

# 偶联剂对 PPS/PA66/T-ZnOw 复合材料力学性能的影响

吕召胜 赵红玉 刘苏芹 何杰

郭洪鑫

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031) (北京滨特尔清明环保设备有限公司, 北京 102206)

**摘要** 采用硅烷偶联剂 KH-560 和钛酸酯偶联剂 TM-38S 对四针状氧化锌晶须(T-ZnOw)进行表面改性,制备了相应的聚苯硫醚(PPS)/尼龙(PA)66/T-ZnOw 复合材料,研究了两种偶联剂及其复合体系对 T-ZnOw 表面改性效果和相应复合材料力学性能的影响,并利用扫描电子显微镜对复合材料的断面形态进行了观察。结果表明,钛酸酯偶联剂 TM-38S 对 T-ZnOw 的表面改性效果要优于硅烷偶联剂 KH-560;两种偶联剂均提高了复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度,但对复合材料的弯曲强度影响不大。其中 TM-38S 改性 T-ZnOw 与 PPS/PA66 复合后所得材料的力学性能优于 KH-560 改性 T-ZnOw 的材料。两种偶联剂的复合体系虽然可以弥补 KH-560 副反应对 T-ZnOw 表面改性的不利影响,但对改善复合材料力学性能的协同作用不明显。

**关键词** 四针状氧化锌晶须 聚苯硫醚 尼龙 66 偶联剂 表面改性

四针状氧化锌晶须(T-ZnOw)为白色松软状物质,其晶体具有空间正四面体构型,即晶须有一核心,从核心径向方向伸展出 4 根针状微纤维单晶体<sup>[1]</sup>。T-ZnOw 晶体内部缺陷少,杂质含量低,不仅力学性能优异,而且还具有减振隔音、耐磨防滑、抗菌抗静电及吸收电磁波等功能,因此在国防、电子、化工、交通等领域得到了广泛应用<sup>[2-3]</sup>。

聚苯硫醚(PPS)是一种耐高温、耐辐射、耐腐蚀、无毒、难燃及具有良好加工性能的特种工程塑料,但存在韧性较差、成本较高的缺点<sup>[4]</sup>。通过共混改性和复合改性可以改善 PPS 的综合性能,扩大其应用范围。PPS/尼龙(PA)66 共混合合金是一个成熟的共混改性体系<sup>[5]</sup>,该类共混合合金一般具有良好的耐热性和加工流动性,但在强度方面不够理想<sup>[6]</sup>。T-ZnOw 由于本身独有的四针状结构,理论上可以显著地各向同性增强 PPS/PA66 共混合合金<sup>[7]</sup>。T-ZnOw 的加入还可以使 PPS/PA66 共混合合金获得各种新的功能。但是 T-ZnOw 与 PPS/PA66 合金材料的化学性质差异较大,两者极不相容。因此在制备 T-ZnOw 增强 PPS/PA66 合金之前必须对 T-ZnOw 进行表面改性。笔者采用硅烷和钛酸酯两种偶联剂对 T-ZnOw 进行表面处理,制备了 PPS/PA66/T-ZnOw 复合材料。重点研究了这两种偶联剂及其复合体系对 T-ZnOw 的表面改性效果和相应复合材料力学性能的影响,并分析了偶联剂在复合材料中的作用机理。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

PPS: 四川得阳科技股份有限公司;

PA66: 江苏宜兴化学试剂厂;

T-ZnOw: AT-12, 成都交大晶宇科技有限公司;  
增容剂: 自制;

硅烷偶联剂: KH-560, 南京曙光化工厂;

钛酸酯偶联剂: TM-38S, 江苏仪征天扬化工厂。

### 1.2 仪器、设备

双螺杆挤出机: ZSE27HP 型, 德国 Leistritz 公司;

高温注塑机: BA950/500 型, 奥地利 Battenfield 公司;

扫描电子显微镜(SEM): QUANTA200 型, 荷兰 FEI 公司;

万能试验机: Sintech2/DI 型, 美国 MTS 公司;

冲击试验机: X CJ-22 型, 承德市试验机总厂。

### 1.3 试样制备

#### (1) T-ZnOw 的表面改性

采用 KH-560、TM-38S 两种偶联剂对 T-ZnOw 进行表面处理,处理步骤为: ①将 KH-560 加入 pH 值为 4~5 的丙酮水溶液中进行水解,然后将其加入到 T-ZnOw 的水悬浮液中,恒温搅拌一定时间,洗涤过滤干燥,得到硅烷改性的 T-ZnOw, 标示为 1<sup>#</sup>T-ZnOw。②将 TM-38S 的丙酮溶液加入到 T-ZnOw 的丙酮悬浮液中,恒温搅拌一定时间,洗涤过滤干燥,得到钛酸酯改性的 T-ZnOw, 标示为 2<sup>#</sup>T-ZnOw。③按步骤①先用 KH-560 对 T-ZnOw 进行表面处理,然后加入 TM-38S 的丙酮溶液,继续恒温搅拌一定时间,洗涤过滤干燥,得到硅烷和钛酸

酯复合改性的 T-ZnOw, 标示为 3<sup>#</sup>T-ZnOw。

(2) PPS/PA66/T-ZnOw 复合材料试样制备

按照相同的配比分别将未处理的 T-ZnOw 和 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>T-ZnOw 与 PPS、PA66、增容剂在双螺杆挤出机中进行熔融共混, 得到 4 批 PPS/PA66/T-ZnOw 复合材料, 然后在注塑机上制备成标准试样, 分别标示为 0<sup>#</sup>、1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 试样。

1.4 性能测试

(1) 活化指数

称取一定量的改性 T-ZnOw 粉末, 将其加入到装有一定体积蒸馏水的烧杯中, 振荡搅拌一段时间后静置, 待粉体沉降后取出烧杯底部沉降粉体, 烘干、称重, 然后计算其活化指数, 作为改性效果的评价指标。活化指数(*H*) 用下式表示:

$$H = \frac{(\text{T-ZnOw 粉体总质量} - \text{沉降粉体总质量})}{\text{T-ZnOw 粉体总质量}}$$

(2) 力学性能

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试;

缺口冲击性能按 GB/T 1043-1993 测试。

(3) 断面形态观察

将试样冲击脆断断面经喷金处理, 用 SEM 观察并拍照, 扫描加速电压为 20 kV。

2 结果与讨论

2.1 偶联剂种类对 T-ZnOw 表面改性效果的影响

硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂拥有不同的化学结构, 各自对 T-ZnOw 的表面改性效果会产生不同的影响。活化指数(*H*) 可以反映出 T-ZnOw 的表面改性效果, 这是因为 T-ZnOw 经偶联剂有效改性后, 则其表面的极性大为降低, 呈现出较强的疏水性, 因此可以在水中漂浮不沉。表 1 为偶联剂用量为 T-ZnOw 质量的 1% 时, 3 种表面改性 T-ZnOw 的活化指数。

表 1 3 种表面改性 T-ZnOw 的活化指数

| 1 <sup>#</sup> T-ZnOw | 2 <sup>#</sup> T-ZnOw | 3 <sup>#</sup> T-ZnOw <sup>1)</sup> |
|-----------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| 0.14                  | 0.98                  | 0.92                                |

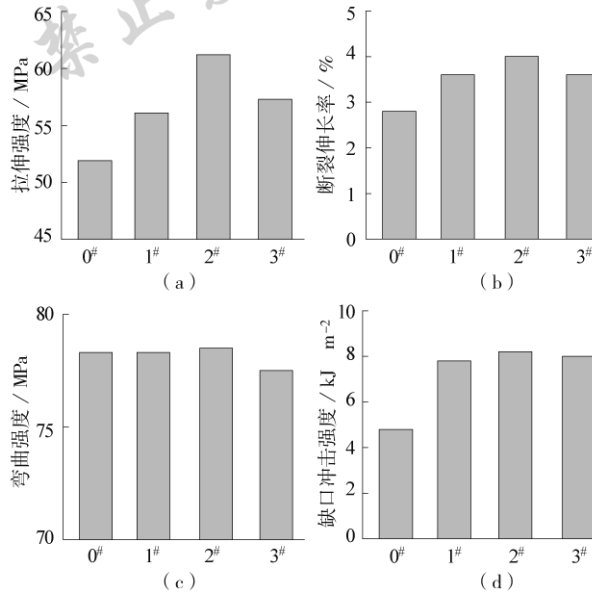
注: 1) KH-560 与 TM-38S 的配比为 1:4

由表 1 可以看出, 在相同偶联剂用量下, 2<sup>#</sup>T-ZnOw 的活化指数最高, 接近于 1; 而 1<sup>#</sup>T-ZnOw 的活化指数最低, 绝大部分沉降在水中。这说明 TM-38S 对 T-ZnOw 的表面改性效果要优于 KH-560, 这种现象可能与两种偶联剂与无机物不同的作用方式有关。KH-560 需要先水解其三个甲氧基, 待形成

三个硅醇基后才能与 T-ZnOw 表面吸附的 -OH 形成氢键或化学键合。为了促进 KH-560 的水解反应, 一般需加酸调节溶液的 pH 值; 但是, 在酸的催化下, 硅醇基之间也能相互缩聚成低聚物。这种缩聚反应有可能减少了与无机物有效作用的硅醇基数, 并且容易在 T-ZnOw 表面形成无效的多分子层, 降低了 KH-560 的偶联效率。而 TM-38S 中亲无机相只有一个烷氧基, 烷氧基可以直接与 T-ZnOw 的 -OH 发生作用而在 T-ZnOw 表面形成单分子层, 从而使绝大部分 TM-38S 都能与 T-ZnOw 发生有效作用, 因此保持了较高的偶联效率。另外, 3<sup>#</sup>T-ZnOw 的活化指数几乎接近于 2<sup>#</sup>T-ZnOw, 这说明 TM-38S 能够弥补 KH-560 的副反应对 T-ZnOw 表面改性所带来的不利影响。

2.2 偶联剂对 PPS/PA66/T-ZnOw 复合材料力学性能的影响

图 1 为 4 种 PPS/PA66/T-ZnOw 复合材料力学性能的测试结果。



a—拉伸强度; b—断裂伸长率; c—弯曲强度; d—缺口冲击强度

图 1 4 种 PPS/PA66/T-ZnOw 复合材料的力学性能

由图 1 可以看出, T-ZnOw 经过偶联剂处理后, PPS/PA66/T-ZnOw 复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度均得到了提高, 而弯曲强度变化不大, 只有 3<sup>#</sup> 试样稍有下降。复合材料力学性能的提高表明, KH-560 和 TM-38S 在 T-ZnOw 与 PPS/PA66 合金之间均产生了较为有效的偶联作用。

由图 1 还可以看出, 2<sup>#</sup> 试样的力学性能要高于 1<sup>#</sup> 试样(缺口冲击强度相差不大)。就偶联剂与 T-

ZnOw 的结合来说, KH-560 与 T-ZnOw 之间的有效作用点要少于 TM-38S, 使 T-ZnOw 表面的有机化程度较低。因此 1<sup>#</sup> 试样中 T-ZnOw 与基体界面结合薄的部分相对较多, 这就削弱了 T-ZnOw 分散、传递应力的能力, 降低了复合材料的强度。但就偶联剂与基体树脂的结合而言, KH-560 含有缩水甘油醚基团, 可以与 PA66、PPS 形成氢键或化学键合。因此, 1<sup>#</sup> 试样中 T-ZnOw 与基体树脂能够在有效作用点上形成较强的界面结合。这样就避免了当复合材料受到外力冲击时, T-ZnOw 从基体树脂中完全脱粘或拔出, 从而使 T-ZnOw 保持了终止和钝化微裂纹的能力, 在一定程度上提高了复合材料的韧性。

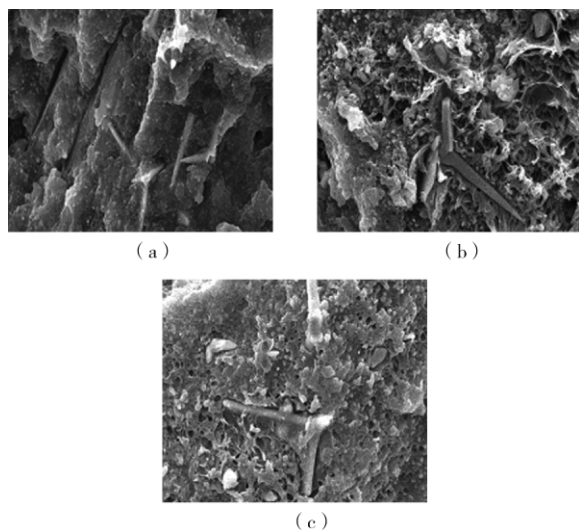
与 KH-560 相比, TM-38S 的亲有机相含有 3 个长链烷基 ( $-C_8H_{17}$ ), 与 PPS、PA66 这些极性树脂不相容, 但它可以与基体树脂中增容剂的非极性长链缠结在一起, 再借增容剂与 PPS、PA66 进行结合。这种长链缠结可转移应力, 提高材料的冲击强度<sup>[8]</sup>; 然而增容剂在基体树脂中的含量较低, 只有部分 TM-38S 能与基体产生长链缠结。因此 2<sup>#</sup> 试样中 T-ZnOw 与基体界面也会存在着界面结合薄的部分, 削弱了长链缠结改善复合材料冲击强度的能力, 使 2<sup>#</sup> 试样的缺口冲击强度与 1<sup>#</sup> 试样相比提高不多。

另外, 由 TM-38S 和 KH-560 复合处理的 3<sup>#</sup> 试样的拉伸强度和缺口冲击强度较 1<sup>#</sup> 试样稍有提高, 与 2<sup>#</sup> 试样相差不大, 只有弯曲强度有所下降。这说明 TM-38S 虽能弥补 KH-560 副反应对 T-ZnOw 表面改性的不利影响, 但两种偶联剂的协同作用并不强, 这可能与两者的复合方式、复合处理工艺及相互间的配比有关, 有待于进一步研究。

### 2.3 PPS/PA66/T-ZnOw 复合材料的断面形态

图 2 为 0<sup>#</sup>、1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup> 试样冲击断面的 SEM 照片。由图 2a 可以看出, 未经表面处理的 0<sup>#</sup> 试样中, 一些 T-ZnOw 发生了完全脱粘, 在基体树脂中留下了针状孔痕, 其边缘清晰, 周围的基体树脂无明显的塑性形变; 另一些虽然没有被完全拔出, 但出现了局部脱粘和裸露的现象, 周围的基体树脂也未发生明显的形变。这说明未经处理的 T-ZnOw 虽然与基体树脂有着一定的界面结合, 但其结合强度较为薄弱。

在图 2b 中, 经 KH-560 改性的 T-ZnOw 表面比较光滑, 粘连的树脂较少, 并且也出现了局部脱粘和裸露现象, 但是其周围的基体树脂发生了明显的塑性形变。这说明 KH-560 与 T-ZnOw 的有效作用点



a—0<sup>#</sup> 试样; b—1<sup>#</sup> 试样; c—2<sup>#</sup> 试样

图 2 3 种试样冲击断面的 SEM 照片

相对较少, 从而使 T-ZnOw 与基体界面存在着较多的结合薄弱部分, 但 KH-560 在有效作用点上可以使 T-ZnOw 与基体树脂较为牢固地结合在一起, 这样 T-ZnOw 可通过这些有效作用点不仅能传递和分散较多的应力, 而且还可促使周围的基体树脂产生塑性形变来耗散冲击能量, 从而提高了复合材料的力学性能。

图 2c 示出 TM-38S 处理的 T-ZnOw 镶嵌于基体树脂之中, 其表面较为粗糙, 粘连的树脂较多; 但两者的界面存在着一定的空隙, 周围基体树脂的塑性形变不如 1<sup>#</sup> 试样明显。这说明 TM-38S 与 T-ZnOw 之间的有效作用点较多, 因此通过增容剂可以使 T-ZnOw 与基体树脂之间产生较好的界面结合。一般说来, 复合材料通过界面间的长链缠结来耗散外界能量, 但 TM-38S 与基体树脂之间的部分界面因为相容性问题而存有结合薄的部分, 这部分抵消了 TM-38S 与增容剂的长链缠结对提高复合材料缺口冲击强度的贡献, 以至于 2<sup>#</sup> 试样的缺口冲击强度与 1<sup>#</sup> 试样相比提高不大。

由图 2 可以看出, 共混复合使 T-ZnOw 的四针状形态大多受到破坏, 仅留下 1~2 个纤维状单晶体, 从而使 T-ZnOw 承载应力的能力也相应降低。而表面处理对 T-ZnOw 四针状形态的保持并无改善。这也许是经过表面处理 after 复合材料的弯曲强度变化不大的原因。

### 3 结论

(1) 钛酸酯偶联剂 TM-38S 对 T-ZnOw 的表面改性效果优于硅烷偶联剂 KH-560, 两者的复合改

性能能够弥补硅烷偶联剂 KH-560 副反应对 T-ZnOw 的表面改性的不利影响。

(2) 加入经偶联剂处理的 T-ZnOw, 可使 PPS/PA66/T-ZnOw 复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度均得到提高, 但弯曲强度变化不大。

(3) 用 TM-38S 处理 T-ZnOw 的 2<sup>#</sup> 试样的力学性能优于 KH-560 处理的 1<sup>#</sup> 试样, 但两者的缺口冲击强度相差不大。

(4) 采用 KH-560 和 TM-38S 复合改性 T-ZnOw, 对改善复合材料力学性能的协同作用不明显。

#### 参考文献

[1] 陈红纳, 刘光桦. 四脚状氧化锌晶须的性能及其研究进展[J].

特种橡胶制品, 2006, 27(2): 50-55.

[2] 皮锦红, 王章忠. 四针状氧化锌晶须的研究现状及应用[J]. 南京工程学院学报: 自然科学版, 2003, 2(3): 1-6.

[3] 陈艺锋, 唐漠堂, 杨声海, 等. 四针状氧化锌晶须的研究进展[J]. 材料导报, 2004, 18(1): 39-42.

[4] 刘冠生, 梁基照. PPS 的共混改性[J]. 塑料科技, 2005(3): 17-21.

[5] 马海云, 殷锦捷. 聚苯硫醚共混合金的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(11): 68-70.

[6] 陈晓媛, 卢艾, 王港. 聚苯硫醚共混复合材料结构与性能研究[J]. 塑料工业, 2004, 32(6): 34-37.

[7] 戈明亮. 聚苯硫醚填充改性的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(9): 68-70.

[8] 肖卫东, 何本桥, 何培新, 等. 聚合物材料用化学助剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 202.

## EFFECT OF COUPLING AGENTS ON MECHANICAL PROPERTIES OF PPS/PA66/T-ZNOW COMPOSITES

Lü Zhaosheng, Zhao Hongyu, Liu Suqin, He Jie

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

Guo Hongxin

(Beijing Pentair Water Jetting Co. Ltd., Beijing 102206, China)

**ABSTRACT** The surface of tetra-needle like zinc oxide whisker (T-ZnOw) was modified by silane coupling agent (KH-560) and titanate coupling agent (TM-38S). Then PPS/PA66/T-ZnOw composites were prepared correspondingly. The effects of two kinds of coupling agents and their compound system on the surface modification of T-ZnOw and the mechanical properties of PPS/PA66/T-ZnOw composites were investigated. Simultaneously, the micrographs of impact fracture surface of composites were studied by means of SEM. The results indicated that the surface modification effect of TM-38S on T-ZnOw was better than that of KH-560; the coupling agents improved tensile strength, impact strength and elongation at break of PPS/PA66/T-ZnOw composites but had no effect on bending strength. Additionally, the mechanical properties of composite with TM-38S modified T-ZnOw were better. Although the compound system of two kinds of coupling agent could improve the surface modification effect of KH-560, it had no obvious synergistic effect on the mechanical properties of PPS/PA66/T-ZnOw composite.

**KEYWORDS** T-ZnOw, PPS, PA66, coupling agent, surface modification

## 北京星贝达化工材料有限公司

(重庆、上海、广州也设仓库, 供现货)

阻燃剂: 十溴二苯乙烷、聚溴化苯乙烯(适于尼龙、聚酯, 热稳定性好, 不析出)、聚碳酸酯阻燃剂 BC-58/52(适于 PC、PBT、PC/ABS 合金, 热稳定性好)、十溴二苯醚、四溴双酚 A、溴化环氧、DP-45、磷酸三苯酯、三氧化二锑、锑酸钠

PVC 热稳定剂: 环保 Ca-Zn 稳定剂、Ba-Zn 稳定剂、Pb-Ba 稳定剂

润滑剂: 阿克苏诺贝尔油酸酰胺、芥酸酰胺、EBS 等

抗氧剂: 抗氧剂 1010、1076、1098、168、DSTDP、DLTP、TBM-6(300)、330、TNPP

增韧剂和相容剂: MBS E-920、聚酯增韧剂 ST-2000、尼龙增韧剂 ST-4100A(超低温下增韧)、G-PP、G-PE、G-POE、聚烯烃弹性体 POE、SEBS、SIS 等

铝合金门窗尼龙隔热条、PA66 回料、玻璃纤维等

北京: 上地信息路 1 号国际科技创业园 1 号楼 802 室 电话: 010-82895069 82895072

重庆: 西部塑料原料市场 A 区 8 号 电话: 023-65250828 65258828 传真: 023-65258828

上海湖盟公司: 021-62164991 51272622 广州: 020-82309869 82308865