

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.06.001

二乙基次膦酸铝表面重构对阻燃尼龙6性能的影响

赵佳琪, 王海燕, 张妍, 王晓慧, 李晓丽

(东北林业大学化学化工与资源利用学院黑龙江省阻燃材料分子设计与制备重点实验室, 哈尔滨 150040)

摘要: 二乙基次膦酸铝(ADP)因其表面结构单一、疏水性强等特点,在应用于尼龙阻燃研究时存在添加量大、相容性差等问题。本文通过 ^{60}Co - γ 射线辐照技术重构其表面官能团结构,制备出改性阻燃剂(m- $\text{V}_\gamma\text{ADP}$),以增强ADP表面极性,进而改善ADP与尼龙6(PA6)的界面耦合作用。将ADP与m- $\text{V}_\gamma\text{ADP}$ 按质量比为93:7混合后用于PA6阻燃,研究发现,当辐照剂量为8 kGy/h,阻燃剂质量分数为9%时,获得的阻燃复合材料PA6/9% m- $\text{V}_\gamma\text{ADP}$ 的阻燃性能最佳,垂直燃烧等级可达UL 94 V-0级,极限氧指数达到30.7%。与PA6/9%ADP复合材料相比,锥形量热测试结果显示,PA6/9% m- $\text{V}_\gamma\text{ADP}$ 复合材料的峰值热释放速率、总热释放量和烟释放速率分别降低了22.42%、18.56%和42.86%。气相降解产物和凝聚相炭层分析表明,PA6/9% m- $\text{V}_\gamma\text{ADP}$ 复合材料在气相与凝聚相中的阻燃作用都增强,说明ADP辐照改性后有效地提升了阻燃效率。扫描电子显微镜和动态热机械分析结果表明,酯基重构ADP表面后,酯基中的氧原子与尼龙之间形成了氢键,增强了PA6与ADP的界面耦合作用,提高了ADP的分散性和与PA6的界面相容性,界面耦合作用同时也减弱了ADP对复合材料力学性能的影响。本文通过调控界面耦合作用实现阻燃、抗熔滴和力学性能的综合提升,为开发PA6低添加高效阻燃剂提供了新思路。

关键词: 尼龙6; 二乙基次膦酸铝; 表面重构; 界面耦合; 高效阻燃

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)06-0001-09

Effects of surface reconstruction of aluminum diethylphosphinate on the performance of flame-retardant nylon 6

ZHAO Jiaqi, WANG Haiyan, ZHANG Yan, WANG Xiaohui, LI Xiaoli

(Heilongjiang Key Laboratory of Molecular Design and Preparation of Flame Retarded Materials, College of Chemistry, Chemical Engineering and Resource Utilization, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: The surface of Aluminum diethylphosphinate (ADP) was radiated by ^{60}Co γ -ray to produce free radical, followed by the grafting reaction with vinyl acetate (VAc) to reconstruct its surface structure and obtain the modified flame retardant (m- $\text{V}_\gamma\text{ADP}$). This irradiation modification aimed to enhance the surface polarity of ADP, thereby improving its interfacial interaction with the polyamide 6 (PA6) matrix. The effects of blended ADP and m- $\text{V}_\gamma\text{ADP}$ in a mass ratio of 93:7 on the flame retardancy of PA6 were investigated. The results indicated that the PA6 containing 9 wt% of ADP/m- $\text{V}_\gamma\text{ADP}$ at an irradiation dose of 8 kGy/h (PA6/9% m- $\text{V}_\gamma\text{ADP}$) exhibited the optimal performance, achieving a UL 94 V-0 rating and a limiting oxygen index of 30.7%. Compared with the PA6/9%ADP composite, cone calorimetry results showed that the peak heat release rate, total heat release and smoke production rate of the PA6/9% m- $\text{V}_\gamma\text{ADP}$ composites were reduced by 22.42%, 18.56% and 42.86%, respectively. Analysis of gaseous degradation products and condensed-phase char layers revealed enhanced flame-retardant effects in both the gas phase and the condensed phase. Results from scanning electron microscopy and dynamic mechanical analysis revealed that the oxygen atoms in the reconstructed ester groups on the ADP surface form hydrogen bonds with the nylon matrix. This interaction significantly enhances the interfacial coupling between nylon and ADP. The surface modification effectively boosts flame-retardant efficiency while mitigating

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52573071), 黑龙江省自然科学基金联合引导项目(LH2024B004), 中央高校基本科研业务费专项资金项目(2572025JT10, ZHLJZR241700006)

通信作者: 李晓丽, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为含磷阻燃剂的合成及其阻燃高分子材料性能

收稿日期: 2026-04-15

引用格式: 赵佳琪, 王海燕, 张妍, 等. 二乙基次膦酸铝表面重构对阻燃尼龙6性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(6): 1-9.

ZHAO Jiaqi, WANG Haiyan, ZHANG Yan, et al. Effects of surface reconstruction of aluminum diethylphosphinate on the performance of flame-retardant nylon 6[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(6): 1-9.

the negative impact of ADP on the mechanical properties of the flame retarded composites. It provides a new idea for the development of flame-retardant nylon 6 materials with low addition, anti-dripping and excellent comprehensive performance.

Keywords: polyamide 6; aluminum diethylphosphinate; surface reconstruction; interfacial coupling; high-efficiency flame retardant

尼龙6(PA6)作为一种高性能工程塑料^[1-2],在航空航天、电子电气、汽车制造及其他工业领域得到了广泛应用^[3-4]。然而,由于其易燃、燃烧时大量放热并产生带火熔滴等缺陷,限制了其在火安全要求较高领域的进一步应用^[5]。目前,常用于阻燃PA6(FRPA6)的无卤阻燃剂有磷系阻燃剂^[6-7]、氮系阻燃剂^[8-9]以及无机填料阻燃剂^[10-11]等。其中,磷系阻燃剂是目前PA6阻燃研究关注的热点。

二乙基次膦酸铝(ADP)具有热稳定性高、耐化学性和阻燃效率高等优点^[12-13]。ADP主要依赖气相阻燃机理,在高温下分解产生含磷自由基,具有高效捕获空气中可燃自由基的能力,起到良好的气相阻燃作用^[14-15]。ADP对PA6的阻燃效率较高,但因其疏水性与极性的PA6基体之间相容性较差,且分散不均。ADP质量分数为14%时,PA6/ADP复合材料的阻燃性能通过垂直燃烧UL 94 V-0级,但ADP严重损害了PA6基体的力学性能。为了解决这一“卡脖子”问题,研究者采取了多种策略,如与协效剂复配^[16-17]、表面包覆^[18]和表面改性^[19]等。Lu等^[14]使用含P/N/B的聚集体(MBA)作为PA6/ADP体系的增效剂,通过气相抑制和凝聚相屏障作用的协同,在提升阻燃性的同时改善了力学性能,但其总添加量并未降低。Pan等^[18]将聚二甲基硅氧烷(PDMS)包覆在ADP表面,添加质量分数12%的PDMS-ADP时,复合材料可达到UL 94 V-0级别。本课题组Liu等^[20]利用湿法改性将KH560接枝到ADP表面制备了K₅ADP,阻燃剂质量分数仅为9%时(含质量分数0.63%K₅ADP),PA6复合材料即可达到UL 94 V-0等级,LOI值达到30.7%。

基于前期研究成果,本文通过表面重构思路,在ADP表面接枝极性基团酯基,构建ADP表面氧原子与PA6之间的氢键作用,从而提高ADP在PA6基体中的分散性和相容性,以期提升改性阻燃剂低添加高效阻燃PA6的综合性能,系统研究复合材料的热稳定性、阻燃性能、燃烧行为、阻燃机理与力学性能,为高性能阻燃PA6的开发提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: 7331j, 上海怡智隆贸易有限公司;

二乙基次膦酸铝: XHPFR-1040, 浙江新化化工有限公司;

ADP、乙醇、醋酸乙烯酯: 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机: SLJ-20, 南京杰亚化工设备有限公司;

注塑机: HTF86X1, 浙江海天有限公司;

热重(TG)分析仪: STA 6000-SQ8, 美国Perkin Elmer公司;

垂直燃烧测试仪(CZF-2)、氧指数测定仪(JF-3)、锥形量热仪(CZF-3): 江宁分析仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-IT300, 日本电子公司;

能量色散光谱(EDS)仪: UltraDry EDS, 捷克赛默飞世尔科技;

X-射线光电子能谱(XPS)仪: PHI 5000 VPIII, 美国Perkin Elmer公司;

热重-傅里叶变换红外光谱(TG-IR)联用仪: TGA 4000-Spectrum Two, 美国Perkin Elmer公司;

万能试验机: RGT-20A, 深圳瑞格尔仪器有限公司;

动态热机械分析(DMA)仪: DMA 8000, 美国Perkin Elmer公司。

1.3 试样制备

1.3.1 改性阻燃剂m-V_γADP的合成

用⁶⁰Co-γ射线源对ADP辐照45 min, 辐照后立即进行接枝反应。将125 g辐照后的粉末和200 mL醋酸乙烯酯加入三口烧瓶中。在机械搅拌条件下加热至回流状态反应2 h。反应结束后, 用无水乙醇充分洗涤滤饼, 得到改性阻燃剂m-V_γADP(γ表示辐照剂量, 分别为6、8、10 kGy/h)。表面重构过程如图1所示。

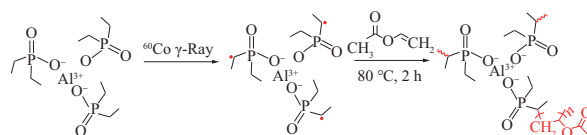


图1 ADP的表面重构设计路线

Fig. 1 Reconstruction route of ADP surface

1.3.2 FRPA6复合材料的制备

FRPA6的具体配方见表1。将ADP、m-V_yADP及PA6分别置于真空干燥箱中,在80℃下恒温真空干燥7 h,按表1配方称量材料并混合均匀。其中,PA6/9% m-V_yADP样品先将ADP和m-V_yADP按质量比93:7混合后充分研磨,再与PA6混合。采用双螺杆挤出机进行熔融共混造粒,挤出机六个加热区间的温度依次为215、225、230、230、225、220℃,主机转速600 r/min,喂料速度450 r/min。用注塑机将所得粒料注射成型为待阻燃和力学性能测试的标准试样。

表1 PA6和FRPA6各组分的质量分数

Tab. 1 Mass fraction of each component of PA6 and FRPA6

Samples	PA6	ADP	V _y ADP
PA6	100		
PA6/14%ADP	86	14	
PA6/9%ADP	91	9	
PA6/9% m-V ₆ ADP	91	8.37	0.63
PA6/9% m-V ₈ ADP	91	8.37	0.63
PA6/9% m-V ₁₀ ADP	91	8.37	0.63

1.4 测试与表征

TG测试:采用TG分析仪,对ADP和m-V_yADP以及PA6和PA6复合材料进行TG分析,氮气气氛,气体流速20 mL/min,加热速率20℃/min,升温范围为50~800℃。

垂直燃烧测试:依照ANSI/UL 94-2013,采用垂直燃烧测试仪测试样品阻燃性能,试样尺寸为130 mm×13 mm×3.2 mm。

极限氧指数(LOI)测试:依照GB/T 2406.2-2009测试LOI,试样尺寸130 mm×6.5 mm×3 mm。

锥形量热测试:采用锥形量热仪,依照ISO 5660测试标准,热流量50 kW/m²,试样尺寸100 mm×100 mm×3 mm。

SEM表征:观察炭层形貌和元素分布,测试前对试样表面进行喷金处理,加速电压10 kV。

TG-IR分析:采用TG-IR仪对PA6及其复合材料热降解产物进行分析,氮气气氛,气体流速20 mL/min,加热速率20℃/min,升温范围为50~800℃。

EDS测试:SEM表征结束后进行采集图像,加速电压10 kV,进行面分布扫描,采集炭层的各元素分布和含量。

XPS测试:对锥形量热测试后的炭层进行元素分析,使用Al K_α源在超真空环境进行,测试压力为

1.0×10⁻⁶ Pa。

力学测试:拉伸强度采用GB/T 1040.1-2025标准,试样尺寸120 mm×10 mm×4 mm,拉伸速率为5 mm/min;弯曲强度采用GB/T 9341-2008标准,试样尺寸80 mm×10 mm×4 mm,拉伸速率为2 mm/min;冲击强度采用ASTM D256-24标准,试样尺寸80 mm×10 mm×4 mm,缺口宽度2 mm。

DMA测试:采用双悬臂梁测试模式,在-30~-110℃之间进行测试,扫描频率为10 Hz,升温速率为5℃/min,力幅为30 μm。

2 结果与讨论

2.1 m-V_yADP的热稳定性分析

图2为ADP与m-V_yADP的TG与DTG曲线,具体数据见表2。如图所示,ADP与三种改性阻燃剂m-V_yADP(m-V₆ADP、m-V₈ADP和m-V₁₀ADP)都有两个热降解过程。与ADP相比,m-V_yADP质量损失5%温度(*T*_{5%})提升约30℃,两个热解过程对应的最大质量损失速率温度*T*_{max1}和*T*_{max2}则分别提升约40℃和55℃,说明ADP表面接枝酯基后的热稳定性显著提高。然而,ADP的两次热降解速率*R*_{max1}小于*R*_{max2},而m-V_yADP的*R*_{max2}显著低于*R*_{max1},且600℃

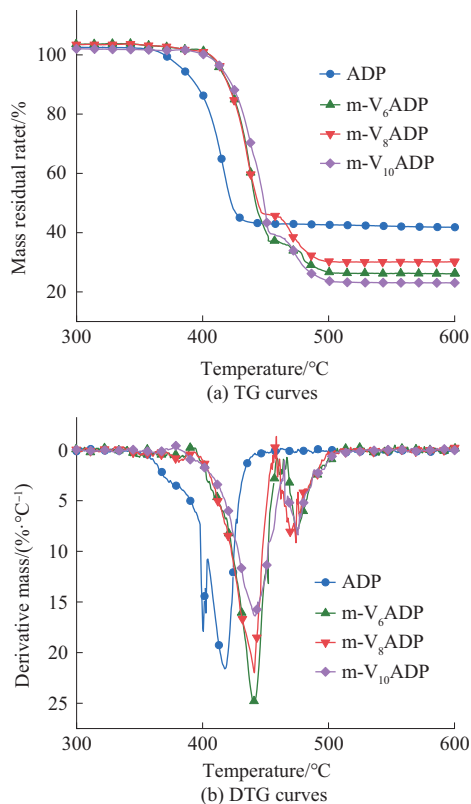


图2 ADP和m-V_yADP的TG曲线和DTG曲线

Fig. 2 TG and DTG curves of ADP and m-V_yADP

表2 ADP和m-V_yADP的TG分析数据
Tab. 2 TG analysis data for ADP and m-V_yADP

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max 1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max 2}/^{\circ}\text{C}$	$R_{\max 1}/(\% \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1})$	$R_{\max 2}/(\% \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1})$	$R_{600}/\%$
ADP	384.14	400.61	417.58	17.42	21.02	42.01
m-V ₆ ADP	414.60	440.80	473.91	24.82	8.28	28.12
m-V ₈ ADP	414.75	441.12	474.13	21.99	9.15	31.96
m-V ₁₀ ADP	415.46	441.87	475.78	16.37	8.38	23.97

Notes: $T_{5\%}$ is temperature at 5% mass loss; $T_{\max}$ is temperature of maximum mass loss rate, $T_{\max 1}$ and $T_{\max 2}$ represent $T_{\max}$ for the first and second pyrolysis stage; $R_{\max}$ is the maximum mass loss rate, $R_{\max 1}$ and $R_{\max 2}$ represent $R_{\max}$ for the first and second pyrolysis stage; R_{600} is residual mass at 600 °C.

时残炭率明显低于ADP,说明酯基改性后的ADP不利于自身交联炭化。

2.2 FRPA6复合材料的热稳定性分析

PA6及FRPA6的TG和DTG曲线如图3所示,详细TG分析数据见表3。PA6及FRPA6都是一次降解,纯PA6的 $T_{\max}$ 为442 °C,在473 °C时几乎完全烧完,残炭率仅为1.69%;阻燃复合材料PA6/9%ADP的 $T_{5\%}$ 与PA6的基本一样,而 $T_{\max}$ 提高了12.53 °C, $R_{\max}$ 降低了21.1%,这表明阻燃剂ADP提升了阻燃复合材料的热稳定性。阻燃复合材料PA6/9% $m\text{-V}_y$ ADP的 $T_{\max}$ 和高温残炭率都比纯PA6略高,而比PA6/9%ADP略低。但 $R_{\max}$ 都变小,其中,PA6/9% $m\text{-V}_8$ ADP复合材料 $T_{5\%}$ 最低,最早降解, $R_{\max}$

表3 PA6和FRPA6的TG分析数据

Tab. 3 TG analysis data for PA6 and FRPA6

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	$R_{\max}/(\% \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1})$	$R_{600}/\%$
PA6	384.63	442.15	30.80	1.69
PA6/9%ADP	384.11	454.68	24.29	3.61
PA6/9% $m\text{-V}_6$ ADP	381.79	450.38	22.04	1.76
PA6/9% $m\text{-V}_8$ ADP	373.82	446.64	19.29	2.79
PA6/9% $m\text{-V}_{10}$ ADP	391.55	446.92	20.10	1.85

最小,600 °C的残炭率略高,这表明复合材料PA6/9% $m\text{-V}_8$ ADP可能具有较好的阻燃性能。

2.3 FRPA6复合材料的阻燃性能

采用垂直燃烧和氧指数测试评估FRPA6的阻燃性能,详见图4和表4。PA6试样第一次点燃后产生熔滴并引燃脱脂棉,熄灭时残余长度不足1/3。PA6/9%ADP复合材料在第一次点燃后的燃烧时间为28 s,第二次点燃后,在22 s时产生熔滴并引燃棉花,评定为UL 94 V-2级。阻燃复合材料PA6/9% $m\text{-V}_y$ ADP的垂直燃烧测试均通过UL 94 V-0级,第一次点燃后样条离火自熄,第二次点燃后约4~8 s后熄灭,且无熔滴滴落,其中,复合材料PA6/9% $m\text{-V}_8$ ADP的LOI值最大,为30.7%,与PA6/9%ADP相比,LOI值增加了3.6%。垂直燃烧和氧指数测试结果都表明,ADP经改性处理后,对PA6的阻燃效率明显提高。

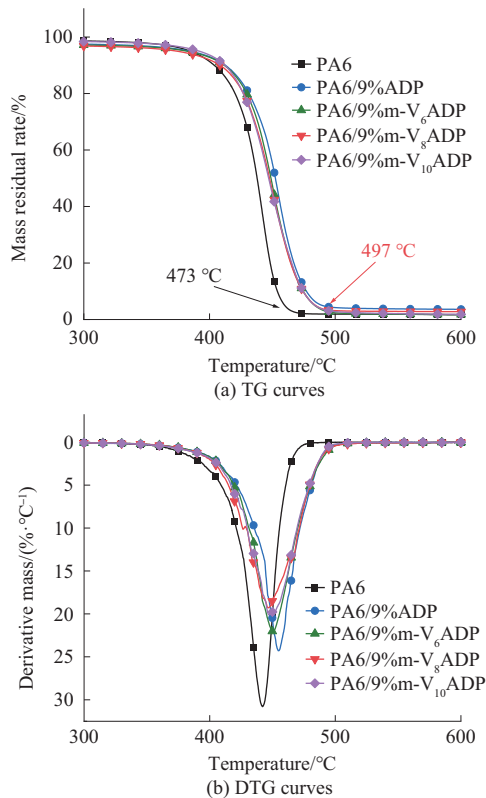


图3 PA6和FRPA6的TG曲线和DTG曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of PA6 and FRPA6

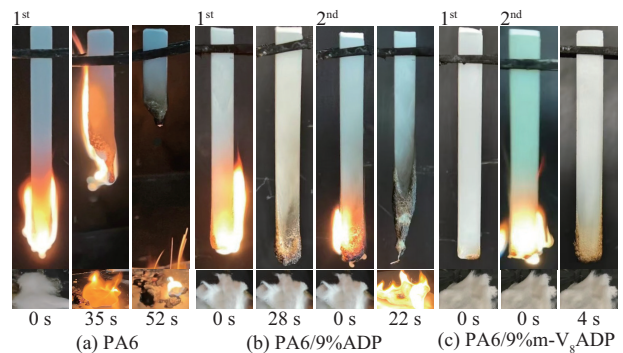


图4 PA6和FRPA6每次点火后0 s及自熄时间的数码照片

Fig. 4 Digital photographs of PA6 and FRPA6 at 0 seconds after each ignition and during the self-extinguishing period

表4 PA6和FRPA6的垂直燃烧和LOI测试结果

Tab. 4 Vertical burning and LOI tests results of PA6 and FRPA6

Samples	Vertical burning (3.2 mm)			LOI/%
	t_1/t_2	Dripping	UL 94 rating	
PA6	52/-	Yes	Fail	23.4
PA6/9%ADP	28/22	Yes	V-2	27.1
PA6/14%ADP	0/8	No	V-0	30.5
PA6/9% <i>m-V</i> ₈ ADP	0/6	No	V-0	30.4
PA6/9% <i>m-V</i> ₈ ADP	0/4	No	V-0	30.7
PA6/9% <i>m-V</i> ₈ ADP	0/7	No	V-0	30.5

Notes: t_1/t_2 are ignition time of the specimen after the first and the second 10 s flame exposure; LOI is limiting oxygen index.

2.4 PA6及FRPA6复合材料的燃烧行为分析

PA6及FRPA6的锥形量热测试结果如图5所示,相关数据见表5。图5a显示PA6/9%ADP的点燃时间(TTI)较PA6延长17 s,PA6/9%*m-V*₈ADP的TTI再延长10 s,说明复合材料的耐火性能显著提升。进一步结合图5b可以看出,与PA6/9%ADP比较,PA6/9%*m-V*₈ADP复合材料的峰值热释放速率

(pHRR)和总热释放量(THR)分别下降了22.42%和18.56%,说明改性阻燃剂*m-V*₈ADP有效抑制了复合材料的热释放,降低燃烧时的火焰强度,因此,具有更高的阻燃效率。

烟释放速率(SPR)和总烟释放量(TSP)是评估材料火灾危险性的重要指标。图5c、图5d显示,与PA6/9%ADP复合材料相比,PA6/9%*m-V*₈ADP复合材料的SPR和TSP分别降低了42.86%和12.39%。由图5e、图5f可知,纯PA6在燃烧过程中CO生成率(COP)极低,而CO₂生成率(CO₂P)较大,为0.76 g/s,这说明PA6完全燃烧;而两种FRPA6复合材料的COP值变大,CO₂P值减小,表明加入阻燃剂使PA6复合材料呈现出不完全燃烧特性。与PA6/9%ADP相比,PA6/9%*m-V*₈ADP在燃烧过程中COP降低了41.38%,CO是火灾中导致人员伤亡的主要毒性气体之一,燃烧过程低烟低毒化的结果表明*m-V*₈ADP阻燃安全性优于ADP。

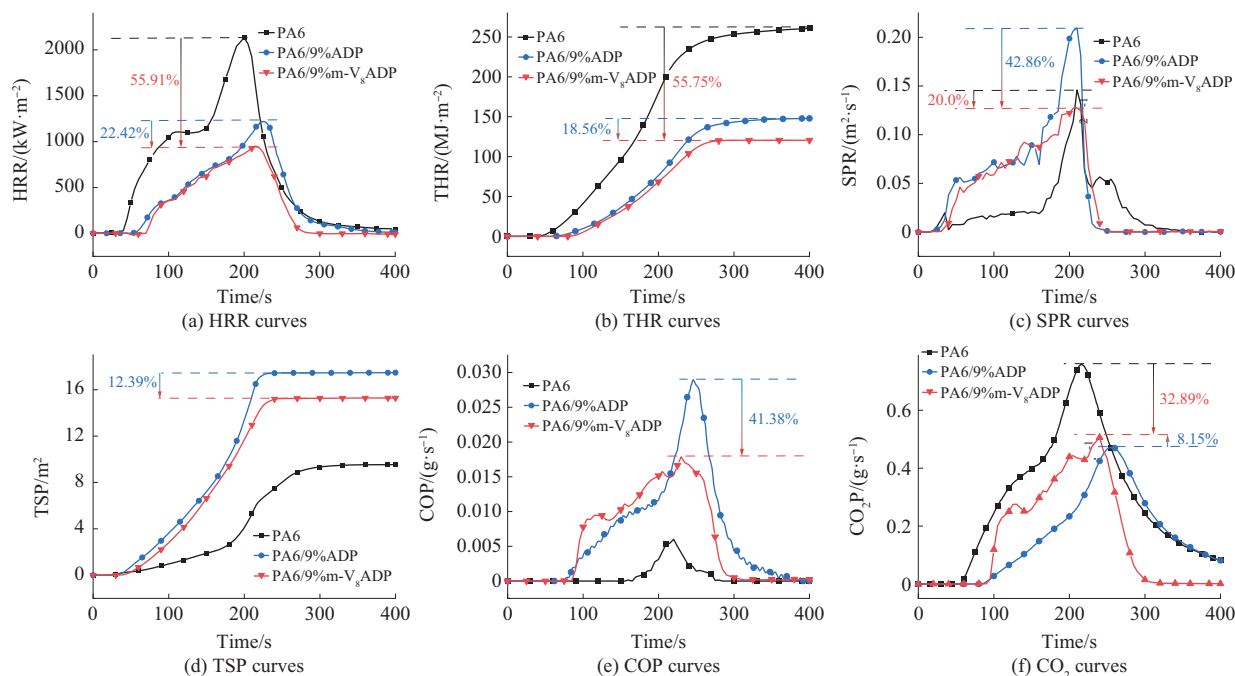


图5 PA6和FRPA6的锥形量热曲线

Fig. 5 Cone calorimetric curves of PA6 and FRPA6

表5 PA6和FRPA6的锥形量热测试数据

Tab. 5 Conical calorimetric test data of PA6 and FRPA6

Samples	TTI/s	pHRR/(kW·m ⁻²)	THR/(MJ·m ⁻²)	SPR/(m ² ·s ⁻¹)	TSP/m ²	COP/(g·s ⁻¹)	CO ₂ P/(g·s ⁻¹)	Char/%
PA6	38	2 138.62	272.3	0.15	9.55	0.006	0.76	0.36
PA6/9%ADP	55	1 215.42	147.93	0.21	17.44	0.029	0.47	1.71
PA6/9% <i>m-V</i> ₈ ADP	65	942.91	120.48	0.12	15.28	0.017	0.51	2.08

Notes: TTI is the time to ignition; pHRR is the peak heat release rate; THR is the total heat release; SPR is the smoke production rate; TSP is the total smoke production; COP is the carbon monoxide production rate; CO₂P is the carbon dioxide production rate; Char is the char residue.

2.5 FRPA6复合材料的气相降解产物分析

采用TG-IR对PA6和FRPA6复合材料热降解过程中产生的挥发性产物进行表征。FTIR谱中 $2\,940\sim 2\,870\text{ cm}^{-1}$ 对应于可燃性烃类降解产物C—H键的伸缩振动峰^[21], $1\,710\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰归属于PA6降解产物中C=O的伸缩振动^[22], $1\,152\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于阻燃剂降解产物中P—O键的伸缩振动^[23]。图6为对上述三组吸收峰进行积分处理,得到的吸光度随温度变化曲线。如图6a所示,PA6在 $470\sim 480\text{ }^{\circ}\text{C}$ 释放大量的含C—H和C=O的化合物,且C=O和C—H的半峰全宽(FWHM)较小,积分面积(A)较大,说明PA6燃烧速率大,快速释放出大

量的可燃气体。图6b、图6c可以看出,PA6/9%ADP和PA6/9%*m-V*₈ADP复合材料的C=O和C—H的吸收峰值出现时间延后,且A值降低超过50%,同时FWHM变宽接近1倍,这表明FRPA6复合材料热降解释放可燃性物质的速率下降,且量明显减少,说明阻燃复合材料中PA6基体的热降解明显受到抑制。PA6/9%*m-V*₈ADP复合材料中的P—O键吸收峰值出现的温度略低于PA6/9%ADP,这一结果与TG分析中 $T_{5\%}$ 结果一致,且A值与FWHM值都明显变大,这表明其气相中含磷自由基的量更多,能更好地抑制燃烧的链式反应,气相阻燃效率更高。

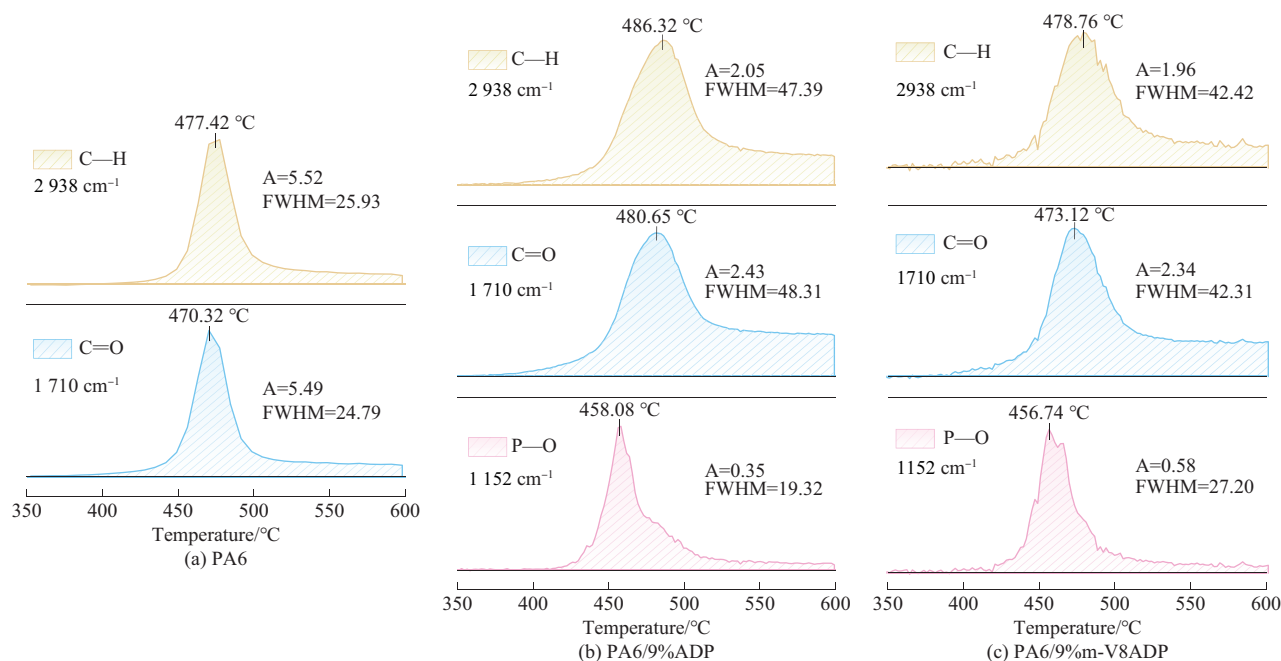


图6 纯PA6、PA6/9%ADP和PA6/9%*m-V*₈ADP在 $2\,938$ 、 $1\,710$ 、 $1\,152\text{ cm}^{-1}$ 处峰的吸光度随温度变化曲线

Fig. 6 Absorbance vs. temperature curves of the peaks at $2\,938$, $1\,710$, $1\,152\text{ cm}^{-1}$ of pure PA6, PA6/9%ADP, and PA6/9%*m-V*₈ADP

2.6 FRPA6复合材料的残炭分析

通过对锥形量热仪测试后的残炭分析推断凝聚相阻燃增强机制,炭残的数码照片如图7所示。由图7a可以观察到PA6燃烧后几乎没有炭层残留;图7b可见PA6/9%ADP复合材料燃烧后残炭明显增多,但炭层SEM照片发现炭层表面有裂纹和孔洞存在,破坏了炭层的连续性,无法起到较好的隔热和屏蔽作用。由图7c可以观察到PA6/9%*m-V*₈ADP复合材料的残炭量不仅增加,而且呈现出更加致密均匀的炭层结构。结合表2中数据分析,*m-V*₈ADP自身降解时成炭量比ADP少10%,但二者混合使用后阻燃复合材料能形成更多更加致密的炭层,这说明ADP表面重构后,与PA6的“界面耦合”作用改变了

阻燃复合材料降解路径,能有效促进基体成炭。均匀致密的炭层能够有效地抑制燃烧过程中可燃气体的释放,同时起到良好的隔热作用,由此推断,改性阻燃剂*m-V*₈ADP提升了ADP对PA6在凝聚相中的阻燃作用。

通过EDS进一步分析残炭表面的元素分布和含量。与PA6/9%ADP复合材料相比,PA6/9%*m-V*₈ADP复合材料的残炭中磷元素含量(17.3%),约为PA6/9%ADP残炭中磷量(8.3%)的两倍,同时具有更高的P/O比(0.37)和更多的铝元素含量,这说明炭层具有更高的交联程度和更致密的炭质结构,表明*m-V*₈ADP和ADP混合使用时,阻燃剂从“自身降解”转向“与基体协同成炭”,凝聚相的阻燃作用增强。

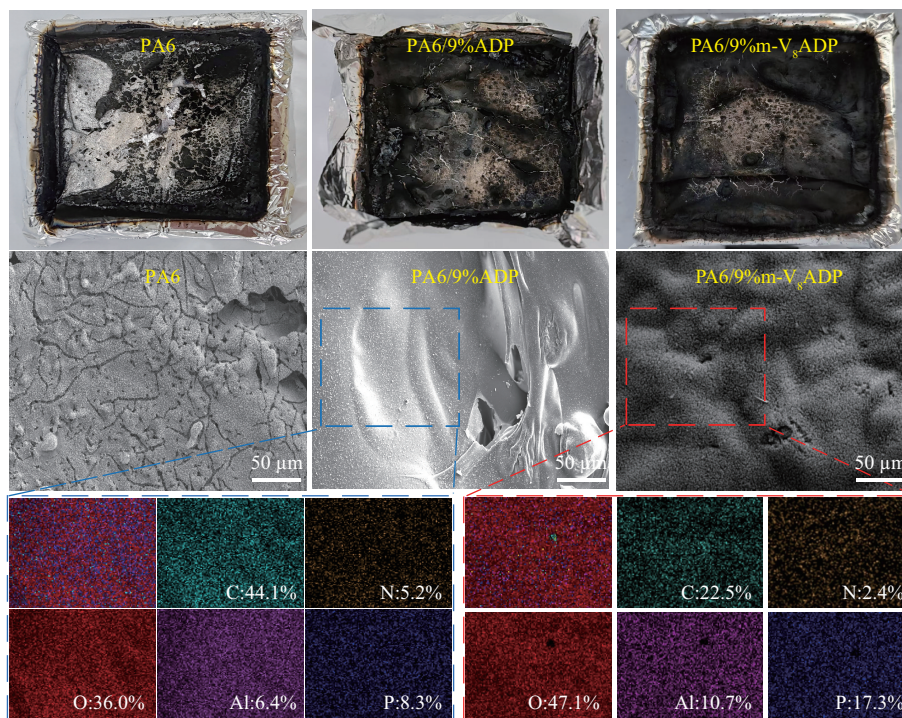


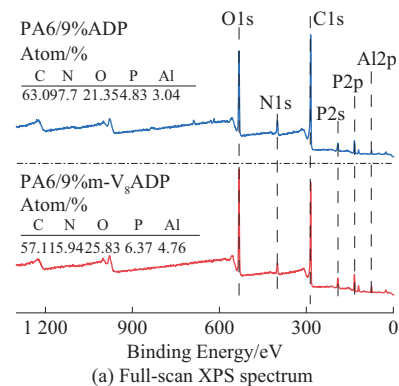
图7 经过锥形量热测试后残炭的数码照片和SEM图像以及PA6/9%ADP和PA6/9% m-V₈ADP的EDS能谱分析

Fig. 7 Digital photos and SEM micrographs of char residues after conical calorimetric test and EDS analysis for PA6/9%ADP and PA6/9% m-V₈ADP

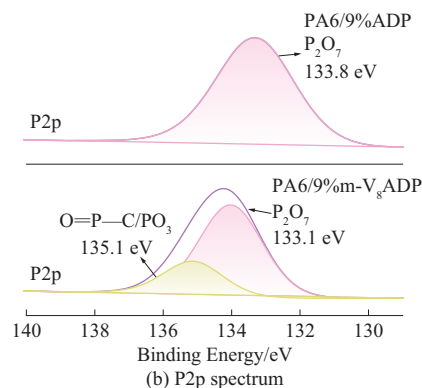
图8a为XPS炭层元素含量与结合态测试结果。与PA6/9%ADP复合材料相比,PA6/9% m-V₈ADP复合材料的P、Al元素含量变化趋势同EDS结果一致。图8b为P2p高分辨率谱图,PA6/9%ADP复合材料仅显示一个P₂O₇结构(133.3 eV),而PA6/9% m-V₈ADP的P2p谱图呈现两个结合能峰,分别位于133.1 eV和135.1 eV,归属于P₂O₇以及PO₃或O=P—C结构^[24-25]。炭层中PO₃结构可能是ADP未完全分解的残留结构,表明炭层发挥良好的隔绝热和氧的作用后,材料基体的热分解受到抑制,阻燃剂亦不能完全分解。

2.7 FRPA6复合材料的性能增强机制

在工程应用背景下,阻燃复合材料的综合性能是衡量其实际使用价值的重要指标。图9为材料的综合性能对比,纯PA6具备优异的力学性能,其拉伸强度、弯曲强度及缺口冲击强度分别为80.87、99.96 MPa和6.58 kJ/m²。阻燃复合材料PA6/9%ADP的力学性能明显下降,拉伸、弯曲和缺口冲击强度分别下降18.35%、2.75%及17.63%,这主要归因于疏水性的ADP在极性较大的PA6基体中相容性不好、分散性欠佳。图10为FRPA6复合材料淬断面的SEM图像。如图10a所示,SEM图像上观察到大量团聚的ADP颗粒(用黄色圆圈标记)分散在淬断截面上,以及若干微小孔洞(用红色圆圈标记),这些颗粒和



(a) Full-scan XPS spectrum



(b) P2p spectrum

图8 PA6/9%ADP和PA6/9% m-V₈ADP的XPS谱图

Fig. 8 XPS spectra of PA6/9%ADP and PA6/9% m-V₈ADP

孔洞破坏了聚合物分子链的紧密排列结构,形成应力集中点与空洞,从而严重影响PA6力学性能。与PA6/9%ADP相比,PA6/9% m-V₈ADP复合材料的弯

曲强度下降 0.99%,但拉伸和缺口冲击强度分别提升 1.23%和 3.12%。从图 10b 的淬断截面观察,团聚颗粒及 ADP 与 PA6 基体之间的孔洞基本消失,表明 ADP 经辐照改性后,在 PA6 中的分散性及与之相容性显著增加,从而减少了对 PA6 力学性能的影响。随着辐照强度的增大,PA6/9% m -V₆ADP 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度均呈上升趋势,这可能是由于辐照强度的增大,接枝上极性酯基越多,酯基氧和 PA6 分子中—COOH、—NH—、—NH₂ 的氢之间的氢键作用增强,增加了 V₆ADP 和 PA6 之间的界面耦合作用^[25],提升了阻燃剂的分散性和相容性。为验证这一推测,本文通过动态热机械分析(DMA)研究了复合材料的储能模量(E'),结果如图 11 所示。与纯 PA6 相比,阻燃复合材料的储能模量均提高了,且 PA6/ m -V₆ADP 复合材料的储能模量均高于 PA6/ADP 复合材料,随辐照剂量增大,储能模量变大。DMA 结果证实 ADP 表面接枝酯基后,其与 PA6 之间的界面耦合作用增强,酯基越多,分子间氢键作用越大,相容性越好,分散性也变好。

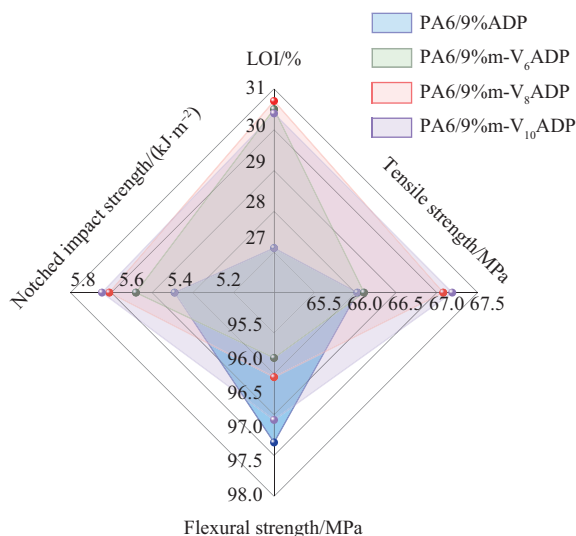


图 9 FRPA6 复合材料的综合性能

Fig. 9 Overall properties of FRPA6 composites

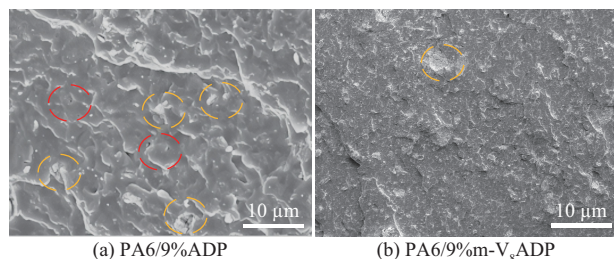


图 10 FRPA6 复合材料淬断面的 SEM 图像

Fig. 10 SEM images of cryo-fractured surfaces of FRPA6 composites

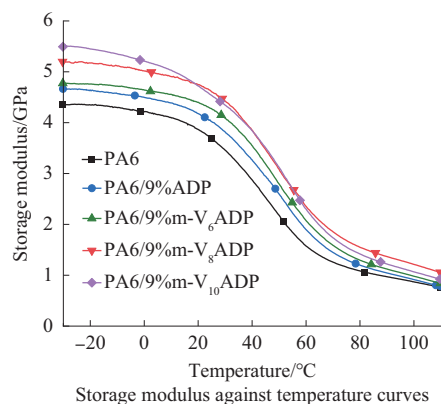


图 11 PA6 与 FRPA6 复合材料的储能模量曲线

Fig. 11 Storage modulus curves of PA6 and FRPA6

3 结论

(1) 本文成功对阻燃剂 ADP 表面进行极性官能团重构,使其热稳定性显著提高。

(2) ADP 与 m -V₆ADP 以 93:7 的质量比混合加入 PA6 中,所需阻燃剂质量分数降低至 9%,获得的一系列阻燃复合材料 PA6/9% m -V₆ADP 的垂直燃烧通过 UL 94 V-0 级。

(3) PA6/9% m -V₈ADP 复合材料的热释放与烟释放量均明显降低;气相降解产物中可燃性烃类和含羰基化合物的量减少,且释放速率减小;凝聚相炭层呈现出更好的交联程度和更强的隔热隔氧作用。因此,与单独使用 ADP 比较,ADP 与 m -V₈ADP 混合使用兼具气相和凝聚相阻燃增强作用。

(4) 结合 SEM 和 DMA 分析,结果表明 m -V₆ADP 和 ADP 混合使用显著增加了 ADP 与 PA6 基体界面间的耦合作用,提升了阻燃剂的分散性和相容性,从而提升了阻燃复合材料的阻燃性能和力学性能,实现了低添加、抗熔滴、高效阻燃一体化。

参考文献

- [1] LU Y X, FENG J B, CHU T, et al. A 2D biobased P/N-containing aggregate for boosting fire retardancy of PA6/aluminum diethylphosphinate *via* synergy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2024, 198:73–82.
- [2] SHI X J, DU X X, HAN Y J. Enhanced flame retardancy of polyamide 6 composites *via* containing melamine polyphosphate modified boron nitride[J]. Journal of Polymer Engineering, 2026, 46(2): 154–163.
- [3] HUANG B L, MA M, LIU Z S, et al. A strategy toward improving flame retardancy and thermal oxidative stability of polyamide 6 based on cuprous diethylphosphinate[J]. Polymer, 2024, 302. DOI: 10.1016/j.polymer.2024.127046.
- [4] 王伟,姜致言,陈卓.电子电气领域用无卤阻燃尼龙 6 的研究[J].当代化工研究,2025(17):182–184.

- WANG Wei, JIANG Zhiyan, CHEN Zhuo. Research on halogen-free flame-retardant nylon 6 for electronics and electrical field[J]. *Modern Chemical Research*, 2025(17):182–184.
- [5] XU S J, XIANG Y S, HUAN X Y, et al. Effect of different IFS (MWCNTs, BN, and ZnO) on flame retardant, thermal and mechanical properties of PA6/aluminum diisobutyl phosphinate composites[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2024, 30 (6):1 584–1 598.
- [6] ZOU W Q, LUO K Q, XU J, et al. Preparation and properties of toughened/flame-retardant PA6/glass-fiber composites reinforced by linear polyphosphazene elastomers[J]. *Polymer Composites*, 2024, 45(13):12 273–12 288.
- [7] LI J X, QIAN L J, XI W, et al. Alloying synergistic flame retardant effect on PA6 by polyimide containing alkyl hypophosphate structure[J]. *European Polymer Journal*, 2024, 211. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.113033.
- [8] QIN R D, YUAN W X, FU J J, et al. A reactive flame retardant based on functionalized α -amino- ϵ -caprolactam with a P-C-N bond structure for copolymerized flame-retardant polyamide[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2025, 238. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2025.111363.
- [9] SHAN H, YAN L L, XU B, et al. Polyphosphamide containing triazine and melamine cyanurate for flame-retardant PA6[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(7):5 322–5 333.
- [10] TAWIAH B, ULLAH S, DE CACHINHO CORDEIRO I M, et al. Nanodiamond decorated phosphor-silicone thermally conductive PA6 composites with excellent flame retardancy, nanomechanical and thermo-pyroelectric response[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 511. DOI:10.1016/j.cej.2025.162249.
- [11] TOMIAK F, SCHOEFFEL A, RATHBERGER K, et al. A synergistic flame retardant system based on expandable graphite, aluminum (diethyl-) polyphosphinate and melamine polyphosphate for polyamide 6[J]. *Polymers*, 2021, 13(16). DOI: 10.3390/polym13162712.
- [12] LU Y X, FENG J B, YI D Q, et al. Strong synergistic effects between P/N-containing supramolecular microplates and aluminum diethylphosphinate for fire-retardant PA6[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2024, 176. DOI:10.1016/j.compositesa.2023.107834.
- [13] ZHANG W, LI H, CAO W H, et al. A key role of a bio-based charring-coupling agent in flame retardant and anti-dripping performance of polyamide 6/aluminum diethylphosphinate[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(34). DOI:10.1002/app.54327.
- [14] 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.
- [15] ZHANG X, DING S, GUAN Q H, et al. Enhancing thermal properties, flame retardant and mechanical of multifunctional rigid polyurethane foam modified with zinc borate and aluminum diethyl hypophosphite[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2025, 278. DOI:10.1016/j.applthermaleng.2025.127427.
- [16] ZHANG L, LIU D Y, YU C X, et al. Synergistic flame retardancy in polyamide 6 via a binary phosphorus anti-dripping system[J]. *Polymer*, 2026, 343. DOI:10.1016/j.polymer.2025.129431.
- [17] YAO Q, CAO W H, ZHAO Y Y, et al. Synthesis and application of hybrid aluminum dialkylphosphinates as highly efficient flame retardants for polyamides[J]. *Polymers*, 2023, 15(23). DOI: 10.3390/polym15234612.
- [18] PAN Y, SONG L, WANG W M, et al. Polydimethylsiloxane wrapped aluminum diethylphosphinate for enhancing the flame retardancy of polyamide 6[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(35). DOI:10.1002/app.49027.
- [19] 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. DOI: 10.1016/j.jaap. 2025.10 7420.
- [20] LIU H F, LONG W, LI Q S, et al. Interface coupling strategy for significantly improving flame-retardant efficiency of polyamide 6/aluminum diethylphosphinate composites[J]. *Composites Communications*, 2025, 59. DOI:10.1016/j.coco.2025.102543.
- [21] WANG Z Q, LIU A, LI Y Y, et al. Synthesis and application of recyclable plant-based benzimidazole phytate for flame retardant PA6 filaments with excellent anti-dripping performance[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2025, 241. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2025.111550.
- [22] ZHOU H, LIANG M X, LU Y H, et al. Self-crosslinking phosphorus-containing durable flame retardants for cotton fabrics [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 229. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2024.110957.
- [23] YU S Y, WANG W, YU F H, et al. A green synthesis strategy for liquid microcapsule flame-retardant polyurethane foam: Lowering consumer health risks from flame retardant inhalation and ensuring long-lasting fire safety[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 483. DOI:10.1016/j.jclepro.2024.144272.
- [24] FENG H S, LI D H, CHENG B, et al. A cross-linked charring strategy for mitigating the hazards of smoke and heat of aluminum diethylphosphonate/polyamide 6 by caged octaphenyl polyhedral oligomeric silsesquioxanes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424. DOI:10.1016/j.jhazmat.2021.127420.
- [25] HUANG W J, HE W T, LONG L J, et al. Highly efficient flame-retardant glass-fiber-reinforced polyamide 6T system based on a novel DOPO-based derivative: Flame retardancy, thermal decomposition, and pyrolysis behavior[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 148:26–41.