

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.12.006

## 尼龙 66 / 勃姆石复合材料性能研究

罗观晃<sup>1</sup>, 冉进成<sup>2</sup>, 刘典典<sup>2</sup>, 林晓丹<sup>1</sup>, 官炳桂<sup>2</sup>, 官炳荣<sup>2</sup>

(1. 华南理工大学材料学院, 广州 510610; 2. 华聚塑化科技有限公司, 广东惠州 516127)

**摘要:** 采用熔融挤出法制备了尼龙 (PA)66 / 勃姆石复合材料, 探究了勃姆石粒径、不同偶联剂表面处理和含量对勃姆石填充 PA66 复合材料性能的影响。研究表明, 勃姆石的加入提高了复合材料的力学性能、阻燃性能、导热性、耐热性和热稳定性, 同时具有较好的可加工性。当偶联剂 KH-550 改性的粒径为 1.5  $\mu\text{m}$  的勃姆石质量分数为 50% 时制备的 PA66 / 勃姆石复合材料的综合性能最佳, 复合材料无卤阻燃达 UL94 V-0 级, 热导率为 0.75 W/(m·K), 热变形温度为 169.3℃, 适用于有一定导热、阻燃要求的电子电器元件。

**关键词:** 勃姆石; 尼龙 66; 导热; 阻燃; 耐热

**中图分类号:** TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)12-0025-05

### Study on Properties of Nylon 66 / Boehmite Composites

Luo Guanhuang<sup>1</sup>, Ran Jincheng<sup>2</sup>, Liu Diandian<sup>2</sup>, Lin Xiaodan<sup>1</sup>, Guan Binggui<sup>2</sup>, Guan Bingrong<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510610, China;

2. Huizhou Huaju Plastics Technology Co., Ltd., Huizhou 516127, China)

**Abstract:** Nylon 66 / Boehmite composites were prepared by melt blending. The effects of contents and particle sizes of boehmite, and their modification with different coupling agents on the properties of composites were studied. The results show that properties of composites were improved in mechanical properties, flame retardancy, thermal conductivity, heat resistance, thermal stability and with good processing property. When the mass fraction of Boehmite with 1.5  $\mu\text{m}$  which is modified KH-550 is 50%, the comprehensive properties of the composite are the best. Its flame retardant rating is UL 94 V-0, thermal conductivity is 0.75 W/(m·K), and heat deflection temperature is 169.3℃. The composites are usable for certain electrical and electronic devices requiring flame retardancy and certain thermal conductivity.

**Keywords:** boehmite; nylon 66; thermal conductivity; flame retardant; heat-resistant

勃姆石 (BM) 是一种新型的填料, 分子式为  $\gamma\text{-AlOOH}$ , 因德国化学家约翰·勃姆首先发现认识而得名。BM 为细小白色晶体, 结晶完整、晶粒细小、吸油性低<sup>[1]</sup>, 热稳定性高、热导率高。近年来研究表明, BM 可在聚合物中起增强作用, 能提高复合材料的阻燃、热变形温度、导热性等。C. Özdilek 等<sup>[2-3]</sup> 采用原位聚合法制备 PA6 / BM 纳米复合材料, 当 BM 质量分数为 15% 时, 材料的拉伸弹性模量高达 4230 MPa, 几乎是纯 PA6 的两倍, 复合材料的热变形温度 (HDT) 从纯 PA6 的 67℃ 提高到 155℃。J. Alongi 等<sup>[4]</sup> 采用熔融挤出法制备 BM 质量分数为 2% 的 PA6 / BM 复合材料, 复合材料的极限氧指数 (LOI) 增加了 7.0%。除力学性能、阻燃性能提高外, BM 还具有一定的导热功能。尽管目前没有 BM 热导率的可靠资料, 但以 BM 填充的室温硫化硅橡胶的热导率介于氧化锌与氮化硅之间。当填充 BM

为 200 份时, 硅橡胶热导率约为 0.85 W/(m·K)<sup>[5]</sup>。而莫氏硬度只有 3.5 的 BM 可以克服氧化铝容易磨损螺杆的缺点, 作为导热填料将有很大的实用价值。陈如意等<sup>[6]</sup> 以氧化铝为主导热填料, 添加质量分数 10% 的 BM 复配制备了热导率达到 1.82 W/(m·K) 的导热阻燃复合材料, 此时复合材料的 BM 填充率达到 72% 以上。相对于增强阻燃, BM 导热的研究报道非常少。尼龙 (PA)66 导热、无卤阻燃等高性能改性料有广泛的市场需求<sup>[7]</sup>。笔者通过熔融共混法制备了 PA66 / BM 复合材料, 探究了 BM 粒径、表面改性、含量对复合材料性能的影响, 制备了综合性能良好的复合材料, 以期为进一步开发基于 BM 的高性能复合材料提供参考。

联系人: 林晓丹, 博士, 副研究员, 主要从事高分子材料制备与性能研究

收稿日期: 2015-10-15

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

BM: 白色粉体(粒径分别为0.5,1.5,5.0,8.0  $\mu\text{m}$ ),蚌埠鑫源材料科技有限公司;

PA66: EP158,华峰集团有限公司;

抗氧剂: 1010/168,瑞士汽巴公司;

硅烷偶联剂: KH-550,南京曙光化工厂;

钛酸酯偶联剂: 异丙氧基三(乙二胺基N-乙氧基)钛酸酯(TCA-K-44),异丙氧基三(二辛基焦磷酸酰氧基)钛酸酯(TCA-K38S),南京能德化工有限公司。

### 1.2 主要仪器及设备

同向双螺杆挤出机: TSE-40B型,南京瑞亚弗斯特高聚物装备有限公司;

注塑机: CJ120M3V型,震德塑料机械厂有限公司;

电子密度仪: 东莞市宏拓仪器有限公司;

数显冲击试验机: GT-7045-MD型,高铁检测仪器有限公司;

HDT测试仪: GT-HV200-C6型,高铁检测仪器有限公司;

电子拉力试验机: AI-7000M型,高铁检测仪器有限公司;

高速混合机: FW100型,天津市泰斯特仪器有限公司;

LOI仪: FIT 0077型,英国燃烧测试技术有限公司;

水平垂直燃烧箱: UL,英国燃烧测试技术有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): EVO18型,德国ZEISS公司;

差示扫描量热(DSC)仪: 200 F3型,德国耐驰仪器制造有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪: XNR-400GM型,承德市科承试验机有限公司;

热重(TG)分析仪: 209 F1型,德国NETZSCH公司;

导热系数测试仪: DRPL-1型,湘潭市仪器仪表有限公司。

### 1.3 试样制备

(1) BM的表面改性。

按BM用量计算偶联剂的用量(均为质量分数0.5%~2.0%),将称取的硅烷偶联剂KH-550、钛酸

酯偶联剂K-44和K38S分别与无水乙醇按体积比1:4配成溶液待用。将配好的溶液慢慢倒入盛有BM(粒径为0.5,1.5,5.0,8.0  $\mu\text{m}$ )的高速混合机中,高速混合15 min后出料。

(2) PA66/BM复合材料的制备。

将干燥好的PA66与经过表面改性后的BM质量分数为10%~60%)置于高速混合机中高速搅拌混合均匀,再按配方加入干燥好的抗氧剂,高速搅拌混合后出料,双螺杆熔融挤出,自来水冷却,牵引切粒,所得粒料在真空烘箱100℃烘干10 h,用注塑机注塑制成标准试样。

### 1.4 性能测试与表征

拉伸强度按照ASTM D638-2003测试,拉伸速度10 mm/min;

弯曲强度按照ASTM D790-2010测试,测试速度10 mm/min;

缺口冲击强度按照ASTM D256-2006测试;

MFR按照GB/T 3682-2000测试,测试条件为275℃,2.16 kg;

HDT按照ASTM D648-2007测试,载荷条件为1.82 MPa,升温速率为120℃/h;

LOI按照GB/T 2406-1993测试,试样尺寸150 mm×8.0 mm×4.0 mm;

TG分析: 在空气氛围中,测试温度为30~700℃,升温速率20℃/min;

热导率按照ASTM D5470-2012测试,直径30 mm,厚度2.0 mm;

SEM测试: 在液氮中冷却、脆断、喷金,观察形貌并拍照。

## 2 结果与讨论

### 2.1 BM粒径对复合材料力学性能的影响

表1列出BM粒径(BM质量分数为30%,偶联剂为KH-550,质量分数为1.0%)对PA66/BM复合材料的力学性能的影响。

表1 BM粒径对复合材料力学性能的影响

| BM粒径/ $\mu\text{m}$ | 拉伸强度/<br>MPa | 弯曲强度/<br>MPa | 缺口冲击强度/<br>( $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ) |
|---------------------|--------------|--------------|----------------------------------------------|
| 未添加                 | 76.36        | 115.41       | 4.78                                         |
| 0.5                 | 78.77        | 124.33       | 6.25                                         |
| 1.5                 | 81.61        | 130.12       | 5.77                                         |
| 5.0                 | 79.24        | 127.08       | 5.23                                         |
| 8.0                 | 77.16        | 125.66       | 4.82                                         |

从表1可以看出,BM的填充在一定程度上提高了PA6/BM复合材料的各项力学性能,粒径

最小在  $0.5\ \mu\text{m}$  时,复合材料的冲击性能提高了 30.7%,这很可能是 BM 作为无机刚性粒子引起的增韧效果。但 BM 粒径为  $1.5\ \mu\text{m}$  时制备的复合材料的拉伸强度和弯曲强度更优,综合考虑,以下选择粒径为  $1.5\ \mu\text{m}$  的 BM 作进一步研究。

## 2.2 不同偶联剂表面处理的 BM 对 PA66 / BM 复合材料力学性能的影响

图 1、图 2、图 3 分别列出不同偶联剂处理的 BM 对 PA66 / BM 复合材料拉伸强度、弯曲强度以及缺口冲击强度的影响。由图 1 ~ 图 3 可以看出, KH-550 表面处理的 BM 的复合材料的拉伸、弯曲、冲击性能比 K-44, K38S 钛酸酯偶联剂以及未进行表面处理的更优。其中, KH-550 质量分数为 1.5% 时对 BM 进行表面处理的力学性能最佳,因为 KH-550 与 BM 表面的羟基和尼龙侧链的羧基反应使 PA66 基体与 BM 结合更紧密。

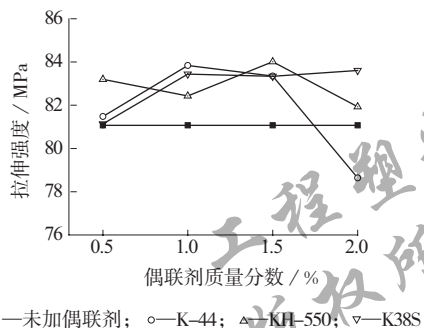


图 1 不同偶联剂处理的 BM 对 PA66 / BM 复合材料拉伸强度影响

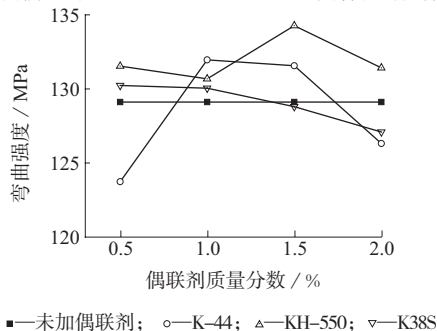


图 2 不同偶联剂处理的 BM 对 PA66 / BM 复合材料弯曲强度影响

## 2.3 BM 含量对 PA66 / BM 复合材料性能的影响

由以上分析可知,用质量分数 1.5% 的 KH-550 表面处理的 BM 填充 PA66 的力学性能最佳,以下实验均采用质量分数为 1.5% 的 KH-550 对 BM 进行表面处理。

(1) BM 含量对 PA66 / BM 复合材料力学性能的影响。

表 2 列出 BM 含量对 PA66 / BM 复合材料力学性能的影响。

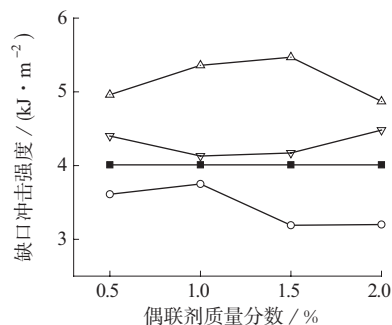


图 3 不同偶联剂处理的 BM 对 PA66 / BM 复合材料

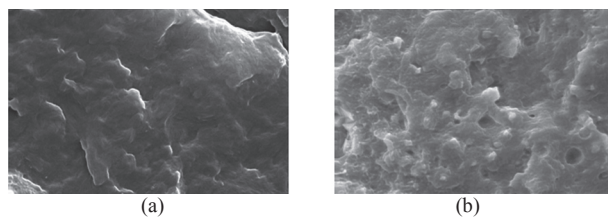
缺口冲击强度的影响

表 2 BM 含量对 PA66 / BM 复合材料力学性能的影响

| BM 质量分数 / % | 拉伸强度 / MPa | 拉伸弹性模量 / MPa | 弯曲强度 / MPa | 弯曲弹性模量 / MPa | 缺口冲击强度 / (kJ·m <sup>-2</sup> ) |
|-------------|------------|--------------|------------|--------------|--------------------------------|
| 0           | 76.36      | 1 572        | 115.4      | 2 260        | 4.78                           |
| 10          | 81.52      | 1 845        | 130.6      | 3 157        | 4.17                           |
| 20          | 82.36      | 2 012        | 131.3      | 3 322        | 4.46                           |
| 30          | 84.01      | 2 152        | 134.3      | 3 807        | 5.47                           |
| 40          | 87.95      | 2 332        | 146.3      | 4 318        | 5.53                           |
| 50          | 93.48      | 2 702        | 157.8      | 5 037        | 5.36                           |
| 60          | 88.57      | 2 607        | 150.2      | 4 889        | 3.76                           |

由表 2 可知,随着 BM 含量的增加,复合材料的拉伸性能、弯曲性能和缺口冲击强度呈现先升后降的趋势,拉伸强度和弯曲强度在 BM 质量分数为 50% 时达到最大,分别为 93.48 MPa 和 157.8 MPa。缺口冲击强度在 BM 质量分数为 40% 时达到最大的 5.53 kJ/m<sup>2</sup>,在质量分数为 50% 时缺口冲击强度轻微下降,质量分数为 60% 时则开始表现出脆性。综上所述, BM 质量分数为 50% 时,复合材料综合力学性能最佳。

图 4 是 BM 质量分数为 50% 的 PA66 / BM 复合材料与纯 PA66 的 SEM 照片。由图 4 可以看出, BM 均匀分散在 PA66 基体中,与基体界面模糊,两者结合良好,这也是 BM 在大含量填充时仍能很好增强基体的主要原因。同时, BM 表面改性后不容易团聚,加工过程中更顺畅,在高含量填充时不出现断条、下料口堵料、螺杆扭矩过大导致停机等状况,加工性好。



a—纯 PA66 ; b—BM 质量分数 50%

图 4 PA66 及 PA66 / BM 复合材料的 SEM 照片

## (2) BM 含量对复合材料阻燃性的影响。

BM 在高温下可分解成氧化铝和水,热分解过程吸热,放出的水蒸气可以稀释可燃性气体,产生的氧化铝固体可以阻止延缓燃烧速率,有阻燃效果<sup>[4,8]</sup>。BM 的初始分解温度在 490℃ 以上,PA66 的加工温度一般在 270~300℃,可保证其在加工过程中不分解,从而不影响复合材料性能。

表 3 列出 BM 含量对 PA66/BM 复合材料阻燃性的影响。

表 3 BM 含量对复合材料阻燃性的影响

| BM 质量分数 / % | LOI / % | UL 94 (3.2 mm) | 燃烧现象    |
|-------------|---------|----------------|---------|
| 0           | 23.7    | V-2            | 严重滴落,燃棉 |
| 10          | 23.7    | V-2            | 严重滴落,燃棉 |
| 20          | 23.5    | V-2            | 严重滴落,燃棉 |
| 30          | 23.1    | V-2            | 滴落,燃棉   |
| 40          | 25.8    | V-1            | 滴落,不燃棉  |
| 50          | 36.8    | V-0            | 不滴落     |
| 60          | 38.6    | V-0            | 不滴落     |

由表 3 可知,随着 BM 的含量的增加,复合材料越来越难燃,纯 PA66 容易燃烧,且燃烧过程中严重滴落燃棉,LOI 仅为 23.7%。但在其质量分数为 30% 时 PA66/BM 复合材料的 LOI 不升反降,可能是 BM 在其中起着“烛芯效应”,使复合材料 LOI 更低。但在质量分数为 40% 时复合材料不滴落,当 BM 质量分数为 50% 以上时复合材料阻燃等级达到 UL 94 V-0 级,表现出较好的阻燃性,在垂直燃烧试验中产生的烟雾也更少,具有抑烟效果。

## (3) BM 含量对复合材料导热性的影响。

BM 的导热性较好,但研究甚少,具体的热导率也没有权威的资料显示。图 5 示出 BM 含量对 PA66/BM 复合材料热导率的影响。

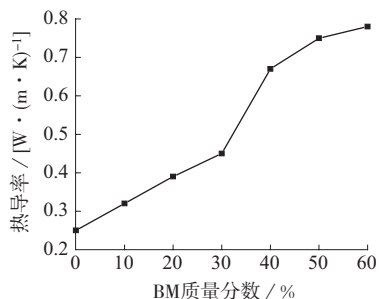


图 5 BM 含量对 PA66/BM 复合材料热导率的影响

由图 5 看出,随着 BM 含量的增大,复合材料的热导率越来越大,在质量分数为 30%~40% 时增幅最明显,在其质量分数大于 50% 的热导率增幅趋于平缓,当其质量分数为 50% 时,热导率为 0.75 W/(m·K),当质量分数为 60% 时,热导率达 0.78 W

/(m·K),PA66/BM 复合材料具备良好的导热性。另外,BM 的莫氏硬度很小,仅为 3.5,而常用的导热填料氧化铝的莫氏硬度为 9.0,BM 硬度小在用螺杆挤出生产时不容易磨损螺杆,具备更好的加工性。

## (4) BM 含量对复合材料耐热性能的影响。

图 6 为 BM 含量对 PA66/BM 复合材料热变形温度(HDT)的影响。由图 6 可以看出,纯 PA66 的耐热性能较差,HDT 只有 66.8℃,填充 BM 显著提高复合材料的 HDT,含量越大 HDT 越高。当质量分数为 50% 时,复合材料 HDT 为 169.3℃,当质量分数为 60% 时,复合材料的 HDT 达到 178.6℃,比基体提高 167.4%,表现出较好的耐热性能。

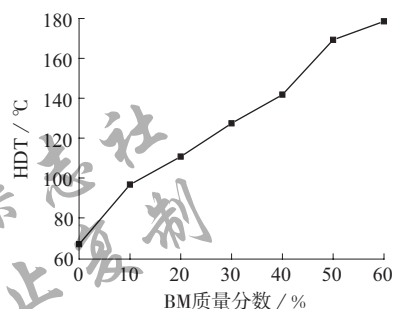


图 6 BM 含量对 PA66/BM 复合材料热变形温度的影响

## (5) BM 含量对复合材料密度的影响。

BM 的密度为 3.5 g/cm<sup>3</sup>,氧化铝的密度为 3.9 g/cm<sup>3</sup>,氧化锌为 5.6 g/cm<sup>3</sup>,BM 在导热填料中密度较小,所填充的导热复合材料密度小。图 7 示出 BM 含量对 PA66/BM 复合材料密度的影响。从图 7 可知,BM 的含量越多密度越大,当 BM 质量分数为 50% 时,热导率为 0.75 W/(m·K),密度仅为 1.588 g/cm<sup>3</sup>,表现出良好的导热性和低密度。

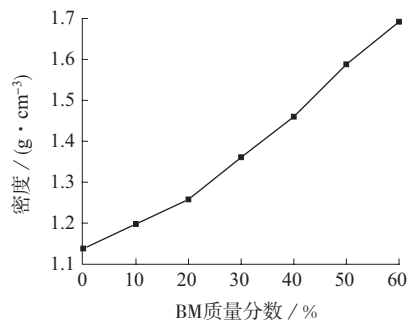


图 7 BM 含量对 PA66/BM 复合材料密度的影响

## (6) BM 含量对复合材料 MFR 的影响。

图 8 是 BM 含量对 PA66/BM 复合材料 MFR 的影响。从图 8 看出,BM 的加入阻碍了分子链的运动,复合材料的流动性变差,MFR 越来越小,在 BM 小于质量分数 50% 时,复合材料的流动性尚好,

达到 16.0 g / 10 min, 大于质量分数 60% 时材料流动性欠佳, 不适合注射成型加工。

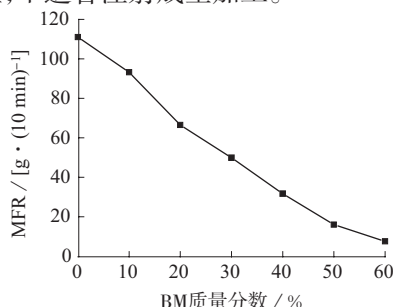


图 8 BM 含量对 PA66 / BM 复合材料 MFR 的影响

## 2.4 PA66 / BM 复合材料的 TG 分析

图 9 为 PA66 / BM 复合材料、BM 和 PA66 的 TG 曲线。由图 9 可知, BM 热稳定性好, 初始分解温度高达 491.2 °C, 最大分解温度为 543.5 °C。BM 质量分数为 50% 的 PA66 / BM 复合材料的初始分解温度为 436.5 °C, 较 PA66 提高 25.9 °C, 复合材料最大分解温度 467.3 °C, 较基体提高 15.6 °C, 这表明 PA66 / BM 复合材料具备优异的热稳定性, 可在较大温度范围成型加工。

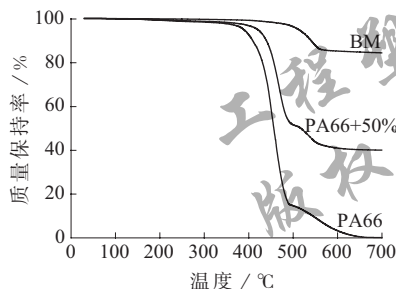


图 9 PA66, BM 及 PA66 / BM 复合材料的 TG 曲线

## 3 结论

(1) 选用质量分数为 1.5% 偶联剂 KH-550 对粒径为 1.5 μm 的 BM 进行表面改性, 当改性 BM 的质量分数为 50% 时, 制得的 PA66 / BM 复合材料的力学性能最佳, 拉伸强度为 93.48 MPa, 弯曲强度为 157.8 MPa, 缺口冲击强度为 5.36 kJ / m²。

(2) BM 经偶联剂 KH-550 表面改性后不容易团聚, 制备复合材料过程顺畅, 对螺杆磨损小, 具备良好的可加工性。

(3) BM 质量分数为 50% 时, PA66 / BM 复合材料的综合性能最佳: 无卤阻燃等级达到 UL94 V-0

级, 热导率为 0.75 W / (m · K), HDT 为 169.3 °C, MFR 为 16.0 g / 10 min 初始分解温度达 436.5 °C, 热稳定性高, 流动性好, 具备良好的加工成型特性。

(4) 制备的 BM 质量分数为 50% 的 PA66 / BM 复合材料可用于导热、阻燃和耐热的电子电器的塑料元器件。

## 参考文献

- [1] 周俊文, 王建立, 宋为聪. 低钠薄水铝石耐热阻燃剂的开发及应用[J]. 轻金属, 2014(5):16-19.  
Zhou Junwen, Wang Jianli, Song Weicong. Development and application of Boehmite with low sodium for heat-resistant flame retardant[J]. Light Metals, 2014(5):16-19.
- [2] Özdilek C, Kazimierzczak K, Picken S J. Preparation and characterization of titanate-modified Boehmite-polyamide-6 nanocomposites[J]. Polymer, 2005, 46(16):6 025-6 034.
- [3] Özdilek C, Norder B, Picken S J. A study of the thermo-mechanical behavior of Boehmite-polyamide-6 nanocomposites[J]. Thermochimica Acta, 2008, 472(1-2):31-37.
- [4] Alongi J, Poskovic M, Visakh P M, et al. Cyclodextrin nanosponges as novel green flame retardants for PP, LLDPE and PA6[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88(4):1 387-1 394.
- [5] 吴娜, 孙全吉, 刘梅, 等. 导热填料对室温硫化硅橡胶性能的影响[J]. 粘接, 2012(8):61-63.  
Wu Na, Sun Quanji, Liu Mei, et al. Study on the properties of RTV silicone rubber enhanced with different conductive fillers[J]. Adhesion, 2012(8):61-63.
- [6] 陈如意, 甘典松, 黄安民, 等. 高流动性聚酰胺基无卤阻燃导热复合材料及其制备方法: 中国, 103483809A[P]. 2014-01-01.  
Chen Ruyi, Gan Diansong, Huang Anming, et al. Preparation and properties of high flow halogen-free flame retardant thermal conductive polyamide based composites:CN, 103483809A[P]. 2014-01-01.
- [7] 林晓丹, 曾幸荣, 张金柱, 等. PA66 导热绝缘塑料的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(4):7-9.  
Lin Xiaodan, Zeng Xingrong, Zhang Jinzhu, et al. Preparation and properties of insulating thermal conductive PA66[J]. Engineering Plastics Application, 2006, 34(4):7-9.
- [8] Cai Yuhang, Zhao Mengmeng, Wang Henti, et al. Synthesis and properties of flame-retardant poly(vinyl alcohol) / pseudo-Boehmite nanocomposites with high transparency and enhanced refractive index[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 99(13):53-60.

## 可用于保险杠的超级烯烃聚合物诞生

近日, 丰田汽车公司与三菱油化、住友化学工业、宇部兴产、东燃化学公司共同开发出一种超级烯烃聚合物, 作为保险杠优先选择塑料材料。以前橡胶改性 PP 时, 橡胶相中的弹性体为分散结构, 而超级聚烯烃聚合物与之相反, 与弹性

相中厚度 1 000 nm 的树脂为并列结构。由于这种结晶结构强化了弹性体, 使新树脂具有很高的刚性, 制造大型一体化汽车保险杠时, 新材料成型性 (流动性) 约为现行树脂的 2 倍, 表面硬度也为现行树脂的 2 倍, 刚性为 1~5 倍, 而且质量减轻 15%。  
(中聚网)