

尼龙66人工光老化性能研究

李晖 张霞 付建农 李树虎 刘亚平 孙岩 张录平

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 运用热分析、红外光谱、X射线光电子能谱以及扫描电子显微镜研究了尼龙(PA)66在光加速老化试验过程中的微观性能变化,并结合力学、物理性能的变化对PA66的光老化机理进行了初步研究,得到了光辐射导致PA66材料的分子链断裂、分子量降低、结晶区域遭到严重破坏的结论,并对因光加速老化所造成的PA66各项性能变化的原因进行了探讨。

关键词 尼龙66 光老化 力学性能 机理

尼龙(PA)66良好的性能使其在各个行业得到了广泛的应用,其主要用于制造各种机械、汽车、化工、电子电气装置的零部件,特别适合用于高强度或耐磨部件^[1]。但在使用和贮存过程中存在的老化问题却成为影响其发展和应用的障碍。自然界中影响高分子材料老化性能的因素包括光(太阳光辐射)、水(雨、雪、潮气)和温度等,其中对高分子材料老化性能影响最大的因素应该是光。实验室光加速老化试验就是在试验箱中模拟和强化自然界中的太阳光辐射来考察材料对光老化的适应性^[2]。笔者研究了PA66在光加速老化试验过程中的微观性能变化,并结合力学、物理性能的变化对PA66的光老化机理进行了初步研究。

1 实验部分

1.1 原材料

PA66: 宜兴港欣尼龙厂。

1.2 仪器、设备

电子拉力万能试验机: Sintech 2/DL型, 美国MTS公司;

冲击试验机: X CJ-40型, 承德材料试验机厂;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC-204型, 德国Netzsch公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Magna 750 FT-IR型, 美国Nicolet公司;

X射线光电子能谱分析(XPS)仪: PHI5300系统, 美国Perkin Elmer公司;

扫描电子显微镜(SEM): QUANTA 200型, 荷兰FEI公司;

氙灯/碳弧耐气候试验仪: Ci65/DMCA型, 美国ATLAS公司。

1.3 试样制备

利用注塑机通过注射成型方法制备试样。

1.4 性能测试

弯曲强度按GB/T 9341-2000测试, 试样尺寸80 mm×10 mm×4 mm, 弯曲跨距公称长度64 mm, 试验速度2 mm/min;

缺口冲击强度按GB/T 1043-1993测试, 1型试样, C型缺口, 摆锤冲击速度2.9 m/s;

拉伸强度按GB/T 1040-1992测试, I型试样, 拉伸速度20 mm/min;

DSC测试: 氮气流速为30 mL/min, 温度范围为40~300℃, 升温速率10℃/min;

FTIR测试: 采用KBr压片法制样, 检测器为DTGS KBr, 分束器为KBr, 扫描次数为8, 分辨率为4.00 cm⁻¹;

XPS测试: 非单色化X射线源, MgK α 1253.6 eV; 半球型能量分析器X射线枪, 250 V, 12.5 kV; 真空室压力低于6.7×10⁻⁶ Pa, 通能35.75 eV, X射线入射角为45°;

SEM测试: 试样表面喷金后利用SEM观察并拍照;

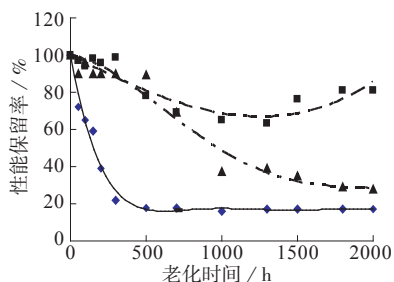
光加速老化试验按GB/T 16422.2-1999进行。光源: 氙弧灯, 波长340 nm, 辐照强度0.5 W/m²; 黑板温度:(65±3)℃; 相对湿度:(50±5)%; 喷水周期: 每次喷水时间18 min, 两次喷水之间的间隔时间为102 min。

2 结果与讨论

2.1 PA66在光老化过程中力学性能的变化

PA66在光老化过程中的力学性能变化情况如图1所示。从图1可以看到, 在光加速老化试验过程中, PA66的力学性能变化规律性较强, 弯曲强度在试验过程中始终保持在60%以上, 而缺口冲击强

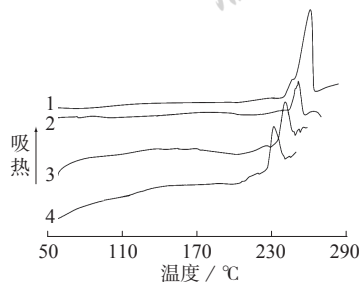
度和拉伸强度均明显下降。缺口冲击强度在老化时间为200~500 h时,降幅比较明显,老化500 h时,PA66缺口冲击强度的保留率仅为19%,500 h后,性能趋于平稳,保持在19%左右。PA66的拉伸强度下降趋势较为稳定,几乎呈直线,老化2000 h时其保留率在30%左右。作为结晶性的聚合物,PA66是一种韧性较高的材料,缺口冲击强度的降低说明PA66在光老化过程中韧性逐渐弱化而脆性增强,这可能是由于PA66在光老化过程中分子量降低、链结构和物理聚集态的改变而引起的。



■—弯曲强度; ▲—拉伸强度; ◆—缺口冲击强度
图1 PA66的力学性能随光老化时间的变化情况

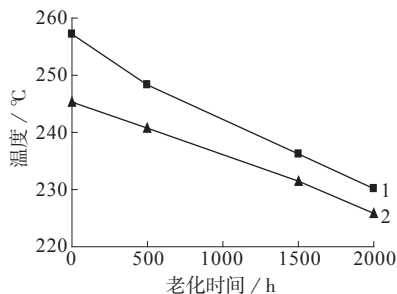
2.2 PA66在光老化过程中热性能的变化

笔者对不同光老化试验过程中PA66的结晶熔融过程进行了分析,结果见图2~图4。从图2~图4可以看出,在200~290℃区域内存在PA66的结晶熔融吸热峰,且随着老化时间的增加,结晶熔融起



1—未老化; 2—老化500 h; 3—老化1000 h; 4—老化2000 h

图2 PA66光老化试验过程中的DSC曲线



1—起始温度; 2—结晶熔融峰温

图3 PA66光加速老化试验中结晶熔融起始温度、结晶熔融峰温变化情况

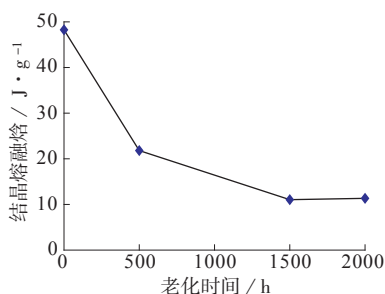
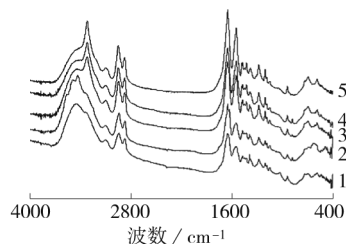


图4 PA66光加速老化试验中结晶熔融焓变化情况

始温度、结晶熔融峰温和结晶熔融焓都在下降。这说明,经过光加速老化试验,PA66的晶格受到了严重的破坏,晶区的规整性下降。

2.3 PA66在光老化过程中化学键的变化^[3]

图5是PA66光加速老化试验的FTIR谱图。由图5可以看出,未老化PA66的N—H伸缩振动吸收峰出现在3345.0 cm⁻¹处,而且随着光老化时间的增加,该吸收峰向低波数端偏移,经2000 h光加速老化后,PA66的N—H伸缩振动吸收峰偏移至3312.5 cm⁻¹处,且吸收峰的大小随光老化时间的增加而有所增强。N—H吸收峰向低波段发生的红移现象表明该键键能的减弱,即光加速老化使PA66中的部分N—H键发生了断裂。



1—未老化; 2—老化500 h; 3—老化1000 h;
4—老化1500 h; 5—老化2000 h

图5 PA66光加速老化试验的FTIR谱图

2.4 PA66在光老化过程中表面元素的变化^[4]

图6和图7分别是PA66未老化和光加速老化2000 h后的XPS谱图。对比图6、图7不难看出,经过2000 h的光加速老化试验后,O1s、C1s和N1s峰发生了较明显的变化,相对C1s而言,O1s和N1s峰的强度显著增加,说明在光加速老化试验过程中,O1s、C1s和N1s之间的原子浓度的关系发生了较大的变化。

图8和图9分别为O1s/C1s和N1s/C1s的变化趋势。由图8可知,在光加速老化的初始阶段(0~500 h),氧与PA66发生了键合,而且主要是与C原子的键合,从而导致O1s/C1s原子浓度比的剧增,但老化500 h后,PA66与氧键合的部位开始发生链

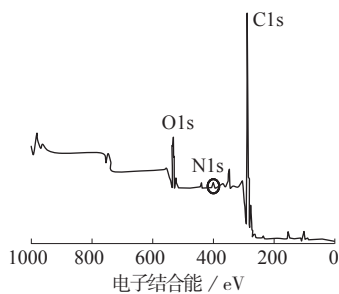


图6 未老化 PA66 的 XPS 谱图

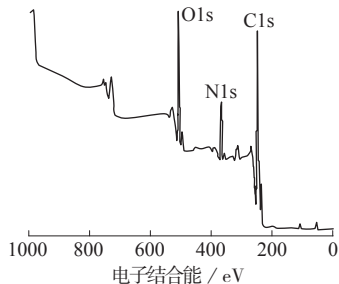


图7 PA66 光加速老化 2 000 h 后的 XPS 谱图

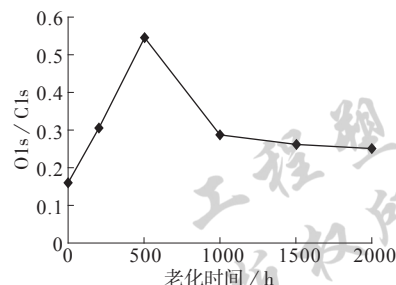


图8 PA66 在光加速老化过程中 O1s/C1s 的变化情况

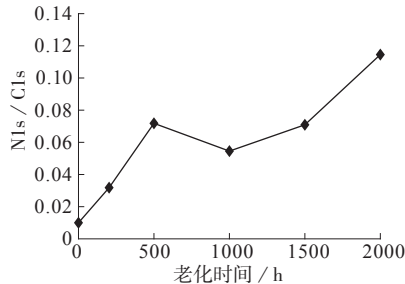


图9 PA66 在光加速老化过程中 N1s/C1s 的变化情况

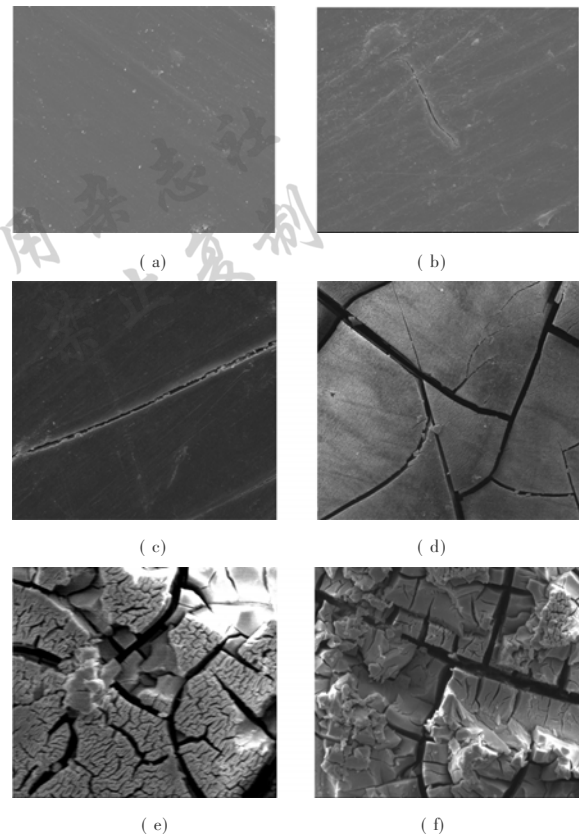
断裂,含氧的小分子部分放出,导致 O1s/C1s 原子浓度比骤降,老化 1 000 h 后,含氧小分子的释放达到平衡,故 O1s/C1s 原子浓度比基本变化不大。

由图 9 可知,经过光加速老化试验的 PA66 中 N1s/C1s 原子浓度比基本呈上升趋势,这表明 PA66 主链上的 C—N 键比较稳定。在光加速老化试验中,PA66 分子链中的 C—C 键发生断裂并释放出 CO₂、CO、H₂O、H₂ 等低分子物质。

2.5 PA66 在光老化过程中表面形貌的变化

图 10 示出经不同光老化时间后的 PA66 表面的 SEM 照片。由图 10 可知,未老化 PA66 的表面

相对较为光滑,缺陷很少,只有一些由于表面不是太平整所造成的明暗。经 200 h 的光加速老化试验后,表面明显出现了一些类似划痕的现象。500 h 后,表面上出现了裂纹。光加速老化 1 000 h 后,这些裂纹增加并且形成了网状,且随着老化时间的增加而加剧。1 500 h 后,表面出现粉化现象。光加速老化 2 000 h 后,表面形成较为明显的洞隙,粉化部分脱落现象极为严重。这表明在光加速老化试验过程中,光致使 PA66 的分子链产生断裂,低分子物质释放出来,晶区遭受破坏而使 PA66 的表面产生龟裂、粉化和脱落现象。



a—未老化; b—老化 200 h; c—老化 500 h;
d—老化 1 000 h; e—老化 1 500 h; f—老化 2 000 h

图 10 PA66 光加速老化表面的 SEM 照片

3 结论

(1) 在光加速老化试验中,随老化时间的增加,PA66 的缺口冲击强度和拉伸强度下降明显,而弯曲强度始终保持在 60% 以上。

(2) 在光加速老化试验中,PA66 分子链中 C—N 键比较稳定,N—H 键有明显的断裂现象,而分子主链的断裂主要是 C—C 键的断裂。在老化过程中,PA66 的结晶区域破坏严重,结晶度和结晶规整性下降,造成材料表面龟裂、粉化、脱落。

(3) 由于 PA66 分子中的链断裂导致 PA66 的分子量降低,并在表面形成缺陷,易产生应力集中,从而造成材料缺口冲击强度的明显下降。

参考文献

[1] 钱知勉.塑料性能应用手册[M].上海:上海科学技术文献出

版社,1980.

[2] 化工部合成材料研究院.聚合物防老化实用手册[M].北京:化学工业出版社,1999.

[3] 杨频,高孝恢.性能—结构—化学键[M].北京:高等教育出版社,1987.

[4] 潘承璜,赵良仲.电子能谱基础[M].北京:科学出版社,1981.

STUDY ON PHOTO-AGING OF PA66

Li Hui, Zhang Xia, Fu Jiannong, Li Shuhu, Liu Yaping, Sun Yan, Zhang Luping

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The microstructure and ageing mechanism of PA66 in photo-ageing are studied by means of differential scanning calorimetry (DSC), Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscope (SEM). The conclusion is deduced that light is an important factor in the ageing of PA66, which may induce the break of PA66 molecule, damage of PA66 crystalline region and decreasing of the performance, and the reason is discussed.

KEYWORDS nylon 66, photo-aging, mechanical property, mechanism

雅保溴化阻燃剂自 2011 年 1 月 1 日起提价

溴化阻燃剂生产商美国雅保化工公司日前宣布,自 2011 年 1 月 1 日起或按相关合同规定,公司将在全球范围内对旗下牌号为 SAYTEX 的阻燃剂船货价格进行调涨,具体涨价信息如下: SAYTEX 102E(十溴二苯醚)每千克上涨 1.5 美元, SAYTEX 4010(十溴二苯乙烷)每千克上涨 0.7 美元, SAYTEX 8010(十溴二苯乙烷)每千克上涨 0.7 美元, SAY-TEX HP-900(P)/(G)(六溴环十二烷)每千克上涨 0.5 美元。溴化阻燃剂是公司矿物防火解决方案的组成部分,属于聚合物解决方案业务。(慧聪)

英国和以色列开发较坚韧的 PLA 用新型催化剂

英国 Bath 大学和以色列 TelAviv 大学的研究人员于 2010 年 11 月 22 日宣布,正在开发生产较坚韧的聚乳酸(PLA)用的新型催化剂,这种新型催化剂可提高从植物制取的 PLA 塑料的性能,使其更坚韧并更耐热。

该项目是英国和以色列十大合作研究项目之一,这些项目旨在化解能源与环境的全球挑战,得到英国-以色列研究与学术互换联盟 BIRAX 的资助。(中聚网)

目前 REACH 法规对温州出口化工用品影响有限

REACH 法规第一个注册期于 2010 年 11 月 30 日截止。这意味着首批出口化学物质企业(年出口量大于 1000 吨)必须在 11 月 30 日前完成注册,否则将被欧盟拒之门外。温州出入境检验检疫局日前透露,温州出口化工用品大都在 100 吨以下,目前看来此法规影响有限,不过,随着对年出口量小于 1000 吨化学物质公司的注册截止期陆续到期,将会受到一定影响。

REACH 法规是欧盟对进入其市场的所有化学品进行预防性管理的法规。要求年产量超过 1 吨的所有现有化学品及应用于各种产品中的化学物质,注册其基本信息。只有通过注册的物质才能在欧盟内生产或进口。每一种物质的生产商和进口商须向化学管理署提交该物质的注册档案,并缴

纳相应的费用。

受此法规影响的温州企业主要涉及产业包括有机原料、塑料等上游企业,以及纺织服装、电子、轻工和玩具等下游制造业。温州出入境检验检疫局化矿处副处长沈宣铭表示,温州目前完成预注册的企业有 40 多家,大部分属于制笔行业,真正注册的还没有一家。

据悉,按照 REACH 法规实施时间表,完成预注册的企业,出口量在 1000 吨以上的,或致癌性、致突变性和生殖毒性 1、2 级超过 1 吨的,或对水生生物毒性的 R50-53 物质超过 100 吨的必须在 2010 年 12 月 1 日之前完成正式注册;出口量在 100~1000 吨的,在 2013 年 5 月 31 日之前完成正式注册;100 吨以下的在 2018 年 5 月 31 日之前完成正式注册。没有进行注册的企业,届时将不能出口。(工程塑料网)

程控焊接技术破解超厚塑料焊接难题

日前,由河北衡水凯瑞特化工防腐设备有限公司研发的程控塑料焊接新技术,破解了超厚度塑料焊接技术难题。该技术适用于 PP、PE 等材料的焊接。

该塑料焊接技术具有焊接强度高、密封效果好的特性,特别是对于宽焊缝,且厚度达 30 mm 以上的塑料制品可一次焊接成形,焊缝的力学性能接近于被焊母体,满足了石油化工行业大型防腐设备的制作要求。这一新焊接技术已广泛应用于河北、山东等一大批化工在建工程,取得了很好效果。(中化)

EDI 推出挤出涂覆模头边厚消除新成果

美国 EDI 挤出模头公司推出了新一代 EPC 挤出涂覆模头产品。该 EPC 模头包含一个封堵系统,可进行调节,以最大限度地减少厚边的形成。新一代 EPC 模头的创新之处在于对封堵系统进行了大幅度改进,提高了宽度调节作业的简便性和可重复性,简化了模头集结的碳化聚合物的清洗作业,并且可快速拆卸封堵组件以进行“分拆清洗”,或彻底打开模头进行保养。(雅士橡塑网)