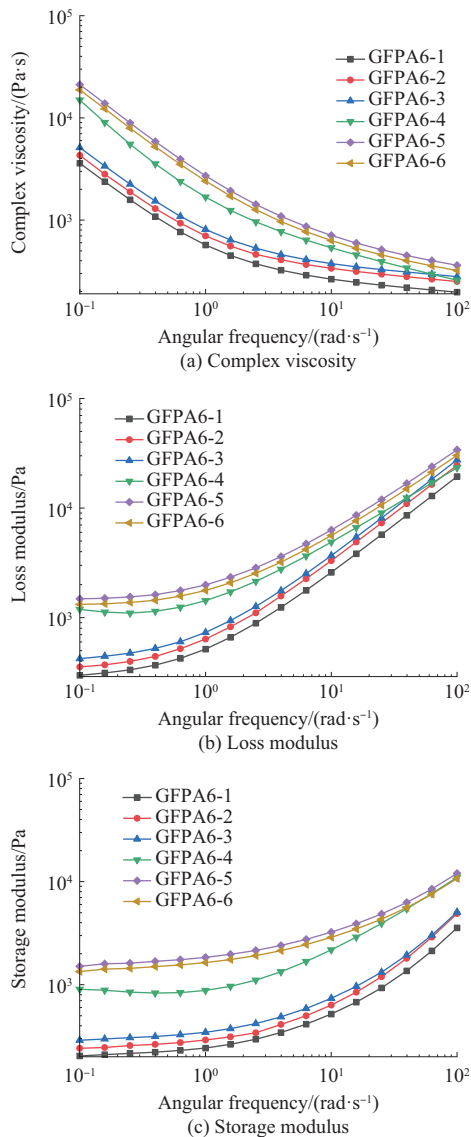


图6 GF/PA6复合材料的流变曲线

Fig. 6 Rheological curves of GF/PA6 Composites

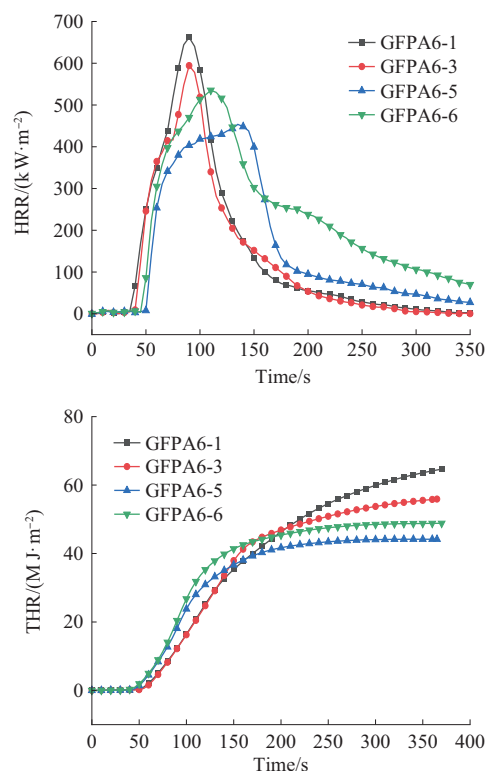


图7 锥形量热仪测试中GF/PA6复合材料的HRR和THR曲线
Fig. 7 HRR and thr curves of GF/PA6 composites measured by cone calorimeter

表3 GF/PA6复合材料的锥形量热数据

Tab. 3 Cone calorimetric data of GF/PA6 Composites

Samples	TTI/s	pHRR/ (kW·m ⁻²)	THR/ (MJ·m ⁻²)	pHRR reduction/%	THR reduction/%
GF/PA6-1	57	661.7	69.0	—	—
GF/PA6-3	48	594.3	56.8	10.2	17.7
GF/PA6-5	41	453.6	44.2	31.4	35.9
GF/PA6-6	33	535.2	48.8	19.5	29.3

Notes: TTI is ignition time; pHRR is peak heat release rate; THR is total heat release.

2.7 残碳分析

通过对锥形量热测试后的残余物进行形貌表征,可以有效揭示材料的阻燃演变过程。图8展示了不同样品的残炭数码照片。可以看出,GF/PA6-1的燃烧残留物近乎白色,仅在GF表面留有极少量物质(图8a)。随着配方的调整,图8b中残余物的颜色加深,表明燃烧过程中有固体炭层生成。而加入PPA后(图8c),炭层表现出更好的凝聚性,形成了更为完整的残留骨架。

进一步利用SEM对炭化物的微观形貌进行分析,图9为残炭的SEM照片。图9a显示GF/PA6-1材料的纤维表面几乎裸露;GF/PA6-3的纤维表面虽有覆盖,但仅为少量多孔且不连续的残炭(图9b)。

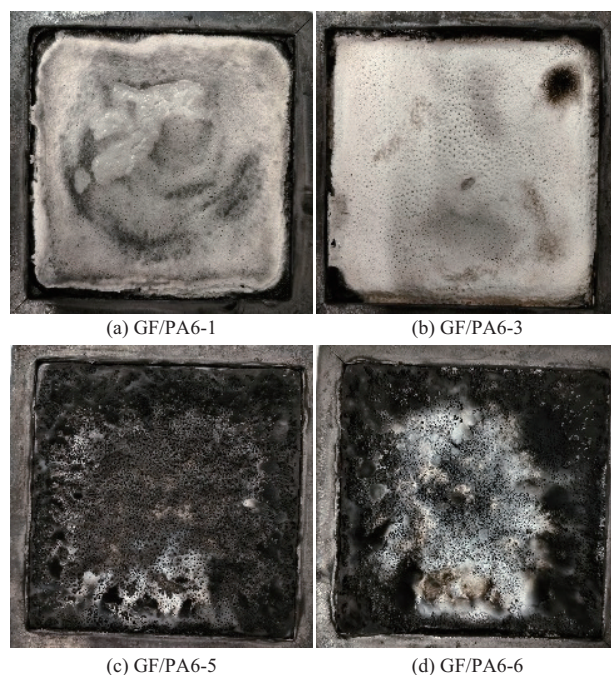


图8 锥形量热仪测试残炭图

Fig. 8 Carbon residue diagram of cone calorimeter test

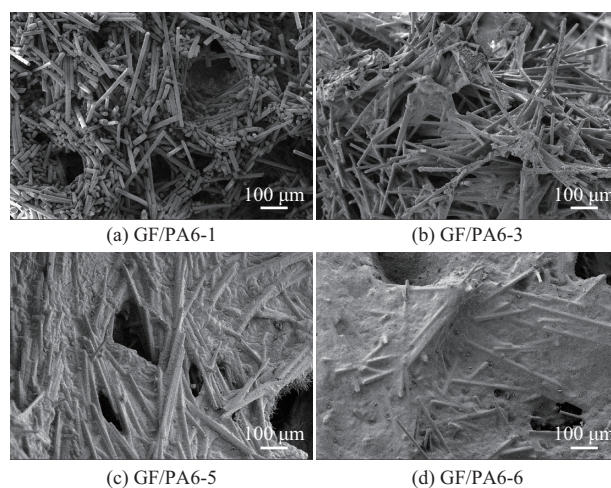


图9 复合材料残炭的SEM图

Fig. 9 SEM of carbon residue in composites

相比之下,PPA的引入诱导生成了大量的致密残炭(图9c),这些紧密结合的炭层充当了高效的物理屏障,阻断了热量、氧气与基体间的质量交换。在高倍率下可以清晰观察到,GF被厚实的炭质层紧密包裹,两者界面结合牢固,构建了稳固的“骨架-屏障”复合结构。

这种致密、连续且具有膨胀特性的优质炭层结构,从微观层面解释了锥形量热实验中pHRR与THR显著下降的原因。研究表明,该阻燃体系通过形成复合炭层,实现了隔热、抑烟及延缓燃烧传播的协同效应。

2.8 双接枝聚合物增容 GF/PA6 阻燃机理

根据对炭层宏观、微观的观测与分析,GF/PA6 复合材料的阻燃机理可归纳如下:由于 PA6 基体本身具有高度的可燃性,且内部缺乏有效的阻燃屏障,材料在接触火焰后迅速分解并释放大量热量。更为关键的是,GF 在体系中诱导了显著的“烛芯效应”,即熔融的 PA6 能够顺着 GF 表面发生润湿和流淌,GF 如同灯芯一般加速了解产物向燃烧区的输送,导致 pHRR 和 THR 均处于最高水平。界面处缺乏炭层保护,无法形成有效的物理屏障来隔绝热量与氧气。

相比之下,通过将 PPA 接枝到 GF 表面,PPA 作为桥梁增强了 GF 与 PA6 基体之间的界面结合,显著提高了界面区域的阻燃剂局部浓度。在燃烧过程中,ADP 受热分解,由 P—O 键断裂生成的 PO·自由基能够有效捕捉气相中的活性 O·和 OH·自由基^[24-25];PPA 可释放出磷酸衍生物,从而催化界面成炭。包覆于 GF 表面的致密连续炭层大幅降低了 GF 表面的界面能,进而有效抑制了 PA6 熔体在 GF 表面的流动。同时,GF 表面粗糙度的增加进一步阻碍了熔融流体的流动路径,实现了对界面火焰的抑制。考虑到复合材料在燃烧过程中,界面区的燃烧速率往往高于本体区,PPA 的引入恰好从热力学与动力学两个维度有效阻断了界面区的燃烧过程。得益于这种界面阻燃机制,仅添加 2 份 PPA 的 GF/PA6-5 样品即表现出优异的阻燃性能,其 LOI 提升至 32.5%,且顺利通过 UL 94 V-0 级测试。

3 结论

(1)添加 2 份 PPA 和 10 份 ADP 的复合材料 GF/PA6-5 的拉伸强度和冲击强度分别达到了 125.9 MPa 和 13.2 kJ/m²,相较于未添加的 GF/PA6-1 分别提高了 21.7% 和 40.4%,拉伸断裂面的形貌分析结果显示,加入 PPA 复合材料的相容性得到改善,GF 与 PA6 之间没有界面间隙,使得 GF 与 PA6 的界面结合强度较高,有效增强了复合材料的力学性能。

(2)阻燃体系并未破坏 PA6 基体的本质晶型,其仍以稳定的 α 晶型存在,保证了复合材料良好的加工性与稳定性。

(3)添加 2 份 PPA 和 10 份 ADP 的复合材料 GF/PA6-5 达到 UL 94 V-0 水平,LOI 达到 32.5%。pHRR 和 THR 相较于未添加的 GF/PA6-1 分别降低至 453.6 kW/m² 和 44.2 MJ/m²,分别降低了 31.4% 和

35.9%,有效提高了复合材料的阻燃性能。

(4)对锥型量热残炭测试结果的综合分析突出了阻燃剂的气相自由基捕获和成炭能力。密实的炭层屏蔽了氧气,提高了阻燃效率。

参考文献

- [1] 郑骏驰,舒帮建,孙兆懿,等.阻燃 PA6 复合材料研究进展[J].工程塑料应用,2019,47(11):149-155.
ZHENG Junchi, SHU Bangjian, SUN Zhaoyi, et al. Research progress of flame retardant PA6 composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(11):149-155.
- [2] LI Y Y, LI X M, PAN Y T, et al. Mitigation the release of toxic PH₃ and the fire hazard of PA6/AHP composite by MOFs[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 395. DOI: 10.1016/j.jhazmat. 2020.12 2604.
- [3] LIU M H, LI R, WANG G, et al. Morphology and dynamic mechanical properties of long glass fiber-reinforced polyamide 6 composites[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 126(3):1 281-1 288.
- [4] ŞANLI S, DURMUS A, ERCAN N. Effect of nucleating agent on the nonisothermal crystallization kinetics of glass fiber-and mineral-filled polyamide-6 composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(S1):E268-E281.
- [5] DONG X W, CHEN K, XUE P, et al. Optimization of process parameters for the preparation of continuous glass fiber-reinforced Nylon 6 composites by vacuum bagging process[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(41). DOI:10.1002/app.53005.
- [6] YANG M Y, KUBOKI T, WOOD J, et al. Effects of extruder screw configurations on thermal properties of glass fiber-reinforced polyamide 6 composites throughout the direct long-fiber-reinforced thermoplastics process[J]. Polymer Composites, 2019, 40(9): 3 500 - 3 509.
- [7] MATZEN M, KANDOLA B, HUTH C, et al. Influence of flame retardants on the melt dripping behaviour of thermoplastic polymers [J]. Materials, 2015, 8(9):5 621-5 646.
- [8] 章建忠,许升,樊家澍,等.玻璃纤维增强聚酰胺复合材料用阻燃剂的研究进展[J].复合材料学报,2025,42(5):2 414-2 429.
ZHANG Jianzhong, XU Sheng, FAN Jiashu, et al. Research progress in flame retardants for glass fiber reinforced polyamide composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(5): 2 414-2 429.
- [9] 王振华,杨正,鲁世科,等.玻璃纤维增强聚合物基复合材料阻燃改性研究进展[J].塑料工业,2022,50(12):8-15.
WANG Zhenhua, YANG Zheng, LU Shike, et al. Research progresses on fire-retardant modification of glass fiber reinforced polymer composites[J]. China Plastics Industry, 2022, 50(12):8-15.
- [10] 姚振宇,黄伟杰,陈阳,等.阻燃纳米硅镁石/玻纤增强 PA6 复合材料的制备及其性能研究[J].化工新型材料,2024,52(12): 120-123.
YAO Zhenyu, HUANG Weijie, CHEN Yang, et al. Preparation

- and performance study of flame-retardant nano-silica magnesite/fiberglass-reinforced PA6 composite materials[J]. *New Chemical Materials*, 2024, 52(12):120–123.
- [11] YU Z X, YE Y C, ZHANG Y H, et al. Flame retardancy, thermal, and mechanical properties of flame retardant PA6/SGF and PPS/PA6/SGF composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2025, 142(5). DOI:10.1002/app.56433.
- [12] THOMASON J L. Glass fibre sizing: A review[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 127. DOI: 10.1016/j.compositesa.2019.105619.
- [13] CHEN T R, MANSFIELD C D, JU L, et al. The influence of mechanical recycling on the properties of thermotropic liquid crystalline polymer and long glass fiber reinforced polypropylene[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 200. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.108316.
- [14] 梁显峰,王佳明,贾明印,等.有机磷系阻燃剂对玻璃纤维增强反应尼龙复合材料性能的影响[J].*塑料工业*, 2025, 53(6):55–61, 70.
- LIANG Xianfeng, WANG Jiaming, JIA Mingyin, et al. Effects of organophosphorus flame retardants on the properties of glass fiber reinforced reactive nylon composites[J]. *China Plastics Industry*, 2025, 53(6):55–61, 70.
- [15] DING Y, SWANN J D, SUN Q, et al. Development of a pyrolysis model for glass fiber reinforced polyamide 66 blended with red phosphorus: Relationship between flammability behavior and material composition[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 176. DOI:10.1016/j.compositesb.2019.107263.
- [16] TURSKI SILVA DINIZ A, HUTH C, SCHARTEL B. Dripping and decomposition under fire: Melamine cyanurate vs. glass fibres in polyamide 6[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 171. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2019.109048.
- [17] HE W T, SONG P G, YU B, et al. Flame retardant polymeric nanocomposites through the combination of nanomaterials and conventional flame retardants[J]. *Progress in Materials Science*, 2020, 114. DOI:10.1016/j.pmatsci.2020.100687.
- [18] HUA Y F, DING B, JIANG S L, et al. Surface modification of glass fibers for flame retardant and reinforced polyamide 6 composites[J]. *Composites Communications*, 2022, 35. DOI: 10.1016/j.coco.2022.101308.
- [19] TOMIAK F, SCHOEFFEL A, RATHBERGER K, et al. Expandable graphite, aluminum diethylphosphinate and melamine polyphosphate as flame retarding system in GF/PA6[J]. *Polymers*, 2022, 14. DOI:10.3390/polym14061263.
- [20] TOMIAK F, ZITZMANN M, DRUMMER D. A multi-material flame-retarding system based on expandable graphite for glass-fiber-reinforced PA6[J]. *Polymers*, 2023, 15(20). DOI: 10.3390/polym15204100.
- [21] PANDA J N, BIJWE J, PANDEY R K. Variation in size of graphite particles and its cascading effect on the performance properties of PAEK composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 182. DOI:10.1016/j.compositesb.2019.107641.
- [22] HAN Y, XU Y, LIU Y, et al. An efficient interfacial flame-resistance mode to prepare glass fiber reinforced and flame retarded polyamide 6 with high performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(35):10 228–10 233.
- [23] SHIN B Y, KIM J H. Rheological and mechanical properties of polyamide 6 modified by electron-beam initiated mediation process[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2015, 122:88–96.
- [24] Lu Y X, Chu T, Huo S Q, et al. Green synthesis of a P/N/B-containing aggregate for boosting fire-retardancy of PA6/aluminum diethylphosphinate composites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 229. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab. 2024.11 0949.
- [25] TAO B, ZHANG Y, LIU L B, et al. Surface construction of aluminum diethylphosphinate for improving flame retardant and mechanical properties of PA6 composites[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2026, 193(3). DOI: 10.1016/j.jaap.2025.10 7420.