

doi : 10.3969/j.issn.1001-3539.2012.12.019

PA6 / 钨复合材料 X 射线老化研究

孙艳涛,李运波,黄芯颖,杨珺,朱玉斌

(上海大学材料科学与工程学院,上海 200072)

摘要: 运用机械混合结合尼龙(PA)6与金属钨制备了环保无铅高能射线屏蔽材料。利用简支梁冲击试验机、差示扫描量热仪等手段分别研究了X射线辐照前后的复合材料的冲击性能、显微组织及PA6的结晶与熔融行为。研究发现,老化后复合材料的冲击性能、熔融温度和结晶温度下降,材料的密度提高,钨的加入抑制了辐照对复合材料冲击性能和结晶性能的影响,起到了保护基体的作用。

关键词: PA6; 钨颗粒; X射线; 结晶性能; 冲击性能

中图分类号: O631.3+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)12-0081-04

Age Study of PA6/Tungsten Composite Under X-ray

Sun Yantao, Li Yunbo, Huang Xinying, Yang Jun, Zhu Yubin

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

Abstract : By coating tungsten particles with polyamide(PA)6, with the method of mechanical mixing PA6 /tungsten high-energy ray shielding material was prepared. This kind of material was lead-free and friendly to environment. The impact property, crystallization and melting behaviors of the material before and after X-ray irradiation were studied respectively with the charpy impact test machine and differential scanning calorimetry etc. The results showed that the impact strength, melting temperature and the crystallization temperature of the material after aging declined. The material density increased, and the additive of tungsten restrained the influence of irradiation on impact properties and crystallization behaviors of the material and it played the role of protecting PA 6.

Keywords : polyamide 6; tungsten particle; X-ray; crystal property; impact property

X射线的应用广泛,但其穿透性强,对生物体危害较大,所以X射线的屏蔽防护,尤其是医用X射线的屏蔽防护显得尤为重要^[1-2]。目前X射线屏蔽材料中应用最广泛的是金属铅及其制品材料,这归因于铅材料优异的屏蔽性能和加工性能^[3],但是铅材料的重金属毒性又限制了该材料的冶炼、加工和使用。

聚合物屏蔽材料是近年来发展较快的一种新型屏蔽材料。采用化学处理和高温熔融成型技术,将可以低温成型的聚合物和高屏蔽性能的金属钨结合在一起,制成一种新型绿色屏蔽材料。在高温高压条件下,PA6会发生断链降解等,导致材料的力学及相关性能等下降^[4-5],影响该材料的使用。同样,由PA6和金属钨颗粒形成的新型屏蔽复合材料,其老化性能对其使用性能起决定性的作用。因此,对其老化性能研究,尤其是在X射线照射下的老化性能研究很有必要。

笔者制备了不同密度的PA6 / 钨复合材料。通

过X光照射后,对PA6 / 钨复合材料组织性能进行分析,研究了老化前后复合材料的力学性能、流变性能和组织形貌的变化情况。

1 实验部分

1.1 原材料

钨粉: 自贡市华刚耐磨材料有限公司;

PA6: 牌号HB305, 宁波汇洲新材料有限公司。

1.2 仪器及设备

电子直线加速器: Hextron-3000型, 同方威视股份有限公司;

冲击试验机: 2BC5000型, 深圳三思科技纵横股份有限公司;

场发射高分辨扫描电子显微镜(SEM): JSM-6700F型, 日本电子JEOL;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC-Q2000型, 美国

联系人: 朱玉斌, 教授、博士生导师, 从事射线屏蔽材料的研究工作

收稿日期: 2012-09-18

TA 公司;

混合机: XSS-300 型, 上海科创橡塑机械设备有限公司;

注塑机: HWL2500KN-F3 型, 宁波恒威集团。

1.3 试样制备

将钨粉和 PA6 颗粒混合造粒, 并将造粒好的 PA6 / 钨复合材料在注塑机中注射成型, 经过后续尺寸和表面粗糙度处理, 制备出所需要的 PA6 / 钨复合材料试样。分别制备了密度为 11.1、11.4、11.9 g/cm³ 等不同试样。

1.4 性能测试与表征

PA6 / 钨复合材料试样辐射实验采用 9 MeV 电子直线加速器; 辐照位置距靶点 440 mm, X 射线脉冲频率为 240 Hz, 剂量率 $\approx$ 2 400 cGy/min。

辐照处理试样曝光累计: 曝光剂量 62 500 Gy, 曝光时间约为 500 min, 试样平均曝光量: 50 000 ~ 56 250 Gy。

冲击强度按 GB/T 1043 — 1993 测试。试样尺寸为 50 mm $\times$ 6 mm $\times$ 4 mm, 摆锤能量为 0.5 J, 跨距 40 mm。

对试样断口和经过打磨的试样表面进行喷金处理, 采用 SEM 对断口形貌进行观察, 并拍照。

常温下采用阿基米德排水法测试 PA6 / 钨复合材料的密度, 以蒸馏水作为介质, 分析天平精度为 0.1 mg。

DSC 分析: 氮气保护下, 将 7 mg 的试样由室温迅速升温至 250℃, 恒温 5 min 以消除热历史, 然后以 5℃/min 的冷却速率降温至 30℃, 记录非等温结晶曲线, 恒温 5 min, 以 5℃/min 的速率升温至 250℃, 记录对应的熔融曲线。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

表 1 为不同密度 PA6 / 钨复合材料经 X 射线辐照前后冲击性能的变化。由表 1 可以看出, 复合材料的冲击性能随着复合材料的密度升高而下降。图 1 所示 X 光辐照后 PA6 / 钨复合材料的冲击强度下降的趋势。由图 1 可以看出, 冲击强度下降幅度随着材料密度变大而减小。

表 1 辐照前后 PA6 / 钨材料冲击性能变化

项目		密度 / g · cm ⁻³		
		11.1	11.4	11.9
冲击强度 / kJ · m ⁻²	辐照前	16.78	9.96	9.12
	辐照后	13.56	7.68	8.95

对比表 1, 不同密度 PA6 / 钨复合材料辐照后

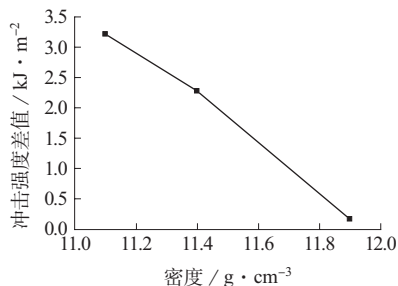


图 1 辐照后 PA6 / 钨复合材料材料冲击强度下降值

的冲击强度均下降。其原因是 PA6 在复合材料中呈连续相存在, 在力学性能中起主导作用。由于钨的密度较高, 随着材料密度的增加, PA6 比例下降幅度远高于材料密度增加的幅度, 因此复合材料冲击性能下降。同时, 辐照后 PA6 基体会发生老化脆变, 故 PA6 / 钨复合材料试样的冲击性能也呈现下降的趋势。

辐照后 PA6 / 钨复合材料冲击性能下降的原因, 为辐照过程中复合材料的 PA6 基体吸收辐照光能, PA6 的分子链可能会发生断裂破坏; 同时, 辐照增加了 PA6 分子内各原子的活性, 加速其氧化老化降解。在辐照和氧化的共同作用下 PA6 链断裂, 平均分子量降低, 冲击性能下降。另一方面, 复合材料中钨含量的增加, 会吸收辐照在材料上的 X 射线, 辐照能量被阻挡, 无法引起聚合物材料的充分降解。因此, 随着试样密度的升高, 复合材料冲击强度的下降量有所减小。随着钨粉含量的增加, PA6 基体含量降低, 辐照引起 PA6 分子链断裂、分子量降低引起冲击性能降低的因素减弱, 从而使复合材料的冲击性能下降值减小。

2.2 X 射线辐照老化对复合材料熔融结晶行为的影响

(1) PA6 / 钨复合材料熔融行为研究

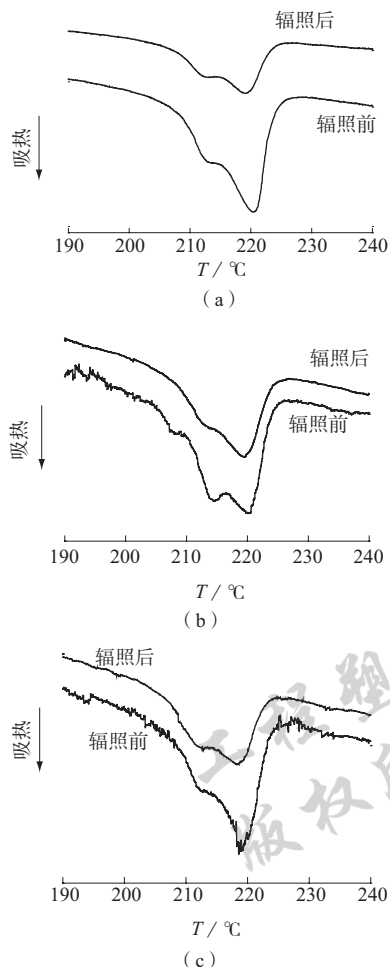
图 2 为辐照老化处理前后 PA6 / 钨复合材料熔融行为 DSC 图。表 2 为复合材料辐照前后结晶峰温度变化情况。相同密度条件下复合材料经过辐照老化后, 其熔融峰温度稍有下降。复合材料熔融峰的变化原因为, 在辐照的作用下, 大分子链会发生随机性的断裂, 聚合物的平均分子量减小, 所以熔融温度下降^[7]。对比不同密度的复合材料, 辐照前后复合材料的密度对熔融峰温度的影响不大, 经过辐照, PA6 分子链发生断裂过程中其部分分子链支化, 降低了分子量下降对熔融峰的影响。

(2) PA6 / 钨复合材料结晶行为研究

图 3 为 X 射线辐照老化处理前后 PA6 / 钨复

表 2 PA6 / 钨复合材料辐照前后熔融峰温度变化

项目		密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$		
		11.1	11.4	11.9
熔融峰温度 / $^{\circ}\text{C}$	辐照前	220.5	220.3	219.0
	辐照后	219.2	219.5	218.2



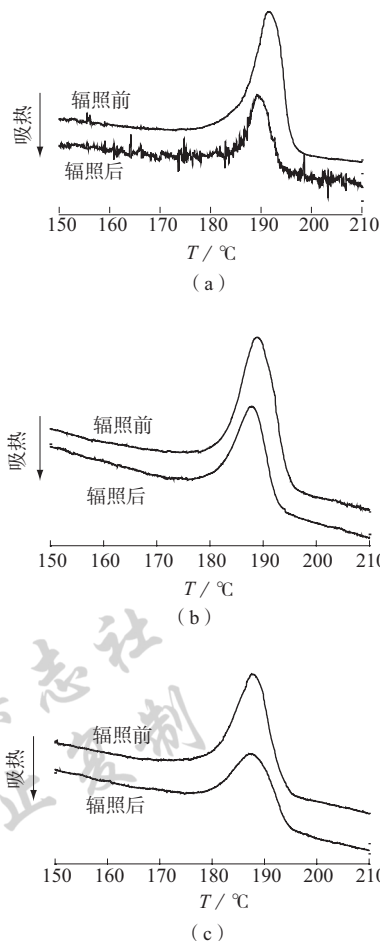
试样的密度: a—11.1 g/cm^3 ; b—11.4 g/cm^3 ; c—11.9 g/cm^3

图 2 辐照前后 PA6 / 钨复合材料熔融行为 DSC 图

合材料结晶行为 DSC 图。表 3 为复合材料辐照前后结晶峰温度变化情况。从图 3 可以看出,经过 X 射线辐照老化处理,相同密度的 PA6 / 钨复合材料结晶峰温度降低;另外,辐照前后复合材料的结晶峰由窄变宽,复合材料焓变减小^[8-9],从另外一个角度证明在辐照的作用下,高分子链会产生随机性的断裂,部分分子链支化,焓变下降。同时,随着复合材料密度增加,辐照老化对复合材料结晶温度的影响减小,从表 3 可以看出,复合材料密度越高,复合材料的结晶温度下降值越小。故在复合材料中增加钨含量,对于 PA6 起到了一定的保护作用。

3 结论

(1) PA6 / 钨复合材料的冲击强度随着钨粉含量的增大而减小;对于不同密度的复合材料,辐照



试样的密度: a—11.1 g/cm^3 ; b—11.4 g/cm^3 ; c—11.9 g/cm^3

图 3 辐照前后 PA6 / 钨复合材料结晶行为 DSC 图

表 3 PA6 / 钨复合材料辐照前后结晶峰温度变化

项目		密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$		
		11.1	11.4	11.9
结晶峰温度 / $^{\circ}\text{C}$	辐照前	191.5	189.0	187.7
	辐照后	189.4	187.9	187.5

前后冲击强度都有所下降,但是下降幅度随复合材料密度增大而迅速减小。

(2) 经过 X 射线辐照老化处理,连续相的 PA6 分子链断裂, PA6 / 钨复合材料的熔融温度稍有降低;经过辐照,高分子链会产生随机性的断裂,部分分子链支化,密度对复合材料熔融温度下降值影响不大。

(3) 辐照老化后, PA6 / 钨复合材料的结晶温度下降, PA6 分子量降低,焓变减小;同时随着密度的增加,复合材料结晶峰温度下降幅度降低,增加钨含量抑制了辐照对复合材料结晶温度的影响。

参考文献

- [1] Muradin A K. Capillary optics and their use in X-ray analysis [J]. X-Ray Spectrometry, 2000, 29 (5): 343-348.
- [2] Liu Li, Zhang Liqun, Hu Shui, et al. Lead-free X-ray shielding

- rubber composite : US, 20120012793 [P]. 2012-01-19.
- [3] Singh K J, Singh N, Kaundal R S, et al. Gamma-ray shielding and structural properties of PbO-SiO₂ glasses [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2008, 266 (6) : 944-948.
- [4] Monticelli O, Musina Z, Frache A, et al. Influence of compatibilizer degradation on formation and properties of PA6 / organoclay nanocomposites [J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92 (3) : 370-378.
- [5] Kawano Y, Amadeu J M, Logarezzi. X-ray induced degradation of regenerated cellulose membrane films [J]. Polymer Degradation and Stability, 1995, 50 : 125-130.
- [6] Chen Xiaolin, Cheng Yonghong, Wu Kang, et al. Interfacial polarization and its influence on effective complex permittivity of mixtures [C] // Proceeding of 2008 International Symposium on Electrical Insulating Materials. Japan: Yokkaichi, 2008 : 238-241.
- [7] 海霞, 赵清香, 王玉东, 等. PA6 / 1212 共聚物的性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2006, 34 (1) : 48-51.
- [8] Weingartner J C, Draine B T, David K B. Photoelectric Emission from dust grains exposed to extreme ultraviolet and X-ray radiation [J]. The Astrophysical Journal, 2006, 645 (6) : 1188-1197.
- [9] 张卓, 张文雄, 郭宏俊, 等. 热致液晶聚酰胺对聚酰胺 66 结晶行为的影响 [J]. 中国塑料, 2006, 20 (7) : 14-17.

汽车和电子产业将刺激全球聚碳酸酯需求增长

据 IHS 化学的最新报告, 受汽车玻璃装配和消费性电子产品领域新应用需求强劲增长的刺激, 未来五年全球聚碳酸酯 (PC) 需求将以年均约 5% 的速度快速增长, 2016 年该市场将达到约 450 万 t/a。

IHS 化学全球工程塑料业务经理表示, 在经济衰退期间, 全球 PC 需求出现下降, 但当前我们看到需求出现回升, 主要受到汽车、电器用具和电子产品领域的刺激。其中需求增速最快的将是汽车玻璃装配领域, 不过该市场的基数很小。汽车玻璃装配市场对于 PC 需求有非常大的潜力, 因为当前挡风玻璃、车窗以及天窗主要由玻璃制造。

IHS 化学表示, 2011 年电子类产品, 尤其是消费性电子产品市场约占到 PC 终端市场份额的 20%; 主要用于建筑工业的薄板和薄膜市场占到 PC 终端市场份额的 18%; 光学媒体市场占到 18%; 电器用具和汽车非窗体市场各占到 12%。2011 年美国 PC 需求达到约 36 万 t。

电视机大尺寸趋势也正刺激 PC 需求的增长。PC 具有质轻、耐热、坚固特性, 同时拥有极好的光学性能。随着电视机继续向大尺寸方向发展, PC 与有机玻璃相比具有更好的性能, 拥有有机玻璃不具有的稳定性能, 尤其是那些背景灯设施产生的高温情况下。

当前全球四大地区北美、欧洲、东北亚和东南亚相对均衡, 但是全球最大的 PC 生产地区—东北亚的产能正在快速扩张, 并将最终领先于全球其它地区。这是因为当前全球多数耐用消费品是在东北亚地区生产, 很多公司就近在该地区新建 PC 生产设施。

当前全球最大的 PC 生产商是德国拜耳公司和沙特基础工业公司, 分别占全球产能的约 28% 和 25%。 (和讯网)

恩格尔 viper 系列最大线型机械手亮相

恩格尔奥地利在 2012 年德国国际塑料加工展览会上再一次将其 viper 线型机械手系列成功扩张。恩格尔 viper120 额定承载力高达 120 kg, 成为该系列里最大的线型机械手。

额定承载力从 6 kg 起拥有 7 个产品系列, 恩格尔 viper 系列线型机械手能够满足注塑行业自动取件任务需求的同时保证极高锁模力。从距定模板 3 000 mm 处起可行走至

3 550 mm, 恩格尔 viper120 机械手再创新高。

恩格尔各型号 viper 机械手共同特点是最高的稳定性、卓越的动力性、便捷的使用性与超低的自重相结合。该创新设计采用激光焊铁工艺使得机械手自重很低, 从而提高承载能力。

智能软件包降低机械手承重机构的振动, 即使轴向行走距离较长, 优化动作和驱动力, 进一步提高效率。因而 viper 机械手对减少周期、提高生产率做出了杰出的贡献, 并同时体现了极高的生产效率。

因为恩格尔可同时提供注塑机和机械手, 从而保证了两大控制体系的完美整合。这也保证了机械手的便捷操作, 即使面临复杂应用也是如此, 并同时提高制造车间的利用率, 因为操作工可以独立操作许多以往需要程序员完成的任务。

该机械手也可以作为一个独立的控制单元单独运作, 也就是说, 只要配备 EUROMAP67 接口, 恩格尔机械手可适用于任何厂商制造的注塑机。

自从 2009 年德国国际塑料加工展览会上引进恩格尔 viper 系列之后, 恩格尔销售及市场份额大幅增加。为满足未来日益增长的需求, 恩格尔今年在其位于奥地利迪塔赫德机械手工厂引进了同步装配线, 因而尽管订单满满, 恩格尔仍然能保证为其 viper 线型机械手和系统解决方案提供更短的交期。 (慧聪网)

美国研发新型铁催化剂植物可制普通塑料

由美国陶氏化学公司和荷兰乌得勒支大学研究人员设计出一种新型铁催化剂。在实验室中, 该催化剂可高效将以植物为原料制成的 H₂、CO₂ 合成气转化为普通塑料的主要成分——乙烯和丙烯, 且转化过程不会大量产生无用的甲烷等副产品。此前, 生物塑料主要以玉米等农作物为基础在微生物作用下制成, 可再生且环保, 但使用范围有限, 无法取代由石油或原油副产品制成的塑料。

利用新型催化剂制成的塑料与利用石化产品制成的塑料一模一样, 所以具有更广泛的用途, 但它同样不能生物降解, 尽管原材料也来自可再生资源。研究人员还计划利用快速生长的树木或草取代粮食作物做原料生产普通塑料。

(中国色母粒网)