

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.09.008

电化学法-石墨烯/原位聚合PA6复合材料的制备及其阻燃性能

操吴言¹, 赖登旺¹, 刘丽¹, 曹丞¹, 李玉华¹, 刘跃军¹, 杨军²

(1. 湖南工业大学包装工程学院, 湖南株洲 412007; 2. 株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南株洲 412007)

摘要:采用石墨纸为阳极的电化学剥离法获得片层结构完整的石墨烯(GR),并在聚酰胺6(PA6)原位聚合过程中引入GR,从而制备GR/PA6复合材料。对原位聚合PA6进行了结构表征,并对GR/PA6复合材料进行了热学、力学、阻燃等性能的测试。结果表明,GR显著提升了材料的热稳定性和阻燃性能。当GR质量分数为0.6%时,GR/PA6复合材料初始分解温度由纯PA6的257.85℃提高至361.14℃;复合材料的结晶温度由纯PA6的182.65℃升至190.03℃,结晶焓也由纯PA6的71.43 J/g增至81.31 J/g。GR质量分数为1.5%时,锥形量热测试结果显示复合材料的热释放速率峰值和总热释放量分别由535.2 kW/m², 52.7 MJ/m²降至166.8 kW/m², 14.5 MJ/m²;残炭率也增至2.01%。GR/PA6复合材料的极限氧指数值保持在26%~28%,其中GR质量分数为1.2%和1.5%的复合材料样品在UL 94测试中达到V-0级。GR质量分数为1.5%时,复合材料的拉伸断裂应力由纯PA6的37.66 MPa升至65.96 MPa,拉伸强度和弯曲强度也分别提升至69.21 MPa和68.34 MPa。综上,电化学剥离法制备的GR能有效分散于原位聚合的PA6基体,显著改善了材料的热稳定性、阻燃性、结晶行为和力学性能。

关键词:聚酰胺6;石墨烯;电化学剥离法;阻燃;力学性能

中图分类号:TQ323.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2025)09-0055-10

Preparation of electrochemical graphene/in situ polymerised PA6 composites and their flame retardant properties

CAO Wuyan¹, LAI Dengwang¹, LIU Li¹, CAO Cheng¹, LI Yuhua¹, LIU Yuejun¹, YANG Jun²

(1. School of Packaging Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China;

2. Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd., Zhuzhou 412007, China)

Abstract : Graphene (GR) with a complete lamellar structure was obtained via the electrochemical exfoliation method using graphite paper as the anode, and then GR was introduced during in-situ polymerization process of polyamide 6 (PA6) to prepare GR/PA6 composite. The structural characterization of in-situ polymerized PA6 was carried out, and the thermal, mechanical, and flame retardant and other properties of GR/PA6 composites were tested. The results show that GR significantly improves the thermal stability and flame retardancy of GR/PA6 composites. When the mass fraction of GR is 0.6 wt%, the initial decomposition temperature of the composite increases from 257.85 °C of pure PA6 to 361.14 °C, the crystallization temperature of GR/PA6 composites increases from 182.65 °C of pure PA6 to 190.03 °C, the crystallization enthalpy also rises from 71.43 J/g of pure PA6 to 81.31 J/g. When the mass fraction of GR is 1.5 wt%, cone calorimeter tests show that peak heat release rate and total heat release of PA6 composites decrease from 535.2 kW/m² and 52.7 MJ/m² (of pure PA6, implied in the context) to 166.8 kW/m² and 14.5 MJ/m², respectively, the char residue rate rises to 2.01%. The limiting oxygen index of the composite remains between 26% and 28%, among which the samples with 1.2 wt% and 1.5 wt% GR content achieve V-0 rating in UL 94 test. When the mass fraction of GR is 1.5 wt%, the composite's tensile fracture stress increases from 37.66 MPa of pure PA6 to 65.96 MPa, and the tensile strength and flexural strength also increase to 69.21 MPa and 68.34 MPa, respectively. In summary, GR prepared by the electrochemical exfoliation method can be effectively dispersed in the in-situ polymerized PA6 matrix, significantly improving the material's thermal stability, flame retardancy, crystallization behavior, and mechanical properties.

Keywords : polyamide 6 ; graphene ; electrochemical stripping method ; flame retardant ; mechanical property

基金项目:湖南工业大学研究生科研创新项目(LXBZZ2417)

通信作者:赖登旺, 博士, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为聚合物基复合材料

收稿日期:2025-07-23

引用格式:操吴言, 赖登旺, 刘丽, 等. 电化学法-石墨烯/原位聚合PA6复合材料的制备及其阻燃性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(9): 55-64.

CAO Wuyan, LAI Dengwang, LIU Li, et al. Preparation of electrochemical graphene/in situ polymerised PA6 composites and their flame retardant properties[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(9): 55-64.

尼龙(PA)是主链含酰胺键的热塑性工程塑料,自1930年美国杜邦公司实现工业化生产后,已成为工程塑料领域中品种最丰富、产量最高且应用最广的材料体系^[1-4]。常用于改性工程塑料的石墨烯(GR)是由单层碳原子排列组成的二维晶体材料,具备出色的导电性和导热性^[5-6]。GR的研究领域面临着如何低成本、大批量地生产高质量的片层GR这些难题。其中一种最早的制备方法是机械剥离法,也被称为气体剥离法^[7-9]。这一方法涉及使用胶带或其他黏性材料,通过多次剥离,逐渐将石墨剥离成单层。这一方法主要用于实验室研究。还有化学气相沉积法是一种适用于大规模生产制备GR的方法^[10]。通过在金属衬底上加热并引入碳源气体,GR层在表面沉积而成,这种方法具有可控的生长方向和形态。另外,还可以通过还原剂还原法、高温热处理还原法、电化学还原法、溶剂热还原法、催化还原法和微波还原法等多种还原方法来制备GR^[11-12],但制备的GR质量不稳定。

以石墨为原料用电化学剥离法制备GR主要包括石墨阳极氧化和阴离子剥离。电化学剥离法是一种借助电化学原理,通过在电解液中施加电流来剥离材料的技术,具有非破坏性、精确控制、高效性、适用性广泛、可控性高等优点^[13-15]。该方法以压延石墨纸为阳极、铂片为阴极,经氧化剥离制备GR分散液,再经抽滤、离心、洗涤、干燥后得到所需片层GR。将其与聚合物单体混合均匀,通过原位聚合可制备GR/聚合物复合材料^[16]。此法能够使GR均匀分散于聚合物单体中,抑制纳米填料团聚,可让GR的优异性能在复合材料中充分发挥,显著提升复合材料性能。

制备PA6复合材料的常用方法主要有溶液共混法、熔融共混法和原位插层复合法。溶液共混法是将阻燃剂分散在溶剂中,再通过超声或机械搅拌等方式将混合溶液分散于PA6基材,经持续加热制得复合材料^[17]。其操作简单,但存在溶剂选择难题。另外该方法还存在溶剂毒性大、难重复利用等缺点,导致实验成本高,且溶剂去除困难,残留溶剂还会降低复合材料力学性能。熔融共混法先将PA6基材与阻燃剂混合均匀,再通过注塑机或双螺杆挤出机熔融,在高剪切应力作用下混合均匀后挤出切粒^[18-19]。熔融共混法虽然没有溶剂的参与,但相比溶液共混法,其劣势在于阻燃剂分散不均。因为混

合熔体温度高、黏度大,不利于阻燃剂的分散^[20-22]。

原位插层复合法是制备层状纳米粒子/PA6复合材料的常见方法之一^[23]。原位插层聚合法是一种将聚合物单体与纳米材料均匀混合后,在催化剂和引发剂作用下,于特定温度和压力条件下引发单体聚合以制备复合材料的方法^[24-27]。该方法中,纳米材料的分散与聚合物分子链的生长同步进行,反应过程中体系黏度逐渐升高。相较于其他方法,其优势在于能使聚合物单体插层进入纳米片层的层间,从而使纳米材料均匀分散在PA6基体中。另外还可以利用纳米粒子的表面官能团与PA6分子链发生化学反应,通过键合作用既利于纳米粒子在基体中进一步分散,也有助于增强纳米粒子与基体的界面结合^[28-30]。因此,笔者采用原位插层聚合法,将电化学剥离的GR分散于PA6基体中制备GR/PA6复合材料,并对其阻燃等性能展开研究。一方面利用电化学剥离法高效制备优质GR,解决其团聚问题;另一方面结合原位插层聚合法的优势,促进GR与PA6基体的化学反应及键合作用,增强界面结合。

1 实验部分

1.1 主要原材料

己内酰胺:试剂级,山东科源生化有限公司;

商用PA6:YH-800,东莞市曾诚塑胶原料有限公司;

石墨纸:中车株洲时代新材料科技股份有限公司;

聚磷酸铵、钼酸钠、聚乙烯吡咯烷酮、十二烷基苯磺酸钠(SDBS):分析纯,山东科源生化有限公司;

氯化铵:分析纯,天津市北辰方正试剂厂;

浓硫酸:纯度98%,昆山金城试剂有限公司;

无水乙醇:分析纯,湖南汇虹试剂有限公司;

6-氨基己酸:纯度98%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 仪器及设备

集热式恒温加热磁力搅拌仪:DF-101S,巩义市予华仪器有限责任公司;

循环水式真空泵:SHZ-D(III),上海凌科实业发展有限公司;

悬臂式电动搅拌机:LC-ES-120,上海力辰邦西仪器有限公司;

电热鼓风干燥箱:DHG-9245,上海一恒科学仪器有限公司;

电子天平:BT457,深圳市博涂电子科技有限公司;

注射成型机:MA860/260G,海天塑机集团有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:JYH-127,美国珀金埃尔默股份有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JYJ-023,卡尔蔡司光学(中国)有限公司;

透射电子显微镜(TEM):Tallos F200S G2,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC204F1,德国耐驰仪器制造有限公司;

热重(TG)分析仪:JYH-085,梅特勒托利多科技(中国)有限公司;

垂直燃烧仪:CZF-4,广州广电计量检测股份有限公司;

极限氧指数(LOI)仪:COI,苏州阳屹沃尔奇检测技术有限公司;

锥形量热仪:FTT0077,英国FTT公司;

万能试验机:E43.504,美特斯工业系统(中国)有限公司;

X射线光电子能谱(XPS)仪:Nexsa,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;

X射线衍射(XRD)仪:XRD-6100,日本岛津公司。

1.3 试样制备

1.3.1 电化学法制备 GR

第一步,以石墨纸片为正极,铂片电极为负极,在浓 H_2SO_4 (98%)中以 10 V 电压恒压电解,电流会随电解的持续和石墨片的层间距扩大而趋于 0 A。第二步,待电流归为 0 A 时,将第一步初步电解的石墨纸转移至另一个电解液(200 mL 的去离子水中加入聚磷酸铵 4.24 g、SDBS 4.24 g)中,10 V 电压下持续剥离直至石墨纸片完全散开。第二步中的电解时间较长,大约持续近 4 h,期间需要一直观察电流电压变化情况,若有变动须增大电压直至稳流。最后超声、抽滤、干燥即可得到片层 GR。具体制备示意图如图 1 所示。

1.3.2 纯 PA6 的制备

此实验需要全程通氮气。称取 700 g 已干燥的己内酰胺,置于三口烧瓶中,在氮气的氛围下 130 °C 持续加热搅拌 1 h 以去除己内酰胺中的水分。加入

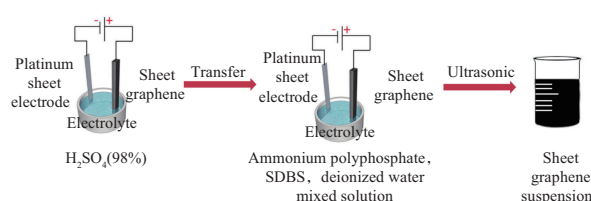


图1 电化学法制备片层GR示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of lamellar GR by electrochemical method

5%的6-氨基己酸 35 g,升温至 180 °C持续加热搅拌 1 h 充分开环(由 130 °C升温至 180 °C的时间约为 20 min)。升温至 245 °C持续加热(由 180 °C升温至 245 °C的时间约为 20 min),3.5 h 后出料。将 PA6 熔体冷却后切料,并将所得粒料在流动的去离子水中萃取 36 h 以去除未反应完全的己内酰胺单体。110 °C真空干燥 8 h 得到最终所需要的纯 PA6 粒料。

1.3.3 GR/PA6 复合材料的制备

制备过程同上述纯 PA6 的制备一致,仅在第一步干燥己内酰胺时分别加入质量分数为 0.3%, 0.6%, 0.9%, 1.2% 和 1.5% 的 GR,并标记为 GR/PA6-0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.5, 见表 1。表 1 中 6-氨基己酸和 SDBS 用量都是电化学法剥离 GR 时所用的量。

表1 PA6 复合材料的配比

Tab. 1 Proportion of PA6 composites

Sample	Caprolactam	GR	6-Aminohexanoic acid	SDBS
PA6	700	0	35	0
GR/PA6-0.3	700	2.1	35	1.26
GR/PA6-0.6	700	4.2	35	2.52
GR/PA6-0.9	700	6.3	35	3.78
GR/PA6-1.2	700	8.4	35	5.04
GR/PA6-1.5	700	10.5	35	6.30

1.4 测试与表征

相对黏度测试:将样品溶解于 96% 的浓硫酸中,得到均匀溶液,备用。采用乌式黏度计分别测定溶液和溶剂流过毛细管的时间,计算得到相对黏度。测试温度为(25.0±0.1) °C,三次得到有效数据后取平均值。

FTIR 测试:采用 FTIR 仪进行产物特征基团的表征。将干燥后的测试样品切片热熔压成薄片,进行全反射红外吸收光谱测试。测试扫描范围 560~3 700 cm^{-1} ,频率 50~60 Hz,环境温度 25.0 °C,工作电压 220~240 V。

SEM 测试:通过 SEM 在加速电压下观察具有导电金涂层的样品的微观形貌,放大倍数根据需要

进行调整。

TEM测试:通过TEM来观察电解出来的片层GR。

DSC测试:采用DSC仪测试样品的热性能,称取3~5 mg干燥后(100 °C下真空干燥12 h)的待测样品置于铝坩埚中,在流速为50 mL/min的氮气保护下进行测定。先以10 °C/min的速率从室温升温至260 °C消除热历史,保温3 min;接着以相同的速率从260 °C降温至30 °C,保温3 min;再以同样的速率从30 °C升至260 °C,完成测试。

TG分析:采用TG分析仪测试材料的耐热性,称取5~10 mg干燥后的待测样品置于氧化铝坩埚中,从30 °C升温至800 °C,升温速率10 °C/min,氮气氛围保护。

垂直燃烧性能测试:根据GB/T 2408-2021,使用垂直燃烧仪对样品进行垂直燃烧测试(UL94),样品尺寸为80 mm×10 mm×4 mm。

LOI测试:根据GB/T 2406.2-2009,测试样品的LOI值,样品尺寸为80 mm×10 mm×4 mm。

锥形量热测试:根据ISO 5660-1:2015,使用锥形量热仪对样品进行锥形量热测试,样品尺寸为100 mm×100 mm×4 mm。

力学性能测试:根据GB/T 1040.3-2006,使用万能试验机获得样条的拉伸应力-应变曲线,拉伸速度为20 mm/min。

XPS测试:采用XPS仪对样品表面进行分析,样品尺寸为1 mm×1 mm×1 mm。

XRD测试:采用XRD仪测试后,运用软件对数据进行处理分析,样品尺寸为1 mm×1 mm×1 mm。

2 结果与讨论

2.1 PA6的XRD谱图

图2为商用PA6和自制PA6的XRD谱图。由图2看出,商用PA6与自制PA6在20°至80°(2 θ)范围内的衍射峰特征存在差异。商用PA6在2 θ =21.4°和23.7°附近显示出典型的 α 、 γ 晶型特征峰,峰形尖锐且强度较高,表明其结晶度较高、晶体结构较为规整。而自制PA6的衍射峰在相同位置但强度略低或峰宽增加,则可能反映结晶度较低或晶粒尺寸减小,这可能与自制工艺中冷却速率、拉伸条件或分子链排列的差异有关。在2 θ 为21.4°~23.7°内,自制PA6多出现了一个峰,这反映的就是自制的工艺问题导致其他晶型的出现。总体来看,商用PA6以 α

晶型为主,而自制PA6的工艺条件可能影响了其结晶行为,导致 α 晶型减少 γ 晶型增多。

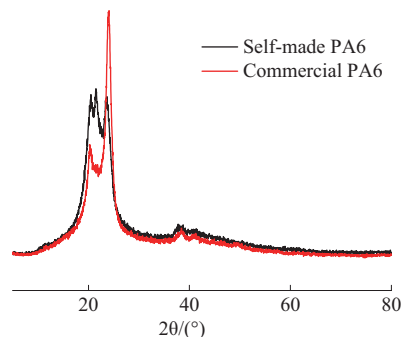


图2 商用PA6和自制PA6的XRD谱图

Fig. 2 XRD patterns of commercial PA6 and self-made PA6

2.2 PA6材料的XPS谱图

图3为自制的PA6与商用PA6的XPS谱图。由图3可知,自制PA6与商用PA6在结合能531.97 eV(O1s),399.73 eV(N1s)和284.78 eV(C1s)处均检测到氧、氮、碳的特征峰,表明两者的化学组成及表面官能团类型具有一致性。O1s峰位于531.97 eV,对应PA6中酰胺基团(—CONH—)的羰基(C=O)氧原子,其结合能值符合文献中羰基氧的典型范围(531~533 eV),验证了PA6分子链中酰胺键的完整存在。N1s峰位于399.73 eV,对应酰胺基团中氮原子的化

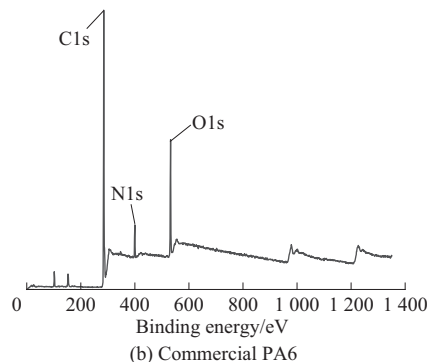
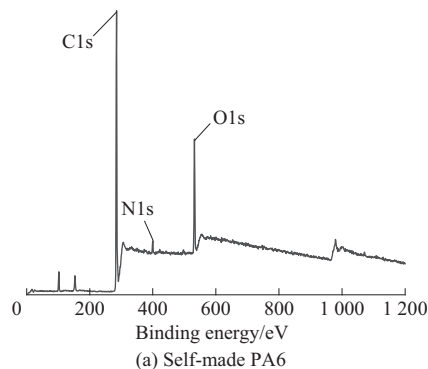


图3 自制的PA6与商用PA6的XPS谱图

Fig. 3 XPS profiles of self-made PA6 and commercial PA6

学环境,其结合能与仲胺($-\text{NH}-$)的典型值(399.5~400.5 eV)高度吻合,进一步证实了 PA6 主链中酰胺键的规整排列。C1s 峰位于 284.78 eV,主要来源于 PA6 主链中的脂肪族碳($\text{C}-\text{C}/\text{C}-\text{H}$)及少量与氮、氧相连的碳(如 $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$),其结合能值与聚合物中非极性碳链的参考值(284.8 eV)一致,说明材料主体结构未发生显著氧化或化学降解。

尽管峰位相同,但自制 PA6 与商用 PA6 在峰强度上存在显著差异。O1s 峰方面,自制的 PA6 聚合产物高温出料时暴露于空气中,导致表面轻微氧化,生成额外含氧官能团,或残留未完全反应的含羰基己内酰胺单体,而商用 PA6 经严格后处理去除低分子量氧化产物,降低了表面氧含量。N1s 峰强度上,自制 PA6 略低于商用样品,反映其酰胺基团密度较低,聚合度可能稍低或存在局部链段缺陷,商用 PA6 则因工业化生产工艺精确,分子链规整,酰胺键密度更高。C1s 峰强度上,自制 PA6 略低,可能由于残留单体、低聚物短链碳结构未完全去除或表面吸附有机污染物,商用 PA6 则因碳链结构更纯净,结晶度更高而强度较高。进一步分析峰形,两样品的 O1s, N1s 及 C1s 峰均呈对称单峰,无明显分峰或肩峰,表明氧、氮、碳元素在各自化学环境中均一性较高,验证了 PA6 主链结构的完整性。但商用 PA6 峰形略窄且半峰宽较小,表面化学状态均一性更优,这与工业化生产中对反应及纯化工艺的严格控制相关。

XPS 分析显示,自制 PA6 与商用 PA6 在化学组成及官能团类型上高度相似,但在表面氧含量、酰胺基团密度及碳链纯度方面存在差异。这些差异主要源于聚合工艺参数(如引发剂效率、反应氛围控制)及后处理步骤(如单体去除、表面清洁)的优化程度不同。为进一步提升自制 PA6 的性能,可通过优化聚合条件以减少氧化副反应(如加强设备气密性)、延长萃取时间以去除未反应单体,以及引入表面处理技术(如等离子体清洗)以降低污染物吸附等方式实现。

2.3 “两步法”电解制备片层 GR

通过“两步法”来电解出 GR。以石墨纸为正极,铂片电极为负极,浓 H_2SO_4 为电解液接通电源以后,石墨纸片的边缘和晶界被氧化打开。在电场力的作用下 SO_4^{2-} 会进入石墨纸的层间,进行第一步“初打开”。有了第一步的插层后,将两电极移入新电解质中,继续电解。此过程中,磷酸离子、 H_2O 分

子会进入石墨纸层间,继续撑大石墨纸片。最终 H_2O 分子电解产生的 O_2 会撑开石墨片层,剥离出 GR。选用聚磷酸铵、聚乙烯吡咯烷酮、去离子水混合溶液作为“两步法”的第二个电解液,成功制备出了片层的 GR。图 4 为制备的 GR 片层 TEM 照片。

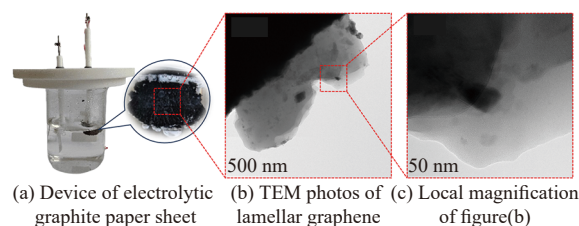


图 4 电解石墨纸片装置及片层 GR 的 TEM 照片

Fig. 4 Device of electrolytic graphite paper sheet and TEM photos of lamellar GR

2.4 GR/PA6 的相对黏度

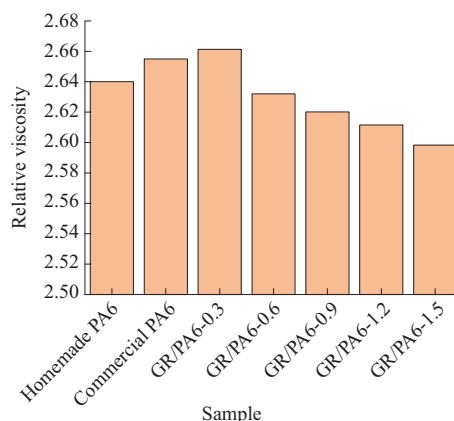


图 5 PA6 及其复合材料的相对黏度

Fig. 5 Relative viscosity of PA6 and its composites

图 5 为 PA6 及其复合材料的相对黏度。由图 5 可知,商用 PA6 与自制 PA6 的黏度差异很小,可能源于原料纯度或工艺参数差异。GR 的添加使 PA6 的黏度呈现单调性降低。GR 低质量分数(0.3%)时 PA6 复合材料的黏度较纯 PA6 高,可能是因为少量的 GR 在基体中分散比较均匀,从而体现出了纳米级 GR 大比表面积的作用。GR 中、高质量分数(0.6%~1.5%)时材料黏度波动则可能是由于 GR 的分散、聚集及界面作用的动态平衡。此外,从图中也不难看出,当 GR 的添加量不断增加时,GR/PA6 复合材料的相对黏度呈现出逐步下降的趋势。实验时各组的变量仅有 GR 和 SDBS 的添加量的变化。事实上,随着阻燃剂含量增多会出现明显的阻聚现象。这可能是 GR 的分散剂 SDBS 有一定的阻聚作用引起的。此前也做过同样条件下将阻燃剂添加量增加到 15%,结果发现,有的实验批次聚合时间

延长 3~4 h,有的甚至聚合失败。这说明有机分散剂虽然能很好地使 GR 呈纳米级分散于基体中,但在原位聚合的过程中反而起到了阻聚的作用,使聚合物基体分子量下降。

2.5 GR/PA6 复合材料的 FTIR 谱图

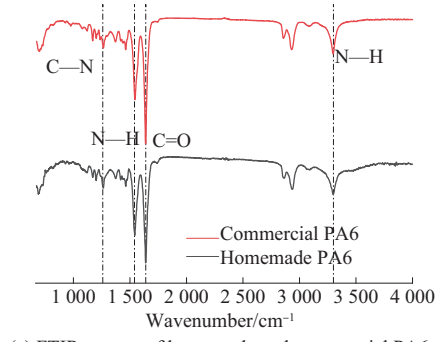
图 6 为自制 PA6、商用 PA6 及 GR/PA6 复合材料的 FTIR 谱图。对比自制 PA6 与商用 PA6 (图 6a) 可见,两者主要特征峰位高度一致:3 300 cm^{-1} 处的 N—H 伸缩振动表明 PA6 分子链中酰胺基团完整,1 640 cm^{-1} 处的 C=O 伸缩振动强度与峰形一致,说明自制 PA6 的羰基环境与商用样品无异,1 540 cm^{-1} 处的 N—H 弯曲振动未见明显位移,反映氢键网络结构相似;但自制 PA6 在 1 450 cm^{-1} (CH_2 弯曲振动)与 1 260 cm^{-1} (C—N 伸缩振动)的峰强度略低,可能因合成工艺差异导致分子链规整度和结晶度稍低。综上,自制 PA6 的化学结构与商用 PA6 基本一致,具备相同的酰胺基团与氢键网络,适用于后续复合材料制备。

对于不同添加量 GR 的 PA6 复合材料,所有含 GR 样品在 1 580 cm^{-1} 处均存在 sp^2 碳骨架振动的 G 峰,峰形尖锐且未位移,表明 GR 在 PA6 基体中保持结构完整性,未发生化学氧化或破坏;1 720 cm^{-1} 处

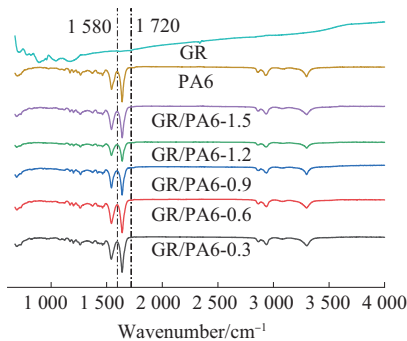
未观察到明显 C=O 峰,验证电化学剥离法制备的 GR 氧化程度低,与 PA6 仅为物理混合。由此可知,合成产物为预期的 PA6 和 GR/PA6 复合材料,且通过与商用纯 PA6 对比,证实此方法已成功制备出 PA6。

2.6 GR/PA6 复合材料的 TG 分析

为研究 PA6 与 GR/PA6 复合材料的热稳定性,在氮气气氛下对纯 PA6 及添加不同份数 GR 的 GR/PA6 复合材料进行 TG 分析,如图 7 所示,相关数据见表 2。TG 曲线显示,370 $^{\circ}\text{C}$ 以下 5% 的质量损失主要源于复合材料中未完全萃取的低分子量物质



(a) FTIR spectra of homemade and commercial PA6



(b) FTIR spectra of GR/PA6

图6 自制PA6、商用PA6、GR/PA6复合材料的FTIR谱图
Fig. 6 FTIR spectra of homemade PA6, commercial PA6 and GR/PA6 composites

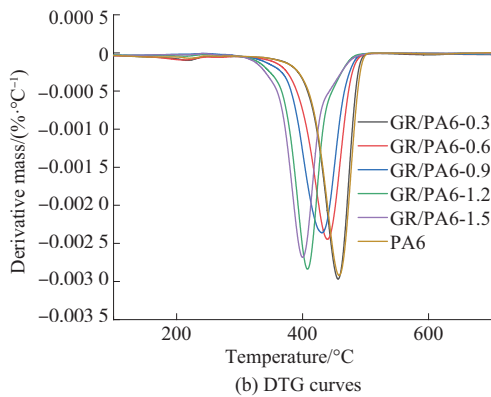
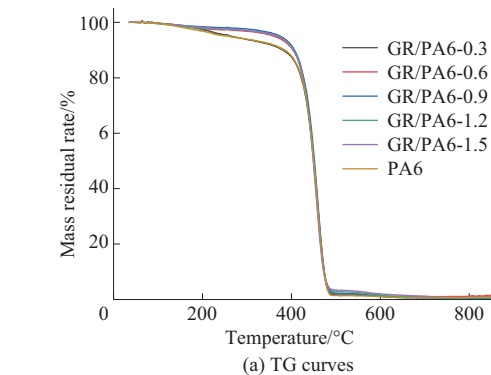


图7 PA6与GR/PA6复合材料的TG和DTG曲线
Fig. 7 TG and DTG curves of PA6 and GR/PA6 composites

表2 PA6和GR/PA6复合材料的TG和DTG数据

Tab. 2 TG and DTG data of PA6 and GR/PA6 composites

Sample	$T_{\text{onset}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	Residues at 600 $^{\circ}\text{C}/\%$
PA6	257.85	458.12	1.04
GR/PA6-0.3	264.39	456.70	1.13
GR/PA6-0.6	361.14	440.23	1.26
GR/PA6-0.9	374.43	429.82	1.21
GR/PA6-1.2	368.91	407.79	1.60
GR/PA6-1.5	368.32	400.41	2.01

Notes: T_{onset} is initial decomposition temperature; T_{max} is maximum decomposition rate temperature; residues at 600 $^{\circ}\text{C}$ is residual carbon content of sample at 600 $^{\circ}\text{C}$.

(如未反应的己内酰胺单体等杂质)的分解;370~500 °C的大量质量损失则由 PA6 复合材料分解导致,且随 GR 用量增大,质量损失有效减少,表明其热稳定性提高。随着 GR 含量增加,PA6 复合材料的初始热分解温度(T_{onset})显著提高,说明 GR 通过物理阻隔和导热网络延缓了 PA6 热分解起始阶段,显著提升初始热稳定性(T_{onset} 提高 45%);残炭率略有上升但增幅较小,表明 GR 对成炭贡献有限,主要作用是延缓分解;最大分解速率温度(T_{max})逐渐降低,可能因 GR 高导热性加速热量传递,引发局部热降解,加快主链断裂速率(T_{max} 下降 6.2%)。综上,GR 虽提升了 PA6 的初始热稳定性,但加速了高温区分解。

2.7 GR/PA6 复合材料的 DSC 分析

对 PA6 及 GR/PA6 复合材料的 DSC 数据分析表明,随着 GR 添加量的增加,复合材料热性能发生显著变化,测试结果见图 8 和表 3。由表 3 可知,纯 PA6 的熔点(T_m)为 221.57 °C,GR/PA6-0.3 至 GR/PA6-1.5 的 T_m 整体呈轻微下降趋势,其中 GR/PA6-1.5 降至 218.92 °C,提示高含量 GR 可能干扰 PA6 的晶体完整性;熔融起始温度($T_{\text{m-onset}}$)从 212.04 °C 降至 206.64 °C,熔融结束温度($T_{\text{m-end}}$)从 225.78 °C 降至 223.16 °C,熔融温度范围(ΔT)从 13.74 °C 升高至 16.52 °C,表明 GR 的引入使熔融过程更宽泛且起始更早,可能与 GR 作为异相成核剂

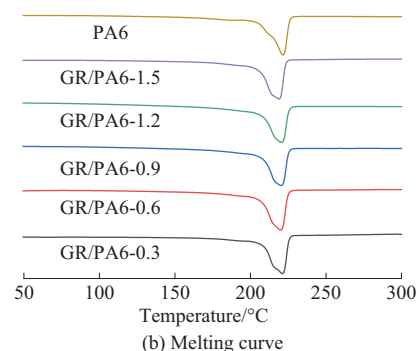
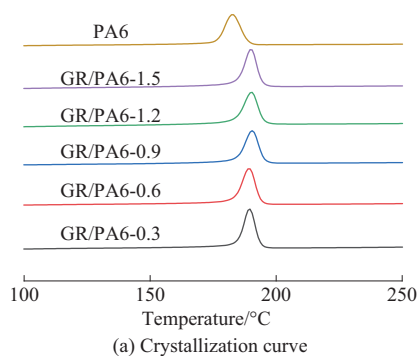


图 8 PA6 与 GR/PA6 复合材料的 DSC 曲线

Fig. 8 DSC curves of PA6 and GR/PA6 composites

表 3 PA6 和 GR/PA6 复合材料的 DSC 数据

Tab. 3 DSC data for PA6 and GR/PA6 composites

Item	PA6	GR/PA6 -0.3	GR/PA6 -0.6	GR/PA6 -0.9	GR/PA6 -1.2	GR/ PA6-1.5
T_m /°C	221.57	221.12	220.16	220.52	220.65	218.92
$T_{\text{m-onset}}$ /°C	212.04	208.96	207.73	208.65	208.60	206.64
$T_{\text{m-end}}$ /°C	225.78	225.41	224.72	225.12	225.23	223.16
ΔT /°C	13.74	16.45	16.99	16.47	16.63	16.52
T_c /°C	182.65	189.44	189.21	190.47	190.14	190.03
$T_{\text{c-onset}}$ /°C	188.83	193.73	193.86	195.20	194.95	194.38
$T_{\text{c-end}}$ /°C	176.81	184.89	183.61	184.74	184.20	184.81
ΔH_c / (J·g ⁻¹)	71.43	70.8	81.31	72.91	72.26	79.28
ΔH_m / (J·g ⁻¹)	67.9	74.19	77.06	75.54	71.67	78.24

Notes: T_m is melting point; T_{m} is onset temperature of melting; $T_{\text{m-end}}$ is end temperature of melting; ΔT is melting temperature range; T_c is crystallization temperature; $T_{\text{c-onset}}$ is onset temperature of crystallization; $T_{\text{c-end}}$ is end temperature of crystallization; ΔH_c is crystallization enthalpy; ΔH_m is melting enthalpy.

改变 PA6 分子链排列有关。结晶温度(T_c)从 182.65 °C 提升至 190.03 °C,结晶起始温度($T_{\text{c-onset}}$)从 188.83 °C 升至 194.38 °C,结晶结束温度($T_{\text{c-end}}$)从 176.81 °C 升至 184.81 °C,显示 GR 显著促进结晶过程,其成核效应加速晶体形成并提高结晶温度。结晶焓(ΔH_c)方面,纯 PA6 为 71.43 J/g,GR/PA6-0.6 和 GR/PA6-1.5 分别增至 81.31 J/g 和 79.28 J/g,其他添加量下略低,说明适量 GR 可增强结晶度,过量则可能因分散不均降低效率;熔融焓从纯 PA6 的 67.9 J/g 增至 GR/PA6-0.6 的 77.06 J/g,而当 GR 含量进一步增加,反而呈现下降趋势,这反应高添加量情况下可能因 GR 的团聚导致晶体缺陷。综上,GR 的加入优化了 PA6 的结晶行为(如 T_c 提升 7.38 °C),但过量添加(如 1.5%)可能导致熔点降低及熔融焓波动,需通过调控 GR 含量平衡结晶增强与熔融性能的稳定性。

2.8 GR/PA6 复合材料的阻燃性能

材料的 LOI 值和垂直燃烧等级可以反映材料在燃烧过程中的状态。采用极限氧指数法和 UL94 垂直燃烧测试对 PA6 与 GR/PA6 复合材料的阻燃性能进行了分析,测试结果见图 9 和表 4。由表 4 可知,不同份数的 GR 对 PA6 复合材料的 LOI 值影响很小,整体在 26%~28% 之间波动,这与 GR 分散不均或团聚导致阻隔效果下降有关。仅当 GR 添加质量分数达到 1.2% 时,UL94 级别提升至 V-0 级,表明高含量 GR 通过形成连续致密的物理屏障,有效抑制

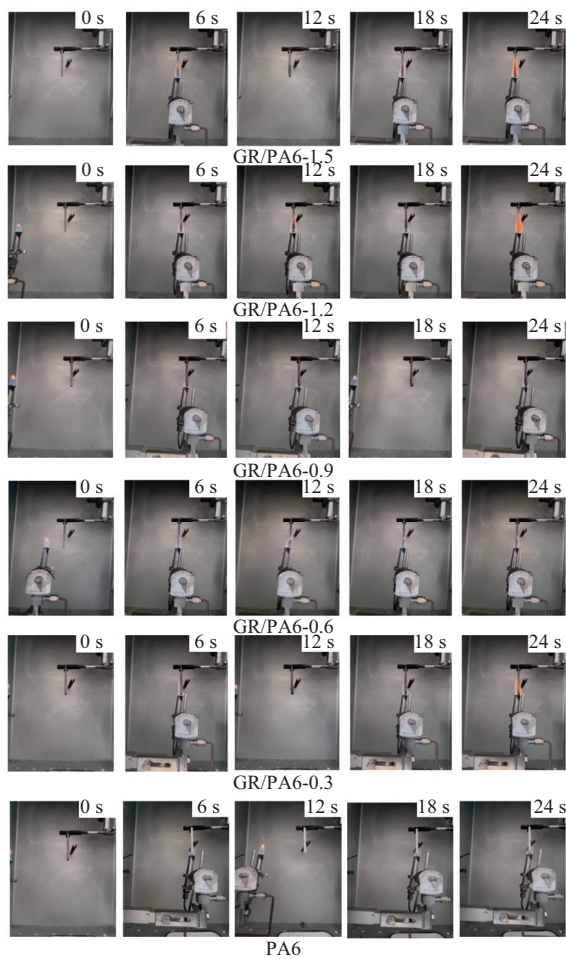


图9 PA6和GR/PA6复合材料的垂直燃烧测试

Fig. 9 Vertical combustion test of PA6 and GR/PA6 composites

表4 GR/PA6复合材料的阻燃性能测试结果

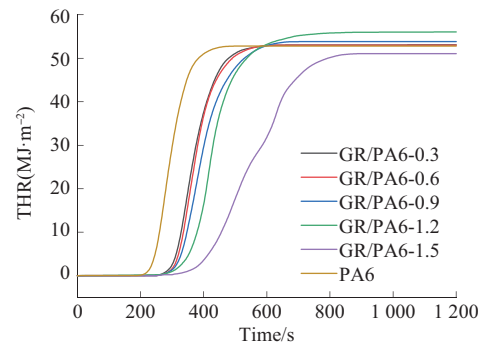
Tab. 4 Flame retardancy test results of GR/PA6 composites

Sample	LOI/%	UL 94			
		t_1 /s	t_2 /s	Dripping or not	Rating
GR/PA6-0.3	27	8	2	Yes	V-2
GR/PA6-0.6	26	4	3	Yes	V-2
GR/PA6-0.9	28	6	2	Yes	V-2
GR/PA6-1.2	26	0	2	No	V-0
GR/PA6-1.5	26	0	0	No	V-0

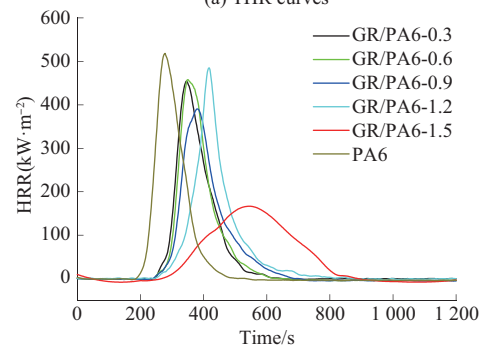
Notes: t_1 is the first ignition time; t_2 is the second ignition time.

熔滴并阻断燃烧链。LOI值仅反映材料点燃难度,而UL 94更关注燃烧持续性与熔滴行为。GR的加入虽未显著提高材料的LOI值,但通过物理阻隔抑制熔滴,从而改善UL 94评级。

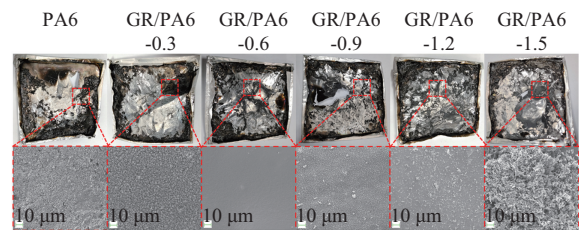
通过锥形量热仪实验模拟了PA6与GR/PA6复合材料在真实的火灾中的燃烧性能。PA6与GR/PA6复合材料的THR和HRR曲线见图10,点燃时间(TTI)、平均热释放速率(MARHE)等数据见表5。结果显示,GR的引入显著延缓了材料的点燃过程,



(a) THR curves



(b) HRR curves



(c) Residual carbon and SEM photos

图10 PA6与GR/PA6复合材料的THR、HRR曲线和锥形量热测试后的残炭及对应的SEM照片

Fig. 10 THR, HRR curves and residual carbon after cone calorimetry test and corresponding SEM photos of PA6 and GR/PA6 composites

表5 PA6和GR/PA6复合材料的阻燃性能测试结果

Tab. 5 Flame retardancy test results of PA6 and GR/PA6 composites

Sample	TTI/s	THR/(MJ·m⁻²)	PHRR/(kW·m⁻²)	MARHE/(kW·m⁻²)
PA6	202	52.7	516.7	132.1
GR/PA6-0.3	206	46.8	453.8	160.3
GR/PA6-0.6	252	44.5	457.3	88.0
GR/PA6-0.9	265	37.7	389.9	39.6
GR/PA6-1.2	273	33.4	485.6	36.7
GR/PA6-1.5	316	14.5	166.8	12.2

Notes: TTI is ignition time; THR is total heat release; PHRR is peak heat release rate; MARHE is maximum average rate of heat emission.

TTI由纯PA6的202 s延长至GR/PA6-1.5的316 s,提升约56%,说明GR通过形成导热网络和物理屏障有效抑制了初始热积累。TTI最高提升了372%,说明GR显著延长点燃时间,表明其通过高导热性分散热量,延缓材料热分解,抑制初始燃烧。pHRR

方面,纯 PA6 为 516.7 kW/m^2 ,复合材料随着 GR 含量增加则呈下降趋势,在 GR 质量分数为 1.5% 时降至 166.8 kW/m^2 ,降幅约 68%。相比之下, MARHE 的变化更为显著,纯 PA6 为 132.1 kW/m^2 , 0.3% 时升至 160.3 kW/m^2 。这可能因 GR 含量较少,未能起到全面阻隔的作用,反而起“灯芯作用”。而在高含量时显著降低,GR 质量分数为 1.5% 样品仅为 12.2 kW/m^2 ,几乎下降一个数量级,表明 GR 在燃烧过程中能够形成致密阻隔层,显著抑制火焰蔓延和热释放速率。

2.9 GR/PA6 复合材料的力学性能

表 6 为 PA6 与 GR/PA6 复合材料的力学性能。根据表 6 数据,GR/PA6 复合材料的力学性能随 GR 填料含量的变化呈现显著规律性。拉伸断裂应力随 GR 含量增加持续提升,从 PA6 的 37.66 MPa 增至 GR/PA6-1.5 材料的 65.96 MPa ,增幅达 75.1%,表明

GR 的引入显著增强了材料的抗断裂能力。拉伸强度则呈现先降后升的趋势,PA6 为 59.67 MPa , GR/PA6-0.3 材料则降至 46.84 MPa (可能因为 GR 含量过少,未能充分分散于基体的各个角落,导致其不能充分发挥纳米级效应),但随 GR 含量增加逐渐恢复,GR/PA6-1.5 材料拉伸强度可达到 69.21 MPa ,优于纯 PA6 材料。弯曲性能的变化更为复杂,PA6 的弯曲模量为 $2\ 205.99 \text{ MPa}$,添加 0.3 份 GR 后骤降至 $1\ 251.41 \text{ MPa}$,随后随 GR 含量增加逐步回升,至 GR/PA6-0.9 材料时接近纯 PA6 水平($2\ 097.08 \text{ MPa}$),最终 GR/PA6-1.5 材料为 $2\ 103.25 \text{ MPa}$ 。弯曲强度则从 PA6 的 53.48 MPa 先降至 GR/PA6-0.3 材料的 34.60 MPa ,随后持续上升至 GR/PA6-1.5 材料的 68.34 MPa (较 PA6 提升 28.0%)。可能是少量的 GR 未能在聚合物基体中形成桥架结构,反而使弯曲模量和强度有所降低。

表 6 PA6 与 GR/PA6 复合材料的力学性能

Tab. 6 Mechanical properties of PA6 and GR/PA6 composites

Sample	Tensile fracture stress/MPa	Tensile strength/MPa	Flexural modulus/MPa	Flexural strength/MPa
PA6	37.66 ± 3.42	59.67 ± 2.63	$2\ 205.99 \pm 367.89$	53.48 ± 2.99
GR/PA6-0.3	41.27 ± 5.32	46.84 ± 1.09	$1\ 251.41 \pm 153.76$	34.60 ± 2.68
GR/PA6-0.6	44.55 ± 3.89	54.34 ± 3.31	$1\ 645.94 \pm 170.73$	43.39 ± 3.69
GR/PA6-0.9	56.66 ± 7.10	59.56 ± 4.48	$2\ 097.08 \pm 387.36$	57.26 ± 8.82
GR/PA6-1.2	53.56 ± 3.70	63.01 ± 1.28	$1\ 977.41 \pm 418.11$	65.56 ± 1.42
GR/PA6-1.5	65.96 ± 8.07	69.21 ± 4.02	$2\ 103.25 \pm 257.62$	68.34 ± 2.76

进一步提高 GR 含量,GR 通过形成桥架结构提高了应力传递效率、GR 与基体的界面结合和接触面增加,显著提升了 PA6 材料抗弯能力。综合来看,GR 的加入在低含量时可能因填料分散问题导致部分性能下降,但随质量分数增加(尤其 $\geq 0.9\%$ 后),增强效应主导,显著提升了材料拉伸和弯曲性能,GR/PA6-1.5 材料表现出最优综合力学性能。图 11 为

PA6 与 GR/PA6 复合材料的断裂伸长率。结合图 11 中材料断裂伸长率随 GR 含量增加而降低,符合填料增刚但牺牲材料延展性的普遍规律。

3 结论

研究了电化学制备片层 GR 和 GR/PA6 复合材料的制备工艺。通过电化学剥离法成功制备了 GR,并以原位聚合工艺制备了 GR/PA6 复合材料,研究了 GR 的形貌特征及其对 PA6 热稳定性、阻燃性能与力学性能的影响。

研究结果表明,以聚磷酸铵为电解质、SDBS 为分散剂,在恒压 10 V 条件下,电化学剥离法可制备片层 GR,SEM 表征显示其片层结构完整。通过原位聚合将 GR 均匀分散于 PA6 基体,显著提升了复合材料的热稳定性。TG 数据显示,当 GR 添加质量分数为 0.6% 时,PA6 复合材料的 T_{onset} 较纯 PA6 提高 45%;锥形量热测试表明,GR 质量分数增至 1.5% 时,PHRR 和 THR 分别从 516.7 kW/m^2 , 52.7 MJ/m^2 降至 166.8 kW/m^2 , 14.5 MJ/m^2 ,降幅达 95% 和 72.5%。阻燃性能方面,GR/PA6-1.2 材料的 LOI 值

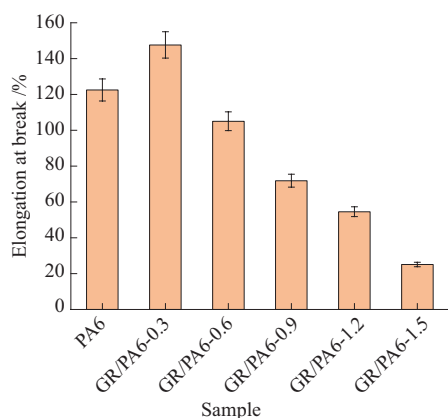


图 11 PA6 与 GR/PA6 复合材料的断裂伸长率

Fig. 11 Elongation at break of PA6 and GR/PA6 composites

达26%,UL 94测试通过V-0等级(无熔滴),燃烧自熄时间显著缩短。SEM残炭分析显示,GR在燃烧过程中形成连续致密炭层,有效阻隔热质传递与火焰蔓延。其阻燃机理为片层GR的物理阻隔作用,片层GR延缓热量传递,抑制熔滴形成。

参考文献

- [1] SATHEES KUMAR S, KANAGARAJ G. Investigation on mechanical and tribological behaviors of PA6 and graphite-reinforced PA6 polymer composites[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2016, 41(11): 4 347–4 357.
- [2] 赖登旺,李玉华,刘跃军,等. 溶胀MMT制备剥离型MMT/MCPA6纳米复合材料[J]. *包装学报*, 2018, 10(2): 8–15.
LAI Dengwang, LI Yuhua, LIU Yuejun, et al. Preparation of exfoliated MMT/MCPA6 nanocomposite materials with swelled MMT [J]. *Packaging Journal*, 2018, 10(2): 8–15.
- [3] 孔奇胜,唐慧,陈宪宏. 尼龙6原位包覆碳纤维布的制备[J]. *包装学报*, 2025, 17(3): 62–68.
KONG Qisheng, TANG Hui, CHEN Xianhong. Preparation of PA6 in situ covered carbon fiber cloth[J]. *Packaging Journal*, 2025, 17(3): 62–68.
- [4] 张电子,齐辉,王学军. 尼龙6无卤阻燃改性研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(9): 138–143.
ZHANG Dianzi, QI Hui, WANG Xuejun. Research progress on halogen-free flame retardant modification of nylon 6[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(9): 138–143.
- [5] VASIĆ B, MATKOVIĆ A, RALEVIĆ U, et al. Nanoscale wear of graphene and wear protection by graphene[J]. *Carbon*, 2017, 120: 137–144.
- [6] WANG Y, LI S S, YANG H Y, et al. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(26): 15 328–15 345.
- [7] CUI C N, HUANG J T, HUANG J H, et al. Size separation of mechanically exfoliated graphene sheets by electrophoresis[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 258: 793–799.
- [8] MARDLIN K, OSAZUWA O, KONTOPOULOU M. Solvent-free thermomechanical exfoliation of graphite into graphene nanoplatelet flakes: Implications for conductive composites[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(4): 4 938–4 947.
- [9] GHUGE A D, SHIRODE A R, KADAM V J. Graphene: A comprehensive review[J]. *Current Drug Targets*, 2017, 18(6): 724–733.
- [10] WANG H, ZHOU Y X, QI M, et al. Direct growth of graphene on fused quartz by atmospheric pressure chemical vapor deposition with acetylene[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(4): 2 370–2 377.
- [11] LABUNOV V A, TABULINA L V, KOMISSAROV I V, et al. Features of the reduction of graphene from graphene oxide[J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2017, 91(6): 1 088–1 092.
- [12] ZOU R, ZHANG L D, TIAN Y H, et al. Nacre inspired super-tough and flame-retardant reduced graphene oxide composite films [J]. *Composites Communications*, 2024, 51. DOI: 10.1016/j.coco.2024.102043.
- [13] PISHGAHINEJAD S, HASSANZADEH N. Preparation of porous graphene from electrochemically and sonoelectrochemically exfoliated graphene[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2023, 46(4). DOI: 10.1007/s12034-023-03078-z.
- [14] WEI P P, SHEN J, WU K B, et al. Defect-dependent electrochemistry of exfoliated graphene layers[J]. *Carbon*, 2019, 154: 125–131.
- [15] DOONYAPISUT D, KANNAN P K, KIM B, et al. Electrochemically exfoliated WS₂ nanosheets for the electrochemical impedimetric detection of NADH[J]. *Chem Electro Chem*, 2021, 8(23): 4 597–4 604.
- [16] LI L, ZHANG D, DENG J P, et al. Review—Preparation and application of graphene-based hybrid materials through electrochemical exfoliation[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(8). DOI: 10.1149/1945-7111/ab933b.
- [17] ZHAO Y H, MENG Y, LOU J D, et al. Fabrication of multifunctional PA6 composite fibers based on a synergistic effect of ionic liquid modified carbon nanofillers[J]. *Fibers and Polymers*, 2023, 24(10): 3 445–3 456.
- [18] CAI L F, WANG C L, CHEN H W, et al. Hydrogen bonding-based self-assembly technology for high-performance melt blending TPU/PA6 polymers[J]. *Applied Nanoscience*, 2020, 10(1): 51–59.
- [19] ZHOU Y C, LI S Y, YANG Y, et al. Morphologies, interfacial interaction and mechanical performance of super-tough nanostructured PK/PA6 blends[J]. *Polymer Testing*, 2020, 91. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106777.
- [20] ZHANG H X, PARK J Y, LEE D E, et al. Fabrication of PA6/MoS₂ nanocomposites via melt blending of PA6 with PA6/PEG modified-MoS₂ masterbatch[J]. *Polymer Bulletin*, 2022, 79(12): 10 639–10 652.
- [21] BERTOLLA M, CECCHETTO M, COMOTTO M, et al. Comparison of the properties of a random copolymer and a molten blend PA6/PA6.9[J]. *Polymers*, 2022, 14(19). DOI: 10.3390/polym14194115.
- [22] EL-WAKIL A A, MOUSTAFA H, ABDEL-HAKIM A. Effect of LDPE-g-MA as a compatibilizer for LDPE/PA6 blend on the phase morphology and mechanical properties[J]. *Polymer Bulletin*, 2022, 79(4): 2 249–2 262.
- [23] MENG F B, HUANG F, GUO Y F, et al. In situ intercalation polymerization approach to polyamide-6/graphite nanoflakes for enhanced thermal conductivity[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 117: 165–173.
- [24] SENTURK O, PALABIYIK M. Exploring the tribological properties of PA6/GO nanocomposites produced by *in situ* polymerization[J]. *Journal of Materials Science*, 2023, 58(25): 10 318–10 339.

(下转第87页)