http://pmse.scu.edu.cn

磷-硅协同阻燃体系对聚酰胺 66 性能的影响

付晓婷, 张竞帆, 于向天, 谢海生, 冉国文, 曹艳肖
(中蓝晨光化工研究设计院有限公司, 四川 成都 610041)

摘要: 为解决二乙基次膦酸铝(ADP)阻燃效率低、在高温高湿条件下易析出的缺点,文中以 ADP 为主阻燃剂,甲基苯基硅树脂为阻燃协效剂,制备了一种磷硅复配阻燃剂,旨在开发一种适用于新能源汽车等高端领域的高性能无卤阻燃尼龙 66(PA66)材料。通过红外光谱、扫描电镜、X 射线光电子能谱、激光粒度仪、接触角、吸水率等测试手段对阻燃剂进行了表征。结果表明,仅添加 ADP 或甲基苯基硅树脂时,PA66 均未能通过阻燃评级,而在二者复配后表现出磷-硅协同阻燃效应,其阻燃等级达到 UL-94 V-0 级别。磷硅阻燃剂复配后,ADP 表面形成了有机硅层。当磷硅阻燃剂中的甲基苯基硅树脂含量在 11% 时,阻燃剂接触角变大,吸水性降低,粒径分布变窄,残炭量增加。将磷硅复配阻燃剂用于阻燃增强 PA66 材料后,其阻燃效率得到显著提高,当甲基苯基硅树脂含量为 11% 时,阻燃效果最优,垂直燃烧性能可达到 1.6 mm V-0 级,灼热丝起燃温度(GWIT)提高了 25 ℃,相对漏电起痕指数(CTI)和传统磷氮体系相比提高了 225 V。该材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度均保持稳定。此外,高温高湿老化 1000 h 后,表面析出远低于传统磷氮阻燃体系,阻燃性能也依然保持 V-0 级。

关键词: 阻燃剂;甲基苯基硅树脂;二乙基次膦酸铝;尼龙 66
中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2026)07-0121-11

尼龙 66(PA66)作为一种工程塑料,因其高强度、高韧性、优良的电气性能、耐油性及耐磨性等特点,在电子电器、汽车、高铁和飞机等众多领域得到了广泛应用。近年来,随着新能源汽车产业的迅猛发展,对用于电池包、高压连接器、充电枪等核心部件的尼龙材料提出了更高的要求。材料需要无卤阻燃,具备优异的阻燃性能,以防止电气故障引发的火灾风险;必须保证在使用环境中阻燃剂不析出,确保材料在车辆全生命周期内阻燃性能的稳定。此外,为了防止高电压环境中漏电起痕可能引发的电路系统短路问题,材料需具有优异的相对漏电起痕指数(CTI)以确保设备具有长期可靠的电气绝缘性。

目前,尼龙材料的无卤阻燃体系主要包括磷系阻燃剂(红磷、二乙基次磷酸铝等)和氮系阻燃剂(三聚氰胺氰尿酸盐、三聚氰胺聚磷酸盐等)[1-4]。红磷具有有效磷含量高、添加量少的优点,但其鲜艳的颜色、易燃性以及与水反应生成高毒性磷化氢的特性限制了应用[5-6]。二乙基次膦酸铝(ADP)因出色的热稳定性、环境友好性及良好的阻燃性能,广泛应用于尼龙等工程塑料中[7]。但 ADP 单独使用时阻燃效果有限,在玻纤增强 PA66 体系中,仅添加 ADP 阻燃剂时,材料的垂直燃烧性能只能达到 V2 级阻燃水平。氮系阻燃剂因低烟、无毒特性备受关注,但其单独使用时阻燃性不稳定,添加量高,易导致材料力学性能下降,行业内多通过磷氮阻燃剂复配提升其阻燃性能[8-9]。然而,传统的磷氮复配阻燃增强尼龙在湿热环境中表现出明显的缺陷[10],在高温高湿环境中,阻燃剂极易析出至材料表面,导致阻燃性能下降,且磷氮复配体系的 CTI 难以达到 600 V 的新要求。

针对传统阻燃尼龙材料的技术瓶颈,近年来研究人员和企业开展了多项创新性探索。有学者开发

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0102
收稿日期: 2025-07-11
通讯联系人: 付晓婷, 主要从事无卤阻燃剂和改性塑料方向的研究, E-mail: fuxiaoting@sinochina.com

了 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)及其衍生物作为高效环保磷系阻燃剂,将其作为反应型单体或与协效剂复配,能在保持力学性能的同时具有良好的阻燃效果[11-12]。但小分子 DOPO 易迁移析出,导致“喷霜”和阻燃性下降,部分衍生物耐热性不足,易在高温加工中分解。有学者通过次磷酸铝/硼酸锌复配,提高了阻燃级别,有效降低了烟密度,但是对阻燃剂析出及 CTI 并无相关研究[13]。近几年,低烟低毒的有机硅类阻燃剂在尼龙中的应用研究正在不断深入[14-15],有机硅阻燃剂目前主要以聚硅氧烷为主,具有燃烧时发烟量低、腐蚀性气体少、对尼龙力学性能(尤其是冲击韧性)影响较小的优势,但是单独使用效率低,无法达到阻燃标准(如 UL-94 V-0)。新型的有机硅阻燃剂聚倍半硅氧烷(POSS)是具有纳米笼状结构的有机-无机杂化分子[16],极低的添加量即可显著提升阻燃性,并能同时增强材料的力学性能(如拉伸强度、弹性模量)和热变形温度,这是传统阻燃剂难以做到的,但 POSS 极高的成本、复杂的合成与纯化工艺限制了其商品化应用。

本文采用二乙基次磷酸铝和甲基苯基硅树脂材料制备磷-硅复配阻燃剂,研究了液体甲基苯基硅树脂复配阻燃体系的吸水性、表面性能和粒径等性能。将此复配阻燃剂用于制备阻燃增强尼龙 66,研究了其和磷系阻燃剂的协同阻燃效果,以及对力学性能、CTI 和灼热丝起燃温度的影响,为高性能阻燃尼龙材料的设计提供了新思路。

1 实验部分

1.1 原料与设备

二乙基次膦酸铝:牌号 1230,白色粉末状产品,平均粒径 10 μm,德国科莱恩公司;PA66:牌号 EPR27,相对分子质量为 2×10^4,神马股份有限公司;甲基苯基硅树脂(Si):无色透明液体,苯基含量 61%,相对分子质量为 5×10^4,中蓝晨光化工研究设计院;玻璃纤维:牌号 EDR14-1000-940,单丝直径 14 μm,线密度 1000 tex,巨石集团;无水乙醇:分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司。

双螺杆挤出机:Φ35 机,科倍隆(南京)机械有限公司;注塑机:HTF90W1 型,宁波海天集团股份有限公司;悬臂梁摆锤式冲击试验机:XJU-5.5 型,承德市考思科学检测有限公司;万能材料试验机:RGT-10 型,深圳瑞格尔仪器有限公司;水平垂直燃烧测试仪:CZF-3 型,南京市江宁区分析仪器厂;激光粒度仪:RISE-2002 型,济南润之科技有限公司;灼热丝温度测试仪:FZ-5010A 型,东莞市瀚阳电子仪器有限公司;相对漏电起痕指数测试仪:FZ-5201 型,东莞市瀚阳电子仪器有限公司;接触角测试仪:DSA-25 型,德国克鲁斯科学仪器;多功能表面分析电子能谱仪:XSAM800 型,英国 Kratos 公司;红外光谱仪:Nicolet i50 型,美国赛默飞;扫描电子显微镜:Vega3 tesan 型,德国威格;马弗炉,BR-12N-3 型,天津博纳热新材料技术有限公司;恒温恒湿烘箱,KTHD-415TBS 型,中国台湾庆声。

1.2 样品制备

1.2.1 复配阻燃剂的制备:首先,稀释甲基苯基硅树脂液体,甲基苯基硅树脂液体 80%,无水乙醇 20%,将其混合均匀。然后将 ADP 放入高速混合机内,并将上述溶液均匀喷洒在粉体表面,混合搅拌 10 min,之后将混合好的粉体在 120 ℃干燥 2 h。ADP 和甲基苯基硅树脂按不同质量比混合,如 Tab.1 所示。

Tab. 1 Formulations of the P-Si flame-retardants

Samples	ADP/Si05	ADP/Si11	ADP/Si17
w(ADP)/%	95	89	83
w(Si)/%	5	11	17

1.2.2 阻燃增强 PA66 的制备:分别采用 ADP、甲基苯基硅树脂和 ADP/甲基苯基硅树脂复配阻燃剂,制备无卤阻燃增强 PA66。

将 PA66 树脂和阻燃剂按照 Tab.2 质量比混合均匀,加入到双螺杆挤出机料斗中,玻璃纤维从双螺杆挤出机的玻纤口加入,所有物料经过双螺杆熔融挤出、牵条、水冷、切粒,之后将改性粒子在 120 ℃,干燥 6 h。

挤出机温度设定为 260~275 ℃,螺杆转速为 200 r/min,性能测试样条用注塑机制备,注塑温度为 250~265 ℃,注塑压力为 60 MPa。试样成型后在温度为(23±1)℃、湿度为 50%±5% 的标准环境中放置 24 h

后按国标测试。阻燃增强 PA66 配方如 Tab.2 所示。

Tab. 2　Formulation of flame-retardant reinforced PA66

Samples	PA66-ADP	PA66-Si	PA66-ADP/Si05	PA66-ADP/Si11	PA66-ADP/Si17	PA66-ADP/N
w(PA66)/%	52	68	52	52	52	52
w(ADP)/%	18					13
w(Si)/%		2				
w(ADP/Si05)/%			18			
w(ADP/Si11)/%				18		
w(ADP/Si17)/%					18	
w(MPP)/%						5
w(Glass fibers)/%	30	30	30	30	30	30

1.3　测试与表征

1.3.1　红外光谱分析:将制备得到的样品热压成膜,通过傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对其进行测试。波数扫描范围为 400~4000 cm^{-1},分辨率为 0.4 cm^{-1}。

1.3.2　扫描电镜表征:将样品喷金,放入扫描电镜内观测形貌。

1.3.3　X 射线光电子能谱分析:采用多功能表面分析电子能谱仪(XPS),Al 靶(1486.6 ev)X 光枪,在 12 kV×15 mA 功率下,分析室本底真空 2×10^{-7} Pa,采用 FAT 方式,分辨率 0.9 eV,全谱收谱能量范围 0~1400 eV。

1.3.4　粒径测试:将 1.0 g 样品放入 100 mL 水中,超声分散 1 min 后,采用激光粒度仪进行测试。测试温度为 25 ℃,采用水作为分散介质,分散介质折射率为 1.333,单次采样时间为 5 s。

1.3.5　接触角测试:采用固着滴测角法测试,以水为极性液体。阻燃粉末通过压片机压成片状。通过注射器在样品表面沉积 1 滴 2 μL 的选定的探针液体。在室温(25 ℃)进行。

1.3.6　吸水率测试:将原始粉体称量质量,放入恒温恒湿烘箱中 12 h,温度为(85±1)℃,湿度为 85%±1%,再次称量其质量,采用式(1)计算吸水率(R)

$$R=(m_1-m_0)/m_0 \qquad (1)$$

式中:m_0——吸水前样品质量,g;m_1——吸水后样品的质量,g。

1.3.7　力学性能测试:拉伸测试,按照国标 GB/T 1040—2008 测试,注塑样条,拉抻速度为 10 mm/min。弯曲测试,按照国标 GB/T 9341—2008 测试,注塑样条,加载速度为 2 mm/min;悬臂梁缺口冲击强度测试,按照国标 GB/T 1843—2008 测试,摆锤能量为 2.75 J。

1.3.8　垂直燃烧测试:按照国标 GB/T 2408—2008 测试,样条尺寸为 125 mm×13 mm×1.6 mm。

1.3.9　相对漏电起痕指数:按照国标 GB/T 4207—2003 规定进行测试与分级。

1.3.10　灼热丝性能:按照国标 GB/T 5169.11—2006 测试材料灼热丝性能。样品尺寸为 60.0 mm×60.0 mm×2.0 mm。

1.3.11　成炭性分析:将原始粉体称量质量,放入马弗炉中,设置温度为 750 ℃,2 h 后测试其残余质量,采用式(2)计算残炭量

$$W=(m_a-m_b)/m_a \qquad (2)$$

式中:m_a——原始样品质量,g;m_b——残余质量,g。

1.3.12　湿热老化性能分析:将样品放置于恒温恒湿箱中,温度为(85±1)℃,湿度为 85%±1%,1000 h 后取出,观察其外观情况,并测试其阻燃性能。

2　结果与讨论

2.1　红外分析

从 Fig.1 可以看出,纯 ADP 在 1271 cm^{-1} 处出现了 P═O 的伸缩振动吸收峰,1070 cm^{-1} 处为 P—O 键特征吸收峰。复配后的阻燃剂在保留上述 ADP 特征吸收峰的基础上,在 3400 cm^{-1} 出现宽弱峰,属于

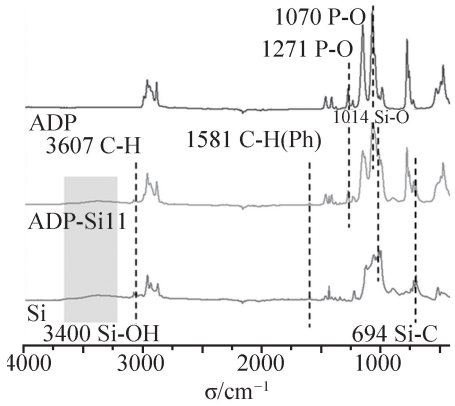


Fig. 1 Infrared spectra of ADP, methylphenyl silicone resin, and the synergistic flame retardant

Si—OH 的伸缩振动吸收峰。3067 cm^{-1} 为 C—H 键的伸缩振动峰，1581 cm^{-1} 是苯环中不饱和 C—H 伸缩振动吸收峰。1014 cm^{-1} 和 694 cm^{-1} 处分别为硅树脂中的 Si—O 和 Si—C 结构特征峰[17]。通过红外光谱可以看出，甲基苯基硅树脂与 ADP 成功混合。

2.2 SEM 分析

如 Fig.2～Fig.5 所示，通过扫描电镜可以看出，纯 ADP 粉体棱角清晰，表面有小孔洞。随着磷硅复配阻燃剂中甲基苯基硅树脂含量的增加，ADP 粉体表面被硅树脂逐渐浸润包裹。当甲基苯基硅树脂含

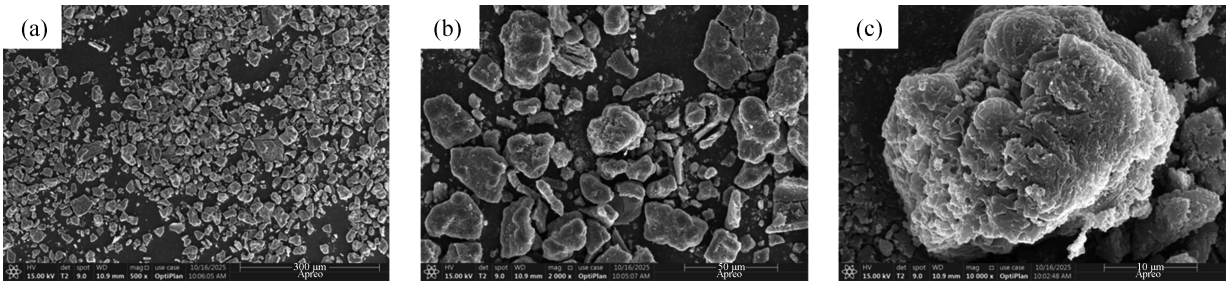


Fig. 2 SEM images of the ADP flame retardant: (a) low magnification (500×); (b) medium magnification (2000×); (c) high magnification (10000×)

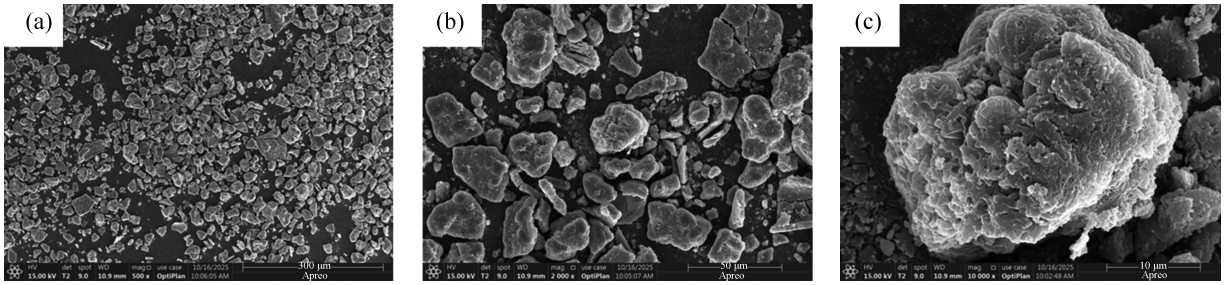


Fig. 3 SEM images of the ADP/Si05 composite flame retardant: (a) low magnification (500×); (b) medium magnification (2000×); (c) high magnification (10000×)

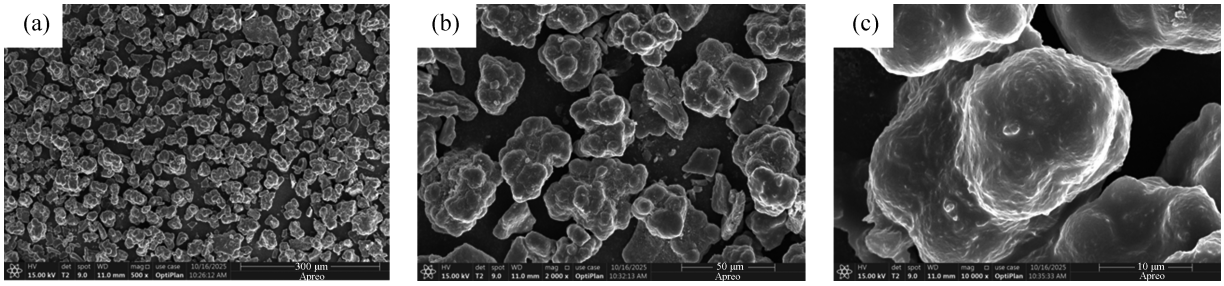


Fig. 4 SEM images of the ADP/Si11 composite flame retardant: (a) low magnification (500×); (b) medium magnification (2000×); (c) high magnification (10000×)

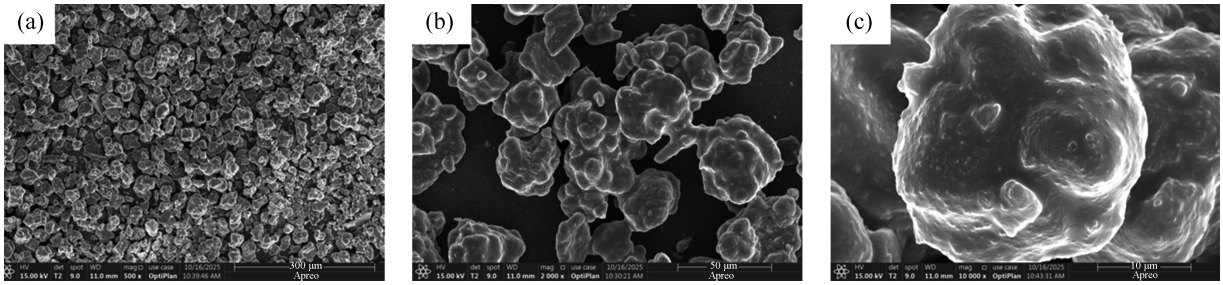


Fig. 5　SEM images of the ADP/Si17 composite flame retardant: (a) low magnification (500×); (b) medium magnification (2000×); (c) high magnification (10000×)

量为 11%时,ADP 粉体表面被硅树脂层完全包裹,表面圆润光滑,且颗粒间开始出现黏连现象。当硅树脂含量增加到 17%时,颗粒间黏连现象更明显。以上现象表明,有机硅树脂以包覆层的形式存在于 ADP 表面,且包覆层均匀。

2.3　XPS 分析

对纯 ADP 和 ADP/甲基苯基硅树脂复配阻燃剂进行 XPS 测试,结果如 Tab.3 所示。测试结果显示,

Tab. 3　XPS data of ADP and the synergistic flame retardant

Samples	ADP	ADP/Si11
O/%	29.9	27.5
C/%	55.8	58.0
P/%	10.8	8.7
Al/%	3.5	3.3
Si/%	0	2.5

ADP 阻燃剂表面含有氧(O)、碳(C)、磷(P)和铝(Al)元素。而磷硅复配阻燃剂表面出现了硅(Si)元素,硅元素含量从 0 增加至 2.5%,同时磷元素含量从 10.8%降至 8.7%,铝元素含量从 3.5%降至 3.3%。这进一步表明复配阻燃剂中含有甲基苯基硅树脂,且硅树脂分散在阻燃剂表面。

2.4　粒径分析

对 ADP 和不同配比的磷硅复配阻燃剂进行粒径测试,结果如 Fig.6 所示。当复配阻燃剂中的甲基苯基硅树脂含量为 5%和 11%时,曲线整体向大尺寸方向平移,阻燃剂的粒径分布变窄,无多峰现象,且其平均粒径无明显变化,证明二者均匀混合。但是当甲基苯基硅树脂含量为 17%时,阻燃剂的粒径分布呈双峰,其平均粒径明显高于 ADP,说明过量的甲基苯基硅树脂会让 ADP 颗粒黏结成块,故出现 1 个尺寸更大的粒径分布峰。

2.5　接触角和吸水率分析

传统的磷氮系阻燃剂在潮湿环境中会吸水,吸水后阻燃剂析出,引起阻燃性能下降。接触角是衡量粉体表面亲水性或疏水性的重要参数。Fig.7 展示了纯水在 ADP 和复配阻燃剂表面的接触角图像,Tab.4 列出了相应的接触角测试结果。从测试结果可知,ADP 的接触角是 90.3°,复配阻燃剂的接触角是 109.2°,与纯 ADP 相比,其接触角明显增大,疏水性增强。这种疏水性增强的原因在于甲基苯基硅树脂分子结构中含有疏水性的甲基、苯基等基团,当其包裹在粉体表面时,这些疏水性基团暴露在表面,有效降低了表面能,从而使得接触角增大。Tab.4 还列出了常规 ADP 和复配阻燃剂在 85 ℃,85%相对湿度条件下放置 12 h 后的吸水率数据。结果显示,磷硅复配阻燃剂的吸水率显著低于纯 ADP。这种吸水率的降低归因于有机硅在粉体表面形成的疏水性涂层[18],该涂层能够有效阻止水分子与粉体表面接触,从而显著降低粉体的吸水性。

Tab. 4　Comparison of contact angle and water absorption of ADP before and after blending

Sample	ADP	ADP/Si11
Contact angle/(°)	90.3	109.2
Water absorption/%	0.47	0.35

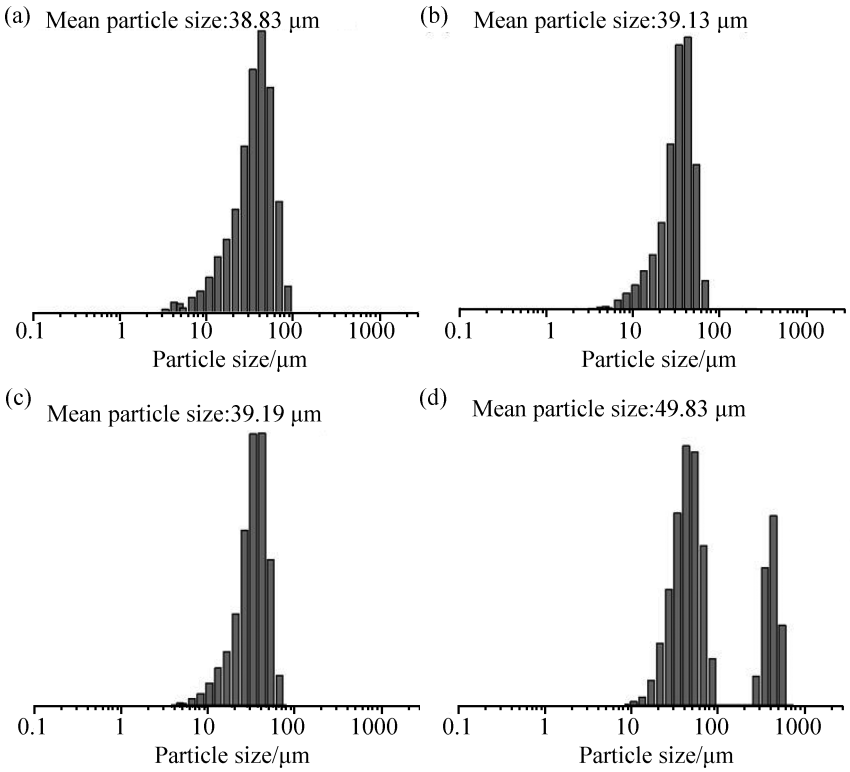


Fig. 6 Particle size distribution of (a) ADP, (b) ADP/Si05, (c) ADP/Si11 and (d) ADP/Si17

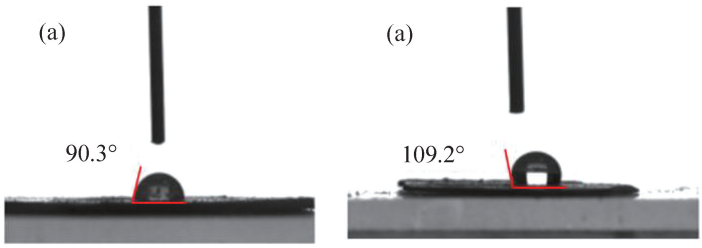


Fig. 7 Contact angle images of (a) conventional ADP and (b) synergistic flame retardant

2.6 力学性能分析

Tab.5 展示了 ADP 和磷硅复配阻燃剂分别制备的阻燃增强 PA66 的力学性能。结果表明,和只添加 ADP 的阻燃尼龙(PA66-ADP)相比,复配阻燃剂制备的阻燃尼龙(PA66-ADP/Si11)的拉伸强度和弯曲强度保持不变,缺口冲击强度和无缺口冲击强度有一定提高,缺口冲击强度从 11.1 kJ/m^2 提高到 12.3 kJ/m^2,无缺口冲击强度从 74.9 kJ/m^2 提高到 79.9 kJ/m^2。冲击强度的提高可归因于甲基苯基硅树脂良好的润滑性,可以让阻燃剂在尼龙树脂中的分散性更加均匀,减少了粉体与尼龙树脂之间的应力集中,从而提高了尼龙树脂的冲击强度,赋予材料更优

Tab. 5 Mechanical performance parameters of PA66 composite materials

Samples	Tensile strength /MPa	No notch impact strength /%	Notch impact strength /(kJ·m^{-2})	No notch impact strength /(kJ·m^{-2})
PA66-ADP	136.2±1.0	214.2±1.6	11.1±0.2	74.9±0.7
PA66-ADP/Si11	136.7±1.5	215.7±2.1	12.3±0.3	79.9±0.8

异的力学性能。

2.7　阻燃性能

新能源汽车的电池系统在电池发生短路、过充或碰撞等异常情况下,易引发火灾,其高压连接器、充电枪等部件在高电压、大电流的环境中工作,也易过热燃烧,故新能源汽车对材料的阻燃性能要求极高。Tab.6 展示了 ADP、甲基苯基硅树脂和磷硅复配阻燃剂阻燃增强 PA66 材料的垂直燃烧性能。从 Tab.6 可以看出,当仅添加 18% ADP 或仅添加 2%的苯基硅树脂时,材料的阻燃性能均较差,其垂直燃烧测试中无法达到有效分级。然而,在保持总添加量仍为 18%的前提下,将 ADP 与苯基硅树脂进行复配后,体系的阻燃性能显著提升,燃烧时间明显缩短。特别地,当复配体系中苯基硅树脂含量为 11%时,样品表现出离火即熄的行为,并在 UL-94 垂直燃烧测试中达到 V-0 级别。上述结果清晰地表明,单一的 ADP 或苯基硅树脂对该尼龙体系的阻燃作用有限,而两者经适宜比例复配后产生了显著的协同阻燃效应,表现出典型的“磷-硅协效”作用,其阻燃性能远优于各组分单独使用时的叠加。

Tab. 6　Flame retardant properties and glow wire test data of flame-retardant and reinforced PA66

Samples	UL-94	GWIT/℃
PA66-ADP	No	725
PA66-Si	No	725
PA66-ADP/Si05	V2	725
PA66-ADP/Si11	V0	750
PA66-ADP/Si17	V1	750
PA66-ADP/N	V0	750

灼热丝起燃温度(GWIT)是评估电子电器产品阻燃安全性的另一个重要指标。Tab.6 列出了常规 ADP 和磷硅复配阻燃剂阻燃增强 PA66 材料的灼热丝起燃温度数据。结果显示,当复配阻燃剂中甲基苯基硅树脂的含量为 11%或者更高时,其制备的 PA66-ADP/SI11 样品相比单独添加 ADP 和甲基苯基硅树脂的体系,灼热丝起燃温度提高了 25 ℃。

2.8　成炭性分析

为了深入理解协同阻燃机理,进行了阻燃剂的成炭性能测试,并对阻燃增强 PA66 的炭层结构进行了表征。如 Tab.7 所示,通过测试 ADP、甲基苯基硅树脂和 ADP/Si11 在空气中的残炭量发现,ADP 在空气中燃烧后的残炭量是 26%,甲基苯基硅树脂是 46%。甲基苯基硅树脂含量 11%的磷硅复配阻燃剂的残炭量是 30%。甲基苯基硅树脂具有较好的成炭性,故 ADP 和其复配后的阻燃剂成炭性能更好。液体甲基苯基硅树脂易于向材料表面迁移,进而形成致密的含硅保护炭层,有效隔绝热量与氧气。与此同时,ADP 在热分解过程中产生的含磷化合物具有较强的脱水催化作用,可促进聚合物基体形成膨胀炭层。此外,ADP/Si11 的实验残炭量超过计算值,表明 ADP 和 Si 能在加热过程中协同催化成炭,两者作用下,含硅炭层进一步增强了整体炭层的致密性,从而显著提升了材料的阻燃性能。

Tab. 7　Residual mass of flame retardants during combustion in air

Sample	Expt values/%	Calcd values[a]/%
ADP	26	
Si	46	
ADP/Si11	30	28.2

[a]: $m_{\text{expt residue of ADP}}\ w_{\text{ADP}}+m_{\text{expt residue of Si}}\ w_{\text{Si}}$

进一步通过 XPS 测试对残炭的化学成分进行了分析,结果如 Fig.8 所示。Si 元素具有 2 种键合方式,分别为位于 103.6 eV 的 Si—O 结构和位于 102.5 eV 的 Si—C 结构。Fig.8(a)中 PA66-ADP 的 Si 元素主要来源于残炭中的玻璃纤维,而 Fig.8(b)中的 Si 元素则来源于玻璃纤维和有机硅树脂。随着甲基苯基有机硅树脂的加入, Si—C 键所占的比例逐渐提高,说明 Si 元素参与了成炭,进一步证明了含硅炭层的形成。

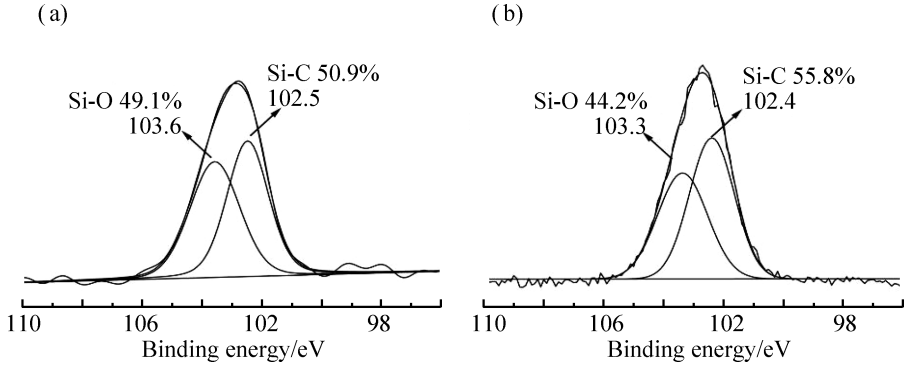


Fig. 8 Si spectra of XPS for carbon residue in flame-retardant reinforced PA66 materials: (a) PA66-ADP; (b) PA66-ADP/Si11

2.9 相对漏电起痕指数

相对漏电起痕指数是指绝缘材料在通电条件下,表面滴加电解液而不形成漏电痕迹的极限电压值。新能源汽车的电池模块和高压连接器等关键部件,需要高 CTI 值的材料来确保其在高电压、高电流条件下稳定运行。Tab.8 展示了 ADP 和磷硅复配阻燃剂阻燃增强 PA66 材料的相对漏电起痕指数测试数据。从 Tab.8 可以看出,传统的磷氮复配阻燃增强 PA66 的 CTI 值只能达到 400 V,无法满足新能源汽车等高端应用领域的需求。只添加 ADP 的体系 CTI 值为 575 V,而磷硅复配体系的 CTI 值达到 625 V,达到了新能源汽车对阻燃增强尼龙材料的要求(≥600 V)。这主要是因为在高温和电场作用下,甲基苯基硅树脂炭化后表面形成二氧化硅,能够有效减少聚合物表面炭化导电路径的形成,从而提升材料的相对漏电起痕指数。

Tab. 8 Relative tracking index of flame-retardant and reinforced PA66

Samples	Relative tracking index/V
PA66-ADP	575
PA66-ADP/Si11	625
PA66-ADP/N	400

2.10 湿热老化后的性能

磷氮系阻燃剂在湿热环境中易吸水引起阻燃剂析出,在材料表面形成一层白色粉末,影响产品的外观质量,并导致阻燃性下降,增加火灾风险、电气故障风险等。

Fig.9 是磷硅复配和磷氮复配阻燃剂制备的阻燃增强尼龙材料在温度 85 ℃、相对湿度 85% 条件下放置 1000 h 后的外观图。可以看出,传统磷氮体系(PA66-ADP/N)表面析出了一层白色的物质,而磷硅体系(PA66-ADP/Si11)的白色析出物较少。

Tab.9 是磷硅复配和磷氮复配阻燃剂制备的阻燃增强尼龙材料在温度 85 ℃、相对湿度 85% 条件下放置 1000 h 后的阻燃性能。从 Tab.9 可以看出,磷硅体系(PA66-ADP/Si11)经过湿热老化后的阻燃性能依然是 V0 级,而传统磷氮体系(PA66-ADP/N)的燃烧时间变长,阻燃性能从 V0 级下降到 V2 级。



Fig. 9 Visual comparison of PA66 composites before and after aging under high-temperature and high-humidity conditions (85 ℃, 85% RH, 1000 h): (a) PA66-ADP/Si11, initial state; (b) PA66-ADP/N, initial state; (c) PA66-ADP/Si11, after 1000 h of aging; (d) PA66-ADP/N, after 1000 h of aging

Tab. 9　Flame retardant properties of flame-retardant and reinforced PA66

Samples	t_1/s	t_2/s	Dripping	UL-94
PA66-ADP/Si11	0.8±0.2	0±0	No	V0
PA66-ADP/N	19.2±3.0	1±0.5	No	V2

3　结论

本文通过二乙基次膦酸铝(ADP)与甲基苯基硅树脂复配构建了磷-硅协同阻燃体系,解决了单一组分 ADP 阻燃效率低、传统磷氮阻燃体系在湿热老化中容易析出、相对漏电起痕指数值低的技术难题。复配后 ADP 表面形成了致密的有机硅树脂层,显著提升了阻燃剂的疏水性和成炭性。当甲基苯基硅树脂含量为 11%时,PA66 达到了 1.6 mm UL-94 V-0 的阻燃等级,灼热丝起燃温度升高了 25 ℃,相对漏电起痕指数提高了 225 V,保持了 PA66 的力学性能,其中冲击强度略有提升。经湿热老化后,材料无明显析出,阻燃性能保持稳定。本文为无卤阻燃 PA66 的高性能化设计提供了思路和方法,所制备的阻燃增强 PA66 可满足新能源汽车、电子电器的应用要求,为相关阻燃材料的研发提供了重要参考。

参考文献:

[1] Wang Y, Cui L, Zhang J, *et al*. Fire retardant treatments for polyamide 6 and 66: advances and trends over the last five years[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2025, 7: 4677-4693.

[2] Pan Y, Song L, Wang W, *et al*. Polydimethylsiloxane wrapped aluminum diethylphosphinate for enhancing the flame retardancy of polyamide 6[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137: 49027.

[3] 罗典, 范敬辉, 黄浩, 等. 三聚氰胺氰脲酸阻燃尼龙 66 热降解行为及动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(6): 35-39.
Luo D, Fan J H, Huang H, *et al*. Thermal degradation dynamic model of melamine cyanurate flame retardant nylon 66[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(6): 35-39.

[4] Guo X, Liu L, Feng H, *et al*. Flame retardancy of nylon 6 fibers: a review[J]. Polymers, 2023, 15: 2161.

[5] 杜吉, 玉杜宁, 吴宁晶. 磷系阻燃剂的微胶囊化及其在聚合物中的应用研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(1): 173-178.
Du J, Yu D N, Wu N J. Microencapsulation of phosphorous flame retardant and its application in polymers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(1): 173-178.

[6] 钟柔潮, 林修端, 黄少淮, 等. 哌嗪改性木质素/磷酸铝双重包覆红磷的制备与阻燃性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(12): 143-148.
Zhong R C, Lin X D, Huang S H, *et al*. Preparation and flame retardancy of piperazine modified lignin/aluminum phosphate double-coated red phosphorus[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(12): 143-148.

[7] Levchik S. Phosphorus-based flame retardants [M]//Non-halogenated flame retardant handbook. John Wiley & Sons, Inc. and Scrivener Publishing, 2021: 23-99.

[8] 张聪娟, 刘渊. 三聚氰胺氰尿酸盐阻燃增强及填充尼龙 66 的研究[C]//2014 年全国高分子材料科学与工程研讨会学术论文集(下册). 成都: 2014 年全国高分子材料科学与工程研讨会, 2014.

[9] Lu X S, Qiao X Y, Yang T, *et al*. Preparation and properties of environmental friendly nonhalogen flame retardant melamine cyanurate/nylon 66 composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122: 1688-1697.

[10] 吴长波, 张勇, 丁超, 等. 湿热老化对二乙基次膦酸铝阻燃增强 PA66 的影响研究[J]. 塑料工业, 2018, 46(8): 95-99.
Wu C B, Zhang Y, Ding C, *et al*. Study on the influences of hydrothermal aging on halogen-free flame-retarded glass fiber reinforced PA66 composite[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(8): 95-99.

[11] Liang B, Liu K, Dai J, *et al*. Polymer-type flame retardants based on a DOPO derivative for improving the flame retardancy of polyamide 6: preparation, properties and flame retardancy mode of action[J]. Polymer Degradation and Stability, 2024, 225: 110807.

[12] Gao J, He W, Xiang Y, *et al*. Terminal group effects of DOPO-conjugated flame retardant on polyamide 6: thermal stability, flame retardancy and mechanical performances[J]. Frontiers in Chemistry, 2022, 10: 1002569.

[13] 杨正, 王振华, 鲁世科, 等. 硼酸锌协效二乙基次膦酸铝阻燃 PA6[J]. 中国塑料, 2022, 36(1): 120-127.
Yang Z, Wang Z H, Lu S K, *et al*. Synergistic effect of zinc borate and aluminum diethylphosphinate on flame retardancy of PA6[J]. China Plastics, 2022, 36(1): 120-127.

[14] Chen J, Liu S, Zhao J. Synthesis, application and flame

retardancy mechanism of a novel flame retardant containing silicon and caged bicyclic phosphate for polyamide 6[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96: 1508-1515.

[15] Kashiwagi T, Gilman J W. Silicon-based flame retardants[M]// Grand A F, Wilkie C A. Fire retardancy of polymeric materials. New York: Marcel Dekker, 2000: 353-389.

[16] 方新宇, 张磊, 黄晶晶. PA12/POSS/CNT 复合材料阻燃及力学性能的研究[J]. 塑料科技, 2020, 48(10): 56-58.
Fang X Y, Zhang L, Huang J J. Effect of flame retardant and mechanical properties on PA12/POSS/CNT composites[J]. Plastics Science and Technology, 2020, 48(10): 56-58.

[17] 范相虎, 李丰瑞, 易俊刚, 等. 甲基苯基硅树脂的制备及其热稳定性[J]. 合成树脂及塑料, 2021, 38(6): 5-8.
Fan X H, Li F R, Yi J G, *et al*. Preparation and thermal stability of methyl phenyl silicone resin[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2021, 38(6): 5-8.

[18] 张龙凤, 冯新星, 张华, 等. 聚酰胺 6/二氧化硅气凝胶复合纤维的制备与隔热性能[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2025, 51(5): 60-68.
Zhang L F, Feng X X, Zhang H, *et al*. Preparation and thermal insulation properties of polyamide 6/silica aerogel composite fiber[J]. Journal of Donghua University (Natural Science), 2025, 51(5): 60-68.

Effect of Phosphorus-Silicon Synergistic Flame-Retardant System on the Properties of Polyamide 66

Xiaoting Fu, Jingfan Zhang, Xiangtian Yu, Haisheng Xie, Guowen Ran, Yanxiao Cao
(*China Bluestar Chengrand Co., Ltd., Chengdu 610041, China*)

ABSTRACT: To address the shortcomings of aluminum diethylphosphinate (ADP), such as low flame retardancy efficiency and tendency to leach under high-temperature and high-humidity conditions, this study developed a phosphorus-silicon compound flame retardant using ADP as primary flame retardant and methylphenylsilicone resin as flame retardant synergist. The aim is to create a high-performance halogen-free flame-retardant PA66 material suitable for advanced applications like new energy vehicles. The flame retardant was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), laser particle size analysis, contact angle measurement, and water absorption tests. The results show that PA66 failed to achieve any flame retardant rating when ADP or methyl phenyl silicone resin was added alone. However, after combining the two, a phosphorus-silicon synergistic flame retardant effect was observed, and the flame retardant rating reaches UL-94 V-0. After the combination, an organic silicon layer was formed on the surface of ADP. When the methyl phenyl silicone resin content in the phosphorus-silicon flame retardant reaches 11%, the contact angle of the flame retardant increases, water absorption decreases, particle size distribution becomes narrowed, and char residue is increased. Applying the phosphorus-silicon composite flame retardant to flame-retarded reinforced polyamide 66 (PA66) can significantly improve flame retardant efficiency. When the methyl phenyl silicone resin content is 11%, the flame retardant performance is optimal: the vertical burning rating reaches V-0 at 1.6 mm, the glow-wire ignition temperature (GWIT) is increased by 25 ℃, and the comparative tracking index (CTI) is increased by 225 V compared to traditional phosphorus-nitrogen systems. The tensile strength, flexural strength, and impact strength of the material remain stable. Furthermore, after 1000 h of high-temperature and high-humidity aging, surface blooming is significantly lower than that of traditional phosphorus-nitrogen flame retardant systems, and the flame retardant performance is maintained at V-0.

Keywords: flame retardants; methylphenyl silicone resin; aluminum diethyl phosphinate; polyamide 66