http://pmse.scu.edu.cn

无卤阻燃高性能化改性聚酰胺的研究进展

杨雄飞[1,2], 颜 春[2], 祝颖丹[2], 徐海兵[2], 刘 东[2], 陈 刚[2], 陈明达[2]

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211;
2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 全省精密驱动与智能机器人技术重点实验室, 浙江 宁波 315201)

摘要:添加阻燃剂通常会降低聚酰胺(PA)的力学性能。因此,提高 PA 阻燃性的同时保持其较高的力学性能,已成为其阻燃改性的研究热点。文中综述了无卤阻燃 PA 高性能化改性的研究进展,主要包括本征阻燃 PA、添加大分子或纳米阻燃剂及反应型扩链阻燃改性。介绍了阻燃剂的合成,分析了阻燃剂结构及含量对 PA 阻燃和力学性能的影响规律,阐述了其对应的阻燃机理,并探讨了其阻燃改性的优缺点,进一步展望了无卤阻燃高性能化改性 PA 的发展趋势。

关键词:聚酰胺;无卤阻燃;力学性能;阻燃机理
中图分类号:TQ323.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-7555(2026)07-0179-12

聚酰胺(PA)作为五大通用工程塑料之一,因兼具优异的力学性能、耐化学稳定性及易加工等特性,在汽车零部件、电子电器等领域得到广泛应用。然而,其固有的易燃性以及在燃烧过程中会产生熔滴、烟雾和有毒气体(如 HCN,CO 等),限制了其应用领域。添加无卤阻燃剂可以有效提高其阻燃性能,但是会严重降低其力学性能。因此,提高 PA 阻燃性能的同时保持较高的力学性能,已成为其无卤阻燃高性能化改性的重要研究方向之一。

当前无卤阻燃 PA 高性能化改性研究主要有 3 种方式,(1)本征阻燃改性,即通过分子结构设计将阻燃结构单元引入聚合物主链或侧链中,可保持材料较高的力学性能,同时实现其本征阻燃;(2)添加大分子或纳米阻燃剂阻燃改性,即添加与 PA 相容性好的相对分子质量较大的阻燃剂,或具有纳米增强效应的无机纳米阻燃剂提升其阻燃性能,同时保持较高的力学性能;(3)反应型扩链阻燃改性,即通过含有活性基团(如环氧基)的阻燃剂与 PA 端基发生化学反应,形成化学键合,提高树脂基体的相对分子质量,从而实现阻燃和力学性能的同时提升。以上阻燃改性的关键技术在于平衡材料的阻燃与力学性能。

本文综述了近年来无卤阻燃高性能化改性 PA 的研究进展,详细介绍了本征阻燃、添加型阻燃及反应型扩链阻燃改性 PA 的制备、阻燃和力学性能及阻燃增强机理,探讨了各种阻燃改性的优缺点,进一步展望了无卤阻燃高性能化改性 PA 的发展趋势。

1 本征阻燃 PA

本征阻燃 PA 是通过分子结构设计将具有阻燃单元的二元胺或羧酸单体进行聚合或在侧链上接枝阻燃单元结构[1],这样不仅可以保持 PA 较高的力学性能,而且可提高其阻燃性能。根据分子链结构不同,主要可分为本征阻燃脂肪族 PA 和本征阻燃半芳

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0124
收稿日期: 2025-08-22
基金项目: 浙江省自然科学基金白马湖联合基金项目(LBMHZ26E060005); 浙江省“领雁”研发攻关计划项目(2024C0115); “科创甬江 2035”关键技术突破计划项目(2024Z152, 2024Z241)
通讯联系人: 颜春, 主要从事树脂基复合材料的制备及性能研究, E-mail: yanchun@nimte.ac.cn;
祝颖丹, 主要从事复合材料设计、制造和装备技术等基础与应用研究, E-mail: y.zhu@nimte.ac.cn

香族 PA。

1.1 本征阻燃脂肪族 PA

脂肪族 PA 的分子链中含有柔性的脂肪链，其氧指数较低。将含磷或氮的阻燃结构单元引入 PA 分子链中，可以提高其阻燃性能。

苯基膦酸是一种含磷的阻燃结构单元，将其引入到 PA 分子链中，可以有效提高其阻燃性能[2-3]。Qin 等[3]采用 2-羧乙基苯基膦酸（CEPPA）与 1，12-十二烷二胺（DDA）为原料，合成了兼具高热稳定性与高反应活性的阻燃剂 CEPPA-DDA 盐（CDS），进一步与癸二酸（SEA）和 DDA 进行共聚，制备了阻燃聚酰胺 1210（FRPA）。随着 CDS 含量的增加，阻燃性能显著提高，力学性能小幅度下降。当 CDS 质量分数为 7% 时，所得阻燃聚酰胺 1210（FRPA-7）的 UL-94 阻燃等级达 V-0 级，极限氧指数（LOI）为 30.2%，峰值热释放率（PHRR）降低了 24.11%，总热释放量（THRR）降低了 9.40%。这是由于在高温时，CDS 会分解产生挥发性自由基，如 PO·和 PO_2·，捕捉促进燃烧的活性自由基（如 O·和 HO·），阻断链式反应，从而抑制燃烧；另外，CDS 的加入有利于形成致密的炭层，隔绝氧气并抑制热量的释放。因此，其阻燃机理主要为气相阻燃和凝聚相阻燃的协同作用，提高了材料的阻燃性能。与纯 PA1210 相比，FRPA-7 的拉伸强度略有降低，为 38.62 MPa，但弯曲强度提高了约 39.14%。

9，10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（DOPO）是一种阻燃性能优异的含磷阻燃结构单元[4]，由于 DOPO 的次膦酸酯结构可互变异构为亚膦酸酯的 TOP-OH 结构形式，从而进行亲核加成和亲电取代反应，可以将 DOPO 结构单元引入到二元酸中，进一步获得阻燃共聚 PA。Zhang 等[5]以衣康酸（ITA）与 DOPO 为原料，设计并合成了 DOPO-ITA 二酸阻燃单体，进一步与己二胺诱发己内酰胺开环聚合制备了本征阻燃 PA6（DI-FRPA6）。当 DOPO-ITA 含量为 3% 时，DI-FRPA6 的 LOI 值为 31.2%，垂直燃烧阻燃等级达 UL-94 V-0 级。其原因是在燃烧过程中，DOPO-ITA 热分解生成偏磷酸，能促进碳链脱水碳化，形成致密的炭层，阻隔可燃气体及氧气并抑制热量交换；同时，在 DI-FRPA6 热降解过程中，DOPO-ITA 先发生脱水碳酸化反应及脱羧基反应，产生 H_2O 和 CO_2 带走大量热量，同时稀释可燃气体；当温度升高至 430 ℃左右时，DOPO-ITA 开始分解，释放出 PO·、PO_2·和苯氧自由基，通过自由基猝灭效应中断链式反应，发挥阻燃作用。因此，其阻燃机理是凝聚相和气相的协同阻燃，提高了 PA 树脂的阻燃性能。另外，因为刚性侧链的引入，含有 3% DOPO-ITA 的 DI-FRPA6 材料较纯 PA6 拉伸强度下降较多，但弯曲强度提升了 15%。

三嗪环阻燃结构单元含有丰富的氮元素，以气相阻燃为主，将其引入 PA 分子链中可以有效提高其阻燃性能[6]。Tang 等[7]通过分子结构设计，以 4-氨基-2，2，6，6-四甲基哌啶、氰尿酸氯和对羟基苯甲酸为原料合成了一种新型的含三嗪环的二元苯甲酸单体 PDB，将其与 PA1010 盐通过熔融缩聚，合成了阻燃长链脂肪族聚酰胺共聚物（PA1010-co-PDB）。该共聚物表现出优异的阻燃性能，同时保持了良好的力学性能。当 PDB 质量分数为 6% 时，PA1010-co-PDB6 的 LOI 值为 32.6%，UL-94 燃烧阻燃等级达 V-0 级，其峰值热释放速率、有效热释放（EHC）和碳氧化物排放量（COP）较纯 PA1010 分别降低了 33.3%，15.8% 和 68.4%，表明其热量和有毒气体释放量减少。主要原因是 PDB 单元中的三嗪环在燃烧过程中可形成受阻胺结构，捕获可燃性自由基，阻止燃烧链式反应，从而抑制火焰传播；同时，PDB 单元在燃烧过程中分解会产生 NH_3 和 CO_2 等不燃气体，进一步稀释可燃性气体和氧气的浓度，降低燃烧速率，其相关表征及阻燃机理如 Fig.1 所示。PDB 的含量对 PA1010-co-PDB 的力学性能有一定的影响。当 PDB 质量分数较低，为 4% 时，材料力学性能与纯 PA1010 相当；但当质量分数提升到 6% 时，材料断裂行为转变为脆性断裂，拉伸强度降低 23%，断裂伸长率降至 7%。这是由于 PDB 单元具有较大的刚性和位阻效应，会破坏 PA1010 链段的规整性和对称性；当其含量较高时，位阻效应占主导，会显著降低材料的结晶度和韧性，导致力学性能下降。

1.2 本征阻燃半芳香族 PA

半芳香族 PA 虽然分子链中含有芳环结构，能赋予其较高的热稳定性，但仍然具有可燃性且易滴落，向其分子链中引入阻燃结构单元可以进一步提高阻燃性能[8]。

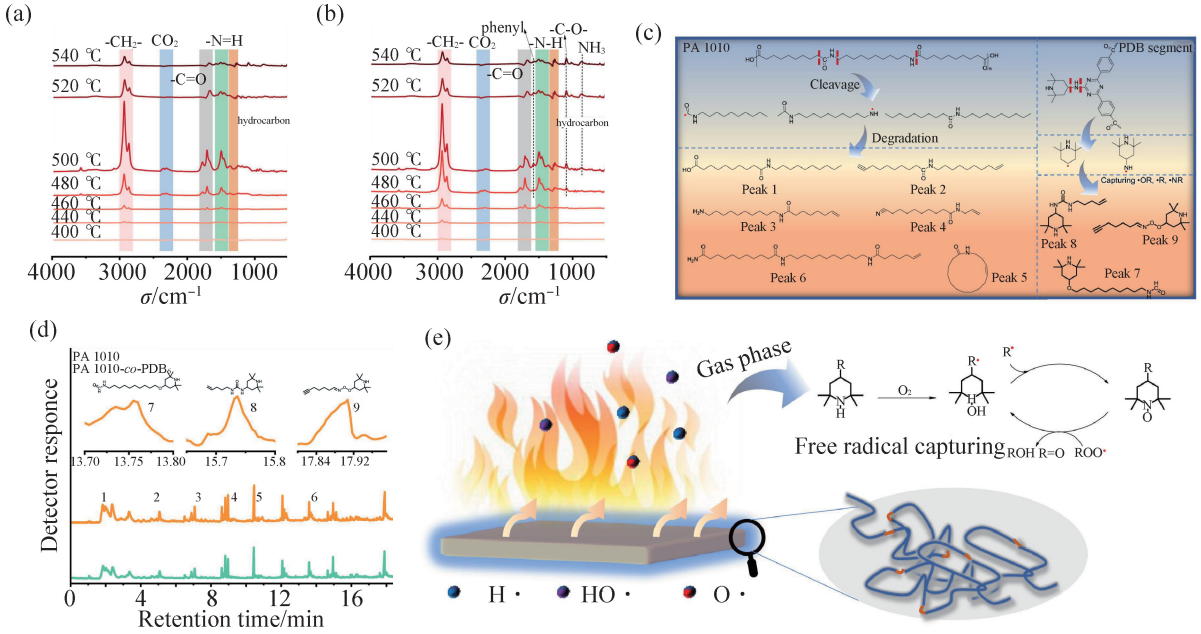


Fig. 1　FT-IR spectra of pyrolysis volatile products of (a) PA 1010 and (b) PA 1010-co-PDB$_6$ obtained from the TG-IR test; (c) proposed pyrolysis process of PA 1010-co-PDB; (d) chromatograms of PA 1010 and PA 1010-co-PDB$_6$ obtained from the Py-GC/MS test; (e) illustration of the flame-retardant mechanism of PA 1010-co-PDB[7]

硅氧烷结构单元具有优异的耐热性和阻燃性能[9],向半芳香族 PA 中引入硅氧烷单元可以提高其阻燃性能,同时满足其加工性能。龙家伟等[10]以对氟苯甲酰氯和 1,3-双(3-氨基丙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷为原料合成了含硅单体 1,3-双(4-氟苯酰胺基丙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(BFPTMSi),然后将 9,9-二(4-羟基苯基)芴(FDP)、1,6-双(对氟苯酰胺基)己烷(BFBH)和 BFPTMSi 通过芳香亲核取代反应缩聚制备了共聚酰胺(P-FPH$_{100-x}$Si$_x$)。发现 P-FPH$_{100-x}$Si$_x$ 的吸水率低于商品化半芳香族尼龙共聚酰胺(HTN),且随着 BFPTMSi 含量的增加,其吸水率降低。当 BFPTMSi 的摩尔分数为 10%时,P-FPH$_{80}$Si$_{20}$ 具有最佳的阻燃效果,LOI 值为 33.5%,阻燃等级达 UL-94 V-0 级,并且 BFPTMSi 的引入有效抑制了树脂的滴落。其原因是硅氧烷结构可以有效促进共聚酰胺成炭,隔绝可燃气体并抑制热量交换;另外,硅氧烷结构的引入可以降低共聚酰胺的降解速率,减少可燃性气体的生成,从而减缓燃烧速率。因此,其阻燃机理主要是凝聚相的阻燃作用。P-FPH$_{80}$Si$_{20}$ 仍具有较高的力学性能,拉伸强度约为 80 MPa,优于商品化 HTN;但弹性模量、断裂伸长率和缺口冲击强度较 HTN 略有下降。

本征阻燃 PA 是将阻燃单元引入到分子链中,有效提高其阻燃性能,同时保持其较高的力学性能,具有较大的发展潜力和应用前景。但是其合成成本较高,且工艺不太稳定,目前处于实验室研究阶段。

2　添加型阻燃剂阻燃 PA

添加型阻燃剂阻燃 PA 是通过熔融共混将阻燃剂分散于 PA 基体中提高其阻燃性,工艺操作简单[11]。但普通的添加型阻燃剂,如小分子阻燃剂、无机阻燃剂等,虽然提高了树脂的阻燃性能,但会显著降低其力学性能。大量研究表明,大分子阻燃剂和纳米阻燃剂可以提高 PA 的阻燃性能,同时保持其较高的力学性能[12]。

2.1　大分子阻燃剂

大分子阻燃剂具有较大的相对分子质量,通常介于(5~50)×10^3 之间,由于与树脂基体具有较好的相容性,可以有效提高材料的阻燃性能,同时保持其较高的力学性能[13]。据研究报道,阻燃 PA 的大分子阻燃剂主要有线型大分子和超支化大分子阻燃剂。

2.1.1　线型大分子阻燃剂:含有酰胺结构的线型大分子阻燃剂与 PA 树脂基体具有较好的相容性,可以

有效提高树脂的阻燃性能和力学强度。Georgios 等[14]通过己二酸己二铵盐(AH 盐)与己二胺及 2 种有机磷化合物——3-羟苯基膦酰丙酸(3-HPP,1)和 9,10-二氢-10-[2,3-二(羟羰基丙基)]-10-磷杂菲-10-氧化物(DDP,2)的对应盐进行共缩聚制备了阻燃尼龙 6.6(FR-PA6.6),发现与纯 PA6.6 具有相当的热和力学性能。然后将其与商品化 PA6 按 1∶9 比例共混,经熔融纺丝制得磷质量分数<0.1% 的复丝,其具有较高的拉伸强度与弹性模量,分别为 0.7 GPa 和 6.2 GPa,其主要原因是 FR-PA6.6 与 PA6 树脂基体具有较好的相容性。进一步制备了阻燃针织物,其 LOI 达 36%~38%,其主要原因是含磷阻燃结构单元提高了其阻燃性能。该研究表明,采用 FR-PA6.6 对 PA6 纤维进行改性,可以保留 PA6 纤维的固有特性,同时赋予其优异的阻燃性能。

线型大分子阻燃剂的分子链刚性高于 PA 树脂基体,或通过与树脂基体形成氢键作用,均可以有效提高树脂基体的力学强度[15]。Sun 等[16]以 4-甲醛苯甲酸(4-FBA)、3,4-二氨基苯甲酸(3,4-DABA)和 10-(2,5-二羟基苯基)-10H-9-氧-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO-HQ)为原料合成了大分子磷氮阻燃剂 PPB,其结构见 Fig.2(a),其具有优异的热稳定性,且与 PA6 具有较好的相容性,将其通过熔融共混制备阻燃 PA6,发现 PPB 可以同时提高 PA6 的阻燃性能与力学强度。当 PPB 在 PA6 中的质量分数为 10% 时,阻燃 PA6(PA6/PPB10)的 LOI 值为 31.6%,燃烧阻燃等级达 UL-94 V-0 级,p-HRR 和 THR 值分别下降了 22.3% 与 40.1%,显著减少了燃烧时的热释放。阻燃机理为气相阻燃,如 Fig.2(b)所示,PPB 中含有 DOPO 和苯并咪唑阻燃结构单元,在热解过程中产生的含磷自由基(如 PO·和 PO_2·),可在气相中捕获 OH·和 H·等可燃自由基,抑制燃烧链式反应,同时释放出 CO_2,H_2O 和 NH_3 等不燃气体,稀释可燃气体和氧气浓度,降低燃烧速度。PA6/PPB10 的拉伸强度达到了 67.4 MPa,较纯 PA6 提高了 12.6%,但断裂伸长率降低了 46.7%。其主要原因是 PPB 具有刚性的分子链结构以及较高的相对分子质量,且其分子结构中含有 DOPO、酯基和苯并咪唑基团,能与 PA6 分子链中的酰胺键形成氢键,增强与 PA6 的相容性,从而有效提其力学强度,降低其柔韧性。

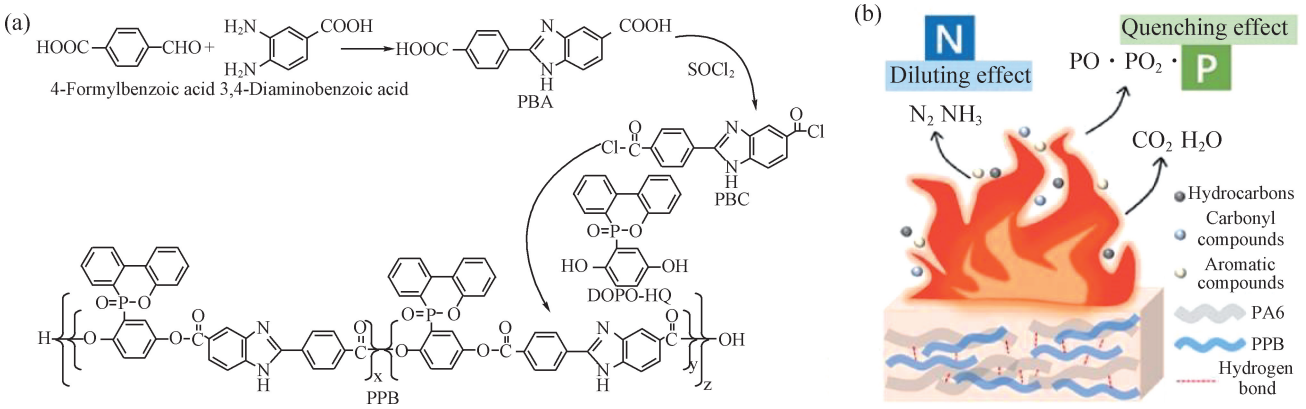


Fig. 2 (a) Synthesis route and (b) flame retardant mechanism of flame retardant PPB[16]

2.1.2 超支化大分子阻燃剂:超支化聚合物具有黏度低且与树脂基体相容性好的特性,通过在其分子结构中引入阻燃单元制备超支化阻燃剂,可提高树脂的阻燃性能,同时可保持其较高的力学性能[17-18]。Fan 等[19]通过 Michael 加成反应和脱水缩合反应合成了一种新型含席夫碱和 DOPO 的超支化硅氧烷(PBDSi),将其与 PA6 熔融共混制备了阻燃 PA6,提升了其阻燃和抗滴落性能,且保持了较高的力学性能。研究结果表明,当 PBDSi 的质量分数为 5% 时,PA6/PBDSi 材料的 LOI 值达到了 27.2%,燃烧阻燃等级为 UL-94 V-0 级,p-HRR 和 THR 较纯 PA6 分别降低了 31.1% 和 20.8%。由于 PBDSi 在燃烧过程中会形成富含硅和磷的膨胀炭层,可以隔绝热量和可燃气体,抑制燃烧过程;同时,PBDSi 在燃烧过程中会释放不燃性气体,如 NH_3,H_2O 和 CO_2 等,可以稀释可燃气体和氧气浓度,降低火焰温度,抑制燃烧过

程。阻燃机理为凝聚相与气相的协同阻燃,见 Fig.3。另外,含 5% PBDSi 的 PA6/PBDSi 保持了较高的拉伸强度和冲击强度,相对于纯 PA6 分别仅下降了 11.7% 和 9.0%。其原因可能是添加的阻燃剂量较少以及 PBDSi 与 PA6 具有较好的相容性。

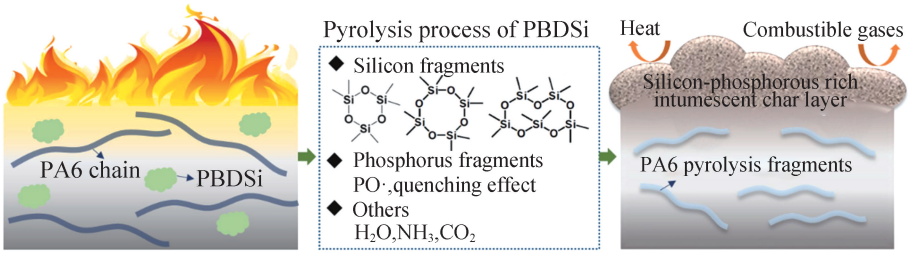


Fig. 3　Flame retardant mechanism of PBDSi[19]

2.2　纳米阻燃剂

纳米阻燃剂凭借其独特的纳米尺度效应,不仅可以提高材料的阻燃性,还可以增强其力学性能[20]。但单一的纳米阻燃剂难以获得理想的阻燃效果,需要与其他阻燃剂进行协同阻燃,获得优异的阻燃性能。纳米阻燃剂主要包括有机纳米阻燃剂和无机纳米阻燃剂。其中有机纳米阻燃剂与树脂基体具有更好的相容性,而无机纳米阻燃剂通常需要对其表面改性,提高其与树脂基体的相容性,实现其在树脂基体中的均匀分散[21]。

2.2.1　*有机纳米纤维阻燃剂*:聚苯硫醚(PPS)具有优异的阻燃性,在燃烧时产烟量较少,无熔滴,且具有较高的力学强度,是一种综合性能优异的工程塑料[22]。采用 PPS 纳米纤维对 PA6 进行改性,可以提高其阻燃性能和力学强度。Mahmud 等[23]通过原位纤维化技术制备了聚苯硫醚(PPS)纳米纤维,采用熔融共混法将 PPS 纳米纤维和硫磺酰胺铵(AS)引入到 PA6 基体中,制备了阻燃 PA6-PPS 复合材料。发现当添加质量分数为 15% 的纤维状 PPS 与质量分数为 1% 的 AS 时,阻燃 PA6-PPS 复合材料的 LOI 值高达 33.8%,燃烧阻燃等级为 UL-94 V-0 级,PHRR 降低了 17%。其主要原因是在阻燃 PA6-PPS 复合材料中,PPS 纳米纤维网络起到物理屏障作用,能抑制火焰传播和熔体滴落;且 AS 在高温时会释放出 NH_3 和 SO_3 等不燃气体,稀释材料表面氧气和可燃气体的浓度,同时可以获得膨胀的炭层,因此,可以有效抑制燃烧。其阻燃机理见 Fig.4。另外,该配比下阻燃 PA6-PPS 复合材料的弹性模量提高了 17%;但其断裂伸长率较纯 PA6 从 168% 降低至 101%。

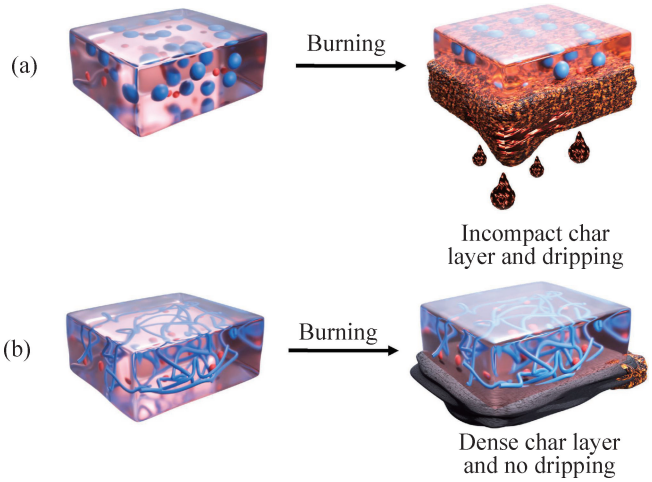


Fig. 4　Flame-retarding mechanism of (a) PA6-PPS(S)-AS and (b) PA6-PPS(F)-AS[23]

2.2.2 无机纳米阻燃剂：在金属氧化物表面负载具有增强效果的纳米晶体可以同时提高 PA 树脂的阻燃和力学性能[24]。Ma 等[25]将纤维素纳米晶体（CNCs）负载在 Al_2O_3 纳米颗粒上制备了 CNC/Al_2O_3 玉米状纤维素纳米晶阻燃颗粒，对 PA66 进行阻燃改性，进一步制备了阻燃 PA66 复合薄膜。发现当 CNC/Al_2O_3 质量分数为 3% 时，阻燃 PA66 复合薄膜 PCA-3 的 LOI 值从 21.3% 提高到了 28.5%，pHRR、THR 和 TSR 分别比纯 PA66 降低了 55.7%，15.3% 和 65.2%，表明 CNC/Al_2O_3 纳米杂化物可提高 PA66 薄膜的阻燃性能。其原因是 CNC/Al_2O_3 纳米杂化物均匀分散在 PA66 基体中，在燃烧过程中催化形成致密、连续的炭层，有效阻隔了可燃气体和热量交换，从而提高了材料的阻燃性能。因此，其阻燃机理主要为凝聚相阻燃，如 Fig.5（h）所示。另外，由于 CNC/Al_2O_3 纳米杂化材料不仅与 PA66 形成了氢键相互作用，而且作为异质成核剂改善了树脂的结晶性能，从而使 PA66 复合薄膜具有优异的力学性能。PCA-3 的拉伸强度达到 8.28 MPa，较纯 PA66 提高了 47.2%，但纳米杂化物的添加导致断裂伸长率下降了 25%。

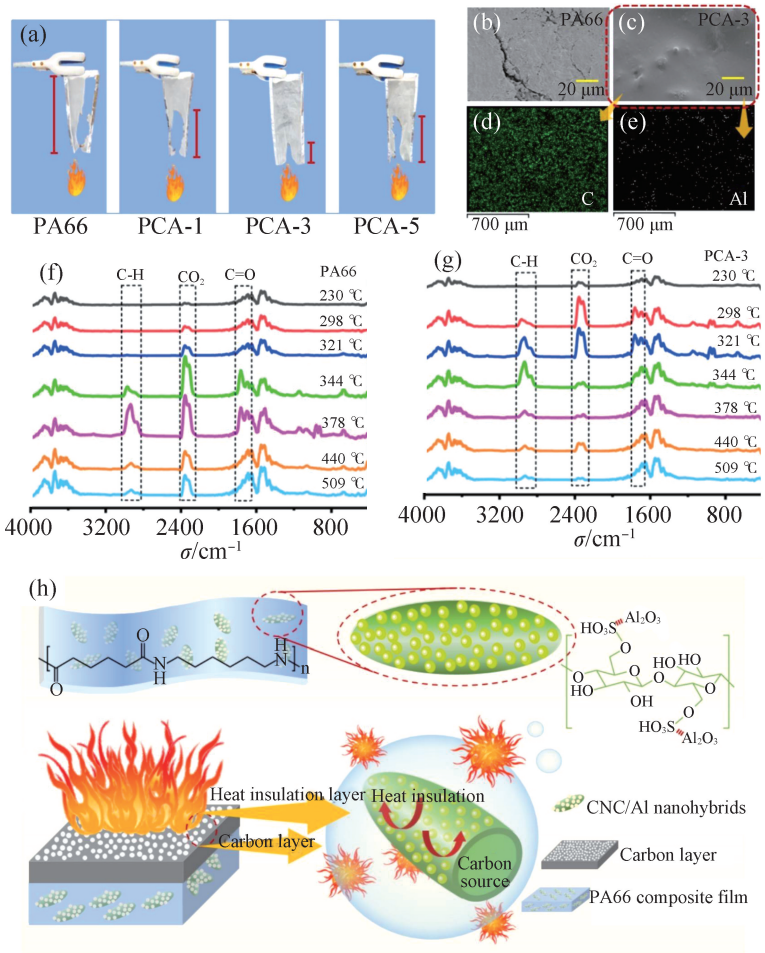


Fig. 5 （a）Optical pictures，（b，c）SEM and（d，e）mapping images for the surface of pure PA66 and PCA-3 films after the combustion for 3 s；TG-IR spectra of（f）PA66 and（g）PCA-3 films；（h）possible flame retardancy mechanism of PCA films[25]

无机黏土及黏土矿物盐纳米材料具有耐高温和优异的阻燃性能，可以抑制燃烧，减少烟雾释放，广泛应用于聚合物的阻燃。埃洛石（Hal）是由大量硅酸盐组成的黏土纳米管材料，能够形成阻隔层，受热时可以脱水稀释可燃气体并减少热释放，且埃洛石管的表面有活性反应基团，采用有机阻燃官能团对

其表面进行改性,可以有效提高 PA 的阻燃性能[26]。Peng 等[27]通过基于苯基次膦酸选择性修饰埃洛石的自组装策略,成功制备了具有多级微棒结构的杂化阻燃剂 PPiA@Hal。埃洛石纳米管内腔改性赋予杂化体系高热稳定性,可制备加工温度较高的阻燃半芳香族聚酰胺 PA6T。发现当 PPiA 质量分数为 10% 时,阻燃 PA6T/PPiA@Hal10 的 LOI 值达 30.4%,离火即熄无滴落,阻燃等级达 UL-94 V-0 级。其主要原因是该杂化体系能高效催化炭层形成,构筑强效隔热屏障,赋予复合材料低热释放/低烟释放特性及抗滴落自熄性能;而且埃洛石受热会脱水,稀释可燃气体和氧气并减少热释放。因此,其阻燃机理为凝聚相阻燃和气相阻燃的协同作用,表现出优异的阻燃效率,大幅提升了火灾安全性。另外,PPiA@Hal 纳米杂化物可有效提高 PA6T 树脂的拉伸性能,当质量分数分别为 5% 和 10% 时,PA6T/PPiA@Hal5 和 PA6T/PPiA@Hal10 的拉伸强度分别达到了 67.3 MPa 和 73.2 MPa,较纯 PA6T 分别提高了 27% 和 38%,但冲击强度较纯 PA6T 树脂有所下降。

氧化石墨烯(GO)是一种碳基纳米材料,其表面含有大量的活性羟基和羧基,可以采用阻燃结构单元对其表面进行改性,同时提高 PA 的阻燃和力学性能[28]。Kuruma 等[29]通过溶胶-凝胶表面改性法,将聚环三磷腈与硅氧烷复合功能化修饰石墨烯,制得含磷、氮、硫、硅多元素的石墨烯基杂化阻燃剂(PSGO),利用其对 PA6 进行阻燃改性,制备了阻燃 PA6。发现添加质量分数 10% PSGO 的 PA6 复合材料的燃烧阻燃等级达 UL-94 V-0 级,PHRR 和 THRR 值较纯 PA6 分别降低 45.7% 与 36.9%。其主要原因是石墨烯与 P-N-Si 元素形成的交联化合物构筑了强效屏障,能显著抑制燃烧过程中的有机挥发物、有毒气体释放和热量交换。另外,PA6/PSGO 复合材料具有优异的力学性能和耐水性。随着 PSGO 含量增加,阻燃 PA6 的储能模量随之提高。其主要原因是 PSGO 与 PA6 基体具有较好的相容性,增强了其界面作用。

采用大分子阻燃剂或纳米阻燃剂与 PA 树脂进行熔融共混制备阻燃 PA,可以有效提高其阻燃和部分力学性能,同时其他力学性能可保持在较高的水平。但是大分子阻燃剂合成工艺复杂,相对分子质量大小及分布难控制;单一的纳米阻燃剂阻燃效果不太理想,需要与其他阻燃剂进行协同阻燃提高阻燃效率。

3　反应型扩链阻燃 PA

反应型扩链阻燃剂是将阻燃结构单元与扩链环氧官能团通过分子结构设计于一体,在加工过程中,环氧基团与 PA 链端氨基或羧基发生原位加成反应,增加分子链的长度和相对分子质量,在分子水平上实现阻燃剂与基体的共价键连接,同时提高 PA 的阻燃和力学性能[30]。但单一的反应型扩链阻燃剂扩链获得的聚合物分子中由于阻燃结构单元含量较低,不能获得高效的阻燃性能,通常需要与其他阻燃剂进行协同阻燃,提高 PA 的阻燃性能。

3.1　扩链剂与有机磷阻燃剂协同阻燃

二乙基次膦酸铝盐(AlPi 或 ADP)是一种环保的添加型阻燃剂,其阻燃机理主要是在气相捕获可燃自由基,降低自由基浓度;在高温条件下水解释放水蒸气,吸收热量并产生 $Al(OH)_3$ 薄膜覆盖在基体表面;同时还会生成熔点较高的铝磷酸盐,有较好的凝聚相阻燃能力。但在加工过程中,AlPi 受热产生的金属亚磷酸盐有弱 Lewis 酸碱催化活性,会破坏 PA6 分子链间的氢键,导致阻燃 PA6 树脂的力学性能降低[31]。

向扩链剂中引入三嗪环和 DOPO 阻燃单元,可以提高树脂基体的阻燃和力学性能[32-33]。Xu 等[34]以三缩水甘油异氰酸酯(TGIC)和 DOPO 为原材料,设计并合成了一种含三嗪酮、DOPO 和环氧基团的阻燃扩链剂 DOPO-TGIC,见 Fig.6(a),并将其与 AlPi 共混制备了阻燃 PA6。发现当 AlPi 与 DOPO-TGIC 质量分数比为 91∶9 时,协同阻燃效果最佳。当 AlPi/DOPO-TGIC 总质量分数为 10% 时,阻燃 PA6 的 LOI 值为 30.5%,燃烧阻燃等级达 UL-94 V-0 级。PHRR 和 THR 分别从 799.7 kW/m^2 和 102.9 MJ/m^2 下降到 646.1 kW/m^2 和 88.3 MJ/m^2。其主要原因是扩链剂 DOPO-TGIC 中含有碳含量较高的三嗪酮结构,在燃烧过程中形成了更加致密且连续的炭层;同时 AlPi 和 DOPO 在燃烧时分解产生的 PO·、PO_2·和酚氧自由基可以捕获气相中的活性易燃自由基,中断燃烧过程中的链式反应。因此,其阻燃机理是凝

聚相和气相阻燃的协同作用，见 Fig.6（b）。另外，PA6/AlPi/DOPO-TGIC 的力学性能相对于 PA6/AlPi 略有提升。但 PA6/AlPi/DOPO-TGIC 的拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度较纯 PA6 分别降低了 8.9%，2.2% 和 16.8%。因此，DOPO-TGIC 扩链剂与 AlPi 协同阻燃 PA，可以有效提升其阻燃性能，同时保持较高的力学强度。

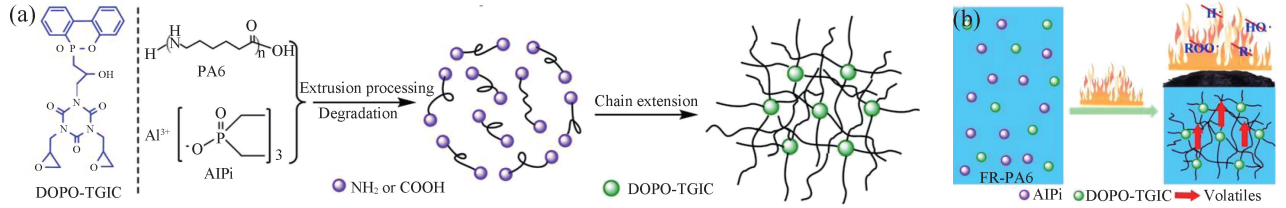


Fig. 6 （a）Schematic illustration of chain extension reaction and（b）flame retardant mechanism between DOPO-TGIC and PA6 matrix[34]

对二乙基次膦酸铝表面进行包覆改性，提高其与 PA6 树脂基体的相容性，可以有效提升其阻燃性能，同时保持较高的力学性能[35]。Zhang 等[36]以 4-甲酰基苯硼酸与 1，6-己二胺合成有机磷阻燃剂 BHD，以大豆苷元与环氧氯丙烷制备含环氧基成炭偶联剂 DE。进一步将 BHD 与 DE 进行反应包覆在二乙基次膦酸铝（ADP）表面，制备了改性 ADP（BD-ADP）。利用其对 PA 进行阻燃改性，发现当 BD-ADP 在 PA6 中的质量分数达到 12%时，阻燃 PA6 的 LOI 值为 30.2%，燃烧阻燃等级达 UL-94 V-0 级；当使用 1% DE 代替 1% BD-ADP 时，PA6-1.0E 的阻燃等级仍保持在 V-0，且无熔滴现象，其点燃时间达 130 s，较纯 PA6 延长 30 s。其主要原因是 BD-ADP 释放的磷酸自由基可淬灭 PA6 裂解的可燃自由基，中断燃烧链式反应；同时 BD 与 DE 反应增加了残炭量并减少了可燃气体的产生。因此，该阻燃机理为 ADP 的气相效应与 DE 的凝聚相效应协同作用，有效提高了 PA6 的阻燃性能。另外，当添加 12% BD-ADP 时，PA6-12B 的拉伸强度和冲击强度较 PA6-12A 分别提升了 13% 和 15%；而使用 1% DE 代替 1% BD-ADP 时，PA6-1.0E 的拉伸强度与冲击强度较 PA6-12A 分别提升 35.6% 和 43.5%。其主要原因是 BD 包覆层与 DE 共同增强了 ADP 与 PA6 的界面黏结力，不仅有效提高了 PA6 的阻燃性能，而且保持了与纯 PA6 相当的力学强度。

芳香族席夫碱具有较好的成炭性，将其引入扩链剂中可以提高 PA 的阻燃性能。Liang 等[37]以 4-氟苯甲醛、4-羟基苯甲醛、4-氨基苯酚和环氧氯丙烷作为原料，设计并合成了一种新型的芳香族席夫碱双环氧化物（DES），将其作为扩链剂与 AlPi 和 PA6 熔融共混，制备了阻燃 PA6。发现含质量分数 16% AlPi 的 PA6 复合材料仅在 1.6 mm 厚度时通过了 UL-94 V-0 等级；而添加质量分数 1.5% DES 与质量分数 13% AlPi 的复配体系，可使 0.8 mm 薄壁样品达 UL-94 V-0 等级，LOI 值为 34.9%，PHRR 降低 37%，残碳率提升 85%。DES 可通过促进磷铝氧化物及聚磷酸盐生成在凝聚相发挥阻燃作用；AlPi 受热分解产生的 PO·和 PO_2·自由基可以捕获气相中的可燃自由基，中断燃烧过程中的链式反应，在气相发挥阻燃作用；因此，其阻燃机理主要是凝聚相和气相阻燃的协同作用，从而提高了 PA6 的阻燃性能。另外，添加 1.5% DES 与 13% AlPi 的复配体系较含 16% AlPi 的 PA6 复合材料的拉伸强度、弯曲强度及缺口冲击强度分别提升了 16.2%，16.5% 和 24.9%，较纯 PA6 树脂分别提升了 7.4%，8.7% 和 9.1%。其主要原因是 DES 的环氧基团与 PA6 基体中的氨基或羧基发生了端基扩链反应，提高了树脂基体的相对分子质量。因此，含芳香族席夫碱双环氧化物扩链剂与 AlPi 协同阻燃 PA，可以同时提升其阻燃和力学性能。

3.2 扩链剂与磷氮型阻燃剂协同阻燃

磷氮型阻燃剂具有环保、高效阻燃的特性，但通常无法与 PA 形成化学键或氢键，阻燃剂与 PA 树脂的界面结合较差，在一定程度上会降低树脂的力学性能[21]。

阻燃扩链剂与磷氮型阻燃剂协同阻燃，可以降

低磷氮型阻燃剂的用量,同时提高 PA 树脂的阻燃和力学性能。Sun 等[38]以酪氨酸、糠醛和 DOPO 为单体设计并合成了一种生物基阻燃剂 TFD,用于提高 PA6 的阻燃性能;将苯基膦酰二氯与厚朴酚的反应产物进行环氧化制备了生物基扩链剂 EDPDO,用于调控 PA6 的力学性能。研究发现,添加 12% TFD 可使 PA6 的燃烧等级达 UL-94 V-0 级;而采用 TFD 与 EDPDO 复配,仅需添加 8% TFD 与 1% EDPDO 即可使 PA6 的燃烧等级达同等水平。其主要原因是 DOPO 结构受热分解产生的 PO·和 PO_2·能够捕获热分解过程中的易燃自由基,降低自由基浓度,中断燃烧过程中的链反应,但是炭层颗粒间黏附性不足会导致部分微粒逃逸至气相形成烟雾。另外,复配体系的力学性能较纯 PA6 树脂有显著提升,含 8% TFD 与 2% EDPDO 阻燃 PA6 的拉伸强度达 97 MPa,较纯 PA6 提高 27.6%。虽然在加工过程中 TFD 会降低 PA6 的相对分子质量,但扩链反应可弥补此不足,从而可有效提升阻燃 PA6 的力学强度。

阻燃剂、扩链剂与 PA 树脂基体形成化学键合可以提高树脂体系的阻燃和力学性能。Zhang 等[39]以 DOPO、4-氨基苯甲腈和 2-噻吩甲醛为原料设计并合成了一种含 P/N/S 的三元阻燃剂 SNDP,结构见 Fig.7(a)。通过熔融共混法制备了 PA6/SNDP 复合材料,并引入了双扩链剂调控其力学性能。研究结果表明,当 SNDP 质量分数达到 10%时,阻燃 PA6 的 LOI 值为 27.4%,燃烧阻燃等级达 UL-94 V-0 级。另外,扩链剂并未影响 PA6/SNDP 复合材料的阻燃性能,当再分别添加 1%的含有 DOPO 结构的双环氧树脂(EDPDO)扩链剂与 1,3-亚苯基双噁唑啉(PBO)时,PA6-10S/1E 和 PA6-10S/1P 仍能维持在 UL-94 V-0 级水平,其中 PA6-10S/1E 具有更短的自熄时间和更高的 LOI 值。其原因是 SNDP 对 PA6 有一定的催化炭化作用,形成的炭层比纯 PA6 更加连续致密,能够抑制可燃气体的释放和热量的交换;DOPO 结构单元受热分解产生的 PO·和 PO_2·能够捕获可燃自由基,中断燃烧过程中的链式反应;同时,4-氨基苯甲腈、2-噻吩甲醛等单元受热时产生的 N_2,NH_3 和 SO_2 等不燃气体在气相起稀释可燃气体和氧气的作用。其阻燃机理是凝聚相和气相阻燃的协同作用,如 Fig.7(b)所示。另外,2 种扩链剂 EDPDO 与 PBO 均可改善 PA6 的力学性能,其中 PBO 的增强效果更优:添加 1% PBO 的 PA6-10S/1P 体系冲击强度达 5.6 kJ/m^2,略高于纯 PA6 树脂;其弯曲强度与模量分别较纯 PA6 提升了 27%和 51%。其主要原因是扩链剂通过与 PA6 及 SNDP 的协同反应建立分子桥联,同步提高 PA6 的相对分子质量,其多重反应机制最终协同提升了 PA6 的力学性能。因此,反应型阻燃剂与扩链剂复配可以同时提高 PA6 的阻燃和力学性能。

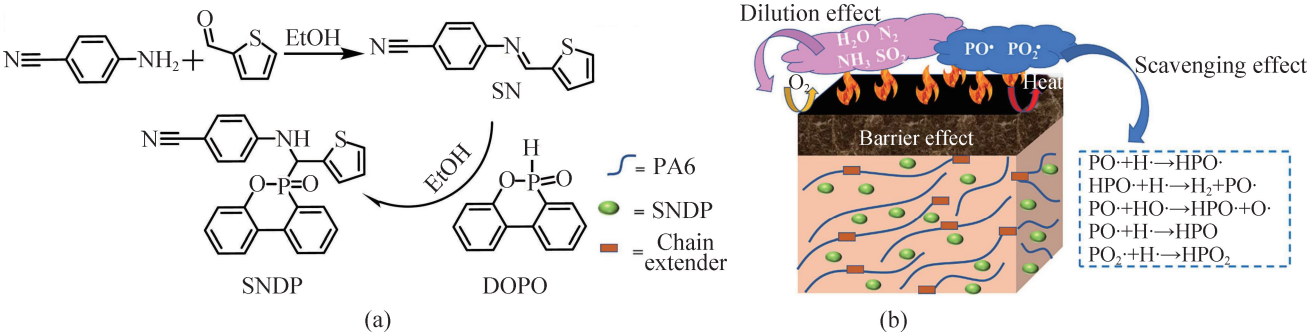


Fig. 7　(a) Synthesis and (b) flame retardant mechanism of SNDP flame retardant[39]

反应型扩链阻燃剂能提高树脂基体的相对分子质量,从而获得高的力学性能。但是,同时也会导致 PA 树脂熔体的黏度提高,增加了其加工难度。由于单一的反应型扩链阻燃剂难以获得理想的阻燃性能,添加其他阻燃剂与之进行协同阻燃可以提高其阻燃效率,但通常会削弱树脂的力学性能,因此,需要平衡 PA 树脂的阻燃与力学性能[40]。

4 结语

聚酰胺(PA)是一种综合性能优异且具有广泛应用的工程塑料,为了提高其防火安全性及生态环保性,必须对其进行无卤阻燃改性。由于传统阻燃剂改性通常会导致力学性能劣化,需要采用新型的阻燃方式。目前,本征阻燃、添加大分子或纳米阻燃剂、反应型扩链阻燃等方式均可获得高效的阻燃效率和较高的力学性能,但均有不足之处。开发综合性能优异的无卤阻燃 PA 的发展趋势主要体现在以下 4 个方面。

(1)调控本征阻燃 PA 的相对分子质量及其分布,优化其合成工艺,开发综合性能优异的本征阻燃 PA;另外,需降低其生产成本,有利于扩大其应用领域。

(2)开发与 PA 相容性好、含有多种阻燃元素可协同阻燃的大分子阻燃剂,降低阻燃剂使用含量,提高其阻燃效率,同时提高其力学性能。

(3)采用多种阻燃元素的结构单元对纳米阻燃剂进行表面修饰,提高阻燃剂的协同阻燃作用,同时发挥纳米粒子的增强增韧效应以及其热、电、磁等多功能性,进一步扩大其应用领域。

(4)开发多重反应机制的阻燃体系,协同提升 PA 的阻燃和力学性能。

参考文献:

[1] Fan S, Zhu C C, Wu D Q, *et al*. Silicon-containing inherent flame-retardant polyamide 6 with anti-dripping via introducing ethylene glycol as the chain-linker and charring agent[J]. Polymer Degradation and Stability, 2020, 173: 109080.

[2] 付琪轩, 蔡信民, 陈勇伟, 等. 原位共聚阻燃聚酰胺 66 的结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(8): 59-65.
Fu Q X, Cai X M, Chen Y W, *et al*. Structure and properties of flame retardant polyamide 66 by in situ polymerization[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(8): 59-65.

[3] Qin L Z, Zhou Y, Gong S, *et al*. Synthesis and characterization of a new copolymer consisting of polyamide 1210 and reactive phosphorus-nitrogen flame-retardant[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2023, 44: 2200644.

[4] Vasiljevic J, Colovic M, Jerman I, *et al*. In situ prepared polyamide 6/DOPO-derivative nanocomposite for melt-spinning of flame retardant textile filaments[J]. Polymer Degradation and Stability, 2019, 166: 50-59.

[5] Zhang Y J, Zheng W, Xiao Y J, *et al*. Preparation of high-efficient flame retardant PA6 via DOPO-ITA initiated ring-opening polymerization of caprolactam[J]. Journal of Polymer Science, 2024, 62: 547-553.

[6] Lei M Z, Zhu Z Y, Zhi Z Y, *et al*. Triazine-based porous organic polymers with high CO_2 adsorption capacity: enhancing flame retardancy and preventing molten dripping in biobased Nylon 56[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, 17: 43592-43603.

[7] Tang Y L, Zheng G Q, Lin Y X, *et al*. Bio-based long-chain aliphatic polyamide with intrinsic flame retardancy and great overall properties[J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, 214: 110416.

[8] Carbone S, Drigo N, Huang K, *et al*. Developing flame retardant solutions for partially aromatic polyamide with phosphine oxides[J]. Materials & Design, 2024, 243: 113080.

[9] Wang Z P, Qiu Y, Liu A Q, *et al*. Micro-crosslinking of phosphaphenanthrene/siloxane molecule initiate aggregation flame retardant and toughening enhancement effects on its polycarbonate composite[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 466: 143169.

[10] 龙家伟, 史小慧, 刘博文, 等. 一种新型含硅氧烷间隔基元的半芳香族共聚酰胺[J]. 高分子学报, 2020, 51(7): 681-686.
Long J W, Shi X H, Liu B W, *et al*. Semi-aromatic polyamides containing siloxane unit toward high performance[J]. Acta Polymerica Sinica, 2020, 51(7): 681-686.

[11] 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 & Additive Technology, 2024, 30: 1584-1598.

[12] 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: 127420.

[13] Guo Z, Wang C, Li J, *et al*. Micro-intumescent flame retardant polyamide 6 based on cyclic phosphate grafting phenol formaldehyde[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2016, 27: 955-963.

[14] Mourgas G, Giebel E, Bauch V, *et al*. Synthesis of intrinsically flame-retardant copolyamides and their employment in PA6-fibers[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2019, 30: 2872-2882.

[15] Wang W, Zhu L B, Liu Y, *et al*. Preparation of core-shell melamine cyanuric based flame retardant for improving comprehensive performance of polyamide 56[J]. Polymer Degradation and Stability, 2024, 228: 110933.

[16] Sun Y L, Pei X L, Wang Z Q, *et al*. A macromolecular flame retardant for polyamide 6 and its filaments with enhanced fire safety, tensile and UV-blocking performance[J]. Composites Part B: Engineering, 2024, 283: 111631.

[17] He S, Deng C, Zhao Z Y, *et al*. Hyperbranched polyamide-amine based phosphorous-containing flame retardant for simultaneous flame retardancy and high performance of polypropylene[J]. Composites Part B: Engineering, 2023, 250: 110431.

[18] Fan S, Xiao Y, Huang J M, *et al*. Facile synthesis of azobenzene-containing polyamide 6 with low melting point and good anti-dripping performance[J]. Materials Today Communications, 2022, 31: 103859.

[19] Fan S, Zeng J H, Yang P, *et al*. A novel phosphorus-nitrogen-based hyperbranched polysiloxane for improving the fire safety of PA6 with suppressed melt droplets and good mechanical properties[J]. Heliyon, 2023, 9: e22877.

[20] Sabet M, Soleimani H. The influence of graphene on the mechanical, thermal, and flame retardant characteristics of Polyamide 6[J]. Materials Technology, 2022, 37: 1251-1262.

[21] Wang W G, Wang F, Li H, *et al*. Synthesis of phosphorus-nitrogen hybrid flame retardant and investigation of its efficient flame-retardant behavior in PA6/PA66[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140: e53536.

[22] Kim M, Kim J. Enhancement of the flame retardant properties of PPS-based composites via the addition of melamine-coated CaAl-LDH fire-retardant filler[J]. European Polymer Journal, 2023, 201: 112584.

[23] Mahmud M B, Rahman S S, Fashandi M, *et al*. Developing highly flame-retardant PA6-based composites via in-situ PPS nanofiber network[J]. Polymer, 2024, 307: 127296.

[24] Bai Z Y, Wang N, Chen S P, *et al*. Influence of nano silica hybrid expandable graphite on flammability, thermal stability, and mechanical property of polypropylene/polyamide 6 blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138: e50682.

[25] Ma X, Chen X F, Wang X H, *et al*. Enhancing flame retardancy and heat insulation performances of polyamide 66 composite film by adding CNC/Al_2O_3 nanohybrids[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 278: 134702.

[26] He W T, Xu H H, Song P A, *et al*. P, N-decorated halloysite nanotubes for flame retardancy enhancement of polyamide 6/aluminum diethylphosphinate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 196: 109847.

[27] Peng W M, Zhang G, Wang X J, *et al*. Fire-safe and tough semi-aromatic polyamide enabled by halloysite-based self-assembled microrods[J]. Applied Clay Science, 2022, 229: 106657.

[28] Zhu J W, Shentu X Y, Xu X, *et al*. Preparation of graphene oxide modified glass fibers and their application in flame retardant polyamide 6[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31: 1709-1718.

[29] Malkappa K, Bandyopadhyay J, Ojijo V, *et al*. Superior flame retardancy, antidripping, and thermomechanical properties of polyamide nanocomposites with graphene-based hybrid flame retardant[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139: e52867.

[30] Long Y R, Li R B, Li H C, *et al*. Enhancing mechanical and shape memory properties of polylactide/polyamide elastomer blends via reactive blending with a chain extender[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141: e55229.

[31] Xu M J, Ma K, Jiang D W, *et al*. Hexa-[4-(glycidyloxycarbonyl) phenoxy] cyclotriphosphazene chain extender for preparing high-performance flame retardant polyamide 6 composites[J]. Polymer, 2018, 146: 63-72.

[32] Yan X, Wang Y H, Shen Y, *et al*. Preparation of siloxane-modified DOPO flame retardant sol-gel and its study on flame retardant PET fabrics[J]. Polymer Science Series B, 2023, 65: 821-835.

[33] Guo S Z, Bao M, Ni X Y. The synthesis of meltable and highly thermostabletriazine-DOPO flame retardant and its application inPA66[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 32: 815-828.

[34] Xu M J, Liu H C, Ma K, *et al*. New strategy towards flame retardancy through design, synthesis, characterization, and fire performance of a chain extender in polyamide 6 composites[J]. Polymer Engineering and Science, 2019, 59: E206-E215.

[35] Zhou F S, Tang W, Xi W, *et al*. Improving the fracture toughness, flame retardancy and smoke suppression of ABS by core-shell elastic flame retardant particles with P/Si synergistic effect[J]. Polymer Degradation and Stability, 2024, 228: 110893.

[36] 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: e54327.

[37] Liang T X, Cai J N, Liu S M, *et al*. Chain extension and synergistic flame-retardant effect of aromatic Schiff base diepoxide on polyamide 6/aluminum diethylphosphinate composites[J]. Materials, 2019, 12: 2217.

[38] Sun J H, Zhang D, Yang Y, *et al*. Improving flame retardancy and mechanical properties of polyamide 6 induced by multiple reactions among flame retardants and matrix[J]. Reactive & Functional Polymers, 2023, 187: 105590.

[39] Zhang W, Wang B T, Xia Y, *et al*. Effect of multiple reactions induced by a flame retardant containing P/N/S and chain extender on fire safety and mechanical performance of polyamide 6[J]. Reactive & Functional Polymers, 2023, 192: 105730.

[40] Liu K, Li Y Y, Tao L, *et al*. Synthesis and characterization of inherently flame retardant polyamide 6 based on a phosphine oxide derivative[J]. Polymer Degradation and Stability, 2019, 163: 151-160.

Progress on Research of Halogen-Free Flame Retardant High-Performance Modification of Polyamide

Xiongfei Yang[1,2], Chun Yan[2], Yingdan Zhu[2], Haibing Xu[2], Dong Liu[2], Gang Chen[2], Mingda Chen[2]

(*1. School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China;*

2. Zhejiang Key Laboratory of Precision Actuation and Intelligent Robotics Technology, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

ABSTRACT: The addition of flame retardants typically reduces the mechanical properties of polyamide (PA). Consequently, enhancing the flame retardancy of PA while maintaining its high mechanical performance has become a key research focus in flame-retardant modification. This review summarized recent advances in the high-performance modification of halogen-free flame retardant PA, primarily including intrinsically flame retardant PA, the addition of macromolecular or nanoscale flame retardants, and reactive chain-extending flame retardant modification. This article introduced the synthesis of flame retardants, analyzed the effects of flame retardant structure and content on the flame retardancy and mechanical properties of PA, and elucidated their corresponding flame retardant mechanisms. The development trend of high-performance halogen-free flame retardant PA was further prospected.

Keywords: polyamide; halogen-free flame retardant; mechanical properties; flame-retardant mechanism