

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.06.026

抗氧化剂对选择性激光烧结 PA6 粉末热氧稳定性影响

陈震¹, 汪艳^{1,2}

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 武汉 430073; 2. 广东银禧科技股份有限公司, 广东东莞 523000)

摘要: 采用溶剂沉淀法制备用于选择性激光烧结的尼龙 (PA) 6 粉末, 分别添加质量分数 0.5% 的 1098 / 2921T (2 / 1), KBG779, H3373 和 HD498P4 不同种类的抗氧化剂和 PA6 粉末共混, 在 200℃ 条件下进行热空气老化实验 1 h 和 2 h 后, 通过对粉末的黄色指数、热性能、微观形貌、成型件的力学性能的测试和表征, 讨论不同种类的抗氧化剂对 PA6 粉末的热氧化影响。结果表明, 未添加抗氧化剂的 PA6 粉末在 200℃, 老化 2 h 后会出现变黄, 结块的现象, 基本无法成型; 1098 和 2921T 对 PA6 粉末热氧稳定性的保护不大, HD498P4 对力学性能的保护效果最好, 老化 2 h 后的拉伸强度提高了 18.3%, 弯曲强度和缺口冲击强度与未老化时基本一致; 对颜色保护较好的是 KBG779 和 HD498P4, 老化 2 h 后, 黄色指数的差值分别为 13.57 和 13.52, 能够保持 PA6 粉末的白度, 其中 HD498P4 可以保护老化后的 PA6 粉末内部分子结构, 使粉末内部产生的裂纹大幅减少。

关键词: 选择性激光烧结; 尼龙 6; 抗氧化剂; 热氧稳定性; 黄色指数

中图分类号: TQ 322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)06-00126-05

Effect of Antioxidants on Thermal Oxygen Stability of PA6 Powder for Selective Laser Sintering

Chen Zhen¹, Wang Yan^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China;

2. Guangdong Silver Age Sci. & Tech Co. Ltd., Dongguan 523000, China)

Abstract: Polyamide (PA) 6 powder for selective laser sintering was prepared by solvent precipitation method. Different types of antioxidants, which include 0.5% of 1098 / 2921T (2 / 1), KBG779, H3373 and HD498P4 were blended with PA6 powder and placed at blast drying oven at 200℃ for 1 h and 2 h. Under the conditions of hot air aging experiments, the thermal oxidation effects of different types of antioxidants on nylon 6 powder were discussed by testing and characterizing the yellowing index, thermal stability, micro-morphology and mechanical properties of the molded parts. The results show that after aging at 200℃ for 2 h, the high temperature would make PA6 powder without antioxidants yellow and agglomerate them into a cake, such powder as this is hardly to form, 1098 and 2921T has little effect on the thermal oxygen stability of PA6 powder. The mechanical properties of PA6 powder can be greatly improved by adding HD498P4, the tensile strength increases by 18.3% after aging for 2 h. The bending strength and notch impact strength are basically the same as those without aging. KBG779 and HD498P4 are better for color protection, after aging 2 h, the differences of the yellow index are 13.57 and 13.52 respectively, which can preserve the whiteness of the PA6 powder. HD498P4 can protect the internal molecular structure of the PA6 powder after aging, and greatly reduce the cracks generated inside the powder.

Keywords: selective laser sintering; polyamide 6; antioxidants; thermal stability; yellowing index

选择性激光烧结技术 (SLS) 是目前 3D 打印领域相对成熟的技术之一, 它是通过 CO₂ 激光器发射红外光扫描烧结粉末, 使粉末逐层成型, 最终烧结为成型件, 从而实现自由成型的一种技术^[1]。尼龙

(PA)6 是一种半结晶型聚合物, 具有优异的力学性能, 刚度、硬度、韧性高, 耐磨性能良好^[2]。但是 PA6 的熔点在 220℃, 在 SLS 成型过程中为防止成型件出现较大的收缩、翘曲变形, 需要对铺粉台上的 PA6

基金项目: 广东省引进创新创业团队计划项目 (2013C071)

通讯作者: 汪艳, 教授, 主要从事 3D 打印高分子材料研究 E-mail: wangyan.wict@163.com

收稿日期: 2018-03-23

引用格式: 陈震, 汪艳. 抗氧化剂对选择性激光烧结 PA6 粉末热氧稳定性影响 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(6): 126-130.

Chen Zhen, Wang Yan. Effect of antioxidants on thermal oxygen stability of pa6 powder for selective laser sintering[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(6): 126-130.

粉末进行预热,预热的温度设定在 200℃,烧结顶层粉末预热时间为 1 h 左右;经打印测试,由溶剂沉淀法制备的 PA6 粉末在预热过程中会出现老化变黄、碳化结块的现象,且烧结件的力学性能大大下降,为了改善这一现象,需要对 PA6 粉末进行性能的改善,最主要的手段就是在 PA6 粉末中添加抗氧化剂^[3]。抗氧化剂的作用在于清除热氧老化反应中 PA6 的链自由基和分解氢过氧化物^[4-5]。抗氧化剂质量分数通常在 0.3%~0.8%,原则上不会超过 1%,因此笔者将抗氧化剂的质量分数设定在 0.5%,通过在 PA6 粉末中添加受阻酚类抗氧化剂 1098 复配亚磷酸酯类抗氧化剂 2921T^[6]、复合型耐黄变剂 KBG779^[7]、铜盐类抗氧化剂 H3373、胺类抗氧化剂 HD498P4 4 种不同类型的抗氧化剂,模拟激光烧结预热过程,置于鼓风干燥箱中进行老化,探究不同抗氧化剂对 PA6 粉末热性能、力学性能的不同改善效果,并通过对粉末的颜色、力学性能和热性能表征,选出一种最适合 PA6 粉末的抗氧化剂。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6 粒料:美国杜邦尼龙公司;

受阻酚抗氧化剂:1098,德国巴斯夫股份公司;

亚磷酸酯抗氧化剂:2921T,余姚市欧利塑化有限公司;

复合型耐黄变剂:KBG779,上海绍恩化工有限公司;

胺类抗氧化剂:HD498P4,聚恺化工新材料(上海)有限公司;

铜化合物抗氧化剂和增效剂的混合物:H3373,德国布吕格曼化工公司;

丙酮:武汉双盛化玻实验设备有限公司。

1.2 主要设备及仪器

高速混合机:YJ-200A 型,济南亿健医疗设备有限公司;

电热鼓风干燥箱:101 型,北京永光明医疗仪器有限公司;

微型注塑机:M1200 型,武汉启恩科技发展有限公司;

电子万能试验机:GP-TS2000S 型,深圳高品检测设备有限公司;

缺口制样机:XOS-Y 型,承德市精密试验机有限公司;

悬臂梁冲击试验机:XJU-22 型,承德试验机有

限责任公司;

全自动白度计:WSD-3A 型,北京康光仪器有限公司;

同步热分析仪:STA409PC 型,耐驰科学仪器商贸(上海)有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-5510LV,日本电子株式会社。

1.3 试样制备

采用溶剂沉淀法制备 PA6 粉末,分别称取 100 g PA6 粉末和占 PA6 粉末质量的 0.5% 的不同种类的抗氧化剂混合均匀,其中除 KBG779 用丙酮溶解后加入外,其它 3 种抗氧化剂均直接用高速混合机混合,这是因为 KBG779 在丙酮中有很好的溶解性,利用丙酮易挥发的特性,使抗氧化剂均匀分散,其它 3 种抗氧化剂无法找到合适的溶剂。经过静置、干燥后得到复合抗氧化剂的 PA6 粉末,将复合粉末放置于鼓风干燥箱 200℃ 老化 2 h 后再通过注塑机分别将未老化的粉末和老化后的粉末制成试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040.2-2006 测试,测试速率为 50 mm/min。

弯曲强度按 GB/T 9341-2000 测试,测试速率为 2 mm/min。

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试,摆锤储能为 2.75 J。

颜色测定:黄色指数(YI)按 GB/T 2409-1980 测试;YI 是塑料对国际照明委员会(CIE)标准 C 光源,以氧化镁为基准的黄色值。 ΔYI 为黄色指数变化值,也是本实验重要参考标准之一^[8]。

YI 的计算方法如下:

$$YI = \frac{100(1.28x - 1.06z)}{y}$$

式中: x, y, z 为所测得的三刺激值。

热性能:采用同步热分析仪测定 PA6 粉末的热重(TG)曲线,空气或 N₂ 气氛下以 20℃/min 的速度升温至 600℃,测得 TG 曲线。

SEM:将 PA6 粉末和添加 0.5% HD498P4 的 PA6 粉末在鼓风干燥箱 200℃ 老化 2 h 后经放大 200 倍,用 SEM 拍照。

2 结果和讨论

2.1 不同抗氧化剂对 PA6 粉末老化后变黄程度改善

按照表 1 的配方将 PA6 粉末与不同类型的抗氧化剂混合均匀后置于恒温鼓风干燥箱中,恒温

200℃进行老化,测试的 ΔYI 如表2所示。由表2看出,在200℃条件下,老化1 h和2 h后,未加任何抗氧剂的1[#]的 ΔYI 最大,说明老化程度最大,众多学者认为PA6在老化过程会变色是因为PA6内部生成了羧酸基团或者醛酮类等生色基团^[9-10]。其余添加了抗氧剂的PA6粉末老化后的颜色均有不同程度的改善,但是1098和2921T复配的主辅抗氧剂对PA6粉末的颜色效果几乎没有保护作用,对颜色保持效果最好的试样依次为5[#]>3[#]>4[#]>2[#]>1[#],可以看出,胺类抗氧剂HD498P4和耐黄变剂KBG779对PA6粉末的颜色保护有显著效果。

表1 抗氧剂的添加配方

试样编号	PA6粉末	1098 / 2921T (2 / 1)	KBG779	H3373	HD498P4
1 [#]	100				
2 [#]	100	0.5			
3 [#]	100		0.5		
4 [#]	100			0.5	
5 [#]	100				0.5

表2 恒温200℃下,不同抗氧剂添加后PA6粉末的 ΔYI 值

试样编号	ΔYI	
	老化1 h	老化2 h
1 [#]	20.06	27.54
2 [#]	15.66	27.80
3 [#]	9.16	13.57
4 [#]	11.78	14.78
5 [#]	8.85	13.52

2.2 抗氧剂对PA6粉末试样力学性能的影响

(1) 拉伸强度。

将PA6粉末按表1的配方进行混合,分别老化1,2 h后,通过微型注塑机注塑成试样进行力学性能测试。图1为200℃下PA6及加抗氧剂PA6粉末试样热氧老化前后的拉伸强度。

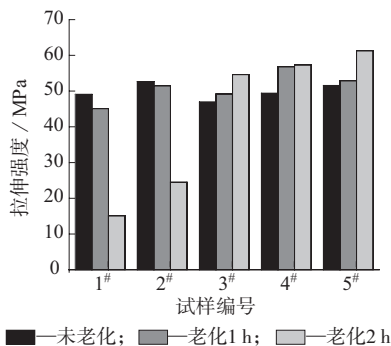


图1 200℃下PA6粉末及加抗氧剂PA6粉末试样热氧老化前后的拉伸强度

由图1可见,添加了抗氧剂KBG779, H3373和HD498P4的PA6粉末试样在老化后的拉伸强度保护效果比较好。添加抗氧剂后的PA6粉末试样与

未老化时的拉伸强度差别并没有太大变化,老化1 h后,1[#]和2[#]拉伸强度分别下降了8.1%和2.2%,其余3种试样的拉伸强度有所提高,1098复配2921T的抗氧剂对拉伸强度保护效果较差。老化2 h后,1[#]和2[#]试样的拉伸强度大幅下降,3[#]和4[#]试样的拉伸强度增加了16.5%和16.1%,5[#]试样的拉伸强度达到了61.28 MPa,增加了18.3%,性能在老化后不降反升。在老化2 h内,受抗氧剂的保护,PA6内部部分非晶链段重新排列,形成有序的晶区结构,结晶度增加,分子排列变得紧密、整齐,所以拉伸强度会有所提高^[11]。从图1可以看出,PA6粉末试样拉伸强度保护效果依次为:5[#]>4[#]>3[#]>2[#]>1[#]。

(2) 弯曲强度。

图2为200℃下PA6粉末及加抗氧剂PA6粉末试样热氧老化前后的弯曲强度。由图2可以看出,未老化的各个试样弯曲强度差别不大,但以4[#]试样较为突出,达到了93.17 MPa, H3373是铜化合物的抗氧剂和增效剂的混合物,铜盐中的Cu²⁺可以在热氧老化过程中保护PA主链上的羰基和氮原子相邻的亚甲基上的氢原子,起到稳定PA6分子链上氢原子的作用,并且铜盐可以将老化过程中出现的氢过氧化物分解为非自由基产物,避免主链断裂^[12-13]。

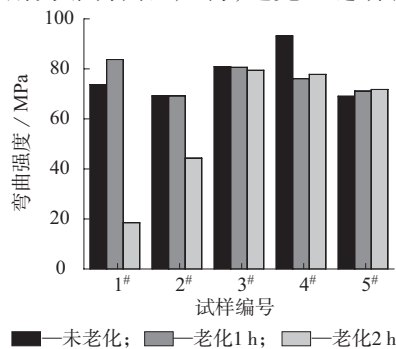


图2 200℃下PA6粉末及加抗氧剂PA6粉末试样热氧老化前后的弯曲强度

老化1 h后再成型的试样中,1[#]试样的弯曲强度增加了13.6%,这是由于刚受热的PA6粉末内部分子链出现交联现象,所以导致弯曲强度会短暂增加,其余受抗氧剂保护的试样内部可能没有出现太密集的交联现象,所以增加或减少的幅度并没有很大。老化2 h后,由于长时间暴露在高温下,PA6粉末内部出现C—C键的断裂,所以导致弯曲强度大幅降低,1[#]试样弯曲强度下降了74.9%,弯曲强度只有18.5 MPa,已失去应用价值;2[#]试样下降了35.9%,可见2[#]试样中的抗氧剂效果最差;3[#],4[#],5[#]试样的弯曲强度在老化过程中维持得比较稳定。所

以弯曲强度的效果依次为 $3^{\#}>4^{\#}>5^{\#}>2^{\#}>1^{\#}$ 。

(3) 缺口冲击强度。

图3为200℃下PA6粉末及加抗氧剂PA6粉末试样热氧老化前后的缺口冲击强度。由图3可看出,随着老化时间的增加,1[#]试样的缺口冲击强度大幅下降,老化2 h后的缺口冲击强度仅有2.53 kJ/m²,2[#]和3[#]试样的缺口冲击强度也分别下降53.4%和32.5%,可见1098和2921T的主辅抗氧剂组合及KBG779对冲击强度的保护并不好,4[#]试样缺口冲击强度有所下降,但是幅度并不大,5[#]试样的缺口冲击强度保持较好,老化2 h后缺口冲击强度提高了9%。缺口冲击强度的高低依次为 $5^{\#}>4^{\#}>3^{\#}>2^{\#}>1^{\#}$ 。

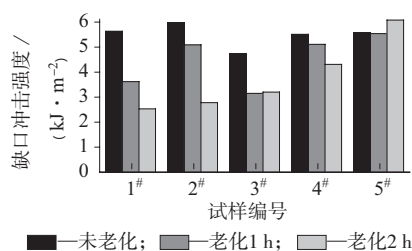


图3 200℃下PA6及加抗氧剂PA6粉末试样热氧老化前后的缺口冲击强度

2.3 PA6粉末TG分析

经过颜色和力学性能的表征,最后筛选出KBG779和HD498P4两种抗氧剂,图4为纯PA6粉末和添加两种抗氧剂后的PA6粉末TG曲线。

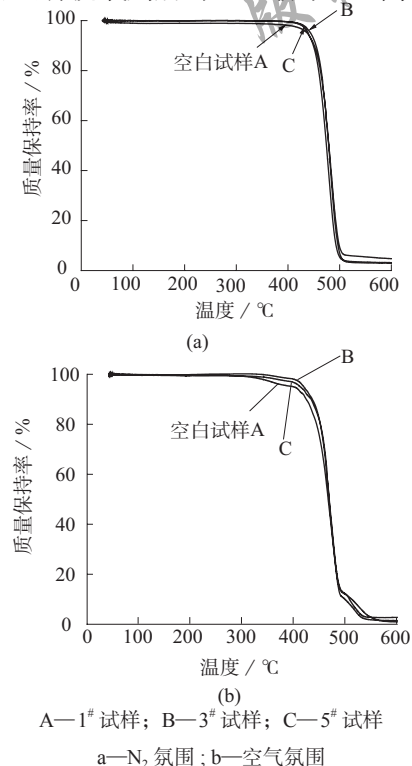


图4 纯PA6粉末及3[#]、5[#]试样在N₂和空气氛围的TG曲线

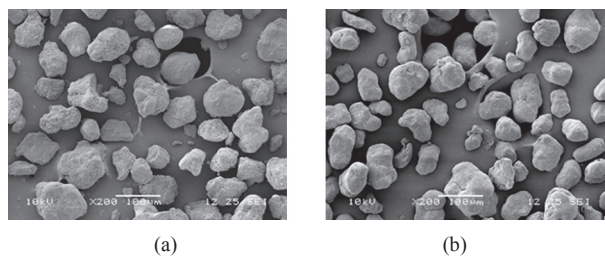
表3为TG分析结果。由表3可知,在N₂氛围下,PA6粉末的起始分解温度^[14]要比空气氛围的高38℃,说明氧气会加速PA6粉末的分解,KBG779和HD498P4的加入可以使PA6粉末的起始分解温度分别提高6℃和1.5℃,说明抗氧剂在无氧老化中也能够延缓PA6粉末的老化,但随着温度的升高,三者的曲线几乎一致,抗氧剂发挥的作用微乎其微;在空气氛围下,添加抗氧剂后可以使PA6粉末的起始分解温度分别提高19.9℃和13.1℃,10%质量损失温度分别提高了11.6℃和9.5℃,可以看出两种抗氧剂对PA6热氧稳定性都有提高,且KBG779的耐高温效果要比HD498P4更好。

表3 TG分析结果

试样编号	起始分解温度		10% 质量损失温度		50% 质量损失温度	
	N ₂	空气	N ₂	空气	N ₂	空气
1 [#]	437.3	399.3	450.7	423.8	479.3	466.2
3 [#]	443.3	419.2	453.7	435.4	478.4	468.5
5 [#]	438.8	412.4	448.4	433.3	474.2	468.6

2.4 SEM形貌分析

图5是PA6粉末和添加HD498P4的PA6粉末在鼓风干燥箱200℃老化2 h后经放大200倍的SEM照片。由图5a和图5b可知,老化2 h后,由于PA6内部C—C键的断裂,分子量大幅度降低,使得表面的形貌出现破损,添加抗氧剂HD498P4后,由于受到抗氧剂的保护,粉末颗粒保存得比较完整,且表面并没有出现密集的裂痕,可以得知HD498P4对PA6粉末的热氧稳定性有很大的改善和提高。



a—1[#]试样; b—5[#]试样

图5 PA6粉末及加抗氧剂HD498P4老化2 h后的SEM照片

3 结论

氧气会加速PA6粉末的老化进程^[13],抗氧剂的加入能够改善PA6粉末老化变黄、结块的现象。经测试得到以下结论:

(1) 复合耐黄变剂KBG779和胺类抗氧剂HD498P4对PA6粉末黄变的抵抗效果最好,老化1 h后的 $\Delta YI < 10$,老化2 h后 $\Delta YI < 14$;1098和2921T复配的主辅抗氧剂效果最差,甚至可以加速

粉末老化。

(2) 胺类抗氧剂 HD498P4 是对 PA6 粉末力学性能保护最好的抗氧剂,铜盐类的抗氧剂 H3373 次之,受阻酚类 1098 和亚磷酸酯类 2921T 复配抗氧剂力学性能保护效果最差。

(3) HD498P4 的加入可以保护 PA6 粉末在老化时形貌的完整程度,是相对适合 PA6 粉末的抗氧剂。

参考文献

- [1] Daneshmand S, Adelnia R, Aghanajafi S. Design and production of wind tunnel testing models with selective laser sintering technology using glass-reinforced nylon[J]. Materials Science Forum, 2006, 532-533:653-656.
- [2] 袁春霞,汪艳. 选择性激光烧结用尼龙 12 粉末的回收利用[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(10):108-112.
Yuan Chunxia, Wang Yan. Recovery and utilization of nylon 12 powders for selective laser sintering[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(10):108-112.
- [3] 夏雷. 尼龙 6 及其纳米复合材料的热氧稳定性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
Xia Lei. The thermal-oxidative stability of nylon6 and its nanocomposites[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
- [4] Bauer I, Habicher W D, Korner S, et al. Antioxidant interaction between organic phosphites and hindered amine light stabilizers: effects during photooxidation of polypropylene—H[J]. Polymer Degradation & Stability, 1997, 55(2):217-224.
- [5] Thomason J L, Ali J Z, Anderson J. The thermo-mechanical performance of glass-fibre reinforced polyamide 66 during glycol-water hydrolysis conditioning[J]. Composites Part A Applied Science & Manufacturing, 2010, 41(7):820-826.
- [6] Chionna D, Puglisi C, Samperi F, et al. Thermal oxidation products of nylon 6 determined by maldi-tof mass spectrometry[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2001, 22(7):524-529.
- [7] 王义亮. 耐高温尼龙的抗老化研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2013.
Wang Yiliang. The study on anti-aging property of high-temperature nylon[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2013.
- [8] 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.
- [9] Levchik S V, Weil E D, Lewin M. Thermal decomposition of aliphatic nylons[J]. Polymer International, 2015, 48(7):532-557.
- [10] 李荣福,胡兴洲. 聚酰胺热氧化降解机理[J]. 高分子学报, 2000(2):136-141.
Li Rongfu, Hu Xingzhou. Mechanism of thermo-oxidative degradation of polyamide[J]. Acta Polymerica Sinica, 2000(2):136-141.
- [11] 肖利群,周雷,李福顺,等. 抗氧剂对 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. Influence of antioxidant on thermal oxidative aging properties of PA6 / GF[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(10):106-111.
- [12] Zinke H, Lorenz H J, Linhart H. Stabilization systems from triarylphosphites and phenols: US4290941[P]. 1981-09-22.
- [13] 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):36-41.
Li Lanyan, Li Guangji, Li Chao, et al. Changes in the properties and structures of PA6 during the course of thermal oxidative aging[J]. Plastics Science and Technology, 2009, 37(12):36-41.
- [14] 赵万金,蒋汉雄,陶静,等. 受阻胺抗氧剂对 PA6 工业丝热氧老化性能的影响[J]. 合成纤维工业, 2011, 34(1):1-4.
Zhao Wanjin, Jiang Hanxiong, Tao Jing, et al. Influence of hindered amine antioxidant on thermal-oxidative aging properties of PA6 industrial yarn[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2011, 34(1):1-4.
- [15] 郑立,汪艳. 抗氧剂对选择性激光烧结尼龙 12 热稳定性的研究[J]. 合成材料老化与应用, 2015, 44(3):20-22.
Zheng Li, Wang Yan. Study on the antioxidants to thermal stability of nylon 12 for selective laser sintering[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2015, 44(3):20-22.
- [16] Zhang C, Qu Z, Fang X, et al. Digital gradient sensing method to evaluate thermal stress at elevated temperatures[J]. Experimental Mechanics, 2016, 56(6):1123-1132.
- [17] Dai Xiangjun, Yun Hai, Shao Xinxing, et al. Thermal residual stress evaluation based on phase-shift lateral shearing interferometry[J]. Optics & Lasers in Engineering, 2018, 105:182-187.
- [18] Dai Xiangjun, Shao Xinxiang, Yang Fujun, et al. Determination of thickness uniformity of a transparent film based on in-plane ESPI and radial basis function[J]. Optics Communications, 2016, 369:18-27.

(上接第 97 页)

- [15] 俞海,郭荣鑫,夏海廷,等. 数字梯度敏感法在静态断裂力学实验中的应用[J]. 激光技术, 2014, 38(5):627-631.
Yu Hai, Guo Rongxin, Xia Haiting, et al. Digital gradient sensing measurement applied in static fracture mechanics experiments[J]. Laser Technology, 2014, 38(5):627-631.
- [16] Zhang C, Qu Z, Fang X, et al. Digital gradient sensing method to evaluate thermal stress at elevated temperatures[J]. Experimental Mechanics, 2016, 56(6):1123-1132.