

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.08.020

阻燃型玻纤增强 PA10T 复合材料的热氧老化性能^{*}

宋季岭,瞿进,郭建兵

(国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心,贵阳 550014)

摘要:采用溴化环氧树脂对聚对苯二甲酰葵二胺(PA10T)进行改性,并通过熔融共混法制备阻燃型玻璃纤维(GF)增强 PA10T 复合材料,采用人工加速热氧老化手段,研究了热氧老化对其力学性能的影响,并用扫描电子显微镜(SEM)对复合材料的冲击断面形貌进行观察。结果表明,随热氧老化时间增加,复合材料的拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度均下降明显,分子链松弛过程减弱;老化 10 d 后,复合材料的弯曲弹性模量仅略有下降而储能模量达到最大值,表明在热氧老化初期 PA10T 分子链之间发生了微交联,但随老化时间继续增加,两者均下降明显。SEM 结果表明 GF 与树脂基体之间界面粘接作用的强弱是影响材料热氧老化性能变化的主要因素。

关键词:聚对苯二甲酰葵二胺;玻璃纤维;复合材料;热氧老化;性能

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)08-0093-04

Thermal-oxidative Aging Properties of Flame-retardant Glass Fiber Reinforced PA10T Composites

Song Jiling, Qu Jin, Guo Jianbing

(National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract : The poly(decamethylene terephthalamide) (PA10T) was modified by brominated epoxy resin, and the flame-retardant glass fiber reinforced PA10T composites were prepared by melt-blending method, the effects of thermal-oxidative aging on the mechanical properties were studied by artificial accelerated thermal-oxidative aging method, and the morphology of impact fracture surface was observed by scanning electron microscope (SEM). The results show that with thermal-oxidative aging time increasing, the tensile strength, flexural strength and notched impact strength of the composites are decreased clearly, and the relaxation of molecular chain is weakened. When thermal-oxidative aging time is 10 days, the flexural modulus is only decreased slightly and the storage modulus reaches maximum, which implies the PA10T molecular chain is slightly crosslinked in the early stage of thermal oxidative aging, but when the aging time continues to increase, the both all decrease obviously. SEM results show that the adhesion strength between glass fiber and matrix is the main factor that affects thermal-oxidative aging property of the composites.

Keywords : poly(decamethylene terephthalamide) ; glass fiber ; composite ; thermal-oxidative aging ; property

聚对苯二甲酰葵二胺(PA10T)是一种新型耐高温尼龙材料,其广泛地应用于电子电气和汽车发动机周边部件,而作为汽车连接件使用的材料往往需要具有较高的热变形温度,要求能够在相对较高的温度下长期使用^[1-3]。玻璃纤维(GF)作为一种常用廉价的无机填料,可以显著提升热塑性复合材料的热变形温度,但与此同时,由于GF的“烛芯效应”使复合材料极易燃烧,因此向复合材料中添加阻燃剂是一种有效可行的手段^[4-5]。卤系树脂类阻燃剂具有低毒、高效的阻燃性能及良好的热稳定性等特性,能满足PA10T较高的加工温度的要求及其对阻燃性能的要求。

由于聚酰胺分子链上含有极性基团,在热和氧的作用下,尼龙类工程塑料普遍易老化,从而导致材料的性能下降,在实际应用中的安全性和可靠性受

到影响^[6-7]。因此研究尼龙基复合材料的热氧老化性能,提高其抗老化能力是一个重要课题。

虽然目前国内外对尼龙类工程塑料的热氧老化机理已有较多研究,但鲜有关于耐高温尼龙热氧老化方面的报道^[8-10]。笔者选取溴化环氧树脂作为PA10T的阻燃剂(FR),利用熔融共混法制备阻燃型GF增强PA10T(PA10T/FR/GF)复合材料,主要通过动态热机械分析(DMA),并结合静态力学性能测试,对热氧老化过程中PA10T/FR/GF复合材料的性能变化规律进行了研究。

^{*} 贵州省高层次创新型人才培养项目(黔科合人才[2015]4039号),贵州省优秀青年科技人才培养对象专项资金项目(黔科合人字[2015]26号),贵州省科学技术基金项目(黔科合LH字[2015]7096号)

联系人:郭建兵,研究员,主要从事聚合物结构与性能研究

收稿日期:2016-05-10

1 实验部分

1.1 实验材料

长 GF: 直径 17 μm , 重庆国际复合材料有限公司;

PA10T: Vicnyl 600T, 密度 1.12 g/cm^3 , 金发科技股份有限公司;

溴化环氧树脂: 相对分子质量 20 000, 溴含量 53.2%, 山东东营广饶海丰盐化有限公司。

1.2 实验设备

双螺杆挤出机: TSE-40A 型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机: CJ80MZ2-NC II 型, 震德塑料机械有限公司;

微机控制电子万能试验机: WDW-10C 型, 上海华龙测试仪器有限公司;

悬臂梁冲击测试仪: ZBC-4B 型, 深圳市新三思计量技术有限公司;

DMA 仪: Q800 型, 美国 TA 公司;

场发射扫描电子显微镜 (SEM): Quanta FEG250 型, 美国 FEI 公司。

1.3 实验步骤

先将 PA10T 和溴化环氧树脂于 60℃ 烘箱下分别干燥 12, 8 h, 然后按溴化环氧树脂和 PA10T 的质量比为 3:1 通过双螺杆熔融挤出法制备 FR 母粒; 分别将 GF 与 PA10T 均匀混合用双螺杆挤出机挤出造粒, GF 束由 GF 加料口加入, 控制 GF 与 PA10T 树脂质量比为 1:1, 然后将得到增强母粒于 60℃ 下干燥 12 h。将干燥后的两种母粒用注塑机注塑得到各性能测试所需的标准试样, 其中 GF, FR 和 PA10T 三者的质量比为 40:15:45, 喷嘴温度为 320℃, 一段至四段温度分别为 300, 310, 315, 320℃。然后将所制备的标准试样放置于热鼓风恒温箱中进行热氧老化, 温度设定为 240℃, 每隔 10 d 取样一次, 共取样 5 次。

1.4 测试与表征

拉伸性能按 ASTM D638-2010 测试, 拉伸速率为 50 mm/min;

弯曲性能按 ASTM D790-2010 测试, 弯曲速率为 2 mm/min;

缺口冲击强度按 ASTM D256-2010 测试;

DMA 测试: 将试样按照规定尺寸置于双悬臂梁夹具上, 以 5℃/min 的速率从 25℃ 加热至 300℃, 测试频率为 10 Hz;

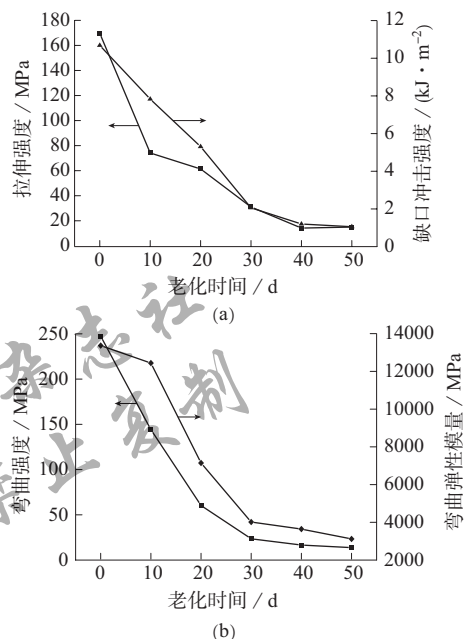
SEM 表征: 分别选取未老化和热氧老化处理

50 d 后的冲击试样, 对其进行喷金处理, 借助 SEM, 加速电压设定 5 kV, 观察试样经过冲击性能测试后的断面形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 热氧老化不同时间后材料静态力学性能分析

图 1 为 PA10T/FR/GF 复合材料在 240℃ 下经不同热氧老化时间后拉伸性能、弯曲性能和缺口冲击性能的变化曲线。



a—拉伸强度与缺口冲击强度; b—弯曲强度与弯曲弹性模量

图 1 不同热氧老化时间下复合材料力学性能变化曲线

由图 1 可以看出, 随着热氧老化时间的增加, PA10T/FR/GF 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度均呈下降趋势, 且老化时间超过 30 d, 下降趋势变缓, 当老化时间达到 50 d 时, 试样的拉伸强度, 弯曲强度和缺口冲击强度分别为 14.98 MPa, 13.86 MPa 和 1.05 kJ/m^2 , 与未老化试样相比三者的保持率仅为 8.8%, 5.6% 及 9.8%。一般认为 GF 增强热塑性复合材料的力学性能取决于纤维和树脂基体之间的界面结合作用, 因此可以认为老化后复合材料力学性能下降的主要原因是 GF 与 PA10T 树脂之间的界面粘接作用减弱; 另一方面热氧老化作用会促使 PA10T 基体生成不稳定的自由基, 加速分子链断裂, 分子链的规整性下降, 结晶度减弱^[1]; 同时, 氧化造成溴化环氧树脂的分解, 而阻燃剂在一定程度上能够抑制复合材料的老化进程, 此三者共同作用使复合材料的力学性能急剧下降。从图 1b 中可以看出 PA10T/FR/GF 复合材料的弯曲弹性模量随热氧老化时间变化趋势, 当老化

时间为 10 d 时,弯曲弹性模量仅略有下降,而当老化时间超过 10 d 后,其值表现为急剧下降,表明复合材料的刚性受到大幅削弱。

2.2 热氧老化不同时间后材料的 DMA 分析

图 2 为 PA10T/FR/GF 复合材料经不同热氧老化时间后其损耗因子 ($\tan\delta$) 随温度变化曲线。一般将损耗因子峰值 ($\tan\delta_{\max}$) 所对应温度定义为聚合物的玻璃化转变温度 (T_g),此时聚合物分子链部分区域较容易运动,造成的能量损失最大,滞后现象最为明显^[12]。由于溴化环氧树脂和 PA10T 树脂的 T_g 差异较大,因此复合材料的 $\tan\delta$ 曲线均出现两个特征峰, α 松弛峰对应的温度为 PA10T 的 T_g , β 松弛峰对应的温度为溴化环氧树脂的 T_g 。当老化时间为 0~30 d 时, α 和 β 松弛峰对应的峰值温度变化不大,表明短时间内热氧老化对试样的 T_g 影响并不明显。随着老化时间的进一步增加, α 松弛峰向低温方向有所移动,这说明复合材料中 PA10T 的 T_g 逐渐减小,且 α 和 β 松弛峰都趋于平坦,反映出分子链段运动的分散性较大,意味着链段的松弛过程减弱,同时说明在长时间的热氧老化作用下,树脂基体分子链断裂严重,阻燃剂溴化环氧树脂亦发生降解,树脂基体内部部分已被炭化,导致 GF 与基体之间的界面作用力降低,从而减弱了应力与应变之间的滞后现象。可以发现,在整个老化过程中, α 松弛峰对应的 $\tan\delta_{\max}$ 值显著降低,这说明热氧老化对 PA10T 分子结构的破坏相当明显。

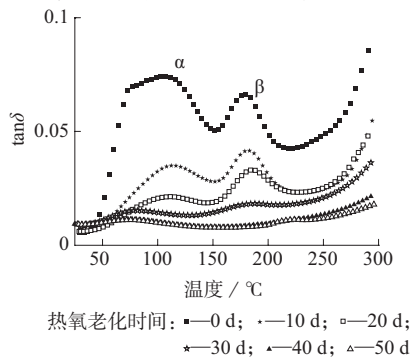


图 2 不同热氧老化时间下复合材料的 $\tan\delta$ 变化曲线

在 DMA 分析过程中,仅以 $\tan\delta_{\max}$ 对应温度来衡量某种复合材料的热氧老化性能具有一定局限性。因为当 $\tan\delta$ 曲线中出现峰值时,复合材料已基本从玻璃态转变为高弹态,对应的储能模量 (E') 值往往低于材料应用时所需的实际值,因此以复合材料热氧老化前后 E' 的变化情况衡量其耐老化性能更具有参考意义^[13]。图 3 为 PA10T/FR/GF 复合材料在 240℃ 下经不同热氧老化时间处理后的 E' 随

温度变化曲线。可以看出,热氧老化时间固定时,试样的 E' 随测试温度的增加而减小;当测试温度超过 200℃,未老化试样的 E' 明显低于各老化试样,原因可能是当试样的测试温度高于 T_g ,未老化试样内部的 PA10T 分子链段活动能力要大于老化后试样,导致其刚性下降。

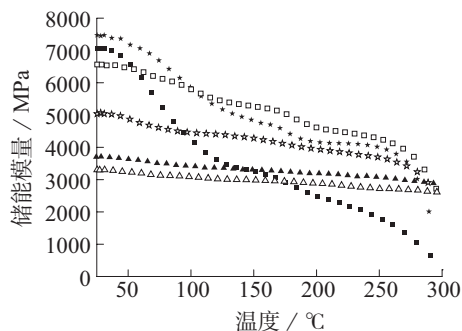


图 3 不同热氧老化时间下复合材料的 E' 变化曲线

图 4 为 25℃ 下复合材料的 E' 随老化时间的变化情况。由图 4 可以看出,随着热氧老化时间的延长,复合材料的 E' 先增大后减小,当热氧老化时间为 10 d 时,试样的 E' 达到最大值,与未老化试样相比增加了 5.88%。这表明在热氧老化初期一方面 PA10T 分子之间发生了一定程度的微交联,另一方面溴化环氧树脂中的环氧基团和聚酰胺中的羟基均属于极性基团,两者相互作用导致 PA10T 的分子链运动能力下降,宏观上则有利于保持复合材料的刚性,与上述提到 PA10T/FR/GF 复合材料的弯曲弹性模量在老化初期仅略有下降这一结果可相互对应,但随老化时间进一步延长,材料的 E' 迅速下降。这表明在试样的整个热氧老化过程中,PA10T 的降解过程占主导地位,同时伴随着一些交联产物的形成,对聚酰胺类工程塑料而言,热氧老化过程之所以能得到既有降解又有交联的产物,是因为自由基在分子链上各个位置都有可能产生^[6]。

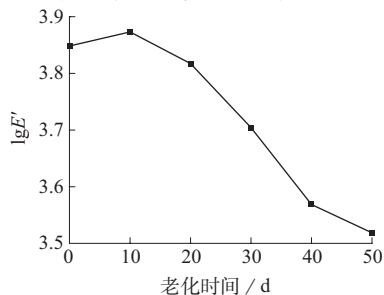
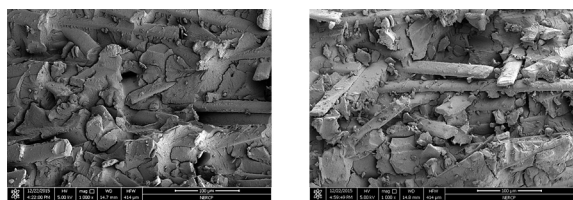


图 4 PA10T/FR/GF 复合材料的 E' 随热氧老化时间的变化情况

2.3 冲击断面微观形貌分析

经冲击强度测试后复合材料试样断面的 SEM

照片如图5所示。由图5可以看出,未老化试样的断裂面上GF大多被树脂基体所覆盖,GF与基体之间粘接紧密,然而经热氧老化50 d后,GF在断裂面上与树脂基体脱粘严重,部分纤维裸露在基体外,这说明老化后试样中GF与PA10T的界面粘接作用变弱,在受到外力作用时,GF容易拔出,大大降低复合材料的力学性能。同时还可以看到,与未老化试样相比,老化50 d后试样断裂面周围存在大量的细小树脂颗粒,这表明聚合物的分子链在热和氧作用下发生断裂,造成大量低聚物的生成,表明PA10T树脂降解也是热氧老化过程中复合材料性能下降的一个重要原因。



(a) 未老化; (b) 老化 50 d

图5 老化前后试样的冲击断面 SEM 照片

3 结论

(1) 随着热氧老化时间的增加,PA10T/FR/GF复合材料的力学性能出现明显下降,当老化时间超过30 d后,下降趋势变缓。与未老化试样相比,老化过后试样的刚性先略有降低而后大幅下降。

(2) PA10T/FR/GF复合材料中PA10T的 T_g 随热氧老化时间的延长逐渐减小,分子链段的松弛过程减弱;在25℃下,试样的 E' 先增大后减小,在老化时间为10 d时达到最大值。

(3) SEM结果显示,与未老化试样相比,经热氧老化后试样的冲击断面上有大量的GF暴露在基体外侧,说明老化试样中GF与PA10T的界面粘接作用变弱,故在受到外力作用时,GF更加容易拔出。

参考文献

- [1] 易庆锋,姜苏俊,陈健,等. 无卤阻燃PA10T力学性能及热稳定性研究[J]. 工程塑料应用,2012,40(1):28-31.
Yi Qingfeng, Jiang Sujun, Chen Jian, et al. Study on mechanical property and thermal stability of non-halogen flame retardant PA10T[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(1):28-31.
- [2] 王文志,章永化,尹国杰. 聚对苯二甲酰十碳二胺的制备和热稳定性研究[J]. 合成材料老化与应用,2009,38(2):14-17.
Wang Wenzhi, Zhang Yonghua, Yin Guojie. Preparation and thermal stability of poly(decamethyl-eneterephthalamide)[J]. Synthetic Materials Aging & Application, 2009, 38(2):14-17.
- [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. Advance on heat-resisting polyamide[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(11):80-82.
- [4] 慈书亭,魏涛,郭建兵,等. DBDPE-Sb₂O₃复合阻燃LGFP的热氧老化研究[J]. 工程塑料应用,2014,42(10):84-88.
Ci Shuting, Wei Tao, Guo Jianbing, et al. Effect of thermal-oxidative aging on properties of LGFP/DBDPE-Sb₂O₃ flame retardant system[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(10):84-88.
- [5] 吴超,钱晶. 玻纤增强阻燃聚丙烯的研制[J]. 工程塑料应用,2015,43(8):35-38.
Wu Chao, Qian Jing. Development of glass fiber reinforced flame retardant PP[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(8):35-38.
- [6] 左晓玲,张道海,罗兴,等. 长玻纤增强复合材料老化研究进展及防老化研究[J]. 塑料工业,2013,41(1):18-21.
Zuo Xiaoling, Zhang Daohai, Luo Xing, et al. Advances in the study of aging and anti-aging of long glass fiber reinforced composites[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(1):18-21.
- [7] 蔡瑛,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 ageing mechanism[J]. Synthetic Materials Aging & Application, 2013, 42(4):42-47.
- [8] Mazan T, Berggren R, Jørgensen J K, et al. Aging of polyamide 11. Part 1: Evaluating degradation by thermal, mechanical, and viscometric analysis[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(20):6 249-6 260.
- [9] Okamba-Diogo O, Richaud E, Verdu J, et al. Molecular and macro-molecular structure changes in polyamide 11 during thermal oxidation[J]. Polymer Degradation & Stability, 2014, 108(10):123-132.
- [10] Duemichen E, Braun U, Kraemer R, et al. Thermal extraction combined with thermal desorption, a powerful tool to investigate the thermo-oxidative degradation of polyamide 66 materials[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2015, 115(5):288-298.
- [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 nylon-6[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(8):88-92.
- [12] Sawpan M A, Holdsworth P G, Renshaw P. Glass transitions of hygrothermal aged pultruded glass fibre reinforced polymer rebar by dynamic mechanical thermal analysis[J]. Materials & Design, 2012, 42(42):272-278.
- [13] 陈伟明,王成忠,周同悦,等. 多频动态热机械分析法研究碳纤维复合材料湿热老化[J]. 材料工程,2006(z1):355-359.
Chen Weiming, Wang Chengzhong, Zhou Tongyue, et al. Study on hydrothermal properties of carbon fiber composites with multi-frequency dynamic mechanical thermal analysis[J]. Journal of Materials Engineering, 2006(z1):355-359.