

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.09.022

PA6 / 稀土氧化物复合材料力学与抗紫外老化性能^{*}

周健, 杨菁菁, 李珂, 王国军, 徐亚平

(江苏理工学院材料工程学院, 江苏常州 213001)

摘要:以稀土氧化物(La_2O_3 和 CeO_2)为改性剂、聚酰胺(PA)6为基体材料,通过熔融混合挤出,分别制得PA6/ La_2O_3 和PA6/ CeO_2 复合材料。对复合材料的力学性能进行了测试和分析,并采用紫外光谱仪对复合材料的抗紫外老化性能进行测试。结果表明,复合材料的拉伸和弯曲强度随 La_2O_3 和 CeO_2 含量的增加而逐渐升高,缺口冲击强度则逐渐下降; La_2O_3 和 CeO_2 具有较高的紫外光吸收作用,可明显提升复合材料的紫外光吸收率;在 La_2O_3 和 CeO_2 含量相同的情况下,随紫外光照射时间的增加,复合材料的缺口冲击强度和弯曲强度下降,拉伸强度提高;在紫外光照射时间相同的情况下,复合材料的拉伸和弯曲强度随 La_2O_3 和 CeO_2 含量变化的趋势与未照射时的变化趋势基本相似;随着紫外光照射时间的延长,复合材料缺口冲击强度随 La_2O_3 和 CeO_2 含量变化的曲线逐渐发生改变,最终变为先升高后降低模式。

关键词:稀土氧化物;复合材料;力学性能;抗紫外老化

中图分类号: TQ327.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)09-0101-05

Mechanical Properties and UV Aging Resistances of Polyamide 6 / Rare Earth Oxide Composites

Zhou Jian, Yang Jingjing, Li Ke, Wang Guojun, Xu Yaping

(The school of materials Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China)

Abstract: Using rare earth oxide (La_2O_3 and CeO_2) as modifier, Polyamide (PA) 6 / La_2O_3 and PA6 / CeO_2 composites were prepared by melt blending. The mechanical properties of the composites were tested and analyzed, the ultraviolet ray aging resistances of the composites were measured by ultraviolet spectrometer. The results show that the tensile and flexural properties of the composites increase with the contents of La_2O_3 and CeO_2 increasing, but the notched impact strength decreases. La_2O_3 and CeO_2 have high ultraviolet absorption effect and can increase the ultraviolet absorptivity of the composites obviously. In the conditions of the contents of La_2O_3 and CeO_2 being same, the notched impact strength and flexural strength of the composites all decrease with the ultraviolet irradiation time increasing, but the tensile strength increases. In the conditions of the ultraviolet irradiation time being same, the changing trend of the tensile and flexural strength of the composites with the contents of La_2O_3 and CeO_2 increasing are similar to the trend with no ultraviolet irradiation. The changing curve of the notched impact strength of the composites with the contents of La_2O_3 and CeO_2 increasing changes with the ultraviolet irradiation time extending and ultimately becomes a model of increasing firstly and decreasing lastly.

Keywords: rare earth oxide ; composite ; mechanical property ; ultraviolet ray aging resistance

聚己内酰胺(PA6)是工程塑料中研究最早、使用最为广泛的品种之一。PA6具有来源广泛、加工流动性好、力学性能卓越、抗腐蚀能力强、减震和耐油等特点,在汽车制造、航空航天、电子机械等领域起着非常重要的作用。PA6的改性研究向高功能化方向发展,其中以填充改性应用较多,而填充改性主要以无机填料居多^[1-6]。

由于稀土元素的4f电子层未被电子充满,因而它能发射或吸收从紫外到可见光再到红外光等不同波长的光,而且每种光的波长范围很窄,可用于聚合物的抗光老化等领域。将稀土氧化物作为无机改性

剂,制备聚合物/稀土复合材料,已经成为聚合物改性的新研究方向^[6-7],并取得了一定的研究成果。

稀土氧化物中的 La_2O_3 可应用于高级光学材料、电子陶瓷材料、催化剂、荧光粉等领域,而 CeO_2 可应用于陶瓷添加剂、离子导体、紫外线吸收剂等。笔者采用这两种稀土氧化物对PA6进行填充改性,并探讨了它们的含量对PA6/ La_2O_3 和PA6/ CeO_2 复合材料力学性能、微观结构和光稳定性的影响。

^{*} 国家自然科学基金项目(40973046)

联系人:周健,教授,主要从事高分子材料改性加工

收稿日期:2013-06-18

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: M1013b, 日本宇部公司;

La_2O_3 , CeO_2 : 微米级, 常州市卓群纳米新材料有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: SHJ-35 型, 南京杰亚挤出装备有限公司;

注塑机: K120V 型, 佛山市顺德区凯迪威机械有限公司;

电子万能试验机: WDT-20D 型, 长春第二试验机有限责任公司;

微机控制热变形维卡试验机: ZWK1302-2 型, 深圳市新三思材料测试有限公司;

塑料摆锤冲击试验机: 1400-1 型, 深圳市新三思材料测试有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S3400N 型, 日本 Hitachi 公司;

紫外光谱仪: Varian Cary 100 Scan 型, 美国 Varian 公司。

1.3 试样制备

按一定配比准确称取干燥好的 La_2O_3 , CeO_2 和 PA6, 分别加入到高速混合机中混合均匀, 采用双螺杆挤出机造粒机组进行造粒, 分别制得 PA6/ La_2O_3 和 PA6/ CeO_2 复合材料粒料, 同法制备纯 PA6 粒料。其中, 复合材料中 La_2O_3 和 CeO_2 的质量分数均为 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0% 和 2.5%; 挤出机主机转速为 200 r/min, 喂料转速为 6 r/min; 挤出机机筒分 9 段加热, 温度分别设为 130, 180, 200, 230, 240, 240, 250, 240 和 230℃, 机头温度设为 225℃。

将制得的粒料在 120℃ 下鼓风干燥 10 h 后注塑成标准试样。注塑机喷嘴温度设为 240℃, 一区至三区温度分别设为 235, 245 和 240℃; 保压时间和冷却时间均为 15 s, 注射压力为 45 MPa。

1.4 性能测试与表征

拉伸强度按 GB/T 1042-2006 测试;

弯曲强度按 GB/T 9341-2000 测试;

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试;

在温度为 230℃、压力为 15 MPa 条件下, 采用平板硫化机将 PA6 及 PA6/稀土氧化物复合材料粒料压制成 1 mm 的薄片, 使用紫外光谱仪进行紫外光吸收分析;

试样的冲击断面经表面喷金后采用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

图 1 为不同含量的 La_2O_3 和 CeO_2 对 PA6/稀土氧化物复合材料力学性能的影响。由图 1 可见, 随着稀土氧化物 La_2O_3 和 CeO_2 的含量增加, PA6/ La_2O_3 和 PA6/ CeO_2 复合材料的缺口冲击强度逐渐降低, 拉伸强度和弯曲强度逐渐提高。这说明 La_2O_3 和 CeO_2 对 PA6 具有一定的增强作用, 但会降低 PA6 的韧性。复合材料强度的提高表明 La_2O_3 和 CeO_2 颗粒与 PA6 之间存在着一定的界面结合, 当 PA6/稀土氧化物复合材料的基体受到拉伸应力和弯曲应力时, 通过界面相应力传递效应, 将作用于基体上的应力传递给稀土氧化物颗粒, 导致 PA6/稀土氧化物复合材料的强度有所增加^[7]。

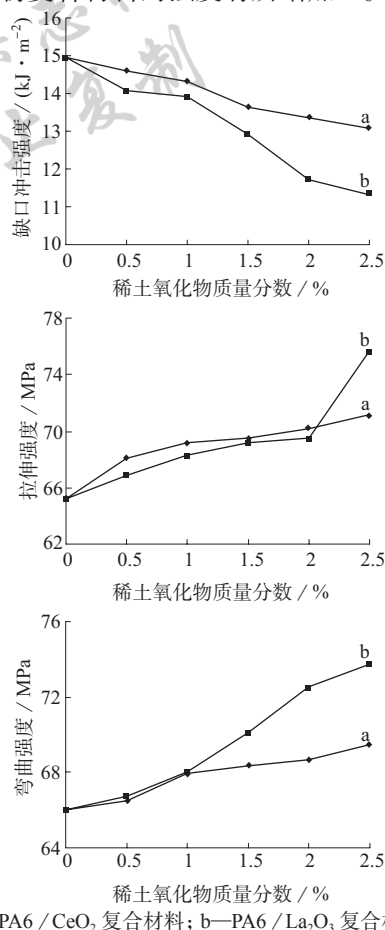


图 1 不同含量的 La_2O_3 和 CeO_2 对 PA6/稀土氧化物复合材料力学性能的影响

另外可以发现, PA6/ CeO_2 复合材料缺口冲击强度的下降幅度远低于 PA6/ La_2O_3 复合材料; 当稀土氧化物含量较低时, 两种复合材料的拉伸和弯曲

强度差别不大,但当稀土氧化物含量较高时, La_2O_3 对 PA6 的增强效果要优于 CeO_2 。这些现象可能与 CeO_2 和 La_2O_3 填充于 PA6 基体后对其晶体结构或聚集态结构产生了不同的影响有关,需进一步研究。

2.2 SEM 分析

图 2 为 PA6 / La_2O_3 和 PA6 / CeO_2 复合材料 (La_2O_3 和 CeO_2 质量分数均为 2.5%) 的冲击断面 SEM 照片。由图 2 可见,微米级 La_2O_3 和 CeO_2 颗粒均匀分散于 PA6 基体中。且 PA6 / CeO_2 复合材料的冲击断面形貌比 PA6 / La_2O_3 复合材料的更为粗糙,表明 PA6 / CeO_2 复合材料受到冲击应力时比 PA6 / La_2O_3 复合材料吸收更多的冲击能量^[8-9]。

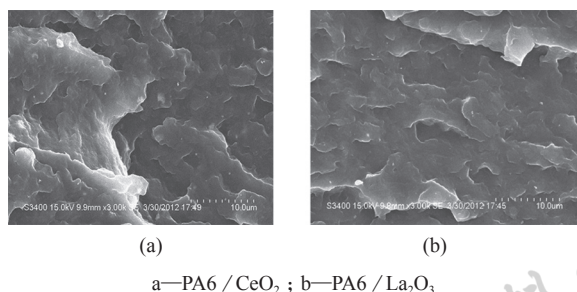
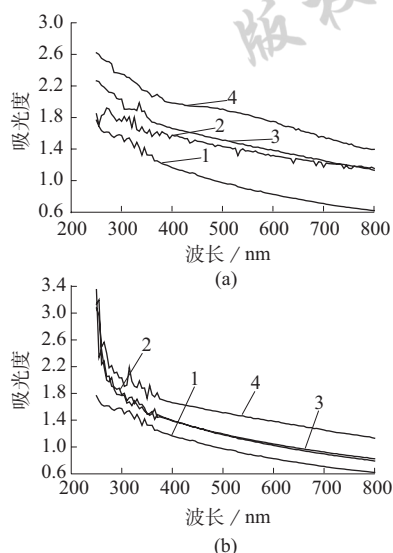


图 2 PA6 / La_2O_3 和 PA6 / CeO_2 复合材料的冲击断面 SEM 照片

2.3 紫外光谱分析

PA6, PA6 / La_2O_3 和 PA6 / CeO_2 复合材料在不同波长的紫外光吸收谱图如图 3 所示。



稀土氧化物质量分数: 1—0%; 2—0.5%; 3—1%; 4—1.5%

a—PA6 / CeO_2 复合材料; b—PA6 / La_2O_3 复合材料

图 3 PA6、PA6 / La_2O_3 和 PA6 / CeO_2 复合材料在不同波长的紫外光吸收谱图

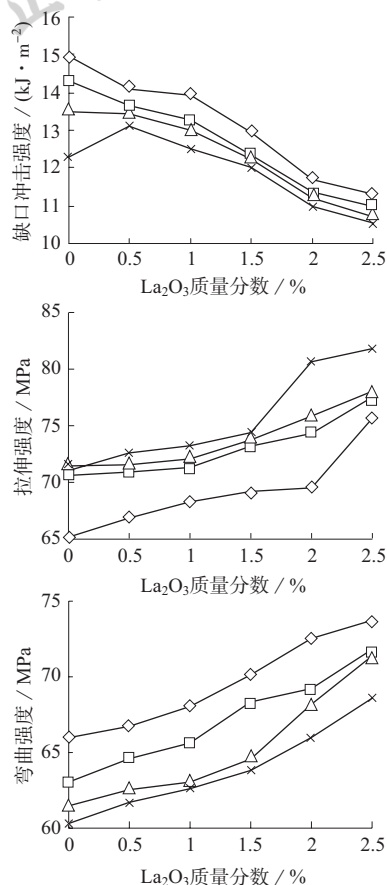
由图 3 可见,随着紫外光波长变大, PA6, PA6 / La_2O_3 和 PA6 / CeO_2 复合材料的紫外光吸收率都有所下降。但相比于纯 PA6, PA6 / La_2O_3 和 PA6 /

CeO_2 复合材料的紫外光吸收率明显提升,并且随着 La_2O_3 和 CeO_2 含量的增加,吸收率也随之增加,当 La_2O_3 和 CeO_2 质量分数达到 1.5% 时,复合材料的紫外光吸收率提高明显。由此可见, La_2O_3 和 CeO_2 具有较高的紫外光吸收作用,有利于提高 PA6 的抗紫外老化性能。

比较 La_2O_3 和 CeO_2 质量分数为 1.5% 时复合材料对紫外光的吸收曲线,发现在紫外光波长约低于 300 nm 的区域, PA6 / CeO_2 复合材料的紫外光吸收率高于 PA6 / La_2O_3 复合材料;而在紫外光波长约高于 300 nm 的区域, PA6 / La_2O_3 复合材料的紫外光吸收率高于 PA6 / CeO_2 复合材料。这说明 PA6 / La_2O_3 和 PA6 / CeO_2 复合材料对不同波长的紫外光具有不同的吸收能力。

2.4 紫外光照射对复合材料力学性能的影响

将 PA6 及 PA6 / 稀土氧化物复合材料试样放入自制的紫外光老化箱内,分别经 300~340 nm 的紫外光照射 1.5, 3 和 4.5 h,研究了紫外光照射对其力学性能的影响,如图 4 和图 5 所示。



◇—未照射; □—照射 1.5 h; △—照射 3 h; ×—照射 4.5 h

图 4 紫外光照射时间对 PA6 及 PA6 / La_2O_3 复合材料力学性能的影响

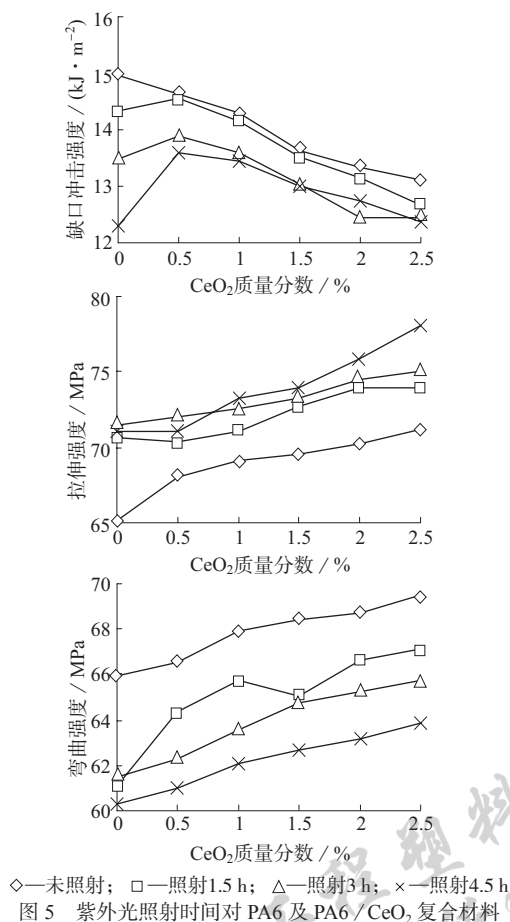


图5 紫外光照射时间对PA6及PA6/CeO₂复合材料力学性能的影响

由图4可以看出,在La₂O₃含量相同的情况下,随紫外光照射时间增加,纯PA6和PA6/La₂O₃复合材料的缺口冲击强度和弯曲强度均有所降低,拉伸强度有所升高。紫外光照射后复合材料拉伸强度的升高可能是由于试样在紫外光照射过程中,环境温度较高,试样结晶度增加,导致聚合物基体内部大分子链间作用力增加。在相同紫外光照射时间下,随La₂O₃含量增加,PA6/La₂O₃复合材料的拉伸强度和弯曲强度变化趋势与未经照射时的变化趋势基本相似。但可以发现,随紫外光照射时间延长,PA6/La₂O₃复合材料缺口冲击强度随La₂O₃含量变化的曲线逐渐发生改变,当紫外光照射时间为4.5 h时,PA6/La₂O₃复合材料缺口冲击强度的变化曲线变为先升高后降低模式,La₂O₃质量分数为0.5%和1%的复合材料的缺口冲击强度高于纯PA6。

由图5可知,紫外光照射对PA6/CeO₂复合材料力学性能的影响总体上类似于PA6/La₂O₃复合材料。但随紫外光照射时间的延长,PA6/CeO₂复合材料缺口冲击强度随CeO₂含量变化的曲线改变幅度更大,当紫外光照射时间为0.5 h时,PA6/

CeO₂复合材料缺口冲击强度的变化曲线就变为先升高后降低的模式,且当紫外光照射时间为4.5 h时,在CeO₂质量分数为0.5%~2.5%内,复合材料的缺口冲击强度始终高于纯PA6。

3 结论

(1) 微米级La₂O₃和CeO₂对PA6具有一定的增强作用,但会降低其韧性。其中,La₂O₃使PA6的缺口冲击强度下降幅度更大,但当稀土氧化物含量较高时,La₂O₃对PA6的增强作用更明显。

(2) 随着紫外光波长变大,PA6, PA6/La₂O₃和PA6/CeO₂复合材料的紫外光吸收率都有所下降,但相比于纯PA6, PA6/La₂O₃和PA6/CeO₂复合材料的紫外光吸收率明显提升;在紫外光波长相同的情况下,随着La₂O₃和CeO₂含量增加,PA6/La₂O₃和PA6/CeO₂复合材料的紫外光吸收率明显增加。

(3) 在La₂O₃和CeO₂含量相同的情况下,随紫外光照射时间的增加,PA6/La₂O₃和PA6/CeO₂复合材料的缺口冲击强度和弯曲强度有所降低,拉伸强度有所升高。在紫外光照射时间相同的情况下,随La₂O₃和CeO₂含量增加,两种复合材料的拉伸和弯曲强度变化趋势与未经照射时的基本相似。

(4) 随紫外光照射时间延长,PA6/La₂O₃和PA6/CeO₂复合材料缺口冲击强度随La₂O₃和CeO₂含量变化的曲线逐渐发生改变,最终变为先升高后降低模式。

参考文献

- [1] 谢豹,殷年伟. 填充物种类和用量对PA6材料力学性能的影响[J]. 塑料工业, 2009, 37(6):33-37.
Xie Bao, Yin Nianwei. Study on influence of filling material types and dosage on the mechanical properties of PA6[J]. China Plastics Industry, 2009, 37(6):33-37.
- [2] 李馥梅. 硅灰石/玻纤增强尼龙6复合材料的研制[J]. 现代塑料加工应用, 2003, 15(5):6-8.
Li Fumei. The development of wollastonite / glass fiber reinforced nylon-6 composite[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2003, 15(5):6-8.
- [3] 李迎春. 有机化纳米SiO₂填充改性尼龙6复合材料的研究[J]. 塑料工业, 2007, 35(8):25-29.
Li Yingchun. Study on property of nylon 6 / nano-meter organo-SiO₂ composite[J]. China Plastics Industry, 2007, 35(8):25-29.
- [4] 刘西文,杨中文. RETM/CaCO₃填充改性PA6的研究[J]. 塑料助剂, 2008, 70(4):40-46.
Liu Xiwen, Yang Zhongwen. Study on PA6 modified with RETM / CaCO₃[J]. Plastics Agent, 2008, 70(4):40-46.
- [5] 章文贡,李美娟,王文. 烷氧混合稀土掺杂改性对聚苯乙烯抗冲

- 性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(1): 219-223.
- Zhang Wengong, Li Meijuan, Wang Wen. Influence of mixed rare earth alkoxides on the impact property of doped polystyrene[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2003, 19(1): 219-223.
- [6] 林轩, 张兰. 稀土氧化物 / MC 尼龙纳米复合材料的制备及性能研究[J]. 材料导报, 2008, 22(6): 124-129.
- Lin Xuan, Zhang Lan. Study on preparation and properties of rare earth oxide / MC nylon nano composite[J]. Materials Review, 2008, 22(6): 124-129.
- [7] 杨明波, 唐志玉. 高分子材料手册(上)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 31-32.
- Yang Mingbo, Tang Zhiyu. Macromolecule material handbook[M]. Beijing: Chemical Industry Publishing Company, 2009: 31-32.
- [8] 周健, 吴承旭, 王国军, 等. 增韧改性聚对苯二甲酸丁二醇酯 / 聚碳酸酯共混物非等温结晶动力学与力学性能[J]. 化工学报, 2011, 62(12): 3 588-3 594.
- Zhou Jian, Wu Chengxu, Wang Guojun, et al. Non-isothermal crystallization kinetics and mechanical properties of polybutylene / polycarbonate blends modified by toughening agent[J]. CIESC Journal, 2011, 62(12): 3 588-3 594.
- [9] Yee A F. The yield and deformation behaviour of some polycarbonate blends[J]. J Mater Sci, 1977, 12(4): 757-765.

塑料化学物或增加儿童肥胖及糖尿病风险

据《儿科学》杂志近期刊登的两项研究显示, 食品塑料包装袋及容器中所含的化学物质可能导致儿童期糖尿病及肥胖的发生。

1 塑料软化剂邻苯二甲酸盐或增加儿童胰岛素抵抗

邻苯二甲酸盐主要用于软化塑料, 提高塑料制品弹性。由于它是可疑的内分泌干扰物, 制造业目前已经停止在咬牙环、奶嘴等婴儿制品中的应用。已有前期研究证明, 邻苯二甲酸盐暴露可导致动物及成年人类的胰岛素抗性增加。

纽约大学医学院儿科学与环境医学副教授 Leonardo Trasande 博士带领的科研团队发现, 邻苯二甲酸盐可增加儿童胰岛素抵抗。Trasande 博士与其同事对 766 名 12 ~ 19 岁儿童体内胰岛素抵抗情况与尿液邻苯二甲酸盐水平进行了研究。结果发现, 在研究对象热量摄入、体质指数及其它糖尿病危险因素一致的情况下, 随着一种名为邻苯二甲酸二异辛酯的邻苯二甲酸盐浓度升高, 儿童体内胰岛素抗性也增加。

Trasande 博士提到: “近年来, 越来越多人提出对环境化学物质的担忧, 认为其可能是肥胖相关儿童疾病的独立危险因素, 我们的研究结果为这种担忧提供了新的证据。”

2 双酚基丙烷(BPA)含量高或易致儿童肥胖

密歇根州立大学的研究者则发现高水平 BPA 与肥胖风险增高相关。Donna Eng 博士带领的科研团队对 3 300 多名 6 ~ 18 岁儿童数据进行分析后发现, 尿液中 BPA 含量高的儿童体脂肪通常过多, 且腰围也显著增大。

BPA 作为聚碳酸酯和环氧树脂的原材料被广泛用于多种产品中。例如铝制罐会采用 BPA 的里衬以防止腐蚀。由于 BPA 与健康隐患存在关联, 美国食品与药物管理局已经禁止其用于吸管杯、奶瓶、婴儿配方奶粉包装。

尽管新的研究发现了塑料化学物与儿童胰岛抵抗和肥胖之间存在关联, 但并不能证明其中存在因果关系。

耶鲁大学医学院妇产科及生殖科学主任 Hugh Taylor 博士表示, 这些研究结果显示, 儿童面对环境化学物时是十分脆弱的。年龄越小, 越多的技能处于发育阶段, 对于这些外界侵袭则越敏感易损。

然而, Taylor 博士同时也强调, 与有害化学物质相比, 包裹于塑料包装中的食物本身对于糖尿病及肥胖有着同等的

促进作用, 甚至影响更大。孩子们所摄取的食物类型可能才是关键。更健康的天然食物始终是更好的选择。这不仅仅可以消除塑料化学物的影响, 还能带来诸多健康效益。

Taylor 博士还建议, 不使用微波加热塑料制品, 塑料容器宜采用手洗, 因腐蚀或其它损坏的塑料容器应丢弃不再使用。

(家庭医生)

二氧化碳降解材料塑料袋首亮相

日前从中海油化学公司传来一个令人振奋的消息, 该公司与中科院长春应化所合作开展的二氧化碳可降解塑料(PPC)下游产品应用开发项目取得重要进展, 科研人员成功地将 PPC 吹膜并制作成环保塑料袋, 这在国际上尚属首例。我国“限塑令”出台后, 这种环保塑料袋的问世令人鼓舞。

据了解, 该塑料袋使用后, 在堆肥条件下可完全生物降解, 不会对环境造成任何影响。今后, 中国海油工程技术中心还将与相关科研单位合作, 重点开发高阻隔薄膜, 制成更具有刚性、更薄的薄膜, 满足食品包装等要求, 不断开拓 PPC 的应用领域。

二氧化碳的减排和利用一直是全人类致力解决的难题。在导致气温升高的同时, 二氧化碳还是一种潜在的资源。为此, 中海油率先在旗下的化学公司展开年产 3 000 t PPC 装置的建设。为配合该项目生产装置建设, 拓展 PPC 产品应用市场, 该公司在装置建设的同时, 还对 PPC 下游产品应用进行了系列研发, 重点对开拓 PPC 在包装领域的应用进行了研究试验。同时, 该公司还与中科院长春应化所进行合作开发, 充分发挥 PPC 高阻隔性、低透氧率的优良性能。

据了解, 该项目自 2007 年启动后, 先后进行了 PPC 的纯化、初步改性和封端试验, 规模化纯制工艺研究完成了 PPC 灰分含量小于 $1\,000 \times 10^{-6}$ 与小于 50×10^{-6} 两条精制工艺路线的设计, 通过了对 PPC 进行封端、共混和可控交联试验。今年 5 月初, 在江苏南通华盛股份有限公司进行了 100 kg 级吹膜试验, 稳定吹出 0.03 mm 的薄膜。

由于吹膜产品在冲击、抗撕裂性方面还有待提高, 项目研发小组立即将增加 PPC 材料的韧性作为吹膜的研究重点, 对 PPC 材料的配方和工艺进行了改进与优化。6 月底, 375 kg 吹膜用改性 PPC 材料在南通华盛公司再次进行了工业化吹膜试验, 并成功将薄膜制作成塑料袋。(慧聪网)