

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.03.018

不同密度的尼龙 12 / 钨屏蔽复合材料的流变及使用性能

杨珺, 黄芯颖, 李运波, 常真, 侯占杰, 唐星, 朱玉斌

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘要:通过改变钨(W)的含量,采用熔融共混、注射成型的方法制备了不同密度的尼龙(PA)12/W屏蔽复合材料,利用熔体流动速率仪、冲击试验机、计算机断层扫描仪研究了PA12/W屏蔽复合材料的流变、冲击及屏蔽性能。结果表明,密度低于 11.0 g/cm^3 时,复合材料熔体为假塑性流体,其中密度为 11.0 g/cm^3 的复合材料的剪切速率对其熔体黏度的影响最小,因而最适于注射成型;随密度的增加,复合材料冲击强度逐渐降低,CT值和对X射线的衰减率逐渐升高,当密度为 11.0 g/cm^3 时,复合材料的冲击强度为 24 kJ/m^2 ,CT值达到17500左右,已接近铅的CT值,对X射线的衰减率为97%。综合流变、冲击及屏蔽性能,优选密度为 11.0 g/cm^3 的PA12/W屏蔽复合材料应用于X射线屏蔽制品的生产。

关键词: 尼龙12; 钨; 密度; 屏蔽材料; X射线; 流变性能; 冲击性能; 屏蔽性能

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)03-0082-04

Rheological and Functional Properties of PA12/W Shielding Composites with Different Density

Yang Jun, Huang Xinying, Li Yunbo, Chang Zhen, Hou Zhanjie, Tang Xing, Zhu Yubin

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

Abstract: Through changing content of tungsten (W), Nylon(PA) 12/W shielding composites with different density were prepared by means of melt blending and injection molding. The rheological, impact and shielding properties of the composites were characterized with melt flow indexer, impact testing machine and computed tomographic scanner. The results show that when the density is below 11.0 g/cm^3 , the flow behaviors of the composites accord with pseudoplastic flow behavior, and the shear rate has minimum effect on the melt viscosity of the composite with the density being 11.0 g/cm^3 and it is most suitable for injection molding. With the density increasing, impact strength of the composites decreases, CT value and attenuation rate to X-ray increase. When the density is 11.0 g/cm^3 , the impact strength of the composite is 24 kJ/m^2 , the CT value reaches about 17500 and is close to the value of plumbum, the attenuation rate to X-ray is 97%. According to the comprehensive properties, the composite with the density being 11.0 g/cm^3 can be used for producing X-ray shielding parts.

Keywords: nylon 12; tungsten; density; shielding material; X-ray; rheological property; impact property; shielding property

尼龙(PA)具有优良的流动加工性能,易于加工成各种复杂形状的制品。PA分子结构的规整排列及大量氢键的存在,使其具有优越的力学性能、化学性质、热性能。PA优越的加工性能及其物理力学性能使其在汽车、电子、机械、航空航天等很多领域得到了广泛的应用^[1]。具有高密度和高原子序数的钨(W)材料,对X射线有良好的屏蔽性能,可以作为无毒环保材料取代铅^[2],用于X射线防护领域。将W粉作为填料加入到PA基体中,可以将W材料的屏蔽性能赋予PA,成型出形状复杂的复合屏蔽材料。

目前,已有PA6/W屏蔽复合材料的相关研究,卓明川^[3]等研究了PA6/W制品的物理性能,李运

波^[4]等研究了PA6/W制品的X射线老化性能。PA/W屏蔽复合材料的密度是衡量制品屏蔽性能的一个重要参数,通常要求密度达到 9.0 g/cm^3 以上。然而,密度的高低对复合材料的流动加工性能及力学性能有很大影响。虽然PA6具有良好的流动性,然而由于密度过高,PA6/W屏蔽复合材料在生产及使用过程中,仍存在流动性及冲击性能差等缺点,给加工和使用带来不便。

笔者采用流动性及冲击性能均优于PA6的PA12,制备了PA12/W屏蔽复合材料。对不同密度的PA12/W屏蔽复合材料的流变、冲击及X射

联系人: 杨珺, 硕士, 主要研究方向为无铅屏蔽材料的开发

收稿日期: 2012-12-11

线屏蔽性能进行测试分析,以求得到加工性能优异且耐冲击的屏蔽材料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA12:L1670,赢创德固赛有限公司;

W粉:粒径20~26 μm ,自贡市华刚耐磨材料有限公司。

1.2 主要仪器及设备

转矩流变仪:XSS-300型,上海科创橡塑机械设备有限公司;

强力塑料粉碎机:JHL-230型,杭州恒力塑料机械有限公司;

注塑机:自制;

熔体流动速率(MFR)仪:KTZ-400型,苏州科泰机械设备有限公司;

摆锤式冲击试验机:ZBC7000型,深圳三思纵横科技股份有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):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PA12与不同含量的经过表面处理的W粉在转矩流变仪中混合,将混合料经塑料粉碎机破碎造粒,经注塑制备出4种不同密度的PA12/W屏蔽复合材料试样,如表1所示。

表1 不同密度的PA12/W屏蔽复合材料试样

项 目	试样编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	8.8	9.5	11.0	11.8

1.4 性能测试与表征

在恒定温度或恒定压力条件下,利用MFR仪测定不同密度的PA12/W屏蔽复合材料的MFR,通过相应的方程式研究复合材料的流变性能;

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;

利用CT机测定X射线穿透试样后的CT值,通过CT值,分析不同密度的复合材料对X射线的屏蔽效果。

2 结果与讨论

2.1 流变性能

由MFR及应力应变的定义可以推导出如下方程^[5-6]:

$$\frac{M_2}{M_1} = \left(\frac{L_2}{L_1} \right)^{1/n} \quad (1)$$

$$\gamma = 1.83 \frac{M}{\rho} \quad (2)$$

$$\eta = \frac{4.99 \times 10^3 L \rho}{M} \quad (3)$$

式中: M_2, M_1 ——不同载荷下的MFR, $\text{g}/10\text{ min}$;

L_2, L_1 ——所施加的不同载荷, g ;

n ——非牛顿指数;

γ ——剪切速率, s^{-1} ;

ρ ——试样密度, g/cm^3 ;

η ——熔体黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

根据式(1),将 $\ln(L_2/L_1)$ 对 $\ln(M_2/M_1)$ 作图,如图1所示,斜率即为复合材料的 n 。 n 代表 η 对 γ 的敏感程度。 n 值越小, η 对 γ 的敏感程度越大。由图1曲线斜率得到1[#]~4[#]复合材料的 n 分别为0.847, 0.883, 0.945, 1.037。对于密度在8.8~11.0 g/cm^3 的复合材料, n 值小于1,流动行为符合假塑性流体,且 n 随密度的增加而增加,表明密度的增大降低了 η 对 γ 的敏感程度。当密度上升到11.8 g/cm^3 时, n 值高于1,复合材料的 η 开始随 γ 的增加而增大,不再符合假塑性流体流动行为,不利于注射成型。这是因为W含量过多时,PA12不足以包裹全部的W颗粒,导致其流动行为不再符合PA12熔体的假塑性流体特征。

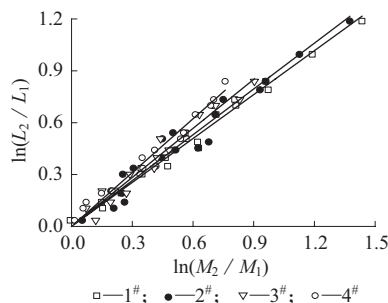


图1 不同密度PA12/W屏蔽复合材料的 $\ln(L_2/L_1)$ 与 $\ln(M_2/M_1)$ 关系曲线

根据式(2)和式(3),将MFR及载荷转化为 η 及 γ ,拟合出 η - γ 曲线,如图2所示。由图2可以看出,当密度低于11.0 g/cm^3 时,复合材料的 η 随 γ 的增加而降低。这一现象可解释为在流动过程中金属颗粒有序排列并且金属颗粒团聚体被打破^[6]。由图2还可看出,密度达到11.8 g/cm^3 时,复合材料的 η 随 γ 的增加而增加,这一现象进一步说明,只有密度低于11.0 g/cm^3 的复合材料熔体才满足假塑性流体的流动行为。密度达到11.8 g/cm^3 时,由于熔体不再具有剪切稀化特性,不再适用于注射成型。

此外,随密度的增加, γ 对 η 的影响变弱。密度为 11.0 g/cm^3 时, γ 的改变仅引起 η 的微小变化。由于流动稳定性对最终制品的性能有很大影响, η 变化越小,流动性能越稳定^[7-8],所以密度为 11.0 g/cm^3 的复合材料最适于注射成型。

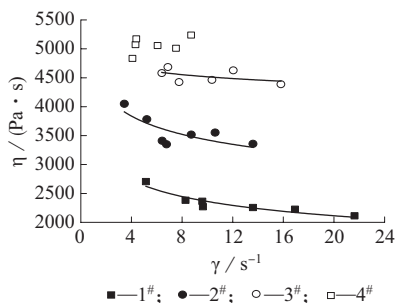


图2 不同密度 PA12/W 屏蔽复合材料 η 与 γ 关系曲线

2.2 冲击性能

图3为不同密度 PA12/W 屏蔽复合材料的冲击强度。

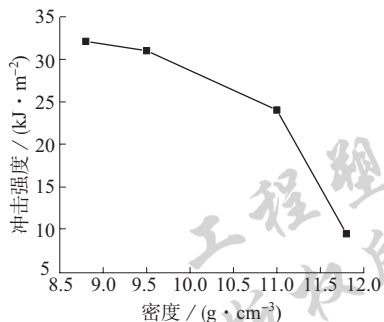


图3 不同密度 PA12/W 屏蔽复合材料的冲击强度

由图3可以看出,随密度的增加,复合材料冲击强度依次降低,但密度较低时冲击强度的降低幅度较缓。这是由于 W 金属颗粒对复合材料冲击性能存在 2 方面的作用:①在受到冲击载荷作用时,分布在 PA12 基体内部的 W 金属颗粒可以使裂纹发生偏转,抑制材料的断裂,提高冲击强度;②同时由于 W 金属颗粒与 PA12 基体间存在界面,界面处存在的空隙可以作为裂纹源,降低冲击强度^[9]。对于密度较大的复合材料,颗粒对冲击强度的降低起主要作用。

由图3还可看出,密度在 $8.8 \sim 11.0 \text{ g/cm}^3$ 时,复合材料试样的冲击强度随密度的增加基本上呈线性降低,这是由于随 W 金属颗粒含量的增加,界面处的空隙也呈线性增加,而密度为 11.8 g/cm^3 的复合材料冲击强度下降幅度较大,这是由于 W 粉含量过高,PA12 基体已不能完全包裹 W 颗粒,使得界面处的空隙大幅增加,因而冲击强度急剧下降。综合来看,密度为 11.0 g/cm^3 的复合材料冲击强度下降

幅度较小,为 24 kJ/m^2 ,在可接受的范围之内。

2.3 屏蔽性能

物质对 X 射线的衰减效果常用 CT 值、线性衰减系数及衰减率来表示^[3]。

物质对 X 射线的衰减都遵循 X 射线衰减公式:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (4)$$

式中: I ——X 射线的入射光强;

I_0 ——X 射线的出射光强;

μ ——线性衰减系数, cm^{-1} ;

x ——被测物质厚度, cm 。

物质的 CT 值满足如下公式:

$$\text{CT 值} = [(\mu_m - \mu_{\text{水}}) / \mu_{\text{水}}] \times 1000 \quad (5)$$

式中: μ_m ——某物质的线性衰减系数, cm^{-1} ;

$\mu_{\text{水}}$ ——水的线性衰减系数, cm^{-1} 。

物质对 X 射线的衰减率为:

$$\text{X 射线衰减率} = [(I_0 - I) / I_0] \times 100\% \quad (6)$$

CT 值和衰减率越大,物质对 X 射线的屏蔽性能越好。

图4为不同密度 PA12/W 屏蔽复合材料的 CT 值和衰减率。由图4可以看出,随密度的增加,复合材料的 CT 值也逐渐增加。这是因为, W 是屏蔽 X 射线主要成分,其含量直接影响屏蔽效果。密度为 11.0 g/cm^3 的复合材料的 CT 值达到 17500 左右,已接近铅的 CT 值 18800,说明该 PA12/W 屏蔽复合材料可以作为 X 射线屏蔽材料使用。另外,PA12/W 屏蔽复合材料对 X 射线的衰减率随密度的增加而增加,密度达到 11.0 g/cm^3 后,复合材料的衰减率为 97%,对 X 射线的衰减率基本保持稳定。

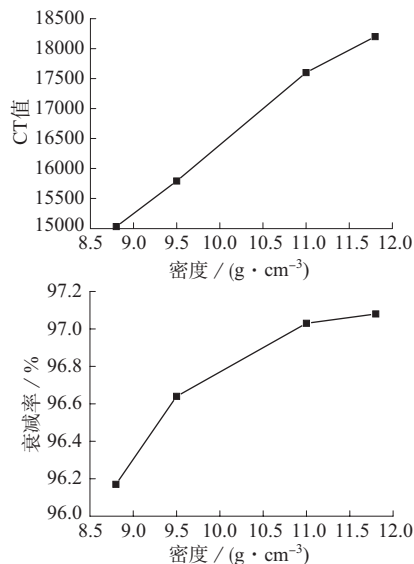


图4 不同密度 PA12/W 屏蔽复合材料的 CT 值及衰减率

2.4 应用前景

笔者所研究的密度为 11.0 g/cm^3 的 PA12/W 屏蔽复合材料,与含铅屏蔽材料相比,具有无毒、成型加工性能优良、冲击性能较好及 X 射线屏蔽效果良好等特点,可加工成屏蔽罩,作为计算机断层扫描机的零部件,在 X 射线源处进行屏蔽保护。此外,该屏蔽材料优良的成型加工性能使其具有很大的发展潜力,有可能将其加工成各种复杂形状的零部件,如 X 射线准直器等。因而,该材料在医疗器械、安检设备等领域有着广阔的应用空间和发展潜力^[3]。

3 结论

(1) 密度为 $8.8\sim 11.0 \text{ g/cm}^3$ 的 PA12/W 屏蔽复合材料,其流动行为符合假塑性流体特征,具有较好的加工性能,其中密度为 11.0 g/cm^3 的复合材料最适于注射成型。

(2) PA12/W 屏蔽复合材料的冲击强度随密度的增加而逐渐下降,但密度为 11.0 g/cm^3 的复合材料的冲击强度下降幅度较小,为 24 kJ/m^2 。

(3) PA12/W 屏蔽复合材料对 X 射线有着良好的屏蔽效果,当密度为 11.0 g/cm^3 时,复合材料的 CT 值达到 17500 左右,已接近铅的 CT 值,对 X 射线的衰减率达 97%。

(4) 综合考虑流变、冲击及屏蔽性能,优选密度为 11.0 g/cm^3 的 PA12/W 屏蔽复合材料用于 X 射线屏蔽制品的生产。

参考文献

- [1] 迟雪. 碳纳米管/尼龙6复合材料纤维的性能研究[D]. 大连:大连理工大学,2012.
- Chi Xue. Investigation of properties of carbon nanotube reinforced polyamide 6 composite fiber[D]. Dalian:Dalian University of

Technology,2012.

- [2] Martinez T P, Cournoyer M E. Lead substitution and elimination study [C]. Kailua-Kona Hawaii:Kluwer Academic Publication, 2000.
- [3] 卓明川,李运波,肖阳,等. PA6/钨屏蔽复合材料的性能研究[J]. 工程塑料应用,2011,39(3):23-26.
- Zhuo Mingchuan, Li Yunbo, Xiao Yang, et al. Investigation on properties of PA6/Tungsten shielding composite[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(3):23-26.
- [4] 李运波,黄芯颖,杨珺,等. 高钨含量尼龙6复合材料 X 射线屏蔽性能研究[J]. 塑料工业,2011,39(6):49-51.
- Li Yunbo, Huang Xinying, Yang Jun, et al. Investigation on X-ray shielding property of PA6 composite with high tungsten content[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(6):49-51.
- [5] Shenoy A V, Saini D R, Nadkarni V M. Rheograms of filled polymer melts from melt-flow index[J]. Polymer Composites, 1983, 4(1):53-63.
- [6] Shenoy A V, Saini D R, Nadkarni V M. Melt rheology of polymer blends from melt flow index[J]. International Journal of Polymeric Materials, 1984, 10(3):213-35.
- [7] Dihoru L V, Smith L N, Orban R, et al. Experimental study and neural network modeling of the stability of powder injection molding feedstocks[J]. Materials and Manufacturing Processes 2000, 15(3):449-464.
- [8] Khakbiz M, Simchi A, Bagheri R. Analysis of the rheological behavior and stability of 316L stainless steel-TiC powder injection molding feedstock[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 407(1-2):105-113.
- [9] 李慧剑,梁希,何长军,等. 空心玻璃微珠填充环氧树脂复合材料力学性能试验研究[J]. 燕山大学学报,2011,35(1):46-51.
- Li Huijian, Liang Xi, He Changjun, et al. Experimental studies on mechanical properties of epoxy resin filled with hollow glass bead [J]. Journal of Yanshan University, 2011, 35(1):46-51.

耐热聚乙烯塑料管材在国内得到迅速发展

随着我国经济的快速发展,耐热聚乙烯塑料管材近年来在国内得到了迅速的发展。年产量达到 10 万 t 左右,生产线近千条。这种耐热聚乙烯塑料管材主要用于低温地板辐射采暖系统,用于隐蔽工程。

随着耐热聚乙烯塑料管材的发展,耐热聚乙烯塑料管材的产品质量问题受到用户和同行的关注,而影响产品质量的因素主要有原材料、设备、模具、生产工艺等。(色母粒网)

沙特基础创新塑料公司推出抗菌材料

近日在美国加州 Anaheim 举行的美国西部医疗器械及医疗设计包装博览会上,沙特基础创新塑料公司推出了 9 种采用了银技术的抗菌复合材料。

沙特基础创新塑料公司设在美国马萨诸塞州 Pittsfield 的工程树脂业务的北美总经理表示,将依托该公司基于复合

生产[和]高值添加剂的专业技术来推出新的产品组合,而不使用任何的浓缩色母料。

这些复合材料有望帮助控制和减少日益高发的医疗相关的感染。北美总经理说,有数据表明医院的感染病例日益上升,已成为全行业的问题。

这 9 种抗菌级材料覆盖该公司的四大产品系列:Lexan 高抗冲 EXL 共聚物, Lexan 透明聚碳酸酯, Xenoy PC/聚对苯二甲酸丁二醇酯和含有/不含有增强玻纤的聚丙烯。

该系列材料开辟了新的应用领域,包括医院高触感表面、便携式诊断设备、床栏杆和医用导管。

另外,该公司正在对 Ultem HU1004 聚醚酰亚胺树脂混合物进行医疗保健用途的商业化,并把 Ultem DH1004 树脂用于非医疗保健领域的应用。HU1004 适用于多循环的过氧化氢灭菌处理。(慧聪网)