

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.10.023

抗氧剂对 PA6 / GF 热氧老化性能的影响

肖利群^{1,2}, 周雷^{1,2}, 李福顺^{1,2}, 陈健^{1,2}, 叶淑英^{1,2}, 刘小林^{1,2}, 徐旭^{1,2}, 别明智^{1,2}, 刘罡^{1,2}

(1. 中煤科工集团重庆研究院有限公司, 重庆 401332; 2. 重庆科聚孚工程塑料有限责任公司, 重庆 401332)

摘要: 选用 1098, 1076, 168, H10, H161 和 H3373 几种抗氧剂, 共混挤出制成玻璃纤维 (GF) 增强尼龙 (PA)6 (PA6 / GF) 复合材料。在 140℃ 条件下热氧老化 1 000 h, 通过拉伸强度、缺口冲击强度、颜色和表面微裂纹测试, 讨论不同抗氧剂对复合材料抗热氧老化的作用效果。结果表明, H161, H3373 有较好的抗热氧老化效果。比较 H10, H161 和 H3373 3 种不同种类的抗氧剂及不同添加量对复合材料抗热氧老化的作用效果。结果表明, 对拉伸强度、颜色的作用效果: H3373 > H161 > H10; 对缺口冲击强度的作用效果: H161 > H3373 > H10; 不同比例时作用效果差异不大。抗氧剂 H161 和 H3373 能有效防止 PA6 / GF 复合材料表面微裂纹的产生, 经过 140℃, 1 000 h 热氧老化后, 材料色板表面未见微裂纹的产生。

关键词: 尼龙 6; 玻璃纤维; 热氧老化; 抗氧剂

中图分类号: TQ327.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)10-00106-06

Influence of Antioxidant on Thermal Oxidative Aging Properties of PA6 / GF

Xiao Liqun^{1,2}, Zhou Lei^{1,2}, Li Fushun^{1,2}, Chen Jian^{1,2}, Ye Shuying^{1,2}, Liu Xiaolin^{1,2}, Xu Xu^{1,2}, Bie Mingzhi^{1,2}, Liu Gang^{1,2}

(1. China Coal Technology Engineering Group Chongqing Research Institute, Chongqing 401332, China;

2. Chongqing Copolyforce Engineering Plastics Co., Ltd., Chongqing 401332, China)

Abstract: Selecting several antioxidants such as 1098, 1076, 168, H10, H161 and H3373, glass fiber reinforced PA6 (PA6 / GF) composites were prepared by blending and extruding. At 140℃ thermal aging conditions 1000 h, by tensile strength, charpy notched impact strength, color and surface crack test, the effect of different antioxidants to thermal oxidative aging were discussed. The results show that H161, H3373 have good effect to thermal oxidative aging. Then selecting H10, H161 and H3373 three different types of antioxidants, the effects of different antioxidants and different contents to thermal oxidative aging were compared. The results show that the order of effect to tensile strength and color is H3373>H161>H10; the order of effect to impact strength is H161>H3373>H10, the effect of different percentage is inconspicuous. H161 and H3373 can effectively prevent the formation of cracks after 140℃, 1 000 h thermal oxidative aging, the cracks on the surface of swatch are not visible.

Keywords: polyamide 6; glass fiber; thermal oxidative aging; antioxidant

尼龙 (PA)6 作为一种常用的工程塑料, 广泛应用于汽车、家电等零部件。PA6 材料在加工过程中^[1], 热和氧会导致其氧化; 在使用过程中, 光、热、氧、杂质等均会导致其发生氧化降解。因为 PA 中的酰胺基团 (—NHCO—) 具有较强极性, 它的离解能较低, 分子链易断裂, 使其在储存和使用过程中发生降解, 导致力学性能下降和颜色变化, 从而劣化了材料性能, 导致材料的使用寿命缩短^[2-5]。因此提高 PA 的稳定性问题一直为人们所关注, 成为当前的研究热点。已有文献报道如铜盐抗氧剂对玻璃纤维 (GF) 增强 PA6 (PA6 / GF) 复合材料性能的影响^[6], 受阻酚抗氧剂及亚磷酸酯类抗氧剂对 PA6 性能的影响^[7]。

汽车发动机进气歧管长时间处于高温环境, 对

氧和热的稳定性有很高的要求, 笔者在已有文献和本公司已有研究的基础上, 选择对 PA6 耐热氧稳定效果较好的几种抗氧剂, 以相关进气歧管材料标准为依据, 讨论在 140℃, 1 000 h 加速老化后, 材料力学性能、颜色外观等的变化情况。得出不同种类抗氧剂和添加比例对质量分数为 30% 的 GF 增强 PA6 复合材料的耐热氧老化性能的影响结果, 此结果对汽车用进气歧管材料的开发有很好的指导作用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: YH800, 湖南岳化化工股份有限公司;

联系人: 肖利群, 本科, 助理研究员, 主要从事改性工程塑料研究

收稿日期: 2016-07-26

偶联剂 (KH-550) : 南京康普顿曙光有机硅化工有限公司;

复合型抗氧剂 1098 [*N,N'*-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯丙酰胺)]: 一种受阻酚和胺的复合结构,巴斯夫股份公司;

受阻酚类抗氧剂 1076[β -(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸正十八酯]: 巴斯夫股份公司;

亚磷酸酯类抗氧剂 168 : 亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯,巴斯夫股份公司;

无机磷酸盐类抗氧剂 H10 : 德国布吕格曼化工公司;

复合抗氧剂 H161 : 空间受阻酚抗氧剂和膦酸盐的增效混合物,德国布吕格曼化工公司;

铜化合物抗氧剂和增效剂的混合物 H3373 : 德国布吕格曼化工公司;

直接纱 : ERS200-13-T635S, 泰山玻璃纤维有限公司。

1.2 主要设备及仪器

高速混合机: SHR-25A 型, 张家港市联泰机械有限公司;

同向双螺杆挤出机: SHJ-36B 型, 南京鸿铭挤出设备有限公司;

注塑机: HDX50 型, 宁波市海达塑料机械有限公司;

电热鼓风干燥箱: HTF307C 型, 重庆市威尔试验仪器有限公司;

微机控制电子万能试验机: CMT4204 型, 美特斯工业系统(中国)有限公司;

塑料摆锤冲击试验机: ZBC1400-B 型, 美特斯工业系统(中国)有限公司;

分光测色计: CM-700d, 柯尼卡美能达(中国)中国投资有限公司;

工业检测显微镜: MA2001 型, 重庆光电仪器有限公司。

1.3 材料配方与试样制备

按照表 1 的配方准确称取物料(每个配方都加入 PA6 7 kg, 直接纱 3 kg, KH-550 10 g), 混合均匀。直接纱从双螺杆挤出机的 GF 加入口加入, 与熔融的 PA6 共混挤出、冷却、切粒, 制得 PA6 / GF 复合材料。挤出温度: 第 1 区到第 7 区依次为 210, 220, 230, 240, 240, 240, 235℃。材料在 110℃干燥 3 h, 注塑成性能测试样条和色板, 注塑工艺温度: 从加料到喷嘴 3 段依次是 235, 245, 250℃。

表 1 PA6 / GF 复合材料抗氧剂配方

试样 编号	抗氧剂					g
	1098	1076	168	H10	H161	H3373
0 [#]	-	-	-	-	-	-
1 [#]	50	-	-	-	-	-
2 [#]	30	-	20	-	-	-
3 [#]	-	50	-	-	-	-
4 [#]	-	30	20	-	-	-
5 [#]	-	-	-	50	-	-
6 [#]	-	-	-	-	50	-
7 [#]	-	-	-	-	-	50
5(0.3) [#]	-	-	-	30	-	-
5(0.8) [#]	-	-	-	80	-	-
6(0.3) [#]	-	-	-	-	30	-
6(0.8) [#]	-	-	-	-	80	-
7(0.3) [#]	-	-	-	-	-	30
7(0.8) [#]	-	-	-	-	-	80

1.4 性能测试与表征

拉伸强度按照 ISO 527-2 标准制样 (1A 型) 测试;

简支梁缺口冲击强度按照 ISO179-1 标准制样 (A 型缺口) 测试;

老化性能测试: 将测试样条和色板放置在鼓风恒温干燥箱中, 设定恒温温度 140℃, 老化 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 h 时分别取出试样, 在温度 (23 ± 5)℃, 相对湿度 50% ± 10%, 放置 24 h 后进行性能测试。

颜色对比测试: 将各材料的色板在老化前后测试颜色, 对比颜色变化情况。L 表示颜色的明暗程度, 其值的范围为 0 ~ 100, 值越大表示颜色越浅, 值越小表示颜色越深; a 表示颜色的红绿色相, 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 值表示颜色的黄蓝色相, 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。ΔL, Δa, Δb 是以老化前的色板为基准, ΔL 正值表示偏浅, ΔL 负值表示偏深; Δa 正值表示偏红, Δa 负值表示偏绿; Δb 正值表示偏黄, Δb 负值表示偏蓝; ΔE*ab 是总色差值, 等于 $\sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同抗氧剂对 PA6 / GF 复合材料力学性能及表面质量的影响

表 2 是各复合材料在 140℃热氧老化不同时间后拉伸强度测试结果及变化率, “-”表示降低(表 3、表 5、表 6 相同)。由表 2 可以看出, 老化前, 稳定化材料的拉伸强度均高于未稳定化材料, 其中, 7[#] 最高; 经过 1000 h 老化后, 未稳定化材料拉伸强度值下降最大, 仅余 126 MPa, 2[#] 优于 1[#], 4[#] 优于 3[#], 受

阻酚抗氧剂与亚磷酸酯类抗氧剂在抗氧化机理上有明显的互补性,复配使用可以产生协同效应^[8],5[#]的效果介于2[#]和3[#]之间,6[#]和7[#]的效果最好,其中7[#]老化后值为168 MPa,下降了7 MPa,下降率仅4.0%。从表中数据可以看出,几种增强PA6材料拉伸强度保持效果依次为:7[#] > 6[#] > 4[#] > 3[#] > 5[#] > 2[#] > 1[#] > 0[#]。

表3是各材料在140℃热氧老化不同时间后缺

口冲击强度测试结果及变化率。可以看出,老化前,稳定化材料的冲击强度均较未稳定化材料的高,其中,6[#]的值最高;经过1000 h老化后,未稳定化材料的缺口冲击强度值下降最多,添加抗氧剂后有明显的改善,6[#]和7[#]能最大程度保持材料的拉伸强度。从表中数据可以看出,几种增强PA6材料缺口冲击强度保持效果依次为:6[#] > 7[#] > 4[#] > 3[#] > 5[#] > 2[#] > 1[#] > 0[#]。

表2 不同抗氧剂的PA6/GF复合材料热氧老化前后拉伸强度测试结果及变化率

试样编号	老化时间 / h											1 000 h	1 000 h
	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1 000	变化量	变化率 / %
0 [#]	163	183	166	159	155	150	147	141	139	134	126	-37	-22.7
1 [#]	170	184	176	170	166	158	151	148	143	140	137	-33	-19.4
2 [#]	172	187	183	180	176	165	158	153	146	144	140	-32	-18.6
3 [#]	173	185	185	183	177	168	161	158	152	148	143	-30	-17.3
4 [#]	175	188	187	185	177	170	163	160	155	151	145	-30	-17.1
5 [#]	172	180	168	157	155	154	154	151	149	147	141	-31	-18.0
6 [#]	173	184	180	178	178	174	169	166	165	162	158	-15	-8.7
7 [#]	175	195	200	198	186	180	177	175	170	169	168	-7	-4.0

表3 不同抗氧剂的PA6/GF复合材料热氧老化前后缺口冲击强度测试结果及变化率

试样编号	老化时间 / h											1 000 h	1 000 h
	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1 000	变化量	变化率 / %
0 [#]	14.9	16.6	11.6	10.2	10.9	10.7	10.3	10.6	9.8	9.9	9.8	-5.1	-34.2
1 [#]	15.4	16.0	14.9	13.6	13.3	12.8	12.2	11.9	11.4	11.2	10.9	-4.5	-29.2
2 [#]	15.9	16.5	15.4	15.1	14.4	13.9	13.0	12.5	12.2	12.0	11.5	-4.4	-27.7
3 [#]	16.1	17.1	16.3	15.7	15.0	14.5	14.1	13.8	13.1	12.7	11.8	-4.3	-26.7
4 [#]	16.4	17.7	17.2	16.4	15.6	15.1	14.6	14.0	13.5	13.2	12.3	-4.1	-25.0
5 [#]	16.0	16.7	16.1	15.4	14.8	14.3	14.0	13.6	12.8	12.7	11.7	-4.3	-26.9
6 [#]	16.7	18.5	17.3	16.8	16.0	15.5	15.0	14.7	14.3	14.0	13.6	-3.1	-18.6
7 [#]	16.4	17.8	16.7	16.4	15.8	15.2	14.7	14.4	14.0	13.6	13.2	-3.2	-19.5

从表2和表3可以看出,随着热氧老化时间的延长,稳定化PA6/GF复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度呈先上升后下降的趋势,这与PA6树脂的老化机理有密切关系^[9]。一方面,老化初期,树脂体系中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,少量的分子链交联提高了材料的力学性能^[2,7];另一方面,热氧老化初期,由于部分非晶链段重新排列形成有序的晶区结构,结晶度增加,分子间排列规整、紧密,抵抗外力的能力增强,故拉伸强度和冲击强度均提高。随着热氧老化时间的延长,PA6分子链发生严重断裂,分子量下降^[10],故拉伸强度和缺口冲击强度呈下降趋势,同时,由于晶区结构遭到破坏,也会导致力学性能的下降。但稳定化PA6中由于抗氧剂的存在能有效抑制分子链的断裂,保护了晶区的氢键不易被破坏,故其力学性能的保持率较高^[11]。

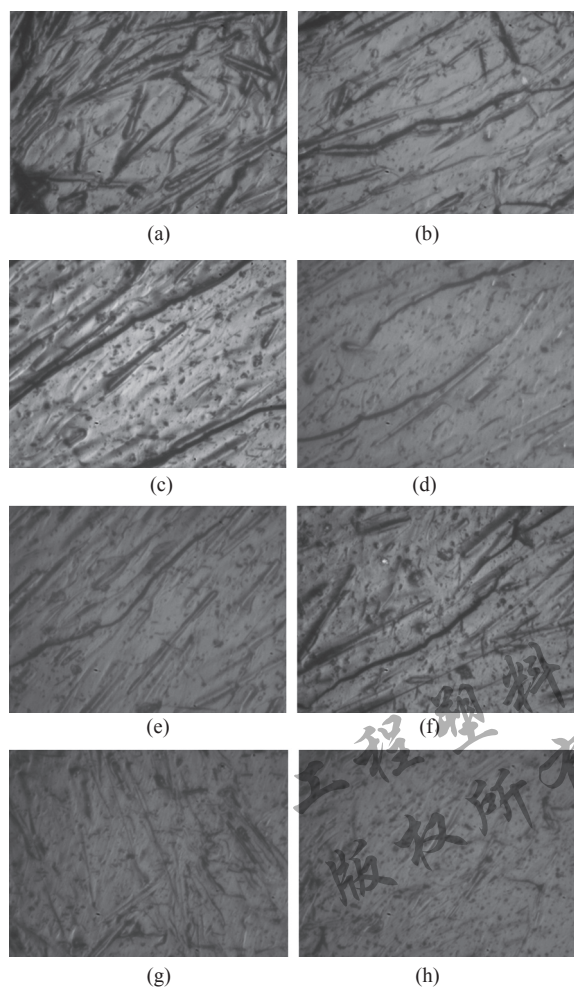
将各材料的色板在老化前后测试颜色,对比颜

色变化情况,色差值如表4所示。 ΔL 负值表示偏黑, Δa 正值表示偏红, Δb 正值表示偏黄,负值表示偏蓝。由表4可以看出,经过1000 h热氧老化后,颜色变化趋势主要是变黑,偏红黄相,PA6在热氧环境下易发生老化降解,导致摩尔质量降低,端氨基含量减少,端羧基含量增加及颜色变黄^[12]。总色差值 ΔE^*ab 从小到大排列:7[#] < 6[#] < 2[#] < 1[#] < 4[#] < 5[#] < 3[#] < 0[#],7[#]的总色差 ΔE^*ab 最小为18.78,几种增强PA6材料颜色保持效果依次是:7[#] > 6[#] > 2[#] > 1[#] > 4[#] > 5[#] > 3[#] > 0[#]。

表4 不同抗氧剂对PA6/GF复合材料老化前后色板颜色变化情况

试样编号	老化前			1 000 h 老化后			
	L	a	b	ΔL	Δa	Δb	ΔE^*ab
0 [#]	56.11	-2.75	4.47	-28.97	10.72	6.52	31.57
1 [#]	55.79	-2.56	3.34	-24.67	11.08	2.76	27.19
2 [#]	54.51	-1.56	5.72	-24.21	8.70	-1.33	25.76
3 [#]	59.94	-3.19	6.58	-26.42	14.87	3.37	30.50
4 [#]	57.01	-2.67	3.42	-23.27	13.20	7.28	27.73
5 [#]	56.37	-2.73	1.72	-26.40	10.42	4.47	28.74
6 [#]	53.89	-2.00	5.51	-19.87	10.47	4.77	22.96
7 [#]	50.94	-0.58	9.16	-17.32	7.27	-0.10	18.78

将不同抗氧剂的 PA6 / GF 复合材料的色板 1000 h 老化后用显微镜观察并拍摄照片,放大倍率为 100 倍,如图 1 所示。



a—0[#]; b—1[#]; c—2[#]; d—3[#]; e—4[#]; f—5[#]; g—6[#]; h—7[#]

图 1 不同抗氧剂的 PA6 / GF 老化后色板表面显微镜照片

由图 1 可见,不同抗氧剂的 PA6 / GF 复合材料在经过 1000 h 热氧老化后,0[#] 可以看到明显的粗而多的微裂纹,1[#],2[#],3[#],4[#] 和 5[#] 也都可以看到微裂纹,但都不如 0[#] 的多和明显。热氧老化会导致 PA6 表面微裂纹的产生,且 GF 与 PA6 基体发生脱粘,浮出试样表面^[13]。6[#] 和 7[#] 看不到微裂纹,老化前后几乎没有变化。可以认为, H161 和 H3373 能有效防止热氧老化 PA6 / GF 复合材料表面微裂纹的产生。PA6 / GF 复合材料的热氧老化性能不仅与老化体系和 PA6 本身的耐候性有关,还和 GF 与 PA6 的界面粘接强度有关^[14],表 2,表 3 的力学性能变化情况与图 1 的表面微裂纹情况一致。

综合以上性能,抗氧剂 H3373 对 PA6 / GF 复合材料的抗热氧老化作用最为突出,抗氧剂 H3373

是铜化合物的抗氧剂和增效剂的混合物,铜离子在聚烯烃中被认为是一种助老化剂,在 PA6 / GF 复合材料中是高效的抗热氧老化助剂^[15-16],铜盐抗氧剂中的 Cu^{2+} 一方面可以与 PA6 分子形成络合物,保护 PA6 主链上的弱点即与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 PA6 树脂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,抑制自由基链反应的进行^[17],避免高分子链断裂。在分解氢过氧化物的过程中, Cu^{2+} 主要起催化作用,本身的消耗不多,所以其在 PA6 树脂体系中的抗热氧老化效率很高^[7]。

2.2 不同比例抗氧剂对 PA6 / GF 复合材料的力学性能及表面质量的影响

根据上述结果,选择 3 种抗氧剂 H10, H161 和 H3373,比较分析此 3 种抗氧剂及其在不同添加量的作用下 PA6 / GF 复合材料耐热氧老化情况。

表 5 是 PA6 / GF 复合材料在 140℃ 热氧老化不同时间后拉伸强度测试结果及变化率。从表 5 可以看出,老化后,7[#] 系列能最好地保持复合材料的拉伸强度,其次是 6[#] 系列,最后是 5[#] 系列,与表 2 的结果一致。

加入 H10 后的 PA6 / GF 复合材料的拉伸强度与添加比例间无明显的规律。老化后,3 种比例拉伸强度几乎相等;而对于 H161, H3373: 老化前和老化后,均是添加 0.8 份时 PA6 / GF 复合材料的拉伸强度最高。

表 6 是不同比例抗氧剂的 PA6 / GF 复合材料老化前后缺口冲击强度测试结果及变化率。从表 6 可以看出,老化后,6[#] 系列能最好地保持复合材料的简支梁缺口冲击强度,其次是 7[#] 系列,最后是 5[#] 系列,与表 3 的结果一致。

将 PA6 / GF 复合材料的色板在老化前后测试颜色,对比颜色变化情况,色差值如表 7 所示。

由表 7 可见,总色差值 ΔE^*ab 从小到大排列: 7[#] 系列 < 6[#] 系列 < 5[#] 系列,可以认为所选的几种抗氧剂对材料颜色的保持效果依次是: H3373 > H161 > H10,与表 5 的结果一致。

将经过 1000 h 老化后的材料色板用显微镜观察并拍摄照片,放大倍率为 100 倍,如图 2 所示。从图 2 可以看出,抗氧剂 H10 在添加 3 个不同比例时均可见明显的微裂纹,抗氧剂 H161 和 H3373 在添

表5 不同比例抗氧化剂加入到PA6/GF复合材料老化前后拉伸强度测试结果及变化率

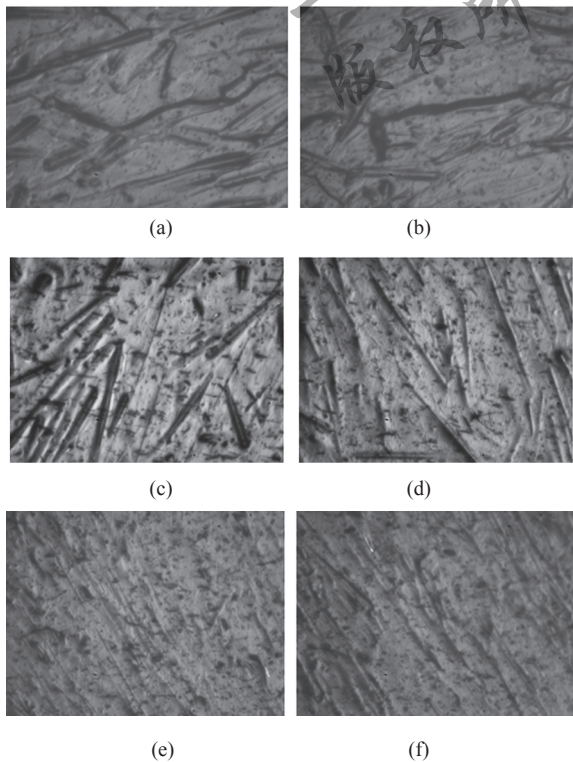
试样编号	老化时间/h											MPa	
	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1000 h 变化量	1000 h 变化率/%
5(0.3) [#]	169	171	167	162	155	152	150	149	145	144	140	-29	-17.2
5(0.8) [#]	167	170	166	158	153	150	150	148	145	145	141	-26	-15.6
6(0.3) [#]	175	185	180	176	175	172	167	164	162	159	155	-20	-11.4
6(0.8) [#]	177	189	183	179	176	174	170	167	166	163	160	-17	-9.6
7(0.3) [#]	176	193	211	198	183	181	181	176	174	171	167	-9	-5.1
7(0.8) [#]	178	203	208	199	187	182	181	178	176	175	172	-6	-3.4

表6 不同比例抗氧化剂的PA6/GF复合材料老化前后缺口冲击强度测试结果及变化率

试样编号	老化时间/h											kJ/m ²	
	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1000 h 变化量	1000 h 变化率/%
5(0.3) [#]	16.1	16.4	15.8	15.5	14.6	14.2	14.0	13.8	12.5	12.6	11.9	-4.2	-26.1
5(0.8) [#]	16.1	16.3	16.0	15.9	15.0	14.3	14.2	13.7	12.8	12.3	12.0	-4.1	-25.5
6(0.3) [#]	17.1	17.3	16.8	16.5	15.8	15.5	15.3	14.9	14.4	14.3	13.9	-3.2	-18.7
6(0.8) [#]	16.5	17.1	17.0	16.6	16.0	15.8	15.4	14.5	14.1	13.8	13.7	-2.8	-17.0
7(0.3) [#]	17.2	18.0	17.2	16.8	16.3	15.7	15.3	14.9	14.2	13.9	13.2	-4.0	-23.3
7(0.8) [#]	16.6	17.8	17.3	16.6	15.8	15.5	14.7	14.3	14.1	14.0	13.6	-3.0	-18.1

表7 不同比例抗氧化剂PA6/GF复合材料老化前后色板

试样编号	老化前			1000 h 老化后			
	L	a	b	ΔL	Δa	Δb	ΔE^*_{ab}
5(0.3) [#]	57.02	-2.46	1.02	-27.87	8.13	2.31	29.12
5(0.8) [#]	57.83	-2.33	2.81	-29.01	7.06	-0.49	29.86
6(0.3) [#]	50.21	-0.17	14.64	-21.43	5.06	-12.31	25.23
6(0.8) [#]	52.08	-1.01	11.61	-23.33	5.75	-9.10	25.69
7(0.3) [#]	50.60	-0.88	8.49	-16.63	6.90	-1.21	18.05
7(0.8) [#]	51.75	-1.82	8.48	-16.35	8.40	2.55	18.56



a—5(0.3)[#]; b—5(0.8)[#]; c—6(0.3)[#]; d—6(0.8)[#];
e—7(0.3)[#]; f—7(0.8)[#]

图2 不同比例抗氧化剂的PA6/GF老化后色板表面显微镜照片

加2个不同比例时均未见微裂纹,与图1的结果一致。更加证实了H161和H3373能有效防止经热氧老化的PA6/GF复合材料表面微裂纹的产生。

3 结论

(1) 在PA6/GF复合材料中加入几种抗氧化剂,对复合材料拉伸强度保持效果依次为:H3373 > H161 > 1076+168 > 1076 > H10 > 1098+168 > 1098;对复合材料简支梁缺口冲击强度保持效果依次为:H161 > H3373 > 1076+168 > 1076 > H10 > 1098+168 > 1098;对复合材料颜色保持效果依次是:H3373 > H161 > 1098+168 > 1098 > 1076+168 > H10 > 1076。

(2) H10, H161和H3373的3种抗氧化剂比较:对拉伸强度、颜色保持效果依次均为:H3373 > H161 > H10;简支梁缺口冲击强度保持效果依次为:H161 > H3373 > H10;同种抗氧化剂在不同比例时作用效果差异不大,这可能与所选择的老化温度和时间有关,在经历更高的老化温度和更长的老化时间后,其差异可能会更明显。

(3) 抗氧化剂H161和H3373能有效防止PA6/GF复合材料表面微裂纹的产生,经过140℃,1000h热氧老化后,经H161和H3373稳定化材料色板表面未见微裂纹的产生。

参考文献

- [1] 陈宇,王朝晖,郑德.实用塑料助剂手册[M].北京:化学工业出版社,2007.
Chen Yu, Wang Zhaohui, Zheng De. Handbook of practical plastic additives[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [2] 高立花,叶林.尼龙6湿热老化寿命预测[J].高分子材料科学与

- 工程, 2015, 31(5): 111–114.
- Gao Lihua, Ye Lin. Service life prediction of nylon 6 under hydrothermal ageing[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(5): 111–114.
- [3] El-Mazry C, Correc O, Colin X. A new kinetic model for predicting polyamide 6-6 hydrolysis and its mechanical embrittlement[J]. Polym Degrad Stab, 2012, 97: 1 049–1 059.
- [4] Bernstein R, Gillen K T. Nylon 66 accelerating aging studies: II. Long-term thermal-oxidative and hydrolysis results[J]. Polym Degrad Stab, 2010, 95: 1 471–1 479.
- [5] 蔡琤, 易国斌, 陈旭东. 尼龙老化机理研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2013, 42(4): 42–47.
- Cai Cheng, Yi Guobin, Chen Xudong. The development of study on nylon aging mechanism[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2013, 42(4): 42–47.
- [6] 左晓玲, 邵会菊, 黄安荣, 等. 热氧老化对长玻璃纤维增强聚酰胺 6 复合材料的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2013, 30(5): 66–70.
- Zuo Xiaoling, Shao Huiju, Huang Anrong, et al. Effect of thermal-oxidative aging on long glass fiber reinforced PA6 Composites[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2013, 30(5): 66–70.
- [7] 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.
- [8] 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): 57–63.
- Yang Hai, Xin Zhong. Synergistic mechanisms of stabilizers in the anti-aging polymers[J]. China Plastics, 2002, 16(11): 57–63.
- [9] 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.
- [10] Bergeret A, Pires I, Foulc M P, et al. The hygrothermal behaviour of glass-fibre-reinforced thermoplastic composites: A prediction of the composite lifetime[J]. Polymer Testing, 2001, 20: 753–763.
- [11] 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 nylon6[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(8): 88–92.
- [12] 付伟强, 王锐, 张辉, 等. UV-791 对 PA6 抗紫外光老化和热氧稳定性的影响[J]. 塑料工业, 2015, 43(1): 89–92.
- Fu Weiqiang, Wang Rui, Zhang Hui, et al. Influence of UV-791 on anti-ultraviolet aging and thermal oxidation stability of PA6[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(1): 89–92.
- [13] 左晓玲, 邵会菊, 吴斌, 等. 热氧老化对阻燃型长玻纤维增强尼龙 6 静态力学及降解动力学的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(6): 54–59.
- Zuo Xiaoling, Shao Huiju, Wu Bin, et al. Effects of thermal-oxidative aging on the static and dynamic mechanical properties and thermal degradation kinetic of flame retardant long-glass-fiber reinforced nylon 6 composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(6): 54–59.
- [14] Rudzinski S, Häussler L, Harnisch C H, et al. Glass fibre reinforced polyamide composites: Thermal behaviour of sizings[J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2011, 42(2): 157–164.
- [15] 茨魏费尔. 塑料添加剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- Zweifel H. Plastics additives handbook[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [16] 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 Materials Science & Engineering, 2016, 32(1): 94–98.
- [17] 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.

兰州石化完成聚丙烯医用专用料改造项目

兰州石化公司乙烯厂聚烯烃医用专用料技术改造项目完成, 聚丙烯 (PP) 洁净厂房正式带料生产。该项目位于乙烯厂三聚烯烃包装库房内, 分为 PP 和低密度聚乙烯 (PE-LD) 两个洁净包装厂房, 每个厂房设有两条包装线。通过改造、新建内容及建成后按洁净化生产相关管理规定操作, 能够达到符合医用 PP 粒料的生产要求, 量产 PP 和 PE-LD。

由于我国制药企业生产无菌药品所需 PE, PP 原料均来自国外进口, 且我国尚无医用聚烯烃树脂相关标准及成品。因此, 此项目的建成能够填补国内市场空白, 并为制定医用

聚烯烃原料及制成品标准、检验方法标准、包装储运标准及其技术规范做出贡献, 为兰州石化带来新的经济增长点。

为做好 PP 医用专用料存储发运工作, 兰州石化建立医用聚烯烃产品质量体系, 下发了医用聚烯烃产品质量管理体系《质量手册》; 化工储运厂编制了《医用聚烯烃产品库房及发运管理规定》, 并顺利通过公司审核, 为今后医用料的生产提供作业指导依据; 组织有关人员学习和编制医用专用料的作业规范以及管理制度, 并对操作人员进行相关知识的培训, 规范员工操作, 学习相关规定和试装车方案。

(中国石油网)