

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.09.007

不同工艺微纳氢氧化镁协同阻燃导热尼龙的制备

宋建强¹, 闫召远², 田芳², 刘伟强¹, 隋岩², 徐灵峰^{1,2,3}

(1.江西广源化工有限责任公司,江西吉安 331500; 2.永丰工投非金属新材料碳酸钙产业技术研究有限公司,江西吉安 331500;
3.井冈山大学化学化工学院,江西吉安 343009)

摘要:为满足导热高分子良好的阻燃、耐热以及力学性能等综合需要,采用物理法氢氧化镁粉和沉淀法氢氧化镁粉复配构筑微纳混合体系,研究了其在导热尼龙6(PA6)基材中的协同增效作用。对导热PA6复合材料的力学性能、耐热性能和阻燃性能等进行了测试,并且对最终的燃烧残炭进行了表面形貌和元素分析。结果表明,当物理法氢氧化镁粉和沉淀法氢氧化镁粉的复配质量比为1:2时,能够较好的提升导热PA6复合材料的力学性能和耐热性,拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度分别达到40.83 MPa、3.18%、3.62 kJ/m²,热变形温度可达134.62 °C;同时,该复配比例可以有效提高导热PA6基材的热稳定性,质量损失5%温度和50%温度分别达到348.5 °C和458.8 °C,且能够提高燃烧后的残炭率,在600 °C和800 °C分别提升到未复配时的1.48倍和1.54倍;扫描电子显微镜分析显示该复配比例还能够有效改善残炭表面的微观形貌,使得残炭更为致密连续,即能够有效地抵抗热流、质流和气流的传递;特别地,还能促进MgO附着在残炭表层,强化物理阻隔效果。综上,物理法氢氧化镁可部分替代沉淀法氢氧化镁,两者之间存在较好的协同效应。

关键词:混合微纳氢氧化镁;导热尼龙;力学性能;耐热性能;阻燃性能

中图分类号: TQ327.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)09-0063-10

Preparation of flame-retardant conductive nylon via the synergistic effect of different processed micro-nano magnesium hydroxide

SONG Jianqiang¹, YAN Zhaoyuan², TIAN Fang², LIU Weiqiang¹, SUI Yan², XU Lingfeng^{1,2,3}

(1. Jiangxi Guangyuan Chemical Co. Ltd., Ji'an 331500, China;
2. Yongfeng Industrial Investment Non-metallic New Materials Calcium Carbonate Industry Technology Research Co., Ltd., Ji'an 331500, China;
3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jinggangshan University, Ji'an 343009, China)

Abstract: To meet the comprehensive requirements of thermally conductive polymers, such as excellent flame retardancy, heat resistance, and mechanical properties, a micro-nano hybrid system of magnesium hydroxide prepared by a physical method and magnesium hydroxide powder prepared by a precipitation method was constructed. The synergistic reinforcing effects of this system in thermally conductive nylon 6 (PA6) substrates were investigated. The mechanical properties, heat resistance, and flame retardancy of the thermally conductive PA6 composites were tested, and the final combustion residue was characterized by surface morphology and elemental analysis using scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. The results show that when the mass ratio of magnesium hydroxide prepared by the physical method to magnesium hydroxide prepared by the precipitation method is 1 : 2, it can better improve the mechanical properties and heat resistance of the thermally conductive PA6 composites. The tensile strength, elongation at break, and notched impact strength reach 40.83 MPa, 3.18%, and 3.62 kJ/m², respectively, and the thermal deformation temperature reaches 134.62 °C. At the same time, the thermal stability of the thermally conductive nylon substrate was effectively improved at this mixing ratio. The temperatures at 5% and 50% of mass loss reach 348.5 °C and 458.8 °C, respectively,

基金项目: 中国博士后科学基金资助项目(2024M751235),江西省主要学科科学技术带头人培养计划项目(20243BCE51120),井冈山大学大学生创新创业项目(cxcy2025163)

通信作者: 徐灵峰,副教授,主要从事功能材料的设计及其性能研究

收稿日期: 2026-06-09

引用格式: 宋建强,闫召远,田芳,等.不同工艺微纳氢氧化镁协同阻燃导热尼龙的制备[J].工程塑料应用,2026,54(9):63-72.

SONG Jianqiang, YAN Zhaoyuan, TIAN Fang, et al. Preparation of flame-retardant conductive nylon via the synergistic effect of different processed micro-nano magnesium hydroxide[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(9):63-72.

and the residual char rate is increased to 1.48 times and 1.54 times that of the single-filler sample at 600 °C and 800 °C, respectively. Scanning electron microscope analysis shows that the surface micromorphology of the residual char t can be also effectively improved at his mixing ratio, making the residual char denser and more continuous, that is, it can effectively resist the transfer of heat flow, mass flow, and gas flow. In particular, it promotes the adhesion of MgO to the surface of the residual char and enhances the physical barrier effect. In summary, magnesium hydroxide prepared by the physical method can partially replace magnesium hydroxide prepared by the precipitation method, and there is a good synergistic effect between the two.

Keywords: mixed micro-nano magnesium hydroxide ; thermally conductive nylon ; mechanical properties ; heat resistance ; flame retardancy

近些年,能源电子器件朝着微型化和高功率化发展,能量输出显著的增加和体积的大幅下降,使得导热组件的开发迫在眉睫^[1-3]。其中,导热聚合物凭借其良好的导热性、耐化学腐蚀性、耐温性等优异性能在诸多领域获得应用,包括:LED灯、换热换电工程、微电子集成系统,甚至航空航天等关键组件基材^[4-5]。尼龙6(PA6)作为一类具有优良综合性能的工程塑料,因其良好的抗冲击性、耐磨性、耐化学腐蚀以及易于加工等突出优势,在现有线缆解决方案中,通常被用于诸多上述领域的复合材料基体,尤其在能源复合材料中的占比巨大^[6-7]。但是,该类产品的极限氧指数(LOI)仅有21%,属于阻燃性能较低的聚合物基材,其在燃烧过程中容易产生大量熔滴,可能引发二次火灾,同时,也会释放出部分有毒物质(氮氧化物、碳氧化物等),进而严重威胁到人类健康,亟待通过构建合适的无卤阻燃系统强化其耐烧蚀特性,提升其安全属性^[8]。

当前,针对PA6阻燃与耐热性能提升的改性方案多依赖人工合成功能填料,如硼酸盐^[9-10]、锡酸锌^[11-12]、改性石墨烯^[13-14]、碱性铝盐^[15-16]等来实现,此类填料虽可实现一定阻燃增效作用,但其制备过程高度依赖化学合成与表面修饰,存在试剂消耗量大、工艺流程复杂、副产物环境负荷高等问题。相比之下,在众多添加型功能助剂中,天然水镁石是一类极具环保属性的天然无机矿物粉体,其主要成分为氢氧化镁,仅通过物理往复研磨与精细风选分级即可制备高目数超细粉体,制备过程规避了大量有机试剂的使用与复杂后处理工序,契合低碳生产与矿产资源高值化利用的发展方向。在性能调控机制上,氢氧化镁可通过多维度效应实现阻燃与耐热协同提升:高温下发生分解吸热反应,有效降低基体升温速率,延缓聚合物热降解进程;分解释放的水蒸气可稀释气相可燃组分浓度,同时弱化有毒

烟气的释放强度;热解生成的MgO陶瓷相可在燃烧前沿形成致密阻隔层,隔绝热量与氧气的传递,抑制熔滴的产生与蔓延;同时其碱性特质可中和热解产生的酸性气体,降低烟气的腐蚀性与危害性^[17-20]。此外,氢氧化镁热分解温度超过340 °C,本身具备良好的耐热性,可同步提升基材的热变形温度;且我国天然水镁石矿产储量丰富,规模化制备成本可控,在新能源基材领域具备广阔的应用潜力。

值得注意的是,单一类型的氢氧化镁填料仍存在明显应用局限:物理法天然水镁石粉体虽成本低廉、适于大宗填充,但粒度分布较宽,颗粒易发生团聚,与聚合物基体的界面结合作用有限,高填充量下易导致材料力学性能与加工流动性劣化;传统沉淀法氢氧化镁虽具备形貌规整、粒径均一、表面活性高的优势,可实现更优的界面结合与性能调控,但制备流程长、产能低、原料成本高,难以满足工业规模化应用的成本要求。基于此,本实验采用将物理法天然水镁石与传统的沉淀法氢氧化镁进行复配,通过调配两者的不同配比来实现不同粒度(微纳)下不同种类镁基粉体的逾渗配合效能,尽可能借助两者的协同效应提升导热尼龙基材的多重性能,系统研究了其力学性能、加工流动性、热稳定性以及阻燃性能等,并分析了不同试样的成炭效果,拓展了多种类型氢氧化镁粉体复合体系在导热复合材料中的应用性,践行了一条低成本替代应用的道路,为时下“双碳”政策背景下天然水镁石的混合复配和高质化应用探索了一条新路径。

1 实验部分

1.1 主要原料

物理法氢氧化镁粉:GY-6000,1.0~5.0 μm,工业级(水镁石研磨制得),江西广源化工有限责任公司;

沉淀法氢氧化镁粉:H5,0.5~1.6 μm,工业级,美国 Albemarle 公司;

硅烷活性剂:R-902,化学纯,日本信越化学工业株式会社;

三聚氰胺氰尿酸盐(MCA):工业级,寿光卫东化工有限公司;

PA6:B3S,德国巴斯夫股份公司;

聚丙烯(PP):工业级,福建中景石化有限公司;

马来酸酐接枝相容剂(PP-g-MAH):工业级,杜邦中国集团有限公司;

乙烯基双硬脂酸胺(EBS):工业级,日本花王株式会社;

受阻酚抗氧剂:1098,工业级,博瑞达(东莞)新材料有限公司。

1.2 主要仪器及设备

高速混合机:HRS-50/100,东莞市科德机械有限公司;

比表面积测试仪:NOVE2000e,美国康塔仪器有限公司;

激光粒度仪:MS-3000E,英国马尔文仪器有限公司;

自动白度仪:ADCI-2000,北京辰泰克仪器有限公司;

溶剂流动速率(MFR)测定仪:MFI-1211,承德市金建检测仪器有限公司;

双螺杆挤出机:SHJ-36,南京鸿加源机械科技有限公司;

注塑机:80T,广州市博创智能装备股份有限公司;

模压成型机:KY-3201-A,东莞市厚街开研机械设备厂;

全自动氧指数测试仪:JF-5,承德市金建检测仪器有限公司;

烟密度测试仪:ATS-JCY-03,上海埃提森仪器科技有限公司;

水平垂直燃烧测试仪:CZ-9040,扬州昌哲试验机械有限公司;

比重测试仪:ET-120S,北京仪特诺电子科技有限公司;

电悬臂梁冲击试验机:XJLD,承德市金建检测仪器有限公司;

维卡热变形温度测试仪:CZ-6005D,扬州昌哲试验机械有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):SU-8010,日本日立株式会社;

热重(TG)分析仪:TGA/DSC 3+,梅特勒-托利多国际有限公司;

万能力学试验机:UTM-1422,承德市金建检测仪器有限公司。

1.3 样品制备

物理法活性氢氧化镁粉(HX-6000D)的制备:将一定量的R-902硅烷活性剂加入烧杯中,并加入50 mL无水乙醇稀释,室温下超声搅拌10 min,再将其加入高速搅拌的物理法氢氧化镁粉中,持续加热和搅拌,升温至50 °C下搅拌10 min,之后升温至80 °C持续搅拌10 min(无水乙醇挥发完全),再冷却至室温,静置20 min,搜集样品置于阴凉干燥处,即得HX-6000D。

沉淀法活性氢氧化镁粉(HXH5)的制备:将一定量的R-902硅烷活性剂和无水乙醇充分混合,控制体积比为1:1,室温下充分搅拌5 min,再将其加入高速搅拌的沉淀法氢氧化镁粉中,持续加热和搅拌混合,至40 °C下搅拌5 min,之后升温至60 °C持续搅拌10 min,再升温至80 °C下持续搅拌5 min(无水乙醇挥发完全),再冷却至室温,低温搅拌10 min,脱尘、搜集样品置于阴凉干燥处,即得HXH5。

导热PA6复合材料的制备:将PA6粒料在110 °C下烘干12 h,并将填料在70 °C下干燥,按表1配方称取原料在高速搅拌机中搅拌均匀实现预分散,时长10 min,之后利用双螺杆挤出机实现造粒,其中一区温度220 °C,二区温度230 °C,三区温度235 °C,四区温度240 °C,头段温度设置为240~245 °C,所得复合材料粒料在110 °C下干燥12 h,之后通过注塑机制备成测试标准试样,备用。

表1 导热PA6复合材料的物料配方

Tab. 1 Material formulation of thermally conductive PA6 composites

Samples	PA6	PP	PP-g-MAH	EBS	MCA	Antioxidant 1098	phr	
							Magnesium hydroxide	
							HX-6000D	HXH5
1 [#]	30	10	3	1.5	3	0.5	0	30
2 [#]	30	10	3	1.5	3	0.5	5	25
3 [#]	30	10	3	1.5	3	0.5	10	20
4 [#]	30	10	3	1.5	3	0.5	15	15
5 [#]	30	10	3	1.5	3	0.5	20	10
6 [#]	30	10	3	1.5	3	0.5	25	5

1.4 测试与表征

粒径分布测试:采用激光粒度仪测试粉体粒径,测试环境为常温(25℃),选取无水乙醇作为分散介质,测试前对悬浮液进行超声分散处理,超声时长3 min,每组样品平行测试3次,取平均值作为最终测试结果。

比表面积测试:采用比表面积测试仪对粉体的比表面积进行测试,测试吸附介质选用高纯氮气,采用低温氮气吸附法进行测试,测试仪器提前完成校准与基线调试,消除设备系统误差。

白度测试:按照GB/T 5950-2008标准对粉体的白度进行测试,测试环境控制为常温(25℃)、相对湿度45%~55%的无尘恒温恒湿环境,将干燥处理后的粉体样品均匀装填至样品测试皿中,表面平整光滑、无凸起、无凹陷、无划痕,每组样品在不同测试点位重复测试3次。

吸油量测试:按照GB/T 5211.15-2014测试粉体的吸油量,测试所用试剂为精制亚麻籽油,测试前将粉体样品置于恒温干燥箱中充分干燥,冷却至室温后密封备用,每组样品独立平行测试3次,计算单次测试的吸油量数值,剔除偏差过大的异常数据后取平均值。

TG分析:将5~10 mg试样置于TG分析仪中,以15℃/min的升温速率在氮气氛围下测试其热稳定性,控制氮气流速为20 mL/min,升温至800℃,记录粉体的热失重过程。

MFR测试:按照GB/T 3682.1-2018进行测试,测试过程中,待仪器料筒温度稳定恒温(230℃)后快速装填样品,静置保温足够时长,保证样品完全熔融、塑化均匀,无局部过热或塑化不充分情况;在2.16 kg负载下,使熔融物料通过标准规格口模均匀挤出,按规范时间段切取合格熔体试样,称量并计算MFR。

力学性能测试:拉伸性能按照GB/T 1040.1-2018进行测试,采用万能力学试验机,试样为注塑标准哑铃形样条,拉伸速率设定为50 mm/min,记录拉伸强度和断裂伸长率。缺口冲击强度按照GB/T 1843-2008进行测试,采用悬臂梁冲击试验机,试样为带A型缺口的注塑标准样条,缺口由缺口制样机制备。根据试样冲击强度选择合适摆锤能量,使断裂吸收能量落在仪器量程的10%~80%范围内。每组测试至少5个试样,结果取平均值。

密度测试:根据GB/T 611-2021进行测试。采用比重测试仪,以蒸馏水为浸渍液,在23℃条件下先测定试样在空气中的质量,再测定试样在水中的质量,计算试样密度和相对密度。每组样品平行测试3次,取平均值。

LOI测试:按照GB/T 2406.2-2009进行测试。采用全自动氧指数测试仪,试样为注塑标准样条,尺寸约为120 mm×10 mm×4 mm。将试样垂直固定在燃烧筒内,在氧氮混合气体中由顶端点燃,调节氧浓度,记录试样持续燃烧3 min或燃烧长度达到50 mm时所对应的最低氧体积分数,即为LOI。每组测试5个试样,取平均值。

热变形温度测试:根据GB/T 1633-2025标准进行测试。采用维卡热变形温度测试仪,试样为注塑标准样条。采用三点弯曲模式,负荷设定为1.82 MPa,升温速率为120℃/h。记录试样规定形变量所对应的温度,即为热变形温度。每组测试至少3个试样,取平均值。

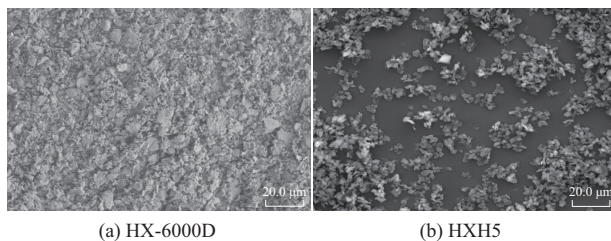
垂直燃烧性能测试:依照GB/T 2408-2008(等效UL 94)垂直燃烧法,采用水平垂直燃烧测试仪进行测试,试样尺寸为125 mm×13 mm×3.2 mm,每组5根。

残炭表观形貌及元素分析:研磨、喷金处理后,采用SEM观察残炭表观形貌,并用能量色散X射线光谱(EDS)分析其表面主要元素的分布。

2 结果与讨论

2.1 不同种类活化氢氧化镁粉体的表征

不同种类的活化氢氧化镁微观形貌对于导热尼龙基材的性能存在较大影响,基于此,分别对HX-6000D和HXH5进行了微观形貌的观察,如图1所示。对比图1a和图1b可以发现,HX-6000D粉体呈现出典型的无规则状,颗粒边界清晰,呈现出相对无序的状态,这可能是因为物理研磨导致天然水镁石粉体颗粒被破坏,呈现出无规则状态;相比之下,



(a) HX-6000D (b) HXH5

图1 HX-6000D和HXH5的SEM照片

Fig. 1 SEM photos of HX-6000D and HXH5

HXH5 粉体则呈现出典型的六边形片层结构,规则且有棱角,相互叠堆且微观形貌规整,这可能是由于制备工艺导致的规则成型。

两种不同种类氢氧化镁粉的部分物理性能测试结果见表2。对比活化后不同种类的氢氧化镁粉体,可以发现 HXH5 的中位粒径(D_{50})和累计粒度分布体积分数达到 97% 时所对应的粒径(D_{97})均大幅低于 HX-6000D,比表面积高于 HX-6000D,这可能是由于两者的原材料在制备工艺上存在的差异造成的,物理法氢氧化镁粉体采用单纯机械研磨而得,导致其粒径偏大且较为粗化,沉淀法氢氧化镁

通常通过向含有镁离子的溶液中加入氢氧根离子源来实现沉淀,其粒径相对可控,反应过程相对细化,最终在粉体的微观形貌和性能参数上表现出一定的优势;此外,两者在白度上也存在一定差异, HXH5 比 HX-6000D 更高,这可能是因为 HX-6000D 本身的纯度没化学法高,在白度上存在一定的差异;同时,在吸油值方面, HX-6000D 比 HXH5 低,这可能是由于比表面积和粒度均较低导致其活化后吸油值更低,相比之下, HXH5 的吸油值更高,这可能归因于其本身的制备过程导致最终吸油值偏高。综上, HX-6000D 和 HXH5 在粒度、比表面积、白度和吸油值等方面可以互补,实现有效复配。

表2 不同种类氢氧化镁粉的性能参数

Tab. 2 Performance parameters of different types of magnesium hydroxide powder

Samples	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{97}/\mu\text{m}$	Specific surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Whiteness	Oil absorption value/($\text{mL} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$)
HX-6000D	1.78	5.82	18.23	91.3	28
HXH5	0.81	1.78	48.21	95.1	36

Notes: D_{50} and D_{97} denote the particle sizes corresponding to cumulative volume fractions of 50% and 97%.

2.2 导热 PA6 复合材料的力学性能和加工性能测试

对不同导热 PA6 试样的力学性能和加工性能进行了测试,结果见表3。从表3的 MFR 测试结果可以看出,随着复配 HX-6000D 的占比增加以及 HXH5 占比的下降,导热 PA6 复合材料的 MFR 逐渐下降,由 4.91 g/10 min 降至 3.82 g/10 min,这可能是由于 HX-

6000D 的粒度整体较大,添加量的增加,会显著限制导热尼龙分子链的热运动,而小尺寸 HXH5 添加量的下降,使得分子链运动更加受到限制。表明高占比的微米级粉体对基体的加工流动性存在一定削弱作用。可见,在加工过程中选择合适比例的 HX-6000D 和 HXH5 相互搭配可以避免加工流动性的下降,从而有效改善 PA6 复合材料的加工流动性。

表3 导热 PA6 复合材料的力学性能和加工性能测试结果

Tab. 3 Test results of mechanical and processing properties of thermally conductive PA6 composites

Samples	MFR/[$\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$]	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Notched impact strength/($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	Heat deflection temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Density/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
1 [#]	4.91	39.27	2.86	3.51	127.91	1.36
2 [#]	4.72	40.66	2.98	3.57	130.81	1.38
3 [#]	4.51	40.83	3.18	3.62	134.62	1.39
4 [#]	4.44	39.71	2.88	3.43	134.41	1.39
5 [#]	4.22	39.60	2.81	3.35	132.22	1.39
6 [#]	3.82	39.42	2.78	3.18	131.78	1.40

由表3的力学性能测试结果可知,随着复配体系中微米级 HX-6000D 占比逐步提升、纳米级 HXH5 占比相应降低,PA6 导热复合材料的拉伸强度、断裂伸长率及缺口冲击强度均呈现先升高后降低的变化规律,且均在 3[#] 试样配比下达到最大值。具体而言,复合材料的拉伸强度由 1[#] 试样的 39.27 MPa 略微提升至 3[#] 试样的 40.83 MPa,断裂伸长率由 2.86% 提升至 3.18%,缺口冲击强度由 3.51 kJ/m^2 提升至 3.62 kJ/m^2 。当 HX-6000D 复配比例进一步增加后,上述性能均出现不同程度的回

落。这可能是因为微米级的 HX-6000D 和纳米级的 HXH5 在 1:2 的质量比下存在较好的尺寸匹配效果,使得两者均可以较好的嵌入分散在基体中,受到外部拉伸时有效抑制分子链的滑移和断裂,这种良好的匹配性在改善断裂伸长率、提升缺口冲击强度方面均有显著效果,尤其是对于含有高含量物理法活性镁粉和低含量化学法活性镁粉的复合材料改善效果更为显著,即纳米级的 HXH5 能够有效渗透在微米级的 HX-6000D 粉体之间,并良好的嵌入 PA6 分子链中间,实现物理缠结增强,受到外部冲击

时,分子链的卷曲、迁移能够得到抑制,进而有效提升PA6复合材料整体的力学性能。

由表3的热变形温度的测试结果可知,随HX-6000D占比逐步提升,PA6复合材料的热变形温度也存在着先上升后下降的趋势,即先从127.91℃上升至134.62℃,再下降至131.78℃,最大提升了5.25%,这可能是因为采用了微米级的HX-6000D和纳米级的HXH5复配后,合适的比例可以使得相互之间充分分散,且更好的嵌入在PA6分子链中,进而更好的抑制分子链在高温下的运动,在受到外力作用时,分子链变形和扭曲的阈值温度更高,热变形所需温度更高,有助于提升PA6复合材料的高温工况性能。此外,随着复配HX-6000D含量的提升和HXH5含量的下降,各试样的密度略有提升,但整体相差不大。

综上,复合材料力学性能与热变形温度随复配比例呈先升后降规律,可能源于填料粒度级配效应与界面结合状态的动态变化。当HX-6000D和HXH5的质量比为1:2时,细颗粒填充于微米粉体间隙形成优化级配,界面黏结作用增强,可有效传递外加载荷、抑制分子链滑移,实现力学性能与耐热性同步提升;HX-6000D占比过高时,颗粒团聚引发应力集中,导致性能回落。此外,MFR持续下降,归因于高占比微米填料对聚合物熔体的流动阻力持续增大。

2.3 导热PA6复合材料的热稳定性分析

通过TG分析对上述导热PA6复合材料的热性能进行了详细研究,测试结果如图2所示,量化数据见表4,主要包括质量损失5%温度($T_{5\%}$)和质量损失50%温度($T_{50\%}$),主要热解温度区间(400~500℃)对应的第一阶段最大分解速度所对应的温度($T_{1\max}$)、第二阶段最大分解速度所对应的温度($T_{2\max}$)、第三阶段最大分解速度所对应的温度($T_{3\max}$)以及在600℃和800℃下的质量残留率。

表4 导热PA6复合材料的TG分析结果

Tab. 4 TG analysis results of thermally conductive PA6 composites

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{1\max}/^{\circ}\text{C}$	$T_{2\max}/^{\circ}\text{C}$	$T_{3\max}/^{\circ}\text{C}$	600℃ carbon residue/%	800℃ carbon residue/%
1 [#]	312.3	441.3	410.2	441.3	471.8	22.1	20.2
2 [#]	338.1	448.6	409.6	443.7	474.8	29.8	28.6
3 [#]	348.5	458.8	412.5	444.9	479.2	32.6	31.2
4 [#]	344.5	452.1	407.4	439.3	471.4	28.8	28.1
5 [#]	334.9	448.7	410.4	445.6	478.7	28.5	27.6
6 [#]	334.5	443.5	410.8	442.8	477.6	23.4	21.8

Notes: $T_{5\%}$ is temperature at 5% mass loss; $T_{50\%}$ is temperature at 50% mass loss; $T_{\max}$ is temperature of maximum mass loss rate; $T_{1\max}$, $T_{2\max}$, and $T_{3\max}$ represent $T_{\max}$ for the first, second, and third pyrolysis stage.

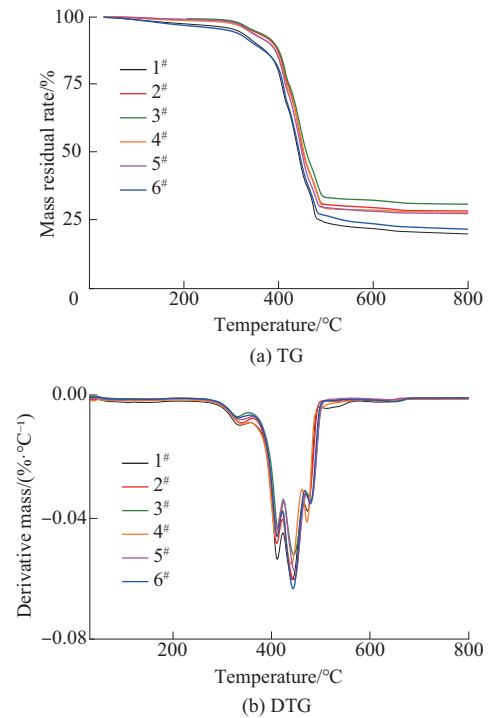


图2 导热PA6复合材料的TG和DTG曲线

Fig. 2 TG and DTG curves of thermally conductive PA6 composites

从图2可以看出,导热PA6复合材料主要分两个温度区间降解,第一个温度区间为200~400℃,降解的主要温度区间在400~500℃,成炭主要发生在500℃之后的温度区间,在800℃后已基本成炭完全。DTG曲线峰值对应的温度范围也在上述温度区间内。具体地,随着HXH5含量的下降以及HX-6000D含量的增加,导热尼龙的 $T_{5\%}$ 从312.3℃先上升至348.5℃再下降至334.5℃,同时,导热PA6复合材料的 $T_{50\%}$ 也呈现出先增加后下降的趋势,即从441.3℃上升到458.8℃再下降至443.5℃,不仅如此, $T_{1\max}$ 、 $T_{2\max}$ 、 $T_{3\max}$ 所对应的温度也呈现出一定的类似规律,即当复配20份HXH5和10份HX-6000D时, $T_{1\max}$ 、 $T_{3\max}$ 达到最大值, $T_{2\max}$ 也处于较高水平,这可能是由于HX-6000D和HXH5在1:2的复配质量

比下,两者在导热PA6复合材料中分散性达到最佳状态,均可以在PA6复合材料中较好地分散在各分子链之间,形成良好的协同效应,显著增强了PA6分子链的耐热性,使得其能够耐受相对更高的温度;另一方面,当HX-6000D和HXH5的按照其他比例复配时, $T_{5\%}$ 和 $T_{50\%}$ 均会出现不同程度的下降,并且, $T_{1\max}$ 、 $T_{2\max}$ 、 $T_{3\max}$ 均会呈现出一定的下降现象。但是,可以发现HX-6000D含量最大时(6[#]),相比未添加HX-6000D时的1[#]试样,五个典型温度值均有一定程度的提升,如 $T_{5\%}$ 从312.3℃提升至334.5℃, $T_{50\%}$ 从441.3℃提升至443.5℃, $T_{1\max}$ 从410.2℃提升至410.8℃, $T_{2\max}$ 从441.3℃提升至442.8℃, $T_{3\max}$ 从471.8℃提升至477.6℃,这可能是因为HX-6000D粒度更大,与HXH5复配后,能够形成一定的尺寸补充效应,使得其具有一定的分散性,表明添加适量HX-6000D与HXH5复配后,有利于提升导热PA6复合材料的热稳定性,尤其是在高温热解时(即第三阶段热解)这种提升效果尤为显著,这可能归结为HX-6000D的添加使得氢氧化镁热解产物MgO能够更好的附着在复合材料的表面,形成有效的物理阻隔层。由图2进一步看出,PA6复合材料热解主要分为三个阶段,第一阶段热解主要是聚合物分子链中的一些稳定性较差的化学键发生断裂以及氢氧化镁粉体中的结晶水开始分解,第二阶段则主要归因于聚合物的热解,第三阶段主要是残留无机矿物粉体的进一步分解。从DTG曲线上可以看出,第一阶段的质量损失速率峰值小于第二阶段的质量损失速率峰值,第三阶段的质量损失速率峰值更低。这表明第一阶段的质量损失速率适中,热解幅度处于三个质量损失阶段的中间值,这一阶段的分子链弱键以及氢氧化镁粉体的结晶水均会分解,吸收热量的同时也可一定程度稀释聚合物的分子链热解碎片,第二阶段属于分子链的大量快速热解,此时的氢氧化镁粉体在热解过程中不断转变成难燃的MgO附着在聚合物表面,有利于增强凝聚相的抗热流、气流、质流冲击效应,强化燃烧炭层的稳定性,即同时在气相和凝聚相协同发挥效应,有效提升聚合物的热稳定性。相比之下,第三阶段的质量损失过程则相对缓和,这表明在高温区间两种氢氧化镁能够更好的协同并有效迟滞聚合物的热解,而且当HX-6000D和HXH5的质量比为1:2时,这种迟滞效应最明显,

表明合适比例的两类氢氧化镁粉可以促进在机械剪切过程中不同粒度的粉体在导热PA6复合材料中的分散性,对于质量损失有较好的迟滞作用。进一步,通过600℃和800℃的残炭量化数据可以看出,当HX-6000D和HXH5的质量比为1:2时,整体热解残炭率较未添加HX-6000D样品(1[#])大幅上升,600℃时,残炭率为1[#]的1.48倍,800℃时,为1.54倍。表明不同种类的氢氧化镁粉通过合适比例的复配,可以有效促进最终残炭率的提升。这些现象均表明复配合适比例的HX-6000D与HXH5,可以有效迟滞导热PA6复合材料的热解,且显著促进聚合物的成炭,使得多个关键热解温度指标呈现出典型的上升现象,最终的残炭率也大幅上升。

因此,复合材料热分解特征温度与高温残炭率的显著提升,是填料分散优化与MgO骨架支撑协同作用的结果。合适配比下,填料均匀分散扩大了无机相与基体的接触面积,强化了氢氧化镁的热解吸热效应,延缓聚合物热降解进程;热解生成的MgO作为无机骨架增强炭层抗烧蚀能力,抑制炭层氧化流失,提高残炭率。配比失衡会导致填料分散不均,削弱整体热防护作用。

2.4 阻燃性能测试及燃烧后残炭分析

导热PA6复合材料的阻燃性能测试结果见表5。由表5 LOI值测试结果可以看出,随着HX-6000D复配含量的提升,PA6复合材料的LOI值从1[#]试样的29.0%上升至3[#]试样的34.2%再下降至6[#]试样的32.2%,最大上升了17.9%,垂直燃烧等级也从V-2逐渐上升至V-0,再回落至V-1,滴落现象也逐渐从有滴落变成无滴落,再出现滴落现象,这表明当HX-6000D和HXH5达到合适的复配比例时,两者能够在机械剪切加工过程中形成良好的分散网络,较好地嵌入在分子链之间,产生较好的协效

表5 导热PA6复合材料的阻燃性能测试结果

Tab. 5 Tests results for flame retardancy of thermally conductive

PA6 composites				
Samples	LOI/%	UL 94 rating	Dripping: Yes or No	Ignition: Yes or No
1 [#]	29.0	V-2	Yes	Yes
2 [#]	31.6	V-0	No	No
3 [#]	34.2	V-0	No	No
4 [#]	33.1	V-0	No	No
5 [#]	32.6	V-1	Yes	No
6 [#]	32.2	V-1	Yes	No

增强作用,进而在燃烧进程中能够较好地发挥阻燃增强效能,显著提升复合材料的LOI和抗滴落性能。此外,HX-6000D和HXH5的复配有助于淬灭滴落物的燃烧性,从而很难引燃底部的棉花,对于二次接触引起的燃烧现象有显著的抑制效果。

同时,考察了导热PA6复合材料燃烧后残炭的微观形貌以及主要元素的分布状态。图3为残炭微观形貌,对比发现,图3a中的残炭表面还存在部分孔洞,图3b中的残炭表面并不平滑连续且仍旧存在部分微小孔洞,图3c中的残炭则表现致密且较为连续,表明随着HX-6000D复配含量的增加,质量比为1:2的HX-6000D和HXH5可以有效提升残炭表面的致密性和连续性,对于燃烧过程中的热流、质流和气流阻隔有更好的物理切断效果,即能够在凝聚相中起到更佳的阻燃作用。对比图3d、图3e和图3f可见,当继续增加HX-6000D含量,其与HXH5的协同效应下降,SEM微观形貌则出现了微小空洞,致密性和连续性在一定程度上被破坏,不利于物理阻隔层的形成,进而可能导致阻燃性能的下降,该微观形貌与前述阻燃测试结果相一致。

EDS测得的元素含量见表6,表6中数据显示随着HX-6000D含量的逐渐增加,HXH5和HX-6000D

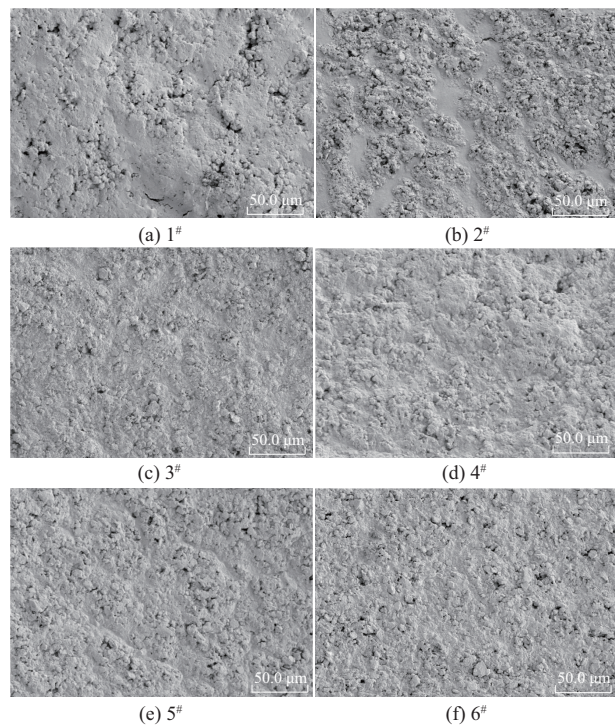


图3 导热PA6复合材料燃烧残炭的微观形貌

Fig. 3 Microscopic morphology of combustion residue of thermally conductive PA6 composites

的协同效应可以有效提高表面C、O元素和Mg元素这三类主要元素的相对含量。主要的C、O、Mg三类元素在残炭中的质量分数先逐渐增加再一定程度的下降,其中,当HX-6000D和HXH5的质量比为1:2时,C元素质量分数从5.20%上升到18.58%,O元素质量分数从29.67%上升到39.80%,Mg元素质量分数从22.60%上升到36.56%,表明合适比例的HXH5和HX-6000D复配能够使得燃烧进程中产生相对更多含量的MgO耐热层,也能够更好地促进成炭,进而形成更好的物理阻隔层,能够有效阻隔气流、质流和热流的传递,起到较好的阻燃效果。

表6 导热PA6复合材料燃烧残炭表面主要元素的质量分数

Tab. 6 Mass fraction of major elements on surface of combustion residue from thermally conductive PA6 composite substrate

%				
Samples	C	N	O	Mg
1 [#]	5.20	1.10	29.67	22.60
2 [#]	14.72	0.81	31.22	28.76
3 [#]	18.58	0.56	39.80	36.56
4 [#]	14.18	0.74	32.72	32.42
5 [#]	12.19	0.76	31.46	29.52
6 [#]	8.29	0.79	28.83	26.51

上述试样残炭的微观形貌与所测的LOI、垂直燃烧的测试结果相吻合,与EDS能谱的测试结果也相符合,进一步验证了HXH5复配HX-6000D后能够在燃烧进程中促进炭层结构的稳定性提升和提高炭层的物理阻隔性,对于阻隔气流、质流和热流的传递有较大帮助;同时,也说明不同尺寸的氢氧化镁相互复配后有助于增强在基体中的分散性,对于增强分子链的耐热性、抑制其迁移甚至断裂的效能以及阻燃效应的提升也有较好的效果;从环保角度看,多种氢氧化镁的复配在燃烧进程中的热解产物也可有效稀释燃烧过程中释放的有毒性气体。

综上所述,复合材料阻燃性能的提升源于气相稀释与凝聚相阻隔的协同作用。适宜复配比例下,氢氧化镁分解释放水蒸气稀释气相可燃组分,同时大量MgO在燃烧前沿富集,催化形成连续致密的复合炭层,有效隔绝热量与氧气传输、抑制熔滴,使LOI最大提升17.9%,垂直燃烧等级达V-0级。SEM与EDS表征结果印证,在HX-6000D与HXH5质量比1:2的配下残炭中镁元素含量达极大值,炭层有序度与阻隔效能最优;配比偏离该比例后炭层连续性下降,阻燃协同效应随之减弱。

3 结论

(1)本文通过复配不同比例的 HX-6000D 和 HXH5 用于改善导热 PA6 基材的力学性能和耐热性。当 HX-6000D 和 HXH5 的质量比为 1:2 时,可以有效提升导热 PA6 基材的力学性能并一定程度改善其耐热性。

(2)当 HX-6000D 和 HXH5 复配时,对于导热 PA6 基材的热稳定性也有显著的提升效果。当 HX-6000D 和 HXH5 的复配质量比为 1:2 时, $T_{5\%}$ 、 $T_{50\%}$ 、 $T_{1\max}$ 、 $T_{2\max}$ 以及 $T_{3\max}$ 较未复配时均有较为明显的提升。随着复配 HX-6000D 比例的增加,整体呈现出先上升后下降的趋势,同时,在 600 °C 和 800 °C 的残炭率均能得到大幅提升,最大分别达到未复配样品的 1.48 倍和 1.54 倍。

(3)复配 HX-6000D 和 HXH5 后,能够有效改善导热 PA6 基材的宏观阻燃性能,在 LOI 上有一定的提升效果,当两者的质量比为 1:2 时,最大提升了 17.9%,并且没有出现滴落,也没有引燃底部的脱脂棉,垂直燃烧等级能达到 V-0 级。SEM 测试结果显示两者合适比例的复配也有助于提升残炭的有序化结构,使得炭层更加连续、致密,EDS 能谱显示,当 HX-6000D 和 HXH5 的质量比为 1:2 时,残炭中 C、O、Mg 元素的质量分数较高,表明合适比例的复配可以有效促进更多的 MgO 在炭层表面凝聚,强化炭层的物理阻隔性,起到较好的协同增效作用。

参考文献

- [1] 王文燕. 尼龙导热复合材料的制备、结构调控及其性能研究[D]. 成都:西南交通大学, 2022.
WANG Wenyan. Preparation, structure control and properties of nylon thermal conductive composites[D]. Chengdu:Southwest Jiaotong University, 2022.
- [2] LIU Y, ZOU W Z, YANG M, et al. Polymer films with metal-like thermal conductivity, excellent stability, and flame retardancy[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(38). DOI: 10.1002/adfm.202303561.
- [3] LIU J, SU X W, LIU Q Y, et al. Constructing robust multifunctional coating on wearable nylon/cotton blend fabrics for human thermal management, motion monitoring, fire safety, and water repellency[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 507. DOI: 10.1016/j.cej.2025.160658.
- [4] TAWIAH B, ULLAH S, CHENG Z X, et al. Microporous transition metal phosphide flame retardant toughened PA6 composites with excellent thermal conductivity and ferroelectric response[J]. *Composites Part B:Engineering*, 2025, 300. DOI:10.1016/j.compositesb.2025.112502.
- [5] LIU M, QIU Y T, SHI Y Q, et al. Fabrication of flame retardant nylon 6 film composites with superior gas barrier property and puncture resistance[J]. *Composites Communications*, 2024, 47. DOI:10.1016/j.coco.2024.101883.
- [6] TAWIAH B, ULLAH S, DE CACHINHO CORDEIRO I M, et al. Nanodiamond decorated phosphor-silicone thermally conductive PA6 composites with excellent flame retardancy, nanomechanical and thermo-pyroelectric response[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 511. DOI:10.1016/j.cej.2025.162249.
- [7] GAVANDE V, NAGAPPAN S, SEO B, et al. Transparent nylon 6 nanofibers-reinforced epoxy matrix composites with superior mechanical and thermal properties[J]. *Polymer Testing*, 2023, 122. DOI:10.1016/j.polymertesting.2023.108002.
- [8] LIU B Y, HE D J, WANG Z H, et al. Synergistic enhancement of flame retardancy and interfacial adhesion in glass fiber-reinforced polyamide 6 composites via DOPO-functionalized maleic anhydride copolymer[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 522. DOI: 10.1016/j.cej.2025.167686.
- [9] 杨正, 王振华, 鲁世科, 等. 硼酸锌协效二乙基次膦酸铝阻燃 PA6[J]. *中国塑料*, 2022, 36(1):120–127.
YANG Zheng, WANG Zhenhua, LU Shike, et al. Synergistic effect of zinc borate and aluminum diethylphosphinate on flame retardancy of PA6[J]. *China Plastics*, 2022, 36(1):120–127.
- [10] 汪绍军, 曹理朝, 段锦华, 等. 偏硼酸钡在红磷阻燃增强尼龙中的应用研究[J]. *精细化工中间体*, 2019, 49(5):50–53.
WANG Shaojun, CAO Lichao, DUAN Jinhua, et al. Application of barium metaborate in reinforced and flame retardant nylons[J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2019, 49(5):50–53.
- [11] ZOU W Q, LUO K Q, XU J, et al. Preparation and properties of toughened/flame-retardant PA6/glass-fiber composites reinforced by linear polyphosphazene elastomers[J]. *Polymer Composites*, 2024, 45(13):12 273–12 288.
- [12] 李换焕. 新型锡基阻燃剂的合成及其在阻燃尼龙 6 中的应用[D]. 上海:东华大学, 2019.
LI Huanhuan. Synthesis of novel tin-based flame retardants and their application in flame-retardant nylon 6 [D]. Shanghai: Donghua University, 2019.
- [13] 李明辉. 阻燃型鳞片石墨/尼龙 6 导热复合材料[J]. *塑料*, 2020, 49:28–31.
LI Minghui. Flame-retardant scale graphite/nylon 6 thermal conductive composite material[J]. *Plastics*, 2020, 49:28–31.
- [14] SABET M, SOLEIMANI H. The influence of graphene on the mechanical, thermal, and flame retardant characteristics of Polyamide 6[J]. *Materials Technology*, 2022, 37(10):1 251–1 262.
- [15] VOTHI H, KIM C, NGUYEN T, et al. Thermal degradation and flame retardancy of nylon 6/aluminum methylmethoxy phosphonate composites[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(8):5 219–5 227.
- [16] LIU L J, YANG R J, XIA Z H, et al. Interfacial bonding flame

- retarded coating of nylon 6: Anti-dropping, self-extinguishment and water-proof[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 170. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.106913.
- [17] MOCHANE M J, MOKHOTHU T H, MOKHENA T C. Synthesis, mechanical, and flammability properties of metal hydroxide reinforced polymer composites: A review[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2022, 62(1):44–65.
- [18] KOVÁCS Z, TOLDY A. Synergistic flame retardant coatings for carbon fibre-reinforced polyamide 6 composites based on expandable graphite, red phosphorus, and magnesium oxide[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 222. DOI: 10.1016/j.polymerdegradstab.2024.110696.
- [19] HAN Y, XU S Y, WANG A S, et al. Remarkable effects of silicone rubber on flame retardant property of high-density polyethylene/magnesium hydroxide composites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 203. DOI: 10.1016/j.polymerdegradstab.2022.110061.
- [20] LI X, ZHENG Y K, BAO X Y, et al. Synthesis of phosphorus-containing modifier based on phenolic epoxy resin and its application in flexible poly(vinyl chloride)/magnesium hydroxide composites[J]. *Polymer Testing*, 2024, 140. DOI: 10.1016/j.polymeresting.2024.108634.