

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.01.020

聚邻苯二甲酰胺高温尼龙的耐黄变研究

王义亮¹,朱春林²,张勇²,邱桂学¹

(1. 青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东青岛 266042; 2. 青岛科柏利高性能聚合物有限公司,山东青岛 266109)

摘要:通过挤出共混工艺制备了添加不同抗氧化剂和钛白粉的聚邻苯二甲酰胺(PPA)高温尼龙样品,研究了热氧化前后样品黄色指数(YI)、蓝光白度(R457)的变化情况;考察了微量群青对 PPA 热老化后的遮黄作用。通过傅立叶红外光谱分析了 PPA 热氧化前后的结构变化;并通过热重曲线分析了几种抗氧化剂对 PPA 热氧化降解的影响。结果表明,添加抗氧化剂、钛白粉能很好地提高 PPA 产品的 R457,其中抗氧化剂 H3373 在与钛白粉 R104 配合使用时有很好的协同作用;添加微量群青能够降低 PPA 的 YI;PPA 在加工温度范围内会发生轻微的热老化分解,抗氧化剂的抗氧化效果为 H10>KBG779>H3373;红外分析表明,PPA 的黄变现象是由于 PPA 热氧化生成羧基、醛基或酮等生色基团引起的。

关键词:聚邻苯二甲酰胺;黄色指数;蓝光白度;耐高温尼龙

中图分类号: TQ322.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2013)01-0081-05

Study on Anti-yellowing Property of Heat-resisting Polyamide Polyphthalamide

Wang Yiliang¹, Zhu Chunlin², Zhang Yong², Qiu Guixue¹

(1. Key Laboratory of Rubber-plastics, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;

2. Qingdao Compoly High Performance Polymers Co.Ltd., Qingdao 266109, China)

Abstract : The heat-resisting polyamide polyphthalamide(PPA) samples with different antioxidants and titanium dioxide were prepared by extrusion blending. The changes in yellow index(YI) and Blu-ray brightness(R457) of these samples were investigated. The effect of adding ultramarine to cover yellow for PPA was studied. The structural change in the thermal oxidation was analyzed by means of FTIR-ATR. The influence of adding different antioxidants to PPA was analyzed by thermogravimetry. The results show that adding antioxidants and titanium dioxide can improve the whiteness of PPA. The antioxidants H3373 and titanium dioxide R104 have synergistic effect for improving the whiteness. Adding ultramarine is possible to reduce the YI of PPA. PPA has slight heat ageing decomposition within the scope of processing temperature. The antioxidant effect is as follows : H10>KBG779>H3373. Infrared analysis shows that PPA yellowing phenomenon is caused by carboxyl, aldehyde group or ketone and other chromophores which appears in heat ageing decomposition of PPA.

Keywords : polyphthalamide ; yellow index ; Blu-ray brightness ; heat-resisting polyamide

聚邻苯二甲酰胺(PPA)是一类以对苯二甲酸或间苯二甲酸为原料生产的部分芳香族聚酰胺,并非以邻苯二甲酸为原料生产的,邻苯二甲酸在合成过程中会因其两个相邻的羧基发生反应,生成酰亚胺而不是芳香族聚酰胺^[1]。2003 年美国材料实验协会(ASTM)^[2]将 PPA 定义为:在分子链重复单元结构中的二羧酸部分,要含有至少 55% 的间苯二甲酸结构或对苯二甲酸结构,或者两种结构的组合。

PPA 的出现填补了传统的工程塑料与高成本特种聚合物之间在成本与性能方面的空白。PPA 的热变形温度可高达 300℃以上,连续使用温度可达 170℃。纯 PPA 呈不透明的白色,PPA 产品既有结晶态的也有非结晶态的,PPA 的最大结晶度为

20.3%。PPA 在用玻璃纤维、碳纤维或其它无机填料改性后可以获得很好的力学性能,且能在很宽的温度范围内保持这些性能。所以 PPA 作为一类可替代金属的优异工程塑料在电子、电器、汽车等行业拥有非常广阔的应用前景。

PPA 在应用于 LED 灯支架、耐热电器外壳等方面时对产品白度要求很严格。但是 PPA 的加工温度高达 300℃以上,在加工时很容易发生热氧化,这会使得 PPA 产品变黄、力学性能变差^[3]。笔者采用热空气老化箱考察了不同耐高温抗氧化剂体系及钛白粉对 PPA 黄色指数(YI)和蓝光白度(R457)

联系人:邱桂学,博士,教授,主要研究方向为塑料改性

收稿日期:2012-11-05

的影响,以此来表征 PPA 在加工时的老化、黄变情况;并表征了 PPA 在热老化过程中的结构变化。

1 实验部分

1.1 原材料

PPA:A-1000,A-4000,美国苏威先进聚合物公司;

复合型抗氧剂:H3373,德国布吕格曼公司;

无机磷酸盐类抗氧剂:H10,德国布吕格曼公司;

复合型抗氧剂:KBG779,上海绍恩化工有限公司;

钛酸酯偶联剂:TM-A9,扬州天扬助剂有限公司;

钛白粉:RCL-69,美国美礼联无机化学公司;

钛白粉:R104,美国杜邦公司;

群青:5008,英国好利得公司。

1.2 试验设备

热空气老化箱:401A型,江苏明珠试验机械有限公司;

双螺杆塑料挤出机:SHJ-36型,长径比34/1,南京杰恩特股份有限公司;

注塑机:130F2V型,东华机械有限公司;

全自动白度计:WD-5型,北京市兴光测色仪器公司;

热重(TG)分析仪:TG-50/50H型,德国耐弛公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:VERTEX 70 TGA-IR型,德国布鲁克分析仪器公司。

1.3 试样制备

按照表1配方称取干燥好的PPA,钛白粉和助

表1 试样配方¹⁾

试样 编号	抗氧剂		钛白粉		群青质量 分数/%
	牌号	质量分数/%	牌号	质量分数/%	
A1	无		R104	4	
A2	KBG779	0.3	R104	4	
A3	KBG779	0.3	RCL-69	4	
A4	无		RCL-69	4	
A5	H3373	1	RCL-69	4	
A6	H3373	1	R104	4	
A7	H3373	1	R104	8	
A8	H3373	1	R104	10	
B1	H3373	1	R104	4	0.004
B2	H3373	1	R104	8	0.004
B3	H10	0.3	RCL-69	4	

注:1)偶联剂质量分数为填料(钛白粉)的0.1%,PPA为A-1000与A-4000按一定比例的混合物。

剂,在物料混合机内混合均匀,使用双螺杆挤出机挤出造粒。物料的干燥条件为放于120℃热风干燥箱内4h;挤出机的一区、二区、三区、四区、机头温度分别为285,290,299,299,301℃。经挤出机加工所得粒料干燥后使用注塑机制备测试样品。

1.4 性能测试

(1)R457及YI测定。

物质白度的测定通常以氧化镁为标准白度100%,以蓝光照射标准板表面的反射率占氧化镁的百分率来表示试样的R457。

YI是指不含有荧光物质的无色透明或半透明或近白色塑料偏离白色的程度。YI是一个对老化非常敏感的参数,甚至有时在结构变化还未在其红外谱图中体现出来时,就能够检测到YI的变化^[4]。按照ASTM D1925-1970(1977)标准,YI的计算公式为:

$$YI = 100(1.28X - 1.06Z)/Y \quad (1)$$

式中:X,Y,Z为在标准光源下测定的材料颜色的三个刺激值。

YI为正值且越大,表示材料颜色越黄,为负值表示材料偏蓝色^[5]。

(2)热氧老化实验及性能测试。

在恒温热空气老化箱中进行热氧加速老化试验,设定温度为180℃。将比色板试样放入老化箱中,老化10min取出,进行性能测试和白度表征。

TG分析:在空气气氛下对样品进行分析,温度范围为30~700℃,升温速率为10℃/min。

FTIR分析:采用衰减全反射法测试未老化PPA及老化PPA试样的红外谱图。

2 结果与讨论

2.1 添加抗氧剂对PPA变色行为的影响

试验采用的复合型抗氧剂都是在高温加工时热失重较小且不会使PPA变色的耐高温抗氧剂,而抗氧剂H10中的金属离子会使得PPA呈灰蓝色。所以比较了两种复合型抗氧剂对PPA变色行为的影响,结果见表2。

表2 抗氧剂对PPA样品YI的影响

项目	A1	A2	A6	A3	A4	A5
老化前YI	16.64	16.13	15.87	17.44	17.01	15.97
老化后YI	18.42	17.36	17.23	18.97	19.71	17.25

由表2可看出,PPA在热老化后YI值明显提高;添加耐高温抗氧剂后,PPA样品的YI值明显下降,说明抗氧剂对于PPA的热氧老化分解有很好的抑

制作用;此外,老化前后样品 A5, A6 的 YI 值相较于样品 A2, A3 的 YI 值低,说明抗氧剂 H3373 的抗氧化效果要好于 KBG779。

2.2 钛白粉对 PPA 变色行为的影响

表 3 是添加不同钛白粉配合不同抗氧剂后样品 R457 的变化情况。从表 3 可以发现,在不添加抗氧剂的情况下,含钛白粉 RCL-69 的 A4 样品比含钛白粉 R104 的 A1 样品老化前后的 R457 值高;而在添加抗氧剂 KBG779 后,钛白粉 R104 与钛白粉 RCL-69 对 PPA 的增白效果相近;在添加抗氧剂 H3373 后,含钛白粉 R104 的 A6 样品的 R457 值明显高于含钛白粉 RCL-69 的 A5 样品,这说明在 PPA 的增白方面抗氧剂 H3373 与钛白粉 R104 有很好的协同作用。

表 3 钛白粉对 PPA 样品 R457 的影响

项目	A1	A2	A6	A3	A4	A5
老化前 R457	71.06	71.54	73.89	71.55	72.44	71.16
老化后 R457	68.58	70.38	71.60	69.48	69.16	68.96

图 1 示出钛白粉含量对 PPA 样品 R457 的影响。从图 1 可以看出,随着钛白粉 R104 含量的增加,样品的 R457 值逐渐增加,当钛白粉质量分数达到 10% 时,样品的 R457 值达到产品呈现白色的基本要求值 80。但是随着钛白粉含量的增加 PPA 样品的 YI 并不是一直下降的,见图 2。从图 2 可以发现,随着钛白粉含量的增加 PPA 的 YI 是先降低后提高的,所以必须通过其它方式来降低 PPA 的 YI。

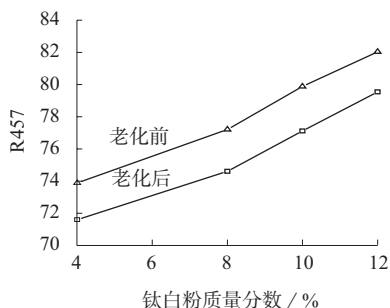


图 1 钛白粉含量对 PPA 样品 R457 值的影响

2.3 群青对 PPA 变色行为的影响

按照色光加色法原理,黄色、蓝色色光按照等比例混合结果为白光,在塑料加工过程中添加群青具有遮黄的作用。表 4 示出添加群青 PPA 的变色行为。由表 4 可以发现,添加群青后 PPA 样品的 YI 值明显降低;含群青 B1 样品的 R457 值相对于 A6 样品明显低,这可能是因为钛白粉含量少及色母料中 PPA 多次加工老化导致的。而当钛白粉质量分

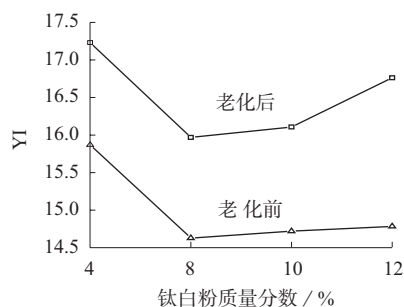


图 2 钛白粉含量对 PPA 样品 YI 的影响

表 4 添加群青 PPA 的变色行为

项目	A6	B1	A7	B2
YI	老化前	15.87	14.47	14.62
	老化后	17.23	16.10	15.97
R457	老化前	73.89	71.24	77.20
	老化后	71.60	68.71	74.62

数达到 8% 后, A7 样品与含群青的 B2 样品的蓝光白度相差不大。

2.4 不同抗氧剂对 PPA 热稳定性的影响

图 3 是 PPA 样品在空气中的 TG 曲线。由图 3 可看出,试样起始分解温度顺序为 B3>A3>A5>A4,不添加抗氧剂试样 A4 的起始分解温度明显低于添加抗氧剂的样品;120℃附近的失重主要是样品中水分的挥发,PPA 加工前应该干燥且温度至少为 120℃;温度在 290~350℃之间有一个比较小的失重区,这说明加工过程中 PPA 的确发生了轻微的热氧化。更多的 TG 数据见表 5。

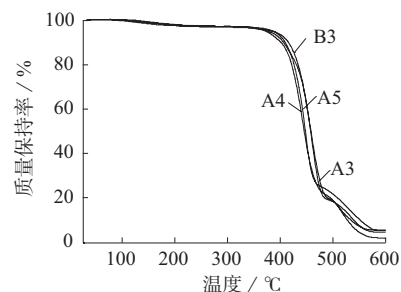


图 3 PPA 样品在空气中的 TG 曲线

表 5 添加不同抗氧剂 PPA 样品的 TG 数据

样品	起始分解温度 / °C	失重 15% 温度 / °C	失重 50% 温度 / °C
A3	428	447	472
A5	423	437	458
B3	432	447	469
A4	416	432	458

按照厂家推荐剂量添加不同抗氧剂后会明显提高 PPA 的起始分解温度,其中无机磷酸盐类抗氧剂 H10 效果最好,复合型抗氧剂 KBG779 次之,复合型抗氧剂 H3373 最后。但是在进行 PPA 阻燃应

用时复合型抗氧剂 KBG779 抗氧化降解效果明显优于其它两者。

2.5 PPA 老化过程的红外分析

PPA 在加工过程中受到热以及氧的作用会发生老化,宏观上表现为力学性能的改变和塑料颜色的变化,同时 PPA 的分子结构发生了变化。图 4 是 PPA A-1000 在老化前后结构的 FTIR 谱图。未老化曲线是将 PPA 直接进行全反射红外光谱分析得到的谱图;老化 A 曲线是将 PPA 放于 170℃热空气老化箱内 8 h 后的谱图;老化 B 曲线是将 PPA 放于 200℃热空气老化箱内 8 h 后的谱图。

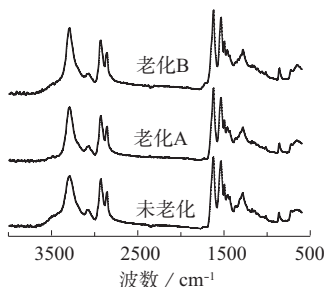


图 4 PPA 样品的 FTIR 谱图

从图 4 可以看出 PPA 的主要基团结构及其主要吸收峰。波数在 3295 cm^{-1} 左右是 N—H 伸缩振动吸收峰;2930 cm^{-1} 左右是烷烃— CH_2 反伸缩振动吸收峰;2860 cm^{-1} 左右是— CH_2 伸缩振动吸收峰;725 cm^{-1} 左右说明存在长碳链— $(\text{CH}_2)_n$ —,且 $n \geq 4$;1627 cm^{-1} 左右是酰胺的羰基伸缩振动吸收峰;1538 cm^{-1} 左右是仲酰胺 N—H 的弯曲振动吸收峰;1500 cm^{-1} 为苯环的骨架 C=C 吸收峰;1289 cm^{-1} 为芳香酸酯 C—O—C 反伸缩振动吸收峰;1750~1730 cm^{-1} 和 1300~1050 cm^{-1} 处的两个峰是饱和链状碳酸酯的特殊吸收峰。此外,从图 4 还能发现,未老化曲线以及老化 A 曲线在波数为 1750~1730 cm^{-1} 附近只有 1739 cm^{-1} 一个饱和链状碳酸酯的吸收峰,而老化 B 样品曲线则有一个波数为 1716 cm^{-1} 的新吸收峰出现,这是羰基的吸收峰,PPA 在热氧化过程中有大量的与氮原子相邻的亚甲基被氧化成羰基;在 170℃条件下老化 8 h 的老化 A 样品曲线没有出现羰基的吸收峰即样品氧化很小,这说明 PPA 是一类能够长期耐高温的塑料。

图 5 为图 4 中未老化 PPA 样品以及老化 B 样品的局部放大图。从图 5 可以发现,波数在 2300~2400 cm^{-1} 范围内为胺盐— NH^+ 、— NH^{2+} 、— NH^{3+} 等的吸收峰,这表示 PPA 在热氧化过程中会像普通聚酰胺一样有氨基自由基的生成^[6]。老化

B 谱图中可以明显看到出现了波数 1716 cm^{-1} 的羰基吸收峰,这些羰基属于羧基、醛基或者酮等生色基团中的一种或多种^[7]。

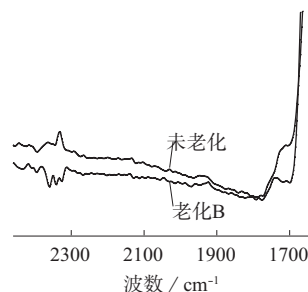


图 5 PPA 样品的局部 FTIR 谱图

3 结论

(1) 添加抗氧剂后 PPA 样品的 YI 明显降低。抗氧剂 H3373 的抗氧化效果要好于 KBG779。

(2) 在 PPA 的增白方面抗氧剂 H3373 与钛白粉 R104 有很好的协同作用。样品的 R457 值随着钛白粉 R104 含量的增加而逐渐增大。YI 随着钛白粉含量的增加先降低后升高。

(3) 添加群青后 PPA 样品的 YI 明显降低,当钛白粉质量分数达到 8% 后群青色母对于 PPA 样品 R457 的影响可忽略不计。

(4) PPA 在加工温度范围内会发生轻微的热老化分解,三种抗氧剂的抗氧化效果为 H10>KBG779>H3373。在进行 PPA 阻燃应用时复合型抗氧剂 KBG779 抗氧化降解效果明显优于其它两者。

(5) 红外分析表明,PPA 的黄变现象是由于 PPA 热氧化生成羧基、醛基或者酮等生色基团引起的。

参考文献

- [1] Marchildon Keith. Polyamides—still strong after seventy years[J]. Macromolecular Reaction Engineering, 2011, 5, 22–54.
- [2] ASTM D5336–03. International Standard specification for polyphthalamide(PPA) injection molding materials[S]. 2003.
- [3] 任圣平, 张立. 高分子材料老化机理初探[J]. 信息记录材料, 2004, 5(4): 57–60.
Ren Shengping, Zhang Li. The ageing of polymer materials[J]. Information Recording Materials, 2004, 5(4): 57–60.
- [4] 龙俊元, 李光吉, 李超, 等. PA6 在紫外光老化中的变色与结构变化[J]. 塑料工业, 2010, 38(12): 47–51.
Long Junyuan, Li Guangji, Li Chao, et al. Changes in the discoloration and structures of PA6 during the course of ultraviolet aging[J]. China Plastics Industry, 2010, 38(12): 47–51.
- [5] 李兰艳, 李光吉, 李超, 等. 尼龙 6 在热氧化中的性能与结构变

化[J].塑料科技,2009(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(12):36-41.

- [6] 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.

- [7] Richard T, Bruno D W, Baere D.Luc standard test methods for polymer biodegradation in solid-waste treatment systems[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 1992, 67:359-360.

欢迎订阅 2013 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,荣获首届、第二届、第三届全国期刊奖等 26 项国家、省部委级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2013 年定价 15 元/期,全年 180 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获 6 项省部委级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2013 年定价 15 元/期,全年 90 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2012 年底共 40 卷 278 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2012 年底共 21 卷 89 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 530 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 230 元。

邮局汇款:

收款单位:山东济南市天桥区田庄东路 3 号杂志社

邮编:250031 传真:(0531)85947355 85878057

电话:(0531)85878057 85878223 85878278

银行汇款:

户 名:中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐 号:1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986~1989	16	0.825	13.2	19
1990~1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	12	8	104	116(两本)
2007	12	9	108	120(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
2009	12	12	144	156(两本)
2010	12	13	156	168(两本)
2011	12	15	180	192(两本)
2012	12	15	180	180(单册)
2013	12	15	180	180(单册)
合计	248		1230(优惠)	1330(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号~1998	9	3	27	33
1998~2001	14	4	56	62
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	78
2010	6	13	78	84
2011	6	15	90	96
2012	6	15	90	90(单册)
2013	6	15	90	90(单册)
合计	95		630(优惠)	680(优惠)