新材料与新技术

改性氧化石墨烯/氢氧化镁/聚酰胺-6复合材料的制备和性能研究

张 雪[1] 陈英波* 刘冬青[1] 尹翠玉[1] 胡 可[1] 丁尔民[2]

(1.天津工业大学材料科学与工程学院,天津 300387;2.义乌华鼎锦纶股份有限公司,金华 322000)

摘 要 采用γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)改性处理氧化石墨烯(GO),添加改性后的GO,与聚酰胺-6(PA6)/氢氧化镁[$Mg(OH)_2$],成功制备了改性GO/PA6/$Mg(OH)_2$复合材料。通过红外光谱、热重分析、X-射线衍射、机械拉伸、锥形量热仪等技术手段对复合材料进行了分析和表征。结果表明,添加改性GO之后PA6/$Mg(OH)_2$复合材料的热分解速率大大降低,拉伸强度由32MPa提高至43MPa,在改性GO添加量为1%(wt,质量分数),$Mg(OH)_2$添加量为40%(wt,质量分数)条件下,制得的改性GO/$Mg(OH)_2$/PA6的极限氧指数达到28.5,具有较好的阻燃性能。

关键词 改性氧化石墨烯,氢氧化镁,PA6,机械性能,阻燃

Preparation and performance of modified GO/PA6/$Mg(OH)_2$ composite material

Zhang Xue[1] Chen Yingbo[1] Liu Dongqing[1] Yin Cuiyu[1] Hu Ke[1] Ding Ermin[2]

(1.School of Materials Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387;
2.Yiwu Huading Nylon Co., Ltd., Jinhua 322000)

Abstract GO/PA6/$Mg(OH)_2$ composite material was successfully prepared by adding 3-Aminopropyltriethoxysilane (KH-550) modified GO into polyamide 6 (PA6)/magnesium hydroxide ($Mg(OH)_2$). The composite was analyzed and characterized by the infrared spectrum, thermal gravity analysis, X-ray diffraction, mechanical tensile stretching and cone calorimeter. Results shown that the thermal decomposition rate of PA6/$Mg(OH)_2$ declined dramatically with adding the modified GO. The tensile stress was increased from 32MPa to 43MPa, under the condition of 1wt% GO and 40wt% $Mg(OH)_2$, the limiting oxygen index of GO/$Mg(OH)_2$/PA6 was 28.5. The flame retardant performance of the composite increased simultaneously.

Key words modified graphene oxide, magnesium hydroxide, PA6, mechanical property, flame retardant

随着科学技术的不断发展和完善,对新材料的研究也越来越广泛。聚酰胺-6(PA6)具有优良的综合性能,如优秀的机械强度、良好的电绝缘性、耐磨性、耐酸性和耐碱性等优点[1]。PA6材料在日常生活中得到广泛应用,但PA6的极限氧指数为20%~22%,大大限制了PA6材料在更多领域的应用[2]。尤其是电子、电器产品在使用过程中因故障造成温度过高或高压放电时,PA6极易引起燃烧而发生火灾,威胁着人们的安全。随着工程塑料的不断发展,人们对PA6的应用提出了更高的要求(如强度、热稳定性、阻燃性能等),由于其固有的材料特性,已经不能满足实际需要。因此,PA6改性的研究越来越受到研究者的重视[3-5]。尤其是提高PA6的阻燃性能具有重要的现实意义,可以提高PA6的安全使用性。阻燃剂可分为氯系、溴系、磷系和无机阻燃剂。不同类型的阻燃剂具有不同的作用机理,因此它们对PA材料性能的影响也不同。然而,大多数的氯系、溴系、磷系阻燃剂为卤素阻燃剂,这种

基金项目:中国博士后科学基金(2017M610163)

作者简介:张雪(1992-),男,硕士,主要研究方向为聚酰胺阻燃纤维。

联 系 人:陈英波(1979-),教授,博士生导师,研究方向为高分子材料、膜材料、有机无机复合材料。

阻燃剂在燃烧时,会产生氢卤酸,这种物质会对其他物品产生腐蚀的效果,并且会使人患上严重的呼吸道疾病,在很大程度上破坏环境,在许多国家已被禁止[6]。所以新型阻燃剂的开发迫在眉睫。

氢氧化镁[$Mg(OH)_2$]是一种较为常用的填充型的阻燃剂,在高于 350℃条件下热分解为氧化镁(MgO)和氧化氢(H_2O),释放出的结合水,可以吸收材料燃烧时的热量。并且 $Mg(OH)_2$ 的热分解温度为 350℃,PA6 的初始热分解温度为 365℃,这两者的分解温度非常相似,所以 $Mg(OH)_2$ 可以有效减缓 PA6 的热分解[7]。但是普通级的 $Mg(OH)_2$ 单独作为阻燃剂使用时,添加量为 50%～60%,高的添加量会严重破坏 PA6 材料的力学性能,大大降低材料的机械性能。有研究表明,加入少量氧化石墨烯(GO)可以有效提高 PA6 材料的强度[8]。本研究采用加入改性的 GO,使其与聚合物基体之间形成有效的界面结合,进一步改善 GO 在基体中的分散性,添加适量的 $Mg(OH)_2$ 与 PA6,采用共混制得改性 GO/PA6/$Mg(OH)_2$,提高了材料的机械性能,同时保持复合材料的阻燃性,并对其性能进行了研究。

1　实验部分

1.1　材料与仪器

己内酰胺,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;6-氨基己酸、γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550),西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;$Mg(OH)_2$(普通级)、无水氯化钙,上海泰坦科技股份有限公司;GO,江苏先丰纳米材料科技有限公司;无水乙醇,天津禹源科技有限公司。

超声波仪(VGT-1990QT 型),深圳市固特宏业机械设备有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR,Nicolet iS50 型),德国布鲁克公司;X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance 型),德国布鲁克公司;数显氧指数测定仪(M606B 型),青岛山纺仪器有限公司;采用电子万能材料试验机(CMT4503-5kN 型),深圳市世纪天源仪器有限公司;热重分析仪(TGA,SDTQ600 型),TA 公司;锥形量热仪(PX-07-007 型),苏州菲尼克斯仪器公司。

1.2　样品的制备

1.2.1　改性氧化石墨烯的制备

称取 0.15g GO 分散到 60mL 乙醇与 50mL 去离子水中,然后将溶液采用超声波仪(VGT-1990QT 型,深圳市固特宏业机械设备有限公司)超声 3.5h,得到溶液 A,之后将含有 0.35g 的 KH-550 在搅拌时慢慢加入到 25mL 的无水乙醇中得到溶液 B,将溶液 B 和溶液 A 混合。完成后在 N_2 气氛下,将混合溶液采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)75℃反应 36h,得到的糊状产物分别用无水乙醇和去离子水洗涤 3 次。将产物采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)60℃真空干燥,即制得改性氧化石墨烯。

1.2.2　改性 GO/$Mg(OH)_2$/PA6 复合材料的制备

称取己内酰胺(27g),6-氨基己酸(3g),改性 GO(0.3g)添加到四口烧瓶中,打开冷凝水,开始通入氮气 10min,然后在氮气保护氛围条件下,加热使材料熔融并开始搅拌,加热至 80℃,材料开始融化,此时加入 $Mg(OH)_2$(10g),随后每隔 5min 将温度升高 10℃,升高温度至 180℃,恒温反应 2.5h,随后逐步将温度升高至 260℃,恒温反应 5h,反应结束后,将聚合物从反应容器中倒出,经过水洗,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)烘干,即制得改性 GO/$Mg(OH)_2$/PA6 复合材料。

1.3　样品的测试

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR,Nicolet iS50 型,德国布鲁克公司)对样品进行测试,温度在 15～30℃,相对湿度在 65% 以下,称取 1mg～2mg 与 200mg 的 KBr 研细均匀,压片。采用 X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance 型,德国布鲁克公司)对样品进行测试,管电压 40kV,管电流 40mA,X 光管为铜靶,扫描速度 1r/min,扫描范围为 20～80°。按照 GB/T 2406.2—2009 标准,采用数显氧指数测定仪(M606B 型,青岛山纺仪器有限公司)对样品进行氧指数测试,试样尺寸为 100mm×100mm×4mm,试样预先在温度为 23℃,相对湿度 50%的标准实验室条件下放置至少 24h,采用顶点点燃法。按照 GB/T 1040—1992 标准,采用电子万能材料试验机(CMT4503-5kN 型,深圳市世纪天源仪器有限公司)对样品进行机械性能测试,测试温度为 30℃,拉伸速率为 5mm/min。采用热重分析仪(TGA,SDTQ600 型,TA 公司)对样品的热重进行测试,样品重约 8.5mg,升温速度为 10℃/min,N_2 气流量为 80mL/min。按照 ISO 5660—1 标准,采用锥形量热仪(PX-07-007 型,苏州菲尼克斯仪器公司)对样品进行测试,热辐射功率为 50kW/m^2,水平放置,样品尺寸为 100mm×100mm×5mm,每组数据都测试 3 次。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

GO 和改性 GO 的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出，3420cm^{-1} 与 1404cm^{-1} 处为 GO 中—OH 伸缩振动峰，1731cm^{-1} 为 C═O 的伸缩振动峰，1093cm^{-1} 为 C—O 的伸缩振动峰[9]，经过 KH-550 处理后的改性 GO，的 1640cm^{-1} 峰为—CONH—键的伸缩振动峰和 1538cm^{-1} 处出现的—NH—弯曲振动吸收峰，这说明酰胺键的形成，应该是 KH-550 中的氨基和 GO 中的羧基反应形成了酰胺键，同时发现改性后的 GO 在 1040cm^{-1} 处出现了 Si—O—Si 键的伸缩振动吸收峰，这是由于 KH-550 中的一部分的烷氧基在经过水解缩合而形成的。综上分析，采用 KH-550 改性 GO，通过 KH-550 中的部分氨基和 GO 中的部分羧基经过脱水缩合结合在一起，从而形成酰胺键。所以 KH-550 成功接枝在 GO 表面，GO 的改性是成功的。

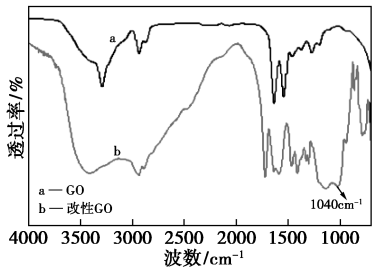

图 1 GO 和改性 GO 的 FT-IR 谱图

2.2 XRD 分析

PA6、Mg(OH)$_2$ 和改性 GO/Mg(OH)$_2$/PA6 的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出，Mg(OH)$_2$ 在 10～65°范围内有明显 4 个衍射峰，PA6 在 2θ 值为 20°和 24°有明显的衍射峰，分别对应(200)和(002，220)在 PA6 的 α 形晶体中的反射[10]，从改性 GO/Mg(OH)$_2$/PA6 的谱线可以看出，加入改性 GO 和 Mg(OH)$_2$ 会抑制 PA6 的结晶，同时在改性 GO/Mg(OH)$_2$/PA6 复合材料的谱图中新出现的衍射峰也与 Mg(OH)$_2$ 中含有的衍射峰相对应。

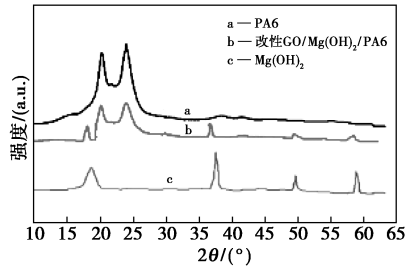

图 2 PA6、Mg(OH)$_2$ 和改性 GO/Mg(OH)$_2$/PA6 的 XRD 谱图

2.3 热稳定性分析

在 Mg(OH)$_2$ 用量为 40%(wt，质量分数，下同)，改性 GO 用量为 1%条件下，PA6 和改性 GO/Mg(OH)$_2$/PA6 的热重曲线见图 3。从图可以看出，采用改性 GO/Mg(OH)$_2$ 阻燃 PA6 体系的热失重 10%的温度为 353℃，比纯 PA6 降低了 69℃，根据对热重曲线分析可得，改性 GO/Mg(OH)$_2$/PA6 复合材料的热降解主要分为两个阶段，第一阶段主要是在 350℃左右时，此时复合材料中的 Mg(OH)$_2$ 受热分解，释放出大量的结合水；第二个阶段主要为在温度为 440℃时，复合材料中 PA6 主链的断裂；从图还可以看出，加入改性 GO 和 Mg(OH)$_2$ 的改性 GO/Mg(OH)$_2$/PA6 复合材料相比纯 PA6 热分解温度降低，在高温区时，可以看出，PA6 谱线的斜率远远低于改性 GO/Mg(OH)$_2$/PA6 谱线的斜率，改性 GO/Mg(OH)$_2$/PA6 的热分解速率大大降低，从而提高了改性 GO/Mg(OH)$_2$/PA6 的阻燃性能。

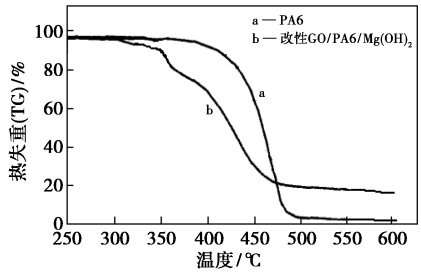

图 3 PA6 和改性 GO/Mg(OH)$_2$/PA6 的热重曲线图

2.4 机械性能分析

样品的应力与应变曲线见图 4。从图可以看出，相比纯的 PA6，单纯加入 40% Mg(OH)$_2$ 或者同时加入 Mg(OH)$_2$ 和改性 GO 会使得 PA6 的机械性能下降，主要是由于 Mg(OH)$_2$ 为无机物，它自身的极性与聚合物不同，所以在高分子的基体中，Mg(OH)$_2$ 不能够有效的分散，不同的是，在加入少量改性 GO 条件下，大大改善了改性 PA6 的力学性能，制得的改性 GO/Mg(OH)$_2$/PA6 材料的极限应力由 32MPa 提高至 43MPa，有效增强了材料的耐拉强度。这主要是由于 GO 自身具有优秀的机械性能，加入到基体中，可以增强聚合物的机械性能；另一方面，加入的改性 GO 由于含有硅羟基与 Mg(OH)$_2$ 的羟基发生化学反应，增强了填料与基体之间的结合力，同时减少了 Mg(OH)$_2$ 之间的氢键作用力，增加了与 PA6 的相容性，使得改性 GO/Mg(OH)$_2$/PA6 的机械性能得到提高。

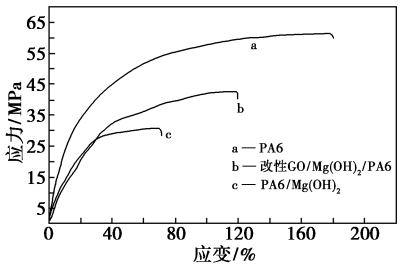

图 4　样品的应力与应变曲线图

[a:PA6;b:改性 GO/$Mg(OH)_2$/PA6;c:PA6/$Mg(OH)_2$]

2.5　阻燃性能分析

配方不同样品的极限氧指数见表 1。从表 1 可知,材料的不同配合比均可以有效提高 PA6 的极限氧指数,在添加 1%改性 GO,添加 40% $Mg(OH)_2$ 条件下,制得的改性 GO/$Mg(OH)_2$/PA6 的极限氧指数达到 28.5,具有较好的阻燃性能。

表 1　配方不同样品的极限氧指数

配方	$Mg(OH)_2$ 加入量/%	极限氧指数(LOI)
添加 $Mg(OH)_2$	0	21.9
	10	23.6
	30	24.9
	40	27.8
	50	31.9
添加改性 GO(1%)①/$Mg(OH)_2$	0	21.9
	10	23.4
	30	25.2
	40	28.5
	50	32.1

注:①改性 GO 的用量占 $Mg(OH)_2$ 用量的 1%(wt,质量分数,下同)。

样品的阻燃性能参数①见表 2。从表 2 可知,在添加 1%改性 GO,添加 40% $Mg(OH)_2$ 条件下,制得的改性 GO/$Mg(OH)_2$/PA6 的质量变化参数均值为 0.17g/s,与 PA6 添加 $Mg(OH)_2$ 制得的 PA6$Mg(OH)_2$ 的质量变化参数均值为 0.16g 相比变化不大,但改性 GO/$Mg(OH)_2$/PA6 的热释放速率峰值和均值分别为 403.5kW/m^2 和 229.1 kW/m^2,都较 PA6$Mg(OH)_2$ 下降,这是因为加入改性 GO 后,虽然没有改变改性 GO/$Mg(OH)_2$/PA6 的热降解过程,但有利于改性 GO/$Mg(OH)_2$/PA6 燃烧时热量的传递,有助于材料阻燃性能的提高。

表 2　样品的阻燃性能参数①

样品	热释放速率/(kW·m^{-2})		质量变化参数/(g·s^{-1})		比消光面积/(${m^2}$·kg^{-1})	点燃时间/s	有效燃烧热/(MJ·kg^{-1})
	峰值	均值	峰值	均值			
PA6	865.1	413.2	0.45	0.31	40.5	25.0	32.4
PA6/$Mg(OH)_2$	443.5	266.5	0.26	0.16	84.5	29.0	27.8
改性 GO/$Mg(OH)_2$/PA6	403.5	229.1	0.23	0.17	98.7	27.0	29.6

注:①改性 GO/$Mg(OH)_2$/PA6 的改性 GO 添加量为 1%,$Mg(OH)_2$ 的添加量为 40%。

3　结论

采用 γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)改性 GO,与 PA6、$Mg(OH)_2$,成功制得改性 GO/PA6/$Mg(OH)_2$ 复合材料。研究结果表明:(1)采用 KH-550 对 GO 进行改性,获得成功;(2)在 PA6 中加入改性的 GO 能有效提高 PA6/$Mg(OH)_2$ 材料的力学性能,材料的极限应力由 32MPa 提高至 43MPa,有效增强了材料的耐拉强度;(3)加入改性 GO 和 $Mg(OH)_2$ 能提高材料的阻燃性能,在添加 1%改性 GO,添加 40% $Mg(OH)_2$ 条件下,制得的改性 GO/$Mg(OH)_2$/PA6 的极限氧指数达到 28.5,具有较好的阻燃性能。

参考文献

[1] Cai Y,Huang F,Wei Q,et al.Structure,morphology,thermal stability and carbonization mechanism studies of electrospun PA6/Fe-OMT nanocomposite fibers[J].Polymer Degradation and Stability,2008,93(12):2180-2185.

[2] 寇聪,王锐,朱志国,等.双羧基磷系反应型阻燃剂对 PA6 阻燃性能的影响[J].塑料工业,2016,44(3):123-127.

[3] 刘渊,王琪,胡付余.改性三聚氰胺氰尿酸盐阻燃 PA6 的研究[J].高分子材料科学与工程,2004,20(3):220-223.

[4] Monticelli O,Musina Z,Frache A,et al.Influence of compatibilizer degradation on formation and properties of PA6/organoclay nanocomposites[J].Polymer Degradation and Stability,2007,92(3):370-378.

[5] 余颖,贾志杰,曾艳,等.碳纳米管增强 PA6 复合材料的机理[J].高分子材料科学与工程,2003,19(3):198-200.

[6] 罗鸿鑫,郭宝春,洪浩群,等.表面改性对尼龙 6/氢氧化镁阻燃性能的影响[J].绝缘材料,2005,38(6):34-38.

[7] 彭治汉,邓向阳.氮系阻燃剂 MCA 阻燃尼龙 6 的机理研究[J].高分子材料科学与工程,1998,14(4):107-109.

[8] 谢翔,魏珊珊,王乐宇,等.高流动性尼龙 6/改性氧化石墨烯复合材料的力学性能[J].胶体与聚合物,2014,32(2):72-74.

[9] Song N,Yang J,Ding P,et al.Effect of polymer modifier chain length on thermal conductive property of polyamide 6/graphene nanocomposites[J].Composites Part A Applied Science and Manufacturing,2015,73:232-241.

[10] Xu Z,Gao C.In situ polymerization approach to graphene-reinforced nylon-6 composites[J].Macromolecules,2010,43(16):6716-6723.

收稿日期:2018-07-23
修稿日期:2019-09-03