

玻璃纤维增强尼龙 66 长期老化性能研究

孙洲渝¹ Jaap van der Woude² Shirley Lai³ Joe Yu¹

(1. PPG 玻璃纤维苏州研发中心, 苏州 215009; 2. PPG 玻璃纤维荷兰研发中心, Hoogezaand 9600;

3. PPG 玻璃纤维美国研发中心, Shelby 28150)

摘要 针对玻璃纤维增强尼龙长期耐热老化性影响因素过多、测试结果很难重复的问题,提出利用试验设计技术,设计了一个 4 因子多水平的试验,因子包括玻璃纤维、基体树脂、试样放置方式和老化时间。发现不同基体树脂、不同的试样放置方式对长期老化具有非常显著的影响。根据实际结果,指出利用旋转试样来消除热老化烘箱中温度不均等因素,可获得具有对比意义的试验数据。

关键词 玻璃纤维增强 尼龙 66 热老化 试验设计

尼龙(PA)作为五大工程塑料之首,具有优良的耐化学药品性、耐热性、耐磨性和力学性能。据统计,PA 最大应用市场是汽车产业^[1],而汽车发动机周边具有高温、化学物质复杂等特点,用作汽车功能件的塑料件必须满足耐高温和长期耐热老化等要求^[2]。

对于工程塑料的长期耐热老化性能测试,因为测试时间长,测试结果很容易受到以下因素影响,如烘箱类型,温度随时间的波动,温度随烘箱内部空间位置的波动,设置温度、显示温度和实际温度的差异,进风速度和换风速率等,因为有这些比较难控制的因素影响,导致最终测试结果很难有重复性^[3]。ASTM D5510 - 94, ASTM D3045 - 92, ISO 188, ISO 2578 分别对烘箱类型、测试温度、试样摆放、试样间距都作了具体要求^[4-7]。根据老化时间长、波动大的特点,本试验应用试验设计技术,设计 33% 玻璃纤维(GF)增强 PA66 复合材料在 180℃ 下 500、1 000、1 500、2 000 h 老化试验,并独创性地在烘箱内旋转试样,以此消除各种波动对最终结果的影响,从而获得具有对比意义的测试结果。

1 试验设计

根据需要,本试验采取一个 4 因子多水平的方案,并选取拉伸强度、断裂伸长率、无缺口 Charpy 冲击强度(简称冲击强度)作为响应,总共试验次数为 60 次。

1.1 因子说明

本试验选取 GF、PA66 树脂、试样放置形式、老化时间 4 个因子,其中 GF 3 水平,分别是 PPG 昆山工厂 PA 专用 GF HP3540(记为 KS HP3540),PPG 嘉义工厂 PA 专用 GF HP3540(记为 CY HP3540)和 PPG 昆山工厂 PA 专用耐醇解级 GF HP3610(记为

KS HP3610)。

PA 树脂为 2 水平,分别是杜邦公司通用级 PA66 101L 和耐热老化级 PA66 103HSL。

试样放置形式为 4 水平,分别于烘箱中层的左、右靠两边位置静置两组试样,同时在中层保持一组试样旋转,在烘箱的下层静置一组试样。

老化时间为 4 水平,测试在 180℃ 下分别老化 500、1 000、1 500、2 000 h 的老化性能。

1.2 响应说明

本试验选取拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度作为响应,其中拉伸强度和断裂伸长率按 ISO 527 - 2 测试,测试速率为 5 mm/min;冲击强度按 ISO 179 - 1 测试,试样尺寸为 80 mm × 10 mm × 4 mm。

2 实验部分

2.1 原材料

GF:如 1.1 所述,GF 选择 PPG 在不同工厂生产的产品,每个产品选择 6 个批次,然后将 6 个批次进行混合作为一种 GF,分别为 KS HP3540、CY HP3540 和 KS HP3610;

PA66 树脂:通用级 PA66 101L 和抗热老化级 PA66 103HSL,杜邦新加坡工厂。

2.2 主要设备与仪器

双螺杆挤出机:W&P ZSK40 型, $L/D = 40$,德国 Coperion 公司;

注塑机:DEMAG ERGOTECH 50 - 200 型,德国 Demag 公司;

老化烘箱:LC223 型,日本 ESPC 公司;

万能材料试验机:5582 型,美国 Instron 公司;

冲击试验机:IT504 型,美国 Tinius&Olsen 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-4700 型, 日本日立公司。

2.3 试样制备

短切 GF 通过失重秤由侧喂料口加入, PA66 树脂由主喂料口加入, GF 质量分数控制为 33%, 产量为 45 kg/h, 物料经过共混挤出后, 拉条、冷却、切粒得到粒料, 将此粒料干燥后注射成型, 得到 ISO 标准试样, 状态处理后测试干态力学性能, 剩余试样放入老化烘箱, 分别于 500、1000、1500、2000 h 后取出进行测试, 具体挤出、注射成型工艺条件如表 1 所示。

表 1 试样挤出、注射成型工艺条件

项 目	工艺参数
挤出温度 / °C	260 ~285
熔体温度 / °C	290 ~300
螺杆转速 / r · min ⁻¹	175
注射温度 / °C	280 ~290
注射速率 / mm · s ⁻¹	40
前后模具温度 / °C	95
注射螺杆转速 / r · min ⁻¹	90

3 结果与讨论

3.1 老化时间对力学性能的影响

将经过不同老化时间的试样进行力学性能测试, 得到拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度试验数据, 图 1 为在旋转情况下老化时间对拉伸强度和冲击强度的影响。

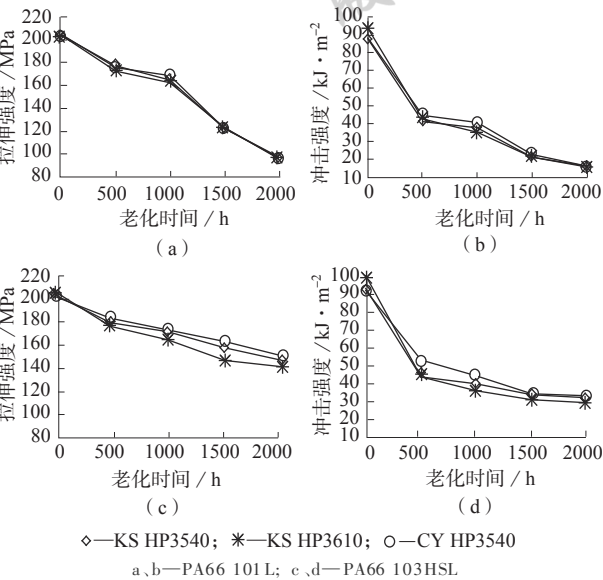


图 1 试样旋转情况下老化时间对 33% GF 增强 PA66 拉伸、冲击性能的影响

由图 1 可见, 对于拉伸强度, 老化时间越长, 力学性能下降得越厉害, 在老化 2 000 h 后, 对于未添加热稳定剂的 PA66 101L, 拉伸强度大致下降到

50% 左右, 对于添加了热稳定剂的 PA66 103HSL, 拉伸强度始终处于缓慢下降过程, 到老化 2 000 h 后, 拉伸强度还能保持 70% 以上, 说明在 PA66 材料中加入热稳定剂, 对材料的长期老化性能起至关重要的作用。通过使用 JMP 软件进行拟合, 发现不管是何种树脂体系, 其拉伸强度和老化时间都存在非常强的线性关系, 显著性概率 (P 值, 小于 0.05 为显著) 都远小于 0.0001。对于冲击强度, 不管树脂是否加入热稳定剂, 冲击强度都在老化 500 h 后迅速下降, 然后非常缓慢地变化, 特别是加入热稳定剂的树脂体系, 冲击强度在老化 500 h 后变化非常缓慢, 同样用 JMP 软件进行拟合, 冲击强度和老化时间也具有非常强的线性关系, 其 P 值也远远小于 0.0001。

通过 SEM 观察老化前、后的拉伸试样断口的微观形貌, 可以直接观察经过长时间老化后 GF 与树脂的界面粘结情况, 如图 2 所示。

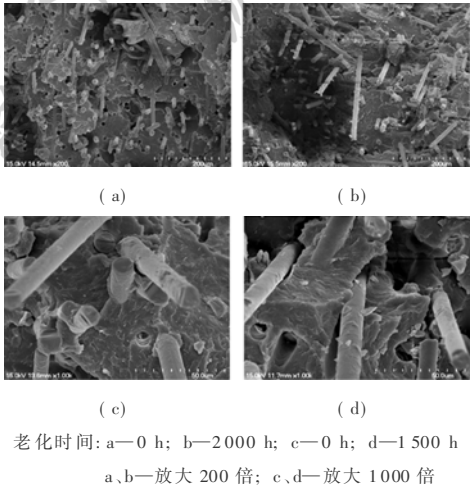


图 2 老化时间对 GF 与 PA66 101L 树脂基体界面的影响

图 2a 和图 2b 为未加热稳定剂的 PA66 101L 在未老化和老化 2 000 h 后放大 200 倍的 SEM 照片。在未老化的图 2a 中, GF 和树脂结合紧密, GF 拔出长度较短, 试样所受的拉力能很好地通过树脂和 GF 界面传递到 GF 上, 而在老化 2 000 h 后 (图 2b), GF 拔出长度较长, 个别 GF 拔出长度超过 200 μm, 说明经过长时间老化后, GF 和树脂界面的作用力已经变弱, 很难形成有效的力传递效果, 最终导致力学强度下降。

图 2c 和图 2d 是 PA66 101L 在未老化和老化 1 500 h 后放大 1 000 倍的 SEM 照片。从图 2c 和图 2d 同样可以发现以上所述结果。

3.2 试样放置方式对力学性能的影响

前面已经提到, 对于同一个烘箱, 由于温度随时

间的波动, 温度随烘箱内部空间位置的波动, 设置温度、显示温度和实际温度的差异, 进风速度和换气速率等因素的影响, 很难得到具有重复性的结果。笔者将同一种试样, 放置在烘箱中不同位置, 分别于烘箱中层的左和右靠两边位置静置两组试样, 同时在中层保持一组试样旋转, 在烘箱的下层静置一组试样。在 500、1 000、1 500、2 000 h 老化后分别测试不同位置下各组试样的力学性能。

图 3 ~图 5 是不同位置情况下 33% GF 增强 PA66 的力学性能。

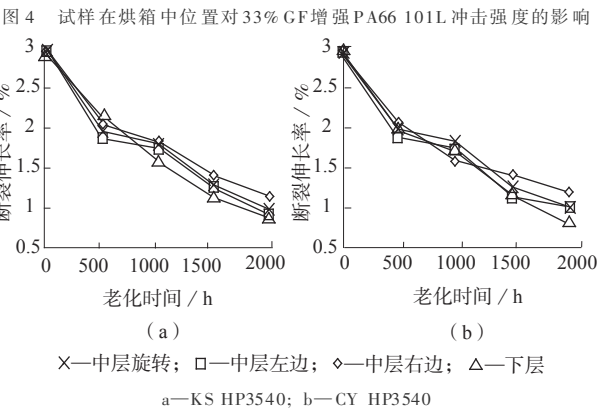
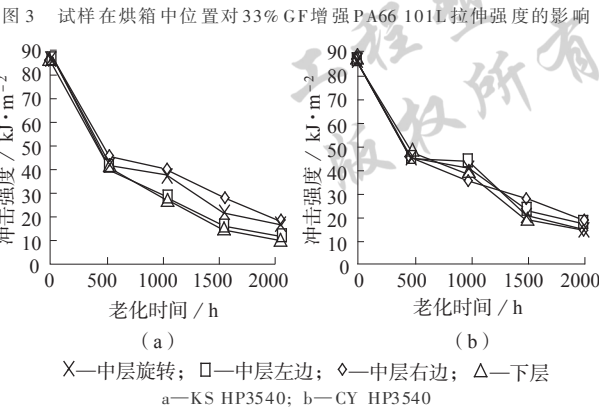
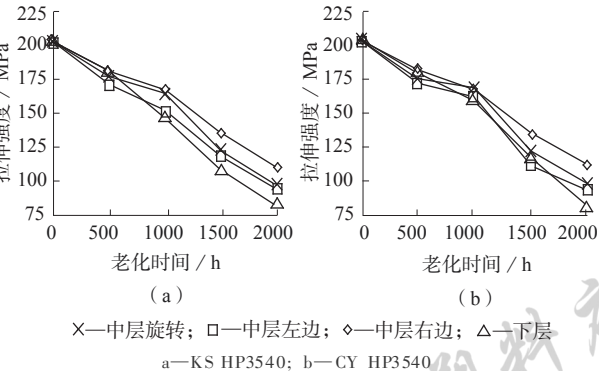
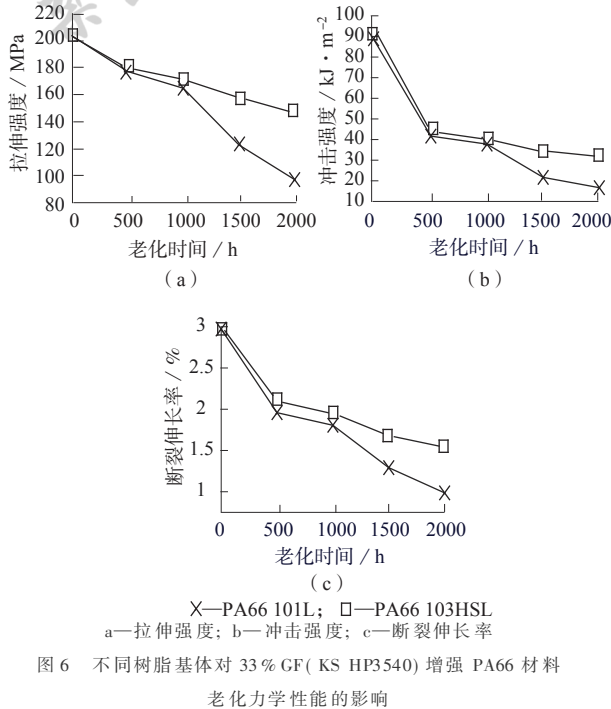


图 3 ~图 5 可见, 对于同一种材料, 在老化时

间小于 1 000 h 时, 不同位置的试样性能差距并不是非常明显, 但对于 1 500 h 和 2 000 h 老化结果, 位置对性能的影响比较明显。对于本试验中的位置, 放置在中层右边的试样测试结果更高, 而放置在烘箱下层的试样力学性能最低。这点比较容易理解, 根据温度梯度, 越在烘箱下层, 温度越高, 当这种长时间的温度差异积累后, 即表现在力学性能上的巨大差异, 根据试验设计, 旋转试样的力学性能大致处于平均值, 由此可见旋转试样能很好地消除位置差异所带来的力学性能差异。

3.3 不同树脂对力学性能的影响

在试验设计过程中, 对于树脂基体选择通用级 PA66 101L 和抗热老化级 PA66 103HSL 进行对比测试, 图 6 示出不同 GF 增强 PA66 101L 及 PA66 103HSL 的老化力学性能差别。从图 6 看出, 在老化时间小于 1 000 h 时, 是否加入热稳定剂对最终力学性能影响并不大, 但是在老化 1 500 h 和 2 000 h 后, 无论是拉伸强度、冲击强度还是断裂伸长率, 加入热稳定剂的树脂基体表现出更高的力学性能。



通过 SEM 观察不同树脂基体老化前后拉伸断口的微观形貌, 结果见图 7。由图 7 可知, 两种树脂基体经过 2 000 h 老化后, 两者都有比较长的 GF 被拔出, 说明老化对 GF 和树脂基体的界面影响比较接近, 从而导致弱的界面力, 但是对于加入热稳定剂的 PA66 103HSL 基体树脂, 其树脂本身断裂呈现出

相对韧性,而没有添加热稳定剂的 PA66 101L 基体树脂,断裂面则显得脆,呈现出脆性断裂的特性。由图 7 还可看出,在老化时间小于 1 000 h 时,两种树脂体系的断裂形貌并没有明显差别,如图 7a、图 7b 所示,但是老化时间在 1 500 h 和 2 000 h 后,其拉伸断裂形貌差别逐渐变得明显。

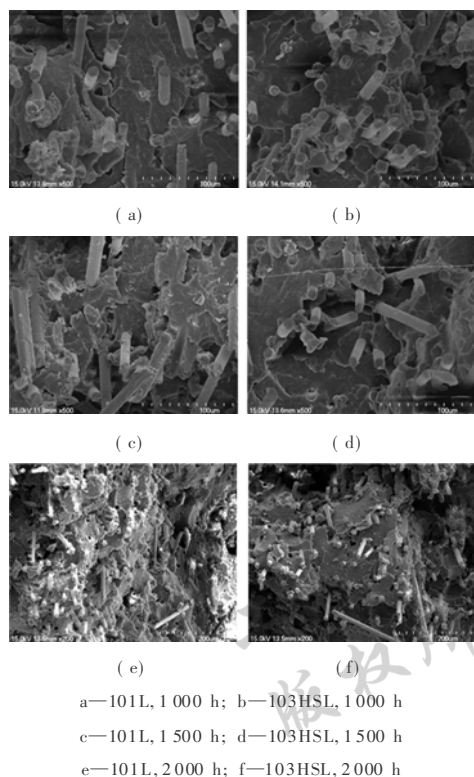


图 7 不同老化时间、不同树脂基体的 GF 增强 PA66 的 SEM 照片

3.4 不同 GF 对力学性能的影响

图 8 分别比较了不同工厂同一种 GF HP3540 和耐醇解 GF HP3610 增强 PA66 老化不同时间后的拉伸强度和冲击强度的差别。由图 8 可见,对于不同产地的同一产品 HP3540,两者高度重叠,完全可以相互替代,而耐醇解 HP3610 和 HP3540 也完全可以相互替代,对最终性能没有任何影响。对于不同的 PA66 101L 和 PA66 103HSL 树脂体系,通过 JMP 软件拟合发现,其 P 值为 0.55 和 0.05,也表明在力学性能只考虑热老化方面可以相互替代。

4 结论

(1) 对于 33% GF 增强 PA66 体系,材料的力学性能(拉伸强度、冲击强度、断裂伸长率)与老化时间呈现出明显的线性关系,对于未添加热稳定剂的 PA66 基体,拉伸强度在老化 1 000 h 后迅速下降,在老化 2 000 h 后仅为初始拉伸强度的 50%,对于冲击

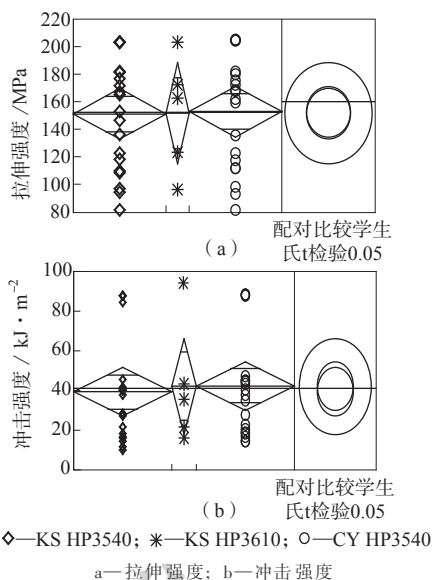


图 8 不同 GF 对增强 PA66 老化性能的影响

强度,老化 500 h 即迅速下降。

(2) 在老化测试中,试样的放置方式将会对最终性能产生影响,因为微小的热差别,在长时间积累后,体现为拉伸、冲击强度的差距,而对试样进行旋转,是非常有效地消除这种差别的手段之一。

(3) 对于不同的基体树脂,老化结果具有明显差别,具体表现在添加了热稳定剂的 PA66 树脂具有更好的耐老化性能,GF 和两种基体树脂的界面差别不是非常明显,但是基体树脂本身的老化分解差别表现得更加明显。

(4) 对于不同产地的 GF HP3540,针对热老化的拉伸和冲击性能具有完全可替代性,耐醇解 GF HP3610 在热老化力学性能方面,也完全具有替代性。

参考文献

- [1] 杨伟才.工程塑料行业十年发展回顾与展望[C]//2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集.济南:《工程塑料应用》杂志社,2008:1-3.
- [2] Eric Carlson, Ken Nelson. Nylon under the hood: a history of innovation[EB/OL]. DuPont Automotive Website.
- [3] Goran Spetz. Rubbers and elastomers-heat ageing test procedures and testing equipment-supplier data[EB/OL]. Website of Elasticon AB.
- [4] ASTM D3045-92(2003) Standard practice for heat aging of plastics without load.
- [5] ISO 2578-1993 Plastics-determination of time-temperature limits after prolonged exposure to heat.
- [6] ASTM D5510-94(2001) Standard practice for heat aging of oxidatively degradable plastics.
- [7] ISO 188-2007 Rubber vulcanized and thermoplastic-accelerated ageing and heat resistance tests.

INVESTIGATION ON LONG TERM HEATING AGING OF FIBER GLASS REINFORCED
POLYAMIDE 66 COMPOUNDS

Sun Zhouyu¹, Jaap van der Woude², Shirley Lai³, Joe Yu¹

(1.PPG Fiber Glass Application Center, Suzhou 215009, China; 2.PPG Fiber Glass Research Center, Hoogezand 9600, Netherlands;
3.PPG Fiber Glass Science and Technology Center, Shelby 28150, USA)

ABSTRACT Many factors could affect the test results of long term heating aging of fiber glass reinforced polyamide66 composite, so results was low level reproducibility, to investigate experimental characteristics of the long term heating aging test. A 4 factors and multi-level design of experiment was designed for 33% fiber glass reinforced polyamide66 compounds, the factors including fiber glass, basic resin, specimen lay-out in oven and heating aging hours, the results showed that the basic resin and lay-out in oven were key factors for long term heating aging test, also rotation of specimen was an effective way to eliminate the difference from temperature variation.

KEYWORDS fiber glass reinforcing, polyamide66, long term heating aging, design of experiment

关于召开“第五届国际化工制造商高峰会议暨第三届国际汽车塑料及创新材料发展论坛”的通知

主题: 汽车塑化——绿色高性能塑料及零部件创新应用与可持续发展

由中欧化工制造商协会、联合国工业发展组织、国际化工协会联合会、欧洲化学工业委员会联合发起组织,《工程塑料应用》杂志社协办的第五届国际化工制造商高峰会议,定于2009年11月18~20日在上海市举行。300多位来自全球的化工制造商、产业投资人及化工业界金融专家将汇聚上海,围绕新环境下的绿色制造、企业成长、新投资机会对话,论坛还将探索一套独特的绿色技术革新及合作新模式,带来创新性的解决方案。

一、会议日程及内容

1.11月18日 代表报到。

2.11月19日 上午 开幕仪式,投资人高峰会议。

讨论内容:“后危机时代”——高新精细化学制造业投资变革下的产业布局。

3.11月19日 下午 欧美亚投资人(中国)合作会议,项目洽谈。

专题内容:汽车塑化——环境友好型塑料及复合材料投资机会。

合作领域:(1)高性能塑料,特种工程塑料,高性能聚烯烃塑料,特种树脂,复合材料,环境友好材料,特种化学品,生物材料等领域;(2)并购、参股具有发展潜力低碳技术企业、高科技风险投资项目、国家重点支持绿色高新项目等。

4.11月20日 上午 国际汽车塑料及创新材料产业发展高峰会议。

专题讨论:汽车塑料及零部件如何绿色革新突破轻量化。

5.11月20日 下午 国际车用塑料技术应用峰会。

专题讨论:汽车高性能聚烯烃塑料及改性材料创新应用;汽车内外饰件绿色设计与聚氨酯及复合材料应用;汽车工业对车用塑料零部件的期望及塑料材料研发热点。

展示领域:特种树脂等塑料原料,助剂辅料;ABS,PE,PA,POM,PC,MPPO,PBT,HIPS,改性AS,改性PP,改性PVC,LCP,塑料合金,混合料,复合料,塑料制品,特种树脂,助剂辅料,注塑成型设备等。

二、会议要求

参会代表务必填好参会回执(附表),速发传真或寄回《工程塑料应用》杂志社办理参会手续。请及时与我们联系:

电话:0531-85878057,85878278

传真:0531-85947355,85878057

电邮:5947355@163.com 网址:www.epa1973.com

地址:山东省济南市天桥区天成路37号 邮编:250031

第五届国际化工制造商高峰会议组委会

《工程塑料应用》杂志社

附表 第五届国际化工制造商高峰会议暨第三届国际汽车塑料及创新材料发展论坛参会回执

会议代表信息	单位名称(中文)					
	单位名称(英文)					
	单位地址				邮政编码	
	网 址		☐ 境内 ☐ 境外		国 别	
	电 话			传 真		邮 箱
	姓 名			职 务		手 机
	姓 名			职 务		手 机
参会费用		第五届国际化工投资合作峰会、国际汽车塑料及创新材料发展论坛				RMB2980 / USD729

注:请将回执发传真或寄回《工程塑料应用》杂志社