

PA6/钨屏蔽复合材料的性能研究^{*}

卓明川 李运波 肖 阳 王 喆 侯占杰 朱玉斌

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘要 通过调节填充钨粉的含量,采用熔融挤出法制备了不同密度的尼龙(PA)6/钨复合材料。利用扫描电子显微镜与金相显微镜观察了复合材料的断面形貌,发现填充钨粉均匀分布于PA6基体中,且二者界面结合良好。冲击试验结果表明,高密度PA6/钨复合材料具有良好的冲击性能。利用计算机断层扫描仪对该复合材料进行射线屏蔽性能测试,发现厚度为4 mm的PA6/钨复合材料的X射线衰减率高达97%。

关键词 尼龙6 钨 屏蔽复合材料 X射线

目前应用最广的防辐射材料是含有高原子序数铅(如铅、软铅、有机铅玻璃)和钨(如有机钨玻璃)的材料。铅及其化合物有毒,且制备、使用和遗弃时会产生严重的环境污染,而有机钨玻璃也具有表面硬度低、防辐射性能差等缺点^[1]。随着各国逐步对铅及含铅材料生产和使用的限制以及人们对射线防护性能要求的提高,寻找一种环境友好且射线防护能力强的材料成为辐射防护领域一亟待解决的问题^[2]。

金属钨具有高的密度和原子序数,作为理想的防辐射材料具有很多的优势,射线屏蔽效果非常好,此外钨材料不产生二次电子辐射^[3]。然而钨具有熔点高、强度高、塑性差、韧性差等特点,难以将其加工成复杂形状的零部件^[4]。尼龙(PA)6则是力学性能优良、廉价易得、容易加工成型、应用广泛的工程塑料之一^[5]。以PA6为基体添加钨粉填料制备各种复杂形状的PA6/钨复合材料制品,是解决上述问题切实有效的途径。

PA6/钨复合材料不会对环境造成危害,属环境友好型材料。尤为重要是PA6/钨复合材料采用常规的熔融挤出法能够非常容易地制备出金属钨难以成型的复杂零部件。此外,用熔融挤出法制备PA6/钨粉复合材料不仅工艺简单,能耗低,成型的复合材料还兼具钨材料较好的冲击性能和优良的高能射线屏蔽性能。

由于聚合物的密度非常低(约为 1.1 g/cm^3),以PA6等聚合物为基体制备高密度复合材料时,需添加钨粉填料的比例就非常高,考察其性能就变得非常重要。复合材料的冲击性能和射线屏蔽性能的高低直接决定着该复合材料的应用价值。笔者对高密度PA6/钨复合材料的冲击性能和射线屏蔽性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 原材料

PA6: HB305, 宁波汇洲新材料有限公司;

钨粉: 平均粒径 $4.7\text{ }\mu\text{m}$, 自贡市华刚耐磨材料有限公司。

1.2 仪器及设备

注塑机: 自制;

摆锤式冲击试验机: ZBC7000 型, 深圳三思纵横科技股份有限公司;

数码金相显微镜: VHX-100 型, 美国 Keyence 公司;

扫描电子显微镜: JSM-6700F 型, 日本电子 JEOL 公司;

计算机断层扫描仪(CT): Senter 16 型, 西门子公司。

1.3 试样制备

将PA6与经过助剂处理的钨粉按表1比例搅拌均匀混合,然后熔融挤出造粒。用注塑机将粒料注射成型为测试用标准试样。试样制备过程如图1所示。

表1 原料配比

试样编号	PA6 用量 / g	PA6 体积分数 / %	钨粉用量 / g	钨粉体积分数 / %
1 [#]	18.26	43.8	400	56.2
2 [#]	17.46	42.7	400	57.3
3 [#]	16.69	41.6	400	58.4
4 [#]	15.49	39.8	400	60.2



图1 试样制备过程示意图

^{*} 上海大学研究生创新基金项目(SHUCX102245)

收稿日期: 2010-12-24

1.4 测试与表征

密度采用排水法测定。

简支梁冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试, 试样尺寸为 50 mm × 6 mm × 4 mm, 摆锤能量 0.5 J, 跨距 40 mm。

PA6/钨复合材料试样的表面形貌采用数码金相显微镜直接观察; 原料钨粉的形貌采用 SEM 观察; 对 PA6/钨复合材料试样的断面喷金后用 SEM 观测。

X 射线衰减效果采用 CT 测试, X 射线能量为 130 kV。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的形貌

复合材料微观组织结构是影响其性能的关键因素。对 PA6/钨复合材料来说, 同样的物料配比, 材料的微观结构也可能差别很大, 导致性能有很大不同。钨粉在 PA6 基体中的分布状态直接影响着复合材料的力学性能、热学性能及 X 射线屏蔽性能。

图 2 示出钨粉及 PA6/钨复合材料的表面形貌。由图 2 可以看到, 填充的钨粉颗粒在 PA6 基体中分布是均匀的。将填料钨粉原始形貌与 PA6/钨复合材料冲击断面形貌对比可以发现, 复合材料的冲击断面处绝大部分的钨粉颗粒表面都是被 PA6 非常完整地包覆着。这说明 PA6/钨复合材料在冲击断裂过程中断裂的薄弱区域在 PA6 基体内部, PA6 与金属钨粉的界面结合区域强度是非常好的, 因此在冲击过程中复合材料的界面区域并未出现钨粉与基体 PA6 的剥离与分裂。

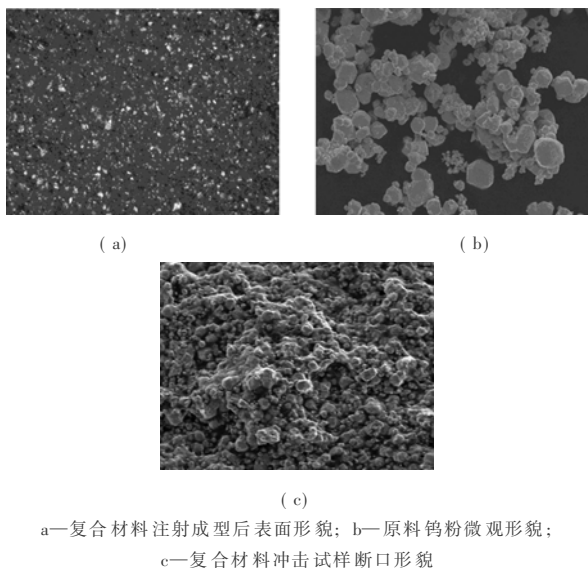


图 2 钨粉及 PA6/钨复合材料的表面形貌

2.2 复合材料的密度

PA6/钨复合材料的密度对其射线屏蔽性能以及作为平衡零部件时的平衡功能都有着特别重要的影响。图 3 给出了不同试样的实际测试密度和理论密堆积密度。由图 3 可以发现, 1[#]~4[#] PA6/钨复合材料试样的实测密度分别为 11.19、11.29、11.43、11.59 g/cm³, 4 个试样的实测密度比理论密堆积密度都要小约 5%。

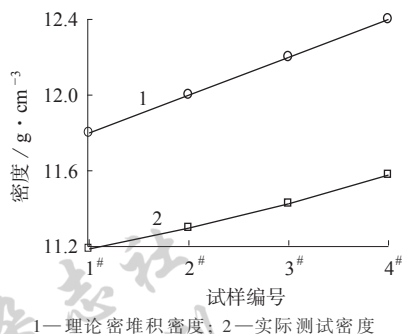
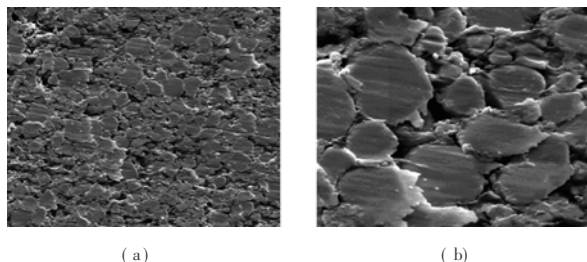


图 3 不同试样的理论密堆积密度和实际测试密度

造成两者密度差别的原因是, 在 PA6 和金属钨粉塑化加工过程中, 钨粉是以固态形式被粘流态的 PA6 不断地包裹携带最终均匀镶嵌于凝固的基体 PA6 中。在 PA6/钨粉复合材料试样中, 所添加金属钨粉的比例是非常大的(体积百分比大于 59%)。注射成型时体积百分比较小的粘流态 PA6 不仅需要包覆体积百分比更大的金属钨粉颗粒, 同时还需要填充金属钨粉之间的空隙。这种情况下, 复合材料内部存在未被 PA6 填充的空隙是不可避免的。从复合材料试样的截面观察可以看出, 金属钨粉和基体 PA6 的界面存在少量 2~4 μm 的微型空隙。另一方面 PA6 材料本身具有较强的吸水能力, 尺寸较小的钨粉颗粒也会有团聚现象。塑化成型过程中 PA6 吸收的水分、团聚钨粉中吸附的气体都会在复合材料内部形成气泡, 如图 4 所示, 气泡的直径约为 0.1 μm。在上述两种因素的共同影响下, PA6/钨复合材料的实际密度略低于计算的理论堆积密度。



a—放大 1000 倍; b—放大 5000 倍

图 4 复合材料的显微组织

2.3 复合材料的冲击性能

图5示出不同PA6/钨复合材料试样的冲击强度。从图5可以看出,复合材料的冲击性能均比较高,冲击强度都大于 5 kJ/m^2 ;但随着钨粉添加量的增大而有所降低。

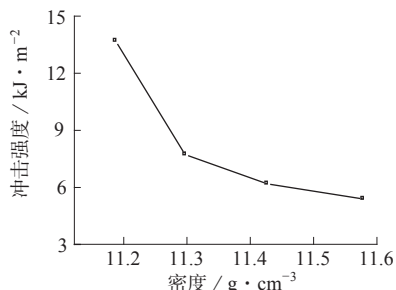


图5 复合材料试样的冲击强度

复合材料的界面随基体、增强体两者的成分比例及物理状态的改变而显著不同。在受到外界作用时复合材料的界面具有传递效应、阻断效应、不连续效应、散射和吸收效应等机能^[7]。图5显示从1[#]到4[#],PA6/钨复合材料试样的冲击强度由 13.6 kJ/m^2 下降到了 5.4 kJ/m^2 。其主要原因是,1[#]~4[#]中钨粉填料的体积分数由56.2%逐步增加到61.2%。不断增加的钨粉填料改变了PA6/钨复合材料中PA6基体层的厚度,随着PA6基体层厚度的降低,PA6/钨复合材料界面的阻断效应、不连续效应、散射和吸收效应等都会有所衰减,结果冲击性能也随之下降^[6]。

2.4 复合材料对X射线的衰减

X射线束通过某种物质时的衰减效果主要取决于该物质的厚度、原子密度和原子序数^[8]。物质对X射线的衰减效果常用CT值、线性衰减系数、衰减率等参数来考察衡量。X射线衰减率是指X射线通过物质时损失的射线强度与入射时X射线强度的比值;某物质的CT值等于该物质的衰减系数与水的衰减系数之差,再与水的衰减系数之比后乘以1000,用公式可表示为^[7]:

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (1)$$

$$\mu = \mu_a \rho N_0 / A \quad (2)$$

式中: I ——X射线射出强度;

I_0 ——X射线入射强度;

μ ——物质的线性衰减系数;

t ——物质厚度;

μ_a ——原子衰减系数

ρ ——物质密度;

N_0 ——阿伏伽德罗常数;

A ——原子量。

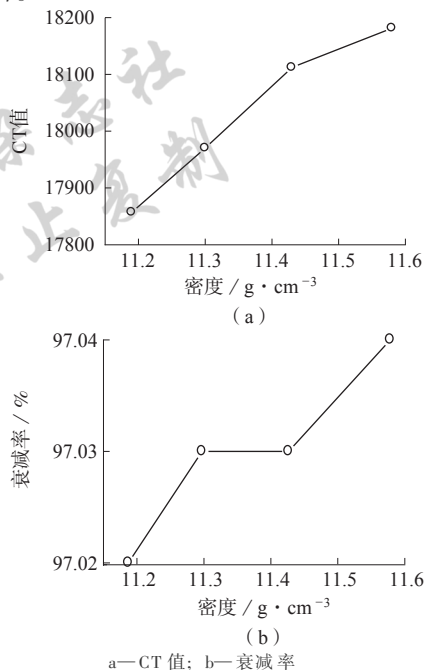
$$\text{CT值} = \frac{\mu_a - \mu_{a0}}{\mu_{a0}} \times 1000 \quad (3)$$

式中: μ_a ——某种物质的线性衰减系数;

μ_{a0} ——水的线性衰减系数。

$$\text{X射线衰减率} = \frac{I_0 - I}{I_0} \times 100\% \quad (4)$$

图6示出复合材料试样的最大CT值及衰减率。从图6a可看出,随着钨粉填料比例的增大,复合材料的CT值也随之增大。这与式(2)的趋势是吻合的。铅的CT值是18800左右,PA6/钨粉复合材料的CT值达到18000左右,是非常高效的射线衰减材料。



a—CT值; b—衰减率

图6 复合材料试样的最大CT值及衰减率

图6b显示的是厚度为4 mm的PA6/钨复合材料试样对X射线的衰减率,屏蔽率都达到了97%以上。随着钨粉添加量的增大,复合材料的X射线衰减能力稍有提高。从测得的CT值和衰减率可以看出,PA6/钨复合材料对X射线的防护效果是非常优异的。

3 应用

笔者研究的高密度PA6/钨复合材料的密度均在 11.1 g/cm^3 以上,与国外研制的高密度塑料相比其密度更高,屏蔽效果更加优异。高密度的PA6/钨复合材料作为高能射线屏蔽零部件和平衡功能零部件,在医疗器械、安检设备、航空航天、汽车及娱乐休闲等领域有广阔的应用空间和发展潜力^[8]。

4 结论

(1) 通过熔融挤出法可以制备出填料均匀分布的高密度 PA6/钨复合材料。

(2) 在填料钨粉体积分数为 56.2% 时,PA6/钨复合材料的冲击强度达 13.6 kJ/m²。

(3) 4 mm 厚的高密度 PA6/钨复合材料对 X 射线的衰减率可以高达 97% 以上,是一种有着广泛应用前景的复合材料。

参考文献

[1] 安骏,刘吉华,辛寅昌.树脂纳米钨辐射复合材料的制备及其性能研究[J].工程塑料应用,2006,34(8):20-23.
[2] Martinez T P, Coumoyer M E. Lead substitution and elimination

study[J]. Journal of Radio Analytical and Nuclear Chemistry, 2001, 249(2):397-402.
[3] 陈辛.钨-镍合金复合材料对 γ射线屏蔽性能的研究[J].江西能源,2008(4):25-28.
[4] 鲁利国,夏耀勤.钨合金的开发和应用现状[J].中国钨业,2008,23(3):37-39.
[5] 王琛,严玉蓉.高分子材料改性技术[M].北京:中国纺织印刷出版社,2007.
[6] 顾书英,任杰.高聚物基复合材料[M].北京:化学工业出版社,2007.
[7] 罗时葆.CT 技术[M].南京:江苏科学技术出版社,1983.
[8] 黄泽雄.高比重塑料的开发应用[J].国外塑料,2002(3):25-27.

INVESTIGATION ON PROPERTIES OF PA6/TUNGSTEN SHIELDING COMPOSITE

Zhuo Mingchuan, Li Yunbo, Xiao Yang, Wang Zhe, Hou Zhanjie, Zhu Yubin

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

ABSTRACT With the different additions of the tungsten powder filled in the composite, nylon(PA) 6/tungsten powder composite was produced by melt extrusion method. The cross section morphology of composite was observed by scanning electron microscope and metallographic microscope. It was found that tungsten powder was evenly distributed in matrix of PA6, and that the interface between tungsten powder and PA6 bounded well. The result of simple beam impact test showed that the high density PA6/tungsten powder composite had good anti-impact performance. By CT scanning test, the PA6/tungsten powder composite shielded more than 97% X-ray.

KEYWORDS nylon 6, tungsten, shielding composite, X-ray

亨斯迈新加坡聚醚胺装置将扩 4 万 t

亨斯迈公司计划对新加坡的聚醚胺装置进行 4 万 t 产能的扩建。该公司计划在裕廊岛投资超过 7000 万美元以加倍该地区生产产能,帮助亨斯迈巩固聚醚胺技术的领导地位,同时满足该产品的全球增长需求。

裕廊 2007 年开张时,设计产能为 1.6 万 t/年,未来几年的需求超过了现有产能。预计亚太地区的聚醚胺产品每年增长率至少将达到 10%。(中聚)

拜耳材料开发基于二氧化碳聚氨酯生产方法

拜耳材料科学公司和两家合作伙伴已获得德国政府的资助,将共同开发基于二氧化碳原料的聚氨酯生产方法。德国联邦教育研究部将在未来三年里为该项目投入 450 多万欧元,采用二氧化碳废产物生产出聚醚多元醇聚碳酸酯 (PPP)。

德国最大电力公司 RWE Power International 公司和位于德国亚琛的亚琛工业大学也将参与由总部位于德国 Leverkusen 的拜耳材料科学发起的这一项目。此外,将在 Leverkusen 兴建一座采用上述新工艺的试验工厂。

该工艺中使用的二氧化碳将来自于 RWE Power 公司在德国 Niederaussem 的工厂,该厂的一座煤创新中心内设有一套二氧化碳洗涤装置。由此工艺生产出的 PPP 材料可用在建筑隔热和轻型汽车零部件中。(化工制造网)

欧盟提高塑料类食品接触材料安全标准

近日欧盟发布 2011/8/EU 号法令,禁止化学物质——双酚 A (BPA) 被用于生产婴儿奶瓶。同时,要求所有塑料类食品接触材料中,BPA 允许迁移量不得高于 0.6 mg/kg。

BPA 因具有可提高产品透明度的特性而被广泛用于加工生产塑料制品。一些动物实验表明,BPA 会引起大脑生物化学物质改变,影响人体免疫系统,以及提高乳腺肿瘤感病几率。

目前,加拿大、美国与澳大利亚已先后禁止儿童用品中使用双酚 A。丹麦和法国是推动欧盟出台上述法规的积极倡导者,并已成为欧洲最早禁用双酚 A 奶瓶的国家。我国在食品接触材料安全监管方面,并没有针对该种化学物质提出限定要求。(中聚)

大庆化工成功开发热压成型透明 PP 制备技术

大庆化工研究中心通过产品分子结构设计以及透明复合助剂配方优化,成功开发了热压成型透明聚丙烯 (PP) 制备技术。该技术在石化公司化工三厂 10 万 t/年 PP 装置上进行了工业化应用,成功生产出 60 t 热压成型透明 PP,打破了热压成型透明 PP 专用料生产上的空白。

这种新型透明 PP 专用料具有透明性高、加工成型速度快等优点,各项性能均达到技术指标要求,可广泛应用于热压成型一次性水杯的生产。(化工信息)