

汽车用增韧尼龙6的热氧老化研究

梁惠霞¹ 张东红¹ 张云霄¹ 苗振巍² 苑会林³

(1. 石家庄学院化工学院, 石家庄 050035; 2. 宁波市正邦尼龙有限公司, 宁波 315400;

3. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要 分别研究了马来酸酐接枝(乙烯/辛烯)共聚物(POE)、铜盐抗氧化剂和受阻酚类抗氧化剂1010、1098及其与亚磷酸酯类抗氧化剂626复配体系对增韧改性尼龙(PA)6材料抗热氧老化性能的影响,研究了不同抗氧化剂体系和热老化时间对材料拉伸强度、简支梁缺口冲击强度的影响。结果表明,在增韧PA6材料中添加合适的抗氧化剂可以满足材料在160℃条件下热氧老化24 h后力学性能保持率在90%以上的要求,该材料可以应用于汽车燃油管路系统。

关键词 尼龙 热氧老化 增韧 抗氧化剂 汽车

随着世界能源形势的日益严峻,节能环保的要求已经深入到国民经济各个领域。在汽车工业领域,以塑代钢、轻量化是汽车节能环保、减排的重要措施。根据测算,汽车每降低1 kg的质量,每使用100 L汽油可以多行驶1 km。工程塑料以其质轻、耐磨、耐腐蚀等优点,越来越多地应用于汽车零部件^[1]。

尼龙6(PA6)材料由于其质轻、耐磨、强度高和易成型加工等优点,很早就汽车零部件上得到应用。增韧改性的PA6材料提高了断裂伸长率和冲击强度,降低了弯曲强度,增加了柔韧性和延展性^[2-3],而且其稳定的化学性能和方便的加工工艺,以及光滑的内外表面,可以减小流体流动时的阻力,使其与金属管路相比具有质轻、耐腐蚀、吸振、易安装等优势。增韧改性PA6逐渐在汽车燃油管路中得到应用。

随着直喷发动机技术的发展,汽车燃油管路系统的环境温度越来越高,发动机周边的零部件需长时间在120℃以上的温度下工作,这对在汽车发动机周边应用的改性PA材料的抗热氧老化性能提出了更高的要求。

PA材料由于其结构中含有的酰胺基团有较强的极性,容易受到高温、紫外线、水分等环境因素的影响,高分子链产生交联、断链、异构化等反应,导致材料性能劣化,对PA材料进行抗热氧老化改性研究是开发其适应汽车发展新要求的首要任务。评价PA材料的抗热氧老化性能一般采用人工加速老化方法,在试验设定的苛刻温度下,将改性PA材料置于恒温热老化烘箱中老化一定时间,然后测试其各项性能,可直观反映出PA材料的抗热氧老化性能。通过添加抗氧化剂及共混改性可以提高PA材料的抗

热氧老化性能^[4-6]。

汽车发动机燃油管路系统的管件既要求高温时有足够的刚性,又要求低温时有足够的柔性。笔者制备了增韧PA6材料,并通过添加抗氧化剂改善其抗热氧老化性能,对材料在160℃的极端老化温度下进行人工加速老化测试。实践表明,材料可以满足汽车用管件的要求。

1 实验部分

1.1 原材料

PA6: 相对粘度为2.75, 岳阳石化公司;

马来酸酐接枝(乙烯/辛烯)共聚物(POE)(POE-g-MAH): 接枝率为0.85, 自制;

抗氧化剂1010: β (3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸季戊四醇酯, 台湾双键化工公司;

抗氧化剂626: 双(3,5-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯, 台湾双键化工公司;

抗氧化剂1098: N,N' -双[β (3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰]-1,6-己二胺, 瑞士汽巴公司;

铜盐抗氧化剂: 德国布吕格曼化工公司。

1.2 主要设备及仪器

同向平行双螺杆挤出机: SHJ-65型, 南京广达化工装备有限公司;

注塑机: SZ-88w1型, 宁波海洲机械有限公司;

电子万能试验机: WSM-20KB型, 长春市智能仪器设备有限公司;

记忆式冲击试验机: JJ-20型, 长春市智能仪器设备有限公司;

鼓风式恒温干燥箱: 101-1AB型, 余姚市东方电热烘箱厂。

1.3 试样制备

将各种原材料按表 1、表 2 配方分别混合均匀后在双螺杆挤出机上熔融共混造粒。双螺杆主机转速 300 r/min, 料筒一区 ~七区温度分别设定为 230、230、230、225、220、220、220 ℃。

料料在 100 ℃下干燥 4 h 后用注塑机在料筒温度 250 ℃条件下注塑成标准试样。

表 1 增韧 PA6 试验配方

材料	1#	2#	3#	4#
PA6	100	95	90	85
POE-g-MAH	0	5	10	15

表 2 抗热氧老化 PA6 配方

材料	5#	6#	7#	8#
PA6	90	90	90	90
POE-g-MAH	10	10	10	10
抗氧剂 1098		0.5	0.375	
抗氧剂 1010	0.375			
抗氧剂 626	0.125		0.125	
铜盐抗氧剂				0.3

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040 - 1992 测试, I 型试样; 简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测试, I 型试样, B 型缺口;

将需要老化的试样放置在鼓风式恒温干燥箱中, 设定恒温温度 160 ℃, 分别进行 8、24、36 h 的老化, 老化完成后取出, 在室温环境下放置 16 h 后进行性能测试。

2 结果与讨论

2.1 POE-g-MAH 对 PA6 力学性能的影响

图 1 示出 POE-g-MAH 含量对 PA6 力学性能的影响。

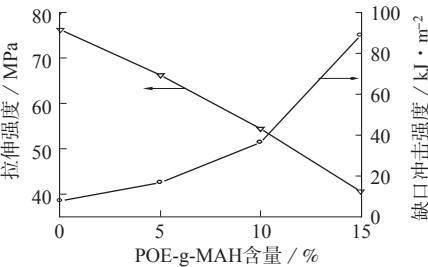


图 1 POE-g-MAH 含量对 PA6 力学性能的影响

从图 1 可以看出, 随着增韧剂含量的增加, 材料的拉伸强度下降, 而简支梁缺口冲击强度增加, 说明自制增韧剂 POE-g-MAH 对 PA6 有很好的增韧作用。为了兼顾材料的刚性和柔韧性, 满足 PA6 管件制品的要求, 选取 POE-g-MAH 质量分数 10% 作为抗热氧老化试验的基础配方。

2.2 抗氧剂对增韧 PA6 体系性能的影响

(1) 力学性能

图 2 示出抗氧剂对增韧 PA6 力学性能的影响。从图 2 可以看出, 抗氧剂对材料的力学性能没有很大的影响, 未加抗氧剂的 3#配方强度稍大, 添加铜盐的 8#配方的拉伸强度增大, 简支梁缺口冲击强度略有下降, 说明 PA6 材料本身的加工稳定性较好。在加工历史中, PA6 会发生轻微的交联和分解等复杂反应^[7], 接枝在 POE 链上的 MAH 会与 PA6 分子链的酰胺基团发生接枝及扩链反应^[3, 8], 微交联及扩链反应更有利于增韧剂在 PA6 树脂基体中的分散, 导致共混改性材料的断裂伸长率和缺口冲击强度提高。而添加抗氧剂会影响体系接枝和扩链反应的进行。

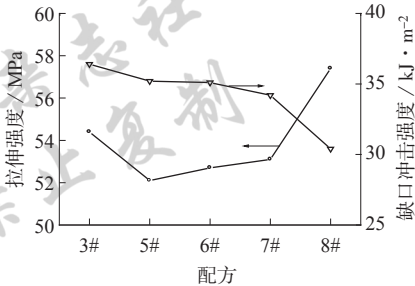


图 2 抗氧剂对增韧 PA6 力学性能的影响

(2) 老化性能

图 3、图 4 分别为材料老化前后的拉伸强度和冲击强度对比。

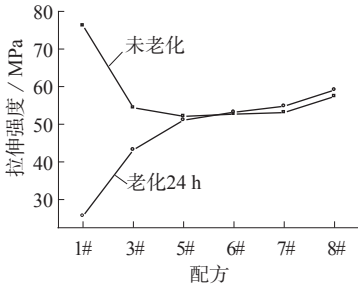


图 3 材料老化前后的拉伸强度对比

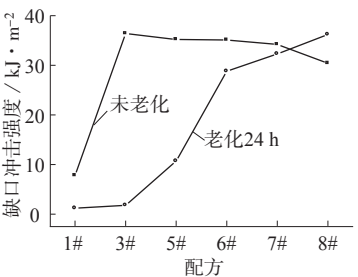


图 4 材料老化前后的冲击强度对比

从图 3 与图 4 可以看出, 经过 24 h 老化后, 未加抗氧剂的材料已经变得很脆, 简支梁缺口冲击强

度在 2.0 kJ/m^2 以下,失去使用价值,而且拉伸强度也下降了许多,添加增韧剂的 PA6 材料体系抗老化性能有很大改善。对比增韧和未增韧的 PA6,增韧材料的性能保持率要比未增韧的材料高,说明增韧剂的加入对 PA6 材料的抗热氧老化是有利的。热老化过程中产生的活性自由基在链反应过程中攻击 POE 分子时会有交联反应发生,延缓了 PA6 树脂基体的老化。

比较不同的抗氧化剂体系,可以发现抗老化效果顺序为:铜盐抗氧化剂 > 1098 + 626 抗氧化体系 > 1098 抗氧化体系 > 1010 + 626 抗氧化体系。

添加铜盐抗氧化剂的体系在经过 24 h 老化后其各项力学性能不但没有降低,反而有所提高。金属离子在聚烯烃体系中是材料老化的催化剂,在 PA6 树脂体系中是高效的抗热氧老化助剂,铜盐抗氧化剂中的 Cu^{n+} 一方面可以与 PA6 分子形成络合物,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,从而抑制活性自由基链反应的进行,避免高分子链断裂。在分解氢过氧化物的过程中, Cu^{n+} 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^[9]。

抗氧化剂 1098 是一种分子内复合型抗氧化剂,具有受阻酚和受阻胺类抗氧化剂的双重功效,其分子结构与 PA6 的分子结构相似,与 PA6 树脂有很好的相容性,在 PA6 树脂基体中很容易分散,其在 PA6 树脂基体中的抗热氧老化作用明显比抗氧化剂 1010 好。受阻酚抗氧化剂与亚磷酸酯类氢过氧化物清除剂在抗氧化机理上有明显的互补性,复配使用可以产生明显的协同效应^[10]。

2.3 老化时间对增韧 PA6 性能的影响

图 5、图 6 分别示出老化时间对 PA6 材料拉伸强度和缺口冲击强度的影响。从图 5、图 6 可知,添加抗氧化剂的增韧改性 PA6 材料,在老化初期其各项性能没有下降,甚至稍有提高,这与 PA6 树脂的老

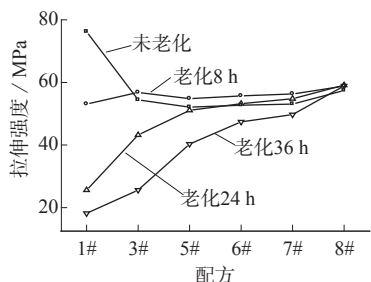


图5 老化时间对PA6拉伸强度的影响

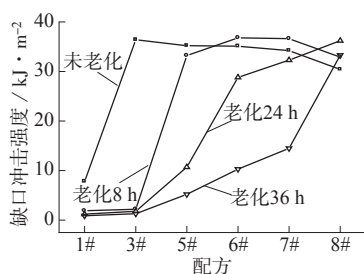


图6 老化时间对PA6冲击强度的影响

化机理有密切关系。老化初期,树脂体系中产生的活泼自由基大部分被抗氧化剂消耗掉,同时会有很少量的活泼自由基引发 PA6 高分子链的交联以及 POE 弹性体分子链的交联反应,少量的分子链交联提高了材料的力学性能。在热氧老化过程中,铜盐抗氧化剂体系的力学性能缓慢提高,抗氧化剂 1098 体系比抗氧化剂 1010 体系对 PA6 材料的抗热氧老化作用更大,老化 24 h 后,抗氧化剂 1098 + 626 体系仍能保持 90% 的力学性能,因此铜盐和 1098 + 626 抗氧化剂体系均是 PA6 材料优异的抗氧化剂。

2.4 抗热氧老化增韧 PA6 材料在汽车燃油管路中的应用

选取 7#、8#配方的材料注射成型汽车燃油管路管件,经 160°C 老化 24 h 后做落球冲击性能测试,钢球质量为 1.0 kg ,高度为 0.75 m ,分别冲击 3 次均未破裂,可以满足使用要求。

3 结论

(1) POE-g-MAH 弹性体在增韧 PA6 体系中一定程度上可以起到抗热氧老化的作用。

(2) 抗氧化剂 1098 和亚磷酸酯类抗氧化剂 626 复配使用在 PA6 体系中有协同作用。

(3) 铜盐抗氧化剂和抗氧化剂 1098 及其复配抗氧化剂体系都是 PA6 树脂体系的高效抗氧化剂,铜盐抗氧化剂对增韧 PA6 体系的抗热氧老化作用更为明显。抗氧化剂 1010 复配体系对 PA6 树脂的抗热氧老化作用有限。

(4) 选用铜盐抗氧化剂和 1098 复配抗氧化剂的增韧 PA6 材料可以满足汽车燃油管路系统的抗热氧老化要求。

参考文献

- [1] 付维舟. 尼龙在汽车上的应用和发展浅析[J]. 当代汽车, 1992, 31(1): 2-4.
- [2] 何伟, 李振中, 张文熊. 聚酰胺复合材料增强增韧研究进展[J]. 中国塑料, 2006, 20(3): 1-6.
- [3] 杨其, 毛益民, 黄亚江, 等. 改性 EPDM 增韧 PA 的研究进展[J]. 塑料科技, 2004(5): 58-60.

- [4] 孟祥艳, 郑会保, 魏莉萍, 等. 热老化时间对 PA66 动态力学性能影响的研究[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(10): 57-59.
- [5] 吕桂英, 朱华, 林安, 等. 现代测试技术在聚酰胺老化研究中的应用[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(2): 64-67.
- [6] 郭熙桃, 赵耀明, 宁平. 胺类改性剂对尼龙 6 热氧稳定性能的影响[J]. 塑料工业, 2005, 33(1): 46-48.
- [7] 李荣福, 胡兴洲. 聚酰胺热氧化降解机理[J]. 高分子学报, 2000(4): 136-141.
- [8] 汪晓东, 张强, 金日光. POE-g-MA 增韧 PPO/尼龙 6 合金的制备和性能[J]. 材料研究学报, 2002, 16(2): 193-199.
- [9] 李荣福, 胡兴洲. 金属杂质对聚酰胺热氧化降解的影响[J]. 合成材料老化与应用, 1999(1): 5-12.
- [10] 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.

STUDY ON THERMAL OXIDATIVE AGING OF TOUGHENING POLYAMIDE AND APPLIED TO AUTOMOBILE

Liang Huixia¹, Zhang Donghong¹, Zhang Yunxiao¹, Miao Zhenwei², Yuan Huilin³

(1. College of Chemical Engineering, Shijiazhuang University, Shijiazhuang 050035, China;

2. Zhengbang Nylon Limited Company of Ningbo City, Ningbo 315400, China;

3. School of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT The effects of maleic anhydride grafted POE, copper oxidation inhibitor, hindered phenolic antioxidants 1010/1098 and compounded phosphate antiloxidant 626 on the thermal oxidative aging properties of toughening polyamide 6 were studied separately, and the effects of oxidations and aging time on the mechanical properties of polyamide 6 were studied. Experiment results provided that the proper oxidation with polyamide 6 could keep mechanical properties at the rate of 90% above in condition of temperature 160℃ and thermal oxidative for 24 h, and the material could meet requirements of fuel tubes system of automobile.

KEYWORDS polyamide, thermal oxidative aging, toughening, antioxidant, automobile

Univation 拟在张家港建聚乙烯催化剂工厂

Univation Technologies LLC 公司正计划在中国张家港新建一座聚乙烯催化剂生产厂,定于2011年投产。

这家总部位于美国休斯顿的公司宣布,新厂将生产 UCATTJ 高生产率催化剂,这种催化剂被添加到各类线性低密度和高密度聚乙烯产品中。Univation 公司目前在中国已投入运作或正在建设的 Unipol 聚乙烯加工项目有 20 多个,而此次建新厂进一步加强了该公司对这一地区的承诺。

公司总裁 Kenneth Glover 说:“我们不断寻找各种方法,帮助我们的客户提高运作可靠性并降低成本。新厂建成后,凭借地域上的邻近,将使我们的低值催化剂产品更快抵达客户手中。”中国工厂将满足 Unipol 聚乙烯气相工艺受许可方日益增长的需求。

Univation 公司由位于美国休斯顿的埃克森美孚化工公司和位于美国密歇根州 Midland 的陶氏化学公司合资组建。该公司称,将继续从位于北美的多座工厂供应 UCAT 传统型催化剂、XCAT 茂金属催化剂和 Prodigy 双峰催化剂。

(中聚网)

英力特打造 PVC 产业优势

作为西部地区的大型氯碱生产企业,英力特具备能源、资源和“热电-电石/烧碱-聚氯乙烯树脂”一体化生产优势,2008 年公司的聚氯乙烯树脂毛利率为 17.94%,高于同行业电石法上市公司 5.37% 的平均水平。同时,公司在国内首次采用 108 m³聚合釜,首次引进阿法拉法蒸发工艺,首次使用杜邦第四代全氟离子交换膜。

与国内氯碱行业内多数中小企业相比,英力特具有产品质量高且稳定、污染小等优势,聚氯乙烯树脂的生产、销售,

也成为英力特主要的利润来源,2008 年销售聚氯乙烯树脂所产生的毛利额占英力特总毛利额的 60.67%。依靠产业链优势及宁夏和周边地区的煤炭、石灰石、原盐等资源储量优势,英力特获得了低成本优势。

(徐)

博禄公司聚烯烃联合体将于 2010 年正式投产

博禄公司一位高级管理人员表示,公司当前正在建立第一线的销售队伍和物流中心,为 2010 年 6 月即将正式投产的新建聚烯烃联合体的产品销售做准备。该公司位于阿布扎比鲁韦斯的博禄 2 号项目建设工作已经完成约 80%,预计从 2010 年中期将开始向外输出产品。该项目包括一套 150 万 t/a 的裂解装置,以及 54 万 t/a 的聚乙烯和 80 万 t/a 的聚丙烯产能。博禄公司当前正在中国广州、上海以及新加坡建立物流中心,产品处理能力分别为 24.6 万 t/a、60 万 t/a 和 33 万 t/a。他们还在中国新建一套 5 万 t/a 的配混装置,预计在 2010 年中期建成投用,以满足汽车领域对聚合物配混物的需要。

(中聚网)

无毒树脂造玻纤电线杆寿命长

巴西一家公司最近成功研发玻璃纤维(GF)电线杆,该电线杆使用无毒树脂为原料,利用新技术制造,不释放挥发性有机物,不污染环境。虽然价格比普通电线杆高一倍,但使用寿命长达 80 年,而普通木质或水泥电线杆只有 15~40 年。这种 GF 电线杆有一层紫外线的保护膜,颜色可以任意选择,外观漂亮,而且不怕虫咬和腐蚀,基本上不用维修。其质量只有 120 kg,是水泥电线杆的 1/8,因此便于运输,特别适用于交通不便的山区。此外,GF 电线杆弹性较好,汽车撞上后受损较小,可以减少人员伤亡,且撞坏后可以现场修复,不需停电,因 GF 不导电,工人可以安全操作。(工塑网)