

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.09.024

尼龙6无卤阻燃改性研究进展

张电子¹, 齐辉^{1,2}, 王学军^{1,2}

[1. 中国平煤神马控股集团有限公司, 河南平顶山 467000; 2. 河南平煤神马尼龙材料(遂平)有限公司, 河南驻马店 463100]

摘要: 简述了尼龙6 (PA6) 阻燃剂的种类、阻燃策略与评价方法, 从表面改性阻燃、共混阻燃和共聚阻燃三个方面系统总结了 PA6 无卤阻燃改性的研究进展。对于 PA6 的共混阻燃, 综述了氮系、磷系、硫系、硅系、金属化合物、纳米材料和生物基阻燃剂等阻燃 PA6 的研究进展。对于 PA6 的共聚阻燃, 综述了本体共聚法和反应挤出法制备阻燃 PA6 的研究进展。指出从单一组分向多元协同、从不安全不环保向环境友好、从整理型阻燃向本质阻燃转变是阻燃 PA6 的研究趋势。探讨了阻燃 PA6 面临的主要挑战, 主要是阻燃剂减量化、阻燃效果耐久性、阻燃性与综合性能兼顾等。

关键词: 聚酰胺6; 阻燃; 表面改性; 共混; 共聚

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)09-0138-06

Research Progress on Halogen-free Flame Retardant Modification of Nylon 6

Zhang Dianzi¹, Qi Hui^{1,2}, Wang Xuejun^{1,2}

[1. China Pingmei Shenma Holding Group Co., Ltd., Pingdingshan 467000, China;

2. Henan Pingmei Shenma Nylon Material (Suiping) Co., Ltd., Zhumadian 463100, China]

Abstract : The types, flame retardant strategies and evaluation methods of flame retardants for nylon 6 (PA6) were briefly introduced. The research progress of halogen-free flame retardant modification of PA6 was systematically summarized from three aspects: surface modification, blending and copolymerization. For blending flame retardant PA6, the research progress of flame retardant PA6 with halogen-free flame retardant such as nitrogen, phosphorus, sulfur, silicon, metal compounds, nano materials and bio-based flame retardants was reviewed. For copolymerization flame retardant PA6, the research progress of flame retardant PA6 prepared by bulk copolymerization and reactive extrusion was reviewed. It is pointed out that the research trend of flame retardant PA6 is to change from single component to multi-component coordination, from unsafe and environmentally friendly to environmentally friendly, and from finishing flame retardant to intrinsic flame retardant. The main challenges faced by flame retardant PA6 were discussed, mainly including the reduction of flame retardant, the durability of flame retardant effect, and the balance of flame retardancy and comprehensive properties.

Keywords : polyamide 6 ; flame retardant ; surface modification ; blending ; copolymerization

尼龙6 (PA6) 是由 ϵ -己内酰胺 (CL) 缩聚而成的热塑性半结晶聚合物, 具有优异的物理化学稳定性、高耐磨性、高冲击韧性、可纺性和成膜性。PA6 是最重要的工程塑料之一, 可制成纤维织物、机械零件、双向拉伸薄膜及结构性材料等, 广泛应用于交通、纺织、电子电气、建筑、包装和军事等领域。与大多数聚合物类似, 阻燃性差、易在空气中点燃是纯 PA6 的缺点之一。PA6 燃料时火焰传播速度快、有毒气体释放大、熔体滴落严重, 容易引燃周围材料导致二次火灾危险。这些极大地限制了其在更广泛领域的应用。因此, 研究提高

PA6 尤其是 PA6 纤维的阻燃性能具有重要的现实意义。

笔者从近几年的研究报道入手, 介绍了用于 PA6 阻燃改性材料与技术的最新进展, 探讨了存在的问题并展望了应用前景。

1 阻燃策略与评价方法

1.1 阻燃剂类型

添加阻燃剂是降低 PA6 可燃性的有效方法。卤素阻燃剂虽然可以赋予聚合物高阻燃性, 但它们也有一些明显的缺点, 例如, 释放有毒物质、产生烟雾等。从安全和环保的角度

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC0604706)

通信作者: 王学军, 博士, 正高级工程师, 主要研究方向为尼龙新材料与膜技术

收稿日期: 2022-07-03

引用格式: 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.

来看,无卤阻燃剂已成为必然趋势,包括:磷基阻燃剂、氮基阻燃剂、硫基阻燃剂、金属阻燃剂、纳米阻燃剂以及天然阻燃剂等。阻燃剂的工作方式有很多种,例如,增加材料热容、抑制燃烧、不燃气体窒息作用或生成炭层以切断外部火焰等。

1.2 阻燃策略

聚合物阻燃常用的方法有三种,即表面涂覆^[1]、共混以及共聚。表面涂覆阻燃为最方便、最具成本效益的阻燃方法,是一种后处理技术,但可能会影响接触舒适性、手感和耐洗性;共混阻燃是通过熔融或溶剂混合将阻燃剂掺入到聚合物基体中;共聚阻燃是在聚合过程中结合阻燃共聚单体,可在分子水平上均匀分散和固化阻燃剂以实现本质阻燃。

1.3 评价方法

尼龙(PA)等聚合物的燃烧性主要从易燃性、火焰传播和释热性三方面进行评价。UL94是应用最广泛的塑料可燃性评价标准(对应GB/T 2408-2021),评价材料在被点燃后熄灭的能力。如,V-0级为垂直燃烧试验时余焰时间小于10 s、不引燃棉花垫等。极限氧指数(LOI)是材料维持平衡燃烧所需的最低氧浓度,一般通过ISO 4589-2:2017(对应GB/T 2406.2-2009和GB/T 5454-1997)测试。材料的热释放一般通过ASTM E1354-2016锥形量热法来评估,包括热释放速率(HRR)、热释放速率峰值(pkHRR)及总热释放量(THR)等。PA6的LOI约为23%,且垂直燃烧只能达到UL94 V-2等级。

2 表面改性阻燃

阻燃填料的加入往往会增加聚合物熔融纺丝的难度,尤其是对于超细纤维。采用浸渍、吸附及化学接枝等后处理方法是更容易实现的方案,但仅靠物理吸附会导致阻燃织物的耐洗性较差^[2]。为了提高PA6织物的阻燃性和防滴性,Wang等^[3]采用刷涂法和电子束辐照对PA6织物进行改性。结果表明,辐照后的织物具有良好的阻燃性和耐滴性。Cui等^[4]采用光接枝方法,将羧基引入聚氨酯浸渍PA6基超细纤维非织造布(PNWF)上,克服了洗涤耐久性问题。通过模拟天然皮革的铬鞣过程,利用铬离子(Cr^{3+})与羧基的配位反应制备阻燃改性PNWF。与对照样品相比,改性PNWF的LOI从19.9%提高到27.1%,其pkHRR和产烟率峰值分别降低了32.1%和54.2%,表明阻燃性和抑烟性显著改善。对于薄膜材料,Hilt等^[5]采用大气压介质阻挡放电的方法,在PA6基材上沉积约5 μm 厚的阻燃涂层,利用磷和硅的协同效应,获得了优异的阻燃性能。这为薄膜阻燃提供了一个通用的防火解决方案。

3 共混阻燃

3.1 氮系阻燃剂

氮基阻燃剂的主要代表包括三聚氰胺和三聚氰胺氰尿

酸盐(MCA),具有低毒、低价格、高氮含量和良好的热稳定性。MCA适合于PA的阻燃,燃烧时形成的碳泡沫层对聚合物起保护作用,绝热隔氧,并大幅减少有毒烟气。但MCA可能会加速燃烧过程中PA6液滴的形成。Tao等^[6]使用含氮碱基的胞嘧啶分子来构建和调控MCA的氢键网络,并与PA6在260℃剪切共混。含质量分数9%改性MCA的复合PA6样品的垂直燃烧测试达到UL94 V-0等级,LOI达到30.7%。他们进一步以胞嘧啶为原材料,合成了两种磷氮阻燃剂并用于PA6的阻燃^[7]。试验结果表明,质量分数6%的阻燃剂均使PA6达到UL94 V-0等级,并提高其LOI。最后,将MCA与环氧树脂包覆的磷氮阻燃剂共混,以磷和氮的协同效应调整PA6复合材料的综合性能,获得了优异的阻燃性能和力学性能。Hou等^[8]以MCA为阻燃剂,凹凸棒土为增效剂,制备了阻燃PA6复合材料。当凹凸棒土质量分数为6.2%,MCA质量分数为11.5%时,PA6复合材料的拉伸强度达到44.81 MPa,阻燃达到UL94 V-0等级,LOI为27.9%。

3.2 磷系阻燃剂

次磷酸铝(AHP)是一种磷含量高的高效磷系阻燃剂,广泛应用于PA6中,但AHP在高温下会释放有毒的磷化氢气体。AHP在凝聚相中通过形成膨胀的炭结构表现出阻燃效果,在气相中则是通过自由基捕获效应表现出阻燃效果。Li等^[9]将金属有机骨架(MOF)材料与AHP和MCA结合,然后与PA6共混制备PA6复合材料。MOF的多孔结构具有良好的气体吸附性能,可作为气相阻燃增效剂,在复合材料加工过程中以及加速热实验中均能很好地抑制磷化氢的释放,MOF和MCA在抑制一氧化碳排放方面也表现出协同效应。

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)是一种新型阻燃剂中间体,由于菲环的稳定性及P-H键的高活性,DOPO及其衍生物在聚合物阻燃方面应用广泛。Sun等^[10]利用DOPO合成了一种具有阻燃反应性膦基的阻燃剂(CBPB)。加入质量分数8%的CBPB后,复合PA6的UL94等级和LOI分别达到V-0级和32.0%。将含质量分数6%CBPB的PA6成功熔融纺丝。在垂直燃烧试验中,纤维束在4 s内自行熄灭,点燃后仅产生一个液滴。其熔滴抑制是由于CBPB的膦基在290℃下发生化学交联,超过PA6的一般加工温度。DOPO的桥联衍生物6,6'-(1-苯基乙烷-1,2-二基)双(二苯并[c,e][1,2]-恶磷啉-6-氧化物)(PHED)可以在与PA6分解温度相匹配的温度下有效产生挥发性自由基清除剂。Vasiljević等^[11]在PHED存在下进行CL原位聚合,然后熔融纺丝并生产针织物。经过熔融纺丝,成功地保留了PA6/PHED纳米复合结构。与纯PA6相比,热氧化

稳定性增加,最高可达 500℃;在标准垂直火焰蔓延试验中,针织样品在 1 s 内自动熄灭,质量分数 10% 的复合样品达到 UL94 V-0 等级。

3.3 硫系阻燃剂

芳香族磺酸盐主要是胍磺酸盐 (GAS) 和氨基磺酸铵等硫/氮化合物,一般通过气相阻燃机理发挥其有效功能,以改善 PA6 复合材料或纺织品的阻燃性能。Jin 等^[12]发现 GAS 改性 PA6 织物在垂直燃烧试验中自熄,无滴落,LOI 达到 31.3%,显示出良好的阻燃性能。硫脲是一种可以从真菌代谢产物中提取的生物基材料,含有较高的硫含量(质量分数 36.0%)和氮含量(质量分数 42.0%),也具有较好的阻燃性能^[13]。Jin 等^[14]进一步通过葡萄糖和硫脲之间的羰基氨基缩合,开发了一种环保的美拉德反应产物(MRP)用于改性 PA6 织物。MRP 改性 PA6 织物 LOI 高达 31.6%,且无滴落现象。改性后,烟雾排放量减少 38.2%。此外,MRP 大分子能牢固吸附在 PA6 织物上,具有优异的耐洗性,经 40 次洗涤后也能达到 V-0 级。

3.4 硅系阻燃剂

Fan 等^[15]合成了一种具有高热稳定性和炭化能力的新型含支链聚硅氧烷的芳香族席夫碱(PCNSi)自交联阻燃剂,然后通过熔融共混制备了不同 PCNSi 含量的 PA6/PCNSi 复合材料。与 PA6 相比,PCNSi 质量分数仅为 6% 的 PA6 复合材料的 HRR 降低了约 48.9%,并且当 PCNSi 质量分数为 4% 时,PA6 的严重熔融浸渍行为被完全抑制。自熄层的形成被认为是增强 PA6 阻燃性的关键因素。该层是在席夫碱结构的交联反应和 PCNSi 中聚硅氧烷单元的热氧化降解的协同作用下生成的。他们进一步将 PCNSi 包覆在聚磷酸铵上,形成一种新型阻燃剂。其高耐水性和炭化能力赋予 PA6 优异的阻燃性和抗滴落性,HRR 降低了 50.9%,表明有机-无机的协同效应有助于提高阻燃性^[16]。He 等^[17]设计了 2 种含席夫碱结构的膦酸酯低聚物,并将其用作 PA6 的阻燃剂。两种 PA6 复合材料均具有较高的 LOI,其中一种的阻燃性能达到了 UL94 V-0 级。这种将传统磷基阻燃策略与新型交联阻燃策略的成功结合,为阻燃 PA 6 复合材料的设计和制备提供了思路。

3.5 金属化合物阻燃剂

氢氧化镁(MH)、氧化锑和硼酸锌(ZnB)等金属化合物是常用的无机阻燃剂。MH 无酸、成本低且抑烟性能良好,但仍存在易聚集、添加量高、在大多数聚合物基体材料中分散性及相容性差等缺点。Zheng 等^[18]通过硅烷改性处理并用 MCA 包裹得到 MCA-MH 阻燃剂。通过熔融共混和注射成型制备了一系列阻燃 PA6/MCA-MH 复合材料,其阻燃达到 UL94 V-0 级,当 MCA-MH 质量分数掺入 20% 时,LOI

高达 32.5%。他们还将氧化镁与石墨碳氮化物复合形成无机-有机复合材料(MCN),用于制备阻燃 PA6^[19]。MCN 的加入可以有效地改善 PA6 的阻燃性和力学性能,因为它在 PA6 基体中具有更好的相容性和分散性。当 MCN 的添加质量分数为 20% 时,PA6/MCN 样品的垂直燃烧性能达到 V-0 等级,LOI 达到 32.1%。Savas 等^[20]研究了 ZnB 对含 AHP 的 PA6 复合材料阻燃性能的影响。结果表明,加入 ZnB 提高了 AHP 的热稳定性。添加质量分数 5% 的 ZnB 后,复合材料的 LOI 最高,为 26.7%。

3.6 纳米阻燃增效剂

高岭土^[21]、蒙脱石^[22]和凹凸棒土^[8]等纳米矿物以及石墨烯等纳米炭材料^[19]是常见的纳米阻燃增效剂。上述材料性质稳定且呈片状,可以通过熔融插层充当物理障碍,减少燃烧过程中气体渗透和材料降解,阻止氧气的供应,从而可以充当阻燃剂的角色。纳米阻燃剂通常需要通过磷、氮阻燃剂的协同作用来进一步提升其实用性。Zhu 等^[23]采用氧化石墨烯(GO)改性玻璃纤维增强 PA6 与磷酸二乙酯铝共混制备阻燃 PA6。锥形量热计测试结果表明,复合材料的 LOI 提高到 31.2%,UL94 垂直燃烧试验达到 V-0 级,PKHRR 降低了 18.0%。分析认为,GO 的引入大大提高了界面相容性,其片状结构可以阻止可燃气体的溢出和熔体沿玻璃纤维的流动,从而显著地减弱了芯吸效应,提高了复合材料的阻燃性能。Xue 等^[24]为了在尽可能低的添加剂用量下提高 PA6 的阻燃性和抗静电性能,以 DOPO 和多壁碳纳米管为原料合成了一种功能添加剂。结果显示,当添加剂的质量分数仅为 2% 时就在 PA6 中形成了导电网络,体积电阻率急剧下降。使用质量分数 3% 的添加剂时,PA6 燃烧时的严重滴落几乎得到控制,热量和烟雾释放也受到明显抑制,而且在锥形试验中,CO 释放减少 50%。

3.7 生物基阻燃剂

生物基阻燃剂由于其可持续性、环境效益以及与当前非生物基阻燃剂相当的效率,代表了下一代阻燃剂最有希望的方向之一。受到贻贝显著粘附性的启发,模仿天然粘附分子已被广泛用于表面改性。单宁酸(TA)是一种经济易得的天然多酚,具有较低的热释放能力和良好的成炭能力,但不具有热稳定性。Wang 等^[25]将仿生材料单宁酸铁配合物(TA-Fe³⁺)直接用作 MH 表面改性剂。与 MH 相比,TA-Fe³⁺赋予 PA6 更好的炭化、抑烟和阻燃效果。Xia 等^[26]将 TA 化学改性后与 PA6 共混,含有质量分数 15% 改性剂的 PA6 显示出余火时间缩短和自熄行为,HRR 下降了 52%。海藻酸钠也是一种无毒生物基阻燃剂。Zhang 等^[27]将 PA6 纤维与海藻酸钠纤维混合制备非织造布。加入质量分数 50% 的海藻酸纤维后,由于熔融的 PA6 以薄膜和气囊的形式限制在烧

焦的海藻酸纤维区域内,因此在垂直火焰试验中,混合物物在没有任何熔融滴下的情况下实现了自熄。

3.8 多元协同阻燃剂

You 等^[28]以玻璃纤维和滑石粉为增强剂,聚四氟乙烯和石墨为固体润滑剂,红磷(RP)和ZnB为阻燃剂,制备了一系列耐磨阻燃PA6复合材料。RP和ZnB的协同效应使复合材料表现出最好的阻燃性能,LOI最高达到30.2%,阻燃性能达到UL94 V-0级。Malkappa 等^[29]将聚磷腈纳米材料(PZS)功能化MCA合成了杂化纳米片阻燃剂(MCA@PZS),通过熔融共混制备PA6复合材料。与纯PA6相比,添加质量分数5%的MCA@PZS时,PA6复合材料表现出增强的阻燃性能,pkHRR和THR分别降低29.4%和32.1%,在UL94测试中达到了V-0级。

膨胀型阻燃剂是一种以氮、磷为主要组成的多元复合阻燃剂,在受热时发泡膨胀,是一类高效、低毒的环保型阻燃剂。Tomiak 等^[30]将可膨胀石墨(EG)作为PA6的阻燃添加剂。防火试验表明,EG填充质量分数大于20%(湿)和25%(干)时,材料的阻燃性能达到V-0级,显示出良好的阻燃性抑制。Bai 等^[31]把二氧化硅(SiO₂)纳米杂化EG(nEG)颗粒用作聚丙烯(PP)/PA6共混物的高效阻燃剂。由于nEG增强了PP/PA6共混物的相容性和界面附着力,因此nEG比纯EG具有更高的阻燃效率,同时更有利于保持PP/PA6共混物的拉伸和冲击强度。

4 共聚阻燃

4.1 本体共聚法

DOPO及其衍生物在聚合物阻燃方面应用广泛。Liu 等^[32]采用CL与DOPO衍生物[(6-氧-(6H)-二苯并-(CE)(1,2)-氧磷杂已环-6-酮)甲基]-丁二酸(DDP)熔融缩聚的方法合成了本质阻燃PA6,随后通过熔融纺丝制备PA6纤维。添加质量分数5%的DDP,阻燃PA6在UL94垂直燃烧试验中达到V-0等级,其织物的LOI可达28.4%。Mourgaz 等^[33]同样利用DDP与CL直接缩合共聚制备阻燃PA6并熔融纺丝,拉伸强度可达40 cN/tex,其针织物的LOI约为35%。由于磷含量非常低,PA6材料的性能没有受损。Zhang 等^[34]对DDP进行化学修饰得到二乙二醇酯DDP(EDE),然后与CL直接缩合共聚。当EDE质量分数增加到8%时,聚合物中的磷含量达到4640 μg/g,LOI达到29.5%,垂直燃烧等级达到V-0级。该方法允许PA6的分子量增长独立于端基的化学计量平衡,确保了在加入高比例改性剂时聚合度稳定。

最近,Čolović 等^[35]以DOPO和α-氨基-ε-己内酰胺(A-CL)为原料,合成了一种新型磷酰胺共聚单体DOPO-A-CL,并与CL共聚制备阻燃PA6。共聚物分子量比纯PA6降低,拉伸性能下降,但在500℃下的残炭率明显增加,最优提

高了约4倍。熔纺出的本质阻燃PA6长丝可燃性明确降低。该方法保持了PA6独特的化学结构,不影响其单体的可回收性,符合可持续发展理念。

Zhang 等^[36]将茈-3,4,9,10-四羧酸二酐(PTCDA)与CL原位聚合制备阻燃PA6。结果表明,质量分数2.5%的PTCDA抑制了PA6链的结晶,材料的LOI为29.5%。同时,PTCDA的加入使复合材料在燃烧过程中形成焦炭层,保护可燃组分不挥发,提高了复合材料的阻燃性能。

Diels-Alder反应是最常见的热可逆反应之一,在熔融加工过程中具有重要的作用。Sun 等^[37]利用Brabender混合器将呋喃磷酰胺(POCFA)引入PA6中,通过二者之间的多重反应来调节其阻燃性能。质量分数5%的POCFA可使PA6达到UL94 V-0等级,LOI为27.2%。呋喃环之间发生Diels-Alder加成反应,从而延长PA6的分子链,提高力学性能。

Fan 等^[38]通过改性二苯基硅烷二醇(DPSD)得到聚二苯基硅氧烷(PDPS)低聚物。在乙二醇作用下,通过简单的“两步”本体聚合,合成了含有PDPS的本质阻燃PA6。乙二醇不仅作为“链连接剂”将PA6低聚物与PDPS部分连接起来,还作为炭化剂,在燃烧后增加PA6的炭化能力。阻燃PA6的LOI达到了28.3%,达到了UL94 V-0级,并抑制了熔体滴落。富硅保护层的形成是提高PA6阻燃性的关键因素。

单体浇铸尼龙6(MC-PA6)高性能工程塑料由熔融的CL通过开环聚合技术合成。与传统PA6相比,MC-PA6具有高分子量、高结晶度、高力学性能和良好的成型性能^[39]。Song 等^[40]通过原位阴离子聚合,将聚二甲基硅氧烷(PDMS)段连接到MC-PA6分子链上。硅氧结构的引入降低了共聚物材料的pkHRR,最多降低约28.7%,同时随着PDMS含量的增加,共聚物的冲击强度显著提高(最高可提升2.6倍),吸水率降低。采用同样方法,Lang 等^[41]将预合成的聚苯砜-尿素(PPSUU)大活化剂通过共聚嵌入PA分子链中,以提高MC-PA6材料的耐磨性和阻燃性。结果表明,少量PPSUU可以提高MC-PA6材料的耐磨性和冲击性能。PPSUU质量分数为4%时,HRR下降了36.8%,同时火焰熄灭时间提前,从而降低火灾风险。

4.2 反应挤出法

反应挤出是一种常见的技术,用于在聚合物和/或可聚合单体的热处理过程中进行化学反应。由于反应(即单体的聚合或接枝)通常在熔融状态下发生,无需使用溶剂,从而确保了能源和资源的节约^[42]。Salehiyan 等^[43]将纳米粘土通过马来酸酐接枝聚丙烯母粒引入PA6与乙烯-丙烯共聚物中,纳米粘土分散在界面上,使氧化降解受到阻碍。

Simonetti 等^[44]采用新型反应挤出工艺对 PA6 进行功能化。通过反应挤出过程中二乙烯基苯基氧化膦与哌嗪的迈克尔加成反应,原位合成了氧化膦基大分子。用氯仿和水萃取后进行元素分析,确认了大分子添加剂具有非浸出性,这对纤维和薄膜等薄壁基材具有重要意义。小型火灾试验表明,改性 PA6 制成的纤维防火性能有所改善。PA6 链的分子在链端具有活性胺和羧酸基团,可以通过 PA6 的扩链与支化实现阻燃等特性的调控。闫东广等^[45]在双螺杆挤出机中制备阻燃超支化 PA6 弹性体,阻燃剂分子通过共价键共聚于超支化 PA6 弹性体分子链中,产品兼具阻燃性好、高流动、高强度、高断裂伸长率及低电阻等优点。

5 结语

PA6 在 PA 阻燃研究中最受关注的种类,无卤阻燃在国内外均已经成为 PA 阻燃领域的主流研究方向^[46]。氮系、磷系、硅系、金属化合物、纳米材料等各有优劣,都可以用于 PA6 阻燃^[47]。当前研究趋势主要包括三个方面,一是从单一组分转向多元协同阻燃,如磷系/氮系联合阻燃,无机/有机复配使用等;二是从不安全、不环保转向环境友好型,进一步从普通无卤阻燃向天然矿物质及生物源阻燃剂发展;三是从整理阻燃转向本质阻燃,随着共聚阻燃尤其是反应挤出技术的应用,共聚阻燃将具有更加诱人的研究前景。目前面临的主要挑战包括:在简化阻燃加工程序的同时实现更耐久性的阻燃;在尽量减少阻燃剂的同时保持良好的阻燃性能;在提高阻燃效率的同时保持原有的力学和加工等综合性能。同时,一些新技术如 3D 打印法^[48]等也用于 PA6 阻燃。相信随着科学问题和技术研究方面的挑战不断突破,阻燃 PA6 材料将加速工业化与商业化,其阻燃性能将更加突出、应用将更加广泛。

参考文献

- [1] Magovac E, et al. *Materials*, 2022, 15(2). DOI:10.3390/ma15020432.
- [2] Zhang W, et al. *Reactive and Functional Polymers*, 2018, 126:36–43.
- [3] Wang J, et al. *The Journal of the Textile Institute*, 2021, 112(9): 1467–1471.
- [4] Cui M J, et al. *Colloids and Surfaces A*, 2022, 641. DOI:10.1016/j.colsurfa.2022.128482.
- [5] Hilt F, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(19): 12422–12433.
- [6] Tao W, et al. *Applied Surface Science*, 2018, 456:751–762.
- [7] Tao W, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 174. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109092.
- [8] Hou W, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(2). DOI:10.1002/APP.47298.
- [9] Li Y Y, et al. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 395. DOI:10.1016/j.jhazmat.2020.122604.
- [10] Sun Y L, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 200. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2022.109936.
- [11] Vasiljević J, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 166: 50–59.
- [12] Jin W J, et al. *Thermochimica Acta*, 2021, 706. DOI:10.1016/j.tca.2021.179073.
- [13] Jin W J, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 195. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109798.
- [14] Jin W J, et al. *Polymer Testing*, 2022, 111. DOI:10.1016/j.polymertesting.2022.107595.
- [15] Fan S, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2020, 183. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107684.
- [16] Fan S, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31(11): 2763–2774.
- [17] He F M, et al. *Composites Part A*, 2021, 146. DOI:10.1016/j.compositesa.2021.106423.
- [18] Zheng T, et al. *Journal of Polymer Research*, 2020, 27(9). DOI:10.1007/s10965-020-02229-8.
- [19] Zheng T, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31(9): 1963–1971.
- [20] Savas L A, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 165: 101–109.
- [21] Batistella M A, et al. *Applied Clay Science*, 2018, 157:248–256.
- [22] Horrocks A R, et al. *Polymer Testing*, 2019, 79. DOI:10.1016/j.polymertesting.2019.106041.
- [23] Zhu J W, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31(8): 1709–1718.
- [24] Xue B Q, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(11). DOI:10.1002/app.50015.
- [25] Wang H, et al. *ACS Omega*, 2018, 3(5):4891–4898.
- [26] Xia Z Y, et al. *Thermochimica Acta*, 2020, 693. DOI:10.1016/j.tca.2020.178750.
- [27] Zhang F Q, et al. *Cellulose*, 2020, 27(14):8341–8349.
- [28] You Y L, et al. *Journal of Central South University*, 2019, 26(1): 88–97.
- [29] Malkappa K, et al. *ACS Omega*, 2019, 4(6):9615–9628.
- [30] Tomiak F, et al. *Polymers*, 2021, 13(16). DOI:10.3390/polym13162733.
- [31] Bai Z Y, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(28). DOI:10.1002/app.50682.
- [32] Liu K, et al. *RSC Advances*, 2018, 8(17):9261–9271.
- [33] Mourgas G, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(31). DOI:10.1002/APP.47829.
- [34] Zhang S M, et al. *Polymer*, 2020, 207. DOI:10.1016/j.polymer.2020.122890.
- [35] Čolović M, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426. DOI: 10.1016/j.cej.2021.130760.

- [36] Zhang X, et al. SN Applied Sciences, 2019, 1(11). DOI:10.1007/s42452-019-1505-1.
- [37] Sun J H, et al. Polymer, 2020, 210. DOI:10.1016/j.polymer.2020.122994.
- [38] Fan S, et al. Polymer Degradation and Stability, 2020, 173. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109080.
- [39] 张电子,等. 工程塑料应用, 2021, 49(7):1-7.
Zhang Dianzi, et al. Engineering Plastics Application, 2021, 49(7): 1-7.
- [40] Song L, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(22). DOI:10.1002/APP.48753.
- [41] Lang F, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(31). DOI:10.1002/app.50750.
- [42] Seo Y P, et al. ACS Omega, 2018, 3(12):16 549-16 555.
- [43] Salehiyan R, et al. ACS Omega, 2019, 4(5):9 569-9 582.
- [44] Simonetti P, et al. Composites Part B:Engineering, 2019, 178. DOI:10.1016/j.compositesb.2019.107470.
- [45] 闫东广,等. CN202010157520.9[P]. 2020-03-09.
Yan Dongguang, et al. CN202010157520.9[P]. 2020-03-09.
- [46] 刘霖靖,等. 塑料, 2021, 50(4):118-122, 128.
Liu Linjing, et al. Plastics, 2021, 50(4): 118-122, 128.
- [47] 李双庆,等. 工程塑料应用, 2020, 48(2):132-138.
Li Shuangqing, et al. Engineering Plastics Application, 2020, 48(2):132-138.
- [48] Kolibaba T J, et al. Macromolecular Materials and Engineering, 2021, 306(9). DOI:10.1002/mame.202100245.

=====

(上接第 137 页)

- reinforcing mechanical, thermal and flame-retardant properties of polyacrylonitrile fiber[J]. Composites Part B:Engineering, 2019, 174. DOI:10.1016/j.compositesb.2019.107037.
- [12] Liu Yingling, Hsu C Y, Wei Wenlung, et al. Preparation and thermal properties of epoxy-silica nanocomposites from nanoscale colloidal silica[J]. Polymer, 2003, 44:5 159-5 167.
- [13] Wang Kui, Liu Hang, Wang Chong, et al. Flame-retardant performance of epoxy resin composites with SiO₂ nanoparticles and phenethyl-bridged DOPO derivative[J]. ACS Omega, 2021, 6:666-674.
- [14] 王奎,李乾波,王冲,等. 纳米二氧化硅阻燃环氧树脂研究 [J]. 塑料科技, 2021, 49(8):43-46.
Wang Kui, Li Qianbo, Wang Chong, et al. Research of organic SiO₂ nanoparticles on flame retardancy of epoxy resin[J]. Plastics Science and Technology, 2021, 49(8):43-46.
- [15] Zhang Qiaoran, Li Zhiwei, Li Xiaohong, et al. Zinc ferrite nanoparticle decorated boron nitride nanosheet:preparation, magnetic field arrangement, and flame retardancy[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356:680-692.
- [16] Kalali E N, Wang Xin, Wang Deyi. Functionalized layered double hydroxide-based epoxy nanocomposites with improved flame retardancy and mechanical properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3:6 819-6 826.