

功能材料

金属离子改性 MPP 协效 ADP 阻燃玻纤增强聚酰胺 6

何德健¹, 王振华¹, 刘保英^{1,2*}, 房晓敏^{1,2}, 徐元清^{1,2}, 丁涛^{1,2}

(1. 河南大学 化学与分子科学学院, 河南 开封 475004; 2. 河南省功能材料与催化反应工程研究中心, 河南 开封 475004)

摘要: 将多种金属离子改性的三聚氰胺聚磷酸盐 (MPP) (简称 J-MPP, 其中, J 代表金属离子) 与二乙基次膦酸铝 (ADP) 复配, 得到的协同阻燃体系与玻纤增强聚酰胺 6 (PA6/GF) 复合制备了 PA6/GF/J-MPP 复合材料。采用 FTIR、XRD、SEM、EDS 对 J-MPP 进行了表征, 通过摆锤式冲击试验机、微型控制电子万能试验机、锥形量热仪、氧指数测定仪、水平垂直燃烧测定仪和热失重分析仪考察了不同 J-MPP 对 PA6/GF/J-MPP 复合材料力学性能、阻燃性能和热稳定性的影响。结果表明, 经 Mg^{2+} 改性的 PA6/GF/Mg-MPP 复合材料的拉伸强度、弯曲模量和缺口冲击强度分别为 148.5 MPa、9184.4 MPa 和 8.5 kJ/m², 比未改性的 PA6/GF/MPP 复合材料分别提升了 6.7%、9.6% 和 14.9%; PA6/GF/J-MPP 复合材料表现出更优异的阻燃性能, 特别是经 Al^{3+} 表面改性的 PA6/GF/Al-MPP 复合材料, 在垂直燃烧测试中达到 UL-94 的 V-0 等级, 极限氧指数高达 31.7%, 总热释放量减至 139.1 MJ/m², 800 °C 残炭量提升至 41.5%, Al-MPP 能显著提升 PA6/GF 复合材料在燃烧时的凝聚相阻燃效果。**关键词:** 玻璃纤维增强聚酰胺 6; 协效阻燃; 二乙基次膦酸铝; 三聚氰胺聚磷酸盐; 金属离子改性; 功能材料
中图分类号: TQ327.1; TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 04-0818-10

Metal ion modified MPP synergistic ADP flame retardant glass fiber reinforced polyamide 6

HE Dejian¹, WANG Zhenhua¹, LIU Baoying^{1,2*}, FANG Xiaomin^{1,2}, XU Yuanqing^{1,2}, DING Tao^{1,2}

(1. College of Chemistry and Molecular Sciences, Henan University, Kaifeng 475004, Henan, China; 2. Henan Engineering Research Center of Functional Materials and Catalytic Reaction, Kaifeng 475004, Henan, China)

Abstract: Various metal ions modified melamine polyphosphate (MPP) (abbreviated as J-MPP, where J stands for metal ions) was compounded with aluminum diethylphosphinate (ADP) for the flame-retardant modification of glass fiber-reinforced polyamide 6 (PA6/GF) to obtain (PA6/GF/J-MPP) composites. J-MPP was characterized by FTIR, XRD, SEM and EDS. The effects of different J-MPP on mechanical properties, flame retardant properties and thermal stability of PA6/GF/J-MPP composites were analyzed *via* pendulum impact testing machine, micro control electronic universal testing machine, cone calorimeter, oxygen index measuring instrument, horizontal and vertical combustion measuring instrument and thermogravimetric analyzer. The results showed that the tensile strength, bending modulus and notch impact strength of PA6/GF/J-MPP composites modified by Mg^{2+} were 148.5 MPa, 9184.4 MPa and 8.5 kJ/m², respectively, which were 6.7%, 9.6% and 14.9% higher than those of the unmodified PA6/GF/MPP composites. PA6/GF/J-MPP composites exhibited better flame retardant properties, especially, Al^{3+} surface-modified MPP (Al-MPP) PA6/GF/Al-MPP composites (PA6/GF/Al-MPP) passed UL-94 V-0 rating in vertical burning tests, with a limiting oxygen index of 31.7%. The PA6/GF/Al-MPP composites showed a lower total heat release of 139.1 MJ/m² and a higher char residue of 41.5% at 800 °C, demonstrating that Al-MPP enhanced the PA6/GF composite's flame retardant function in the condensed phase.

Key words: glass fiber reinforced polyamide 6; synergistic flame retardant; aluminum diethylphosphonate; melamine polyphosphate; metal ion modification; functional materials

收稿日期: 2024-04-27; 定用日期: 2024-06-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240350

基金项目: 河南省科技攻关项目 (232102230036); 河南省博士后科研资助项目 (J23029Y)

作者简介: 何德健 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: hedejian0731@163.com。联系人: 刘保英 (1986—), 女, 副教授, E-mail: liubaoying666@163.com。

在科技持续进步和工业迅速发展的当下,高性能阻燃材料的需求量日益增加。特别是在能源紧缺和环境污染日益严重的背景下,提升塑料制品的阻燃性能成为提升其安全使用和可持续发展的关键。聚酰胺6(PA6)以其优良的物理和化学性质,在众多工业应用中占据首位^[1-3]。然而,PA6易燃的缺陷限制了其在阻燃性要求严格的场合,如电子电气产品、交通工具内饰和建筑材料等领域的使用。

PA6阻燃改性方法主要是将阻燃剂直接加入PA6基体中,通过捕捉自由基、吸热、形成炭层等方式,达到减缓材料燃烧速率和提高防火安全性能的目的^[4-6]。虽然此法能达到一定程度的阻燃效果,但有些阻燃剂要达到较好的阻燃效果,如无机阻燃剂,所需要的添加量较大,往往会因为阻燃剂与聚合物基体相容性差而严重影响复合材料的力学性能^[6]。为了提升阻燃PA6的力学性能,研究者倾向于使用纤维填料进行增强改性。玻璃纤维(GF)综合性能优异且价格低,是PA6阻燃材料的理想增强改性材料^[7]。然而,GF的引入又会导致材料在燃烧过程中熔融的基体沿GF的界面区域吸附、浸润、铺展和流动,为燃烧提供源源不断的燃料,这无疑又降低了阻燃PA6的性能。

目前,对PA6/GF复合材料基体进行阻燃改性常用的阻燃剂有氮磷类化合物(如二乙基次膦酸铝、三聚氰胺聚磷酸盐等^[8])、金属氧化物(如氧化锑^[9]等)或氢氧化物(氢氧化镁^[10]等)、无机填料(如纳米黏土^[11]、红磷^[12]、石墨烯纳米片^[5]等)。其中,磷系阻燃剂中的二乙基次膦酸铝(ADP)是应用效果较好的一种阻燃剂。本课题组前期研究表明,三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)与ADP复配,能够提升ADP对PA6/GF的阻燃效果,但PA6/GF复合材料燃烧后形成的炭层存在明显的孔洞、裂纹,炭层结构不够致密,致使复合材料无法通过UL-94的V-0阻燃等级,难以实现更优异的阻燃效果^[8]。

金属化合物从最初作为溴系协效剂的锑氧化物,到广泛应用的镁铝氢氧化物,再到具有优异抑烟性能的含钼化合物,在阻燃体系中一直扮演着很重要的角色。研究表明,很多的二价或者多价金属化合物,如金属氧化物^[13-14]、金属盐^[15-16]等可通过催化阻燃剂和聚合物链之间的脱水交联反应^[17],促进体系形成连续且稳定的炭层,并促进炭层的陶瓷化,提高炭层质量,有效提升材料的阻燃性能^[18]。因此,如果在ADP/MPP阻燃体系中,引入金属离子,有望改善PA6/GF复合材料的炭层质量,赋予复合材料高阻燃性。

本文拟通过金属离子改性MPP,利用金属阳离

子与MPP上的氧负离子(O^-)之间的静电作用,制备含有不同金属元素的金属离子改性MPP(J-MPP)。通过J-MPP协效ADP对PA6/GF复合材料进行阻燃改性,探讨对PA6/GF/J-MPP复合材料阻燃性能和力学性能的影响。以期提升阻燃复合材料的阻燃效果,满足高安全性能的应用需求。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PA6,工业品,中石化巴陵石化公司;GF(995系列),工业品,欧文斯科宁复合材料(中国)有限公司;ADP,工业品,广州市寅源新材料股份有限公司;MPP,工业品,清远普塞味磷化学有限公司;抗氧剂(AO-1098),工业品,宿迁联盛科技股份有限公司;3-氨基三乙氧基硅烷(KH550)、硫酸镁(质量分数98%)、硫酸铝(质量分数98%)、醋酸锰(质量分数98%)、无水硫酸铜(质量分数98%)、六水合硝酸钴(质量分数98%)、七水合硫酸亚铁(质量分数98%),分析纯,上海迈瑞尔化学技术有限公司。

SHJ-35型同向双螺杆挤出机,南京聚力化工机械有限公司;UN-90A2型塑料注射成型机,广东伊之密精密机械股份有限公司;ZBC-8400-C型摆锤式冲击试验机,美特斯工业系统有限公司;GOTECH TCS-2000型微型控制电子万能试验机,高铁检测仪器有限公司;FTT-iCone mini型锥形量热仪,英国Fire Testing Technology公司;TTech-GBT2406-1型氧指数测定仪、TTech-GBT2408型水平垂直燃烧测定仪,泰思泰克检测仪器科技有限公司;TGA/SDTA851e型热失重分析仪(TGA),瑞士Mettler Toledo公司;INVENIO S型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、D8 Advance型X射线衍射仪(XRD),德国Bruker公司;JSM-7610F型场发射扫描电子显微镜(SEM),日本JEOL公司;inVia型激光显微拉曼光谱仪(RAMAN),英国Renishaw公司。

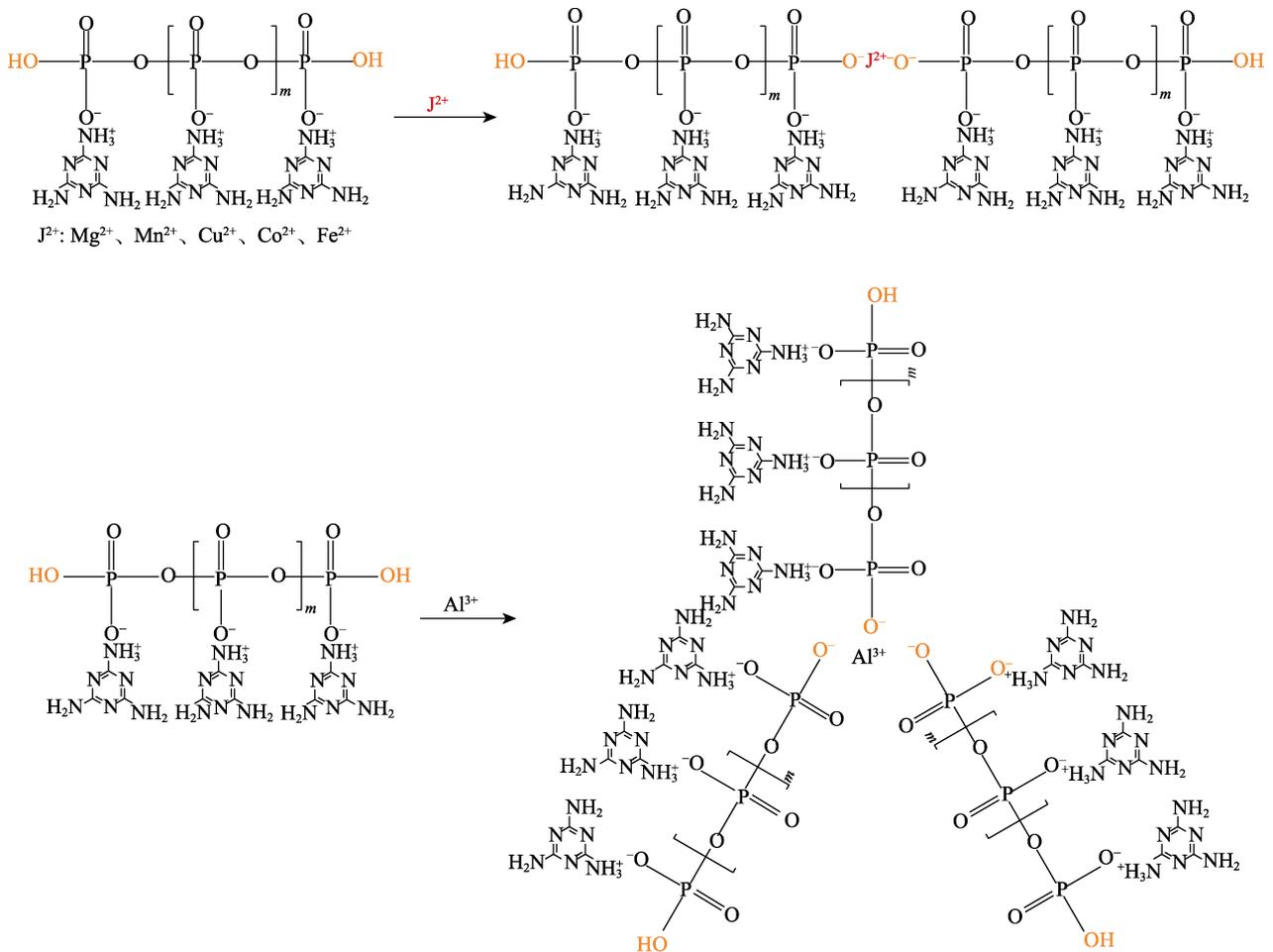
1.2 方法

1.2.1 J-MPP合成

分别将硫酸铝(2.6 g)、醋酸锰(3.1 g)、七水合硫酸亚铁(5.0 g)、六水合硝酸钴(4.9 g)、硫酸镁(5.0 g)和无水硫酸铜(2.5 g)加入盛有100 mL蒸馏水的烧杯中,用玻璃棒搅拌至完全溶解后,备用。称取MPP(60 g),搅拌下均匀地分散于500 mL蒸馏水中,加热溶液至70 °C后继续搅拌30 min形成悬浮液,共制备6份MPP悬浊液。随后,分别缓慢地将上述金属盐水溶液滴加到6份MPP悬浮液中。在整个滴加过程中,通过恒温水浴将体系温度保持在70 °C,并使用饱和氢氧化钠水溶液将体系

pH 调至中性。滴加完成后, 继续搅拌 6 h, 以确保反应充分进行。最后, 将上述混合物抽滤, 用蒸馏水洗涤 3~5 次, 再次抽滤得到白色滤饼, 将滤饼放

在 80 °C 的烘箱中烘干粉碎后, 得到 J-MPP 粉末, 分别记为 Al-MPP、Mn-MPP、Fe-MPP、Co-MPP、Mg-MPP、Cu-MPP。J-MPP 的合成过程如下所示。



1.2.2 复合阻燃材料制备

将所需 PA6、阻燃剂和抗氧化剂等原料在鼓风干燥箱中 80 °C 干燥不定时间, 以去除原料中的水分和其他易挥发物。按照表 1 物料配比将原料混合均匀后, 通过同向双螺杆挤出机进行挤出、造粒 (工艺参数见表 2)。将所得粒料在鼓风干燥箱中 80 °C 烘干 12 h 以上, 以除去粒料中的水分和其他易挥发物, 随后经塑料注射成型机制成标准样条 (工艺参数见表 3)。最后, 样条放置于鼓风干燥箱中 80 °C 退火 4 h, 以消除内应力, 稳定尺寸, 用于力学性能和阻燃性能测试。

表 1 PA6/GF 阻燃复合材料的配方

材料名称	质量分数/%						
	PA6	GF	ADP	MPP	J-MPP	KH550	抗氧化剂
PA6/GF/MPP	58.5	30	8.9	1.1	0	1.0	0.5
PA6/GF/J-MPP	58.5	30	8.9	0	1.1	1.0	0.5

表 2 PA6/GF 阻燃复合材料挤出工艺参数

Table 2 Extrusion process parameters of PA6/GF flame retardant composites

	温度区间					机头
	一区	二区	三区	四~六区	七~九区	
设定温度/°C	185	185	210	240	245	245

表 3 PA6/GF 阻燃复合材料注塑工艺参数

Table 3 Injection molding process parameters of PA6/GF flame retardant composites

射嘴温度/°C	一段温度/°C	二段温度/°C	三段温度/°C	冷却时间/s	注射压力/MPa
230	245	245	245	10	5.5

1.3 表征与测试

FTIR 测试: 波数范围 4000~500 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 32 次。

SEM 测试: 对阻燃剂颗粒、锥型量热测试后残

炭的形貌和表面元素进行分析,测试的表面需经真空喷金处理,低位二次电子(LEI)模式,工作电流20 μA ,电子加速电压5.0 kV。

Raman测试:在532 nm激发波长下测定锥形量热测试后所得残炭的石墨化程度。

XRD测试:入射光线为铜靶产生的 $\text{Cu K}\alpha$ 射线,波长0.1542 nm, $2\theta = 5^\circ \sim 90^\circ$,扫描速率10 ($^\circ$)/min。

TGA测试:在氮气和空气气氛下,以10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,由室温升至800 $^\circ\text{C}$ 进行测试。

力学性能测试:冲击性能测试采用GB/T 1043—2008《塑料 简支梁冲击性能的测定 第1部分:非仪器化冲击试验》方法,样条规格为80 mm \times 10 mm \times 4 mm,缺口为2 mm的深V形缺口。拉伸性能测试采用GB/T 1040—2006,样条为1A型哑铃形标准样条,拉伸速率50 mm/min。弯曲性能测试采用GB/T 9341—2008《塑料 弯曲性能的测定》方法,样条为80 mm \times 10 mm \times 4 mm的矩形样条,测试速率2 mm/min。以上结果讨论时均使用平均值。

阻燃性能测试:按照ISO 5660-1 2007标准采用锥形量热法测试,样条规格为100 mm \times 100 mm \times 6 mm。极限氧指数测试(LOI)采用GB/T 2406.2—2009《塑料 用氧指数法测定燃烧行为 第2部分:室温试验》方法,样条规格为80 mm \times 10 mm \times 4 mm。垂直燃烧测试采用GB/T 2408—2008《塑料 燃烧性能的测定 水平法和垂直法》方法,样条规格为125 mm \times 12.5 mm \times 3.2 mm。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

表4为MPP或J-MPP协同ADP阻燃PA6/GF复合材料的力学性能数据。

从表4可以看出,J-MPP对PA6/GF复合材料的力学性能产生了明显的影响。PA6/GF/J-MPP复合材料的拉伸强度有所提升,以Mg-MPP改性的复合材料(PA6/GF/Mg-MPP)表现最为突出,其拉伸强度达到了148.5 MPa,较PA6/GF/MPP复合材料(139.2 MPa)提高了6.7%;在弯曲性能方面,PA6/GF/J-MPP表现出了更为明显的提升,PA6/GF/Mg-MPP的弯曲模量为9184.4 MPa,较PA6/GF/MPP提高了9.6%,Mn-MPP改性的复合材料(PA6/GF/Mn-MPP),其弯曲强度和弯曲模量分别达到了202.4和9702.7 MPa,较PA6/GF/MPP复合材料分别提高了9.5%和15.8%。此外,J-MPP的引入在一定程度上提升了复合材料的缺口冲击性能。以PA6/GF/Mg-MPP复合材料为例,其缺口冲击强度达到了8.5 kJ/m²,较PA6/GF/MPP复合材料(7.4 kJ/m²)提高了14.9%。综上所述,J-MPP的添加显著提升了PA6/GF复合材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲模量以及缺口冲击强度,其中,PA6/GF/Mg-MPP复合材料的综合力学性能提升尤为显著。结果表明,通过精细调控MPP的表面金属离子改性,可以有效增强PA6/GF阻燃复合材料的力学性能。

表4 PA6/GF/J-MPP复合材料力学性能
Table 4 Mechanical properties of PA6/GF/J-MPP composites

样品	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	弯曲模量/MPa	缺口冲击强度/(kJ/m ²)
PA6/GF/MPP	139.2 \pm 0.4	184.8 \pm 3.1	8377.8 \pm 144.6	7.4 \pm 0.3
PA6/GF/Al-MPP	145.2 \pm 0.4	195.2 \pm 1.6	8965.5 \pm 83.9	7.9 \pm 0.2
PA6/GF/Mn-MPP	141.9 \pm 2.1	202.4 \pm 1.1	9702.7 \pm 196.5	7.5 \pm 0.2
PA6/GF/Fe-MPP	140.2 \pm 3.6	197.3 \pm 1.9	9184.9 \pm 110.3	8.4 \pm 0.3
PA6/GF/Co-MPP	139.4 \pm 0.7	187.9 \pm 5.8	8553.7 \pm 161.5	7.7 \pm 0.2
PA6/GF/Mg-MPP	148.5 \pm 0.2	199.2 \pm 1.3	9184.4 \pm 104.3	8.5 \pm 0.6
PA6/GF/Cu-MPP	144.2 \pm 2.9	195.1 \pm 0.8	9292.9 \pm 20.0	7.4 \pm 0.3

2.2 阻燃性能分析

表5为MPP或J-MPP协同ADP阻燃PA6/GF复合材料的垂直燃烧性能和LOI的测试结果。

在垂直燃烧测试中,PA6/GF/MPP复合材料的总燃烧时间较长,达到204.3 s,等级仅为V-1级,对应的LOI值为29.7%。PA6/GF/J-MPP在垂直燃烧测试中总燃烧时间明显缩短,如PA6/GF/Cu-MPP、PA6/GF/Mg-MPP和PA6/GF/Al-MPP的总燃烧时间分别缩短至55.0、57.6和22.2 s,且PA6/GF/Al-MPP体系达到了

UL-94的V-0级。此外,PA6/GF/J-MPP复合材料的LOI值也有所提升,特别是PA6/GF/Mn-MPP、PA6/GF/Mg-MPP和PA6/GF/Al-MPP的LOI值分别高达31.7%、31.2%和31.7%。结果表明,金属离子的引入能有效提高PA6/GF/MPP复合材料的阻燃性能,其中,以PA6/GF/Al-MPP复合材料的性能最优。为了更好地研究不同金属离子对MPP及其阻燃PA6/GF复合材料综合性能的影响机制,选取了综合力学性能和垂直燃烧测试过程中总体燃烧时间较短的PA6/GF/

Mg-MPP 和 PA6/GF/Al-MPP 进行后续机制研究。

表 5 不同金属离子改性 MPP 协效 ADP 阻燃 PA6/GF 的复合材料阻燃性能

Table 5 Flame retardant properties of PA6/GF composites with different metal ion modifications

样品	UL-94(3.2 mm)				LOI 值 /%
	t_1/s	t_2/s	t_1+t_2/s	滴落 等级	
PA6/GF/MPP	147.5	56.8	204.3	无 V-1	29.7
PA6/GF/Al-MPP	11.4	10.8	22.2	无 V-0	31.7
PA6/GF/Mn-MPP	33.9	37.6	71.5	无 V-1	31.7
PA6/GF/Fe-MPP	66.5	76.4	142.9	无 V-1	30.2
PA6/GF/Co-MPP	32.7	39.2	71.9	无 V-1	30.5
PA6/GF/Mg-MPP	8.6	49.0	57.6	无 V-1	31.2
PA6/GF/Cu-MPP	7.1	47.9	55.0	无 V-1	31.0

注： t_1 表示移除测试火焰后，试样持续燃烧的时间； t_2 表示第 2 次点燃后，试样持续燃烧的时间。

2.3 J-MPP 结构和形貌分析

图 1 为 MPP、Mg-MPP 和 Al-MPP 的 FTIR 谱图。

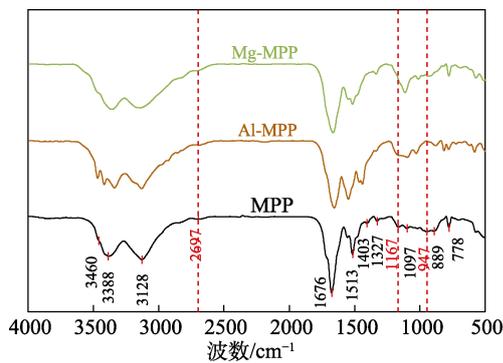


图 1 MPP、Mg-MPP 和 Al-MPP 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of MPP, Mg-MPP and Al-MPP

从图 1 可以看出，对于 MPP，3460 和 3388 cm^{-1} 处为 —NH_2 中 N—H 键的不对称伸缩振动峰，3128 和 1513 cm^{-1} 处为 NH_4^+ 的伸缩振动峰和弯曲振动峰，1327 cm^{-1} 处为 P=O 键的伸缩振动峰；1167、1097 cm^{-1} 处为 P—O 键的伸缩振动峰，889 cm^{-1} 处为 P—O—P 键的伸缩振动峰。除此之外，2697、947 cm^{-1} 处峰可能来自于 P—OH 基团的拉伸振动；1676 cm^{-1} 处为三聚氰胺中三嗪环 C=N 键的特征峰，1403 cm^{-1} 为 C—N 键的伸缩振动峰，778 cm^{-1} 处为三聚氰胺中三嗪环的变形振动峰。经过金属离子改性后，由于金属离子会吸引配体一部分电子，使配位化学键强度减弱，容易振动，故此 Mg-MPP 和 Al-MPP 的 FTIR 谱图发生红移，同时，J-MPP 曲

线在 2697 和 947 cm^{-1} 处的两个吸收峰强度减弱，在 1167 cm^{-1} 处的吸收峰强度增强，说明金属离子与聚磷酸分子中的羟基发生了配位作用，形成了新的 $\text{Mg}^{2+}\text{—(O)}_2$ 或 $\text{Al}^{3+}\text{—(O)}_3$ 等复杂结构^[19]，在一定程度上抑制了 P—OH 伸缩振动峰的出现，提升了 P—O 伸缩振动峰的强度。

图 2 为 MPP、Mg-MPP 和 Al-MPP 的 XRD 谱图。

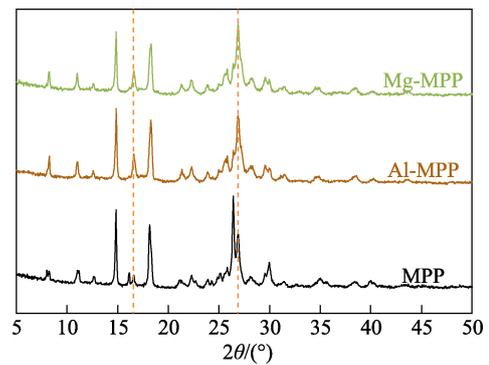


图 2 MPP、Mg-MPP 和 Al-MPP 的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of MPP, Mg-MPP and Al-MPP

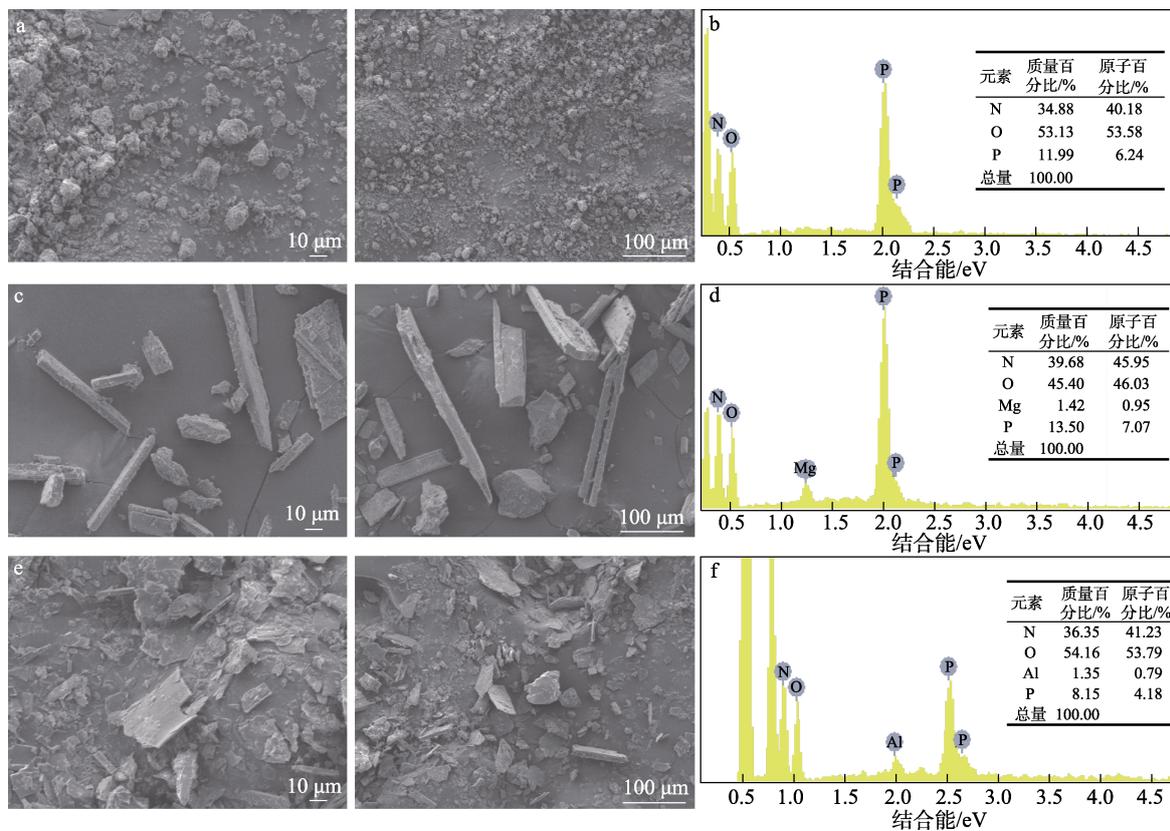
从图 2 可以看出，与 MPP 相比，Mg-MPP 和 Al-MPP 在 $2\theta=16.6^\circ$ 的特征衍射峰强度显著增加，表明金属离子的加入引起了 MPP 晶体结构的变化。这种变化可能是由于金属离子与 MPP 中的氧原子形成了 $\text{O—J}^{n+}\text{—O}$ 的复杂结构，从而影响了晶体的排列和对称性^[20]。从图 2 还可以看出，Mg-MPP 和 Al-MPP 在 $2\theta=26.3^\circ$ 的主衍射峰强度明显减弱，且峰形变宽。根据公式（结晶度/%=晶体峰面积/总峰面积 $\times 100$ ）计算得到 MPP 的结晶度约为 97.02%，Mg-MPP 和 Al-MPP 的结晶度分别为 64.44% 和 77.34%，说明金属离子改性后的 MPP 结晶度有所下降^[21]，可能是由于金属离子的引入破坏了原有的晶体结构，导致晶体的有序性降低，从而使衍射峰变得不那么尖锐和集中。综合以上分析，可以证实，MPP 表面成功被金属离子改性，并且金属离子的引入对 MPP 的晶体结构产生了显著影响。

图 3 为 MPP、Mg-MPP 和 Al-MPP 的 SEM 和 EDS 图。

从图 3 可以看出，MPP 为易团聚的细小颗粒（图 3a），而经过金属离子改性的 Mg-MPP（图 3c）和 Al-MPP（图 3e）分别呈现出针状和片状结构，表面纹路粗糙。这种表面形貌的改变可能会使改性后的 MPP 与树脂基体之间具有更好的机械锚合效果，有助于增强阻燃剂/基体之间的界面结合力，进而提升复合材料的力学性能，这也解释了经金属离子改性后 PA6/GF/J-MPP 复合材料力学性能优于未改性 PA6/GF/MPP 复合材料的原因。结合 MPP、Mg-APP

和 Al-MPP 的 EDS 能谱 (图 3b、d、f) 分析发现, 利用 Mg 和 Al 对 MPP 进行改性后, 在 EDS 能谱上

出现了相应金属离子的元素分布, 间接地证明了金属离子改性 MPP 的成功制备。



a、b—MPP; c、d—Mg-MPP; e、f—Al-MPP

图3 MPP、Mg-MPP 和 Al-MPP 在不同放大倍数下的 SEM 图 (a、c、e) 和 EDS 图 (b、d、f)

Fig. 3 SEM images (a, c, e) at differentiated magnifications and EDS maps (b, d, f) of MPP, Mg-MPP and Al-MPP

2.4 火环境下燃烧性能分析

锥形量热仪能够模拟不同火灾场景和条件, 通过测量材料的热释放速率 (HRR)、点火时间 (TTI)、总热释放量 (THR)、总烟生成量 (TSP) 以及燃烧后的残炭量 (Residue) 等重要参数, 评估材料在火灾条件下的燃烧行为。这些数据对于理解和评估材料的火灾风险、制定消防安全规范以及开发高效的阻燃材料至关重要。

图 4 为 PA6/GF/MPP、PA6/GF/Mg-MPP 和 PA6/GF/Al-MPP 复合材料的锥形量热测试结果。表 6 为具体的锥形量热测试数据。

TTI 是指材料表面从受热到出现火焰时所用的时间, 时间越长, 说明材料的耐火性越好。从表 6 可以看出, PA6/GF/Al-MPP 的 TTI 最长, 为 44 s, 表明相比其他两种材料它更难点燃。HRR 指的是材料在燃烧过程中单位面积释放的热量, 包括热释放速率的峰值 (pk-HRR) 和热释放速率均值 (av-HRR), 这些数据可以用来评估火灾的蔓延速度和火灾危险程度。从图 4a 和表 6 可知, PA6/GF/MPP 的 pk-HRR 和 av-HRR 分别为 307.6 和 90.7 kW/m², 是 3 组材料中热释放速率最高的一组。而 PA6/GF/Mg-MPP

和 PA6/GF/Al-MPP 的 pk-HRR 较低, 分别为 273.5 和 283.4 kW/m², av-HRR 分别为 81.6 和 78.5 kW/m²。可以看出, 经金属离子改性后的 PA6/GF/J-MPP 体系的热释放速率峰值均有一定程度的下降, 表明 PA6/GF/Mg-MPP 和 PA6/GF/Al-MPP 的火灾蔓延速率相较于 PA6/GF/MPP 变小。从图 4b 和表 6 可知, PA6/GF/Mg-MPP 和 PA6/GF/Al-MPP 的 THR 分别为 147.8 和 139.1 MJ/m², 相比于 PA6/GF/MPP (154.6 MJ/m²), 分别下降了 4.4% 和 10.0%。这表明金属离子的引入能够有效改善 PA6/GF/J-MPP 复合材料的阻燃性能, 减缓复合材料的燃烧速率。

有效燃烧热 (mean EHC, MJ/kg) 反映可挥发性易燃物质在气相中的燃烧程度。3 种材料的 mean EHC 相近, 其中 PA6/GF/MPP 稍高, 为 28.2 MJ/kg, 而 PA6/GF/Mg-MPP 和 PA6/GF/Al-MPP 分别为 27.2 和 26.3 MJ/kg, 表明它们在气相中的燃烧程度相似。比消光面积 (SEA, m²/kg) 表示挥发单位质量的材料所产生的烟量; TSP (m²) 表示样品在整个燃烧过程中所释放的烟的总量, 一般将 SEA 和 TSP 这两个数据结合起来用以分析阻燃剂的气相阻燃机理。从图 4c 和表 6 可知, PA6/GF/MPP 的 SEA 最高, 为

355.8 m²/kg, 而 PA6/GF/Mg-MPP 和 PA6/GF/Al-MPP 的 SEA 分别为 284.9 和 337.2 m²/kg。TSP 也呈现 PA6/GF/MPP>PA6/GF/Al-MPP>PA6/GF/Mg-MPP 的趋势, 说明 Mg²⁺、Al³⁺的存在能够有效减少复合材料燃烧烟雾的生成, 提高复合材料的凝聚相阻燃效果。PA6/GF/Al-MPP、PA6/GF/Mg-MPP 复合材料燃烧后残炭率(41.5%和 42.9%)较 PA6/GF/MPP 有一定程度的提升也验证了这一结论, 说明金属离子的存在可以提升 ADP/MPP 阻燃体系凝聚相阻燃效果。

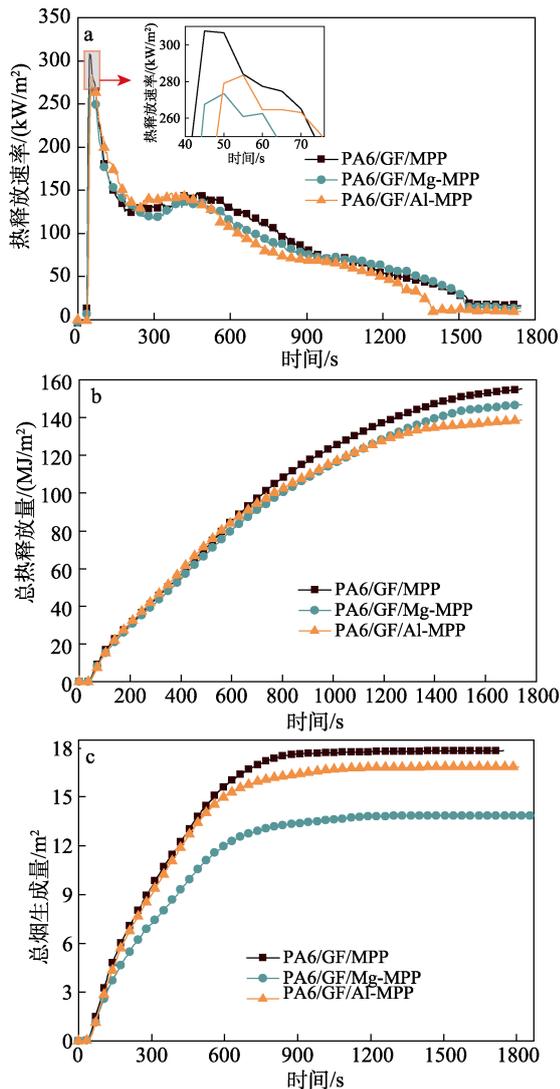


图 4 PA6/GF/MPP、PA6/GF/Mg-MPP 和 PA6/GF/Al-MPP 复合材料的锥形量热测试结果

Fig. 4 Cone calorimetry test results of PA6/GF/MPP, PA6/GF/Mg-MPP and PA6/GF/Al-MPP composites

综合来看, PA6/GF/MPP 在燃烧过程中释放的热量和烟雾最多, 而 PA6/GF/Mg-MPP 和 PA6/GF/Al-MPP 表现出更好的阻燃性能, 其中, PA6/GF/Mg-MPP 在减少烟雾生成方面效果更显著, 而 PA6/GF/Al-MPP 在提高耐热性和残炭量方面表现更好。

表 6 锥形量热测试数据
Table 6 Cone calorimetry tests data

	PA6/GF/MPP	PA6/GF/Mg-MPP	PA6/GF/Al-MPP
TTI/s	40	41	44
pk-HRR/(kW/m ²)	307.6	273.5	283.4
av-HRR/(kW/m ²)	90.7	81.6	78.5
THR/(MJ/m ²)	154.6	147.8	139.1
mean EHC/(MJ/kg)	28.2	27.2	26.3
SEA/(m ² /kg)	355.8	284.9	337.2
TSP/m ²	17.8	13.9	16.8
残炭量/%	40.6	42.9	41.5

2.5 残炭形貌及 Raman 光谱分析

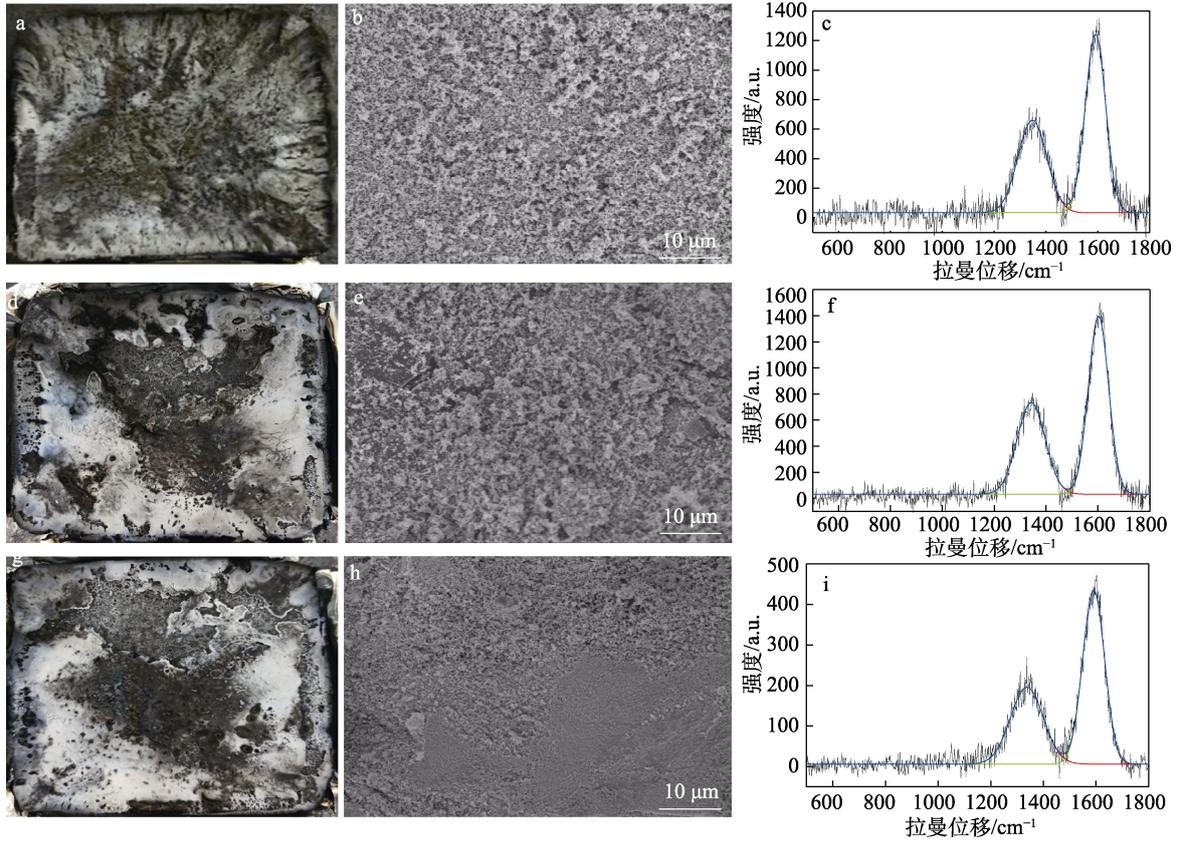
图 5 为 PA6/GF 阻燃复合材料锥形量热测试后残炭的数码照片、SEM 图和 Raman 谱图。

从图 5 可以看出, PA6/GF/MPP (图 5a)、PA6/GF/Mg-MPP (图 5d) 和 PA6/GF/Al-MPP (图 5g) 复合材料表面的炭层没有太大的差异, 炭层表面均相对完整, 但都有一些细小的缝隙。进一步通过 SEM 观察发现, 复合材料的炭层相对致密性较好, 无明显裂缝, 这有利于有效隔绝热量和氧气的传递。与 PA6/GF/MPP (图 5b) 和 PA6/GF/Mg-MPP (图 5e) 相比, PA6/GF/Al-MPP (图 5h) 复合材料的炭层表现出更高的致密性, 说明 Al³⁺的引入能够促进复合材料在燃烧过程中形成更加连续且保护性更强的炭层, 从而在阻燃过程中提供更有效的屏障。

残炭量可以通过观察 Raman 谱图中特定的峰来进行评估, 主要包括代表石墨结构中 E_{2g} 对称振动模式对应的 G 峰 (1580 cm⁻¹) 和 A_{1g} 对称振动模式对应的 D 峰 (1350 cm⁻¹)。石墨化程度可以通过计算 D 峰和 G 峰的强度比 (I_D/I_G) 来估算。这个比值越小, 表示石墨化程度越高, 材料越有序; 反之, 比值越大, 表示石墨化程度越低, 材料中的缺陷和无序越多。从 PA6/GF/MPP、PA6/GF/Mg-MPP、PA6/GF/Al-MPP 经锥形量热测试后残炭的 Raman 谱图 (图 5e、f、i) 可以看出, PA6/GF/MPP 复合材料残炭的 I_D/I_G 为 0.73, 而引入金属离子后, PA6/GF/Mg-MPP 和 PA6/GF/Al-MPP 复合材料残炭的 I_D/I_G 分别降至 0.71 和 0.66。结果表明, 金属离子的加入有助于提升残炭的石墨化程度, 从而增强炭层的结构稳定性和质量, 更有效地阻止可燃气体和热量在材料内部及与外界环境之间的传递, 进一步提升复合材料的阻燃性能。

2.6 TGA 分析

图 6 为 PA6/GF 阻燃复合材料在氮气和空气气氛下的 TGA 和 DTG 曲线, 相关数据列于表 7。



a~c—PA6/GF/MPP; d~f—PA6/GF/Mg-MPP; g~i—PA6/GF/Al-MPP

图 5 PA6/GF 阻燃复合材料锥形量热测试后残炭的数字照片 (a、d、g)、SEM 图 (b、e、h) 和 Raman 谱图 (c、f、i)
Fig. 5 Digital photographs (a, d, g), SEM images (b, e, h), and Raman spectra (c, f, i) of residual carbon after cone calorimetry test of PA6/GF flame retardant composites

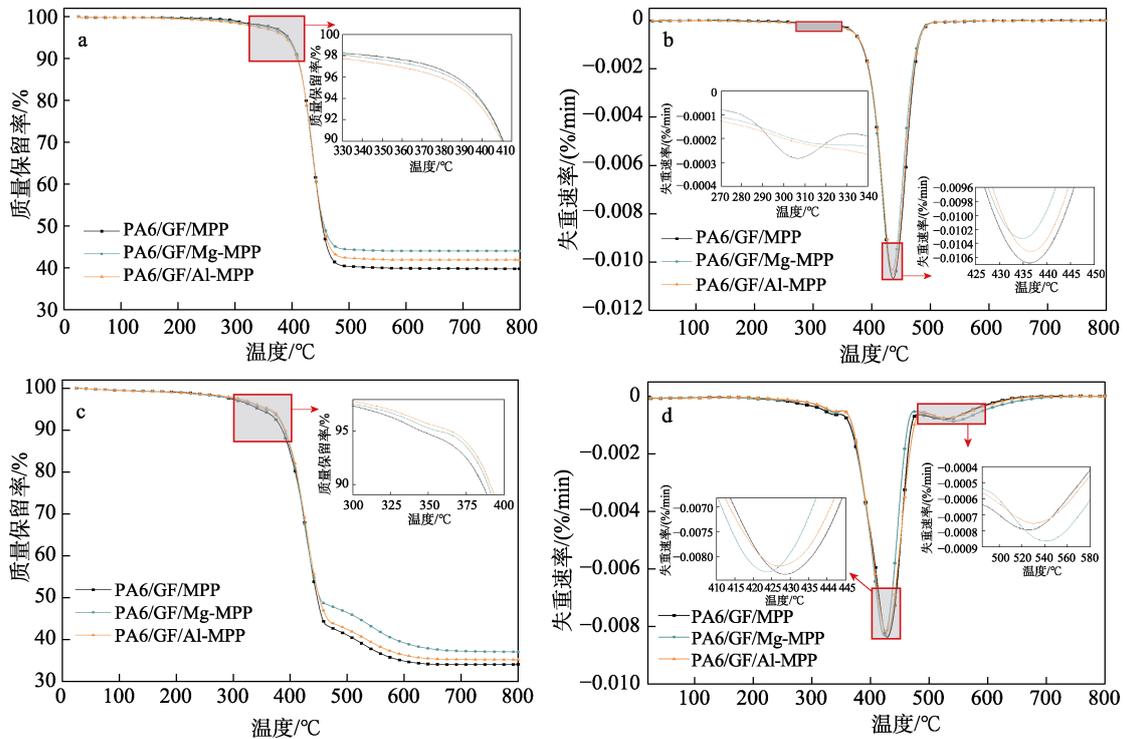


图 6 PA6/GF 阻燃复合材料氮气氛围 (a、b) 和空气氛围 (c、d) 的 TGA 和 DTG 曲线

Fig. 6 TGA and DTG curves of PA6/GF flame retardant composites under nitrogen atmosphere (a, b) and air atmosphere (c, d)

从图 6 和表 7 可以看出,在氮气气氛中 PA6/GF/J-MPP 和 PA6/GF/MPP 的热分解过程相似,表现出两个阶段的热解过程。PA6/GF/MPP 热失重 5% 时的温度 ($T_{5\%}$) 为 393.5 °C,但在 279.0~329.8 °C 时出现了一个较小的分解峰,主要是 PA6 大分子链断裂为小分子, MPP 分解为三聚氰胺、聚磷酸及水蒸气、氨气等不燃气体所致;在 377~525 °C 之间出现了较快的热分解速率峰, 436.4 °C 时降解速率达到最大值,这一阶段涉及 PA6 分子链的快速分解和 ADP、MPP 等阻燃剂的快速分解过程; 800 °C 时体系残炭量为 39.7%。

PA6/GF/Mg-MPP 和 PA6/GF/Al-MPP 的 $T_{5\%}$ 分别为 392.0 和 388.9 °C,较 PA6/GF/MPP (393.5 °C) 略有降低,表明金属离子的改性略微降低了 PA6/GF/MPP 在氮气气氛下的热稳定性。对比试样热失重 50% 时的温度 ($T_{50\%}$) 可知, PA6/GF/Mg-MPP

和 PA6/GF/Al-MPP 的 $T_{50\%}$ (456.5、455.0 °C) 略高于 PA6/GF/MPP (453.4 °C),表明含有金属离子改性 MPP 的体系具有更高的热稳定性。引入金属离子后, PA6/GF/Mg-MPP 和 PA6/GF/Al-MPP 的残炭量升至 43.9% 和 41.9%,表明金属离子的存在增强了复合材料的成炭能力。

在空气气氛中, PA6/GF/MPP、PA6/GF/Mg-MPP 和 PA6/GF/Al-MPP 3 组样品的热失重趋势几乎一致,热降解过程表现出 3 个失重台阶。由于氧气的存在促使样品发生了氧化反应,使得热分解过程加快,3 组试样对应的 $T_{5\%}$ 和 $T_{50\%}$ 较氮气氛围下均有所下降,然而, PA6/GF/Mg-MPP 和 PA6/GF/Al-MPP 的 $T_{5\%}$ (357.0、365.2 °C) 比 PA6/GF/MPP (346.0 °C) 要高,表明在氧化性气氛中,金属离子的引入提高了材料的热稳定性。复合材料热失重测试的残炭量变化趋势与锥形量热测试结果基本一致。

表 7 PA6/GF 阻燃复合材料 TGA 数据
Table 7 TGA data of PA6/GF flame retardant composites

样品	氮气氛围					空气氛围					
	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}2}/^{\circ}\text{C}$	残炭量/%	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}2}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}3}/^{\circ}\text{C}$	残炭量/%
PA6/GF/MPP	393.5	453.4	304.8	436.4	39.7	346.0	447.3	335.7	428.5	527.5	34.1
PA6/GF/Mg-MPP	392.0	456.5	306.0	434.8	43.9	357.0	451.8	339.5	423.7	542.0	37.0
PA6/GF/Al-MPP	388.9	455.0	308.4	436.6	41.9	365.2	450.8	339.8	427.0	530.8	35.2

3 结论

通过化学改性方法,将金属离子引入 MPP 分子结构中,合成了多种金属离子改性的 J-MPP 阻燃剂,并将其与 ADP 复配为协同阻燃体系,用于提升阻燃 PA6/GF 复合材料的性能。结论如下:

(1) 金属离子改性能有效改善 PA6/GF/MPP 阻燃复合材料的力学性能,尤其是经 Mg^{2+} 改性的 PA6/GF/Mg-MPP 阻燃复合材料,其拉伸强度、弯曲模量和缺口冲击强度分别提升到 148.5 MPa、9184.4 MPa 和 8.5 kJ/m^2 ,较未改性的 PA6/GF/MPP 复合材料分别提升 6.7%、9.6% 和 14.9%。

(2) 金属离子改性能显著提升 PA6/GF/MPP 阻燃复合材料的阻燃性能。特别是 PA6/GF/Al-MPP 复合材料,其垂直燃烧等级达到 UL-94 的 V-0 级, LOI 值显著提高至 31.7%,燃烧过程 THR 降至 139.1 MJ/m^2 ,表现出优异的凝聚相阻燃效果。从锥形量热测试中较高的残炭量 (41.5%) 和 Raman 谱图中较低的 I_D/I_G (0.66) 可以证实, Al^{3+} 能很好地催化阻燃剂和聚合物链段之间的脱水交联,进而在复合材料表面形成连续且致密的炭层,提高 PA6/GF/Al-MPP 复合材料的耐热性和耐燃性。

本文通过金属离子改性 MPP,有效改善了 ADP

和 MPP 协同阻燃体系的阻燃效率,实现了 PA6/GF 阻燃复合材料阻燃性能和力学性能的双提升。本文可以为高性能阻燃复合材料的开发提供新的思路和方法。

参考文献:

- [1] BUCZKO A, STELZIG T, BOMMER L, *et al.* Bridged DOPO derivatives as flame retardants for PA6[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 107: 158-165.
- [2] HE F M, LIU B W, CHEN L, *et al.* Novel polyamide 6 composites based on Schiff-base containing phosphonate oligomer: High flame retardancy, great processability and mechanical property[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 146: 106423.
- [3] LIU T, WANG R, DONG Z F, *et al.* Role of caged bicyclic pentaerythritol phosphate alcohol in flame retardancy of PA6 and mechanism study[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(19): 46236.
- [4] SHI X H, LI X L, LI Y M, *et al.* Flame-retardant strategy and mechanism of fiber reinforced polymeric composite: A review[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 233: 109663.
- [5] UNNIKRISHNAN V, ZABIHI O, LI Q, *et al.* Multifunctional PA6 composites using waste glass fiber and green metal organic framework/graphene hybrids[J]. *Polymer Composites*, 2022, 43(9): 5877-5893.
- [6] YAN C, YAN P W, XU H B, *et al.* Preparation of continuous glass fiber/polyamide 6 composites containing hexaphenoxycyclotriphosphazene: Mechanical properties, thermal stability, and flame retardancy[J]. *Polymer Composites*, 2022, 43(2): 1022-1037.
- [7] YU L J, HU Q S, LI T C, *et al.* Ultrahigh flowability and excellent mechanical performance of glass fiber/PA6 composites prepared by hyperbranched polymers[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*,

- 2023, 308(8): 2300012.
- [8] HE D J (何德健), WANG Z H (王振华), LIU B Y (刘保英), *et al.* Flame retardant PA6/GF composites based on ADP synergistic flame retardant system[J/OL]. *Materials Reports (材料导报)*, 2024. DOI: 10.11896/cldb.24020106.
- [9] WU F J (吴方娟), FANG H (方辉), LYU W Z (吕婉真). Flame-retardancy of glass-fiber-reinforced polyamide 6 composites with melamine cyanurate/antimony oxide/graphene[J]. *China Plastics (中国塑料)*, 2016, 30(11): 53-56.
- [10] CASETTA M, MICHAUX G, OHL B, *et al.* Key role of magnesium hydroxide surface treatment in the flame retardancy of glass fiber reinforced polyamide 6[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 148: 95-103.
- [11] SHEN S Z, BATEMAN S, MCMAHON P, *et al.* The effects of clay on fire performance and thermal mechanical properties of woven glass fibre reinforced polyamide 6 nanocomposites[J]. *Composites Science and Technology*, 2010, 70(14): 2063-2067.
- [12] 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: 101308.
- [13] WANG X, CAI W, YE D L, *et al.* Bio-based polyphenol tannic acid as universal linker between metal oxide nanoparticles and thermoplastic polyurethane to enhance flame retardancy and mechanical properties[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 224: 109206.
- [14] GAO W, YU Y, CHEN T T, *et al.* Enhanced flame retardancy of unsaturated polyester resin composites containing ammonium polyphosphate and metal oxides[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(38): 49148.
- [15] WANG Z H, ZHANG A N, LIU B W, *et al.* Durable flame-retardant cotton fabrics with tannic acid complexed by various metal ions[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 201: 109997.
- [16] LYU J T, LI Z C, DONG R T, *et al.* Highly flame-retardant materials of different divalent metal ions alginate/silver phosphate: Synthesis, characterizations, and synergistic phosphorus-polymetallic effects[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 247: 125834.
- [17] ZHANG Y, LI X N, FANG Z P, *et al.* Mechanism of enhancement of intumescent fire retardancy by metal acetates in polypropylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 136: 139-145.
- [18] CHENG X W, LIU Y W, JIN J H, *et al.* Metallic phytates modified polyurethane coating for constructing long-lasting flame-retardant outdoor polyester fabric[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 188: 108205.
- [19] CHAI W H, SU X Y, XIA Y R, *et al.* Fabrication of Ni-doped synergistic intumescent flame-retarding silicone rubber system with superior flame retardancy and water resistance[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2023, 148(5): 1827-1839.
- [20] LI Q L (李强林), HUANG F Q (黄方千), WEI Y J (魏玉君), *et al.* Flame retardant finish of T/C fabric with ammonium polyphosphate modified by metal ions[J]. *China Dyeing & Finishing (印染)*, 2017, 43(19): 11-16.
- [21] CHEN B, LI B X, BI J X, *et al.* Li⁺ mobility powered by a crystal compound for fast Li-S chemistry[J]. *Chemical Communications*, 2023, 59(81): 12140-12143.
- (上接第 817 页)
- [17] LIU X P, WU J H, LI G D, *et al.* Defect control strategy by bifunctional thioacetamide at low temperature for highly efficient planar perovskite solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(11): 12883-12891.
- [18] ONG W, TAN L, NG Y H, *et al.* Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability?[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(12): 7159-7329.
- [19] JIANG L L, WANG Z K, LI M, *et al.* Passivated perovskite crystallization via g-C₃N₄ for high-performance solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(7): 1705875.
- [20] GAO Y W, ZHU Y, LYU L, *et al.* Electronic structure modulation of graphitic carbon nitride by oxygen doping for enhanced catalytic degradation of organic pollutants through peroxymonosulfate activation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(24): 14371-14380.
- [21] LEI Y L, LI X Y, LIANG J Y, *et al.* Trap engineering using oxygen-doped graphitic carbon nitride for high-performance perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11(29): 9860-9870.
- [22] HABOTTA O A, ABDEEN A, EL-HANAFY A A, *et al.* Sesquiterpene nootkatone counteracted the melamine-induced neurotoxicity via repressing of oxidative stress, inflammatory, and apoptotic trajectories[J]. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2023, 165: 115133.
- [23] LAU W L, VAZIRI N D. Urea, a true uremic toxin: The empire strikes back[J]. *Clinical Science*, 2017, 131(1): 3-12.
- [24] HEMASIRI N H, ASHRAF M, KAZIM S, *et al.* Interface tweaking of perovskite solar cells with carbon nitride-based 2D materials[J]. *Nano Energy*, 2023, 109: 108326.
- [25] YU B, YU H Z, SUN Y P, *et al.* Dual-layer synergetic optimization of high-efficiency planar perovskite solar cells using nitrogen-rich nitrogen carbide as an additive[J]. *Journal of Materials Chemistry. A, Materials for Energy and Sustainability*, 2022, 1(4): 2139-2214.
- [26] LIU P, SUN Y, WANG S F, *et al.* Two dimensional graphitic carbon nitride quantum dots modified perovskite solar cells and photodetectors with high performances[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 451: 227825.
- [27] FU J W, ZHU B C, JIANG C J, *et al.* Hierarchical porous O-doped g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic CO₂ reduction activity[J]. *Small*, 2017, 13(15): 1603938.
- [28] WANG Q, LYU M Q, ZHANG M, *et al.* Transition from the tetragonal to cubic phase of organohalide perovskite: The role of chlorine in crystal formation of CH₃NH₃PbI₃ on TiO₂ substrates[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(21): 4379-4384.
- [29] CHEN W, ZHOU Y C, CHEN G C, *et al.* Alkali chlorides for the suppression of the interfacial recombination in inverted planar perovskite solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(19): 1803872.
- [30] LIU Z, WU S Z, YANG X J, *et al.* The dual interfacial modification of 2D g-C₃N₄ for high-efficiency and stable planar perovskite solar cells[J]. *Nanoscale Advances*, 2020, 2(11): 5396-5402.
- [31] HO C M, WU M C, CHEN S H, *et al.* High-performance stable perovskite solar cell via defect passivation with constructing tunable graphitic carbon nitride[J]. *Solar RRL*, 2021, 5(8): 2100257.
- [32] DING J X, JING L, YUAN Y, *et al.* Low defect density and anisotropic charge transport enhanced photo response in pseudo-cubic morphology of MAPbI₃ single crystals[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(11): 10525-10532.
- [33] HARUYAMA J, SODEYAMA K, HAN L, *et al.* Surface properties of CH₃NH₃PbI₃ for perovskite solar cells[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(3): 554-561.
- [34] GKINI K, MARTINAIU I, BOTZAKAKI M, *et al.* Energy band tuning induced by g-C₃N₄ interface engineering for efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Materials Today Communications*, 2022, 32: 103899.
- [35] KIRCHARTZ T, MÁRQUEZ J A, STOLTERFOHT M, *et al.* Photoluminescence-based characterization of halide perovskites for photovoltaics[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(26): 1904134.
- [36] CAO W, LIN K F, LI J Z, *et al.* Iodine-doped graphite carbon nitride for enhancing photovoltaic device performance via passivation trap states of triple cation perovskite films[J]. *Journal of Materials Chemistry. C*, 2019, 7(40): 12717-12724.