

纳米改性氢氧化铝(CGATH)表面处理工艺对纳米 CGATH/PA6 复合材料力学性能的影响

段国萍 张鹏远 陈建峰*

(北京化工大学教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘 要: 用偶联剂对纳米改性氢氧化铝(CGATH)进行了表面处理,制备出纳米 CGATH/PA6 复合材料。研究了偶联剂用量、偶联剂种类及 CGATH 的改性温度对复合材料力学性能的影响。结果表明:填充表面处理后的 CGATH,可以大幅提高复合材料的力学性能;填充用 A₁ 偶联剂表面处理,偶联剂质量分数为 1.0%,改性温度为 75~80 条件下处理的 CGATH,得到的复合材料的力学性能最好;表面处理明显提高了 CGATH 在 PA6 中的分散性。

关键词: 表面处理; 尼龙 6; 力学性能

中图分类号: TQ314.248

PA6 是尼龙系列中产量最大,用途最广的品种之一。当 PA6 用作汽车和电子电器中的电气部件时必须用阻燃型的 PA6,且消耗量大,因此阻燃 PA6 的研究十分重要^[1-2]。目前阻燃尼龙使用的阻燃剂主要是卤系阻燃剂和红磷,前者阻燃的尼龙燃烧时放出大量有毒气体及烟雾,严重危害环境及人类健康;后者阻燃的尼龙因呈红色而使应用受到限制。因此,低烟、无毒及本色尼龙及合金的开发已成为阻燃聚酰胺发展的方向^[3]。

氢氧化铝兼具填充、阻燃、抑烟等多种功能,是使用量最大的安全绿色无机阻燃剂。普通氢氧化铝的缺点是脱水温度低(230 左右),不能对加工温度较高的 PA6 进行阻燃;而且粒径较大,加入后会大大影响材料的力学性能^[4]。北京化工大学超重力中心制备的纳米改性氢氧化铝的脱水温度为 330,粒径为 120 nm,整体失质量达 50%,可用于 PA6 体系中^[5]。

同其它无机粉体一样,纳米改性氢氧化铝表面具有亲水疏油性。将纳米改性氢氧化铝直接加入 PA6 体系中容易团聚,使其在 PA6 分散性差,影响

改性氢氧化铝/PA6 复合材料的加工性能,并导致复合材料的力学性能下降,因此对纳米改性氢氧化铝(CGATH)的表面必须进行表面处理^[6]。本文选用不同的偶联剂对纳米改性氢氧化铝进行表面处理,改变处理工艺条件,以复合材料的力学性能最优为目标,选出了最佳的处理方法。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA6, A3K, BASF 公司; 改性纳米氢氧化铝(CGATH), 实验室自制; 偶联剂, 钛酸酯偶联剂 A₁, A₂ 及硅烷偶联剂 B₁, B₂, 南京翔飞化学研究所; 铝酸酯偶联剂, C₁ 福建师范大学高分子实验厂; C₂ 江苏常州新区利进化工有限公司; 硼酸酯偶联剂 D, 青岛四维化学研究所。

1.2 主要设备

反应型双螺杆挤出机和造粒机 WPZSK-25 型, 德国 WERNER & PFLIEDER 公司; 注射机 M-20-55-1 型, 美国奥克兰有限公司; 万能材料试验机 Instron1185 型, 英国 Instron 公司; 透射电子显微镜(TEM) H-800 型, 日本日立公司; 扫描电子显微镜(SEM), S250MK3 型, 英国剑桥; Brabender 万能塑化仪 PLV-151 型, 德国 Brabender 公司; 高剪切乳化机, 上海威宇机电制造有限公司。

1.3 实验方法

纳米氢氧化铝的表面改性湿法改性,称取一定

收稿日期: 2004-09-24

基金项目: 国家 863 计划(2002AA302605)

第一作者: 女, 1980 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: zhangpy@mail.buct.edu.cn

量的纳米 CGATH 在烧杯中加水配成一定浓度的浆料,按 ATH 质量的 0.7%~2.4% 称取偶联剂,以甲苯或乙醇为溶剂配成一定浓度的溶液。将浆料加热到 65~95℃,加入偶联剂溶液改性 20 min,抽滤、干燥;干法改性,在高速搅拌机中加入一定量的干燥好的纳米氢氧化铝粉体,加热到推荐改性温度,然后加入纳米 ATH 量的 1.0% 偶联剂,改性 30 min。用 A₁, B₁, B₂ 偶联剂对 ATH 进行改性时,采用湿法表面改性;用 A₂, C₁, C₂, D 偶联剂对 ATH 进行改性时,采用干法进行改性。

复合材料的制备工艺 将 PA6 与经过表面处理的纳米 CGATH 在 85℃ 下干燥 12 h,按一定比例混合,用双螺杆挤出机挤出、造粒,挤出温度为 235~255℃。粒料经干燥后用注射机制成力学性能测试标准样条。

1.4 性能测试

力学性能测试试样的拉伸强度、断裂伸长率、杨氏模量按 GB/T 1040—92 于万能材料试验机上进行测试。

改性纳米氢氧化铝在尼龙 6 基体中的分散性观察,用 H-800 型透射电子显微镜观察改性氢氧化铝在尼龙 6 基体中的分散性。

2 结果与讨论

2.1 偶联剂质量分数对 PA6/ 纳米 CGATH 复合材料力学性能的影响

由表 1 可以看出,填充未表面改性的纳米 CG

表 1 偶联剂质量分数对 PA6/ 纳米 CGATH 复合材料力学性能的影响

Table 1 Effect of amount of coupling agent on mechanical properties of PA6/ nano-ATH system

偶联剂质量分数/ %	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %	拉伸弹性模量/ MPa	平衡扭矩/ N·m
0	59.61	3.27	2209	1300
0.7	67.47	3.80	2230	1200
1.0	71.36	4.06	2103	800
1.3	65.79	3.61	2231	750
1.6	68.57	3.77	2285	-
2.0	67.32	3.72	2242	1200
2.4	67.86	3.76	2278	-

注:PA6 的拉伸强度为 70.85 MPa,断裂伸长率为 12.36%,拉伸模量 1206 MPa;使用 A₁ 偶联剂,改性温度为 70~75℃;PA6 与 ATH 的质量比为 100/30。

ATH 后,纳米 CGATH 是刚性粒子,对 PA6 体系有增强作用,因此复合材料模量上升。未经表面改性的纳米 CGATH 与 PA6 体系的相容性差,平衡扭矩大,纳米 CGATH 在 PA6 中团聚严重,产生应力集中,拉伸强度和断裂伸长率大幅下降。填充表面改性的纳米 CGATH 后,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率大幅提高,模量有所下降。偶联剂质量分数为 1.0% 时,复合材料的拉伸强度达到最大,平衡扭矩最小;继续增加偶联剂的用量,复合材料的拉伸强度减小、断裂伸长率增加、平衡扭矩增大。

上述结果可以由钛酸酯偶联剂与氢氧化铝表面间的相互作用加以解释。钛酸酯偶联剂的分子通式为 (RO)_M—Ti—(OX—R—Y)_N。其中 (RO)_M—可与 ATH 表面的 OH 基团发生反应,生成化学键,使纳米 ATH 表面覆盖一层反应钛酸酯单分子层。而 —(OX—R—Y)_N 中的 R 为长链烷基基,能与 PA6 产生物理缠结。纳米 ATH 经钛酸酯偶联剂处理后,由亲水性变为亲油性,使纳米 ATH 与 PA6 体系的相容性增加,降低了表面能,并使纳米 CGATH 与 PA6 分子间的摩擦力减小,黏度降低,流动性提高,使复合材料强度提高、韧性增加。当偶联剂用量继续增加时,复合材料的拉伸强度下降,断裂伸长率稍有提高,而平衡扭矩提高。这主要是由于增加偶联剂用量时包覆纳米 CGATH 表面的钛酸酯单分子层变为多分子层,各分子层间是由范德华力结合在一起。当复合材料受外力作用时,由于范德华力作用要小于分子键的作用力,因此使拉伸强度下降,但使韧性有所提高,表现为断裂伸长率增加。同时,由于钛酸酯用量的增加,使长链烷基基过剩,过剩的长链烷基基之间相互缠绕,使复合材料的粘度增加,平衡扭矩增大。

2.2 偶联剂种类对 PA6/ 纳米 CGATH 复合材料的力学性能影响

从表 2 可知,当 PA6 与纳米 CGATH 的配比及偶联剂的用量相同时,经钛酸酯处理的纳米 CGATH 填充共混复合体系的拉伸强度较高,断裂伸长率较长,模量较小;经硅烷偶联剂处理的纳米 CGATH 填充共混复合体系的拉伸强度、模量最大,断裂伸长率最小;经铝酸酯偶联剂处理的纳米 ATH 填充共混复合体系的拉伸强度、模量最小,而断裂伸长率最长;经硼酸酯处理的纳米 CGATH 填充共混复合体系的拉伸强度较高,模量较小,断裂伸长率较大。

表 2 偶联剂种类对 PA6/ 纳米 CGATH 复合材料的力学性能影响

Table 2 Effect of coupling agent on mechanical properties of PA6/ nano-ATH

偶联剂种类	拉伸强度/ MPa	断裂伸长 率/ %	拉伸弹性模 量/ MPa
A ₁	73. 29	4. 86	1 886
A ₂	70. 39	6. 38	1 462
B ₁	73. 84	4. 18	2 242
B ₂	71. 28	4. 02	2 174
C ₁	68. 37	5. 96	1 356
C ₂	69. 79	6. 68	1 257
D	72. 84	6. 35	1 328

注：偶联剂质量分数为 1 %，改性温度为 75 ~ 80 °C；PA6 与 ATH 的质量比为 100/ 30。

钛酸酯偶联剂的偶联机理如前所述，纳米 CGATH 经钛酸酯偶联剂处理后与 PA6 基体的相容性得到改善，提高了复合材料的韧性；铝酸酯偶联剂的偶联机理同于钛酸酯偶联剂，铝酸酯偶联剂的长碳链烷基基的碳链更长，因此经铝酸酯偶联剂处理的纳米 CGATH 填充共混复合体系的韧性更好，断裂伸长率最大而拉伸强度和模量最小；硼酸酯偶联剂的偶联机理亦同于钛酸酯偶联剂，同铝酸酯偶联剂相比，硼酸酯偶联剂可赋予材料更好的综合性能；硅烷偶联剂的分子通式为： $R_1-Si(OR_2)_3$ ，用硅烷偶联剂处理纳米 CGATH 时，首先 $-Si(OR_2)_3$ 基团水解生成硅醇，然后硅醇与纳米 CGATH 表面的 OH 基团发生反应，生成共价键结合到 ATH 表面。另一端的 R_1 基团则与 PA6 发生反应，实现了纳米 ATH 与

PA6 的结合。这种化学键的作用强于高分子链的缠绕作用，填充用硅烷偶联剂处理的 ATH 的复合材料体系强度大，表现为拉伸强度与模量大，而断裂伸长率小。

2.3 改性温度对复合材料力学性能的影响

由表 3 可知，偶联剂对纳米 CGATH 进行表面改性时，改性温度会影响复合材料的力学性能。在较低的温度下改性，反应不完全，偶联剂未完全包覆纳米 ATH，复合材料的力学性能较差；升高改性温度，复合材料的力学性能提高，填充在 75 ~ 80 °C 反应温度下改性得到的纳米 ATH，复合材料的力学性能最好；再升高改性温度，抑制了反应的进行，复合材料的力学性能下降。

表 3 改性温度对 PA6/ 纳米 CGATH 复合材料力学性能的影响

Table 3 Effect of modification temperature on mechanical properties of PA6/ nano-ATH

改性温度/ °C	拉伸强度/ MPa	断裂伸长 率/ %	拉伸弹性模 量/ MPa
65 ~ 70	69. 83	3. 56	2 409
70 ~ 75	71. 36	4. 06	2 103
75 ~ 80	73. 29	4. 86	1 886
80 ~ 85	63. 91	3. 91	2 230
85 ~ 90	62. 72	3. 49	2 110
90 ~ 95	61. 59	3. 43	2 012

注：使用 A₁ 偶联剂，偶联剂质量分数为 1 %，PA6 与 ATH 的质量比为 100/ 30。

2.4 纳米 CGATH 在 PA6 中的分散性

由图 1 (a) 可以看出，填充未改性的纳米 CG-



图 1 纳米 CGATH/ PA6 复合材料电镜照片 (PA6 与 ATH 的质量比为 100/ 30)

Fig. 1 TEM photographs of nano-ATH/ PA6

ATH，由于纳米 CGATH 与 PA6 相容性差，纳米 CGATH 在 PA6 基体中团聚严重；填充经 A₁、A₂ 偶联剂表面处理后的纳米 CGATH 后，纳米 CG-

ATH 与 PA6 相容性得到改善，纳米 CGATH 在 PA6 中的分散均匀，如图 1 (c)、(b)。而经 A₁ 处理后的分散效果更好。

3 结论

1) 偶联剂的质量分数会影响复合材料的力学性能,当偶联剂质量分数为 1.0 % 时,PA6 与 CGATH 的相容性最好,复合材料力学性能最好;

2) 对于填充入 PA6 的 CGATH,钛酸酯偶联剂 A₁ 为最佳改性剂,经 A₁ 处理后,CGATH/PA6 复合材料的拉伸强度为 73.29 MPa,断裂伸长率为 4.86 %,拉伸弹性模量为 1886 MPa;

3) CGATH 的最佳表面处理温度范围 75 ~ 80 ;经偶联剂表面处理后,CGATH 在 PA6 中的分散性明显改善。

参 考 文 献

[1] 彭治汉,施祖培. 塑料工业手册(聚酰胺)[M]. 北京:

化学工业出版社,2001,126 - 129

[2] 金国珍. 工程塑料[M]. 北京:化学工业出版社(材料科学与工程出版中心),2001,492 - 495

[3] 徐建华,郝建薇,赵芸,等. 纳米双羟基复合金属氧化物协同聚磷酸铵阻燃尼龙-6/聚丙烯燃烧及热降解行为的研究[J]. 现代化工,2003,22(3):34 - 39

[4] 卢立山,刘妍,江春贤,等. 超细改性 Al(OH)₃ 阻燃剂的研究[J]. 弹性体,1998,8(4):18 - 23

[5] 郭奋,张纪尧,陈建峰,等. 旋转床-水热耦合法制备改性氢氧化铝的研究[J]. 高校化学工程学报,2003,17(2):190 - 194

[6] 杨金海,张勇,张隐西,等. 添加剂对高填充 HDPE/Al(OH)₃ 复合材料力学性能的影响[J]. 上海交通大学学报,2001,35(7):1081 - 1084

Effect of surface treatment of nano CGATH on mechanical properties of nano CGATH/PA6 system

DUAN Guo-ping ZHANG Peng-yuan CHEN Jian-feng

(Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In this paper, the effects of the mass of coupling agent, the kinds of coupling agent and the modified temperature on the mechanical properties of nano CGATH/PA6 system were studied. By loading the modified nano CGATH which was treated by 1 % A₁ coupling agent at the temperature was 75 ~ 80 , the CGATH/PA6 system was obtained with fine mechanical properties. The surface modification improves the dispersivity of nano CGATH in PA6 considerably.

Key words: surface modified; PA6; mechanical properties

(责任编辑 云志学)

下期预告

TiO₂ 多孔性薄膜的制备及其环境净化性能研究

沉淀法制备纳米钛酸锌粉体的研究

从青霉菌丝体中提取核糖核酸的研究

不锈钢电化学诱导退火过程中的氢及其扩散系数测定

双酚 A 型聚苯并噁嗪的动态力学行为与交联网络结构

2-吡啶硫醇-铜六核配合物的合成及表征

固体酸 Zr(SO₄)₂·4H₂O 催化制备生物柴油

面向表单的对象模型的研究

杨 庆等

曾 东等

李士坤等

李志林等

信春玲等

韩克飞等

曹宏远等

顾 彬等