

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.12.019

UV 老化对 ZnO 填充 PA6/LGF 复合材料性能的影响^{*}何伟¹, 郭建兵¹, 陈晓浪²

(1. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014; 2. 西南交通大学材料先进技术教育部重点实验室, 成都 610031)

摘要: 用熔融共混法制备出长玻璃纤维 (LGF) 含量为 30% 的 LGF 增强尼龙 6 (PA6)/ZnO (PA6/LGF/ZnO) 复合材料, 并采用氙灯紫外 (UV) 老化法研究了 ZnO 含量为 0%~8% 及 UV 老化时间为 0~800 h 对复合材料力学性能和结晶性能的影响。结果表明, 经 UV 辐照后, PA6/LGF/ZnO 复合材料的拉伸强度升高, 韧性下降, 其中当 ZnO 添加量为 6% 时, 复合材料在 800 h 老化后的拉伸强度和缺口冲击强度保留率较未添加 ZnO 的复合材料分别提高了 5.39% 和 4.98%。SEM 分析表明在 UV 老化过程中, LGF 与 PA6 基体之间的界面并未受到明显破坏, 老化主要集中在 PA6 基体上。随着老化时间的延长, PA6/LGF 复合材料中的 PA6 出现 UV 交联而使其结晶度从 26.19% 降低至 20.70%; 对于 ZnO 含量为 6% 的 PA6/LGF/ZnO 复合材料, 老化 800 h 后其结晶度仅从 22.92% 下降至 21.34%, PA6/LGF/ZnO 复合材料整体上的结晶性能趋于稳定。

关键词: 长玻璃纤维; 尼龙 6; 紫外老化; 氧化锌; 复合材料; 力学性能; 结晶性能

中图分类号: TQ325.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)12-0098-06

Effects of UV Aging on Properties of PA6/LGF Composites Filled with Zinc Oxide

He Weid¹, Guo Jianbing¹, Chen Xiaolang²

(1. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China; 2. Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials, Ministry of Education, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

Abstract: The long glass fiber (LGF) reinforced polyamide 6 (PA6) composites filled with ZnO (PA6/LGF/ZnO) with 30% LGF were prepared by melt blending method. The mechanical and crystallization properties of PA6/LGF/ZnO composites with different contents of ZnO and different aging time were analyzed by the method of xenon lamp ultraviolet (UV) irradiation aging. The results in mechanical properties show that all the PA6/LGF/ZnO composites after UV aging have an increase in tensile strength and a decrease in impact strength which means a decrease in toughness. When the contents of ZnO are 6%, the retention rate of tensile strength and notched impact strength after ageing have a slight increase of 5.39% and 4.98%, respectively. The morphologies of fracture obtained by SEM show that the interface between fiber and matrix are not damaged obviously, and the aging process mainly occurs in the area of PA6 matrix. With longer aging time, the crystallinities of PA6/LGF composites decrease from 26.19% to 20.70%. While the crystallinities of PA6/LGF/ZnO composites filled with 6% ZnO only decrease from 22.92% to 21.34%, which means the more stable crystallization properties are achieved.

Keywords: long glass fiber; polyamide 6; ultraviolet aging; zinc oxide; composite; mechanical property; crystallization property

尼龙 6 (PA6) 是一种半结晶型热塑性聚合物, 具有强度高、韧性好、耐油、耐腐蚀、耐热、自润滑良好等优点^[1-3]。长玻璃纤维 (LGF) 增强材料是指复合材料中玻璃纤维 (GF) 的长度在 5 mm 以上的材料, 主要应用在比短切玻璃纤维 (SGF) 增强材料要求更高的场合, 更优良的性能使得其具有广阔的应用前景^[4-5]。其中 LGF 增强 PA6 (PA6/LGF) 复合材料则是备受关注的新型热塑性复合材料之一, 其强度高、尺寸稳定性佳, 相比纯 PA6 有更低的吸水性, 收缩率及热膨胀系数等性能均较好, 在电气电

子、精密仪器、交通运输等领域得到广泛的应用^[6-8]。

聚合物复合材料在运输、使用、服役过程中会受到各种环境因素的影响, 从而发生各种性能变化以至下降的现象, 被称为聚合物材料的老化。在多

^{*} 贵州省高层次创新型人才培养项目 (黔科合人才 [2015] 4039 号), 贵州省优秀青年科技人才培养对象专项资金项目 (黔科合人字 [2015] 26 号), 贵州省科技计划 (黔科合重大专项字 [2015] 6005 号), 贵州省科技计划项目 (黔科合成果 [2016]4524)

联系人: 郭建兵, 研究员, 主要从事聚合物复合材料应用研究

收稿日期: 2016-09-13

种环境因素中,过量紫外线(UV)早已被证明对工业工程及人类皮肤都有着较为严重的危害;对于聚合物材料而言,波长为 315~400 nm 的 UV 的强穿透性能穿透聚合物材料表面,其较高能量会引起聚合物分子链断裂从而加速其降解过程^[9]。

在聚合物复合材料体系中,添加光稳定剂或 UV 吸收填料是较为常用的耐 UV 老化的手段。常用的如酚类、胺类、亚磷酸酯类抗氧剂及受阻胺类等有机光稳定剂虽然能够起到一定效果,但是成本相对较高,而且大多数为有毒添加剂,控制不当则会发生比较严重的污染。近年来,聚合物复合材料中采用添加金属氧化物作为 UV 吸收填料吸收剂取得了相当程度的进展。其中 ZnO 作为十分常见的金属氧化物表现较为出众,已有相关研究^[10]表明,由于其锌原子与氧原子间极大的电负性差异产生的离子性,使其对波长 340 nm 左右的 UV 有良好的吸收作用。笔者通过熔融共混法制备不同含量 ZnO 的 PA6/LGF 复合材料并通过不同时间的 UV 辐照老化处理,分析 UV 老化对复合材料性能的影响以及 ZnO 在其中所发挥的作用,探求 ZnO 作为 UV 吸收填料在 PA6/LGF 复合材料中应用的可行性,为其相关研究提供数据参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6:13B,熔体流动速率为 2.8 g/(10 min),日本宇部兴产株式会社;

PA6/LGF 复合材料母粒:GF 长度为 11 mm,含量为 50%,贵州凯科特材料有限公司;

ZnO:间接法制备,石家庄永恒化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机:CET20 型,科倍隆科亚机械制造有限公司;

注塑成型机:CJ80MZ2 NC II 型,震德塑料机械厂;

数字鼓风干燥箱:GZX-9240 ME 型,上海博迅实业有限公司;

恒温试验箱:DHS-800 型,重庆银河设备有限公司;

氙灯管:UV340 型,武汉尚测实验设备有限公司;

UV 老化恒温试验箱:6 支 UV 氙灯,自制;

微机控制电子万能试验机:WDW-10C 型,上海华龙测试仪器有限公司;

冲击试验机:WTD-0.5 型,江都市新真威试验机械有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):KYKY-2800B 型,北京中科科仪技术发展有限责任公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q10 型,美国 TA 公司。

1.3 试样制备

先将 PA6 与 ZnO 按 9:1 的质量配比共混后在烘箱中于 80℃干燥 8 h,然后通过双螺杆挤出机挤出制备 PA6/ZnO 复合材料母粒,从 1~5 段到机头各区挤出温度分别为 200,215,225,235,240,250℃。

再将该母粒与 PA6/LGF 复合材料母粒及 PA6 按表 1 配方共混,共混完毕的原料再次于 80℃干燥 8 h 后,通过注塑机注塑成型,1~4 区至射嘴温度分别为 220,230,240,255,265℃。

表 1 复合材料配方

试样编号	PA6	LGF	ZnO	%
1 [#]	70	30	0	
2 [#]	68	30	2	
3 [#]	66	30	4	
4 [#]	64	30	6	
5 [#]	62	30	8	

试样的 UV 老化在恒温试验箱中进行,通过对试验箱自行改装,安装并联 6 支 UV340 型 UV 氙灯管于试验箱内壁,保证箱内充足辐照。由于连续不间断地 UV 辐照,试验箱内温度维持在 50℃附近;每 200 h 取出部分试样密封阴凉保存,直至老化时间持续至 800 h。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040.1-2006 测试,拉伸速率为 50 mm/min,设置 115 mm 的夹具间距,温度为 (23±2)℃,湿度为 (50±5)%。

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试,缺口深度误差为 (2.0±0.2) mm,然后放置在湿度为 50%、温度为 25℃的恒湿恒温箱内 24 h,已消除内应力。选择 2.75 J 的摆锤,温度为 (23±2)℃,湿度为 (50±5)%。

SEM 测试:对进行缺口冲击试验后的试样断面进行喷金处理,用 SEM 对试样缺口微观形貌进行观察,加速电压 25 kV。

DSC 测试:称取 6~8 mg 试样,在高纯氮气氛围下,将试样从室温快速升温至 250℃,恒温 5 min 以消除热历史;再以 10℃/min 的速率降温至 40℃,再以相同的升温速率升温至 250℃并记录 DSC 曲线。

2 结果与讨论

2.1 UV 老化时间对复合材料力学性能的影响

拉伸强度与冲击强度的变化常用于考察聚合物复合材料的老化行为^[11]。不同 UV 老化时间下复合材料拉伸强度、缺口冲击强度变化的曲线分别如图 1、图 2 所示。

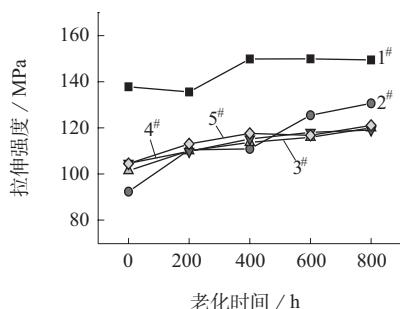


图 1 不同 UV 老化时间下复合材料拉伸强度变化的曲线

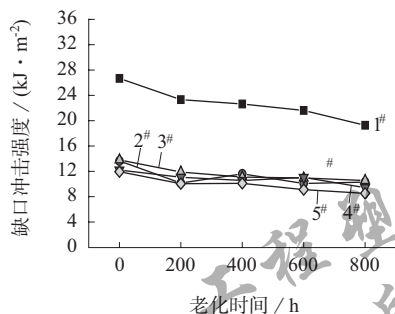


图 2 不同 UV 老化时间下复合材料缺口冲击强度变化的曲线

从图 1 可以看出,随着 UV 老化时间的延长,复合材料的拉伸强度均有所上升,其中未添加 ZnO 的 1[#] 复合材料在老化 400 h 后拉伸强度达到 150 MPa 的最大值,400 h 之后其拉伸强度微幅下降并保持相对恒定。而对于添加了 ZnO 的复合材料,2[#] 复合材料经 800 h 老化后其拉伸强度提高了 38.3 MPa,呈明显上升的趋势;而 3[#]~5[#] 复合材料的拉伸强度变化趋势较为接近,经 800 h 老化后分别提高了 18.58, 14.48, 16.59 MPa, 整体均呈上升趋势,且变化幅度较小。拉伸强度的提高可推测是 PA6 在 UV 辐照下引发的光交联以及后固化作用引起的^[12-13]。

截然不同的变化趋势则出现在图 2 所示的缺口冲击强度变化曲线中,所有复合材料的缺口冲击强度均随着 UV 辐照老化时间延长而不断下降。整个复合材料体系在经历 UV 老化后的拉伸强度提高和缺口冲击强度下降反映了材料整体出现了硬化以至脆化的趋势,可以推断出这是由于 PA6 在 UV 辐照下的光交联及光降解共同作用所导致的。首先,在

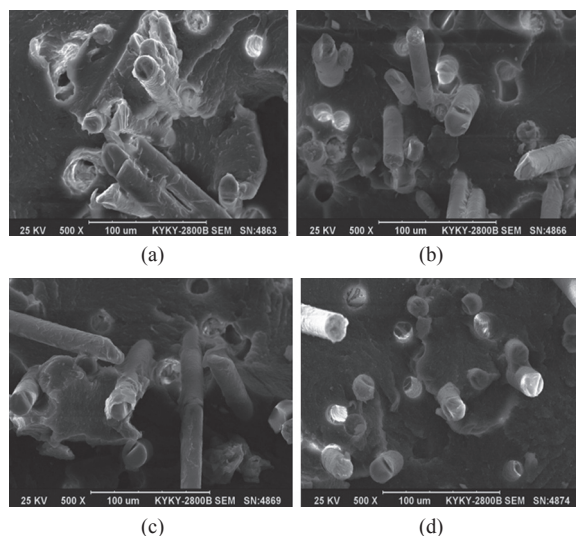
一定的时间内 UV 引发 PA6 发生光交联^[14],分子链间形成网状结构,拉伸强度提高;另一方面,特定波长的 UV 能够穿透 PA6 分子,其能量引起分子链断裂产生光降解,力学性能下降。这两种机理同时作用于复合材料,使其产生了脆化现象。

由于 ZnO 的白化作用,在 PA6/LGF 复合材料中添加 ZnO 能够有效改善复合材料外形使其更加光滑匀称,但是引起了力学性能有所下降。本实验中使用的 ZnO 为间接法所制备,粒径偏大,约为数百纳米到上万纳米, ZnO 粒料的添加会引发聚合物力学性能不同程度劣化。但优点则是, LGF 增强热塑性聚合物材料中由于 LGF 的存在,其力学性能主要取决于其缠结形成的交错网状骨架结构以及基体与纤维间的界面强度。30% 含量的 LGF 使得所有 PA6/LGF/ZnO 复合材料老化前后其拉伸强度基本均在 100 MPa 以上,综合力学性能依然维持在一个较高的水平,可满足相当部分领域的使用需求。

另一方面,材料在老化后的力学性能保留率也是衡量材料耐久性能的一个重要指标,由图 1、图 2 中的数据计算可得到各复合材料在 800 h 时的拉伸强度和冲击强度的保留率:未添加 ZnO 的 1[#] 复合材料经 800 h UV 辐照老化后,其拉伸强度为 149.5 MPa,保持率 108.45%;缺口冲击强度为 19.3 kJ/m²,保持率为 72.26%。添加 2%, 4%, 6%, 8% ZnO 的复合材料经 800 h UV 老化后,其拉伸强度保留率分别为 141.48%, 118.32%, 113.84%, 115.83%;缺口冲击强度保留率则分别为 75.59%, 76.41%, 77.24%, 71.40%。结果表明,添加 6% ZnO 的复合材料的缺口冲击强度保留率最高,且其拉伸强度保留率较未添加 ZnO 的复合材料也有所提高,复合材料在 800 h 老化后的拉伸强度和缺口冲击强度保留率较未添加 ZnO 的复合材料分别提高 5.39% 和 4.98%。说明 ZnO 起到了一定的 UV 吸收作用,减轻了 PA6 在 UV 辐照中的光交联和光降解,使得复合材料性能在老化后更为稳定。

2.2 UV 老化对复合材料冲击断面的影响

GF 增强复合材料变形时吸收能量主要是以下三种途径: GF 的断裂、界面破坏导致的 GF 的拔出以及基体的断裂^[15]。当应力作用于复合材料时,材料内部产生的剪切应力将外力从基体通过界面而转移至 GF^[16],其中界面的强度起到至关重要的作用。未经老化和 800 h UV 老化的 1[#] 复合材料与 4[#] 复合材料的冲击断面 SEM 照片如图 3 所示。



a—1[#] 复合材料 (未老化); b—1[#] 复合材料 (老化 800 h);
c—4[#] 复合材料 (未老化); d—4[#] 复合材料 (老化 800 h)

图 3 不同老化时间下 1[#], 4[#] 复合材料冲击断面的 SEM 照片 (×500)

由图 3 可以看出,两种复合材料的断裂多发生在 PA6 基体上, LGF 的拔出均不明显;另一方面从老化前后以及是否添加了 ZnO 来看,部分有所拔出的 LGF 表面较粗糙,均包覆着一定量的 PA6 基体,老化前后 LGF 的形貌差异不明显,也进一步说明了老化前后基体与 LGF 之间的界面粘结依然比较牢固, LGF 与基体间的界面并不是复合材料在 UV 老化后性能变化的主要原因。因此能进一步推断 UV 辐照对于该复合材料体系性能的影响主要还是集中在 UV 引起的 PA6 基体分子链的交联与降解的共同作用上而非界面的破坏与脱粘。

2.3 UV 老化对复合材料结晶性能的影响

通过 DSC 对老化前后各复合材料进行分析得到 DSC 曲线,再由 PA6 的熔融吸热峰面积与 100% 结晶的 PA6 熔融热 ($\Delta H_0 \approx 230 \text{ J/g}$) 比值计算得到复合材料中 PA6 的结晶度。添加不同 ZnO 含量的复合材料老化前的 DSC 熔融峰曲线如图 4 所示,表 2 则列出了由此曲线分析得到复合材料的熔融热焓、熔融温度和结晶度。

由图 4 和表 2 可以看出,随着 ZnO 含量的增加, PA6 的熔融温度变化很小 ($< 2^\circ\text{C}$),然而会引起结晶度有所降低。这是由于聚合物的分子链拥有运动能力,新的结晶结构可通过分子链规整运动重新排列而形成^[17];然而复合材料中添加的 ZnO 会在复合材料中产生空间位阻作用从而阻碍了 PA6 分子链作规整运动,从而引起了结晶度的下降。复合材料结晶度随 ZnO 含量的提高而降低也与前文所述

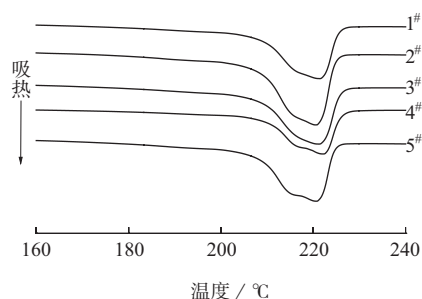


图 4 老化前不同 ZnO 含量的复合材料的 DSC 熔融曲线

表 2 老化前不同 ZnO 含量的复合材料的
熔融热焓、熔融温度与结晶度

编号	熔融热焓 / ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	熔融温度 / $^\circ\text{C}$	结晶度 / %
1 [#]	42.16	221.41	26.19
2 [#]	38.67	220.54	24.73
3 [#]	35.31	221.39	23.26
4 [#]	33.75	222.10	22.92
5 [#]	32.35	220.79	22.68

的复合材料力学性能随 ZnO 的引入而下降的趋势相一致。

图 5 是未添加 ZnO 的 PA6 / LGF 复合材料 (1[#]) 在不同 UV 老化时间下的 DSC 熔融曲线,计算所求得复合材料的熔融热焓、熔融温度和结晶度列于表 3 中。

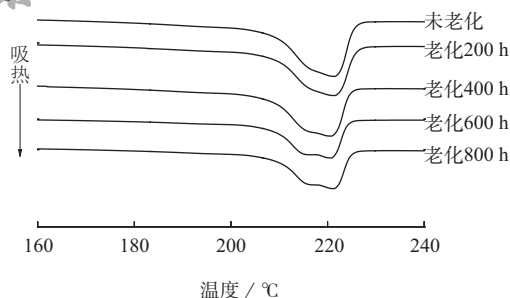


图 5 不同 UV 老化时间下 PA6 / LGF 复合材料 (1[#]) 的 DSC 熔融曲线

表 3 不同老化时间下 PA6 / LGF 复合材料 (1[#]) 的
熔融热焓、熔融温度与结晶度

老化时间 / h	熔融热焓 / ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	熔融温度 / $^\circ\text{C}$	结晶度 / %
0	42.16	221.41	26.19
200	38.73	221.49	24.06
400	37.74	220.78	23.44
600	36.44	220.73	22.63
800	33.32	221.30	20.70

由图 5 和表 3 可以看出,随着 UV 老化时间的延长, PA6 的熔融温度变化依然很小,但是结晶度从 26.19% 下降到 20.70%;结晶度在老化后的明显下降也证实了前述关于 PA6 在 UV 辐照下发生交联的推断。PA6 是一种半结晶型聚合物,基体由结晶相和无定形区域组成,而交联反应主要发生在无定形区域^[18]。在 UV 辐照下光引发的分子链之间所发生的交联反应,限制了直链分子的有序排列,增

加了分子链的空间位阻,降低了其柔顺性,链段运动能力及大分子的堆积密度也随之降低。这些变化使得 PA6 分子无定形区域增大,使结晶区域减小,结晶度降低。结晶度的下降也与前文所述的缺口冲击强度随老化时间延长而下降的趋势一致。

根据前述力学性能的分析结果可知, ZnO 添加量为 6% 的复合材料 (4[#]) 的力学性能相对较为稳定,故选取该复合材料进行分析,该复合材料未经 UV 老化和紫外老化 800 h 的 DSC 熔融曲线如图 6 所示,分析所得复合材料的熔融热焓、熔融温度与结晶度结果列于表 4。

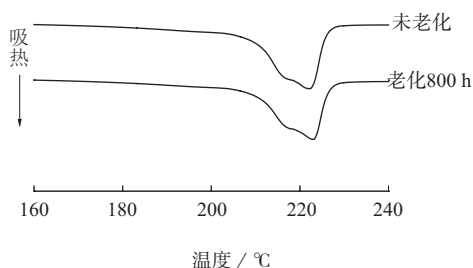


图 6 老化前后 PA6/LGF/ZnO 复合材料 (4[#]) 的 DSC 熔融曲线

表 4 老化前后 PA6/LGF/ZnO 复合材料 (4[#]) 的熔融热焓、熔融温度与结晶度

老化时间/h	熔融热焓/(J·g ⁻¹)	熔融温度/°C	结晶度/%
0	33.75	222.10	22.92
800	31.41	222.92	21.34

由图 6 和表 4 可以看出, PA6/LGF/ZnO 复合材料中 PA6 的熔融温度在 UV 老化前以及 800 h 老化后几乎没有变化,结晶度的下降幅度仅有 1.58%。而表 3 中未添加 ZnO 的 PA6/LGF 复合材料在经历 800 h 老化后结晶度降幅为 5.49%,说明含 6% ZnO 的 PA6/LGF/ZnO 复合材料的结晶性能在长时间 UV 辐照下,其结晶度下降幅度显著减小,在经历 UV 老化后其整体结晶性能趋于稳定,再次印证了 ZnO 在 PA6/LGF 复合材料中发挥的对 UV 的吸收效果,减少了 UV 对于 PA6 基体的光引发交联以及光降解,从而起到良好的光稳定剂的作用。

3 结论

(1) 经 UV 老化后,所有 PA6/LGF/ZnO 复合材料的拉伸强度均有所提高,缺口冲击强度明显下降,材料表现出硬化和脆化的趋势,这是由于 UV 辐照下 PA6 基体出现的光交联与光降解所引起的复合效果;与 PA6/LGF 复合材料相比,其中添加 6% ZnO 的 PA6/LGF/ZnO 复合材料经 800 h 老化后,其拉伸强度和缺口冲击强度保持率分别为 113.84%

和 77.24%,力学性能最为稳定。

(2) SEM 形貌分析结果表明,无论 PA6/LGF 复合材料中是否添加 ZnO,复合材料的冲击断口形貌均无显著变化, LGF 拔出不明显,与基体间界面也较为稳固,可推断 UV 老化主要发生于 PA6 基体中。

(3) 未添加 ZnO 的 PA6/LGF 复合材料经 800 h 老化后,其结晶度从 26.19% 降低至 20.70%,从另一方面说明并验证了复合材料中 PA6 发生了 UV 交联;同时,体系引入 ZnO 后由于填料的位阻作用,体系的结晶度有所下降;添加 6% ZnO 的 PA6/LGF/ZnO 复合材料在经 800 h 老化后,其结晶度仅从 22.92% 下降至 21.34%,表明 ZnO 的加入有助于提高复合材料体系的结晶稳定性。

参考文献

- [1] 邓如生. 聚酰胺树脂及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] Deng Rusheng. Polyamide resin and its application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [3] 何翼云, 朱介如, 胡超云, 等. 国内聚酰胺工程塑料进展 [J]. 工程塑料应用, 1993(2): 43-46.
- [4] He Yiyun, Zhu Jieru, Hu Chaoyun, et al. Advance of the internal PA engineering plastics [J]. Engineering Plastics Application, 1993(2): 43-46.
- [5] 郑现国, 李馥梅, 余卫勋. 高韧性尼龙 6 的研究与应用 [J]. 中国塑料, 2002(9): 17-21.
- [6] Zheng Xianguo, Li Fumei, Yu Weixun. Research and application of high impact polyamide 6 [J]. China Plastics, 2002(9): 17-21.
- [7] 左晓玲, 张道海, 罗兴, 等. 长玻纤增强复合材料老化研究进展及防老化研究 [J]. 塑料工业, 2013, 41(1): 18-21.
- [8] Zuo Xiaoling, Zhang Daohai, Luo Xing, et al. Advances in the study of aging and anti-aging of long glass fiber reinforced composites [J]. China Plastics Industry, 2013, 41(1): 18-21.
- [9] 慈书亭, 郭建兵, 魏涛, 等. 红磷阻燃 LGFPP 复合材料的热氧老化性能研究 [J]. 塑料科技, 2014, 42(10): 55-59.
- [10] Ci Shuting, Guo Jianbing, Wei Tao, et al. Study on thermo-oxidative aging properties of lgfpp/rp flame retardant system [J]. Plastics Science and Technology, 2014, 42(10): 55-59.
- [11] Srinivasan V, Karthikeyan R, Ganesan G, et al. Comparative study on the wear behavior of long and short glass fiber reinforced plastics [J]. Metals & Materials International, 2010, 16(2): 205-212.
- [12] 韩俐伟. 长玻纤填充尼龙 6 复合材料研究 [J]. 化学工程师, 2004, 18(8): 5-7.
- [13] Han Liwei. Study on composite of PA6 by filled in the long glass fibre [J]. Chemical Engineer, 2004, 18(8): 5-7.

- [8] 胡朝晖,姜勇,郭飞飞. 玻纤增强 PP 复合材料的制备及其性能研究[J]. 塑料工业,2011,39(11):35-36.
Hu Zhaohui, Jiang Yong, Guo Feifei. Preparation and research on properties of the gf reinforced pp composites[J]. China Plastics Industry,2011,39(11):35-36.
- [9] Diepens M, Gijsman P. Photodegradation of bisphenol A polycarbonate[J]. Polymer Degradation & Stability,2007,92(3):397-406.
- [10] Wong T T, Lau K T, Tam W Y, et al. UV resistibility of a nano-ZnO / glass fibre reinforced epoxy composite[J]. Materials & Design,2014,56(56):254-257.
- [11] Diagne M, Guèye M, Vidal L, et al. Thermal stability and fire retardant performance of photo-oxidized nanocomposites of polypropylene-graft-maleic anhydride / clay[J]. Polymer Degradation & Stability,2005,89(3):418-426.
- [12] Pramanik N K, Haldar R S, Bhardwaj Y K, et al. Radiation processing of nylon 6 by e-beam for improved properties and performance[J]. Radiation Physics & Chemistry,2009,78(3):199-205.
- [13] Sengupta R, Tikku V K, Somani A K, et al. Electron beam irradiated polyamide-6,6 films—I:characterization by wide angle X-ray scattering and infrared spectroscopy[J]. Radiation Physics & Chemistry,2005,72(5):625-633.
- [14] Shu Ying, Ye Lin, Yang Tao. The long-term ultraviolet-oxidative aging behavior of polyamide[J]. Polymer Materials Science & Engineering,2008,24(7):98-101.
- [15] Han Keqing, Liu Zhengjun, Yu Muhuo. Preparation and mechanical properties of long glass fiber reinforced PA6 composites prepared by a novel process[J]. Macromolecular Materials and Engineering,2005,290(7):688-694.
- [16] 慈书亭,魏涛,郭建兵,等. 热氧老化对红磷阻燃 LGFPP 复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用,2014,42(9):68-72.
Ci Shuting, Wei Tao, Guo Jianbing, et al. The effect of thermal-oxidative aging on the properties of LGFPP/RP flame retardant system. engineering plastics application[J]. Engineering Plastics Application,2014,42(9):68-72.
- [17] 王路. 聚合物结晶行为影响因素的研究[J]. 陕西科技大学学报:自然科学版,2008,26(5):76-79.
Wang Lu. Research on the influence factors of polymer crystallinity[J]. Journal of Shanxi University of Science & Technology,2008,26(5):76-79.
- [18] 华林林,吕建平,谢飞,等. 光引发交联改性对尼龙 6 性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2013(3):35-38.
Hua Linlin, Lyu Jianping, Xie Fei, et al. The effects of photocross-linking on the properties of PA6[J]. Polymer Materials Science & Engineering,2013(3):35-38.

北京理工大学研发用于 3D 打印的石墨烯基复合材料

高精尖的材料与 3D 打印结合会迸出怎样的火花? 石墨烯作为当今最火的新材料之一,它是目前自然界最薄、强度最高的材料,如果能够 3D 打印那就太完美了。之前有一些公司推出了石墨烯与聚乳酸 (PLA) 的混合材料,可以使 PLA 的性能得到改善,并具备导电性。而如果能够打印石墨烯浆料,或许会有更加意想不到的收获。

众所周知,科研人员已经找到多种方法将石墨烯基材料制成具有不同宏观形态的材料,如石墨烯薄膜、石墨烯纤维、石墨烯气凝胶、石墨烯高密度多孔宏观体等,并努力开发其在各领域中的用途,但这些方法大都需要精心设计的复杂制备工艺或苛刻的实验条件,并且进一步加工成型较为困难。因此,人们希望找到一种便于直接加工成型,同时合成简便的石墨烯基材料。

北京理工大学曲良体老师的研究团队不久前报道了一种以氧化石墨烯-聚苯胺(GO-PANI, GOP)为主要成分的石墨烯基复合材料。这种 GOP 材料呈油灰状,具有极强的塑性和一定的流动性,可轻易加工成任意形状,如通过模具挤压可获得精美的图案,甚至可用家用面条机制成黑色的“面条”。GOP 材料的合成条件温和,过程非常简单:将氧化石墨烯水溶液与苯胺以一定比例混合,在常温常压下搅拌一段时间,倒掉多余的水即可得到 GOP 材料。

GOP 材料的这种高度可加工性大大扩展了其应用形态。

例如, GOP 材料可以流经细针头得到较细的纤维,据了解可以适用于熔融层积型(FDM)3D 打印技术。

同时, GOP 材料也易于实现平面图案化。调节其合成过程中氧化石墨烯与苯胺的用量比例,可以使得到的 GOP 材料具有合乎要求的流动性。适当降低苯胺用量,可使 GOP 材料具有类似油墨的状态,然后利用传统的丝网印刷技术,可在基底上得到 GOP 材料形成的图案。

另外,将 GOP 材料均匀涂布于基底上,采用无需掩模的激光直写技术,也可有效地实现 GOP 材料的图案化。这种易于图案化的性质使 GOP 材料有望应用于电子器件,而由于基底选择的多样性, GOP 材料也能用于制作包括柔性器件在内的新型电子器件。研究者用氢碘酸将 GOP 中的氧化石墨烯还原为石墨烯,产物导电性良好,电导率达 182 S/cm。事先在薄膜上制成的 GOP 指状交叉图形,在还原后具有超级电容器的性能。测试结果表明,在 8.4 mA/cm² 的电流密度下,这一平面器件的比电容为 41.6 mF/cm。

为实现 GOP 材料的进一步功能化,扩展其应用范围,研究者尝试了在 GOP 材料中加入磁性 Fe₃O₄ 纳米颗粒,可以使其在磁场作用下沿一定轨道运动。可见 GOP 材料还能与其它材料进一步复合,从而具有更多有趣又有用的性能。由于合成简便,加工工艺成熟,功能可扩展性良好, GOP 材料这一石墨烯基材料在未来石墨烯的应用市场中或可占据一席之地。
(中国化工信息网)