

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.12.006

耐老化抗水解玻纤增强长碳链尼龙材料的制备及性能

王乐阳¹, 马学彬¹, 冀文广¹, 李天津¹, 张帅¹, 付鹏²

(1. 山东祥龙新材料股份有限公司, 山东潍坊 262605; 2. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要: 随着分子链长度的增加, 聚酰胺材料的性能会发生变化, 如吸水率降低、密度变小、柔韧性更好、耐醇解性更高等。为了进一步提高长碳链尼龙的耐热氧老化和抗水解性, 通过双螺杆熔融共混挤出改性的方法, 制备了玻璃纤维质量分数为 30% 的耐老化抗水解玻纤增强长碳链尼龙复合材料, 研究了尼龙树脂链段长度、端氨基含量以及抗氧剂对尼龙耐热氧老化和抗水解的影响。结果表明, 相比于常规受阻酚和芳香胺抗氧剂, 添加铜盐的材料耐热氧老化和抗水解性能更好, 同等添加量时无机铜盐要优于有机铜盐; 与普通尼龙 PA66 材料相比, 长碳链尼龙具有更高的抗水解性能, 且尼龙链段越长抗水解性越好; 端氨基含量高有助于提高尼龙树脂的耐热氧老化和抗水解性能。

关键词: 长碳链尼龙; 玻璃纤维; 抗氧剂; 耐热老化; 抗水解

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)12-0035-05

Preparation and Properties of Anti-Aging and Hydrolysis Resistant Glass Fiber Reinforced Long Carbon Chain Nylon Materials

Wang Leyang¹, Ma Xuebin¹, Ji Wenguang¹, Li Tianjin¹, Zhang Shuai¹, Fu Peng²

(1. Shandong Xianglong New Materials Co., Ltd., Weifang 262605, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract : The properties of polyamide materials will change with the increase of molecular chain length, such as water absorption reduced, density reduced, flexibility improved, and alcoholysis resistance improved. In order to further improve the thermal oxygen aging and hydrolysis resistance of long carbon chain nylon, aging and hydrolysis resistant glass fiber reinforced long carbon chain nylon composite with 30wt% glass fiber was prepared by twin screw melt blending extrusion modification. The effects of nylon resin segment length, terminal amino group content and antioxidants on the thermal oxygen aging and hydrolysis resistance of nylon were investigated. The results indicate that copper salts have better heat, oxygen aging resistance, and hydrolysis resistance compared with conventional hindered phenols and aromatic amine antioxidants, inorganic copper salts are better than organic copper salts at the same dosage; Compared with nylon PA66 materials, long carbon chain nylon has higher hydrolysis resistance, and the longer the nylon chain segment, the better the hydrolysis resistance; The high-end amino content helps to improve the thermal oxygen aging and hydrolysis resistance of nylon resin.

Keywords : long carbon chain nylon ; glass fiber ; antioxidants ; heat aging resistance ; hydrolysis resistance

聚酰胺[尼龙(PA)]是指聚合物中分子主链上含有酰胺重复基团的热塑性树脂总称, 常见的尼龙材料有 PA6, PA66, PA11, PA12, PA6T 等, 其中 PA6, PA66 的产量最大。尼龙树脂具有优异的力学性能、耐热性能和耐磨损性能, 是一种理想的耐高温材料, 在电器、汽车和某些特殊领域有着广阔的应用前景^[1]。但是常规的 PA6 和 PA66 有一定局限性, 如耐热氧老化性差、吸水率高、尺寸稳定性差, 这些缺

点使其在高端科技领域的应用受阻^[2]。长碳链尼龙一般是指链段中亚甲基长度在 10 以上的尼龙^[3], 如 PA612, PA1012, PA11, PA12。随着链段中亚甲基长度的增加, 尼龙的性能发生变化。长碳链尼龙不仅具有普通尼龙的大多数通用性, 如良好的力学性能、耐磨性、润滑性、耐溶剂性和成型加工性等, 还具有吸水率低、尺寸稳定性好、韧性和柔软性好、耐磨损性能和电性能优异等优良特性^[4]。

通信作者: 王乐阳, 硕士, 主要研究方向为聚酰胺及特种聚酰胺的设计与制备、改性

收稿日期: 2023-10-21

引用格式: 王乐阳, 马学彬, 冀文广, 等. 耐老化抗水解玻纤增强长碳链尼龙材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(12): 35-39.

Wang Leyang, Ma Xuebin, Ji Wenguang, et al. Preparation and properties of anti-aging and hydrolysis resistant glass fiber reinforced long carbon chain nylon materials[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(12): 35-39.

汽车节能减排标准日趋提高,对汽车零部件模块化、轻量化的要求越来越高,“以塑代钢”成为汽车零部件行业重要的发展方向。为了提高尼龙材料的强度,目前常用的增强方法是在尼龙中添加玻璃纤维和碳纤维^[5-7]。采用玻纤增强尼龙可以有效改善尼龙的力学性能、尺寸稳定性和耐热性能等^[8]。除了要有较高的物理力学性能,汽车发动机周边零部件对材料的耐热老化和抗水解性能也有较高的要求。为此,国内外对通用PA6和PA66进行了大量的改性研究,研发出很多综合性能优越的改性尼龙材料^[9],但对长碳链尼龙的研究较少。笔者通过选择不同端氨基含量尼龙树脂,加入铜盐类抗氧剂,同时采用抗水解玻纤对长碳链尼龙树脂进行增强改性,所制备的玻纤增强长碳链尼龙材料具有更优异的力学性能、耐热氧老化以及抗水解性。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA612:I2-45,山东祥龙新材料股份有限公司;

PA612:I2-85,山东祥龙新材料股份有限公司;

PA1012:I2-45,山东祥龙新材料股份有限公司;

PA1012:I2-85,山东祥龙新材料股份有限公司;

PA66:EP158,华峰集团有限公司;

PA66:EP158NH,华峰集团有限公司;

短切玻纤:ECS301HP-3-H,重庆国际复合材料股份有限公司;

抗氧剂:1098,626,天津利安隆新材料股份有限公司;

抗氧剂:N445,圣莱科特精细化工(上海)有限公司;

抗氧剂:无机铜盐H318、有机铜盐H3336,德国布吕格曼化工有限公司;

其他助剂、G12防冻液:市售。

1.2 主要设备及仪器

同向双螺杆挤出机:CTE 35 PLUS型,科倍隆(南京)机械有限公司;

注塑机:SA860/2600型,中国海天集团有限公司;

电子拉力试验机:E44.204型,美特斯工业系统有限公司;

老化试验箱:DJH-80L-L型,上海简户仪器设备有限公司;

恒温油槽:HH-SA型,常州金坛良友仪器有限公司。

1.3 复合材料的制备

表1为不同尼龙树脂牌号的端氨基含量;表2为含不同种类抗氧剂30%玻纤增强PA612复合材料的配方;表3是以不同尼龙树脂材料为基料的30%玻纤增强尼龙复合材料的配方。根据表2和表3的配方,先将干燥后的尼龙树脂、抗氧剂及其它助剂按比例均匀混合后,通过主喂料加入双螺杆挤出机熔融混合,短切玻纤通过侧喂料加入,在一定转速和温度下挤出混合,挤出的料条经过水冷、风干、切粒、烘干后,从而获得玻纤增强尼龙复合材料。按GB/T 1040-2006要求注塑成标准试样。

表1 尼龙树脂端氨基含量

材料	端氨基含量/(mmol·kg ⁻¹)
PA612 I2-45	45
PA612 I2-85	85
PA1012 I2-45	45
PA1012 I2-85	85
PA66 EP158	45
PA66 EP158NH	85

表2 含不同种类抗氧剂30%玻纤增强PA612复合材料的配方 份

PA612 I2-45	短切玻纤 301HP	抗氧剂 1098	抗氧剂 N445	有机铜盐 H3336	无机铜盐 H318	抗氧剂 626
70	30	0.2				0.2
70	30		0.2			0.2
70	30			0.2		0.2
70	30				0.2	0.2

表3 30%玻纤增强尼龙复合材料的配方 份

配方编号	树脂种类	短切玻纤	无机铜盐 H318	抗氧剂 626
1 [#]	PA66 EP158	30	0.2	0.2
2 [#]	PA66 EP158NH	30	0.2	0.2
3 [#]	PA612 I2-45	30	0.2	0.2
4 [#]	PA612 I2-85	30	0.2	0.2
5 [#]	PA1012 I2-45	30	0.2	0.2
6 [#]	PA1012 I2-85	30	0.2	0.2

注:树脂用量为尼龙树脂和短切玻纤总质量的70%。

1.4 测试与表征

(1)拉伸强度测试:按照GB/T 1040-2006测试,样条尺寸为150 mm×10 mm×4 mm,拉伸速度为10 mm/min。

(2)高温热氧老化测试:将样条放老化试验箱中,温度设置150℃,分别在老化0,1 000,2 000 h和3 000 h后,将老化后的样条放置在23℃干燥环境中冷却12 h,测试老化后拉伸强度。

(3)高温水解老化测试:将样条放入装有G12防冻液的密闭压力容器中,升温至135℃,分别在0,250,500,750 h和1 000 h老化后取出样条,用蒸馏水将老化后样条表面的防冻液冲洗干净,放置

23 °C, 50%RH 的条件下冷却 12 h, 测试老化后拉伸强度。

2 结果与讨论

2.1 不同种类抗氧剂对耐老化性能影响

图 1 是不同种类的抗氧剂对玻纤增强 PA612 材料热氧老化后力学性能的影响, 图 2 是热氧老化 3 000 h 后拉伸强度的保持率。作为发动机周边的增强部件, 由于需要经受发动机舱内的长期高温作用, 对玻纤增强尼龙材料的长期热稳定性要求极高^[10], 通常是通过添加抗氧剂来延长高温条件下尼龙的使用寿命。从图 1 和图 2 可以看出, 经过 150 °C 长期热氧老化, 玻纤增强 PA612 材料拉伸强度均呈现下降趋势, 随着老化时间的延长, 拉伸强度明显下降。四种抗氧剂对尼龙热氧老化的保护效果从好到差依次是: H318>H3336>N445>1098, 铜盐对尼龙热氧老化的保护效果要优于受阻酚和芳香胺抗氧剂。

当尼龙发生热氧老化时, 分子链首先遭受氧原子攻击的位置是氮原子 α -位亚甲基^[11], 进而生成氢过氧化物, 然后产生烷基自由基, 进一步引发降解, 导致尼龙大分子链发生断裂, 材料的力学性能随之下降。受阻酚分子链中—OH 和芳香胺分子链中—NH 上的 H 原子容易从分子上分离下来, 然后与产生的自由基结合, 使得自由基失去活性, 从而终止尼龙热氧老化的链反应。

铜盐抗氧剂是尼龙复合材料的高效耐老化剂, 尤其在使用工况环境温度高于 150 °C 的应用场

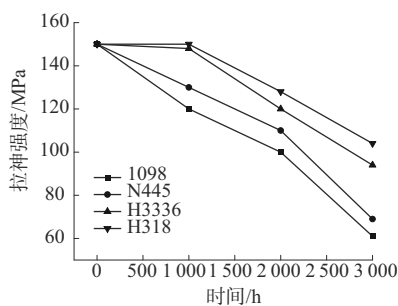


图1 抗氧剂种类对玻纤增强 PA612 材料热氧老化的影响

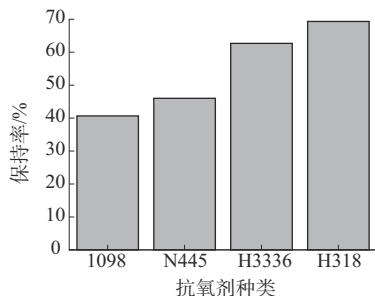


图2 玻纤增强尼龙材料热氧老化 3 000 h 的拉伸强度保持率

合^[12]。其可能机理为金属离子通过单电子氧化或还原反应与烷基或烷氧基自由基反应生成非自由基产物, 从而切断热氧老化的链式反应循环^[12]。在此过程中, Cu^{n+} 主要起的是催化作用, 其本身的消耗不高, 因此具有很高的耐热氧老化效率。

2.2 不同种类抗氧剂对抗水解性能影响

图 3 是不同种类的抗氧剂对玻纤增强 PA612 材料高温水解老化后力学性能的影响, 图 4 是高温水解老化 1 000 h 后拉伸强度的保持率。从图 3 和图 4 可以看出, 经过防冻液的高温老化后, 玻纤增强 PA612 复合材料拉伸强度均呈现下降趋势, 但是添加 H318 和 H3336 的复合材料强度保持率远高于添加 1098 和 N445 的复合材料。

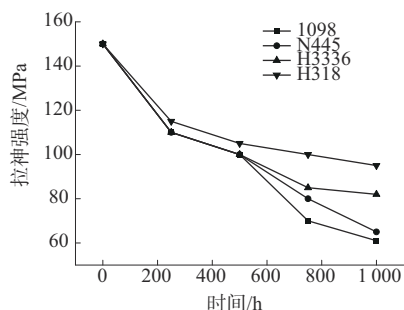


图3 抗氧剂种类对玻纤增强 PA612 材料抗水解性能的影响

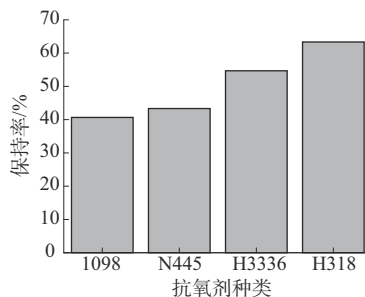


图4 玻纤增强尼龙材料水解老化 1 000 h 的拉伸强度保持率

尼龙的水解过程就是在水的存在下, 使酰胺基团中的 C—N 键发生断裂后形成羧端基和氨端基的过程^[13]。尼龙材料分子链含有极性较强的酰胺基团, 在老化前期, 力学性能大幅降低是因为小分子的水和乙二醇渗透到聚酰胺分子中, 降低了分子间作用力, 使链段活动能力增强; 同时极性小分子能与酰胺键结合形成氢键, 取代原来分子链间氢键, 减小了分子链间氢键的密度, 使尼龙力学性能下降。老化中后期, 水或者含—OH 的有机物会慢慢渗透到尼龙分子链中与之发生水解和醇解反应, 这会导致尼龙分子链断裂, 力学性能受到极大的破坏。添加铜盐的玻纤增强 PA612 的抗水解性更好, Cu^{n+} 会优先与端羧基、端羟基及水分子反应, 避免了

端羧基、端羟基及水与尼龙分子链的接触,从而减少和延长尼龙分子链中酰胺键的水解。同时添加无机铜盐的玻纤增强PA612材料的抗水解性能要优于添加有机铜盐的材料,这是因为相同质量的无机铜盐中 Cu^{2+} 的有效含量高于有机铜盐的 Cu^{2+} 含量。

2.3 不同端氨基含量尼龙树脂对耐老化性能影响

图5是不同尼龙树脂种类和端氨基含量对玻纤增强尼龙材料热氧老化的影响,图6是热氧老化3 000 h后拉伸强度的保持率。从图5和图6可以看出,经过150℃长期热氧老化,玻纤增强尼龙材料拉伸强度均呈现下降趋势。当老化到1 000 h时,尼龙树脂的端氨基含量85 mmol/kg的比端氨基含量为45 mmol/kg的强度明显高。这是因为在高温下,氧气会加速尼龙分子链的降解,因此纯尼龙树脂的分解温度降低。研究表明,高端氨基含量的尼龙在空气中的分解温度明显提高,尼龙热氧稳定性增强^[14],同时端氨基能破坏尼龙氧化降解生成的氢过氧化物,也提高了尼龙的稳定性^[15]。因此在短时间内,高端氨基含量能提高尼龙的热氧老化抵抗能力。

从图6可以看出,当老化到3 000 h后,不同玻纤增强尼龙复合材料的性能保持率相差不大,尼龙树脂的链段长度和端氨基含量对材料的长期耐热氧老化影响不大。随着热氧老化时间延长,尼龙的端氨基含量会下降,其热氧稳定性也随之下落。当

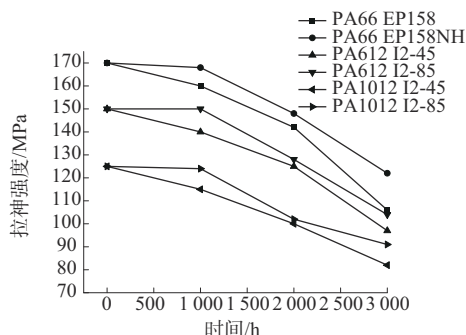


图5 尼龙树脂种类和端氨基含量对玻纤增强尼龙材料热氧老化的影响

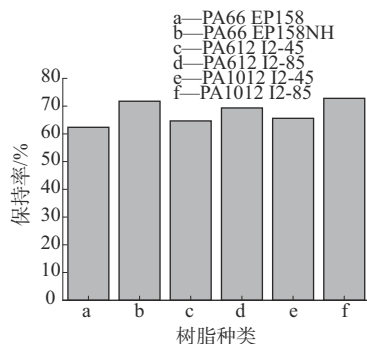


图6 玻纤增强尼龙材料热氧老化3 000 h的拉伸强度保持率

降低到一定比例后,端氨基对尼龙热氧老化的提升不明显。

2.4 不同端氨基含量尼龙树脂对抗水解性能影响

图7是不同尼龙树脂种类和端氨基含量对玻纤增强尼龙材料抗水解性能的影响,图8是高温水解老化1 000 h后拉伸强度的保持率。从图7和图8可以看出,经过防冻液的高温老化后,玻纤增强尼龙复合材料拉伸强度均呈现下降趋势,但是以长碳链尼龙为基料的复合材料强度保持率远高于PA66的,三类尼龙的抗水解能力分别是PA1012>PA612>PA66。

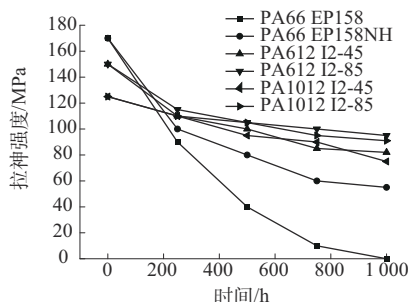


图7 尼龙树脂种类和端氨基含量对玻纤增强尼龙材料抗水解性能的影响

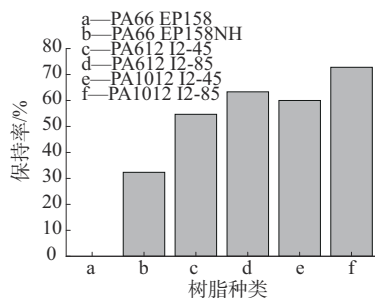


图8 玻纤增强尼龙材料水解老化1000 h拉伸强度的保持率

同时发现端氨基含量高的材料经过高温水解老化后性能更高。以常规PA66树脂为基料的增强尼龙材料,经过1 000 h高温水解老化试验后,材料表面已经开裂,力学性能受到严重破坏,已经失效。而以高端氨基含量的PA66树脂为基料的增强尼龙材料却能保持较高的拉伸强度,通过大量的实验对比发现提高PA66的端氨基能显著提升组合物的长期耐水解性能^[16]。众多资料表明,在聚酰胺的重复单元上,碳链越长,酰胺键的密度越低,聚酰胺的吸水率越低^[17-19],从而使水分子等极性溶剂对酰胺基团的破坏几率大大降低,聚酰胺抗水解性能提高。

3 结论

(1)相比常规受阻酚和芳香胺抗氧剂,添加铜盐的材料耐热氧老化性和抗水解性能更好,同等添加

量时无机铜盐要优于有机铜盐。

(2)与普通尼龙 PA66 材料相比,长碳链尼龙具有更高的抗水解性能,且尼龙链段越长抗水解性越好。

(3)高端氨基含量有助于提高尼龙树脂的耐热氧化和抗水解性能。

参考文献

- [1] 费芙蓉,唐晓东,李晶晶.聚酰胺树脂的合成研究进展[J].化工新型材料,2023,51(6):7-15.
Fei Furong, Tang Xiaodong, Li Jingjing. Progress in synthesis of polyamide resins[J]. New Chemical Materials, 2023, 51(6):7-15.
- [2] 孙东泽.高含量玻璃纤维增强 PA66 配方设计及优化[D].郑州:河南工业大学,2023.
Sun Dongze. High content glass fiber reinforced nylon66 formulation design and optimization[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2023.
- [3] 王汉,陈广建,张长琦,等.长碳链尼龙发展及应用[J].工业技术,2017(34):91-92.
Wang Han, Chen Guangjian, Zhang Changqi, et al. Development and application of long carbon chain nylon[J]. Industrial Technology, 2017(34):91-92.
- [4] 李馥梅.长碳链尼龙的研究开发与应用[J].化工新型材料,2006,34(12):6-9.
Li Fumei. Development and applications of long carbon chain nylon[J]. New Chemical Materials, 2006, 34(12):6-9.
- [5] Fu Xiujuan, Li Jianmin, Zhou Zhen, et al. Factors influencing the formability of GF/Nylon-66 in one-step extrusion[J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2017, 89: 113-123.
- [6] Zhang T, Song Y, Zhao Y, et al. Effect of hybrid sizing with nano-SiO₂ on the interfacial adhesion of carbon fibers/nylon 6 composites[J]. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 553:125-133.
- [7] Zhang Y, Bates P J, Du D L. Tensile and fatigue evaluation of aglass reinforced recycled nylon blend: Effect of polypropylenecontamination[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2016, 55(4): 414-422.
- [8] 刘箫华,宋伟强,孙东泽,等.玻璃纤维增强 PA66 复合材料的结构改性[J].山东化工,2021,50(21):20-21,23.
Liu Xiaohua, Song Weiqiang, Sun Dongze, et al. Structural modification of glass fiber reinforced nylon 66 composites[J]. Shandong Chemical Industry, 2021, 50(21):20-21, 23.
- [9] 贾娟花,苑会林.耐水解玻璃纤维增强 PA66 的制备及性能研究[J].工塑料应用,2005,33(8):10-12.
Jia Juanhua, Yuan Huilin. Preparation and performance study of hydrolysis resistant glass fiber reinforced nylon 66[J]. Engineering Plastics Application, 2005, 33(8):10-12.
- [10] 陈佰全,陈智文,郑友明,等.高含量玻璃纤维增强尼龙复合材料的制备与性能[J].工程塑料应用,2021,49(8):31-36,53.
Chen Baiquan, Chen Zhiwen, Zheng Youming, et al. Preparation and properties of high content glass fiber reinforced PA composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(8):31-36, 53.
- [11] 汉斯·茨魏费尔.塑料添加剂手册[M].欧育湘,李建军,译.5版.北京:化学工业出版社,2005:6-11.
Zweifel H. Handbook of plastic additives[M]. Translated by Ou Yuxiang and Li Jianjun. 5th ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2005:6-11.
- [12] Valko E L, Chiklis C K. Effects of thermal exposure on the physicochemical properties of polyamides[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1965, 9(8):285-287.
- [13] 王志亮.聚酰胺 6 在水热条件下的溶解、水解及结晶行为的研究[D].上海:东华大学,2016.
Wang Zhiliang. Dissolution, hydrolysis and crystallization behaviors of polyamide 6 in hydrothermal conditions[D]. Shanghai: Donghua University, 2016.
- [14] 付伟强,王锐,张辉,等.四甲基哌啶胺对 PA6 抗紫外光老化和热氧稳定性的影响[J].北京服装学院学报,2017,34(3):15-21.
Fu Weiqiang, Wang Rui, Zhang Hui, et al. The effect of tetramethylpiperidine on the UV aging resistance and thermal oxidative stability of PA6[J]. Journal of Beijing Institute of Clothing Technology, 2017, 34(3):15-21.
- [15] 郭熙桃,赵耀明,宁平.胺类改性剂对 PA6 热氧稳定性能的影响[J].塑料工业,2005,33(1):46-49.
Guo Xitao, Zhao Yaoming, Ning Ping. Influence of amine modifier on thermo-oxidative stability of nylon 6[J]. China Plastics Industry, 2005, 33(1):46-49.
- [16] 陈跃民,陈原振,林柏龄.一种纯净耐水解聚酰胺组合物及其制备方法:CN109943067 A[P]. 2019-06-28.
Chen Yuemin, Chen Yuanzhen, Lin Bailing. A pure water resistant depolymerized amide composition and its preparation method: CN109943067A[P]. 2019-06-28.
- [17] 别致,王立岩,种云胜,等.长碳链尼龙研究现状及应用分析[J].橡塑技术与装备,2022,48(11):50-55.
Bizhi, Wang Liyan, Zhong Yunsheng, et al. Research status and application analysis of long carbon chain nylon[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2022, 48(11):50-55.
- [18] 王汉,陈广建,张长琦,等.长碳链尼龙发展及应用[J].科技资讯,2017,34(12):91-92.
Wang Han, Chen Guangjian, Zhang Changqi, et al. Development and application of long carbon chain nylon[J]. Science and Technology Information, 2017, 34(12): 91-92.
- [19] 易勇,张英伟,娄益波,等.半芳香尼龙 MXD12 的合成及性能表征[J].塑料工业,2023,51(5):43-46,68.
Yi Yong, Zhang Yingwei, Lou Yibo, et al. Synthesis and characterization of semi-aromatic nylon. MXD12[J]. China Plastics Industry, 2023, 51(5):43-46, 68.