

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.11.021

热氧老化对尼龙 10T / 短玻璃纤维复合材料性能影响

何雍^{1,2}, 王健^{1,2}, 周颖², 郭建兵^{1,2}

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

摘要: 通过熔融共混法制备短玻璃纤维增强尼龙 10T (PA10T / SGF) 复合材料, 采用差示扫描量热、扫描电子显微镜、力学性能测试等表征方法对 200℃ 下 PA10T / SGF 复合材料的热氧老化性能进行研究。结果表明, SGF 和 PA10T 树脂基体之间的粘结作用是影响试样力学性能的重要因素, 在高温下长期老化后玻璃纤维和基体之间脱粘现象严重, 当老化时间为 50 d 时, 试样的拉伸强度、弯曲强度、缺口冲击强度的保持率为 63.5%, 59.8% 和 68.2%。结晶性能测试表明, 200℃ 下经热氧老化处理后 PA10T / SGF 试样的结晶度随老化时间的延长呈现先下降后上升的趋势。

关键词: 短玻璃纤维; 尼龙 10T; 热氧老化; 力学性能; 结晶性能

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)11-0100-04

Effect of Thermal-Oxidative Aging on Properties of PA10T / SGF Composites

He Yong^{1,2}, Wang Jian^{1,2}, Zhou Ying², Guo Jianbing^{1,2}

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract: Short glass-fiber-reinforced nylon 10T (PA10T / SGF) composites were prepared by melt blending. The thermo-oxidative aging properties of PA10T / SGF at 200℃ were investigated by DSC, SEM, and mechanical tests. The results show that the cohesive action between SGF and PA10T resin matrix is an important factor affecting the mechanical properties of the sample, after long-term aging at high temperature, the debonding between the glass fiber and the matrix is serious, when the aging time is 50 d, the retention of tensile strength, flexural strength and notched impact strength are 63.5%, 59.8% and 68.2% respectively. The crystallization performance test shows that in the condition of thermo-oxidative aging at 200℃, the crystallinity of PA10T / SGF sample decreases firstly and then increases with the aging time extension.

Keywords: short glass fiber; nylon 10T; thermo-oxidative aging; mechanical property; crystallization property

耐高温尼龙 (PA) 不仅具有耐磨、耐热、耐腐蚀、耐疲劳和耐高温等优秀性能, 还可以大大降低原材料的吸水率和收缩率, 具有良好的尺寸稳定性及优异的耐冲击性能^[1-2]。PA10T 具有优异的耐热性 (熔点为 316℃)、耐化学性能及超低的吸水率, 更好的尺寸稳定性, 且耐无铅焊锡温度可高达 280℃。并且, PA10T 的原料之一——癸二胺, 全部来源于自然界中的蓖麻油, 属于生物基环保材料, 符合目前社会所呼吁的低碳环保的要求, 进一步提高了其市场竞争力^[3-5]。玻璃纤维价格低廉, 并且与 PA 具有

很好的相容性, 玻璃纤维能提高复合材料的冲击强度, 所以采用短玻璃纤维 (SGF) 与 PA10T 共混挤出是可行的。但是 PA 基复合材料往往在加工、应用等过程中容易受到外界的因素影响发生变化, 受到热和氧的双重作用, 聚合物本身发生自催化氧化反应, 生成的氢氧化物和自由基会造成分子链断裂或交联, 从而导致材料性能下降甚至失效^[6-8]。所以研究 PA10T / SGF 复合材料的热氧老化性能对 PA 系列产品的生产和运用具有很高的价值, 也是国内外研究的热点。黎敏荣等^[9]研究了连续玻璃纤维增

基金项目: 贵州省高层次创新型人才培养项目 (黔科合人才 [2016]5667 号), 贵州省优秀青年科技人才培养对象专项资金项目 (黔科合人才 [2015] 26 号), 贵州省科技计划项目 (黔科合基础 [2018]1087 号)

通讯作者: 郭建兵, 研究员, 主要从事聚合物结构与性能研究 E-mail: 469936106@qq.com

收稿日期: 2018-08-29

引用格式: 何雍, 王健, 周颖, 等. 热氧老化对尼龙 10T / 短玻璃纤维复合材料性能影响 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(11):100-103.

He Yong, Wang Jian, Zhou Ying, et al. Effect of thermal-oxidative aging on properties of PA10T / SGF composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(11):100-103.

强原位聚合 PA6 复合板材树脂传递成型工艺及性能。结果表明,模温为 170℃、保温 30 min 时,PA6 的结晶度和黏均摩尔质量达到高,纤维含量增加,复合板材的弯曲、拉伸强度增加;微观分析表明,玻璃纤维与 PA6 树脂基体有较好的结合性,结合机理为浸润吸附原理。宋海硕等^[10]在研究热氧老化对长玻璃纤维 (LGF) 增强 PA10T 复合材料静态力学性能的影响中发现,随着老化时间的增长,玻璃纤维与 PA10T 基体之间的界面粘接作用减弱,玻璃化转变温度和阻尼性能下降。活化能计算结果表明,热氧老化能够改变 PA10T 分子链的活动能力,降低 PA10T/LGF 复合材料的热稳定性。

笔者采取熔融共混法制备 PA10T/SGF 复合材料,采用差示扫描量热 (DSC),力学性能和扫描电子显微镜 (SEM) 等表征手段对 200℃ 下老化不同天数的试样进行测试,主要探讨热氧老化对 PA10T/SGF 复合材料力学性能的影响,考察其老化机理,为后续材料的寿命预测提供技术参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

玻璃纤维束:ECT4301H,重庆复合材料国际股份有限公司;

PA10T:Vicnyl 600T,广州金发科技股份有限公司。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机:TSA-40A 型,南京瑞亚高聚物制备有限公司;

注塑机:CJ80MZ-NCII 型,广东震德塑料机械有限公司;

鼓风干燥箱:GZX-9240ME 型,上海博讯实业有限公司;

SEM:Quanta FEG250 型,美国 FEI 公司;

DSC 仪:Q10 型,美国 TA 公司;

电子万能试验机:WDW-10C 型,上海华龙测试仪器有限公司;

冲击试验机:ZBC-4B 型,深圳市新三思计量技术有限公司。

1.3 试样制备

首先将 PA10T 的颗粒放在烘箱中进行干燥,烘箱的温度设定为 90℃,时长为 10 h。再将 PA10T 颗粒从挤出机的下料口加入,玻璃纤维束由挤出机上的玻璃纤维口加入,玻璃纤维束经过双螺杆剪切后与 PA10T 混合,之后冷却切粒,挤出机各段温度分别为 280,285,290,295,305,310,315℃。将加工好

的 PA10T/SGF 复合材料在 80℃ 的烘箱中干燥 12 h 后利用注塑机注射成测试所要求的试样,注塑机射嘴温度为 320℃。将制备好的 PA10T/SGF 复合材料试样置于老化烘箱中,在 200℃ 下老化 50 d,并保持空气畅通,每隔 10 d 取样一次,总共 5 次。

1.4 性能测试

拉伸性能按照 ASTM D638-2014 测试,拉伸速率为 50 mm/min;

弯曲性能按照 ASTM D790-2017 测试,弯曲速率为 2 mm/min;

缺口冲击强度按照 ASTM D256-2010 测试,缺口深度为 2.5 mm;

利用 DSC 分析仪进行 DSC 测试,称取 10 mg 左右的样品,在氮气氛围下先快速升温至 350℃,恒温 5 min 以消除材料内部的热历史,以 10℃/min 的速率降温至 185℃,再以同样的升温速率升温至 350℃,记录 DSC 测试曲线;

利用 SEM 分别观察未老化和经热氧老化 50 d 后的试样的冲击断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 热氧老化对玻璃纤维增强 PA10T 复合材料力学性能的影响

表 1 示出了 200℃ 下经不同热氧老化时间处理后 PA10T/SGF 复合材料拉伸强度、弯曲强度及缺口冲击强度。

表 1 200℃ 下老化不同时间后 PA10T/SGF 复合材料力学性能

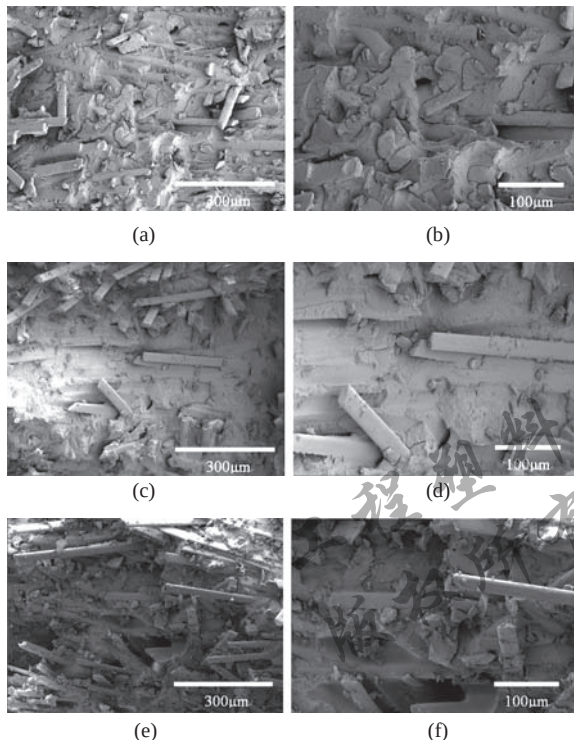
项 目	老化时间/d					
	0	10	20	30	40	50
拉伸强度/MPa	197.4	171.3	147.2	137.7	134.3	125.3
弯曲强度/MPa	295.8	233.4	213.6	195.6	196.1	176.9
缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	18.32	14.97	15.42	13.36	13.40	12.50

由表 1 可看出,在 200℃ 老化温度下,试样的这 3 种性能均随老化时间的增加呈缓慢下降趋势,在 200℃ 下老化 50 d 后,试样拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度则分别为 125.3,176.9 MPa 和 12.5 kJ/m²,对应的保持率分别为 63.5%,59.8% 和 68.2%。这说明 PA10T 作为一种对温度十分敏感的热塑性工程塑料,温度对其复合材料的影响相当明显。还可发现,试样的缺口冲击强度保持率在热氧老化后比拉伸强度和弯曲强度要高,这主要归因于玻璃纤维对树脂基体的固定支撑作用。热氧老化对复合材料基体的影响主要体现在分子链断裂和分子链交联,对于 PA10T/SGF 复合材料,一方面是 PA10T 分子链严重断裂导致其分子量下降^[11-12];另一方面,SGF 与基体材料之间的包覆、粘结作用也受到影响,老化后玻璃纤维会与界面脱粘,并且基体表面

易产生微裂纹^[13-14],从而使复合材料的力学性能降低。

2.2 热氧老化对 PA10T/SGF 复合材料微观形貌的影响

图 1 为 200℃ 下老化不同时间后 PA10T/SGF 试样冲击断面的 SEM 照片。图 1a, 图 1c 和图 1e 分别为未老化、在 200℃ 下经热氧老化 30 d 和 50 d 后 PA10T/SGF 试样的冲击断面照片, 图 1b, 图 1d 和图 1f 则对应着在更高倍数下的局部放大图。



a, b—未老化; c, d—老化 30 d; e, f—老化 50 d

图 1 200℃ 下老化不同时间后 PA10T/SGF 试样冲击断面的 SEM 照片

从图 1a 和图 1b 可以明显看出, 未经老化试样的断面处虽然有部分玻璃纤维拔出的痕迹, 但大多数玻璃纤维仍表现为断裂状态, 且纤维表面被大量的树脂基体包覆, 可以推断出在未老化试样中, SGF 和 PA10T 树脂之间有着较强的粘结力。随着老化时间的延长, 试样断裂面处玻璃纤维拔出的痕迹就越明显, 在图 1e 和图 1f 中, 玻璃纤维大量拔出, 且纤维表面相对未老化试样显得十分光滑。作为纤维增强复合材料, 其失效方式一般有 3 种: 纤维断裂、纤维拔出和基体开裂^[15], 通过上述现象说明老化后的 PA10T/SGF 试样在受到外力冲击时纤维拔出会增多, 由此可以推断出热氧老化作用会显著地减低 SGF 和 PA10T 树脂之间的界面作用, 这也是导致复合材料力学性能大幅下降的重要原因。

2.3 热氧老化对 PA10T/SGF 复合材料结晶行为的影响

图 2 和表 2 为 200℃ 下经不同老化时间处理后 PA10T/SGF 复合材料的结晶和熔融曲线及参数。

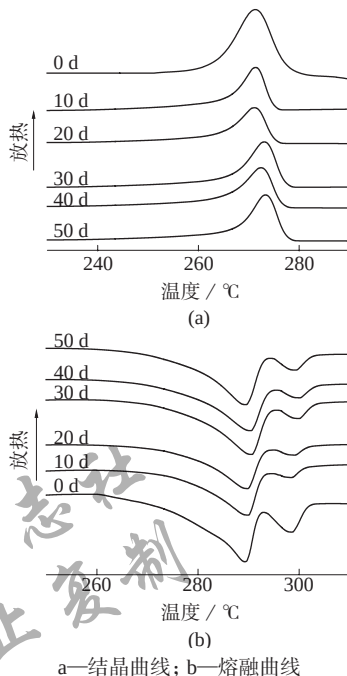


图 2 200℃ 下经不同老化时间处理后 PA10T/SGF 复合材料的结晶和熔融曲线

表 2 200℃ 下经不同老化时间处理后 PA10T/SGF 复合材料的结晶和熔融参数

老化时间 / d	$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
0	277.5	271.2	24.0
10	274.5	271.4	17.0
20	275.1	271.1	14.9
30	277.2	273.1	19.6
40	276.5	272.4	18.6
50	277.4	273.3	19.2

从图 2a 和表 2 可发现, PA10T/SGF 复合材料的起始结晶温度 (T_{onset}) 随着老化时间的延长总体变化不大, 但结晶峰值温度 (T_c) 略有升高。当老化 50 d 后, T_c 为 273.2℃, 与未老化的相比升高了 2.0℃。这是因为热氧老化作用使 PA10T 的分子链发生断裂, 分子链规整排列所达到结晶完善状态的温度提高, 结晶曲线上表现为峰值右移。从表 2 看出, 试样的熔融焓 (ΔH_m) 随着老化时间的延长先降低后升高, 表明 PA10T/SGF 复合材料的相对结晶度先降低后升高。这是由于 PA10T 作为半结晶聚合物, 在老化过程中的结晶度变化受到两方面影响, 一方面是晶区分子链的降解导致结晶度下降; 另一方面非晶区的分子链发生断裂造成 PA10T 分子链之间的缠结作用变弱, 会促进生成额外的晶体^[16]。上述 PA10T/SGF 复合材料结晶度的变化情况是这

两种现象相互竞争的结果,表明在 200℃的热氧老化温度下,PA10T/SGF 复合材料的结晶度在老化初期下降明显,但随老化时间的延长会有所升高。值得注意的是,图 2b 中未老化和老化后 PA10T/SGF 试样的熔融曲线均出现双重熔融峰,这是因为 PA10T 作为一种半结晶聚合物,在 DSC 测试时熔体的冷却速率较慢(本实验为 10℃/min),可导致试样在一次结晶的基础上发生二次结晶,生成的晶片厚度不同,根据 Thompson-Gibb 方程,结晶时形成的晶片越厚,晶体的熔点则越高,因此试样在熔融测试时就出现了先熔融、后结晶再熔融的现象。

3 结论

(1) 200℃下,随着热氧老化时间的延长,PA10T/SGF 复合材料的力学性能呈现下降趋势,且相比复合材料的弯曲强度和拉伸强度,PA10T/SGF 复合材料的缺口冲击强度保持率在老化后相对较高。

(2) PA10T/SGF 复合材料试样的缺口冲击断面的 SEM 照片显示,热氧老化影响 SGF 和 PA10T 基体之间的粘结性能,经长时间老化后的复合材料在冲击试验时,内部的玻璃纤维更容易拔出。

(3) 结晶性能表明,在 200℃热氧老化条件下,PA10T/SGF 试样仍具备一定的结晶性能,同时试样在熔融过程中存在先熔融、后结晶、再熔融现象。

参考文献

- [1] 张传辉,麦堪成,曹民,等.高温尼龙研究进展[J].工程塑料应用,2012,40(11):95-100.
Zhang Chuanhui, Mai Kancheng, Cao Min, et al. Research progress of high temperature nylon[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(11):95-100.
- [2] 李小伟,种国双.耐高温尼龙的研究进展[J].化工新型材料,2009,37(8):38-40.
Li Xiaowei, Zhong Guoshuang. Research progress of high temperature resistant nylon[J]. New Chemical Materials, 2009, 37(8):38-40.
- [3] 易庆锋,张勇,陈健,等.耐高温聚酰胺研究进展[J].工程塑料应用,2009,37(11):80-82.
Yi Qingfeng, Zhang Yong, Chen Jian, et al. Research progress of high temperature resistant polyamides[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(11):80-82.
- [4] 张传辉,蔡彤旻,袁绍彦,等.一种 PA10T 聚酰胺树脂及其组成的聚酰胺化合物:CN103665373A[P]. 2014-03-26.
Zhang Chuanhui, Cai Tongmin, Yuan Shaoyan, et al. PA10T polyamide resin and a polyamide composition composed thereof, CN103665373 B[P]. 2014-03-26.
- [5] 刘宇辰,李迎春,曲振,等.耐高温 PA10T/11 共聚尼龙的合成与表征[J].塑料工业,2012(10):20-23.
Liu Yuchen, Li Yingchun, Qu Zhen, et al. Synthesis and characterization of high temperature resistant PA10T/11 copolymerized nylon[J]. China Plastics Industry, 2012(10):20-23.
- [6] Wang Wenzhi, Wang Xianwen, Li Ruixue, et al. Environment-friendly synthesis of long chain semiaromatic polyamides with high heat resistance[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(4):2 036-2 042.
- [7] Eriksson P A, Boydell P, Eriksson K, et al. Effect of thermal-oxidative aging on mechanical, chemical, and thermal properties of recycled polyamide 66[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 65(8):1 619-1 630.
- [8] Thomason J L. Structure-property relationships in glass-reinforced polyamide, part 3: Effects of hydrolysis ageing on the dimensional stability and performance of short glass-fiber-reinforced polyamide 66[J]. Polymer Composites, 2007, 28(3):344-354.
- [9] 黎敏荣,薛平,贾明印,等.连续玻璃纤维增强原位聚合尼龙 6 复合板材树脂传递成型工艺及性能研究[J].塑料工业,2017, 45(7):57-60.
Li Minrong, Xue Ping, Jia Mingyin, et al. Resin transfer molding process and properties of continuous glass fiber reinforced in-situ polymerized nylon 6 composite sheet[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(7):57-60.
- [10] 宋海硕,王蒙,鲁学峰,等.热氧老化对长玻璃纤维增强尼龙 10T 复合材料静态力学性能的影响[J].复合材料学报,2016, 33(10):2 158-2 165.
Song Haishuo, Wang Meng, Lu Xuefeng, et al. Effect of thermal oxygen aging on static and dynamic mechanical properties of long glass fiber reinforced nylon 10T composites[J]. Journal of Composite Materials, 2016, 33(10):2 158-2 165.
- [11] 龙杰明,曹民,姜苏俊.动态顶空进样-气质联用法分析 PA10T 树脂的可挥发性组分[J].塑料工业,2012,40(1):61-63.
Long Jieming, Cao Min, Jiang Sujun. Analysis of volatile components of PA10T resin by dynamic headspace injection-gas mass spectrometry[J]. China Plastic Industry, 2012, 40(1):61-63.
- [12] Shu Ying, Ye Lin, Yang Tao. Study on the long-term thermal-oxidative aging behavior of polyamide 6[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(2):945-957.
- [13] Kalaprasad G, Joseph K, Thomas S. Influence of short glass fiber addition on the mechanical properties of sisal reinforced low density polyethylene composites[J]. Journal of Composite Materials, 1997, 31:509-527.
- [14] Thomason J L. Structure-property relationships in glass reinforced polyamide, part 2: The effects of average fiber diameter and diameter distribution[J]. Polymer Composites, 2010, 28(3):331-343.
- [15] 刘璐璐,宣海军,洪伟荣,等.缎纹机织复合材料高速冲击试验研究及理论分析[J].中国科技论文,2016,11(10):1 169-1 174.
Liu Lulu, Xuan Haijun, Hong Weirong, et al. Experimental study and theoretical analysis on high velocity impact of satin woven carbon fiber reinforced composites[J]. Chinese Scientific Papers, 2016, 11(10): 1 169-1 174.
- [16] 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 oxygen aging on crystallization behavior and properties of nylon 6[J]. Polymer Science and Engineering, 2013, 29(8):88-92.