

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.03.025

CuO 填充尼龙 6 复合材料的耐腐蚀性能研究

郭千汇,刘新宽,刘平,陈小红,何代华,李伟,马凤仓,张柯,周洪雷

(上海理工大学材料科学与工程学院,上海 200082)

摘要:采用热压成型的方法制备了不同添加量的 CuO/尼龙 6 (PA6) 复合材料,对复合材料的力学性能、显微组织和耐腐蚀性能和抗微生物附着的情况进行了实验研究,利用扫描电子显微镜对其腐蚀机理进行分析。结果表明,CuO 质量分数介于 5%~20% 时,复合材料的拉伸强度有明显提高,质量分数为 20% 时填充效果最好,拉伸强度可以达到 70 MPa 以上。复合材料在酸溶液中的铜离子析出情况与时间成一元二次方程的关系,并且 CuO 含量为 20% 的材料在稀盐酸中的铜离子浓度明显大于 CuO 含量为 10% 的复合材料。最后证明了 CuO 的填充对复合材料的抗生物附着的性能有显著的影响。

关键词: 尼龙 6 ; 复合材料 ; 热压成型 ; 抗附着

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)03-0125-05

Research on Corrosion Resistance of CuO Filled Nylon 6 Composites

Guo Qianhui, Liu Xinkuan, Liu Ping, Chen Xiaohong, He Daihua, Li Wei, Ma Fengcang, Zhang Ke, Zhou Honglei
(School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200082, China)

Abstract : Different amounts of CuO and Nylon 6 (PA6) composites were prepared by hot-press forming method. The mechanical properties, microstructure, corrosion resistance and antimicrobial adhesion of the composites were studied experimentally, and scanning electron microscope (SEM) was used to analyze its corrosion mechanism. The results show that the tensile strength of the composites is significantly improved when CuO mass fraction is between 5% and 20%. The filling effect is best when the mass fraction is 20%, and the tensile strength can reach 70 MPa. The precipitation of copper ions in the acid solution is related to the quadratic equation of time, and the copper ion concentration of the material with 20% CuO content in dilute hydrochloric acid is significantly larger than that of the composite material with 10% CuO content. Finally, it was proved that the filling of CuO had a significant effect on the bio-adhesion properties of the composite.

Keywords : nylon6 ; composite material ; hot-press forming ; anti-adhesion

尼龙 6 (PA6) 是一种用途广泛、加工与使用性能都较为出色的工程塑料,但也存在如弹性模量小,容易变形和吸湿性强等缺点。因此,常采用共混等方法对其改性。改性 PA6 时大多采用蒙脱土^[1-2]、纳米 CaCO₃ 颗粒^[3]、纳米 SiO₂ 颗粒^[4-9] 等。目前对 PA6 复合材料的研究主要集中在结构与滚动摩擦、热学性能方面^[10-13],有关采用共混填充法制备 PA6 复合材料并研究其耐腐蚀性能的文献报道很少,而且对 PA 类复合材料耐腐蚀性能研究主要限于防污涂料的选择与制备。

研究目的是要寻找一种工艺简单、价格低廉、粒子分布均匀、性能优越的复合材料的制备方法,并对该复合材料进行研究。采用较为简便的熔融共混法,将 CuO 粉末与 PA6 共混,以平板硫化仪制备了不同 CuO 质量分数的 PA6 / CuO 复合材料,并借助万能材料试验机、扫描电子显微镜 (SEM)、电感耦合等离子体发射光谱 (ICP) 仪等仪器研究各种因素对其强度、耐腐蚀性能的影响规律,并首次尝试根据铜离子的析出速率来判断材料的抗微生物附着性能以及使用寿命,这具有重要的理论和实际意义。

基金项目: 上海宝山区产学研合作项目 (17-C-15)

通讯作者: 刘新宽,副教授,主要从事新型导电铜合金材料制备、高强度钢加工及热处理研究 E-mail : xinkuanliu@163.com

收稿日期: 2018-12-28

引用格式: 郭千汇,刘新宽,刘平,等. CuO 填充尼龙 6 复合材料的耐腐蚀性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(3):125-129.

Guo Qianhui, Liu Xinkuan, Liu Ping, et al. Research on corrosion resistance of CuO filled nylon 6 composites [J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(3):125-129.

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6 粉末: T-225, 上海臻威复合材料有限公司;

CuO 粉 (分析纯), 盐酸 (化学纯), 氯化钠 (分析纯): 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

平板硫化机: XLB25-D 型, 湖州星力橡胶机械制造有限公司;

真空干燥箱: DZF-6020 型, 上海索谱有限公司;

金相试样镶嵌机: XQ-1 型, 上海金相机械设备有限公司;

金相试样抛光机: PG-2D 型, 上海金相机械设备有限公司;

ICP 仪: Optima 2100DV 型, 美国 Perkin Elmer 公司;

万能金相显微镜: AXIO Imager A2m 型, 德国 Carl Zeiss (卡尔蔡司) 公司;

显微维氏硬度试验机: ZH μ MKII 型, 德国 Zwick/Roell 公司;

电子万能材料试验机: Z2.5TH 型, 德国 Zwick /Roell 公司;

SEM: QUANTA 450 FEG 型, 美国 (非达康) FEI 公司。

1.3 试样制备

将 PA6 粉末和 CuO 粉末按一定比例混合, 原料、球磨珠 = 1 : 3 混合数小时后, 在烘箱 80 °C 下干燥过夜。烘干的混合粉末放入模具中, 在平板硫化仪 230 ~ 240 °C 下, 先保温 4 ~ 5 min, 然后加压 5 MPa 保持 2 min, 15 MPa 再保持 2 min 后通冷却水, 将成型材料脱模取出。

1.4 性能测试

按照 JB / T 7409-1994, 利用显微维氏硬度实验机测试材料的表面硬度, 示值误差为 HRM $\pm$ 1.5, 重复性误差为 HRM $\pm$ 2.0, 取 6 次重复实验数据的平均值作为硬度测试结果。

复合材料的拉伸强度在电子万能材料试验机上进行。按照国标 GB / T 1040-2006 连续加载, 拉伸速度 30 mm / min, 以试验的最大值算出拉伸强度, 取 5 次实验的平均值作为测试结果。

采用万能显微镜和 SEM 分析 CuO 在 PA6 基体中的分布及形态。ICP 仪用来测试腐蚀后溶液中铜离子的浓度。

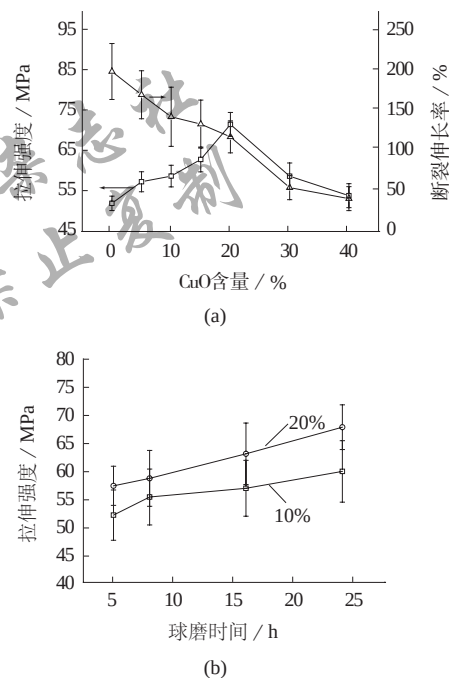
2 结果与讨论

2.1 CuO 含量对 PA6 复合材料硬度的影响

热压成型后, CuO 含量为 20% 和 40% 的 PA6 / CuO 复合材料的平均硬度 (经多次测量求得的平均值) 分别为 13.5 HV, 14.3 HV。PA6 / CuO 复合材料的显微硬度随 CuO 填充量的增加而增大。这是因为 CuO 的显微硬度远远高出基体 PA6 材料。可知, CuO 含量的增加可以提高复合材料的硬度。

2.2 CuO 含量对 PA6 复合材料力学性能的影响

为评估 CuO 对 PA6 短期力学性能的影响, 对制备的复合材料进行拉伸试验。图 1 为不同 CuO 质量分数时和球磨时间下 PA6 / CuO 复合材料的拉伸性能。



a—不同 CuO 含量时; b—不同球磨时间下

图 1 PA6 / CuO 复合材料的拉伸性能

由图 1a 可知, PA6 / CuO 复合材料的拉伸强度随 CuO 填充量的增加先增加后降低。这是因为 CuO 的显微硬度远远高出基体的尼龙材料, 其表面能和表面张力也随粒径的减小而增加。拉伸强度从纯 PA6 的 52 MPa 提高至 CuO 质量分数为 20% 时的约 70 MPa。这进一步说明, 随着 CuO 质量分数的增加, 复合材料得到颗粒增强, 使得复合材料的拉伸强度得到提高, 即复合材料抵抗断裂的能力越强。并且 CuO 填充 PA6 形成的复合材料, 其力学性能除了与质量分数有关, 还与填充物颗粒尺寸有关, 但影响不大。球磨时间越长, 填充物颗粒粒径越小,

CuO 颗粒与尼龙基体的界面结合强度越高,相反当 CuO 颗粒较大时结合强度较低。CuO 的添加提高了复合材料拉伸强度,但其断裂延伸率也随之大幅降低,这是由于添加 CuO 后,尽管晶粒大幅细化,但 CuO 颗粒必然会减少与基体尼龙分子的有效结合面,PA6 的结晶度降低所致。

2.3 CuO 在 PA6 中的分散状况

图 2 为 PA6/CuO 复合材料的偏光显微镜下的照片。由图 2 可以看出 CuO 粒子在 PA6 基体中分散较好,团聚现象不明显。

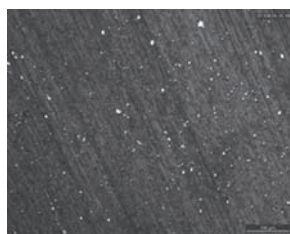
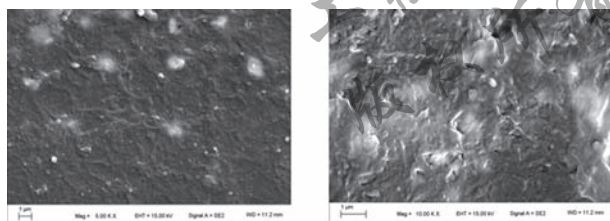


图 2 PA6/CuO 复合材料在显微镜下的结构

利用 SEM 观察试样的微观组织结构如图 3 所示,分析电压为 20 kV。图中大块白色亮区是 CuO,黑色暗区是 PA6 基体。从图可以看出大多数 CuO 颗粒粒径在 1 μm 左右,颗粒分布均匀,粒径分布窄。



(a) (b)

放大倍数: a— $\times 5\text{ K}$; b— $\times 10\text{ K}$

图 3 PA6/CuO 复合材料 SEM 图

2.4 CuO 含量对 PA6 复合材料铜离子析出的影响

因为已经有科学实验证明了铜离子具有其他金属离子所不具有的抑菌能力^[14-17]。所以复合材料抗微生物污损的性能是通过复合材料经溶液腐蚀后析出铜离子的浓度大小来进行判断的,即如果材料在腐蚀溶液中可以测出有铜离子析出,则表示该材料可以抗微生物附着,并且铜离子浓度越高抗微生物附着效果越好。

PA6/CuO 复合材料在经过 10% 的稀盐酸中腐蚀后,通过测定溶液中铜离子的浓度来评判经过不同时间复合材料的腐蚀程度。图 4 为 CuO 含量为 10%,20% 的复合材料经过不同时间腐蚀后溶液中铜离子浓度的曲线。由图 4 可知,随着时间的增

加,材料中铜元素可以看作是匀速缓慢的析出,而且 CuO 含量为 20% 的材料的腐蚀速率大于 CuO 含量为 10% 的材料中铜的腐蚀速率。

进一步对数据进行处理,进行线性拟合,计算材料中铜的腐蚀速率得出:CuO 含量为 10% 的复合材料的腐蚀规律为: $Y = -0.0662X^2 + 6.5082X$, $R^2 = 0.9944$, 含量为 20% 的复合材料的腐蚀规律为 $Y = -0.2598X^2 + 19.263X$, $R^2 = 0.9915$, 可以看出复合材料的腐蚀速率随时间的增加逐渐降低,从起初的快速释放逐渐放缓,随着时间的增加,材料中的铜元素含量逐渐降低,导致析出速率降低。

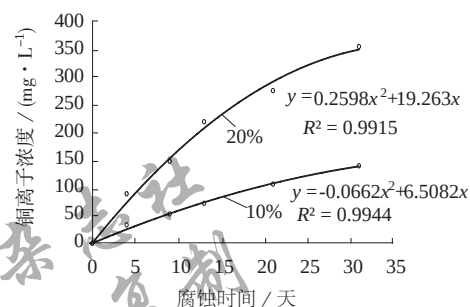
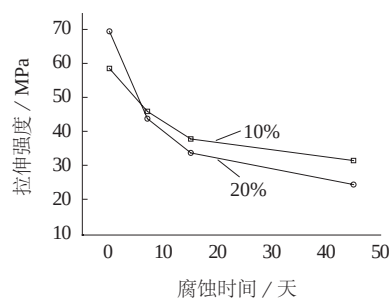
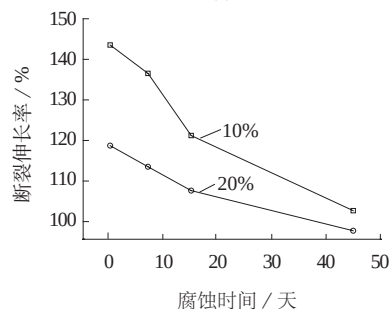


图 4 复合材料在稀盐酸中的 Cu 离子的浸出速率

图 5 为 CuO 含量分别为 10%,20% 时复合材料经过不同时间腐蚀后的拉伸强度以及断裂伸长率的曲线。由图 5 可以看出,经稀盐酸腐蚀后的材料在前一周内力学性能出现了明显下降。因为稀盐酸不仅在腐蚀 PA6 基体,而且在稀盐酸溶液腐蚀的作



(a)



(b)

a—拉伸强度; b—断裂伸长率

图 5 复合材料经过稀盐酸腐蚀后的拉伸性能变化

用下, CuO 颗粒必然会在材料的腐蚀过程中成为反应集中点,长时间的地腐蚀会使 CuO 与基体的结合力进一步降低,粒子大量脱落,在材料中留下缺陷,最终导致复合材料的力学性能大大降低。图中也可以看到一段时间之后,由于 CuO 颗粒几乎不再脱落,复合材料的拉伸性能也不再出现大幅下降。

图 6 为质量分数 20% 的 PA6 / CuO 复合材料在 10% 的稀盐酸中腐蚀 7 周后的断面 SEM 图。由图 6 可以看出,经过稀盐酸腐蚀的复合材料靠近两侧表面的部位出现了孔洞,而材料中间部分则没出现被腐蚀过的痕迹。这说明在稀盐酸溶液腐蚀的作用下, CuO 颗粒必然会在材料的腐蚀过程中成为反应集中点,长时间的地腐蚀会使 CuO 与基体的结合力进一步降低,粒子大量脱落,在材料中留下缺陷,最终导致复合材料的力学性能大大降低,这与上面复合材料力学性能的测试结果相符合,也与测试腐蚀溶液中的铜离子浓度的结果相符。

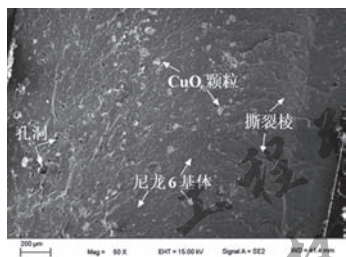


图 6 经稀盐酸腐蚀后的复合材料断面的 SEM 图

2.5 PA6 / CuO 复合材料抗生物附着性试验

所制备的 PA6 / CuO 复合材料是期望可以应用在海洋养殖中的,所以需要对其在海水中的抗生物附着性能进行测试。但经过测试该复合材料在模拟海水溶液中几乎不析出铜离子,所以结合前面的在酸溶液中的测试结果,先将样品先用稀盐酸进行表面处理,再进行接下来的抗生物附着试验。

将材料制备成线材编织成渔网样品,并将样品网在微生物繁殖较快的 4~9 月份,放置在东海渔场,试验结果如图 7 所示,图 7 中左图为传统渔网材料,右图为经过稀盐酸表面处理后的复合材料。



图 7 经海水腐蚀后渔网材料的微生物附着情况

由图 7 可看出,经过稀盐酸表面处理后的复合

材料在海水放置六个月后材料表面微生物附着较少,证明该复合材料具有抗生物附着的性能。

3 结论

(1) CuO 填充 PA6 形成的复合材料,其力学性能与 CuO 质量分数和粒径有关。CuO 质量分数介于 5%~20% 时,复合材料的拉伸强度有明显提高。当 CuO 填充量为 20 份时,其粒子在基体中均匀分散,能有效地连接基体大分子,对 PA6 起类似“物理交联”的刚性支撑点作用,从而使 PA6 的硬度和拉伸强度得到提高。当 CuO 颗粒较大或因质量分数过大出现团聚时,颗粒与尼龙基体的界面结合强度较低,力学性能较差。

(2) 复合材料经稀盐酸腐蚀后,从 SEM 图可以看出靠近两侧表面的部位出现了孔洞,而材料中间部分则没出现被腐蚀过的痕迹。这说明 CuO 颗粒必然会在材料的腐蚀过程中成为反应集中点,长时间的地腐蚀会使 CuO 与基体的结合力进一步降低,粒子大量脱落,在材料中留下缺陷,最终导致复合材料的力学性能的降低,这与复合材料力学性能的测试结果相符合,也与测试腐蚀溶液中的铜离子浓度的结果相符。

(3) 根据材料腐蚀试验结果,在海水中进行了抗微生物附着的试验,结果表明,复合材料经过稀盐酸表面处理在海水具有抗生物附着的性能。

参考文献

- [1] 陈婉吟,林志勇,钱浩,等. MCPA6 / 纳米 TiO₂ 原位复合材料的熔融行为[J]. 塑料工业, 2005(2):42-44.
Chen Wanyin, Lin Zhiyong, Qian Hao, et al. Melting behaviors of MC nylon 6 / nano-meter TiO₂ in-situ composite[J]. China Plastics Industry, 2005(2):42-44.
- [2] 马广印,王建华. 尼龙 6 / 黏土纳米复合材料的性能[J]. 合成纤维工业, 2005, 28(3):50-53.
Ma Guangyin, Wang Jianhua. Properties of nylon 6 / clay nanocomposites[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2005, 28(3):50-53.
- [3] 宋波,黄锐,魏刚,等. PA6 / 纳米 CaCO₃ 复合材料的制备和性能[J]. 工程塑料应用, 2002, 30(12):2-4.
Song Bo, Huang Rui, Wei Gang, et al. Preparation and properties of PA6 / CaCO₃ nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2002, 30(12):2-4.
- [4] 李莹,于建,郭朝霞. 原位聚合制备 PA6 / 纳米 SiO₂ 复合材料研究[J]. 工程塑料应用, 2002, 30(6):7-11.
Li Ying, Yu Jian, Guo Zhaoxia. Study on nylon6 / nano-SiO₂ composites prepared by in-situ polymerization[J]. Engineering Plastics Application, 2002, 30(6):7-11.

- [5] 魏珊珊,张平,王霞瑜. 尼龙 6 / 纳米 SiO₂ 复合材料力学性能研究 [J]. 湘潭大学自然科学学报,2002,24(4):42-44.
Wei Shanshan, Zhang Ping, Wang Xiayu. Study on the mechanical properties of nylon 6 nano-SiO₂ compositions[J]. Natural Science Journal of Xiangtan University,2002,24(4):42-44.
- [6] Monserrat G, Javier G, Ben N, et al. Polyamide-6 / silica nanocomposites[J]. Adv Eng Material,2004,6(9):724-729.
- [7] Ou Yuchun, Feng Yang, Yu Zhongzhen. New conception on the toughness of nylon 6 / silica nanocomposite prepared via in situ polymerization[J]. J Polym Sci, Polym Phys,1998,36(5):789-795.
- [8] Heynaud E, Jouen T, Gauthier C, et al. Nanofillers in polymeric matrix:a study on silica reinforced PA6[J]. Polymer,2001,42(21):8 759-8 768.
- [9] Li Ying, Yu Jian, Guo Zhaoxia. The influence of silane treatment on nylon 6 / nano-SiO₂ in situ polymerization[J]. J Appl Polym Sci,2002,84(4):827-834.
- [10] 王世博,葛世荣,朱华,等. ZnO 填充尼龙 1010 的摩擦磨损行为研究 [J]. 润滑与密封,2005(3):20-22+25.
Wang Shibo, Ge Shirong, Zhu Hua, et al. Research on tribological behavior of PA1010 composites filled with ZnO[J]. Lubrication Engineering,2005(3):20-22+25.
- [11] 徐如涛,张坚,徐志锋,等. 尼龙 6 / 铜复合粉末选区激光烧结工艺参数优化及力学性能研究 [J]. 新技术新工艺,2009(10):69-73.
Xu Rutao, Zhang Jian, Xu Zhifeng, et al. Study on parameters optimization and mechanical properties of selective laser sintering with nylon6 mixed copper composite powders[J]. New Technology & New Process,2009(10):69-73.
- [12] 韩东太,葛世荣,刘利国,等. 半金属尼龙 1010 复合材料的热学性能研究 [J]. 工业加热,2006(4):6-10.
Han Dongtai, Ge Shirong, Liu Ligu, et al. Thermotics study on the semimetallic nylon 1010 composite[J]. Industrial Heating,2006(4):6-10.
- [13] 刘利国,葛世荣. 氧化物 / 尼龙 1010 复合材料滚动疲劳行为研究 [J]. 润滑与密封,2006(11):28-30,43.
Liu Ligu, Ge Shirong. Study on the rolling-tired property of nylon composites[J]. Lubrication Engineering,2006(11):28-30,43.
- [14] 郑旭华. 抑菌铜健康家居一体式解决方案登入中国 [J]. 五金科技,2013(6):74.
Zheng Xuhua. Bacteriostasis copper healthy home solution entering china[J]. Hardware Science and Technology,2013(6):74.
- [15] 张新爱,郑光荣,申建忠,等. 饮水机铜内胆抑菌生物效应及其作用机理研究 [J]. 农产品加工 (学刊),2014(8):15-17.
Zhang Xinai, Zheng Guangrong, Shen Jianzhong, et al. Antibacterial ability of copper inner container in drinking water fountains and its mechanism[J]. Academic Periodical of Farm Products Processing,2014(8):15-17.
- [16] Hassen A, Saidi N, Cherif M, et al. Resistance of environmental bacteria to heavy metals[J]. Bioresource Technology,1998,64:7-15.
- [17] Veerapandian M, Sadhasivam S, Choi J, et al. Glu-cosamine functionalized copper nanoparticles : Preparation,characterization and enhancement of anti-bacterial activity by ultraviolet irradiation[J]. Chemical Engineering Journal,2012,209:558-567.

科思创为更小型的医疗设备开发新型聚碳酸酯

科思创开发了一种新型聚碳酸酯,即 Makrolon Rx2235,它具有高流动性,适用于医疗保健应用,包括贴身设备和外科应用。

在医疗行业,小型化的发展趋势正在影响产品的设计。较小的医疗设备,如体内药物输送或监测应用,需要无缝、不显眼和轻便的设计,以提高患者的舒适性和整体依从性。

科思创聚碳酸酯部门、全球医疗技术负责人 Pierre Moulinié 说:“Makrolon Rx2235 聚碳酸酯为流动长度设定了一个新的基准,带来了聚碳酸酯的预期透明度和韧性,帮助制造商填充非常薄的墙壁,并以较低的压力准确复制复杂的功能。”

根据 ISO 10993-1 试验要求,聚碳酸酯具有生物相容性,并设计为使用伽马或电子束方法进行灭菌。它是对另一种理想的医疗器械材料—Makrolon 2258 聚碳酸酯的补充。该等级适用于 ETO 和蒸汽灭菌,符合许多 ISO 10993-1 试验要求,具有生物相容性。

科思创公司聚碳酸酯部门、医疗业务全球负责人 Dough Hamilton 说:“Makrolon Rx2235 聚碳酸酯是我们广泛的医用

聚碳酸酯产品的重要补充。这只是我们如何继续创新和扩大聚碳酸酯产品组合的最新例子,使医疗原始设备制造商能够获得设计、开发和生产下一个突破所需的先进材料。”

(环球聚氨酯网)

东方雨虹莱西生产基地热塑性聚烯烃复合生产线试产成功

继德国进口的 Krauss Maffei Berstorff TPO 防水卷材生产线顺利投产半年后,日前莱西生产基地新建热塑性聚烯烃复合生产线也试产成功。

据悉,热塑性聚烯烃复合生产线正式投产后,主要生产热塑性聚烯烃(TPO)预铺防水卷材以及 TPO 自粘防水卷材。TPO 防水卷材是以质量含量 50% 以上的乙烯、丙烯等 α 烯烃热塑性弹性体聚合物为主要成分制成的既具有橡胶特性,又具有塑料可焊性的片材。此类产品具有较高的拉伸性能、撕裂强度、抗穿刺强度等性能。

TPO 复合生产线的投产大大丰富了莱西工厂高分子防水卷材的产品结构,今后莱西生产基地所生产的高分子卷材不仅可以应用到屋面结构,还可应用到地铁、城市管廊等地下防水领域。

(慧盟塑料网)