

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.02.017

尼龙6/钨复合材料的制备及其流变性研究

黄芯颖, 杨珺, 李运波, 朱玉斌, 田军强

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘要:采用注射成型方法制备了密度高达 11.214 g/cm^3 的尼龙6/钨(PA6/W)复合材料,利用扫描电子显微镜观察了复合材料的微观形貌,用转矩流变仪研究了PA6、PA6与W粉的混合热历史过程及转速对混合物平衡转矩的影响。为了提高PA6/W复合材料的流变性,在PA6与W粉的混合过程中加入3种微量增塑剂季戊四醇硬酯酸酯(PETS)、*N,N'*-乙撑双硬脂酰胺(EBS)、邻苯二甲酸二辛脂(DOP),利用熔体流动速率(MFR)仪研究了增塑剂对PA6/W复合材料MFR的影响。结果表明,W颗粒被PA6基体包裹良好,且分散比较均匀;在温度为230℃、转速为35 r/min条件下,PA6和W粉混合效果理想;3种增塑剂都能明显改善复合材料的流变性,以EBS的改善效果最佳,并且复合材料属于假塑性流体,非牛顿指数 n 小于1。

关键词:PA6/钨复合材料;平衡转矩;熔体流动速率;增塑剂;制备

中图分类号:TQ323.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2013)02-0076-05

Preparation and Rheology Behavior of PA6/Tungsten Composites

Huang Xinying, Yang Jun, Li Yunbo, Zhu Yubin, Tian Junqiang

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

Abstract: PA6/tungsten composite with high density of 11.214 g/cm^3 was prepared by injection moulding. The scanning electron microscope was adopted to observe the composite's microstructure. The heat story of PA6 and the mixture of PA6 and tungsten powders and the influence of rotating speed on balance torque were investigated by the torque rheometer. In order to improve the flow behavior of the composite, plasticizer pentaerythrityl stearate, *N,N'*-ethylene bisstearamide and dioctyl phthalate were added in the mix process of PA6 and tungsten powders. Using melt flow rate meter, the effect of plasticizer on melt flow rate of PA6/tungsten composite was investigated. The results show the tungsten powders are all well covered and well-distributed in nylon 6 matrix, and PA6 and tungsten powders were mixed uniformly when the temperature is 230℃ and rotate speed is 35 r/min. All these plasticizers can greatly improve the rheology of the composite and the EBS is shown to be the best plasticizer for the processing of PA6/tungsten composite. The calculated non-Newtonian index n value is less than 1 and the flow ability of the composite obeys the law of pseudoplastic fluid.

Keywords: PA6/tungsten composite; balance torque; melt flow rate; plasticizer; preparation

高能射线在医疗、加工、检测等诸多领域的广泛应用催生了众多的射线屏蔽材料,铅作为传统的屏蔽材料,通常被加工成铅砖或与其它高分子基体制成屏蔽复合材料。但铅在加工、运输等过程中形成的微细铅粉会对人体产生极大的危害^[1],因此,研究人员开始以屏蔽剂铁、钨、钼及它们的化合物或稀土元素代替铅与高分子基体通过化学反应或机械共混法制备屏蔽复合材料^[2-4]。但这些复合材料的密度不高,成型制品形状简单,不能满足一些领域对屏蔽材料的要求。对于形状复杂、密度高、环境友好的屏蔽材料,目前鲜有文献对其制备技术进行报道。

W的密度为 19.4 g/cm^3 ,屏蔽效果不亚于铅,但W的熔点极高,难以加工,注射成型为含W复合

材料的制备提供了新思路。卓明川等^[5]利用注射成型方法制备了尼龙(PA)6/W复合材料并研究了复合材料的屏蔽性能和力学性能。但对其加工过程及流动性差的解决方法,目前未见文献报道。

笔者采用注射成型方法制备了密度高达 11.214 g/cm^3 的PA6/W复合材料,用转矩流变仪研究了PA6和W的混合过程。为了提高复合材料的流动性而不至于对复合材料的密度有大的影响,笔者研究了微量增塑剂季戊四醇硬酯酸酯(PETS)、*N,N'*-乙撑双硬脂酰胺(EBS)、邻苯二甲酸二辛脂(DOP)对复合材料流变性的影响。

联系人: 黄芯颖, 硕士, 研究方向为无铅屏蔽材料开发

收稿日期: 2012-11-25

1 实验部分

1.1 主要原材料

W 粉:粒径为 20~26 μm ,自贡市华刚耐磨材料有限公司;

PA6:HB305,宁波汇洲新材料有限公司;

PETS, EBS, DOP:上海华溢塑料助剂有限公司;

硅烷偶联剂:KH540,南京裕德恒精细化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

钨灯丝扫描电子显微镜(SEM):HITACHI SU-1500 型,日本日立公司;

转矩流变仪:XSS-300 型,上海科创橡塑机械设备有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪:KTZ400 型,苏州科晟泰机械设备有限公司。

1.3 试样制备

将 W 粉放入体积浓度为 2% 的硅烷偶联剂乙醇溶液中,通过水浴加热装置使温度恒定在 60℃,磁力搅拌处理 4 h;将处理后的 W 粉在 95℃干燥箱中干燥 8 h,按照表 1 中的配方将 W 粉、PA6(于 90℃干燥箱中干燥 10 h)、分散剂和增塑剂在转矩流变仪中预混合,设定混合温度为 230℃,转速为 35 r/min,混合时间为 25 min。将混合料破碎,注射成型标准试样。

表 1 PA6/W 复合材料配方

编号	PA6 用量/g	W 粉用量/g	增塑剂	分散剂用量/g
1 [#]	19.5	400	无	0.1
2 [#]	19.5	400	PETS	0.1
3 [#]	19.5	400	EBS	0.1
4 [#]	19.5	400	DOP	0.1

注:增塑剂用量均为 0.3 g。

1.4 性能测试与表征

对复合材料标准试样断面进行喷金处理,用 SEM 观察 W 粉原貌和复合材料的微观形貌;

用排水法测定复合材料的密度^[6];

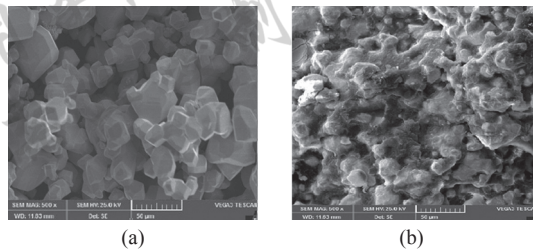
在 PA6 和 W 粉混合过程中,转矩流变仪自动输出转矩随时间变化的曲线,改变转矩流变仪的转速,记录在不同转速下的平衡转矩及能量消耗;

在 MFR 仪加载载荷为 2 160 g 的情况下,设定温度为 255,260,265,270,275℃,记录不同温度下 4 种复合材料的 MFR。随后设定温度为 265℃,记录不同载荷(分别为 1 200,2 160,3 360,5 000 g)下 4 种复合材料的 MFR。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的密度及微观形貌

根据射线在物质中的衰减规律^[7],密度是评价屏蔽材料的一个重要指标,密度越大,射线穿过屏蔽材料后的强度越小,屏蔽材料对射线的屏蔽效果就越好。通过排水法测得 1[#],2[#],3[#],4[#] 复合材料的密度分别为 11.214,11.198,11.204,11.212 g/cm³,复合材料的密度很大,这在现有的屏蔽材料中并不多见。4 种复合材料的密度相近,说明增塑剂不会对复合材料的密度产生影响。图 1 为原材料 W 粉和 1[#] 复合材料断面组织的 SEM 照片。由图 1b 可以看出,W 颗粒在 PA6 基体中包裹良好,能较均匀地分散在 PA6 基体中。虽然 PA6 易吸水,但填充 W 粉的质量分数非常大(96%),W 颗粒不能完全被 PA6 基体包裹,成型时不可避免地会留下一些孔隙,在外力作用下,裂纹首先发生在这些孔隙比较集中的地方,最终导致复合材料断裂。



a—W 粉;b—1[#] 复合材料

图 1 W 粉和 1[#] 复合材料断面的 SEM 照片

2.2 PA6 与 W 混合过程及转速对平衡转矩的影响

在 PA6/W 复合材料注射成型过程中,PA6 和 W 的混合是至关重要的一步,两者的混合热历史过程直接决定混合的工艺条件,也直接影响 PA6/W 复合材料的注射成型。同样,转速也直接影响 W 粉在 PA6 基体中的分散及转矩流变仪的使用寿命。

用转矩流变仪研究混合料的流变性时,由于 PA6 的粘滞生热效应,使混合料的实际温度高于设定温度,且随转速的变化,混合料的平衡温度会有所不同,而温度对平衡转矩影响较大,因此需要将不同温度下的平衡转矩校正到同一温度下进行比较。采用二元线性回归及式(1)对平衡转矩进行校正^[8]。

$$\Gamma(t) = \Gamma(t') \exp \left[\frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{t} - \frac{1}{t'} \right) \right] \quad (1)$$

式中: Γ ——平衡转矩, N·m;

t ——参考温度, K;

t' ——平衡温度, K;

ΔE ——粘流活化能, kJ/mol;

R ——气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

转速对 Γ , t' 及校正平衡转矩和能量消耗的影响如表 2 所示。图 2 为平衡转矩与转速的关系曲线。由图 2 和表 2 可以看出,平衡转矩经过校正后才能真实反应平衡转矩随转速的变化,PA6 与 W 粉混合物的校正平衡转矩和平衡温度随转速的增加而增大。在低转速范围内,校正平衡转矩变化明显;当转速升高到 $30 \text{ r}/\text{min}$ 后,校正平衡转矩变化逐渐趋于平缓,而转矩流变仪的能量消耗却不断增加,且转速过高会影响转矩流变仪的使用寿命。因此,PA6 与 W 粉混合时,转速应控制在 $30 \sim 40 \text{ r}/\text{min}$ 范围内。

表 2 转速对 Γ , t' 及校正平衡转矩和能量消耗的影响

转速 / ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	Γ / ($\text{N} \cdot \text{m}$)	t' / $^{\circ}\text{C}$	校正平衡转矩 / ($\text{N} \cdot \text{m}$)	能量消耗 / kJ
15	12.9	233.2	12.8	4.20
20	15.4	235.1	16.1	7.10
25	17.1	236.8	17.8	8.09
30	21.6	237.1	22.7	9.78
35	22.6	238.1	22.5	11.80
40	23.3	237.6	24.3	12.37
45	23.5	237.2	24.5	13.30
50	24.0	238.3	25.0	14.20

注:校正平衡转矩的温度为 233°C 。

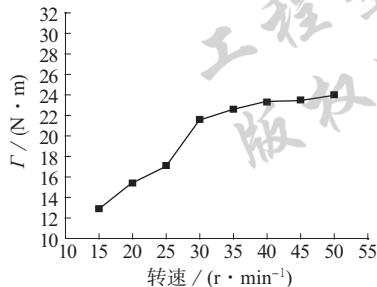


图 2 平衡转矩与转速的关系曲线

图 3 为 PA6, PA6 与 W 粉的混合物在转矩流变仪中的热历史过程。

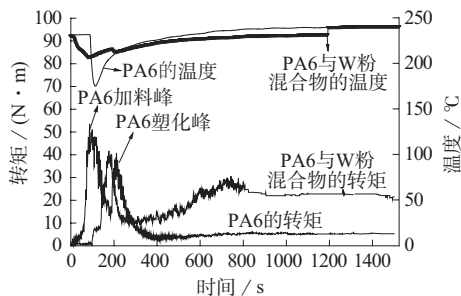


图 3 PA6, PA6 与 W 粉混合热历史过程

由图 3 可以看出, PA6 的转矩随时间的变化分别在加料段和塑化段出现峰值,400 s 之后转矩达到平衡,并且这种平衡状态一直持续到实验结束,其曲线非常平稳没有出现任何波动,说明 PA6 在混

合温度 230°C 附近时,不会出现降解。PA6 与 W 粉的混合物没有明显的塑化峰是因为 W 粉的加入使 PA6 不能快速熔融,属于熔融和混合同时进行的状态, W 粉和 PA6 形成的网络结构的阻力使转矩较大^[9],这种瞬间变化的网络结构也使 PA6 与 W 粉的混合物在达到平衡的过程中不及 PA6 稳定。

2.3 复合材料的流变性

(1) 温度对复合材料流动性的影响。

图 4 为复合材料的 MFR 随温度变化的曲线。

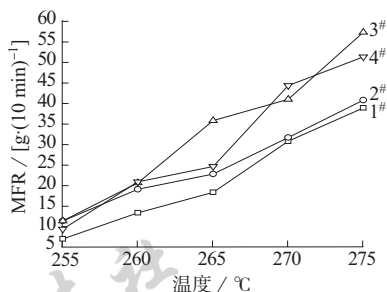


图 4 复合材料的 MFR 随温度变化的曲线

由图 4 可以看出,4 种复合材料的 MFR 值均随温度的升高而增大。显然,温度的升高增大了 PA6 /W 复合材料的“自由体积”,使复合材料的流动性提高, MFR 增大。

由图 4 还可以看出,增塑剂的加入明显改善了 PA6 /W 复合材料的流动性,3# 和 4# 复合材料的流动性改善明显。EBS 提高复合材料流动性的效果最佳,这主要归因于 EBS 特殊的分子结构,其两端是非极性长链烷基,中间是极性双酰胺基,这种对称中位极性结构,使 EBS 既能像普通非极性增塑剂一样在分子链中起到润滑作用,同时中间的酰胺基又能打断 PA6 中的氢键,削弱 PA6 分子间的作用力,使得链段活动性增强,流动性提高。DOP 的结构使其既有酯键的作用,同时其苯环结构也在很大程度上增大了 PA6 分子链间的距离,提高了流动性。而 PETS 可能是通过其中的酯键与 PA6 分子链结合,削弱了 PA6 链间的作用力。由此可见,氢键的破坏对 PA6 /W 复合材料的流动性提高起到很大作用。

对每一种聚合物而言,当温度大于 $T_g+100^{\circ}\text{C}$ (T_g 为玻璃化转变温度) 时,其黏度随温度的变化可以用阿累尼乌斯公式来表示, MFR 是黏度的反应^[10], 故 PA6 /W 复合材料的 MFR 随温度的变化可以表示为:

$$\text{MFR} = B \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (2)$$

式中: B ——指前因子, $\text{g}/(10 \text{ min})$;

T ——绝对温度, K。

图5是通过式(2)两边取对数得到的复合材料的 $\ln(\text{MFR})$ 与 T^{-1} 的拟合关系曲线, 根据曲线的斜率可以得到复合材料的粘流活化能, 结果见表3。

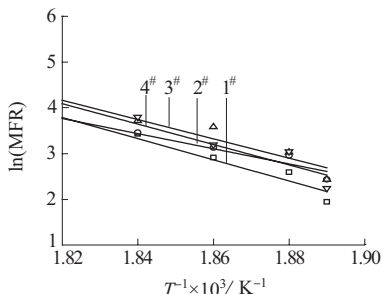


图5 复合材料的 $\ln(\text{MFR})$ 与 T^{-1} 拟合关系曲线

表3 复合材料的粘流活化能 ΔE

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
$\Delta E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	192.178	137.405	175.176	185.211

从表3可以看出, 增塑剂的加入减小了复合材料的粘流活化能, 粘流活化能降低说明增塑剂的加入使复合材料对温度的依赖性降低。表明增塑剂削弱了分子间的作用力, 使链段的活动能力提高, 链段活动能力的提高不单靠升高温度来实现。与其它两种增塑剂相比, 2[#] 复合材料的粘流活化能最小, 对温度最不敏感, 这得益于增塑剂 PETS 良好的高温热稳定性, 在复合材料加工中, 它除发挥增塑作用外, 还充当热稳定剂的角色。

(2) 载荷对复合材料流变性的影响。

图6为在温度为 265℃ 下, 复合材料的 MFR 随载荷变化的关系曲线。

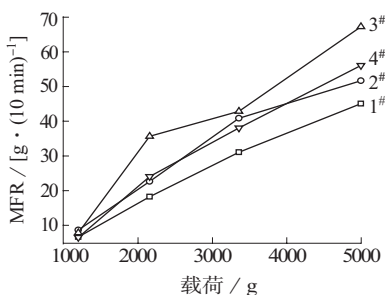


图6 复合材料的 MFR 随载荷变化的关系曲线

由图6可以看出, 增塑剂 EBS 的增塑效果优于其它两种增塑剂。在载荷较小的条件下, EBS 的增塑效果不明显, 载荷越大, EBS 的优势逐渐显现出来。载荷 L 与非牛顿指数 n 之间的关系式^[10-11]为:

$$\frac{\text{MFR}_1}{\text{MFR}_2} = \left(\frac{L_2}{L_1} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

根据式(3)可以计算得到4种 PA6/W 复合材料的 n , 结果见表4。由表4可以看出, PA6/W 复

合材料的 n 均小于1, 属于假塑性流体。增塑剂的加入使复合材料的 n 增大, 熔体的非线性性质减弱, 这可能是因为增塑剂渗入到 PA6 基体内, 使 PA6 分子链更顺滑, 分子链不易缠结, 更接近于牛顿流体。

表4 复合材料的非牛顿指数 n

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
n	0.71	0.81	0.80	0.76

3 结论

(1) 采用注射成型方法, 制备了密度达 11.214 g/cm³ 的 PA6/W 复合材料。W 粉在 PA6 基体中分散均匀。PA6 和 W 粉的混合不会出现明显的塑化峰, 当混合温度为 230℃、转速为 35 r/min、达到平衡时, 转矩随时间变化稳定, 混合效果好。

(2) 用相对简单的熔体流动速率仪研究了复合材料的流变性。增塑剂 PETS, EBS, DOP 能明显改善复合材料的流动性, EBS 的增塑效果最佳, 说明氢键的破坏对 PA6/W 复合材料流动性的提高起到很重要的作用。

通过对 MFR 和 L 的参数转化计算得到 n , 结果表明, PA6/W 复合材料属假塑性流体, 加入增塑剂可以增大复合材料的 n , 使复合材料更接近于牛顿流体。

参考文献

- [1] Martinez T P, Cournoyer M E. Lead substitution and elimination study [J]. Journal of Radio Analytical and Nuclear Chemistry, 2001, 249(2):397-402.
- [2] 刘昆坤, 刘颖, 唐杰, 等. 高能射线及其屏蔽材料 [J]. 金属功能材料, 2006, 13(1):36-40.
Liu Xiankun, Liu Ying, Tang Jie, et al. Radials and their shielding Material[J]. Functional metal materials, 2006, 13(2):36-40.
- [3] Elbio C, Florian G, Burkhard S. Reusable shielding material for neutron and gamma radiation[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2011, 651(1):77-80.
- [4] Kirko V L. Basgan: New composite materials for radiation protection[J]. J Mater Process, 2007, 181(1-3):222-224.
- [5] 卓明川, 李运波等. PA6/钨屏蔽复合材料性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2011, 39(3):23-26.
Zhuo Mingchuan, Li Yunbo. Investigation on properties of PA6 / tungsten shielding composite[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(3):23-26.
- [6] 沈波涛, 雷霆. 粉末冶金材料的密度测定 [J]. 矿冶, 2012, 21(2): 106-110.
Shen Botao, Leiting. Density determination for metallurgical powder material[J]. Mining and Metallurgy, 2012, 21(2):106-110.
- [7] 杨家福. 原子物理学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2000:265.
Yang Jiafu. Atomic physics[M]. Beijing: Higher Education Press,

- 2000:265.
- [8] 赵新亮. 转矩流变仪中聚物流变及混合过程研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011:16-19.
- Zhao Xinliang. Research on Polymer Rheology and Mixing Processing in Torque-rheometer[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2011:16-19.
- [9] 卢红斌, 杨玉良. 填充聚合物的熔体流变学[J]. 高分子通报, 2001(6):18-26.
- Lu Hongbin, Yang Yuliang. Advances in the rheology of filled polymer melts[J]. Polymer Bulletin, 2001(6):18-26.
- [10] 周持兴. 聚合物实验与应用[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2003:17-20.
- Zhou Chixin. Polymer experiment and application[M]. Shanghai:Shanghai Jiaotong University Press, 2003:17-20.
- [11] Shenoy A V, Chattopadhyay S, Nadkarni V M. From melt flow index to rheogram[J]. Rheological Acta, 1983, 22(1):90-101.

ABS 生产用上国产硅油

不久前,高桥石化使用国产硅油替代进口硅油生产ABS的工业试验获得成功。试验结果表明,使用国产硅油替代进口硅油生产的ABS产品质量合格,反应温度控制、设备使用安全等均符合相关要求。

硅油即聚二甲基硅氧烷,作为增韧剂用于ABS生产。高桥石化有国内3套单釜最大的进口ABS装置,自2005年建成投产以来一直使用进口硅油。进口硅油供货周期长,运费高。2010年,技术人员提出用国产硅油替代进口硅油的建议。去年初,为进一步降低生产成本,高桥石化决定试用产品标准与进口硅油基本相同的国产硅油。去年底,ABS装置进行了该项工业试验。(中化新网)

53个化学化工项目获国家科技奖

1月18日,中共中央、国务院在北京人民大会堂隆重举行国家科学技术奖励大会。会上,2012年度国家科学技术奖获奖结果揭晓。荣登榜单的通用类项目共有263项,其中化学化工类项目53项,约占获奖总数的20%。中国石化气田安全高效开采项目获科技进步特等奖。

在2012年度国家科技奖获奖项目中,共有9个化学化工类项目摘得国家自然科学奖,17个项目获得国家技术发明奖,27个项目获得国家科技进步奖。获奖总数与往年基本持平。获奖结果表明,我国石油和化工行业原始创新、自主创新与集成创新能力仍处于稳步提升阶段。

在本年度获奖项目中,一个重要特点是国家自然科学奖和国家技术发明奖总数达到26项。这两个奖项是原始创新能力的最直接体现。这在一定程度上表明,石油和化工行业原始创新能力不断提升。

其中,技术发明二等奖项目微结构化工传质设备及其工业应用,发明了一系列微结构元件及其放大和集成方法,创制了多种微结构传质设备,成功应用于纳米碳酸钙制备、湿法磷酸萃取净化和己内酰胺团萃萃取等大型工业生产中,实现了化工设备微(小)型化从理念到工业实践的重大突破,如产能5万t/a P_2O_5 的微筛孔设备体积和制造成本仅为引进设备的1/2000和1/50。该项目获授权发明专利11项,发表SCI论文68篇。微结构设备的推广应用,将有助于化学工业向高效、绿色和安全的方向迈进,并产生重大的经济效益。据不完全统计,该项目近3年已累计创经济效益9.33亿元。

同样获得技术发明二等奖的HFCs气相氟化催化剂制

备及其工业应用技术项目,获授权国家发明专利23项,并曾获得中国专利优秀奖、发明创业特等奖等,形成了系统知识产权的气相催化氟化技术。

本年度获奖项目的另一个特点是企业参与广泛。在获得科技进步奖的27个项目中,企业参与比例达到了90%以上。这表明企业作为创新主体的地位正不断加强。譬如,由中国石化等多家企业及大学、研究院共同完成的特大型超深高含硫气田安全高效开发技术及工业化应用项目获得了国家科技进步特等奖。由中国石油等公司完成的水平井钻完井多段压裂增产关键技术及规模化工业应用项目获得科技进步一等奖。此外,获国家科技进步二等奖的缓控释肥技术创新平台建设项目,由山东金正大生态工程股份有限公司独立承担。(中化新网)

国务院正式下发《生物产业发展规划》

不久前,国务院正式下发《生物产业发展规划》,确立生物产业为战略性新兴产业。到2015年,我国生物产业形成特色鲜明的产业发展能力,在全球产业竞争格局中占据有利位置。到2020年,生物产业发展成为国民经济的支柱产业。

重点领域的主要任务是:推动化学药品品质全面提升,加速化学创新药物的产业化。推动生物基产品的规模化发展应用,加快推动生物基材料、生物基化学品与新型发酵产品的规模化发展,提高生物基产品的经济竞争力;重点推进非粮生物醇、有机酸、生物烯烃等生物基化工原料的产业化,推动生物基产品及其衍生物在化工行业的应用;大力推进生物塑料、生化纤维等生物基材料的规模化发展与应用。

《规划》同时指出,推进绿色生物工艺的应用示范,围绕传统工业过程的转型升级,加强生物催化剂、工业酶制剂新产品的开发和产业化,大力推动生物工艺在化工、医药、食品及能源等领域的应用示范,初步形成生物法绿色工艺体系,提高经济的绿色发展水平。

《规划》强调,要加大新一代生物液体燃料开发力度,充分利用盐碱荒地、荒坡地、宜林地等宜能荒地种植能源作物,建设以能源林、甜高粱茎秆、非粮淀粉类植物、农林(工业)废弃物以及新型能源作物为主的非粮原料多元化供应体系;突破纤维素乙醇原料预处理关键技术瓶颈;加速生物质燃气合成燃油催化剂等的研发和产业化,建设纤维素燃料乙醇和生物合成燃油商业化示范工程,构建生物液体燃料产业链。加大油藻生物柴油和航空生物燃料等前沿技术的研发力度,推动开展产业化示范。(慧聪网)