

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.04.006

长期热氧稳定玻纤增强 PA6 研究

岑茵,梁惠强,郑一泉,孙东海
(金发科技股份有限公司,广州 510663)

摘要:研究了受阻酚、受阻胺、铜盐、多元胺四种热稳定剂对玻纤增强 PA6 高温性能稳定性的影响,基于 UL746B 标准,建立起快速评价长期热氧老化性能好坏的表征手段。结果发现,相对于目前常用的受阻酚、受阻胺、铜盐热稳定剂,多元胺类热稳定剂对玻纤增强 PA6 的高温性能具有明显的稳定效果,在老化温度为 220℃、老化时间为 2000 h 的条件下,能使材料拉伸强度保持率大于 70%。多元胺类热稳定体系应用在玻纤增强 PA6 产品中,可以满足温度大于 200℃的应用场合。

关键词:聚酰胺;多元胺类热稳定剂;长期稳定性;热氧稳定性

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)04-0029-04

Investigation on Long-Term Thermal Oxidative Stability of Glass Fiber Reinforced PA6

Cen Yin, Liang Huiqiang, Zheng Yiquan, Sun Donghai
(Kingfa Science & Technology Co., Ltd., Guangzhou 510663, China)

Abstract: The effects of hindered phenol, hindered amine, copper salts, polyamine heat stabilizers on the stability of glass fiber reinforced polyamide (PA) 6 were investigated. Long-term elevated thermo-oxidative aging was established based on UL 746B. The results show that polyamine is effective compared with current conventional heat stabilizers such as hindered phenol system, hindered amine system, copper salts. When the aging temperature is 220 °C, aging time is over 2000 h, tensile strength retention rate of polyamine filled system is greater than 70%. Polyamine heat stabilizers can meet the need of long term application in the elevated temperature environment of over 200 °C.

Keywords: polyamide; polyamine heat stabilizer; long-term stability; thermal oxidative stability

聚酰胺 (PA) 具有韧性好、电绝缘性能极佳、绝热性能好等优点,是一种广泛应用于高性能的电子电器行业和机动车行业的工程塑料,在应用领域中对材料的要求是制件的性能具有长期的稳定性,而且要求材料经历老化后性能不能变化太大。这是因为其长期使用温度较高,如汽车发动机罩盖的温度一般高达 150℃,甚至会高于 200℃,当塑料部件长期暴露在高温下,由于聚合物的热氧老化,其力学性能会趋于降低,最终导致部件失效。因此如何稳定 PA 材料在使用过程中性能的衰减,在具体应用中变得关键。高分子材料在使用过程中其强度还会受到环境的影响如热和氧通过表面的逐步侵蚀,逐步发展深化形成裂纹。高分子材料的热稳定性和化学键的分解能有很大关系,在分子链的弱键处断裂的概率最大^[1-2]。

目前,根据 PA 热氧老化的机理^[3-5],最常规的改善方法是向体系中加入热稳定剂,也称抗氧剂^[6-10],如受阻酚类抗氧剂、胺类抗氧剂、磷类抗氧剂

及其混合物,常规抗氧剂的使用可以提高 PA 在长期使用温度为 80℃的性能稳定性,如果是长期使用温度为 120℃,可以使用铜盐类^[11]热稳定剂,将耐热温度提至高于 170℃。也有文献^[12-15]采用多元醇类稳定剂来提高长期热氧稳定性,但是多元醇类由于分子量比较低,容易析出表面,会导致部件外观以及性能失效。最近研究热点在铜盐类稳定剂的使用,该类稳定剂可以提高 PA 的长期老化性能,但是仍不能满足使用温度高于 200℃的要求。

笔者研究了受阻酚、受阻胺、铜盐及多元胺热稳定剂对玻纤增强 PA6 高温使用环境下的性能稳定性的影响,基于 UL746B 建立考察标准,发现多元胺热稳定体系改性的 PA 产品,其效果远优于常规热稳定剂改性体系,可以满足温度大于 200℃的应用场合。

联系人:岑茵,主要从事工程塑料技术研究

收稿日期:2017-01-26

1 实验部分

1.1 原材料

玻纤增强 PA6: PA6-G10 BK001, 金发科技股份有限公司;

β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八碳醇酯(受阻酚): 瑞士 Ciba 公司;

4,4'-双(α,α' -二甲基苄基)二苯胺(受阻胺): 美国科聚亚公司;

铜盐稳定剂: H3336, 德国布吕格曼公司;

三乙胺: 化学纯, 千惠化学有限公司。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机: STS-35 型, 南京科倍隆机械有限公司;

注塑机: 60T, 南京震德注塑机有限公司;

温度循环控制机: WEST 6100+ 型, 奥德机械有限公司;

换气精密老化实验机: IAT-216 型, 巨孚仪器工业股份有限公司;

高端拉伸机: BT2-FR-2-TEW-A50 型, 德国 Zwick/Roell 公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-3400N 型, 日本 Hitachi 公司;

万能试验机: CMT6103 型, 深圳新三思材料检测公司;

冲击测试仪: BPI-5.5STAC 型, 德国 Zwick/Roell 公司;

二次元影像仪: YUM-3020 型, 东莞源欣光学仪器有限公司。

1.3 试样制备

按表 1 加入不同热稳定剂, 将各组分经过高混机混合后, 通过双螺杆挤出机熔融共混, 其各段温度依次设定为 250, 260, 260, 265, 270, 275, 280 $^{\circ}\text{C}$, 转速为 270 r/min, 流量为 40 kg/h, 挤出料条经过水槽冷却后切粒并烘干, 然后根据评价手段进行制样。

表 1 实验配方表

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
热稳定剂种类	无	受阻酚	受阻胺	铜盐	三乙胺
热稳定剂添加量/%	0	0.2	0.2	0.2	0.2

1.4 性能测试

测试样条放于恒温 25 $^{\circ}\text{C}$ 、恒湿 50% 条件下调节 48 h, 编号, 放于预设温度为 220 $^{\circ}\text{C}$ 的换气精密老化实验机中进行老化, 样条取出后放于恒温 25 $^{\circ}\text{C}$ 恒湿 50% 条件下调节 48 h 后进行测试。

拉伸强度按 ISO527-2012 测试, 样品厚度 4.0 mm, 拉伸速度 10 mm/min;

冲击强度按 ISO179-2000 测试, 样品厚度 4.0 mm, 冲击能量为 2.75 J;

碳化层厚度及样条断面情况: 通过二次元影像仪观测, 放大倍数为 150 倍;

玻纤与树脂的结合状况用 SEM 观察;

端基含量按金发科技内控标准外检。

2 结果与讨论

2.1 力学性能保持率

聚合物的老化, 可以将力学性能作为评价指标, 根据产品应用要求, 玻纤增强 PA6 材料对强度的稳定性要求比较高, 笔者选用拉伸强度作为评价指标。通过热氧老化加速实验观察不同热稳定体系的拉伸强度变化, 并对使用寿命进行预测, 其中按照 UL746B 的标准, 规定性能衰减到 50% 作为有效使用寿命的判断准则, 如果性能衰减到 50% 以下, 则不满足使用要求。

根据时温等效原理, 通过升高温度来加速老化, 实验采用的老化温度为 220 $^{\circ}\text{C}$ 。图 1 示出不同热稳定体系的拉伸强度随老化时间的变化趋势。

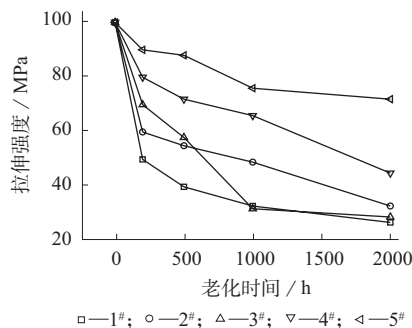


图 1 不同热稳定体系的拉伸强度随老化时间的变化趋势

由图 1 可以看出, 普通热稳定体系如受阻酚和受阻胺类是不能满足 220 $^{\circ}\text{C}$ 老化要求的, 铜盐作为热稳定剂, 在较短的老化时间里性能衰减大大小于不含任何热稳定剂体系以及受阻酚或受阻胺体系, 但是当老化时间大于 1000 h 后, 其拉伸强度大幅度下降, 甚至下降到 50% 以下。

实验中加入三乙胺可以使材料在 220 $^{\circ}\text{C}$ 老化烘烤 500 h 拉伸强度保持率大于 90%, 而且 2000 h 后仍然大于 70%, 完全满足产品在苛刻条件下长期使用的要求。

定义在 220 $^{\circ}\text{C}$ 老化温度下材料性能保持率为 70% 的老化时间为热氧稳定期, 用来判断体系在该

老化条件下性能稳定性的好坏。通过 2 次方程曲线拟合,各种热稳定体系的热氧稳定期对比见表 2。可以看出,三乙胺体系具有最长的热氧稳定期。

表 2 不同稳定体系下产品的 220℃热氧稳定期 h

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
热氧稳定期	120	159	243	732	>2 000

韧性对产品的应用更具有参考性,图 2 为不同热稳定体系的冲击强度随老化时间的变化趋势。在 220℃长期老化期间,不添加热稳定剂的体系衰减最快,添加传统的热稳定剂在 500 h 以前都不能保证 50% 的性能保持率,这对产品在工作环境下应用是一种隐患。铜盐稳定剂和三乙胺稳定剂对性能的保持率较好,三乙胺的稳定效果更佳,韧性保持率在 2 000 h 老化时间后依然维持在 95%,说明三乙胺稳定剂不仅仅对材料的强度,还对韧性保护作用好。

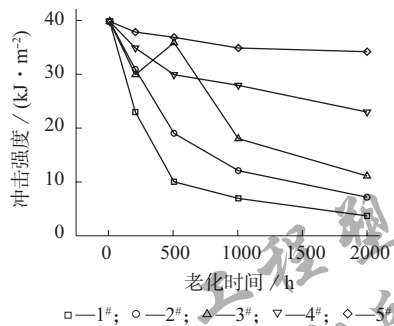


图 2 不同热稳定体系的冲击强度随老化时间的变化趋势

2.2 碳化层厚度

PA 的热氧老化是从表层开始,逐步向内部渗入,随着老化时间的延长,氧化层的厚度也逐渐增加,力学性能会随着老化时间的延长而降低,最终导致产品失效。图 3 为老化样条的碳化层二次元照片。

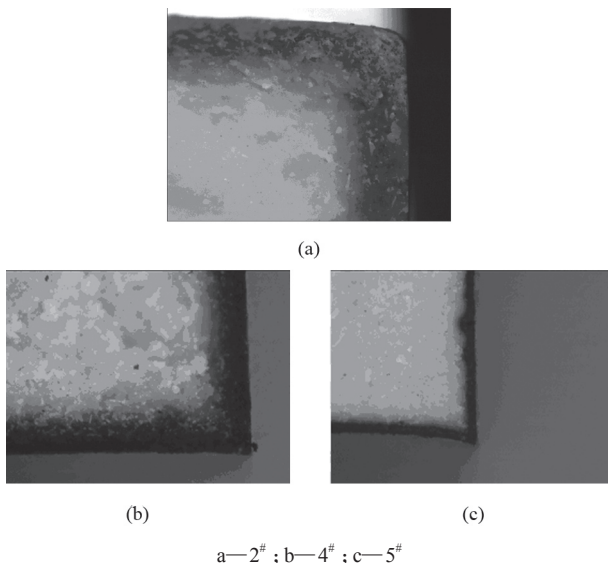


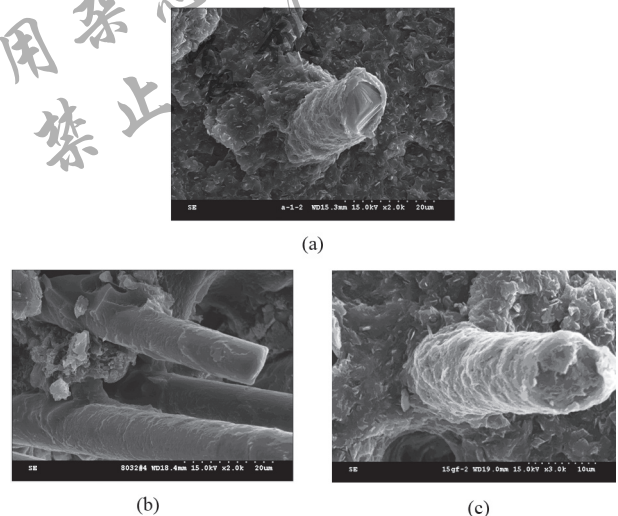
图 3 样条的碳化层二次元照片

铜盐是 PA 的高效抗热氧老化助剂^[11],一方面可以与尼龙分子形成络合物,稳定分子链上氢原子,另一方面,铜盐可以将热氧老化过程中形成的氢过氧化物催化分解为非自由基产物,从而抑制活性自由链反应,避免高分子链断裂。在分解过程中,铜离子本身消耗不高,在 PA 体系中的抗热氧作用效率非常高,可是铜盐的最高使用温度不高于 200℃。在本实验中,铜盐的碳化层比传统热稳定剂受阻酚和受阻胺的薄,边界明显,稳定效率较高,但是当老化时间超过 1 000 h 后性能衰减加速。

三乙胺的碳化层在几种体系中是最薄的,与力学性能结果一致。

2.3 老化样条不同部位玻纤与树脂的结合情况

以 5[#] 三乙胺热稳定体系为例,观测了拉伸样条老化前,以及老化 2 000 h 后样条碳化层和中心层的玻纤与树脂的结合状态,见图 4。



a—老化前;b—老化 2 000 h 碳化层;c—老化 2 000 h 中心层

图 4 老化样条断面 SEM 照片的玻纤状态

由图 4 可知,老化前被拔出的玻纤与树脂基体是紧密结合的,玻纤表面紧紧包覆了树脂层。玻纤增强体系中玻纤与树脂结合好,则力学性能表现优良,尤其是拉伸强度。老化后,碳化层的玻纤与树脂几乎是剥离的,因此碳化层玻纤的增强作用失效,碳化层越薄,力学性能损失越小,因为碳化层的力学剥离损失小。老化后样条是基于中心层的玻纤与树脂的结合力来支撑力学性能。

2.4 端基变化

对不同热稳定体系老化前后基体 PA6 树脂的端基含量变化进行考察,结果见表 3。由表 3 可发现,老化 2 000 h 后,三乙胺体系的端基变化最小。这

与上述实验结果吻合,老化温度 220℃ 下三乙胺对 PA6 热稳定作用最佳。

表 3 不同热稳定剂体系的 PA6 老化前后端基的变化数据 %

热稳定体系	老化前		老化 2000 h	
	氨基	羧基	氨基	羧基
1 [#]	36.64	55.98	86.77	94.98
2 [#]	47.38	54.4	73.34	83.25
3 [#]	54.52	55.72	95.32	93.33
4 [#]	39.66	54.32	72.33	55.98
5 [#]	66.67	55.32	69.65	56.32

氧气是加速 PA6 老化的因素之一,在热的情况下,PA6 的颜色迅速变黄,氧气加入反应中使 PA6 树脂本身的热氧老化在热(温度大于 170℃)和氧气的作用下会发生交联和降解两种反应,反应结果导致 PA6 的端基氨基以及羧基会发生变化。

3 结论

在使用温度高于 200℃ 的实验条件下玻纤增强 PA6 的热氧稳定体系中,受阻酚和受阻胺类的效果劣于铜盐,但是铜盐的稳定作用仍不能满足使用要求 500 h 老化时间下性能保持率必须大于 50% 的条件。根据 UL746B 标准考察可得三乙胺对玻纤增强 PA6 的高温性能稳定性的有效作用,其效果远优于常规热稳定剂,可以满足温度大于 200℃ 以上的应用场合。

参考文献

- [1] 傅政. 高分子材料强度及破坏行为[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005:3-5.
Fu Zheng. Strength and failure behavior of polymer [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005:3-5.
- [2] Flory P J. 高分子化学原理[M]. 北京: 世界图书出版公司, 2003:402-415.
Flory P J. Principle of polymer chemistry[M]. Beijing: World Book Inc, 2003:402-415.
- [3] 李兰艳, 李光吉, 李超, 等. 尼龙 6 在热氧老化中的性能与结构变化[J]. 塑料科技, 2009, 37(12):36-47.
Li Lanyan, Li Guangji, Li Chao, et al. Changes in the properties and structures of PA6 during the course of the thermal-oxidative aging[J]. Plastics Technology, 2009, 37(12):36-47.
- [4] Forsstrom D, Terselius B. Thermo oxidation stability of polyamide6 films I. Mechanical and chemical characterisation[J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 67(1):69-78.
- [5] 杨海, 辛忠. 聚合物防老化稳定剂的协同作用机理[J]. 中国塑料, 2002, 16(11):57-62.
Yang Hai, Xin Zhong. Synergistic mechanism of stabilizers in the antiaging polymer[J]. China Plastics, 2002, 16(11):57-62.
- [6] 潘江庆. 抗氧化剂在塑料领域的研究和应用[J]. 高分子通报, 2002(1):57-66.
Pan Jiangqing. Study and application of antioxidant polymer area[J]. Polymer Bulletin, 2002(1):57-66.
- [7] 杨涛, 叶林, 舒颖. 丙烯酸酯类抗氧化剂对聚酰胺的热氧稳定作用[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(3):98-101.
Yang Tao, Ye Lin, Shu Ying, et al. The thermal stabilization effect of acrylate antioxidant on polyamide[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2008, 24(3):98-101.
- [8] 王刚, 王鉴, 王立娟, 等. 抗氧化剂的机理和研究[J]. 合成材料老化与应用, 2006, 35(2):38-42.
Wang Gang, Wang Jian, Wang Lijuan, et al. Mechanism and research on antioxidant[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2006, 35(2):38-42.
- [9] 张文琪. 抗氧化剂的研究和发展方向[J]. 甘肃石油和化工, 2013(1):21-28.
Zhang Wenqi. Research and development on antioxidant[J]. Gansu Shiyu He Huagong, 2013(1):21-28.
- [10] 辛明亮, 郑炳发, 马玉杰, 等. 抗氧化剂的抗氧化机理和方向[J]. 中国塑料, 2011(8):86-90.
Xin Mingliang, Zheng Bingfa, Ma Yujie, et al. Mechanism and development of antioxidant[J]. China Plastics, 2011(8):86-90.
- [11] 文铭孝, 文武, 赵鹏, 等. 尼龙稳定剂的合成与性能研究[J]. 广东化工, 2015, 42(13):1-2.
Wen Mingxiao, Wen Wu, Zhao Peng, et al. Synthesis and properties of 1,3-benzenedicarboxamide, N1, N3-bis (2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)[J]. Guangdong Chemical Industry, 2015, 42(13):1-2.
- [12] 刘杰, 周金龙, 吴盾, 等. 高温热氧老化对尼龙 66 结晶与蠕变性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2016(1):94-99.
Liu Jie, Zhou Jinlong, Wu Dun, et al. Effect of high-temperature thermal oxidative aging on the crystallization and creep properties of nylon-66[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2016(1):94-99.
- [13] 石巍, 张军. 受阻胺光稳定剂和抗氧化剂并用对聚合物紫外光稳定性的影响[J]. 塑料科技, 2010, 38(3):97-103.
Shi Wei, Zhang Jun. Influence of the combination of hindered amine light stabilizer and antioxidant on the ultraviolet stability of polymer[J]. Plastics Science and Technology, 2010, 38(3):97-103.
- [14] 舒颖. 聚酰胺长期热氧老化行为研究[C]. 2007 年全国高分子学术论文报告会论文摘要集(上册), 2007.
Shu Ying. Long-term aging behavior of Polyamide[C]. Abstract of 2007' Polymer Symposia of China, 2007.
- [15] 李晓. 热氧老化对尼龙 66 复合材料击穿特性的影响[C]. 第十三届全国工程电介质学术会议论文集, 2011.
Li Xiao. The impact on CTI of nylon 66 of aging test[C]. Papers Collection of the 13th Engineering Dielectrics Symposia of China, 2011.