

氧化铝/邻菲罗啉铜复合填料 对 ABS 热学性能的影响

杨 翰 崔永岩*

(天津科技大学化工与材料学院,天津 300457)

摘 要 采用溶胶-凝胶法制备了混杂邻菲罗啉铜配合物的复合氧化铝填料,并对其进行表面处理,与 ABS 树脂熔融共混后,探究复合氧化铝填料对 ABS 的导热性、热膨胀性、热稳定性、耐热性的影响,并与市售氧化铝组分对比。结果表明,在相同填充量下,复合氧化铝填料能有效提高 ABS 材料的导热性及耐热性,并且能保持良好的热膨胀性及热稳定性,当邻菲罗啉铜含量为 4% 时,综合热学性能最佳;复合氧化铝填料经表面处理后,各项热学性能均有明显提高。

关键词 复合 Al_2O_3 , 热导率, 热膨胀系数, 起始热分解温度, 热变形温度

Influence of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$ composite filler on thermal property of ABS

Yang Han Cui Yongyan

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457)

Abstract The composite Al_2O_3 filler with hybrid $\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$ complex was prepared by sol-gel method, and it was surface treated and melt blended with ABS resin to investigate the effect of composite filler on thermal conductivity, thermal expansion, thermal stability, heat resistance of ABS, and compared with the saled Al_2O_3 components. The results showed that the filler can effectively improve the thermal conductivity and heat resistance of ABS materials under the same filling amount, also can maintain good thermal expansion and thermal stability, and the best comprehensive thermal performance when the $\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$ content was 4%. After the surface treatment of the filler, the thermal properties of the composite fillers were significantly improved.

Key words composite Al_2O_3 , thermal conductivity, thermal expansion coefficient, initial decomposition temperature, heat distortion temperature

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(ABS)作为一种用途广泛的工程塑料,往往被当作一些复合材料的基体来使用,并通过填充填料来改变 ABS 本身的结构和性质,以达到使用目的^[1-2]。在对 ABS 热学性能的研究方面,纳米 Al_2O_3 填充改性是一种较常规的手段,但是存在填料-基体界面相容性差的问题,严重影响了复合材料的热学性能^[3]。复合材料的热学性能是基体、填料、填料-基体界面三方面作用的结果,而界面作为连接填料和基体之间的“桥梁”,一直是复合材料的关键区域,在很大程度上,界面属性决定了复合材料性能的优劣,没有良好的界面,就不能实现填料/基体的协同作用^[4]。因此,制备合适的新型填料以及界面改性对聚合物基复合材

料热学性能有着至关重要的作用。

本研究通过制备混杂有邻菲罗啉铜配合物 $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$ 的 Al_2O_3 复合填料,与 ABS 树脂熔融共混,探究不同配合物混杂量对 ABS 复合材料导热性、热膨胀性、热稳定性、耐热性等热学性能的影响,并与填充市售 Al_2O_3 组分进行对比。此外,还对复合填料进行表面改性处理,来探究填料-基体界面对材料热学性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

ABS(PA-747S),台湾奇美实业股份有限公司;异丙醇铝(AR),罗恩试剂公司;浓硝酸(AR),国药

作者简介:杨翰(1993-),男,硕士研究生,主要从事高分子材料加工成型研究。

联系人:崔永岩(1965-),男,副教授,硕士研究生导师,主要从事新型高分子材料改性加工技术。

集团化学试剂有限公司; γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550, AR), 天津市江天化工技术有限公司; 冰醋酸 (AR), 天津市大茂化学试剂厂; 无水乙醇 (AR), 天津市风船化学试剂科技有限公司; Al_2O_3 (AR), 上海麦克林生化科技有限公司; 邻菲罗啉铜配合物 $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$, 自制。

两联辊塑炼机 (SK-160B 型), 上海橡胶机械厂; 热压机 (XLB-D 型), 湖北宏侨橡胶机械有限公司; 冷压机 (8477 型), 国营青岛化工机械厂; 马尔文粒度仪 (nano-ZS90 型), 英国马尔文仪器有限公司; 傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, TENSOR97 型), 德国布鲁克公司; 导热系数测试仪 (DRL-III 型), 湘潭市仪器仪表有限公司; 动态热机械分析仪 (DMA242E 型), 德国耐驰集团; 热变形维卡软化试验机 (ZWK1302-2 型), 深圳市新三思材料检测有限公司; 邵氏硬度计 (SLX-D 型), 温州山度仪器有限公司; 热失重分析仪 (TGAQ500 型), 德州仪器。

1.2 实验过程

1.2.1 复合 Al_2O_3 填料的制备

取 0.05mol 异丙醇铝溶于 50mL 蒸馏水中, 于恒温加热磁力搅拌器中 80°C 下搅拌加热 2h, 使其完全水解; 然后滴加 0.01mol 的 1mol/L 硝酸溶液继续加热搅拌; 将自制 $\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$ 配合物用少量蒸馏水调成流体, 待上述溶液出现凝胶后按比例添加, 配合物的添加比例分别为异丙醇铝质量的 1%、2%、3%、4% 和 5%; 继续加热搅拌 1h 后, 取出胶体并真空干燥, 得到复合 Al_2O_3 填料, 粉碎研磨后密封保存。

1.2.2 改性复合 Al_2O_3 填料的制备

称取 0.3g 硅烷偶联剂 KH550, 加入适量蒸馏水并用冰醋酸调节 $\text{pH} \approx 3$, 使其充分水解; 再称取 10g 复合 Al_2O_3 填料于 250mL 圆底烧瓶中, 向瓶中加入 200mL 乙醇与水的混合溶液 (乙醇: 水 = 1:1, 质量比); 超声分散 30min 后, 用恒压滴定漏斗向瓶中滴加 KH550 的水解液, 于 80°C 下恒温加热搅拌 3h; 反应结束后离心处理, 并用无水乙醇洗涤多次, 以除去多余的 KH550, 得到改性复合 Al_2O_3 填料, 真空干燥后密封保存。

1.2.3 ABS/ Al_2O_3 复合材料的制备

分别取复合 Al_2O_3 、改性复合 Al_2O_3 、市售 Al_2O_3 3 种填料 10g, 与 90g ABS 于双辊筒塑炼机中混炼均匀, 混炼温度为 170°C , 混炼时间为 10min, 混炼均匀后下辊; 将所得母料填充至模具中, 于平板硫化机中压延成型, 得到 ABS/ Al_2O_3 复

合材料。其中热压温度 170°C , 压力 10MPa, 预热时间 5min, 热压时间 5min; 冷压温度为室温, 压力 50MPa, 冷压时间 5min。

1.3 测试与表征

1.3.1 粒径测试

取适量填料粉末和蒸馏水配成悬浮液, 超声分散 0.5h 后取样滴入石英样品池中, 密封后置于马尔文粒度仪中检测粒子粒径。测试条件: 温度 25°C ; 介质: 水。

1.3.2 FT-IR 表征

将干燥后的填料粉末与光谱纯级 KBr 研磨、压片处理后, 放入红外光谱仪中进行扫描检测。测试条件: 波数 $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ 。

1.3.3 热导率与热阻测试

将样品置于导热系数测试仪中测量热导率及热阻。测试条件: 样品规格 $\Phi 30\text{mm} \times 1\text{mm}$, 温度范围 $30 \sim 60^\circ\text{C}$ 。

1.3.4 热膨胀系数测试

将样品置于 DMA 分析仪中检测热膨胀系数。测试条件: 样品规格 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 4\text{mm}$, 压缩模式, 压缩夹具, 动态力 0, 静态力 0.01N, 温度 $35 \sim 55^\circ\text{C}$, 升温速率 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.3.5 热重分析

将样品置于热失重分析仪中检测材料质量随温度的变化。测试条件: 样品规格 $5 \sim 10\text{mg}$, 温度范围 $30 \sim 600^\circ\text{C}$, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.3.6 热变形温度测试

按 GB/T 1634.2—2004 标准测试材料的热变形温度。测试条件: 样品规格 $80\text{mm} \times 10\text{mm} \times 4\text{mm}$, 升温速率 $120^\circ\text{C}/\text{h}$, 位移量 0.340mm。

1.3.7 邵氏硬度测试

按 GB/T 2411—2008 标准测试。测试条件: 样品规格 $80\text{mm} \times 10\text{mm} \times 4\text{mm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 复合填料检测表征

2.1.1 粒径检测

分别对混杂配合物的复合 Al_2O_3 填料和改性复合 Al_2O_3 填料进行粒径检测, 结果如表 1 所示。由表可见, 3 种填料的粒子粒径差别不大, 因此本研究中忽略填料粒径的影响。

表 1 3 种填料粒子的粒径

样品	市售 Al_2O_3	复合 Al_2O_3	改性复合 Al_2O_3
平均粒径/nm	80	86.65	104.96

2.1.2 FT-IR 表征

为改善复合 Al_2O_3 填料的团聚现象,对其进行 KH550 表面处理,图 1 为改性前后复合填料的 FT-IR 谱图。从图中可以看出,经 KH550 表面处理后的复合 Al_2O_3 填料在 3097cm^{-1} 处出现了 N—H 特征峰,在 973cm^{-1} 处出现了 Si—O 特征峰,这两个特征峰的出现均说明了硅烷偶联剂 KH550 成功接枝到复合 Al_2O_3 填料表面。

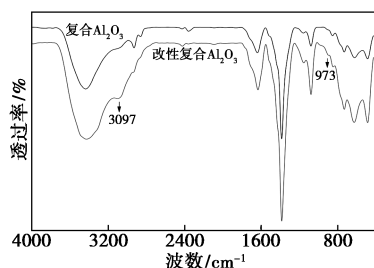


图 1 改性前后复合 Al_2O_3 填料的 FT-IR 谱图

2.2 复合填料对 ABS/ Al_2O_3 复合材料热学性能的影响分析

2.2.1 对导热性能的影响

图 2 为不同 $\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$ 配合物含量 (ω) 下 ABS/ Al_2O_3 复合材料热导率及热阻的变化曲线。由图 2(a) 可以看出,添加 Al_2O_3 复合填料[混杂 $\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$ 配合物]后,ABS/ Al_2O_3 复合材料热导率随着 ω 的增加先升后降,在 $\omega=4\%$ 时达到最大值 $0.2248\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$;而填充相同组分的市售 Al_2O_3 ,ABS/ Al_2O_3 复合材料热导率仅能达到 $0.1277\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。根据 Maxwell-Eucken 模型,在体系的填充量比较低时,复合材料的热导率与填料粒子的热导率呈正相关关系^[5]。由此可以得出,经 $\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$ 配合物混杂处理后的复合 Al_2O_3 填料粒子导热性能更好。配合物粒子在 Al_2O_3 凝胶过程中进入到凝胶体内,填补了因凝胶化产生的结构空隙,与 Al_2O_3 粒子耦合,从而形成一种高导热的复合填料。考虑到纳米粒子的团聚效应,对 Al_2O_3 复合填料进行 KH550 表面改性处理得到改性 Al_2O_3 复合填料,发现在相同含量填充下,ABS/ Al_2O_3 复合材料的热导率有明显的提高,且同样在 $\omega=4\%$ 时达到最大值 $0.2656\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

从 ABS/ Al_2O_3 复合材料热阻的变化曲线[图 2(b)]可以看出,热阻的变化趋势与热导率变化趋势相反,改性处理后的复合材料界面热阻明显降低,在 $\omega=4\%$ 时,界面热阻最低为 $0.4794(\text{m}^2\cdot\text{K})/\text{W}$ 。热阻的产生主要是由于声子在填料-基体界面上发生声子-界面散射,当两相界面粘结不牢时,在界面出

现孔洞、微裂纹等缺陷,声子作为热传导的主要载体,在这些缺陷处发生散射,从而降低了热传导的效率。两相相容性越差,声子-界面散射现象越严重,热阻越大,复合材料热导率就越低。

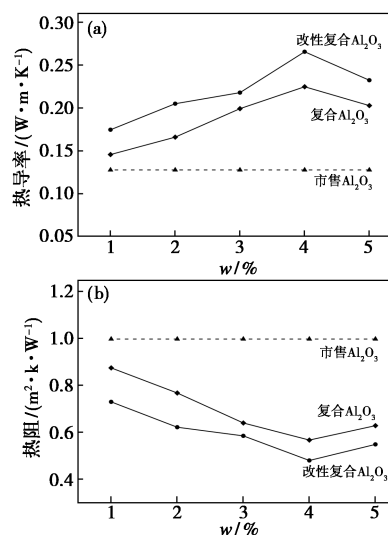


图 2 ABS/ Al_2O_3 复合材料热导率及热阻的变化曲线

[(a)热导率;(b)热阻]

2.2.2 对热膨胀性能的影响

图 3 为 50°C 温度下,ABS/ Al_2O_3 复合材料的热膨胀系数随 ω 增加的变化曲线。由图可以看出,随着 ω 的增加,ABS/ Al_2O_3 复合材料的热膨胀系数逐渐升高, $\omega=5\%$ 时,填充复合 Al_2O_3 填料的 ABS/ Al_2O_3 复合材料的热膨胀系数为 $7.324\times 10^{-5}\text{K}^{-1}$ 。复合材料的热膨胀系数与基体、填料本身的热膨胀系数,以及体积填充量密切相关,同时,基体与填料之间的两相界面也是影响复合材料热膨胀系数变化的因素^[6]。在 50°C 温度条件下,由于温度远低于玻璃化转变温度 (T_g),基体和填料本身的热膨胀主要靠克服原子间的相互作用实现,因此变化程度较小,热膨胀系数的升高主要是填料与基体间界面的影响^[7]。当 ω 较少时, Al_2O_3 复合填料粒子与 ABS 基体相容性良好,粒子与基体之间的相互作用增强,ABS 分子链的运动受到的限制作用增大,复合材料的热膨胀系数低。随着 ω 的增大,界面相容性变差,在高温下,ABS 和配合物受热后分子或原子的热振动加剧,使得复合材料的热膨胀系数增大。这一点通过与表面处理后的改性 Al_2O_3 复合填料进行对比后更能说明,从图中可以看出,经过 KH550 改性处理后,ABS/ Al_2O_3 复合材料的热膨胀系数显著降低, $\omega=5\%$ 时,热膨胀系数为 $6.369\times 10^{-5}\text{K}^{-1}$ 。而填充市售 Al_2O_3 的 ABS/ Al_2O_3 复合材料的热膨

胀系数最低,仅为 $2.062 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 。根据材料结构力学理论,材料热膨胀系数与其晶体结构有关^[8], Al_2O_3 凝胶未经高温热处理呈非晶态,因此在降低材料热膨胀性能方面效果不佳。

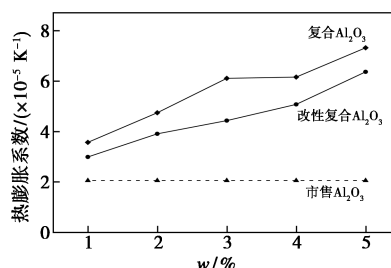


图 3 ABS/ Al_2O_3 复合材料热膨胀性能的变化曲线

2.2.3 对热稳定性的影响

3 种填料对 ABS/ Al_2O_3 复合材料热稳定性的影响如表 2 所示。由表可以看出,以复合 Al_2O_3 为填料的 ABS/ Al_2O_3 复合材料的起始分解温度明显比以市售 Al_2O_3 为填料的复合材料低。这要归结于复合 Al_2O_3 填料中混杂的 $\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$ 配合物的率先分解,随着复合填料中掺杂的配合物比例增多,复合 Al_2O_3 组分的起始热分解温度逐渐降低。配合物含量从 1% 增加到 5% 时,起始热分解温度从 365.157°C 降低到 322.078°C ,与市售 Al_2O_3 作对比,降低了 65.379°C 。这说明复合 Al_2O_3 对 ABS 有催化热降解的作用。复合材料的热稳定性与组成复合材料的两相之间的结合力大小以及界面性质有

表 2 ABS/ Al_2O_3 复合材料热失重参数

填料	起始热分解温度/ $^\circ\text{C}$	最大热分解温度/ $^\circ\text{C}$	最大热分解速率/ $(\% \cdot \text{min}^{-1})$	600 $^\circ\text{C}$ 残炭量/ %
市售 Al_2O_3	387.457	430.359	19.49	10.668
复合 Al_2O_3				
1%	365.157	430.749	18.64	4.233
2%	354.933	429.402	19.97	6.735
3%	354.376	432.253	20.60	6.739
4%	344.910	427.642	20.91	6.976
5%	322.078	429.012	21.53	7.008
改性复合 Al_2O_3				
1%	371.405	432.811	21.12	6.137
2%	366.651	431.825	21.08	6.157
3%	361.123	430.822	20.81	6.453
4%	351.391	429.823	20.34	6.524
5%	347.949	429.689	20.33	7.895

注:①起始分解温度记为失重 5% 时对应的温度。

关^[9],对比以改性复合 Al_2O_3 为填料的 ABS/ Al_2O_3 复合材料可以看出,经表面处理后复合材料的起始热分解温度略有提高。这要归结于偶联剂 KH550 改性处理后增加了复合 Al_2O_3 与 ABS 基体之间的化学键强度,使得 ABS 分子链刚性增加,热稳定性提高。

2.2.4 对耐热性的影响

通常采用热变形温度与邵氏硬度来表征材料的耐热性,ABS/ Al_2O_3 复合材料热变形温度及邵氏硬度变化曲线如图 4 所示。由图可见,随着 ω 的增加,复合材料的热变形温度与邵氏硬度变化趋势相同,均呈先增后减的趋势。在 $\omega = 4\%$ 时达到峰值,此时热变形温度为 94.6°C ,邵氏硬度为 73HD。一般来说,无机粒子的加入可以提高聚合物材料的热变形温度和刚度,根据复合定律 $f(c) = (1 - \varphi_f)f(M)g(M) + \varphi_f f(F)g(F)$,材料的耐热性是基体与无机填料双重作用的结果,除了基体与填料本身的性质影响外,还有基体-填料界面相容性的影响^[10]。当 ω 增加时,复合填料在基质中的分散效果不佳,界面缺陷增多,使得材料耐热性略有下降,但仍比填充市售 Al_2O_3 的对照组耐热性高。对复合填料进行表面改性处理后,发现复合材料的热变形温度和邵氏硬度均有所提升,但总体趋势不变。在 $\omega = 4\%$ 时,复合材料的热变形温度提高到 98.3°C ,邵氏硬度提高到 74.9HD,验证了填料-基体界面对材料耐热性的影响效果。

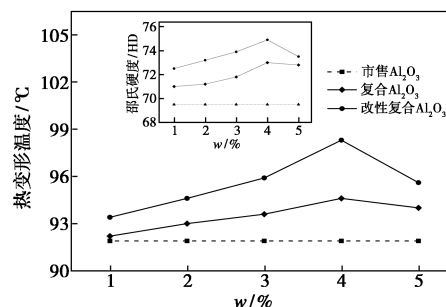


图 4 ABS/ Al_2O_3 复合材料热变形温度及邵氏硬度(插图)变化曲线

3 结论

(1)复合 Al_2O_3 填料较市售 Al_2O_3 组分有提高材料导热、耐热性的作用,当复合 Al_2O_3 填料中配合物 $\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$ 的含量 $\omega = 4\%$ 时,ABS/ Al_2O_3 复合材料的热导率为 $0.2248 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,比市售 Al_2O_3 组分提高 76.04%;热变形温度为 94.6°C ,比市售 Al_2O_3 组分提高 2.94%。

(下转第 182 页)