

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.11.021

# 不同抗氧化体系的玻纤增强 PA66 的热氧老化性能

李登辉<sup>1,2</sup>, 贾义军<sup>1,2</sup>, 陈国军<sup>1</sup>

(1. 宁波华腾首研新材料有限公司, 浙江宁波 315400; 2. 北京市化学工业研究院有限责任公司, 北京 100084)

**摘要:** 选择受阻酚类抗氧化剂 1098、亚磷酸酯类抗氧化剂 168 和 626、无机磷酸盐抗氧化剂 H10、有机铜盐类抗氧化剂 H3386 共 5 种抗氧化剂, 通过复配或者单独使用, 讨论了不同的抗氧化体系在玻纤 (GF) 增强 PA66 热氧老化环境下的颜色变化以及力学性能变化。综合比较, H3386 体系材料的力学性能最佳, 但对材料有一定的色污; 湿度对 PA66 材料的力学性能影响很大, 抗湿热老化效果的顺序为: H3386 > 1098 / 626 ≥ 1098 / 168 > H10。水汽对以有机铜盐类为抗氧化剂的 PA66 材料  $\Delta E$  影响较大; 120℃ 抗热老化效果的顺序为: 1098 / 626 ≥ H3386 ≥ 1098 / 168 > H10。180℃ 热老化条件下, 力学性能整体呈线性下降趋势, 其中 GF 增强 PA66 在高温下对非缺口冲击强度很敏感。

**关键词:** 玻纤增强 PA66; 抗氧化体系; 热老化

**中图分类号:** TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)11-0106-06

## Thermal Oxidative Ageing Performance of Glass Fiber Reinforced PA66 with Different Antioxidant Systems

Li Denghui<sup>1,2</sup>, Jia Yijun<sup>1,2</sup>, Chen Guojun<sup>1</sup>

(1. Ningbo Huateng Shouyan New Material Co., Ltd., Ningbo 315400, China;

2. Beijing Chemical Industry Research Institute Co., Ltd., Beijing 100084, China)

**Abstract :** 5 kinds of antioxidants (hindered phenolic antioxidants 1098, phosphite antioxidants 168 and 626, inorganic phosphate antioxidants H10, organic copper salt antioxidants H3386), through compounding or use alone were selected to added into glass fiber reinforced PA66. The change of colour and mechanical properties of different antioxidant systems under the thermal oxidative aging environment of were discussed. By comprehensive comparison, the mechanical properties of H3386 system materials are the best, but it has a certain degree of staining, humidity has a great influence on the mechanical properties of PA66 materials, and the order of anti-humidity aging effect is : H3386 > 1098 / 626 ≥ 1098 / 168 > H10. Water vapor has a greater impact on the  $\Delta E$  of PA66 materials with organic copper salts as antioxidants, the order of anti-heat aging effect at 120℃ is : 1098 / 626 ≥ H3386 ≥ 1098 / 168 > H10. Under the condition of heat aging at 180℃, the overall mechanical properties show a linear downward trend, and glass fiber reinforced PA66 is very sensitive to non-notched impact strength at high temperatures.

**Keywords :** glass fiber reinforced PA66 ; antioxidant system ; heat aging

尼龙 66 (PA66) 具有优异的热稳定性、耐磨性、力学性能、耐化学药品性、易于加工等优点。但是由于酰胺基团 (—NHCO—) 的存在使其在热氧条件下, PA66 极易发生老化黄变, 力学性能降低等问题。因此, 研究 PA66 热氧老化过程, 找到适合 PA66 的抗氧化体系意义重大。尼龙常用的抗氧化剂有自由基链终止剂和氢过氧化物分解剂两种<sup>[1-3]</sup>。其中自由基链终止剂包括受阻酚类抗氧化剂、受阻胺类抗氧化剂以

及铜盐类抗氧化剂, 铜盐类抗氧化剂是尼龙所特有的抗氧化剂<sup>[4]</sup>, 氢过氧化物分解剂一般是亚磷酸酯类抗氧化剂<sup>[5-7]</sup>。

笔者选择受阻酚类抗氧化剂 1098、亚磷酸酯类抗氧化剂 168 和 626、无机磷酸盐抗氧化剂 H10、有机铜盐类抗氧化剂 H3386 共 5 种抗氧化剂, 通过复配或者单独使用<sup>[8]</sup>, 讨论了不同的抗氧化体系玻纤 (GF) 增强 PA66 在双 85, 120℃, 180℃ 热氧老化环境下的颜色

通信作者: 李登辉, 硕士, 主要从事工程塑料的改性挤出工作 E-mail: lidenghui@bciri.com.cn

收稿日期: 2020-09-03

引用格式: 李登辉, 贾义军, 陈国军. 不同抗氧化体系的玻纤增强 PA66 的热氧老化性能 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(11):106-111.

Li Denghui, Jia Yijun, Chen Guojun. Thermal oxidative ageing performance of glass fiber reinforced PA66 with different antioxidant systems[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(11):106-111.

变化以及力学性能变化,为实际生产提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

PA66: EPR24, 相对黏度 ( $2.45 \pm 0.03$ ), 中国平煤神马集团;

增韧剂: Fusabond®N493, 美国杜邦公司;

抗氧剂: N, N-双-(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基)己二胺 (1098), 三[2,4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯 (168), 双(2,4-二叔丁基苯酚)季戊四醇二亚磷酸酯 (626), 无机磷酸盐 (H10), 有机铜盐类热稳定剂 (H3386): 市售;

玻璃纤维 (GF): ER13-2000-208, 泸州天蜀玻纤有限公司。

### 1.2 主要设备及仪器

同向平行双螺杆挤出机: ZSK-30 型,  $L/D=44$ , 南京瑞亚挤出机械制造有限公司;

注塑机: MA600 / 150 型, 南京橡塑机械厂有限公司;

电子万能试验机: CMT6104 型, 美特斯工业系统 (中国) 有限公司;

摆锤冲击试验机: ZBC7151-B 型, 美特斯工业系统 (中国) 有限公司;

色差仪: CR-400 型, 日本柯尼卡美能达公司;

老化试验机: GAT-101 型, 巨孚仪器工业股份有限公司;

高低温湿热试验箱: TH150-D40 型, 苏州优尼克环境试验设备有限公司。

### 1.3 样品制备

基础配方设计: PA66 树脂 100 份、增韧剂 4 份, 抗氧剂添加量见表 1, GF 在整个体系中的质量分数设定为 25%, 从挤出机 GF 口加入。按照添加的不同的抗氧剂及其配比, 试验编号分别为 A-1, A-2, A-3, A-4。

试样制备: 按照配方设计将各种原料混合均匀后由双螺杆挤出机塑化熔融, GF 口处加入长 GF, 经过牵引、冷却、吹风、切粒等过程制备样料。将加工好的样料在  $120^{\circ}\text{C}$  下干燥 3 h, 然后再注塑成型各种标准样条。

表 1 不同抗氧体系 GF 增强 PA66 配方 份

| 项目    | A-1                       | A-2                       | A-3        | A-4          |
|-------|---------------------------|---------------------------|------------|--------------|
| 抗氧剂配比 | 1098 / 168<br>(0.2 / 0.3) | 1098 / 626<br>(0.2 / 0.3) | H10<br>0.5 | H3386<br>0.5 |

### 1.4 双 85 湿热老化及 $120^{\circ}\text{C}$ , $180^{\circ}\text{C}$ 热老化处理

每个样品各取 6 组力学性能测试样条和 6 块

色板, 将其置于双 85 试验箱中, 每隔 5 d 取样, 在温度 ( $23 \pm 5$ )  $^{\circ}\text{C}$ , 相对湿度 ( $50\% \pm 10\%$ ), 放置 24 h 后进行性能测试。同理, 取相同数量样条及色板置于  $120^{\circ}\text{C}$ ,  $180^{\circ}\text{C}$  老化箱中, 后续操作类同双 85 试验。

### 1.5 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040.2-2006, 采用电子万能试验机进行测试, 拉伸速率 10 mm/min;

弯曲强度按 GB/T 9341-2008, 采用电子万能试验机进行测试, 加载速率 2 mm/min;

简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1043.1-2008, 采用摆锤冲击试验机进行测试, 摆锤能量 1 J;

简支梁非缺口冲击强度按 GB/T 1043.1-2008, 采用摆锤冲击试验机进行测试, 摆锤能量 4 J; 每组样品测试 5 次, 结果取平均值。

### 1.6 颜色评价

将老化前后的色板通过色差仪测试其颜色变化, 通过公式 (1) 计算色差值 ( $\Delta E$ )。

$$\Delta E = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2} \quad (1)$$

$L_1$ ,  $L_2$  分别代表老化前、后颜色的明暗程度, 其值范围为 0 ~ 100, 值越大表示颜色越浅;  $a_1$ ,  $a_2$  分别代表老化前、后颜色的红绿色相, 正值表示相对于标准白色偏红, 负值表示相对于标准白色偏绿;  $b_1$ ,  $b_2$  分别代表老化前、后颜色的黄蓝色相, 正值表示相对于标准白色偏黄, 负值表示相对于标准白色偏蓝。因此, 通过  $\Delta E$  大小可以判断材料的变色程度。

黄度指数 ( $Y_I$ ) 是指无色透明或近白色的高分子材料偏离白色的程度, 或发黄的程度。标准 “C” 光源符合国际照明学会 CIE 规定照射材料, 测量材料色的三刺激值  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , 由公式 (2) 计算  $Y_I$ :

$$Y_I = (100(1.28X - 1.06Z)) / Y \quad (2)$$

$Y_I$  和在日光照射下观察到的黄色程度能较好吻合, 因而能用于评价塑料质量和老化程度<sup>[9]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 GF 增强 PA66 初始材料的表现情况

以 A-1 为基板,  $\Delta E$  代表了 A-2, A-3, A-4 色板与 A-1 的色差值。 $Y_I$  为各样品的黄度指数。图 1 为 A 系列基础板的颜色表征图。图 2 为 A 系列的基础力学性能。

据图 1 分析, 1098 / 168, 1098 / 626, H10 三种抗氧体系对色板的影响基本偏差不大; H3386 对色板颜色影响很大, 与 1010 / 168 的  $\Delta E$  达到了 10, 黄度指数达到了 46, 色板呈现明显黄色, 这是由于 H3386 里含有铜离子, 对色板有一定的色污。据图

2 分析可知,含不同抗氧体系的材料在力学性能上会出现轻微差异<sup>[10-12]</sup>,这是由于抗氧剂会影响增韧剂分子链上的 MAH 与 PA66 分子链上的酰胺基团发生接枝和扩链反应。综合比较,H3386(A-4)材料的力学性能最佳,H10(A-3)材料力学性能最差。

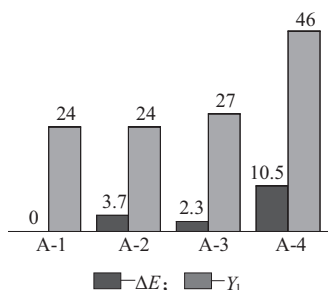


图1 A系列基础板的颜色表征图

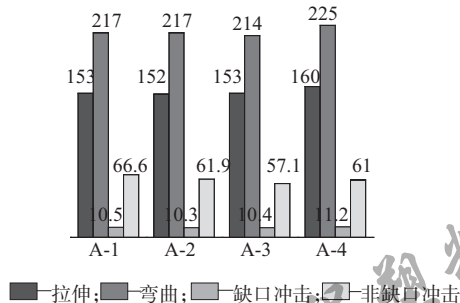


图2 A系列的基础力学性能

## 2.2 GF增强PA66的湿热老化情况

图3为GF增强PA66在双85湿热老化试验箱中的 $\Delta E$ 及 $Y_I$ 随时间的变化。

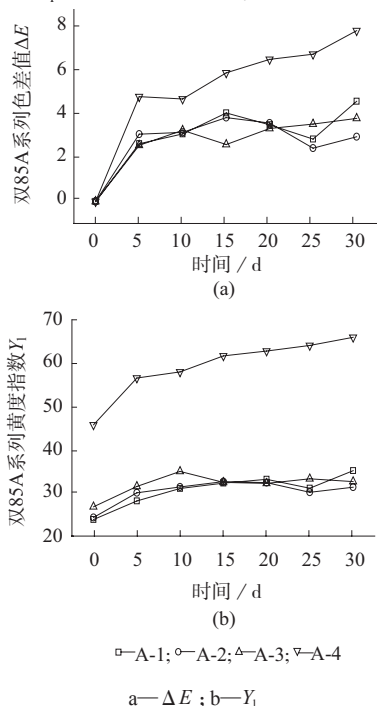


图3 GF增强PA66湿热老化环境中的颜色变化

由图3可知,A-1,A-2,A-3初始板 $Y_I$ 较为接近, $\Delta E$ 与A-1横向对比具有实际意义;A-4初始板 $Y_I$ 在48左右, $\Delta E$ 与A-1横向对比没有实际意义。H3386在双85湿热环境下, $\Delta E$ 差异最大,说明水汽对以有机铜盐类为抗氧剂的PA66材料 $\Delta E$ 影响较大。纵向对比色板 $\Delta E$ 和 $Y_I$ 随时间的变化,A-1、A-2、A-3随时间的进行变化趋势较为一致,30 d后,色板的 $\Delta E$ 大约在4左右,基本判定色板肉眼观察变色不大;其中1098/626的 $Y_I$ 的稳定性略优于1098/168。图4为GF增强PA66湿热老化环境下力学性能的变化。

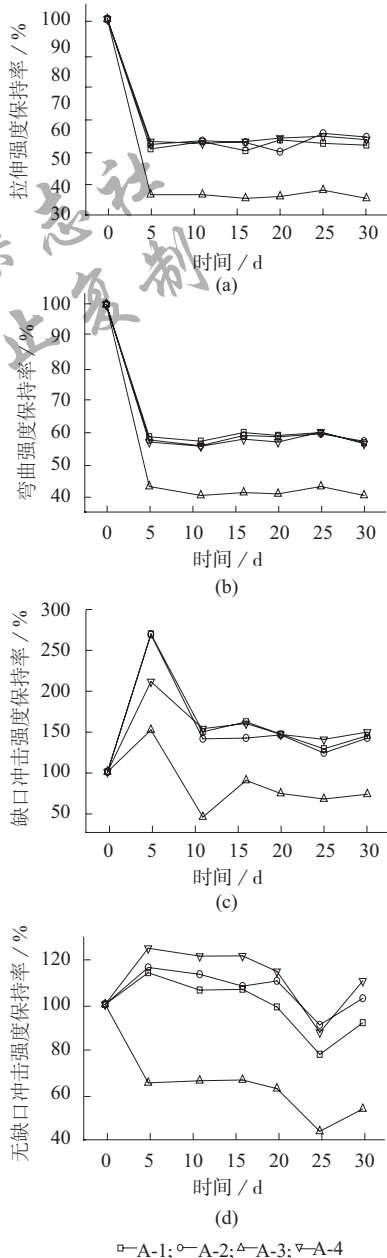


图4 GF增强PA66湿热老化环境下力学性能的变化

如图 4 所示,双 85 湿热条件下,A-1,A-2,A-4 的拉伸强度变化和弯曲强度变化相类似,5 d 后,拉伸强度、弯曲强度保持率在 50% 左右,A-3 拉伸强度保持率及弯曲强度保持率只有 38%。缺口冲击强度和非缺口冲击强度中,水分的增加也使得材料的冲击强度提高。A-3 的缺口冲击强度和非缺口冲击强度保持率也最低,A-4 保持率最高,达到了 120%,A-1、A-2 介于中间,A-2 略微优于 A-1。比较不同的抗氧剂体系,抗湿热老化效果的顺序为: H3386 > 1098 / 626  $\geq$  1098 / 168 > H10。

### 2.3 GF 增强 PA66 在 120℃热老化环境下的变化

图 5 是 GF 增强 PA66 在 120℃热老化环境中的色差和黄度指数变化。

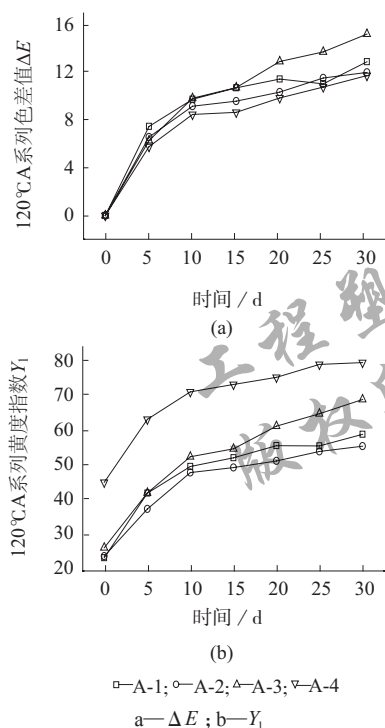
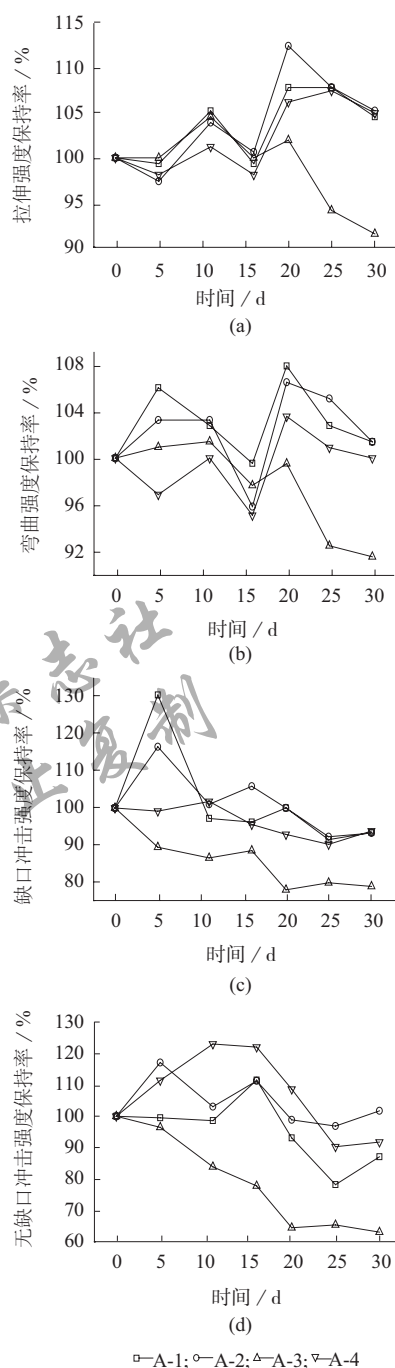


图 5 GF 增强 PA66 在 120℃热老化环境中的颜色变化

黄度指数差异最小依次为 A-2, A-1, A-3, 在 10 d 后,1098 / 626、1098 / 168 黄度指数随时间进行呈减缓趋势;  $\Delta E$  变化中, A-4 的  $\Delta E$  最小,其次为 A-2,最差的为 A-3,说明 H3386 对材料颜色的热稳定性最优,1098 / 626 在 120℃老化中的颜色稳定性略微优于 1098 / 168。

图 6 为 GF 增强 PA66 在 120℃热老化环境中力学性能的变化。如图 6,120℃热老化条件下,除 A-3 外,随老化时间的延长,材料的拉伸强度、弯曲强度、缺口冲击强度和非缺口冲击强度保持率在 95%~110% 之间无规则变化;说明 A-1, A-2, A-4



强度: a—拉伸; b—弯曲; c—缺口冲击; d—无缺口冲击

图 6 GF 增强 PA66 在 120℃热老化环境中力学性能的变化

在 120℃下具有良好抗热老化效果,其中以 1098 / 626 抗氧体系材料性能保持情况最优。材料热老化是复杂过程,老化初期材料各项性能无下降,甚至稍有提高。老化初期,树脂体系中活泼自由基大部分被抗氧剂消耗掉,同时也会有少量活泼自由基引发 PA66 高分子链以及与增韧剂弹性体之间交联反应,进而提高了材料力学性能<sup>[13]</sup>。综合比较,120℃抗

老化效果的顺序为: 1098 / 626  $\geq$  H3386  $\geq$  1098 / 168 > H10。

## 2.4 GF 增强 PA66 在 180℃ 热老化环境下的变化

图 7 是 GF 增强 PA66 在 180℃ 热老化环境中的色差和黄度指数变化。

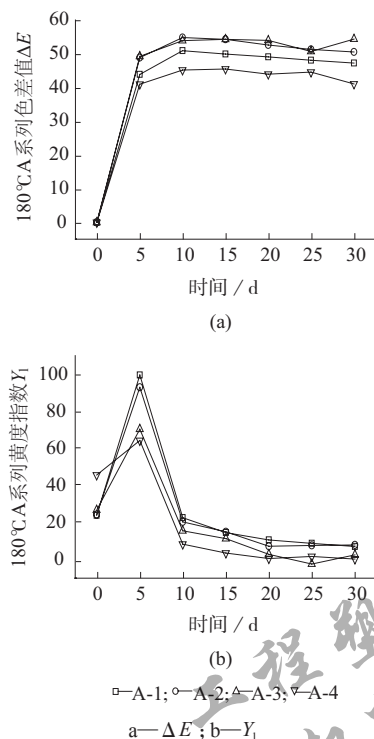
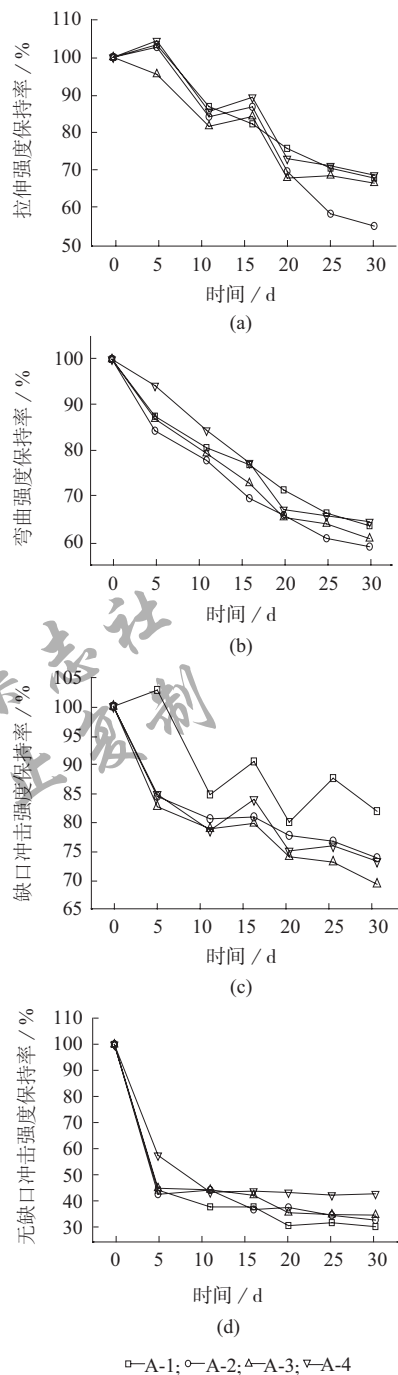


图 7 GF 增强 PA66 在 180℃ 热老化环境中的颜色变化

由图 7 可知, 5 d 后, 色板明显变黑, 黄度指数此时不适用于表征样品的黄度指数, 比较  $\Delta E$  意义也不大。

图 8 为 GF 增强 PA66 在 180℃ 热老化环境中力学性能的变化。如图 8 所示, 180℃ 热老化条件下, 力学性能整体呈线性下降趋势, 在 10 d 后, 拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度保持率下降至 80%, 其中非缺口冲击强度下降最快, 在 5 d 后非缺口冲击强度保持率只有 40%, 说明 GF 增强 PA66 在高温下对非缺口冲击强度很敏感。A-4 的拉伸强度和弯曲强度下降趋势较其余三个最慢, 说明 H3386 具有最好的抗热老化能力。据文献 [14-15] 所知, H3386 主要起催化作用, 本身的消耗较慢。H3386 中的  $\text{Cu}^{2+}$  一方面可以与 PA66 分子链形成络合物, 起到稳定分子链上氢原子的作用, 另一方面还可以将 PA66 分子链在热氧老化过程中产生的氢过氧化物催化分解为非自由基产物, 从而抑制活性自由基链反应的进行, 避免了高分子链的断裂。



强度: a—拉伸; b—弯曲; c—缺口冲击; d—无缺口冲击

图 8 GF 增强 PA66 在 180℃ 热老化环境中力学性能的变化

## 3 结论

(1) 未处理初始材料中, H3386 体系的力学性能最佳, H10 体系力学性能最差。以 H3386 为抗氧剂的色板黄度指数  $Y_I$  为 48, 不适用于本色料或者对颜色要求较高的产品中。

(2) 双 85 湿热老化试验中, 材料抗湿热老化效果的顺序为: H3386 > 1098 / 626  $\geq$  1098 / 168 >

H10。水汽对 PA66 材料的力学性能影响很大,同时对 H3386 体系的  $\Delta E$  影响较大,1098 / 626 的  $Y_1$  稳定性略微优于 1098 / 168。

(3)120℃热老化试验中,抗老化效果的顺序为:1098 / 626  $\geq$  H3386  $\geq$  1098 / 168 > H10。H3386 对材料颜色的热稳定性最优,1098 / 626 在 120℃老化中的颜色稳定性略微优于 1098 / 168。

(4)180℃热老化试验中,力学性能整体呈线性下降趋势,GF 增强 PA66 在高温下对非缺口冲击强度很敏感。H3386 具有最好的抗热老化能力。

#### 参考文献

- [1] 马少波,郑亚兰,吴晓妮,等.塑料抗氧化剂的研究和发展趋势[J].塑料科技,2015,43(1):100-103.  
Ma Shaobo, Zheng Yalan, Wu Xiaoni, et al. Study and development trend of plastic antioxidants[J]. China Plastics Science and Technology, 2015, 43(1):100-103.
- [2] 田赓,蔡智奇,李迎春,等.不同类型抗氧化剂对 PA6 长效耐热性能影响[J].工程塑料应用,2018,46(11):129-133.  
Tian Cheng, Cai Zhiqi, Li Yingchun, et al. Effect on heat-resistant oxygen modification of polyamide 6[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(11):129-133.
- [3] 肖利群,周雷,李福顺,等.抗氧化剂对 PA6 / GF 热氧老化性能的影响[J].工程塑料应用,2016,44(10):106-111.  
Xiao Liqun, Zhou Lei, Li Fushun, et al. Effect of antioxidants on thermal oxidative aging properties of PA6 / GF[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(10):106-111.
- [4] 叶少勇,杨硕,高栋辉,等.铜盐抗氧化剂对玻纤增强高温尼龙复合材料性能的影响[J].塑料工业,2020,48(7):121-126.  
Ye Shaoyong, Yang Shuo, Gao Donghui, et al. Effect of copper salt antioxidant on properties of glass fiber reinforced semi-aromatic polyamide composites[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(7):121-126.
- [5] 高欣宇,王硕.塑料抗氧化剂的种类、现状及发展趋势[J].科学观察,2010,37(2):80-82.  
Gao Xinyu, Wang Shuo. Types, current situation and development trend of plastic antioxidants[J]. China Scientific Observation, 2010, 37(2):80-82.
- [6] 宋季岭,翟进,郭建兵.阻燃型玻纤增强 PA10T 复合材料的热氧老化性能[J].工程塑料应用,2016,44(8):93-96.  
Song Xiling, Chai Jin, Guo Jianbing. Thermal oxidative aging properties of flame-retardant glass fiber reinforced PA10T composite[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(8):93-96.
- [7] 茅梦梅.亚磷酸酯类抗氧化剂的连续流合成工艺研究及其应用[D].上海:华东理工大学,2019.  
Mao Mengmei. Study and application of continuous flow synthesis process of phosphite antioxidant[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2019.
- [8] 李新.抗氧化剂复配及添加工艺对 ABS 树脂热行为的影响[D].长春:长春工业大学,2017.  
Li Xin. Effect of antioxidant compound and adding process on thermal behavior of ABS resin[D]. Changchun: Changchun Industrial College, 2017.
- [9] 武海花,李迎春,蔡智奇.抗老化助剂对尼龙 6 耐老化性能的影响[J].工程塑料应用,2017,45(7):124-128.  
Wu Haihua, Li Yingchun, Cai Zhiqi. Effects of anti-aging additives on anti-aging resistance of PA6[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(7):124-128.
- [10] 李书福,胡兴洲.聚酰胺热氧化降解机理[J].高分子学报,2000(2):136-141.  
Li Shufu, Hu Xingzhou. Mechanism of thermal oxidative degradation of polyamide[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2000(2):136-141.
- [11] 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,2016,32(1):94-98.  
Liu Jie, Zhou Jinlong, Wu Dun, et al. Effect of high-temperature thermal oxidative aging on the crystallization and creep properties of nylon66[J]. Polymer Material Science & Engineering, 2016, 32(1):94-98.
- [12] 宋海硕,周登凤,张海道,等.短玻纤增强尼龙 10T 复合材料的热氧老化性能[J].材料工程,2017,45(12):43-49.  
Song Haishuo, Zhou Dengfeng, Zhang Haidao, et al. Thermal oxidative aging properties of short glass fiber reinforced nylon 10T composite[J]. Journal of Material Engineering, 2017, 45(12):43-49.
- [13] 张龚敏,覃红阳,谢宇芳.塑料及其复合材料老化机理研究进展[J].合成材料老化与应用,2014,43(1):74-78.  
Zhang Gongmin, Tan Hongyang, Xie Yufang. Research progress on the aging mechanism of plastics and their composites[J]. China Synthetic Material Aging and Application, 2014, 43(1):74-78.
- [14] 周文强.有机铜盐抗氧化剂对尼龙 6 抗老化性能的研究[D].江苏科技大学,2018.  
Zhou Wenqiang. Study on the Anti-aging Performance of Organic Copper Salt Antioxidant on Nylon 6[D]. Jiangsu: Jiangsu University of Science and Technology, 2018.
- [15] 陈震.应用于选择性激光烧结技术尼龙 6 粉末的热氧稳定性研究[D].武汉:武汉工程大学,2018.  
Chen Zhen. Study on thermal oxygen stability of nylon6 powder applied in selective laser sintering technology[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2018.