

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.11.027

不同类型抗氧剂对 PA6 长效耐热性能影响

田 赓^{1,2}, 蔡智奇², 李迎春¹, 宫青海²

(1. 中北大学, 太原 030051; 2. 烟台新特路新材料科技有限公司, 山东烟台 264000)

摘要:通过熔融共混法制备了添加不同抗氧剂体系的尼龙(PA)6,以改善其耐老化性能。通过傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 分析了 PA6 试样在老化过程中的结构变化。考察了不同 PA 用抗氧剂的热稳定性,以及 PA6 在经过一定时间的热氧老化后其黄色指数 (YI)、色差 (ΔE) 和力学性能的变化。FTIR 分析表明,热氧老化主要引起的是 PA6 分子链中的酰胺官能团的断裂。YI, ΔE 以及力学性能测试结果表明,抗氧剂 AO3342, AO3349 可以明显改善 PA6 的耐热氧老化变色性能,其中 AO3342 的质量分数为 0.4% 时,经 150℃ 热氧老化 48 h 后其 YI 值为 28, ΔE 为 18,且具有较高的力学性能保留率。

关键词: 尼龙 6; 抗氧剂; 耐热氧性能; 热分析

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)11-0129-05

Effect on Heat-Resistant Oxygen Modification of Polyamide 6

Tian Cheng^{1,2}, Cai Zhiqi², Li Yingchun¹, Gong Qinghai²

(1. North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Yantai Syntholution New Material Technology Co. Ltd., Yantai 264000, China)

Abstract: Polyamide 6 (PA6) with different antioxidant system was prepared by melt blending to improve its aging resistance. The structural changes of PA6 samples during aging were analyzed by infrared spectroscopy (FTIR). The thermal stability of different polyamide antioxidants and the yellow index (YI), color difference (ΔE) and changes in mechanical properties of PA6 after thermal aging at a certain temperature and time were investigated. FTIR shows that thermal oxygen aging mainly caused the cleavage of the amide functional group in the nylon molecular chain. YI, ΔE and mechanical properties test results show that the antioxidants AO3342 and AO3349 can significantly improve the heat-resistant oxygen aging discoloration performance of PA6. When the addition amount of AO3342 is 0.4wt%, it has a YI value of 28 and ΔE of 18 after thermal aging for 48 h at 150℃, and has a high retention rate of mechanical properties.

Keywords: polyamide 6; antioxidants; thermal oxygen resistance; thermal analysis

尼龙 (PA)6 是一种结晶性热塑性工程塑料,由于其具有质轻、韧性高、耐磨、易成型加工等优点,广泛应用于汽车和电子电气行业,其中汽车用量占 41.8%,电子电气占 22.6%,薄膜及纤维占 21.5%^[1-4]。随着电子电器通讯设备向小型化、轻量化、高性能化发展,PA6 的用量越来越大,对其性能的要求也越来越高,作为电子器件的基本材料,需要在使用过程中保持一定的力学强度,而且外观和颜色变化不能太大,否则会影响产品性能,降低客户体验,特别是

在用于色泽要求严格的浅色制品或透明制品时,老化导致的颜色变化是比其它性能变化更敏感的评价指标^[5-8]。

由于 PA6 主链上酰胺基团 (—NHCO—) 极性较强,易受到热、氧、紫外线、水分等环境因素的影响,发生一系列的热解反应,生成水、CO₂, CO, 烃与少量环戊酮,聚合物主链发生断裂,进而引起相对分子质量降低,各项性能下降以及颜色的变化,必须采取防老化措施以尽可能地保持制品老化后的外观和

通讯作者: 蔡智奇,浙江大学工学博士、美国俄亥俄州立大学 NSEC 博士后,教授,主要研究方向为耐候老化助剂

E-mail: jim.cai@syntholution.com

收稿日期: 2018-08-26

引用格式: 田赓,蔡智奇,李迎春,等. 不同类型抗氧剂对 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.

颜色。因此研究 PA 老化过程,找到适合 PA6 的抗氧化体系意义重大。笔者研究 PA6 老化过程中结构的变化以及各类抗氧化剂及其复配体系对于 PA6 热氧老化性能的影响,为实际生产提供理论依据^[9-16]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: 1013B,工业级,日本宇部兴产株式会社;
受阻酚类主抗氧化剂 AO1010、受阻酚类抗氧化剂 AO3398、亚磷酸酯类抗氧化剂 AO3326、含无机磷酸盐类的复合型抗氧化剂 AO3342、双分子结构的复合型抗氧化剂 AO3349, AO168: 工业级,烟台新特路新材料科技有限公司;

铜盐抗氧化剂 H3336: 工业级,德国布吕格曼化工(上海纽诺化工科技有限公司)。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: SHJ-36 型,南京杰恩特机电有限公司;

注塑机: UL/90BA 型,宁波威力仕高科技机械有限公司;

分光测色仪: CM-2600D 型,柯尼卡美能达(中国)投资有限公司;

热重(TG)分析仪: Q-50 型,美国 TA 公司;

电热鼓风箱: 101-1A 型,山东省龙口市先科仪器有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XY4020 型,江都市开源试验机械厂;

电子万能试验机: XJ830 型,上海湘杰仪表科技有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: FTIR-8400S 型,日本津岛公司。

1.3 试样制备

将原料按表 1 配方分别混合均匀后在双螺杆挤出机熔融挤出。双螺杆主机转速设为 100 r/min,料筒 1 区~7 区温度分别为 225,230,230,230,225,220,220℃。挤出后的母粒在 100℃下真空干燥 4 h 后,用注塑机在料筒温度 250℃下注塑成标准试样。

表 1 PA6 耐黄变配方设计

试样编号	材料	配比
0 [#]	PA6	100
1 [#]	PA6 / AO1010 / AO168	99.6 / 0.2 / 0.2
2 [#]	PA6 / AO3398 / AO168	99.6 / 0.2 / 0.2
3 [#]	PA6 / AO3398 / AO3326	99.6 / 0.2 / 0.2
4 [#]	PA6 / AO3349	99.6 / 0.4
5 [#]	PA6 / AO3342	99.6 / 0.4
6 [#]	PA6 / H3336	99.6 / 0.4

1.4 性能测试

TG 分析: 温度 25~650℃,氩气气氛,升温速率为 10℃/min;

热氧老化: 按照 GB/T 7141-2008 测试,将试样置于 150℃的电热鼓风箱中,每隔 12 h 测试试样的色差(ΔE)以及黄度(YI)值;YI 按照 ASTM-E313-73 测试, ΔE 根据国际照明协会(CIE)推荐的公式检测;

缺口冲击强度按照 GB/T 1043-1993 测试;

拉伸强度和断裂伸长率根据 GB/T 1040-2006 测试,拉伸速率为 (100±10%) mm/min;

FTIR 测试: 扫描范围 400~4000 cm⁻¹,扫描次数 32,光谱分辨率为 4 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 各类抗氧化剂的热稳定性

表 2 为 PA6 用各类抗氧化剂在氮气保护的氛围下,以 10℃/min 的升温速度持续升温至 650℃的热分解性能。

表 2 的静态温度失重变化是以升温速度为 10℃/min 持续升温至某一设定温度后,恒定温度加热 30 min,观察该抗氧化剂的耐失重率。

由表 2 可知,抗氧化剂 AO168 的热分解性能较差一些,特别是在 280℃高温条件下,抗氧化剂本身在很短时间内很快出现氧化分解;其它三款主抗氧化剂(包括 AO1010, AO3398 以及 AO3349)的耐热分解性能差异不大,在高达 330℃的条件下,恒温 30 min,自身氧化分解的量较少;布吕格曼的铜盐抗氧化剂 H3336 的耐热分解性能要差一些,在 280℃的高温条件下恒温 30 min,有接近 70% 的分解。含无机磷酸盐的复合型抗氧化剂 AO3342 具有较优的耐热分解性能。

2.2 老化性能测试

(1) 抗氧化剂对纯 PA6 热氧老化后 ΔE , YI 的影响。

图 1 为不同抗氧化剂对 PA6 色板 YI 值影响。图 2 为不同抗氧化剂对 PA6 色板色差值的影响。图 3 为不同抗氧化剂改性 PA6 色板热氧老化后的照片。图 4 为 PA6 样板在真空烘箱 180℃,受热 72 h 之后的颜色变化情况。

由以上热氧老化实验图表可以看出,不添加抗氧化剂的 PA6 初始 YI 值较高,添加抗氧化剂的 PA6 初始 YI 有很大改善,铜盐抗氧化剂 H3336 的改善效果一般,见图 3。

表2 用于PA6抗氧剂的热分解性能数据

产品牌号	动态温度 / °C					静态温度失重变化率 / %		
	$T_{2.9\%}$	$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$T_{25\%}$	$T_{\max}$	280 °C	300 °C	330 °C
AO1010		349	365	394	427.84	2.87	9.56	24.05
AO168		283	300	326	366	100		
AO3398		342	357	387	438.61	5.24	13.46	18.98
AO3349		319	334	355	371.87	5.73	18.44	31.04
AO3342	413							
H3336		260	281	303	312	68.6	4.33	5.30

注: $T_{2.9\%}$, $T_{5\%}$, $T_{10\%}$, $T_{25\%}$, $T_{\max}$ 分别指失重率为 2.9%, 5%, 10%, 25% 以及最大失重率的温度。

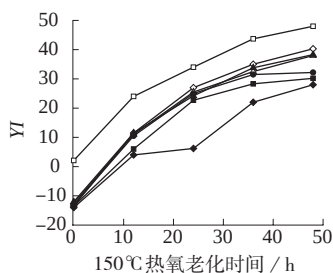


图1 不同抗氧剂对PA6色板YI值的影响

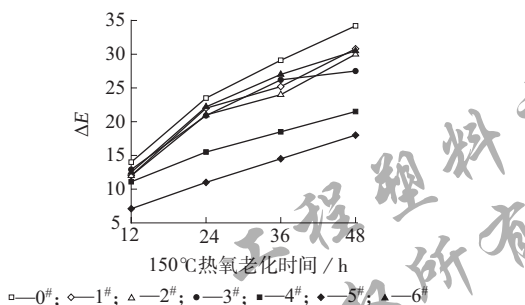
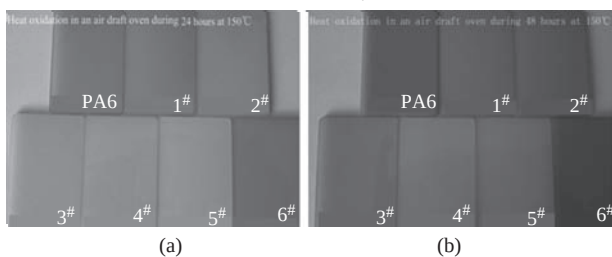


图2 不同抗氧剂对PA6色板ΔE值的影响



a—老化前; b—老化后

图3 不同抗氧剂改性PA6色板热氧老化后照片

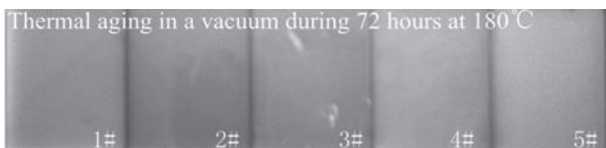


图4 不同抗氧剂改性PA6色板真空热老化后照片

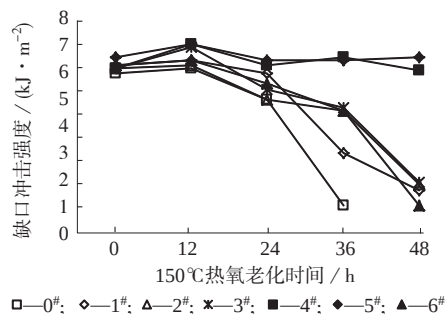
亚磷酸酯类抗氧剂 AO3326 复配受阻酚类抗氧剂 AO3398 对制品的 YI 值以及 ΔE 值改善效果一般,可能是因为亚磷酸酯发生水解,水解为三个羟基,很容易与胺基发生反应,从而发生一定程度交联,也可以选择抗水解性好的亚磷酸酯类抗氧剂;在 PA6 抗黄变方面,常规抗氧剂 AO1010 复配辅抗

氧剂 AO168 对 PA6 抗热氧老化作用有限。

抗氧剂 AO3349 对 PA6 抗黄变性能有较好的改善,利用其双官能团稳定机理,捕获 PA6 降解产生的碳自由基,有效地抑制 PA6 黏度和分子量的降低^[4],抑制其端羧基形成和含量的增加,以进一步提高 PA6 热氧稳定性能。抗氧剂 AO3342 利用其无机盐类结构有效地抑制 PA6 样板在高温条件下的老化降解,具有最优的耐热分解性能,当其质量分数为 0.4% 时,150 °C 下热氧老化 48 h 后, YI 值为 28, ΔE 为 18。

(2) 抗氧剂对纯 PA6 热氧老化后力学性能影响。

抗氧剂的添加不但能有效地改善 PA6 在热氧老化过程中颜色的变化,而且能有效地改善其在热氧老化过程中的力学性能。图 5 为加入不同抗氧剂的 PA6 试样缺口冲击强度。



□—0#; ◇—1#; △—2#; ×—3#; ■—4#; ◆—5#; ▲—6#

图5 加入不同抗氧剂的PA6试样缺口冲击强度

由图 5 可知,在 150 °C 条件下,经 12, 24 h 后,缺口冲击强度基本保持平衡,甚至稍有提高,热氧老化超过 24 h 之后,5 个配方下的 PA6 试样的缺口冲击强度出现明显下降。添加铜盐抗氧剂的试样力学性能下降明显,可能是金属离子催化 PA6 试样的老化,而添加抗氧剂 AO3349,抗氧剂 AO3342 的 PA6 试样,其缺口冲击强度都略有提高,这与 PA6 老化机理有密切的关系,PA6 产生的活泼自由基大部分被抗氧剂消耗掉,同时会有很少量的活泼自由基引发 PA6 高分子链的交联,少量分子链的交联提高了 PA6 的力学性能。

图6为不同抗氧剂的PA6试样的拉伸强度。由图6可见,不同抗氧剂对PA6试样的拉伸强度的影响不明显。

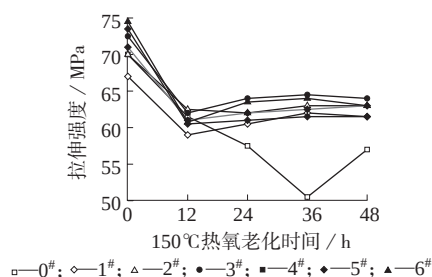


图6 加入不同抗氧剂的PA6试样拉伸强度

2.3 加工前后PA6的官能团变化及分析

图7为加工前后PA6的FTIR谱图。

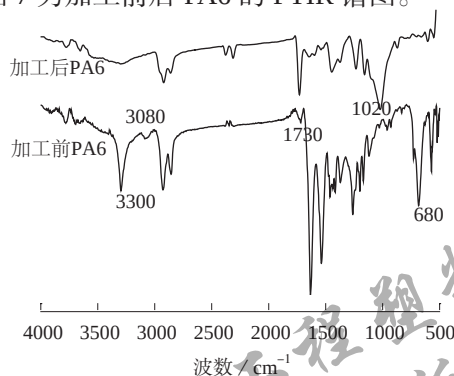


图7 加工前后PA6的FTIR谱图

由图7可知,相比于PA6原料,经过加工后的PA6的试样的官能团有明显的变化,首先在 3300 cm^{-1} 和 1570 cm^{-1} 处的酰胺官能团的吸收峰强度有所下降,而 1730 cm^{-1} 的羰基和 1020 cm^{-1} 的胺基吸收峰相应地均有所加强,说明加工过程中部分发生了酰胺基团的断裂,产生了部分的羰基化合物和胺基化合物。

2.4 热氧老化前后PA6的官能团变化及分析

图8为热氧老化前后PA6的FTIR谱图。添加抗氧剂AO3342, AO3349的PA6试样经过 120°C 的热氧老化之后,相比于未老化的样品, 1730 cm^{-1} 和

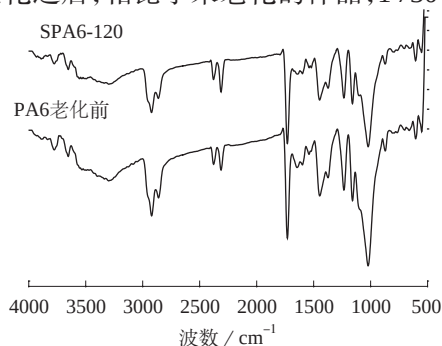


图8 热氧老化前后PA6的FTIR谱图

1030 cm^{-1} 处的羰基和胺基的特征吸收峰基本一致,未出现较明显的变化,说明添加的抗氧剂可以很好地保护PA6试样发生热氧老化。

3 结论

(1) 添加抗氧剂的PA6制品相比于未添加抗氧剂的PA6初始黄度较低。

(2) 不同抗氧剂短时间内对PA6试样的缺口冲击强度影响不大,主要表现在色差、黄度的变化上,抗氧剂AO3342, AO3349具有优异的热稳定性,不易氧化分解。

(3) 常规抗氧剂AO1010复配辅抗氧剂AO168对改善PA6抗热氧老化作用有限。

(4) 抗氧剂AO3342, AO3349利用其独特的结构,对改善PA6的耐热氧老化效果最明显,老化后PA6的缺口冲击强度略有提高。

(5) 根据FTIR谱图分析,PA6老化过程中酰胺基团会发生断裂,而加入抗氧剂AO3342, AO3349的PA6试样耐热氧老化性能好,说明抗氧剂AO3342, AO3349对酰胺基团有较好的保护作用,从结构方面解释了其耐老化效果明显的原因。

参考文献

- [1] 梁惠霞,张东红,张云霄,等. 汽车用增韧尼龙6的热氧老化研究[J]. 工程塑料应用,2009,37(9):71-74.
Liang Huixia, Zhang Donghong, Zhang Yunxiao, et al. Study on thermal oxidative aging of toughening polyamide and applied to automobile[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(9):71-74.
- [2] 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.
- [3] 赵万金. PA6/DNP工业丝的制备、结构以及老化研究[D]. 上海: 东华大学,2011.
Zhao Wanjin. Study on preparation, structure and aging of PA6/DNP Industrial yarns[D]. Shanghai: Donghua University, 2011.
- [4] Ahn Y C, Paul D R. Rubber toughening of nylon 6 nanocomposites[J]. Polymer, 2006, 47:2 830-2 838.
- [5] 李兰艳,李光吉. 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. 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.
- [6] 王海利,黄仁军,吴盾,等. 热氧老化对尼龙6结晶行为与性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2013,29(8):88-92.
Wang Haili, Huang Renjun, Wu Dun, et al. Effect of thermal

- oxidative aging on the crystallization behavior and properties of Nylon-6[J]. Polymer Materials Science And Engineering, 2013, 29(8):88-92.
- [7] 陆园, 张晓璐, 蔡智奇, 等. ABS 的耐候老化研究 [J]. 工程塑料应用, 2016, 55(4):87-90.
- Lu Yuan, Zhang Xiaolu, Cai Zhiqi, et al. Study on weather resistance of ABS[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 55(4):87-90.
- [8] Bernstein R, Gillen K T. Nylon 66 accelerating aging studies: II. Long-term thermal-oxidative and hydrolysis results[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(9): 1471-1479.
- [9] 张燕珠, 刘四委, 黄爱萍, 等. 热处理对尼龙 6 及其与聚酰胺嵌段共聚物共混体系晶体熔融行为和结晶结构的影响 [J]. 高分子学报, 2010(2):231-235.
- Zhang Yanzhu, Liu Siwei, Huang Aiping, et al. Influence of thermal treatment on crystal melting behavior and crystal structure of nylon-6 and polyamide block copolymer / nylon-6 blends[J]. Acta Polymerica Sinica, 2010(2):231-235.
- [10] 湛继宗. 耐热抗氧化尼龙 6 切片的制备与性能研究 [J]. 化纤与纺织技术, 2011, 40(3):5-8.
- Zhan Jizong. Synthesis and property of thermostable and antioxidant nylon 6 resins[J]. Chemical Fiber & Textile Technology, 2011, 40(3):5-8.
- [11] 郭熙桃, 赵耀明, 宁平. 胺类改性剂对尼龙 6 热氧稳定性能的影响 [J]. 塑料工业, 2005, 33(1):46-48.
- Guo Xitao, Zhao Yaoming, Ningping. Effect of amine modifiers on thermal oxygen stability of nylon 6[J]. China Plastics Industry, 2005, 33(1):46-48.
- [12] 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. Study on thermo-oxygen stability of nylon 6 and its nanocomposites[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
- [13] 田敏, 何文涛, 祝焕, 等. 热氧老化时间对 PA6 / LGF / BEP 复合材料性能的影响 [J]. 塑料, 2016(3):25-28.
- Tian Min, He Wentao, Zhu Huan, et al. Effect of hot oxygen aging time on properties of PA6 / LGF / BEP composites[J]. Plastics, 2016(3):25-28.
- [14] 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.
- [15] 左晓玲, 邵会菊, 张道海, 等. 热氧老化对溴化聚苯乙烯阻燃 LGF / PA6 复合材料表层结构性能的影响 [J]. 塑料, 2013, 42(5):20-22.
- Zuo Xiaoling, Shao Huiju, Zhang Dao Hai, et al. Effect of thermal oxygen aging on surface structure properties of brominated polystyrene flame retardant LGF / PA6 Composites[J]. Plastics, 2013, 42(5):20-22.
- [16] 王飞, 王浩江, 雷祖碧. 玻纤增强尼龙 66 的抗高温热氧老化研究 [J]. 合成材料老化与应用, 2014(6):7-10.
- Wang Fei, Wang Haojiang, Lei Zubi. Study on high temperature thermo-oxidative aging of glass fiber reinforced nylon 66[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2014(6):7-10.

日本提出将纳米纤维素与各种热塑性塑料混合制造工艺

富士颜料有限公司 (日本川西) 的集团公司——绿色科技联盟有限公司 (日本川西市) 宣布已经创建了将纳米纤维素与各种热塑性塑料混合的制造工艺。

纳米纤维素来源于树木、植物和废弃木材等自然生物质资源, 因此是可回收和生物降解的。其热膨胀系数低, 可与玻璃纤维相媲美, 但弹性模量高于玻璃纤维, 是一种坚硬、坚固的材料。该材料显示了汽车、航空、建筑和其它应用的潜力, 同时对环境保护起到很大的作用。

目前, 绿色科技联盟有限公司已将纳米纤维素与各种热塑性塑料混合, 比如, 聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚氯乙烯 (PVC)、聚苯乙烯 (PS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS)、聚碳酸酯 (PC)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚酰胺 6 (PA6)、聚乙烯醇 (PVB)。此外, 公司最近还成功地创建了纳米纤维素与各种生物降解塑料的混合生产工艺, 包括聚乳酸 (PLA)、聚己二酸丁二酯 (PBAT)、聚丁二酸丁二酯 (PBS)、聚己内酯、淀粉基塑料以及由多羟基烷酸酯 (PHA) 等微生物生

产的生物降解塑料。公司计划应用超临界发泡技术, 使可降解塑料模具产品更轻、更坚固。 (材料科技在线)

新型 PP 改善车内空气质量

复合材料制造商位于俄亥俄州的普立万公司推出了一款低气味、由滑石粉填充的聚丙烯 (PP) 产品 Maxxam LO。

该产品应用于引擎盖下的汽车暖通空调设备中, 可以帮助 OEM 达到汽车内部空气质量 (VIAQ) 标准。这种新材料不仅能够减少 VOC 的排放, 而且始终达到 VDA 270 3.0 气味测试的标准。

曾经极受欢迎的“新车”味道不再受到许多消费者的青睐, 他们将这种气味与有害气体 (包括挥发性有机化合物) 联系在一起。随着消费者越来越重视车内空气质量, 研发出一种中性气味的内饰对于 OEM 来说, 就显得越为重要。而 Maxxam LO 既能减少有害气体, 又能保持其性能和美观。

各国已经开始制定有关汽车化学浓度可接受范围的法规和指南。现在大多数主要汽车制造商都要求化学排放检测和报告。而普立万开发 Maxxam LO 的目的就是为了帮助客户更好地满足这些要求 (中塑在线网)