

耐高温、抗熔滴的 DOPO 基磷氮协同阻燃剂的合成及其在聚酰胺 66 共混阻燃中的应用

苏晨龙^{1,2†} 任宇婷^{1,2†} 朱 平^{1,2} 周 勇^{1,2*} 黄险波³ 王笃金^{1,2} 董 侠^{1,2*}

(¹中国科学院化学研究所 北京分子科学国家研究中心 工程塑料院重点实验室 北京 100190)

(²中国科学院大学 北京 100049)

(³金发科技股份有限公司 广州 510663)

摘 要 为提升聚酰胺 66 (PA66) 的阻燃性能并改善其熔滴问题, 设计合成了一种新型 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)基磷氮协同阻燃剂 4,4'-((1,4-亚苯基双(亚胺基))双((6-氧代二苯并[c,e][1,2]氧磷杂环己烯-6-基)亚甲基))二苯甲腈(PCDO), 将其单独或与二乙基次磷酸铝(ADP)、三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)复配后, 通过熔融共混法制备了阻燃改性 PA66 共混料. 系统表征了 PCDO 的化学结构, 研究了共混料的热性能、加工性能、阻燃性能及阻燃机理. 结果表明, PCDO 的初始热分解温度达 302 °C, 可满足 PA66 熔融加工要求, 且氰基可通过交联作用提高熔体强度、抑制熔滴. 阻燃性能测试显示, 采用 PCDO 和 ADP 改性的 PA66-P-A 综合性能最佳, 其极限氧指数(LOI)提升至 29.0%, 通过垂直燃烧测试(UL-94) V-0 评级且无熔滴, 峰值热释放速率和总热释放量较纯 PA66 分别下降 29.5% 和 34.9%. 阻燃机理研究表明, PCDO 及其复配体系通过气相与凝聚相的协同作用发挥阻燃效果. 本工作开发的 PCDO 基磷氮阻燃体系环境友好、阻燃性能优异, 为 PA66 在高端阻燃需求领域的应用提供了新方案, 也为 PA66 阻燃改性研究提供了新思路与理论支撑.

关键词 聚酰胺 66; 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物基; 磷氮阻燃剂; 共混料; 耐高温

Synthesis of Thermostable, Anti-dripping DOPO-based Phosphorus-nitrogen Synergistic Flame Retardant and Its Application in Flame-retardant PA66 Blends

Chen-long Su^{1,2†}, Yu-ting Ren^{1,2†}, Ping Zhu^{1,2}, Yong Zhou^{1,2*}, Xian-bo Huang³, Du-jin Wang^{1,2}, Xia Dong^{1,2*}

(¹CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

(³Kingfa Science and Technology Co., Ltd., Guangzhou 510663)

Abstract To improve the flame retardancy and alleviate the melt-dripping problem of polyamide 66 (PA66), a novel DOPO-based phosphorus-nitrogen synergistic flame retardant, 4,4'-((1,4-phenylenebis(azanediyl))bis((6-oxidodibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-yl)methylene))dibenzonitrile (PCDO), was designed and synthesized in this study. Flame-retardant modified PA66 blends were prepared via melt blending by incorporating PCDO individually or in combination with aluminum diethylphosphinate (ADP) and melamine polyphosphate (MPP). The chemical structure of PCDO was characterized using nuclear magnetic resonance (NMR), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, and other techniques. The thermal properties, processability, flame retardancy, and

Received 2026-04-25, Accepted 2026-06-28, Published online .

[†] These authors contributed equally to this work.

* Corresponding author, E-mail: yzhou@iccas.ac.cn; xiadong@iccas.ac.cn

flame-retardant mechanism of the composites were systematically investigated using DSC, TGA, Underwriters Laboratories (UL) 94 vertical burning test, limiting oxygen index (LOI), cone calorimeter test (CCT), TG-FTIR, scanning electron microscopy (SEM), and rheological measurements. The results showed that the initial thermal decomposition temperature of PCDO reached 302 °C, which meets the melt-processing requirements of PA66. Meanwhile, the cyano groups could enhance the melt strength and suppress melt dripping through crosslinking. Flame retardancy tests demonstrated that PA66-P-A (PA66 blended with PCDO and ADP) exhibited the best comprehensive performance, with an LOI of 29.0%, passing the UL-94 V-0 rating without melt dripping. Compared with neat PA66, the peak heat release rate and total heat release were reduced by 29.5% and 34.9%, respectively. The flame-retardant mechanism study revealed that PCDO and its composite systems exert flame-retardant effects through the synergistic action of gas-phase and condensed-phase mechanisms. The environmentally friendly PCDO-based phosphorus-nitrogen flame-retardant system developed in this study demonstrates excellent flame retardancy, providing a novel strategy for the application of PA66 in high-end flame-retardant fields, as well as new ideas and theoretical support for the flame-retardant modification of PA66.

Keywords PA66; DOPO-based; Phosphorus-nitrogen flame retardant; Composite; High temperature resistance

引用: 苏晨龙, 任宇婷, 朱平, 周勇, 黄险波, 王笃金, 董侠. 耐高温、抗熔滴的 DOPO 基磷氮协同阻燃剂的合成及其在聚酰胺 66 共混阻燃中的应用. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26086.

Citation: Su, C. L.; Ren, Y. T.; Zhu, P.; Zhou, Y.; Huang, X. B.; Wang, D. J.; Dong, X. Synthesis of thermostable, anti-dripping DOPO-based phosphorus-nitrogen synergistic flame retardant and its application in flame-retardant PA66 blends. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26086.

聚酰胺 66 (PA66) 是一种典型的半结晶型热塑性聚合物, 凭借优异的力学性能、化学稳定性与热稳定性, 在汽车、电子电器、航空航天及高性能纤维等领域得到广泛应用^[1-5]. 然而, 受自身分子结构特性影响, PA66 的阻燃性能较差, 主要表现为极限氧指数(LOI)偏低、燃烧过程中熔体滴落严重、产生各类小分子等问题^[6-9]. 而 PA66 的主流应用场景(如汽车、建筑等领域)通常对材料阻燃等级有较高要求, 这在很大程度上限制了其应用范围的进一步拓展. 因此, 通过改性手段提升 PA66 的阻燃性能, 以拓宽其应用领域, 已成为当前研究的重点与热点.

随着环保政策日趋严格, 卤素阻燃剂在众多领域已受到使用限制^[10]. 为此, 研究人员将目光转向环境友好型磷-氮系阻燃剂, 为聚合物阻燃提供了更为绿色的解决方案^[9,11,12]. 磷元素与氮元素被公认为 2 类关键阻燃元素, 在阻燃体系中发挥着重要作用. 通过将二者有效结合, 可构建出阻燃效率更高、性能更优异的新型磷-氮协同阻燃体系^[13,14]. 磷系阻燃剂在聚合物燃烧过程中通过气相和凝固相同时发挥阻燃作用. 在凝固相中, 磷系阻燃剂分解生成磷酸, 促进聚合物脱水成炭, 形成致密的保护炭化层以阻断可燃气体与氧气的扩散, 同时隔绝热量的传递^[15-17]; 而在气相中, 磷系阻燃剂分解产生的 PO· 自由基可以高效捕捉 H·、OH· 等自由基, 终止了氧化还原的链式反应, 大大减少了热释放^[18,19]. 氮系阻燃剂主要在气相发挥阻燃作用, 燃烧过程中通

过释放惰性气体(NH₃、N₂等)稀释可燃气体与氧气的浓度起到阻燃作用^[20]. 部分氮系阻燃剂也具有凝聚相阻燃的作用, 如含有亚胺键、氰基的氮系阻燃剂可以通过发生交联反应提高熔体强度, 减少熔滴现象的发生, 同时促进炭层形成^[21-23]. 因此, 合理利用磷氮协同作用, 针对 PA66 的燃烧特征开发合适的磷氮阻燃体系, 是提高 PA66 阻燃性能, 拓宽其应用范围的重要方法.

磷杂菲化合物 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)分子内含有一个活泼氢, 能够与碳碳双键或碳氮双键发生加成反应制备出各种衍生物, 因此被广泛应用在各种聚合物的含磷阻燃改性之中^[24]. 然而, 由于 DOPO 本身耐热性较差, 其衍生物通常难以满足 PA66 的熔融加工温度条件, 因此通常仅用于 PA6^[25-27]和长碳链尼龙^[28]的阻燃改性之中, 或通过后处理的方式对 PA66 纤维、织物等进行表面处理^[29-32], 以增强其阻燃性能. 为了拓宽 DOPO 衍生物的使用范围, 我们通过分子结构设计, 引入苯环的 p- π 共轭效应和氰基的吸电子诱导效应, 大幅提高了 P-C 键的键能, 从而大幅提高了 DOPO 衍生物耐热性, 使其能够满足 PA66 熔融加工的温度条件. 同时, 氰基不仅具有交联作用, 可以在燃烧过程中一定程度上提升材料的熔体强度, 减少熔滴现象的发生, 协同提升阻燃性能, 还可以与酰胺键形成氢键, 提高阻燃剂与 PA66 的相容性.

在本工作中，我们创新性地合成了一种全新的磷氮协同阻燃剂PCDO，并分别与二乙基次磷酸铝(ADP)、三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)复配，应用于PA66的共混阻燃，制备出阻燃改性PA66系列共混料，通过多种表征方式研究了其阻燃性能和阻燃机理. 本工作所设计合成的磷氮协同阻燃体系不仅可以提高PA66的阻燃性能，拓宽其应用范围，其阻燃机理研究还为PA66阻燃改性研究提供了新思路.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)、二乙基次磷酸铝(ADP)、三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)、无水乙醇、4-氰基苯甲醛以及对苯二胺均购自北京伊诺凯科技有限公司. 聚酰胺 66 (PA66)由华峰化学股份有限公司提供，牌号为 T51. 所有试剂均为工业级.

1.2 样品制备

1.2.1 PCDO的合成

首先，在 500 mL 的三口烧瓶中称取 10.81 g (0.1 mol)对苯二胺，加入 150 mL 无水乙醇溶解. 随后向三口玻璃烧瓶中加入 26.23 g (0.2 mol) 4-氰基

苯甲醛，将反应混合物于 30 °C下搅拌反应 12 h. 接着向反应烧瓶中加入 50 g (0.23 mol) DOPO，在氮气气氛下升温至 80 °C搅拌回流反应 6 h. 反应结束后，将混合物冷却至室温，抽滤后用无水乙醇洗涤 (150 mL × 3 次)，得到黄色粉末状固体；将该固体置于真空干燥箱中，于 80 °C干燥 24 h，最终获得 72.21 g 的 PCDO 阻燃剂，产率为 94%，反应方程式如图 1 所示.

1.2.2 阻燃改性 PA66 共混料的制备

按照表 1 所示的配方，将 PA66、PCDO、ADP 以及 MPP 阻燃剂进行混合，所得混合物放置于真空烘箱中，于 80 °C下干燥 24 h，再于 110 °C下干燥 12 h，随后使用金属塑封袋密封保存. 双螺杆挤出机从料斗至模头各段的工作温度依次设定为 250、255、260、260、265、265、270、270、270 和 260 °C，螺杆转速为 90 r/min. 将上述配方经过一次双螺杆挤出机挤出后切粒制得阻燃改性 PA66 共混料，分别命名为 PA66-P、PA66-P-A 和 PA66-P-M. 随后，采用相同的干燥步骤对阻燃改性 PA66 共混料进行烘干处理，将干燥后的粒料在 270 °C下注塑至不同模具中，制备得到多种尺寸的标准试样，以备后续表征测试.

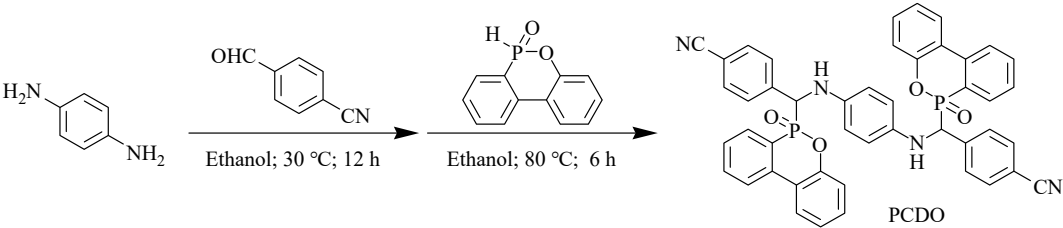


Fig. 1 Synthesis of PCDO.

Table 1 The formulation of flame-retardant PA66 blends.

Sample	<i>m</i> _{PA66} (g)	<i>m</i> _{PCDO} (g)	<i>m</i> _{ADP} (g)	<i>m</i> _{MPP} (g)
PA66	2000	0	0	0
PA66-P	1800	200	0	0
PA66-P-A	1800	100	100	0
PA66-P-M	1800	100	0	100

1.3 表征测试方法

采用 TA Q2000 型示差扫描量热仪(DSC)进行热性能分析. 所有实验样品用量均为 2~3 mg，在高纯氮气氛围下以 10 °C/min 的升温速率，从 0 °C加热至 300 °C完成循环 1；在 300 °C下等温 3 min，以消除热历史；再以 10 °C/min 的降温速率，从 300 °C降温至 0 °C完成循环 2；在 0 °C下等温 1 min，以平衡体系温度；最后以 10 °C/min 的升温速率，从 0 °C加热

至 300 °C完成测试.

热重分析(TGA)采用美国 PE 公司的 Pyris 1 型热重分析仪. 温度扫描实验过程中，样品在氮气或空气氛围下(气体流速 20 mL/min)，以 10 °C/min 的恒定升温速率，从 50 °C程序升温至 600 °C，样品质量为 3~5 mg. 时间扫描实验过程中，样品在空气氛围下(气体流速 20 mL/min)，以 200 °C/min 的恒定升温速率，从 50 °C程序升温至 270 °C，并在 270 °C下等温 20 min.

使用德国 Bruker 公司的 Avance III 400 MHz 核磁共振波谱仪，测定样品的核磁共振氢谱(¹H-NMR). 将 PCDO 样品溶解于氖代二甲基亚砷(DMSO-d₆)中，配制浓度为 20 mg/mL 的待测溶液. 核磁共振氢谱测试以 DMSO-d₆ 的溶剂峰为标定峰，扫描次数

为32次.

垂直燃烧(UL-94)测试依据《ASTM D3801-20a 垂直燃烧实验标准》,采用中国南京江宁分析仪器有限公司CZF-5型测试仪进行,测试样条尺寸为80.0 mm × 13.0 mm × 3.2 mm (长 × 宽 × 厚).

极限氧指数(LOI)测试按照《ASTM D2863-19 支持塑料燃烧氧气指数测定标准》,采用中国南京江宁分析仪器有限公司JF-3型氧指数测定仪进行极限氧指数测试,样品尺寸为80.0 mm × 10.0 mm × 4.0 mm (长 × 宽 × 厚).

锥形量热(CCT)实验依据《ISO 5660-1 锥形量热仪测试标准》,采用英国Fire Testing Technology有限公司i-Cone2+型锥形量热仪开展锥形量热测试,实验辐照功率为50 kW/m²,样品尺寸为100 mm × 100 mm × 3 mm (长 × 宽 × 厚).

采用德国卡尔蔡司公司的Gemini500型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)对样品形貌进行表征,仪器加速电压设定为3~5 kV.为提升样品导电性,在SEM观测前,对样品表面喷涂1 nm厚的铂金溅射镀膜.

使用TA公司的Discovery HR-2流变仪测试材料的流变性能.时间扫描模式:将直径25 mm、厚度为1 mm的原片样品升温至280 °C等温1 min,对样品施加小幅震荡剪切场,剪切频率为0.628 rad/s,应变为1%,检测聚合物复数黏度随时间的变化曲线;温度扫描模式:将直径25 mm、厚度为1 mm的原片样品升温至265 °C等温1 min,并以5 °C/min的升温速率从265 °C升温至320 °C,检测聚合物复数黏度随温度的变化曲线.

热重-傅里叶变换红外光谱联用(TG-FTIR)测试采用德国Netzsch公司的TG 209 F1型热重分析仪与德国Bruker公司的Tensor 27型傅里叶变换红外光谱仪联用系统完成.实验过程中,约10 mg样品在氮气氛围下以10 °C/min的升温速率,从30 °C加热至600 °C;热解产生的气态产物被导入红外光谱仪,在500~4000 cm⁻¹波数范围内完成扫描检测.

采用INSTRON 3365型万能试验机进行拉伸性能测试,测试样条为矩形狗骨状,尺寸为宽度4 mm × 厚度1.5 mm;实验过程中,夹具位移速率设定为50 mm/min,初始标距为40 mm.

2 结果与讨论

2.1 PCDO阻燃剂化学结构的表征

采用核磁共振氢谱(¹H-NMR)对PCDO的合成

结果进行了表征,PCDO及其反应物的¹H-NMR谱图如图2所示.由图2(a)可见,反应物中峰x、峰y和峰z分别对应3种反应物反应位点上的活泼氢;而在产物PCDO的¹H-NMR谱中,上述3个特征峰均完全消失,表明反应已进行完全.同时,产物中特征峰a与峰b的出现,进一步证实了PCDO的成功生成.随后,利用¹H-¹H相关二维核磁(COSY)谱对PCDO的¹H-NMR信号进行了归属解析,结果如图2(b)所示.受分子中手性中心的影响,峰a与峰b均出现裂分现象,但其积分面积总和保持不变.

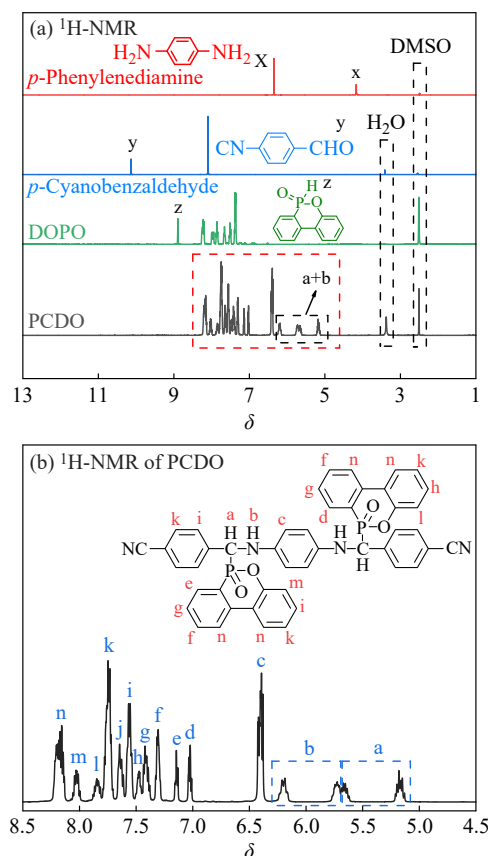


Fig. 2 (a) ¹H-NMR spectra of PCDO and its reactants; (b) Partial enlarged ¹H-NMR spectrum of PCDO.

2.2 PCDO热稳定性分析

PA66的热加工温度通常可达280 °C左右,因此阻燃剂的热稳定性是决定其能否用于PA66阻燃改性的关键指标之一. P—C键键能较低^[33],这导致常规含磷化合物的热分解温度往往较低.而由于苯环的p-π共轭作用,以及氰基的强吸电子作用,有效地提升了PCDO分子中P—C键的键能. PCDO的热重分析测试结果如图3所示.温度扫描结果(图3a)表明,PCDO的初始热降解温度($T_{d,5\%}$)为302 °C;时间扫描结果(图3b)表明,在270 °C的加工温度下,PCDO在20 min内的热失重仅为4.2 wt%,这

说明PCDO能够满足PA66的热加工条件. 此外, 在600 °C时, PCDO 仍然具有39.6 wt%的残炭率, 说明PCDO在空气气氛下具有可观的成炭能力, 这有助于提高材料的阻燃性能^[34,35].

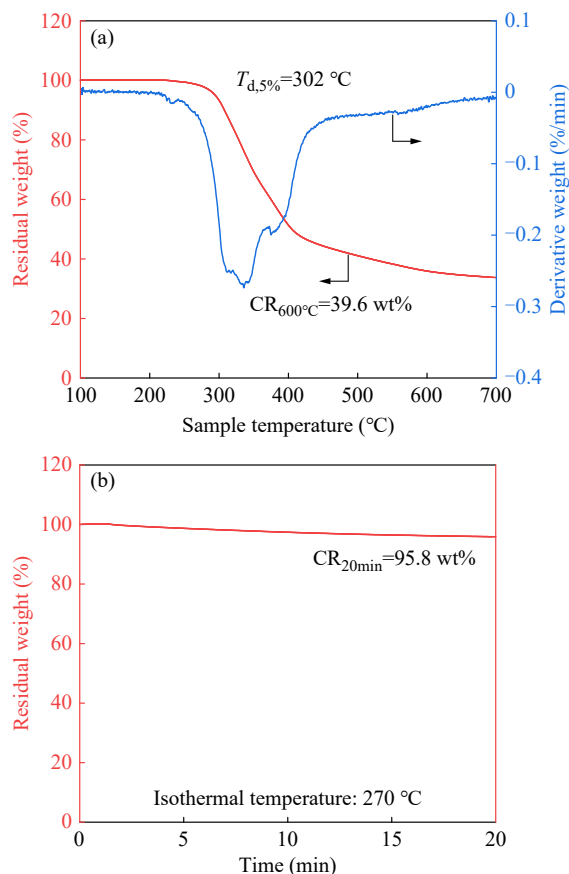


Fig. 3 TGA/DTG curves of PCDO in air atmosphere: (a) temperature scanning, (b) time scanning.

2.3 阻燃改性PA66的热性能分析

通过DSC对纯PA66和阻燃改性PA66共混料的熔融结晶行为进行了表征, 具体结果如图4和表2所示. 相较于纯PA66, 各阻燃改性PA66的熔融和结晶温度均出现不同程度地下降. 这是由于PCDO具有氰基、仲胺基等结构, 可以与PA66分子链形成氢键, 占据了部分体积, 极大地干扰了PA66分子链间氢键的形成, 导致PA66分子链间氢键形成能力显著降低, 熔融和结晶温度随之下降^[36]. 在3种阻燃改性PA66中, 阻燃改性PA66-P共混料的熔融和结晶温度下降最明显, 相较于纯PA66, 其一次升温的熔融温度下降了约4 °C, 一次降温的结晶温度下降了16.4 °C. 经历一次热循环后, 阻燃改性PA66-P二次升温的熔融温度相较于纯PA66下降了约15 °C, 相较于其一次升温的熔融温度也下降了约12 °C. 这种异常的现象说明阻燃改性PA66-P的

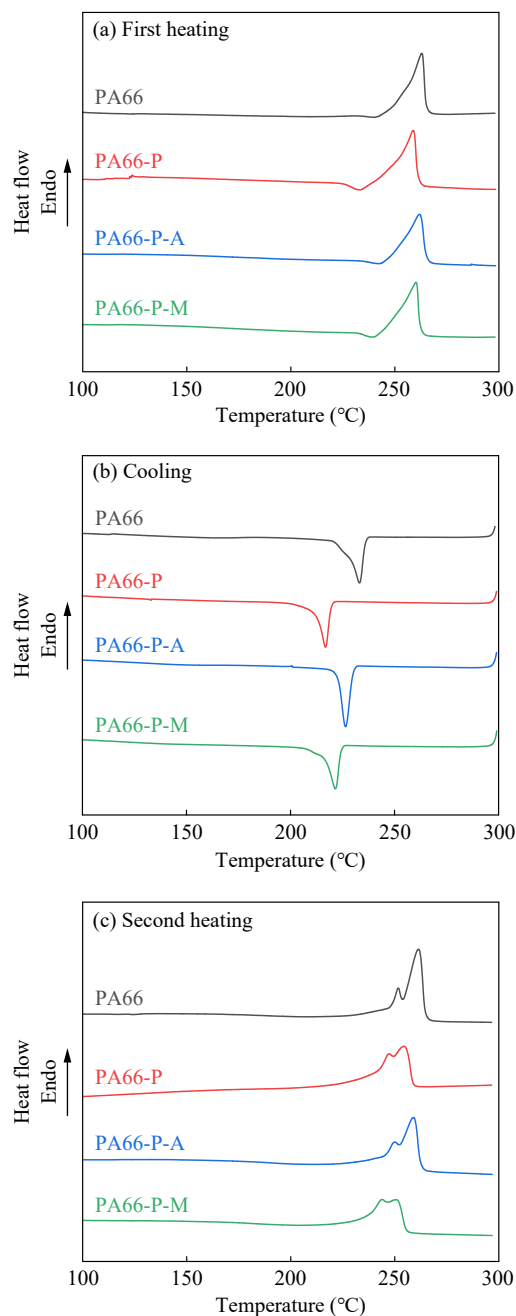


Fig. 4 The DSC curves of PA66 and flame-retardant modified PA66 blends: (a) first heating; (b) first cooling; (c) second heating.

结晶能力在经历了一次热循环后大幅度下降, 推测其化学结构可能在热循环后发生了某些变化, 从而导致分子链运动能力的大幅度下降. 然而, 值得注意的是, 阻燃改性PA66-P一次升温的熔融焓值高于纯PA66, 这说明PCDO的加入一定程度上促进了聚合物结晶度的提升. PA66-P-A共混料的熔融和结晶温度相较于纯PA66下降程度最小, 其二次升温的熔融温度相较于一次升温的熔融温度下降了仅约3 °C, 说明其对PA66结晶能力的影响最小. 此外, 在双螺杆挤出共混制备共混料过程中, PA66-P-A

熔体强度较高, 在切粒机牵伸作用下未出现熔体断裂现象, 熔体表面光滑无气泡、色泽均匀, 表现出良好的加工稳定性。

通过 TGA 探究了纯 PA66 和阻燃改性 PA66 共

Table 2 The DSC data of PA66 and flame-retardant modified PA66 blends.

Sample	T_{m1} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} (J/g)
PA66	262.8	71.5	233.2	64.3	261.5	66.9
PA66-P	258.9	77.9	216.8	52.9	246.8	50.8
PA66-P-A	261.8	64.2	226.4	58.2	258.9	60.5
PA66-P-M	260.2	69.0	221.5	53.8	250.9	52.4

混料的热稳定性, 测试结果如图 5 和表 3 所示. 在氮气气氛下, 所有阻燃改性 PA66 共混料均表现出 2 个明显的热降解过程, 且对应峰值热降解温度与纯 PA66 存在明显差异, 分别低于和高于纯 PA66 的 T_{max1} , 这说明阻燃剂的引入改变了 PA66 的热降解机理. 所有阻燃改性 PA66 的初始热降解温度 ($T_{d,5\%}$) 均低于纯 PA66, 其中, PA66-P-M 的 $T_{d,5\%}$ 下降最为显著, 相较于纯 PA66 下降了约 52.0 °C, 相较于阻燃改性 PA66-P 下降了约 23.0 °C; 而 PA66-P-A 相较于纯 PA66 仅下降了 8.2 °C, 相较于阻燃改性 PA66-P 则提高了 20.5 °C. 这说明, ADP 的加入可以减小 PCDO 阻燃剂对于共混料热稳定性的影响, 而 MPP

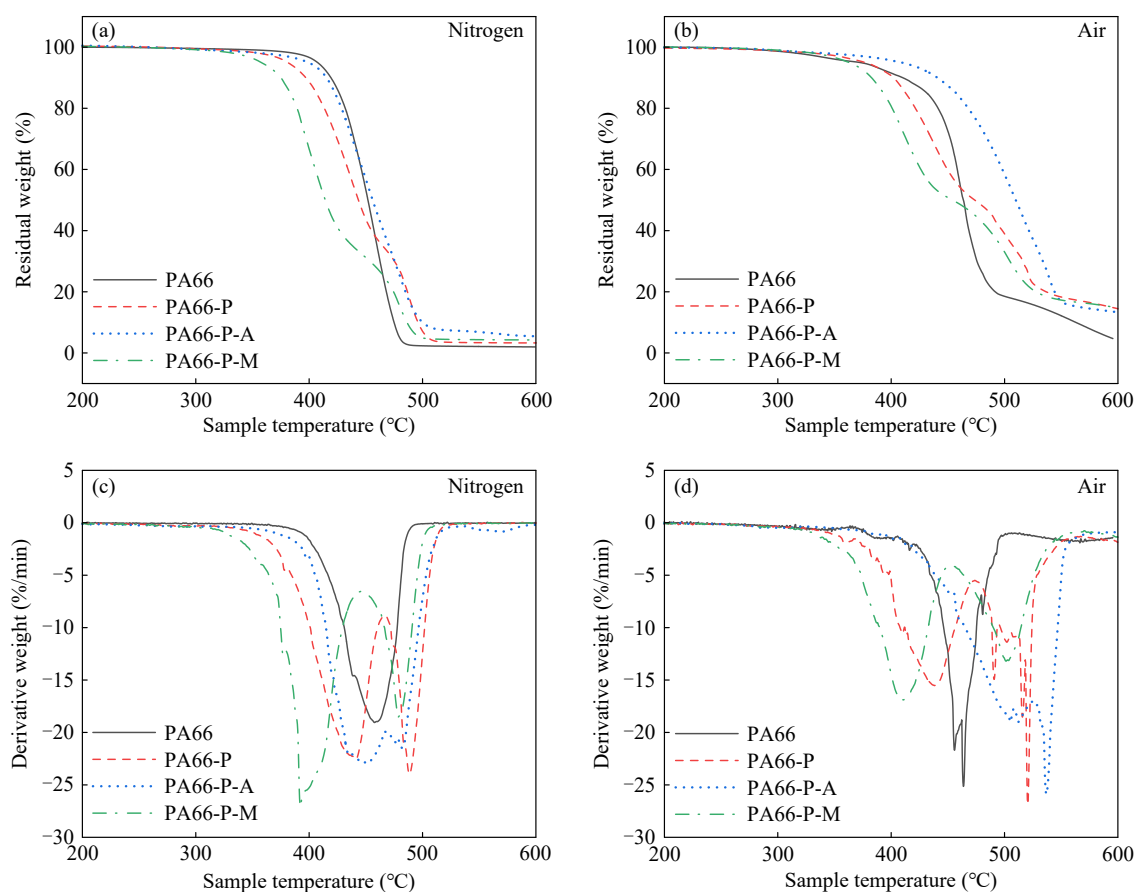


Fig. 5 (a, b) TGA and (c, d) DTG curves of PA66 and flame-retardant modified PA66 blends under (a, c) nitrogen and (b, d) air atmospheres.

Table 3 The TGA&DTG data of PA66 and flame-retardant modified PA66 blends.

Sample	Nitrogen			Air		
	$T_{d,5\%}$ (°C)	T_{max1} (°C)	CR ₆₀₀ (wt%)	$T_{d,5\%}$ (°C)	T_{max1} (°C)	CR ₆₀₀ (wt%)
PA66	407.2	458.7	2.0	371.9	463.7	4.7
PA66-P	378.5	441.0	2.8	376.8	438.3	14.4
PA66-P-A	399.0	450.4	4.5	409.1	536.8	13.3
PA66-P-M	355.3	392.2	3.7	362.9	410.8	14.7

Note: T_{max1} refers to the temperature corresponding to the first peak on the DTG curve, and CR₆₀₀ denotes the char residue at 600 °C.

的引入则会严重降低材料的热稳定性. ADP 与 PCDO 之间可能存在某种协同作用, 有助于提高材料的耐热性与稳定性.

在空气气氛下, 纯 PA66 同样只有 1 个主要的热降解过程, 而阻燃改性 PA66 共混料也均表现为 2 个主要的热降解过程. 与氮气气氛下不同的是, 纯 PA66 的初始热降解温度大幅度下降, 而阻燃改性 PA66 共混料的初始热降解温度则几乎不变或有所提高. 这些现象说明在空气气氛下, 具体而言是在氧气的参与下, 纯 PA66 更易被氧自由基进攻, 使得聚合物分子链发生热氧降解; 而阻燃改性 PA66 体系由于含磷阻燃剂的存在, 其热解产生的含磷自由基可以捕获氧自由基, 减少了对 PA66 分子主链的影响, 从而提高了热稳定性. 令人意外的是, PA66-P-A 样品的初始热降解温度和 2 个峰值热降解温度均高于纯 PA66, 这说明在空气气氛下, PCDO/ADP 阻燃体系可以增强聚合物的热稳定性, 拓宽材料的加工温度范围.

与纯 PA66 相比, 所有阻燃改性 PA66 共混料在氮气气氛下 600 °C 时的残炭率(CR₆₀₀)均有所提高, 但增量较少; 相比之下, 所有阻燃改性 PA66 共混料在空气气氛下的 CR₆₀₀ 相较于纯 PA66 均大幅度提高. 这些现象说明在空气气氛下, 阻燃剂与空气中的氧气发生了某些化学反应, 形成了热稳定性更好的残炭层, 从而使得 CR₆₀₀ 大幅度提高. 众所周知, 残炭层的热稳定性越好, 对材料的阻燃效果提升越明显^[37-39]. 这些热稳定性更好的残炭层可以作为保护屏障, 隔绝热量与氧气的传递, 起到阻燃的效果.

2.4 PCDO 的交联作用

采用旋转流变仪对 PA66-P 样品的热交联行为进行了探究, 以验证 PCDO 的热交联作用, 结果如图 6 所示. 图 6(a) 表明, 在 280 °C 下, 纯 PA66 的复数黏度随时间几乎不产生变化, 表明其化学结构在此温度下基本保持稳定, 未发生明显交联或降解反应; 而添加了 10 wt% PCDO 的 PA66-P 样品的复数黏度随时间的增加而不断增大, 这表明 PCDO 在此温度下发生了交联反应, 促使体系黏度增大. 在温度扫描测试中, 随着温度的升高, 纯 PA66 复数黏度不断下降, 这是由于更高温度下分子链运动能力增强, 氢键网络进一步解离, 链间相互作用显著减弱所致, 表现出典型的热塑性聚合物的黏度温度依赖行为. 然而, PA66-P 样品的复数黏度随温度的上升曲线则呈现出先下降后上升的趋势. 这是因为升

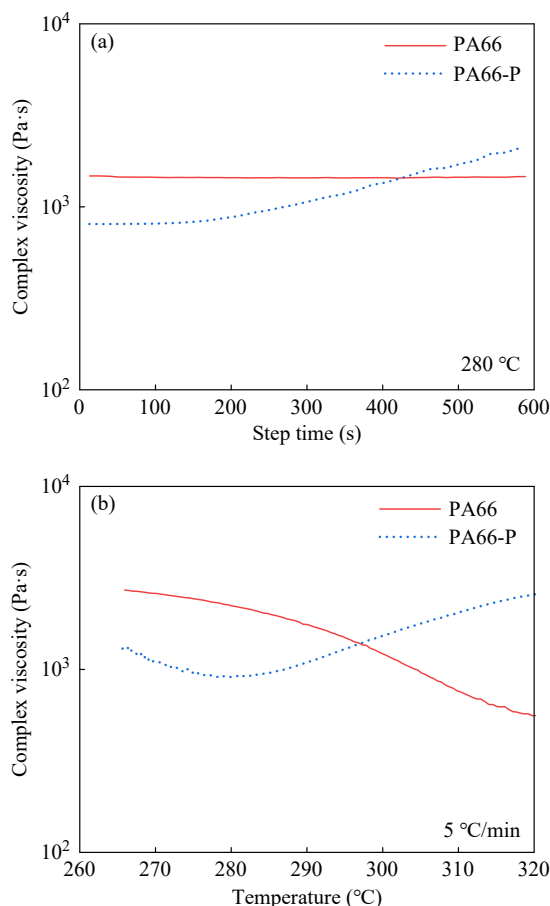


Fig. 6 Complex viscosity curves of PA66 and flame-retardant modified PA66-P as a function of time (a) and temperature (b).

温初始阶段, 温度升高导致分子链运动能力增强, 黏度呈现下降趋势; 当温度进一步升高, PCDO 开始发生交联反应, 链运动被限制, 复数黏度因此上升, 呈现出先下降后上升的末端区不再符合标度率的现象^[40,41]. 通过复数黏度随温度、时间的变化我们可以得出结论, 在低于 280 °C 的熔融加工温度下, 短时间内 PCDO 不会导致阻燃改性 PA66 共混料发生交联反应, 使得材料具有可控的加工窗口, 保证了材料的可加工性. 而在燃烧过程中, 高温使得交联反应迅速发生, 复数黏度在短时间内提高到较高水平, 从而有效抑制了熔体滴落现象的发生, 促进了材料阻燃性能的提高.

2.5 阻燃改性 PA66 的阻燃性能评价

采用 UL-94 垂直燃烧测试对 PA66 和阻燃改性 PA66 的阻燃性能进行分析与对比, 测试结果如图 7 及表 4 所示. PA66 样品虽然余燃时间($t_1 + t_2$)较短, 且几乎没有余辉时间(t_3), 但是在测试过程中出现严重的熔融滴落现象, 且滴落物引燃了下方的脱脂棉, 因此仅达到 UL-94 V-2 评级. 阻燃改性 PA66-P 样品在 2 次点燃后的余燃时间显著缩短, 虽然仍有

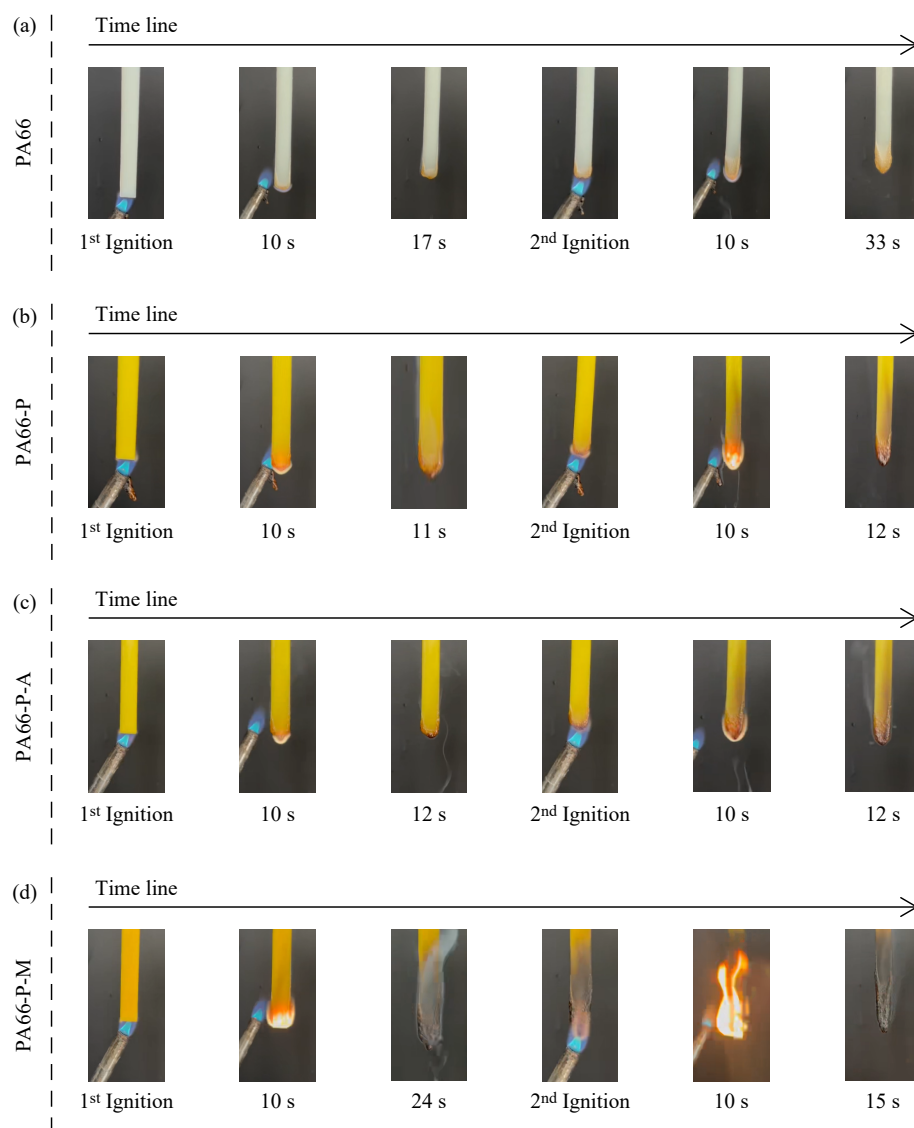


Fig. 7 Photos of UL-94 test of PA66 and flame-retardant modified PA66 blends.

Table 4 LOI and UL-94 test data of PA66 and flame-retardant modified PA66 blends.

Sample	LOI (%)	UL-94			
		$t_1 + t_2$ (s)	Ignite cotton	Dropping	Ranting
PA66	23.0±0.5	7+23	Yes	Yes	V-2
PA66-P	28.0±0.5	1+2	No	Yes	V-0
PA66-P-A	29.0±0.5	2+2	No	No	V-0
PA66-P-M	29.0±0.5	14+5	No	Yes	V-1

少数熔融滴落现象发生, 但滴落物不足以引燃了下方的脱脂棉, 因此获得了UL-94 V-0评级. PA66-P-A样品不仅余燃时间显著缩短, 而且完全避免了熔滴现象的发生, 因此也获得了UL-94 V-0评级. 然而, PA66-P-M样品虽然同样未引燃下方的脱脂棉, 但其余燃时间较长, 最终仅获得UL-94 V-1评级. 值得注意的是, PA66-P-M样品在第2次点燃后表

现出剧烈的燃烧现象, 虽然未燃烧到夹具, 但其火焰远大于其他样品. 然而, 移开点火器后, 火焰在5 s内熄灭, 样条表面覆盖一层黑色的烧焦痕迹. 这种现象可能与MPP的气相阻燃机理有关, MPP在燃烧过程中会释放大量的不可燃气体^[42,43], 而可燃气体的含量并不高, 在表观上呈现出更大火苗. 由于PCDO的存在, 气体中具有很多如PO·等含磷自

由基，可以捕获燃烧产生的 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{OH}\cdot$ 等自由基；在移除热源后，由于不可燃气体的稀释作用和含磷自由基的自由基捕获作用，火苗得以快速熄灭。上述结果表明，PCDO 及其复配体系可以有效提升 PA66 的阻燃性能，显著改善熔滴现象，具有良好的防火安全性。

极限氧指数(LOI)是评价材料阻燃性能的重要指标之一。如表 4 和图 8(d)所示，纯 PA66 的 LOI 仅为 23.0%，属于可燃材料的范畴。相比之下，添加了 10 wt% PCDO 的 PA66-P 共混料的极限氧指数提升至 28.0%，达到了难燃材料的标准。PA66-P-A 和 PA66-P-M 的 LOI 进一步提升，达到了 29.0% 的高 LOI 值，提高了材料的阻燃性能。这说明，PCDO 与 ADP 或 MPP 复配使用时具有更好的协同阻燃效果。

采用锥形量热仪对阻燃改性 PA66 共混料样品的燃烧性能进行定量分析。图 8 呈现了材料的热释放速率(HRR)曲线、总热释放量(THR)曲线、总烟释放量(TSP)曲线和峰值热释放速率(pHRR)，相关燃烧特征参数汇总于表 5。如图 8(a)和 8(d)所示，PA66 的峰值热释放速率最高，达到 835.8 kW/m^2 。所有阻燃改性 PA66 共混料的 pHRR 均有所降低，其中 PA66-P-A 样品的降幅最为显著，仅为 589.4 kW/m^2 ，相较于纯 PA66 下降了约 29.5%。另外，纯 PA66 在点燃后持续燃烧并释放热量，在第 200 s 时仍具有较高的热释放速率，燃烧时间大于阻燃改性 PA66 样品。同样的，从图 8(b)可知，阻燃改性 PA66 样品的总热释放量相较于纯 PA66 均有不同程度的下降。PA66 的 THR 为 107.6 MJ/m^2 ；而阻燃改性 PA66-P、PA66-P-A 及 PA66-P-M 的 THR 则分别降至 76.5、70.1

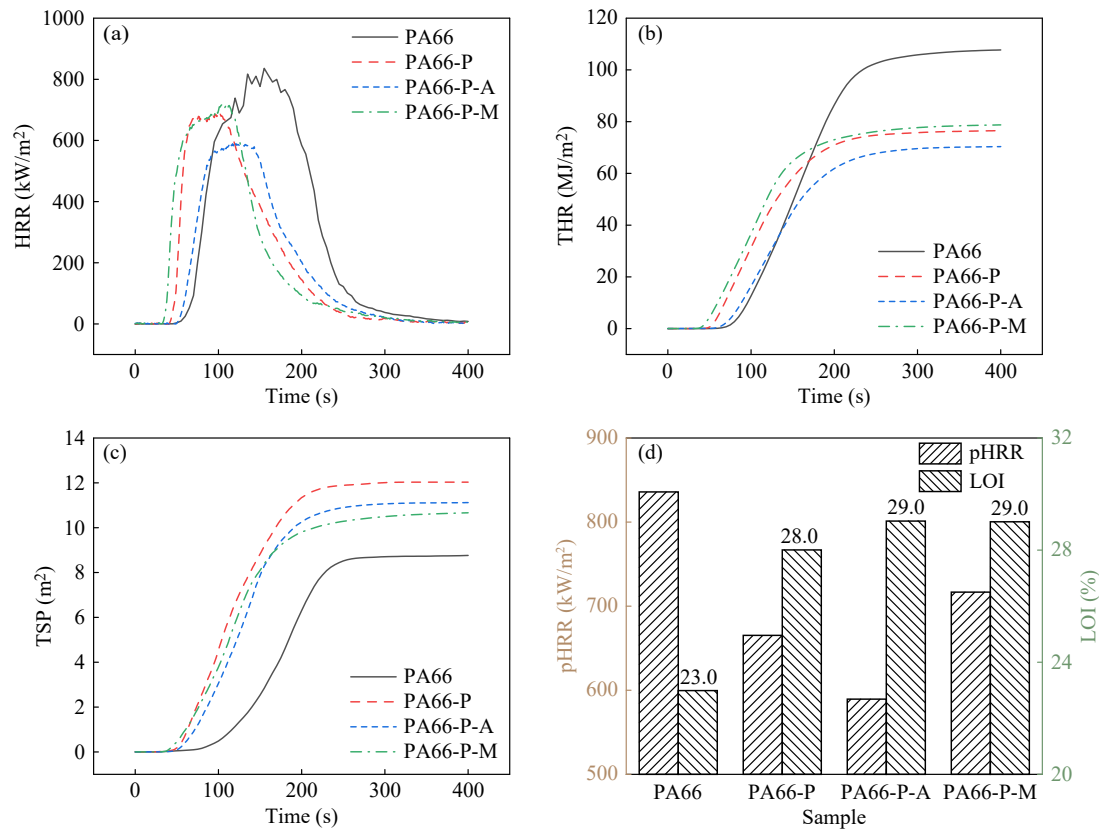


Fig. 8 Cone calorimeter test (CCT) and limiting oxygen index (LOI) test results of PA66 and flame-retardant modified PA66 blends: (a) heat release rate (HRR); (b) total heat release (THR); (c) total smoke production (TSP); (d) peak heat release rate (pHRR) and limiting oxygen index (LOI).

Table 5 Cone calorimeter test data of PA66 and flame-retardant modified PA66 blends.

Sample	pHRR (kW/m^2)	THR (MJ/m^2)	TSP (m^3)	TTI (s)	Char residue (wt%)
PA66	835.8	107.6	8.7	49	1.5
PA66-P	687.6	76.5	12.0	43	2.9
PA66-P-A	589.4	70.1	11.1	48	3.5
PA66-P-M	716.7	78.7	10.9	35	4.8

和 78.7 MJ/m^2 , 降幅依次为 28.9%、34.9% 和 26.9%。但所有阻燃改性 PA66 共混料的总烟释放量相比于纯 PA66 均有所增加, 其中阻燃改性 PA66-P 样品的增幅最为明显, 如图 8(c) 所示。这说明小分子磷系阻燃剂的加入虽然能够增强材料的阻燃性能, 但往往会增加材料的烟雾释放量, 这是由于磷系阻燃剂会在气相中发挥阻燃作用, 捕获燃烧产生的自由基, 使得不完全燃烧的比例增加, 产烟量也随之增加^[44]。PCDO 与 ADP 或 MPP 复配使用虽然可以一定程度上抑制烟雾的生成, 但却难以完全避免此现象的发生。点火时间 (TTI) 在一定程度上可以反映材料在受到热辐射后的引燃难易程度, 点火时间越长, 意味着火灾发生时的逃生时间越长, 材料的防火安全性越高^[45]。然而, 在聚合物中复配阻燃剂往往导致点火时间的提前, 这是因为大部分阻燃剂需要在聚合物链发生热降解前降解, 才能发挥阻燃作用^[46]。阻燃改性 PA66-P 和 PA66-P-M 样品的点火时间相较于纯 PA66 缩短, 这意味着材料的热稳定性有所下降。然而, PA66-P-A 样品的点火时间几乎与纯 PA66 相同, 这说明 PA66-P-A 样品的热稳定性较好, PCDO 与 ADP 的加入不会促使聚合物发生提前热降解, 这与 TGA 的结论相符。

2.6 阻燃改性 PA66 的阻燃机理分析

为探究阻燃改性 PA66 共混料的气相阻燃机理, 本研究采用热重分析-傅里叶变换红外光谱联用技术 (TG-FTIR) 对共混料热降解过程中产生的气相产物进行分析。图 9 呈现了空气气氛下, 不同共聚物

在各温度点热分解产生的气相物质红外光谱图。由于红外吸收信号强度与气态物质的产量呈现正相关性, 因此红外吸收峰越强, 产生的该物质越多。为了方便对比, 我们按照测试样品的质量对谱图进行了归一化处理。从图中不难看出, PA66 在升温过程中释放了大量的二氧化碳 (2500 cm^{-1})^[47], 并伴随生成了大量的碳氢化合物 ($2700 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$)^[48] 和羰基化合物 ($1600 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$)^[49] 等可燃气体的, 这说明纯 PA66 在热氧的作用下剧烈降解, 发生了氧化还原反应并产生了大量可燃气体的。相比之下, 阻燃改性 PA66-P 样品在升温过程中产生的气态化合物大幅减少, 这说明 PCDO 的加入有效抑制了氧化还原反应的发生和可燃气体的释放。PCDO 在热氧的作用下发生热解, 释放出含磷化合物, 这些化合物一部分转化为含磷自由基进入到气相之中, 发挥自由基捕捉作用, 减少氧化还原反应的发生, 减少热释放, 另一部分形成磷酸类化合物, 催化聚合物脱水成炭, 阻止可燃气体的释放。当 PCDO 与 ADP 复配使用时, 气态物质的释放进一步被抑制。如图 9(c) 所示, PA66-P-A 共混料在加热过程中仅产生了少量二氧化碳和碳氢化合物, 羰基化合物的释放几乎被完全抑制, 这说明 PCDO 与 ADP 可以产生良好的协同作用, 达到 “1 + 1 > 2” 的效果。PA66-P-M 样品对可燃气体的释放同样具有良好的抑制效果, 但其生成的气态物质的种类与数量都略多于 PA66-P-A 样品, 这可能是由于 MPP 的具有气相阻燃作用所导致的。

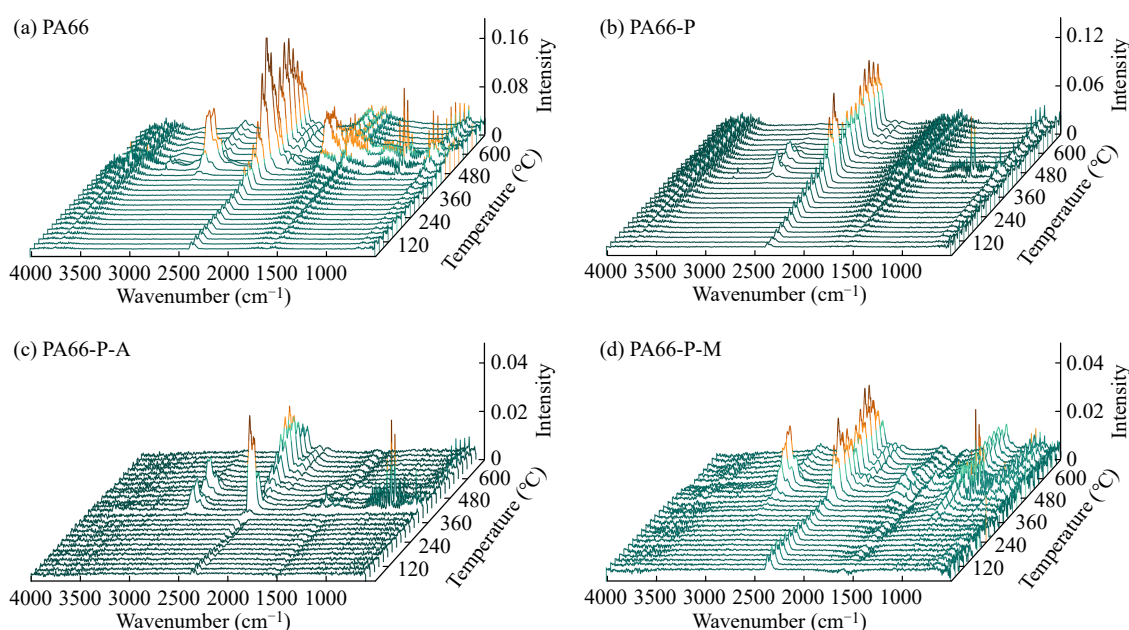


Fig. 9 TGA-FTIR curves of PA66 and flame-retardant modified PA66 blends.

图 10 展示了 PA66 及阻燃改性 PA66 的一氧化碳产率(COY)和二氧化碳产率(CO₂Y)随温度变化的曲线. 在热降解初期, 由于气态产物较少且氧气含量充足, 可燃物得以重复进行氧化还原反应, 产生大量的二氧化碳气体, 因此此时 CO₂Y 与 COY 呈现负相关性. 在热降解后期, 大量含磷自由基的释放抑制了氧化还原反应的进行, 同时大量炭层的形成也抑制了氧气与可燃气体的交换, 使得燃烧变得不充分, COY 呈现出上升趋势, 因此此时 CO₂Y 与 COY 呈现正负相关性. 在整个升温过程中, 所有的

阻燃改性 PA66 共混料的 CO₂Y 均远低于纯 PA66, 这说明无论是 PCDO 单独使用, 亦或是 PCDO 与 ADP、MPP 复配使用均可以有效抑制燃烧的进行. 然而, 值得注意的是, 所有共混料的 COY 均与纯 PA66 相持平, 这说明燃烧的抑制主要是通过减少可燃物的释放实现的, 而不是通过增加不充分燃烧的比例达成的. 这些现象表明, PCDO 及其复配体系不仅具有良好的阻燃效果, 同时在燃烧时不会增加有毒气体的释放, 具有良好的防火安全性.

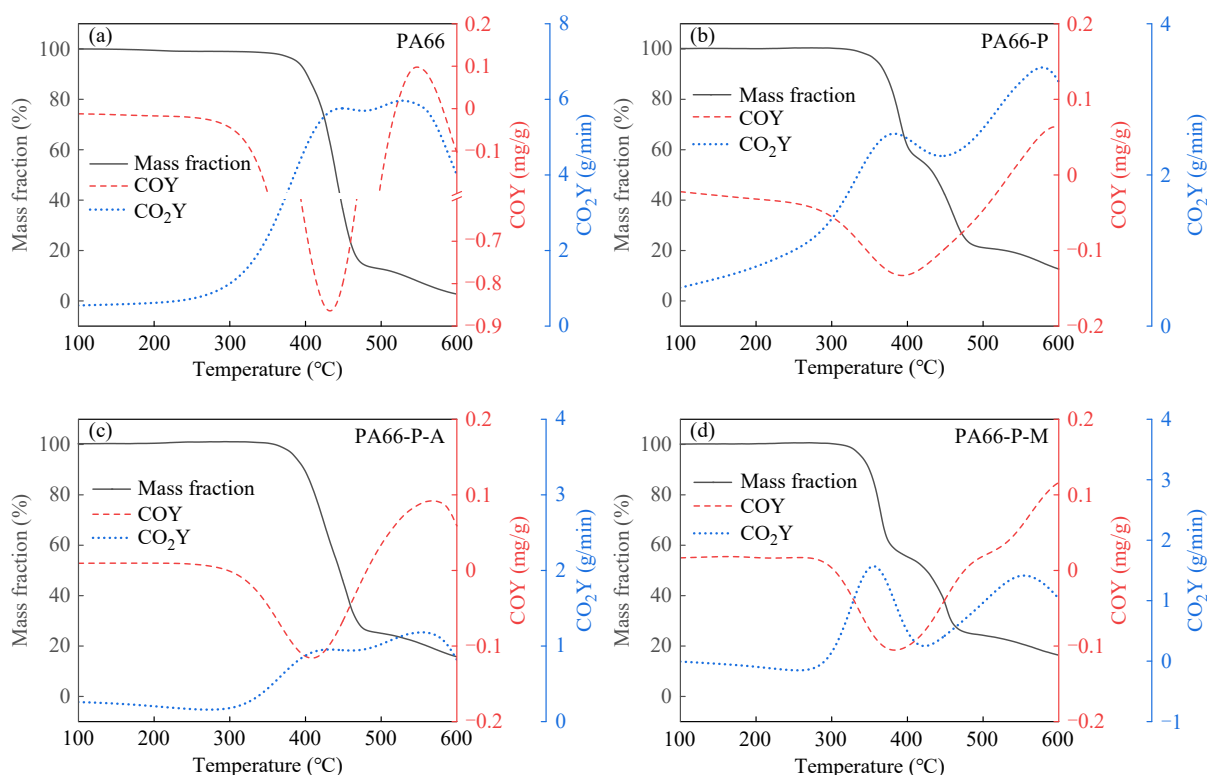


Fig. 10 Curves of mass fraction, COY and CO₂Y for PA66 and flame-retardant modified PA66 blends as a function of temperature.

为阐明阻燃改性 PA66 体系在燃烧过程中的凝聚相变化特征, 采用扫描电子显微镜(SEM)对锥形量热仪测试后的残炭样品表面进行分析. 图 11 展示了 PA66 与阻燃改性 PA66 在垂直燃烧测试后的残炭表面 SEM 形貌图, 放大倍率为 2000 倍. 从图中不难发现, 纯 PA66 在垂直燃烧测试后无法形成炭层保护层, 聚合物基体直接暴露在最外层, 这是由于 PA66 在测试时发生了严重的熔融滴落现象, 致使炭层还未形成就被熔滴带走. 并且纯 PA66 燃烧生成的热量较多, 燃烧进行的更充分, 不容易有残炭生成, 二者共同导致了纯 PA66 在垂直燃烧测试后, 聚合物基体依然裸露在最外层. 所有的阻燃改性 PA66 样品在垂直燃烧测试后均形成了致密且完整

的炭层, 这些炭层一方面可以隔绝热量的传递, 减少内部聚合物的热分解, 另一方面可以减少可燃气体的交换, 减少燃烧热的释放^[21-23]. 这证明 PCDO 及其复配体系的加入能够有效起到阻燃作用, 提高材料的防火安全性.

值得注意的是, 在 20000 倍的放大倍率下观察到, PA66-P 与 PA66-P-M 样品具有相似的残炭层形貌, 二者均是由残炭微球颗粒组成的疏松骨架, 如图 12(a)和 12(c)所示. 这种形貌可能是由于样品在燃烧过程中, 释放出大量气体冲击所形成的结构. 这样的结构虽然能有效隔绝热量的传递与氧气的进入, 但却也难以阻止热解产生的可燃气体的释放. 同时, 这些结构强度较低, 难以支撑聚合物熔

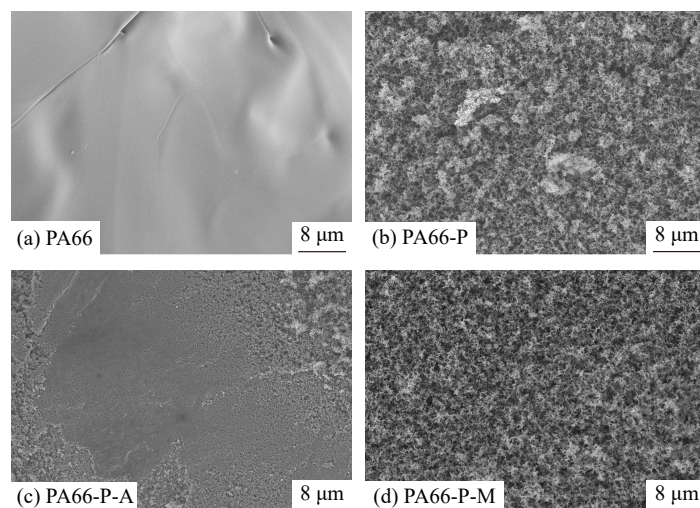


Fig. 11 SEM images of char residues of PA66 and flame-retardant modified PA66 blends after UL-94 test at 2000× magnification.

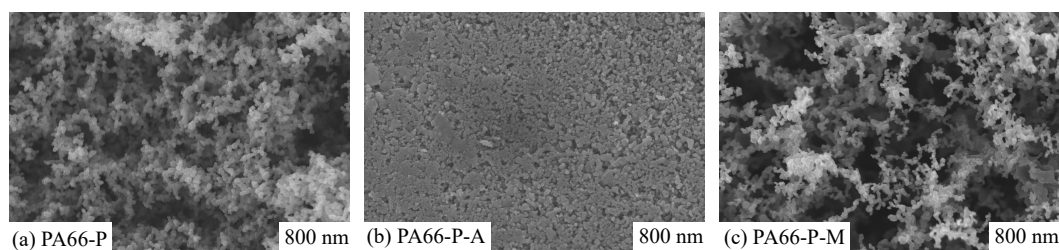


Fig. 12 SEM images of char residues of PA66 and flame-retardant modified PA66 blends after UL-94 test at 20000× magnification.

体, 因此无法完全避免熔滴现象的发生. 相比之下, PA66-P-A 样品的残炭层更为致密, 即使是在 20000 倍的放大倍率下, 残炭层各微球之间依然紧密结合, 孔隙尺寸也远小于阻燃改性 PA66-P 和 FAPA66-3 样品. 这样致密的炭层不仅可以有效隔绝气热交换, 还可以起到支撑作用, 有效的避免了熔体滴落现象的发生. 这些现象说明, PCDO 与 ADP 的复配体系主要在凝聚相发挥阻燃效果, 仅有少量阻燃气体释放到气相之中发挥阻燃作用.

结合以上表征及分析, 我们提出了可能的阻燃机理假说: 在燃烧初期, PCDO 的氰基迅速发生交联反应, 短时间内提高熔体强度, 减少熔滴现象的发生; 与此同时, P—C 键断裂释放出含磷结构, 这些含磷结构在高温与氧气的作用下一部分形成磷酸, 促进聚合物基体脱水成炭, 另一部分形成 $\text{PO}\cdot$ 进入到气相之中, 捕捉 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{OH}\cdot$ 等自由基, 终止链式氧化还原反应的发生, 减少热释放. 在燃烧中期, 阻燃改性 PA66-P 体系和 PA66-P-M 体系会释放大量的不可燃气体(如水蒸气、氨气等), 稀释可燃气体与氧气浓度, 减少燃烧热的产生. 这些大量释放的气体也使得炭层呈现出疏松多孔的结构, 虽能有效隔热却也难以阻止可燃气体的释放. 而 PA66-P-A

体系则会释放出少量不可燃气体, 虽然气相阻燃作用较弱, 但却能形成较为完整且致密的炭层, 大幅减少了可燃气体的释放, 同样大大减少了燃烧热的产生. 更重要的是, 相比于疏松炭层, PA66-P-A 体系形成的致密炭层具有更高的强度, 能够支撑住 PA66 熔体, 从而完全避免熔融滴落现象的发生. 在燃烧后期, 炭层随着燃烧的进行不断增厚, 有效地隔绝了热量传递, 聚合物内部温度降低, 聚合物分解速率下降; 与此同时, 释放出的可燃气体浓度进一步下降, 燃烧产生的热量也随之下降. 此消彼长下, 燃烧难以继续维持, 最终实现自熄.

2.7 阻燃改性 PA66 的拉伸力学性能

通过万能拉伸仪评价了 PA66 共混料的拉伸力学性能, 结果如图 13 和表 6 所示. 纯 PA66 在拉伸过程中表现为韧性断裂, 拉伸屈服强度为 73.0 MPa. 相比之下, PA66 共混料在拉伸过程中均表现为脆性断裂, 没有屈服过程. 这可能是由于阻燃剂的加入破坏了尼龙分子链间的氢键相互作用, 使得分子链滑移变得困难. PA66-P 和 PA66-P-A 的断裂强度与 PA66 的屈服强度基本持平, 分别为 77.9 和 72.7 MPa. PA66-P-M 样品的断裂强度则大幅下降, 仅为 60.5 MPa, 相比于纯 PA66 下降了约 17.1%.

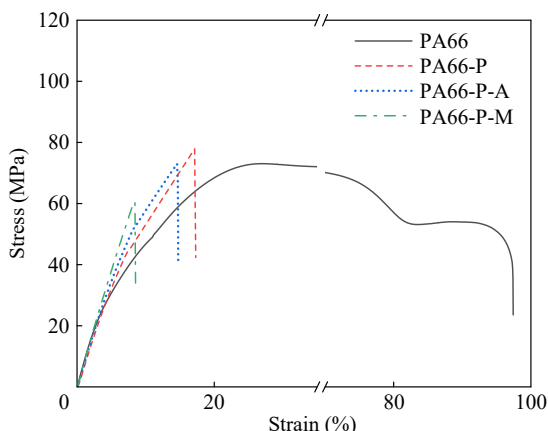


Fig. 13 The stress-strain curves of PA66 and PA66 blends.

Table 6 The stress-strain data of PA66 and PA66 blends.

Sample	Stress (MPa)	Strain (%)
PA66	73.0±0.5	97.4±3.7
PA66-P	77.9±5.2	17.3±2.2
PA66-P-A	72.7±1.0	14.8±1.5
PA66-P-M	60.5±2.2	8.5±0.5

3 结论

设计合成了一种全新的磷氮协同阻燃剂PCDO,

并分别与ADP、MPP复配使用,通过与PA66熔融共混制备出了一系列阻燃改性PA66共混料.研究表明,所有阻燃改性PA66样品都具有较好的阻燃性能,其中PCDO/ADP复配体系PA66-P-A样品阻燃性能最佳,极限氧指数(LOI)提升至29.0%,通过了UL-94 V-0评级并且完全无熔滴,峰值热释放速率下降了29.5%,总热释放量下降了34.9%,具有良好的防火安全性.所有阻燃改性PA66共混料都具有气相和凝固相协同阻燃作用,然而各体系的阻燃机理并不完全相同.具体而言,PA66-P和PA66-P-M以气相阻燃机理为主,凝固相阻燃机理为辅,而PA66-P-A体系则以凝固相阻燃机理为主.本工作不仅开发出一种性能优异、环境友好的磷氮协同阻燃剂PCDO及其复配阻燃体系,为PA66在汽车、电子等高端阻燃需求领域的应用拓宽了路径,其对磷氮协同阻燃机理的研究,也为PA66的阻燃改性提供了新的思路与理论支撑.

致谢

国家科技重大专项(项目号 2024ZD0603700).

REFERENCES

- Pereira, A.; Tielas, A.; Prado, T.; Fenollera, M.; Pérez, J. A. Processing and testing of reinforced PA66 based composites. *Materials*, **2021**, 14(23), 7299.
- Ma, W. S.; Deng, T.; Ma, L. L.; Li, Y. B.; Xia, T. Improved the reliability of nylon 66/Ti-6Al-4V hot-pressed hybrid by micro arc oxidation voltage-induced porous ceramic structure. *J. Alloys Compd.*, **2025**, 1031, 180658.
- Liu, Y.; Peng, L.; Lin, J. L.; Zhou, Y.; Wang, D. J.; Han, C. C.; Huang, X. B.; Dong, X. The crystallization behavior regulating nature of hydrogen bonds interaction on polyamide 6,6 by poly(vinyl pyrrolidone). *Chinese J. Polym. Sci.*, **2023**, 41(3), 394–404.
- Liu, Y.; Peng, L.; Lin, J. L.; Zhou, Y.; Wang, D. J.; Han, C. C.; Ye, N. B.; Huang, X. B.; Dong, X. Nucleation retardation of polyamide 6,6 by tuning hydrogen bonding reorganization via nigrosine for high-speed injection molding applications. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2023**, 5(6), 4127–4135.
- 孙同杰, 董侠, 胡海青, 王笃金. 聚酰胺/聚苯胺导电复合材料制备方法的研究进展. *高分子学报*, **2014**, (4), 427–440.
- Kumar Kundu, C.; Wang, W.; Zhou, S.; Wang, X.; Sheng, H. B.; Pan, Y.; Song, L.; Hu, Y. A green approach to constructing multilayered nanocoating for flame retardant treatment of polyamide 66 fabric from chitosan and sodium alginate. *Carbohydr. Polym.*, **2017**, 166, 131–138.
- Kundu, C. K.; Wang, X.; Song, L.; Hu, Y. Borate cross-linked layer-by-layer assembly of green polyelectrolytes on polyamide 66 fabrics for flame-retardant treatment. *Prog. Org. Coat.*, **2018**, 121, 173–181.
- Xiong, W. C.; Chen, L.; Zhao, B.; Wang, D. Y.; Wang, Y. Z. Polyamide 6 with a flame retardant encapsulated by polyamide 66: flame retardation, thermo-decomposition and the potential mechanism. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2012**, 30(2), 297–307.
- 陈仕梅, 来方, 李霏, 龚维, 付海, 尹晓刚, 班大明. 磷杂菲类阻燃剂的合成及其与聚磷酸铵复合膨胀体系对环氧树脂的阻燃性能研究. *高分子学报*, **2017**, (8), 1358–1365.
- Tamura, K.; Ohyama, S.; Umeyama, K.; Kitazawa, T.; Yamagishi, A. Preparation and properties of halogen-free flame-retardant layered silicate-polyamide 66 nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, **2016**, 126, 107–112.
- Sun, H. W.; Wang, W.; Liu, Y.; Wang, Q. A highly efficient, colorless phosphorus-nitrogen synergistic flame retardant for durable flame retardancy in wood pulp paper. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2023**, 215, 110468.

- 12 Zhang, W. Y.; Barrio, J.; Gervais, C.; Kocjan, A.; Yu, A. P.; Wang, X.; Shalom, M. Synthesis of carbon-nitrogen-phosphorous materials with an unprecedented high amount of phosphorous toward an efficient fire-retardant material. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(31), 9764–9769.
- 13 Lyu, W. Y.; Cui, Y. H.; Zhang, X. J.; Yuan, J. Y.; Zhang, W. Thermal stability, flame retardance, and mechanical properties of polyamide 66 modified by a nitrogen-phosphorous reacting flame retardant. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2016**, 133(24), app.43538.
- 14 Wang, W. G.; Wang, F.; Li, H.; Liu, Y. C. Synthesis of phosphorus-nitrogen hybrid flame retardant and investigation of its efficient flame-retardant behavior in PA6/PA66. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2023**, 140(8), e53536.
- 15 Liu, L. B.; Xu, Y.; Xu, M. J.; Li, Z. Q.; Hu, Y. M.; Li, B. Economical and facile synthesis of a highly efficient flame retardant for simultaneous improvement of fire retardancy, smoke suppression and moisture resistance of epoxy resins. *Compos. Part B Eng.*, **2019**, 167, 422–433.
- 16 Liu, W.; Shi, R.; Ge, X. G.; Huang, H.; Chen, X. S.; Mu, M. A bio-based flame retardant coating used for polyamide 66 fabric. *Prog. Org. Coat.*, **2021**, 156, 106271.
- 17 林学葆, 杜双兰, 谭翼, 陈力, 王玉忠. 耐高温杂化阻燃剂/改性红磷阻燃半芳香尼龙的研究. *高分子学报*, **2016**, (11), 1522–1528.
- 18 Wang, P.; Cai, Z. S. Highly efficient flame-retardant epoxy resin with a novel DOPO-based triazole compound: thermal stability, flame retardancy and mechanism. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2017**, 137, 138–150.
- 19 Wang, H.; Liu, Q.; Zhao, X.; Jin, Z. Synthesis of reactive DOPO-based flame retardant and its application in polyurethane elastomers. *Polym. Degrad. Stab.*, **2021**, 183, 109440.
- 20 Lu, S. L.; Chen, S. D.; Luo, L. L.; Yang, Y. Y.; Wang, J. Y.; Chen, Y. Y.; Yang, Y. Z.; Yuan, Z. K.; Chen, X. D. Molecules featuring the azaheterocycle moiety toward the application of flame-retardant polymers. *ACS Chem. Health Saf.*, **2023**, 30(6), 343–361.
- 21 Wu, J. N.; Chen, L.; Fu, T.; Zhao, H. B.; Guo, D. M.; Wang, X. L.; Wang, Y. Z. New application for aromatic Schiff base: high efficient flame-retardant and anti-dripping action for polyesters. *Chem. Eng. J.*, **2018**, 336, 622–632.
- 22 Wu, J. N.; Qin, Z. H.; Chen, L.; Liu, B. W.; Wang, X. L.; Wang, Y. Z. Tailoring Schiff base cross-linking by cyano group toward excellent flame retardancy, anti-dripping and smoke suppression of PET. *Polymer*, **2018**, 153, 78–85.
- 23 Su, C. L.; Ren, Y. T.; Zhu, P.; Zhou, Y.; Wang, D. J.; Dong, X. High char residual, anti-dripping, highly efficient and intrinsically flame retardant PA66 via combustion induced crosslinking strategy. *Polym. Degrad. Stab.*, **2025**, 240, 111445.
- 24 Yang, Y. X.; Wang, D. Y.; Jian, R. K.; Liu, Z. Q.; Huang, G. Y. Chemical structure construction of DOPO-containing compounds for flame retardancy of epoxy resin: a review. *Prog. Org. Coat.*, **2023**, 175, 107316.
- 25 Long, L. J.; Zhou, W.; Xiang, Y. S.; Li, J.; Huang, S. W.; Qin, S. H.; Xu, G. M.; Yu, J. Function of the aryl group in bis DOPO phosphonate on reducing fire hazards of polyamide 6 composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2020**, 137(39), 49188.
- 26 Liang, B. H.; Liu, K.; Dai, J. M.; Chen, W. X.; Lu, W. Y. 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. *Polym. Degrad. Stab.*, **2024**, 225, 110807.
- 27 Gao, J.; He, W. T.; Xiang, Y. S.; Long, L. J.; Qin, S. H. Terminal group effects of DOPO-conjugated flame retardant on polyamide 6: thermal stability, flame retardancy and mechanical performances. *Front. Chem.*, **2022**, 10, 1002569.
- 28 Zhang, F.; Lin, J. H.; Si, J. D.; Zhang, Y. Phosphorus-nitrogen functionalized lignin: a green approach to flame retardant polyamide. *Mater. Today Commun.*, **2025**, 49, 114190.
- 29 Kundu, C. K.; Yu, B.; Gangireddy, C. S. R.; Mu, X. W.; Wang, B. B.; Wang, X.; Song, L.; Hu, Y. UV grafting of a DOPO-based phosphoramidate monomer onto polyamide 66 fabrics for flame retardant treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2017**, 56(6), 1376–1384.
- 30 Kundu, C. K.; Song, L.; Hu, Y. Sol-gel coatings from DOPO-alkoxysilanes: efficacy in fire protection of polyamide 66 textiles. *Eur. Polym. J.*, **2020**, 125, 109483.
- 31 Kundu, C. K.; Wang, X.; Rahman, M. Z.; Song, L.; Hu, Y. Application of Chitosan and DOPO derivatives in fire protection of polyamide 66 textiles: towards a combined gas phase and condensed phase activity. *Polym. Degrad. Stab.*, **2020**, 176, 109158.
- 32 Jiang, L. N.; Zhao, J. Y.; Zuo, C. L.; Tan, W.; Tan, L.; Li, P.; Ren, Y. L.; Liu, X. H. Eco-friendly coating fabricated by quaternary chitosan/tannins assembly coupled with DOPO towards fabricating multifunctional PA66 fabrics. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2025**, 307, 141819.
- 33 Hemelsoet, K.; Van Durme, F.; Van Speybroeck, V.; Reyniers, M. F.; Waroquier, M. Bond dissociation energies of organophosphorus compounds: an assessment of contemporary *ab initio* procedures. *J. Phys. Chem. A*, **2010**, 114(8), 2864–2873.
- 34 Qiu, S. L.; Hu, Y. X.; Shi, Y. Q.; Hou, Y. B.; Kan, Y. C.; Chu, F. K.; Sheng, H. B.; Yuen, R. K. K.; Xing, W. Y. *In situ* growth of polyphosphazene particles on molybdenum disulfide nanosheets for flame retardant and friction application. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2018**, 114, 407–417.

- 35 Yan, C.; Yan, P. W.; Xu, H. B.; Liu, D.; Chen, G.; Cai, G. B.; Zhu, Y. D. Preparation of continuous glass fiber/polyamide 6 composites containing hexaphenoxycyclotriphosphazene: mechanical properties, thermal stability, and flame retardancy. *Polym. Compos.*, **2022**, 43(2), 1022–1037.
- 36 Ma, Y. N.; Zhou, T.; Su, G. H.; Li, Y.; Zhang, A. M. Understanding the crystallization behavior of polyamide 6/polyamide 66 alloys from the perspective of hydrogen bonds: projection moving-window 2D correlation FTIR spectroscopy and the enthalpy. *RSC Adv.*, **2016**, 6(90), 87405–87415.
- 37 Ning, K.; Zhou, L. L.; Zhao, B. A novel aminothiazole-based cyclotriphosphazene derivate towards epoxy resins for high flame retardancy and smoke suppression. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2021**, 190, 109651.
- 38 Shao, Z. B.; Zhang, M. X.; Li, Y.; Han, Y.; Ren, L.; Deng, C. A novel multi-functional polymeric curing agent: synthesis, characterization, and its epoxy resin with simultaneous excellent flame retardance and transparency. *Chem. Eng. J.*, **2018**, 345, 471–482.
- 39 Wang, H.; Yuan, J.; Zhu, Z. M.; Yin, X. Z.; Weng, Y. X.; Wang, Z. J.; Yang, F. H.; Zhan, J. Y.; Wang, H.; Wang, L. X. High performance epoxy resin composites modified with multifunctional thiophene/phosphaphenanthrene-based flame retardant: excellent flame retardance, strong mechanical property and high transparency. *Compos. Part B Eng.*, **2021**, 227, 109392.
- 40 Zhao, H. B.; Liu, B. W.; Wang, X. L.; Chen, L.; Wang, X. L.; Wang, Y. Z. A flame-retardant-free and thermo-cross-linkable copolyester: flame-retardant and anti-dripping mode of action. *Polymer*, **2014**, 55(10), 2394–2403.
- 41 Dong, X.; Chen, L.; Duan, R. T.; Wang, Y. Z. Phenylmaleimide-containing PET-based copolyester: cross-linking from $2\pi + \pi$ cycloaddition toward flame retardance and anti-dripping. *Polym. Chem.*, **2016**, 7(15), 2698–2708.
- 42 Lai, D. W.; Cao, C.; Cao, W. Y.; Liu, L.; Liu, Y. J.; Yang, J. Electrochemically exfoliated graphene synergized with MPP/ADP for *in situ* polymerized flame-retardant PA6 composites. *J. Vinyl Addit. Technol.*, **2026**, vnl.70083.
- 43 Huang, Y. J.; Lin, W. J.; Chiang, C. L. The improvement of fire safety performance of polyurethane by introducing MPP derivative functionalized zeolitic imidazolate framework 8 (ZIF-8) flame retardant. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2025**, 142(26), e57088.
- 44 Sheng, H. Q.; Huang, X. B.; Ji, Y.; Zhao, Z. C.; Hu, W. B.; Chen, J. M.; Ji, Z. M.; Wang, X. Z.; Liu, H. Soot emission reduction in n-hexadecane/cycloalkane mixtures combustion with the addition of Borane-dimethyl sulfide. *Fuel*, **2022**, 321, 124098.
- 45 Dai, S. S.; Yu, X. J.; Chen, R.; Zhou, H.; Pan, Z. Q. Transparent epoxy resin material with excellent fire retardancy enabled by a P/N/S containing flame retardant. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2021**, 138(16), 50263.
- 46 Mensah, R. A.; Shanmugam, V.; Narayanan, S.; Renner, J. S.; Babu, K.; Neisiany, R. E.; Försth, M.; Sas, G.; Das, O. A review of sustainable and environment-friendly flame retardants used in plastics. *Polym. Test.*, **2022**, 108, 107511.
- 47 Li, C. Y.; Meng, X.; Gong, W. G.; Chen, S. Y.; Xin, Z. Kinetic, products distribution, and mechanism analysis for the pyrolysis of polyglycolic acid toward carbon cycle. *Fuel*, **2023**, 333, 126567.
- 48 Lv, S. S.; Zhang, Y. H.; Tan, H. Y. Thermal and thermo-oxidative degradation kinetics and characteristics of poly(lactic acid) and its composites. *Waste Manag.*, **2019**, 87, 335–344.
- 49 Xia, L.; Jian, R. K.; Ai, Y. F.; Zheng, X. L.; Zhao, B. An effective multi-hydroxy-containing ammonium phosphate towards flame-retarding poly(lactic acid): flame retardance, thermal and pyrolysis behaviors. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2018**, 134, 265–273.

合成耐高温 DOPO 基磷氮阻燃剂 PCDO, 与 ADP、MPP 复配用于 PA66 共混改性. PCDO 耐热达 302 °C, 可满足 PA66 熔融加工; 改性 PA66 获得 UL-94 的 V-0 等级, 并且无熔滴, LOI 升至 29.0%, 热释放显著降低, 体系通过气-凝相协同实现高效绿色阻燃.

