

• 研究论文 •

聚烯烃弹性体增韧尼龙 6 阻燃复合材料的制备与性能

陈 亮¹ 刘志豪¹ 荆 琪¹ 马 洁^{1*} 刘保英^{1,2*} 房晓敏^{1,2} 丁 涛^{1,2} 乔志川³

(¹ 河南大学化学与分子科学学院 开封 475004)

(² 河南省功能材料与催化反应工程研究中心 开封 475004)

(³ 山东泰星新材料股份有限公司 济南 250299)

摘要: 针对尼龙 6(PA6) 阻燃改性后韧性下降的关键问题, 以 16% 的马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物 (POE-g-MAH) 为增韧剂, 采用二乙基次膦酸铝 (ADP)、聚磷酸铵 (APP)、三聚氰胺氰尿酸盐 (MCA)、离子液体 (BR-S13) 和苯并噁嗪 (BOZ-Si) 构建复合膨胀型阻燃体系, 系统研究了增韧与阻燃协同作用对 PA6 复合材料综合性能的影响。结果表明: 当总阻燃剂添加量为 20% (ADP 与 MCA 质量比为 8:1), 且复配 2.4% BR-S13 时, 复合材料 LOI 值达 36.2%, 通过 UL-94 V-1 级, 缺口冲击强度为 25.4 kJ/m², 较纯 PA6 提升 10 倍, 热释放速率峰值 (PKHRR) 较纯 PA6 下降 39.8%; 进一步优化阻燃体系为 ADP、MCA、APP 与 BOZ-Si 按质量比 18.4:2.1:4.3:1.0 复配, 并引入 0.19% 离子液体时, 复合材料 LOI 值为 28.8%, 并通过 UL-94 V-0 级, 缺口冲击强度为 6.1 kJ/m², 较纯 PA6 提升 144.0%, PKHRR 下降 51.2%, 总热释放量 (THR) 降低了 12.0%。残炭分析表明, BOZ-Si 与 APP 的引入可促进形成致密连续的炭层, 增强凝聚相阻燃效果。本研究通过配方优化实现了 PA6 复合材料阻燃与增韧性能的协同提升, 为其在防火安全要求较高的领域应用提供了技术支撑。

关键词: 尼龙 6; 聚烯烃弹性体; 增韧; 膨胀型阻燃剂; 协同作用

Preparation and Properties of Polyolefin Elastomer Toughened Flame-retardant Nylon 6 Composites

CHEN Liang¹, LIU Zhi-hao¹, JING Qi¹, MA Jie^{1*}, LIU Bao-ying^{1,2*}, FANG Xiao-min^{1,2},
DING Tao^{1,2}, QIAO Zhi-chuan³

(¹ College of Chemistry and Molecular Sciences, Henan University, Kaifeng 475004)

(² Henan Engineering Research Center of Functional Materials and Catalytic Reaction, Kaifeng 475004)

(³ Shandong Taixing New Material Co., Ltd, Jinan 250299)

Abstract: To address the critical issue of toughness deterioration in flame-retarded nylon 6 (PA6), this study employed 16% maleic anhydride grafted ethylene-octene copolymer (POE-g-MAH) as a toughening agent and constructed a composite intumescent flame-retardant system using aluminum diethylphosphinate (ADP), ammonium polyphosphate (APP), melamine cyanurate (MCA), ionic liquid (BR-S13), and benzoxazine (BOZ-Si). The synergistic effect of toughening and flame retardancy on the comprehensive properties of PA6 composites were systematically investigated. The results showed that when the total flame retardant loading was 20% (the mass ratio of ADP to MCA is 8:1), and 2.4% BR-S13 was co-incorporated, the composite achieved a limiting oxygen index (LOI) of 36.2%, passed UL-94 V-1 rating, and exhibited a notched Izod impact strength of 25.4 kJ/m², which was 10 times higher than

河南大学高分子研究专辑; 2026-01-29 收稿, 2026-03-17 录用, 2026-05-29 网络出版

基金项目: 河南省科技攻关项目 (项目号 232102230036)

* 通信联系人: 马洁, E-mail: henumajie@163.com; 刘保英, E-mail: liubaoying666@163.com

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.053

that of neat PA6, the peak heat release rate (PkhRR) decreased by 39.8%, compared with neat PA6. The flame retardant system was further optimized with ADP, MCA, APP, and BOZ-Si at a mass ratio of 18.4:2.1:4.3:1.0, and 0.19% ionic liquid was introduced. The composite exhibited an LOI of 28.8%, passed the UL-94 V-0 rating, and showed a notched Izod impact strength of 6.1 kJ/m², representing a 144.0% increase compared with neat PA6. Meanwhile, the PkhRR decreased by 51.2% and the total heat release (THR) was reduced by 12.0%. Char residue analysis revealed that the incorporation of BOZ-Si and APP promoted the formation of a dense and continuous char layer, enhancing the condensed-phase flame retardant effect. This study achieved the synergistic improvement of flame retardancy and toughness in PA6 composites through formula optimization, providing technical support for their application in fields with high fire safety requirements.

Keywords: Nylon 6; Polyolefin elastomer; Toughening; Intumescent flame retardant; Synergistic effect

引用: 陈亮, 刘志豪, 荆琪, 马洁, 刘保英, 房晓敏, 丁涛, 乔志川. 聚烯烃弹性体增韧尼龙6阻燃复合材料的制备与性能. 高分子通报, 2026, 39(7), 1196–1203.

Citation: Chen, L.; Liu, Z. H.; Jing, Q.; Ma, J.; Liu, B. Y.; Fang, X. M.; Ding, T.; Qiao, Z. C. Preparation and properties of polyolefin elastomer toughened flame-retardant nylon 6 composites. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(7), 1196–1203.

聚酰胺6(PA6)作为重要的工程塑料, 具有优异的力学性能、耐磨性、耐化学腐蚀性和易加工性, 广泛应用于电子电气、交通运输、建筑装饰等领域^[1~3]。然而, PA6缺口敏感性显著, 缺口冲击强度较低, 且极限氧指数(LOI)约22%, 属易燃材料, 燃烧时产生严重熔滴, 极大限制了其在安全防护领域的应用^[4~6]。因此, 同步提升PA6的韧性 with 阻燃性能具有重要的科学与工程价值。

聚合物共混改性是实现PA6增韧的有效途径^[7]。其中, 弹性体增韧可在基体中引发银纹和剪切带, 显著提高冲击强度^[7,8]。目前常用的PA6增韧弹性体包括乙烯-辛烯共聚物(POE)^[9,10]、乙烯-辛烯嵌段共聚物(OBC)^[11]、三元乙丙橡胶(EPDM)^[12]等。但PA6与弹性体间普遍存在相容性问题, 易导致相分离, 且增韧剂在PA6基体中的分散均匀性直接影响增韧效果, 通常需将分散相尺寸控制在0.2~0.3 μm范围内^[9]。为改善相容性, 研究人员常采用马来酸酐(MAH)或衣康酸(ITA)接枝改性弹性体, 通过官能团反应增强与PA6的界面结合力。例如, Liu等^[9]制备的POE-g-ITA相容剂可使PA6/POE共混物的缺口冲击强度达到103.2 kJ/m², 约为纯PA6的12.8倍; 郭红等^[10]发现当POE-g-MAH质量分数为20%时, PA6的冲击性能较纯料提升8.4倍。

无卤阻燃是PA6阻燃改性的主流方向。磷-氮协效膨胀型阻燃剂(IFR)以P、C、N为核心, 通过酸源、炭源和气源协同作用, 在燃烧时形成蓬

松致密的炭层, 实现气相与凝聚相协同阻燃, 是PA6阻燃改性的研究重点^[13]。本课题组围绕二乙基次磷酸铝(ADP)、苯并噁嗪(BOZ)等关键组分的复配应用及阻燃机制开展了系统性研究^[14~18]。研究发现, ADP作为高效磷源阻燃剂, 与氮源组分三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)、三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)等复配后可形成典型的磷-氮协效体系, 在总阻燃剂质量分数10%时即可显著提升PA6的阻燃性能, 使材料LOI值提升至难燃等级(29%)以上, 有效抑制燃烧熔滴现象^[16]。BOZ作为成炭协效剂与ADP复配, 其优异的热稳定性和高残炭率特性可进一步优化阻燃效果, 当BOZ添加量仅为0.3%、ADP添加量9.7%时, PA6复合材料的UL94等级达到V-0级, LOI值提升至31.0%, 热释放速率峰值(PkhRR)由纯PA6的828.7 kW/m²降至416.6 kW/m², 总热释放量(THR)降幅达59.4%^[14]。

PA6的阻燃改性始终面临“阻燃-韧性”协同优化的核心瓶颈。一方面, 常用阻燃剂与PA6基体相容性欠佳, 其引入不可避免地破坏基体连续性, 导致材料缺口冲击强度显著下降, 严重制约阻燃PA6在对力学性能有要求场景的应用, 因此需通过增韧改性弥补这一缺陷; 另一方面, 增韧所需的弹性体本身多为易燃组分, 其引入不仅会引发新的界面缺陷, 破坏原有阻燃体系的协同效应, 导致阻燃性能失效^[19], 还会产生“适用于PA6的阻燃体系对弹性体未必适用”的适配性问题。Wu等^[4]通过复合协效制备了环保阻燃PA6织物,

虽实现了阻燃与力学强度的平衡,但未涉及韧性提升;Zheng等^[5]开发的磷-氮型阻燃剂可有效改善PA6阻燃性,却导致材料冲击性能下降30%以上,现有研究难以同时实现PA6阻燃与增韧的协同优化。因此,弹性体增韧阻燃PA6复合材料的体系设计与性能调控难度极大,相关系统性研究至今仍较为匮乏,如何实现PA6增韧与阻燃的平衡仍是亟待解决的关键科学问题。

鉴于此,本研究以POE-g-MAH为增韧剂,构建ADP/MCA/APP/BOZ-Si多组分协效阻燃体系,系统研究配方设计与加工工艺对PA6复合材料结构与性能的影响规律,阐明增韧-阻燃协同机制,为开发高性能工程塑料提供理论依据与技术方案。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

尼龙6 (PA6): 注塑级, 牌号3280, 中国石化巴陵石化; 聚烯烃弹性体(POE-g-MAH): MAH接枝率0.8%, 牌号KT-916, 沈阳科通塑胶有限公司; 二乙基次膦酸铝(ADP): FR-ADP03, 广州寅源新材料有限公司; 聚磷酸铵(APP): TF-201G, 什邡市太丰新型阻燃剂有限责任公司; 三聚氰胺氰尿酸盐(MCA): MCA-15, 清远普塞呖磷化学有限公司; 离子液体(BR-S13): 诺为新材料科技有限公司; 苯并噁嗪(BOZ-Si): 实验室合成^[20]; 抗氧剂1098: 宿迁联盛科技股份有限公司。

1.2 阻燃复合材料的制备

PA6在80℃鼓风干燥箱中干燥24 h, 其他原

料于80℃干燥8 h。阻燃复合材料的制备过程采用两步法进行。首先, 按表1配方将弹性体、BR-S13与部分阻燃剂预混合, 经双螺杆(AK22, 南京科亚化工成套装备有限公司)挤出造粒得到M1~M4母粒。挤出参数: 喂料频率2 Hz, 螺杆转速110 r/min, 温度分布为机头235℃、五区235℃、四区235℃、三区235℃、二区200℃、一区180℃。所得母粒在80℃干燥8 h。

表1 母粒配方

Table 1 Formula for preparing elastomer masterbatch

Sample	ω^* (POE) (%)	ω (BR-S13) (%)	ω (ADP) (%)	ω (APP) (%)	ω (BOZ-Si) (%)
M1	84.19	5.89	9.92	—	—
M2	78.07	8.92	13.01	—	—
M3	67.96	11.65	20.39	—	—
M4	72.00	1.00	6.00	17.00	4.00

* ω , mass fraction

随后按表2配方称取原料, 混合均匀后按照第一步的工艺参数进行挤出、造粒, 并通过注塑机(UN90A2, 广东伊之密)注塑成型成测试所需样条。注塑温度: 射嘴235℃、三段235℃, 保压2 s, 冷却10 s, 注射压力 5.5×10^6 Pa。试样均经80℃退火处理4 h。

1.3 性能测试与表征

复合材料的力学性能通过拉伸、弯曲和缺口冲击实验来评价。拉伸性能和弯曲性能实验在微机控制电子万能试验机(TCS-2000, 中国台湾高铁仪试验机公司)上进行, 分别按GB/T 1040—2006《塑料 拉伸性能的测定》和GB/T 9341—

表2 PA6复合材料配方表

Table 2 Formula list of elastomer toughened PA6 flame retardant composites

Samples	ω (PA6) (%)	ω (POE) (%)	ω (ADP) (%)	ω (MCA) (%)	ω (BR-S13) (%)	ω (masterbatch) (%)	ω (Irganox 1098) (%)
S1	99.60	—	—	—	—	—	0.40
S2	83.60	16.00	—	—	—	—	0.40
S3	68.60	16.00	13.33	1.67	—	—	0.40
S4	63.60	16.00	17.78	2.22	—	—	0.40
S5	58.60	16.00	22.22	2.78	—	—	0.40
S6	63.60	16.00	17.78	2.22	1.12	—	0.40
S7	63.60	—	15.89	2.22	—	19.01 (M1)	0.40
S8	63.60	2.00	15.44	2.22	—	17.93 (M2)	0.40
S9	63.60	2.00	13.58	2.22	—	20.6 (M3)	0.40
S10	63.60	2.00	13.11	1.64	—	19.44 (M4)	0.40

Note: Masterbatch formulations (M1–M4) are listed in Table 1. All values are mass fractions with two decimal places, summing to 100.0% within a rounding error of $\pm 0.2\%$.

2008《塑料 弯曲性能的测定》进行。拉伸试样为1A型哑铃样条,拉伸速率50 mm/min;弯曲试样规格为80 mm×10 mm×4 mm,测试速率2 mm/min;缺口冲击强度测试在摆锤式冲击试验机(悬臂梁模式,ZBC-8400-C,美特斯工业系统(中国)有限公司)上按GB/T 1043-2008进行,样条规格与弯曲试验样条一致,V型缺口深度2 mm。

极限氧指数(LOI)通过智能临界氧指数分析仪(TTech-GBT2406-2,苏州TESTech有限公司)测得,测试标准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》,样条规格80 mm×10 mm×4 mm;垂直燃烧测试通过水平垂直燃烧测试仪(TTech-GBT2408,苏州TESTech有限公司)按GB/T 2408—2008《塑料 燃烧性能的测定 水平法和垂直法》完成,样条125 mm×12.5 mm×3.2 mm;通过锥形量热仪(FTT0402,英国FTT公司)模拟复合材料火环境下的燃烧情况,测试参照ISO 5660-1: 2015标准,热辐射功率50 kW/m²,样条尺寸为100 mm×100 mm×6 mm。

通过场发射扫描电子显微镜(JSM-7610F,日本电子株式会社)观察锥形量热测试后残炭表面形貌。残炭表面喷金处理,加速电压10 kV。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性能分析

不同配方PA6复合材料的阻燃性能测试结果如表3和图1所示。纯PA6(S1)和未添加阻燃剂的PA6/POE复合材料(S2)的LOI值分别为21.7%和19.7%,均无UL-94阻燃等级,点燃后完全燃烧且伴随严重熔滴现象,表明POE的引入进一步降低了PA6的阻燃性能。样品S3~S5分别添加15%、20%、25%的ADP/MCA(8/1)阻燃体系,LOI值随阻燃剂含量增加从19.7%逐步提升至30.7%、31.2%和34.4%,总燃烧时间略有下降,熔滴现象有所缓解,但均未通过UL-94等级,说明单一ADP/MCA体系虽能改善阻燃性能,但难以达到分级阻燃要求。

样品S6在20% ADP/MCA基础上复配1.12% BR-S13离子液体,LOI值提升至37.3%,提升了71.9%(图1),但总燃烧时间未明显缩短,仍无阻燃等级且熔滴严重,表明单纯添加离子液体虽能提高氧指数,但无法解决熔滴问题。样品S7~S9

表3 PA6复合材料的极限氧指数和垂直燃烧测试结果

Table 3 UL-94 vertical burning ratings and limiting oxygen index (LOI) values of PA6 composites

Sample	LOI (%)	UL-94 (3.2 mm)			
		t_1 (s)	t_2 (s)	Rating	Dripping
S1	21.7	Burn out	—	NR	Yes
S2	19.7	Burn out	—	NR	Yes
S3	30.7	168.4	307.0	NR	Yes
S4	31.2	5.6	297.8	NR	Yes
S5	34.4	2.6	296.9	NR	Yes
S6	37.3	79.4	243.9	NR	Yes
S7	38.7	8.8	268.7	NR	Yes
S8	36.3	10.8	327.1	NR	No
S9	36.2	59.4	12.0	V-1	No
S10	28.8	5.4	20.1	V-0	No

Note: POE-g-MAH mass fraction is 16% in samples S3–S10; Total solid flame retardant loading is 20% in samples S6–S10; BR-S13 mass fraction in S6–S10 are 7%, 7%, 10%, 15%, and 0.19% based on POE mass, respectively; t_1 = total burning time after the first ignition of five specimens; t_2 = total burning time after the second ignition of five specimens.

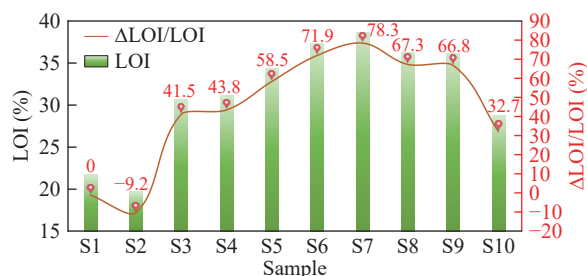


图1 PA6复合材料的极限氧指数相对变化率

Figure 1 The relative change rate of the limit oxygen index of PA6 composites

采用母粒法工艺,将弹性体、离子液体与部分阻燃剂预混制备母粒,在离子液体POE质量分数分别为7%、10%、15%时,LOI值分别为38.7%、36.3%和36.2%。其中S9样品通过UL-94 V-1级,熔滴现象完全消失,总燃烧时间显著下降,与文献报道的直接熔融共混法相比^[5],母粒法使S9样品的LOI较相同配方直接共混提高约3%~5%,且熔滴现象显著改善,表明母粒法有效提升了阻燃剂分散均匀性,增强阻燃协同效果。

为进一步提升阻燃等级,采用APP/BOZ-Si部分替代ADP/MCA(S10)。尽管LOI降至28.8%,但相比纯PA6依然提升了32.7%,且通过UL-94 V-0级,熔滴现象消失,阻燃效果显著提升。这是因为APP与BOZ-Si的引入构建了高效膨胀型

阻燃体系,燃烧时形成的致密炭层有效阻隔热量与气体传递,实现了更优的分级阻燃性能。

图1揭示了阻燃效率与综合性能的矛盾关系:单纯追求LOI数值效率(S3~S6)往往导致熔滴严重且无法通过UL-94等级;而采用母粒预分散和磷-氮-硅协效体系(S7~S10),虽降低了LOI效率指数,却实现了无熔滴、V-0级等实际应用必需的阻燃性能,同时保持了较好的冲击韧性。这说明在阻燃剂设计过程中要注重各方面性能的平衡优化。

2.2 燃烧行为分析

选取样品S1、S7、S8、S9、S10进行锥形量热测试,探究其燃烧过程中的热释放与烟释放行为(图2),关键参数如表4所示。纯PA6(S1)点燃后快速完全分解,峰值热释放速率(PkHRR)高达 745.7 kW/m^2 ,总热释放量(THR)为 203.0 MJ/m^2 ,有效燃烧热(EHC)为 28.0 MJ/kg 。与S1相比,S7~S10样品的PkHRR分别下降35.8%、42.5%、

39.8%、51.2%,AvHRR、THR、EHC均有不同程度下降,表明阻燃体系的引入有效改善了材料的热释放行为,降低了火灾危险性。其中S10样品的PkHRR最低(364.1 kW/m^2),THR为 178.7 MJ/m^2 ,较纯PA6下降12.0%,显示出最优的抑热效果,这得益于APP与BOZ-Si协同形成的致密炭层对热量传递的有效阻隔。

所有阻燃样品的热释放速率曲线均呈“宽峰”特征,燃烧时间延长,符合膨胀型阻燃剂的典型行为。S10的有效燃烧热(EHC)降至 24.9 MJ/kg ,表明气相中可燃性气体浓度降低。值得注意的是,阻燃样品SEA(比消光面积)和TSP(总烟释放量)较纯PA6显著增加,这是磷系阻燃剂的通病^[21, 22],但S9、S10的SPR(烟释放速率)低于S7、S8,表明APP与BOZ-Si的引入在促进成炭的同时,具有一定抑烟效果。此外,复合材料的残炭量均较纯PA6显著增加,其中S10的残炭量最高,进一步证

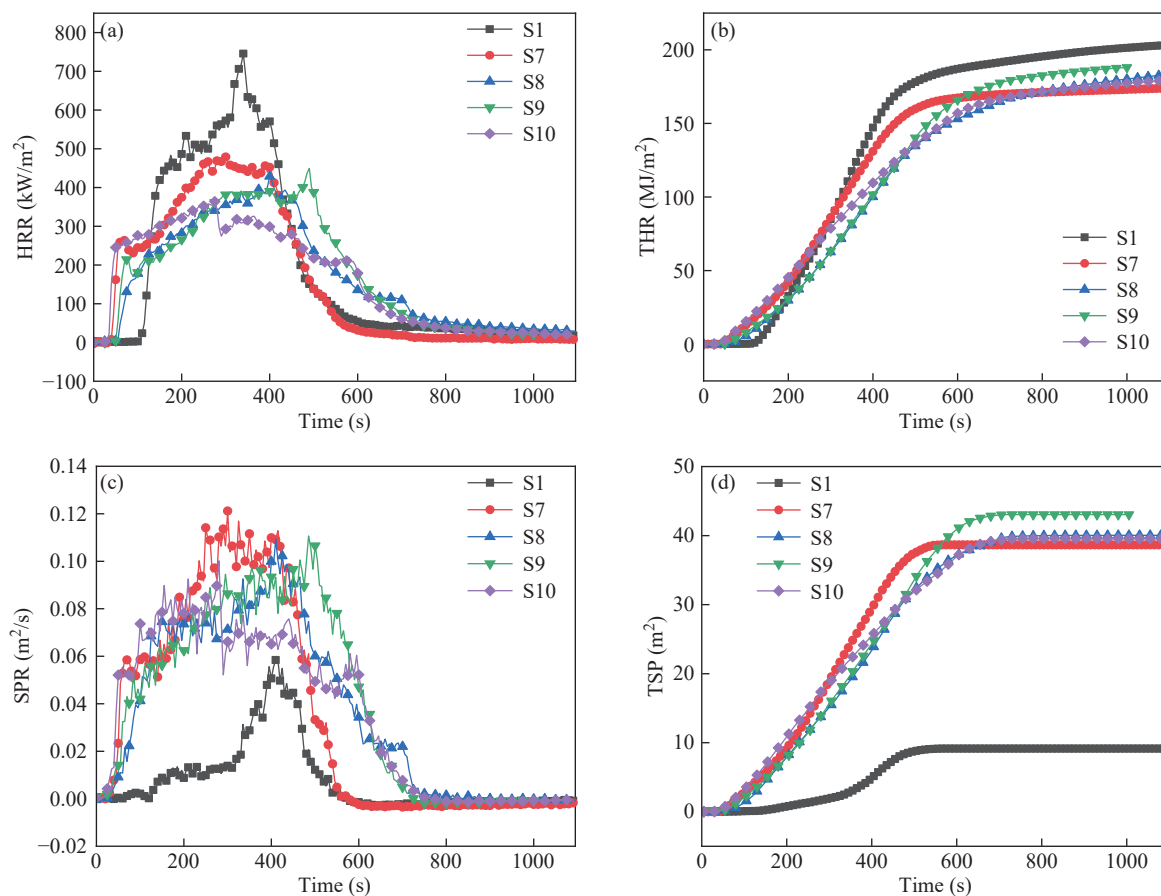


图2 PA6复合材料的锥形热分析结果:(a)热释放速率(HRR)曲线;(b)总热释放(THR)曲线;(c)烟雾生成速率(SPR)曲线;(d)总烟雾量(TSP)曲线

Figure 2 Cone calorimetry results of PA6 composites: (a) Heat release rate (HRR) curves; (b) Total heat release (THR) curves; (c) Smoke production rate (SPR) curves; (d) Total smoke production (TSP) curves

表4 PA6复合材料的锥形量热数据

Table 4 Cone calorimetry data of PA6 composites

Sample	TTI (s)	PkHRR (kW/m ²)	AvHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	EHC (MJ/kg)	SEA (m ² /kg)	AvMLR (g/(s·m ²))	TSP (m ²)	Residual weight (g)
S1	112.0	745.7	201.4	203.0	28.0	131.7	7.2	9.1	0
S7	45.0	479.0	173.0	178.3	24.3	597.0	7.1	38.6	1.6
S8	62.0	428.8	180.2	183.7	26.0	651.4	7.0	39.8	2.0
S9	57.0	449.2	188.1	188.0	25.9	665.6	7.3	42.8	1.7
S10	40.0	364.1	177.3	178.7	24.9	625.9	7.1	39.4	2.6

Note: TTI, time to ignition; SEA, specific extinction area; AvMLR, average mass loss rate; TSP, total smoke production

实了复合阻燃体系的凝聚相阻燃作用。

综合分析表明,阻燃体系通过气相与凝聚相协同作用实现阻燃:气相中,阻燃剂分解产生的不燃气体稀释氧气与可燃气体浓度,高活性自由基捕获燃烧链式反应中的活性自由基;凝聚相中,阻燃剂促进基体成炭,形成的炭层阻隔热量与物质传递,从而有效抑制燃烧进程。

2.3 残炭形貌分析

残炭质量与阻燃效率直接相关。图3是经锥量测试后的PA6及阻燃PA6复合材料的残余炭层数码照片和SEM图。纯PA6 (S1)完全燃烧,无残炭残留;复合材料的残炭量均较纯PA6显著增加,其中S10的残炭最多,且炭层致密连续,可有效阻隔热量与氧气传递。SEM显示S9炭层虽较厚但多孔结构明显,而S10样品燃烧后形成完整致密的炭层,表面无明显裂纹,微观结构连续致密,能够有效阻隔热量与气体交换,从而显著提升阻燃性能。这与UL-94和锥形量热测试结果一致,证实APP与BOZ-Si的协同作用可促进形成高质量残炭,增强凝聚相阻燃效果。

S7~S10的炭层结构致密均匀,表明母粒法实现了阻燃剂在增韧体系中的均匀分散,无明显团聚现象。

2.4 力学性能分析

PA6复合材料的力学性能测试结果如图4所示。纯PA6 (S1)的缺口冲击强度为2.5 kJ/m²,添加的POE-g-MAH的S2样品缺口冲击强度提升至39.8 kJ/m²,约为纯PA6的16倍,表明POE-g-MAH对PA6具有优异的增韧效果,但拉伸强度、弯曲强度及弯曲模量有所下降,这是弹性体增韧的典型特征^[23]。

仅添加ADP/MCA阻燃体系的S3~S5样品,缺口冲击强度较S2下降约50%,但S4样品(20%阻燃剂)的韧性最优(22.0 kJ/m²),表明阻燃剂含量对韧性有显著影响,过量或不足都会导致韧性下降。S6样品在S4基础上复配1.12%的BR-S13,缺口冲击强度提升至24.7 kJ/m²,较S4提高12.3%;采用母粒法工艺的S7样品缺口冲击强度达25.8 kJ/m²,较S4提高17.3%,说明离子液体的引入及工艺优化有助于改善阻燃剂与基体的相

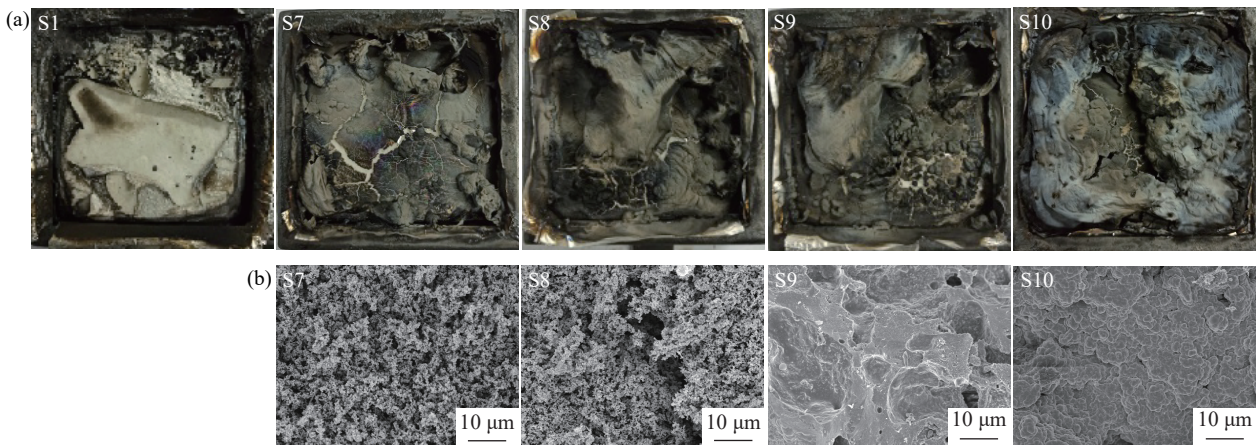


图3 PA6复合材料燃烧后炭层的(a)数码照片和(b) SEM图

Figure 3 (a) Digital photos and (b) SEM images of the carbon layer after the combustion of PA6 composites

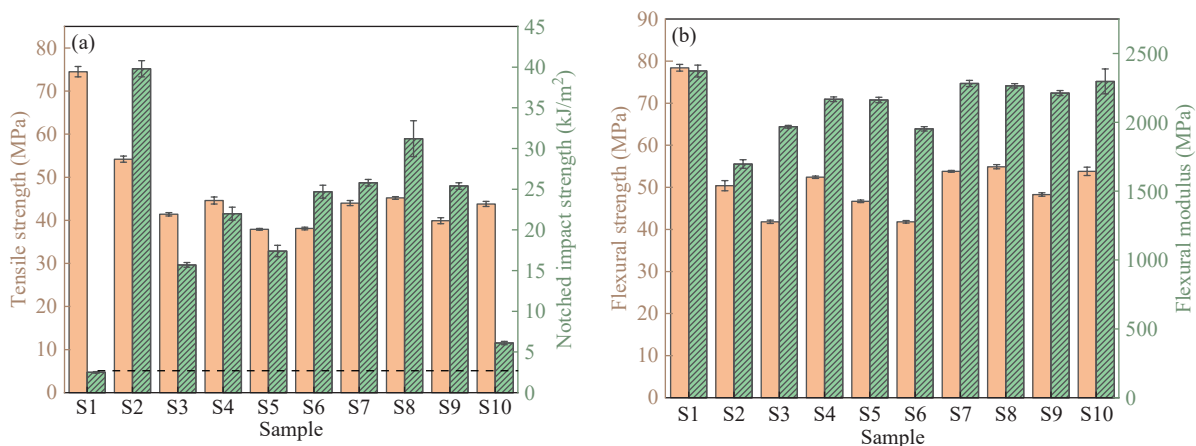


图4 PA6 复合材料力学性能:(a)拉伸强度和缺口冲击强度;(b)弯曲强度和弯曲模量

Figure 4 Mechanical properties of PA6 composite materials: (a) Tensile strength and notched izod impact strength; (b) Flexural strength and flexural modulus

容性,提升韧性。S8、S9样品的缺口冲击强度分别为31.2和25.4 kJ/m²,较S4分别增加41.8%和15.5%,其中S9样品的韧性约为纯PA6的10倍,实现了阻燃与增韧的良好平衡。

S10样品因添加APP与BOZ-Si,缺口冲击强度降至6.1 kJ/m²,但仍较纯PA6提升144.0%,同时保持了较好的拉伸强度(43.8 MPa)和弯曲强度(53.8 MPa),满足实际应用对力学性能的基本要求。综合来看,S9和S10样品分别实现了“高韧-V-1级阻燃”和“中韧-V-0级阻燃”的性能组合,可根据不同应用场景选择。

根据文献报道^[24],马来酸酐接枝POE与PA6的端氨基反应形成化学键合,使POE以纳米级分散相均匀分布于PA6连续相中,形成典型的“海岛结构”。本研究中,样品S2冲击强度较纯PA6提升16倍,达到39.8 kJ/m²,表明POE-g-MAH在基体中实现了均匀分散和有效界面结合。

3 结论

以POE-g-MAH为增韧剂,构建多组分复合膨胀型阻燃体系,实现了PA6复合材料阻燃与韧性的协同优化。当总阻燃剂含量20%(ADP与MCA质量比为8:1)、复配2.4%的BR-S13时,复合材料(S9)达UL-94 V-1级,LOI高达36.2%,缺口冲击强度为纯PA6的10倍,PkHRR下降39.8%;优化配方为ADP、MCA、APP和BOZ-Si质量比18.4:2.1:4.3:1.0复配,并添加0.19%离子液体时,复合材料(S10)UL-94 V-0级,PkHRR下降51.2%,韧性较纯PA6提升144.0%。残炭分析表明,APP

与BOZ-Si促进致密炭层形成,离子液体与母粒法工艺改善相容性。本研究提供的协同改性技术路径,为PA6在高安全要求领域的应用提供支撑。

参考文献

- 1 Akkoyun Kurtlu, M.; Tuna, S. Synergistic effect of blast furnace slag and fly ash on the properties of polyamide 6. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2026**, 143(2), e57991.
- 2 Pisani, W. A.; Newman, J. K.; Shukla, M. K. Multiscale modeling of polyamide 6 using molecular dynamics and micromechanics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2021**, 60(37), 13604–13613.
- 3 Yoshida, T.; Nakane, T.; Okada, E.; Sakurai, S.; Uchida, M.; Kaneko, Y. Evaluation of the relationships in the tensile plastic deformations and the nano-micro structures of PA6 and PAMXD10 with different thermal histories. *Polymer*, **2023**, 282, 126190.
- 4 Wu, Y. C.; Chai, Y.; Yu, L. Q.; Gao, W. S.; Bai, Y. X. Eco-friendly flame-retardant polyamide 6 fabrics with balanced flame retardant and mechanical strength via composite synergies. *Prog. Org. Coat.*, **2025**, 204, 109165.
- 5 Zheng, T.; Wang, W. G.; Liu, Y. C. A novel phosphorus-nitrogen flame retardant for improving the flame retardancy of polyamide 6: preparation, properties, and flame retardancy mechanism. *Polym. Adv. Technol.*, **2021**, 32(6), 2508–2516.
- 6 He, F. M.; Liu, B. W.; Chen, L.; Guo, D. M.; Ding, X. M.; Xiao, Y. F.; Zhao, H. B.; Li, W. D.; Wang, Y. Z. Novel polyamide 6 composites based on Schiff-base containing phosphonate oligomer: high flame retardancy, great processability and mechanical property. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2021**, 146, 106423.

- 7 崔秀丽. PA6反应改性研究. 长春工业大学硕士学位论文, **2014**.
- 8 王伟, 杨云峰, 王海平. 尼龙增韧改性的研究进展. 塑料制造, **2008**, (1), 116–121.
- 9 Liu, X. J.; Gu, X. H.; Hou, B. Q. Preparation of POE graft copolymer and its application of toughening modification for PA6. *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **2013**, 52(4), 344–351.
- 10 郭红, 王秀秀, 关宏宇, 李亚林, 陆星宇, 陈利猛, 吕通建. POE-g-MAH低温增韧聚酰胺6的研究. 中国塑料, **2019**, 33(4), 1–5.
- 11 汲长远, 张权, 陈瑶, 赵圣尉. 橡胶弹性体增韧尼龙性能的研究. 声学及电子工程, **2016**, (2), 38–43.
- 12 Hasanpour, M.; Mazidi, M. M.; Aghjeh, M. K. R. The effect of rubber functionality on the phase morphology, mechanical performance and toughening mechanisms of highly toughened PP/PA6/EPDM ternary blends. *Polym. Test.*, **2019**, 79, 106018.
- 13 Kiliaris, P.; Papaspyrides, C. D.; Xalter, R.; Pfaendner, R. Study on the properties of polyamide 6 blended with melamine polyphosphate and layered silicates. *Polym. Degrad. Stab.*, **2012**, 97(7), 1215–1222.
- 14 鲁哲宏, 康兴隆, 冯伟丽, 刘保英, 房晓敏, 丁涛. PA6/ADP/BOZ复合材料的阻燃性能. 河南大学学报(自然科学版), **2019**, 49(5), 589–596.
- 15 康兴隆, 鲁哲宏, 柳妍, 冯伟丽, 刘保英, 房晓敏, 丁涛. 改性纳米二氧化硅协效二乙基次磷酸铝阻燃尼龙6. 材料导报, **2021**, 35(18), 18047–18051.
- 16 何德健, 王振华, 刘保英, 房晓敏, 徐元清, 丁涛. 二乙基次磷酸铝和三聚氰胺衍生物协效阻燃PA6/GF复合材料. 材料导报, **2025**, 39(6), 273–280.
- 17 张镔, 张新悦, 程瑞良, 李建通, 刘保英, 房晓敏, 丁涛, 薛冬峰. 离子液体阻燃剂研究进展. 化学研究, **2024**, 35(3), 198–206.
- 18 Liu, B. Y.; He, D. J.; Wang, Z. H.; Li, H. N.; Fang, X. M.; Ding, T.; Zhang, W. K.; Li, Z. W. Synergistic enhancement of flame retardancy and interfacial adhesion in glass fiber-reinforced polyamide 6 composites via DOPO-functionalized maleic anhydride copolymer. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 522, 167686.
- 19 付强. 无卤阻燃增韧增强PA66的研究. 华南理工大学硕士学位论文, **2010**.
- 20 Lu, Z. H.; Feng, W. L.; Kang, X. L.; Wang, J. L.; Xu, H.; Wang, Y. P.; Liu, B. Y.; Fang, X. M.; Ding, T. Synthesis of siloxane-containing benzoxazine and its synergistic effect on flame retardancy of polyoxymethylene. *Polym. Adv. Technol.*, **2019**, 30(11), 2686–2694.
- 21 Goller, S. M.; Krüger, S.; Schartel, B. No business as usual: the effect of smoke suppressants commonly used in the flame retardant PA6.6 on smoke and fire properties. *Polym. Degrad. Stab.*, **2023**, 209, 110276.
- 22 Qin, C. L.; Chen, J.; Ruan, S. S.; Liu, F. Y.; Zhang, L. D. Theoretical study on the effect of oxidation states of phosphorus flame retardants on their mode of action. *Polym. Degrad. Stab.*, **2024**, 223, 110735.
- 23 刘港, 罗欢, 周陈婷, 张寅灵, 梁文斌, 牛艳华, 李光宪. 弹性体共混改性对聚甲醛结晶行为及力学性能的影响. 高分子通报, **2018**, (9), 61–67.
- 24 宋波, 杨丹, 黄锐. PA6/POE/POE-g-MAH分散相态与性能研究. 塑料科技, **2007**, 35(1), 22–26.