

热老化时间对 PA66 动态力学性能影响的研究

孟祥艳 郑会保 魏莉萍 张 霞 刘运传

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 用动态力学热机械分析(DMA)仪研究了热老化时间对 PA66 玻璃化转变温度、储能柔量及表观活化能的影响,并分析了产生这些影响的原因。通过试样动态力学性能参数和活化能的突变点确定了 PA66 的临界失效时间,依据所得的临界失效时间和活化能,以及动态力学性能得到的寿命方程预估了 PA66 在 25℃下的贮存期为 40.9 年。

关键词 动态力学热机械分析仪 热老化 临界失效时间 活化能 贮存期

尼龙 66(PA66)具有密度小、比强度高、耐磨、强韧、耐寒、耐热、无毒、耐腐蚀、自润滑性能好等特点,是 PA 系列产品中开发较早、产量最大、应用最广的品种之一,不仅常用来生产各种汽车部件、机械部件、电子电气部件、包装材料等,而且在武器装备的零部件上也有广泛应用^[1]。但由于分子链极性基团的存在,PA66 易发生老化,从而导致材料的性能降低,使其使用安全性和使用寿命受到影响。很多学者都认为聚合物的老化会对材料的粘弹性产生影响,而动态力学热机械分析(DMA)是研究材料粘弹性的最常规方法,虽然目前这方面的研究不少,但结果不令人满意^[2]。利用动态力学性能参数来对常规工程塑料进行寿命预估国内外还未见报道。笔者利用 DMA 技术研究了 PA66 的动态力学性能特点及热老化时间对其力学性能的影响,确定了 PA66 的临界失效时间,并利用动态力学性能得到的寿命方程预估了 PA66 的常温贮存期。

1 实验部分

1.1 原材料

PA66: 宜兴港欣尼龙化工有限公司。

1.2 仪器、设备

DMA 仪: DMA242 型, 德国 Netzsch 公司;

冲击试验机: X CJ-40 型, 河北承德市试验机总厂;

注塑机: BA950 型, 德国 Battenfeld 公司。

1.3 试样制备

将 PA66 置于 85℃烘箱中干燥 24 h 后,采用注塑机成型为标准试样,试样尺寸为 80 mm ×10 mm ×4 mm。采用铣床加工缺口,缺口类型为 GB/T 1043-1993 中规定的 C 型缺口。将试样在 100℃下热老化,得到不同老化时间的老化试样,见表 1。DMA 测试用试样为缺口冲击试验后的老化试样。

表 1 各试样的编号及老化时间

编 号	老化时间/h
0 [#]	未老化
14 [#]	47.5
7 [#]	214.5
10 [#]	725.5
15 [#]	365.0
13 [#]	1 000.0
17 [#]	1 200.0
12 [#]	1 600.0
19 [#]	1 800.0
2 [#]	2 000.0
4 [#]	2 400.0

1.4 性能测试

老化试样的简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试,摆锤冲击速度为 2.9 m/s;

动态力学热机械性能按 GB 7141-1986 测试,变形模式为单悬臂梁弯曲,频率为 0.5、1、2、5、10 Hz;温度范围为 -120 ~150℃;升温速率 3℃/min;最大振幅 60 μm;最大动态力 3.0 N。

2 结果与讨论

2.1 热老化时间对 PA66 动态力学性能的影响

2.1.1 热老化时间对次级玻璃化转变(β转变)温度的影响

表 2 列出不同老化试样的次级玻璃化转变(β转变)温度(T_{β}) (以损耗因子的峰温为玻璃化转变温度)。从表 2 可以看出,频率对材料的 T_{β} 有明显的影 响。引入与频率无关的转变温度 T_{β}^0 ,它排除了应力作用时间对 β转变的影响, T_{β}^0 按式(1)计算^[3]:

$$T_{\beta} = T_{\beta}^0 + K f \tag{1}$$

式中: f ——频率;

K ——常数。

表 2 不同老化试样的 T_{β} 及 T_{β}^0 $^{\circ}\text{C}$

试样	T_{β}				T_{β}^0
	$f=0.5\text{ Hz}$	$f=1\text{ Hz}$	$f=2\text{ Hz}$	$f=5\text{ Hz}$	
0 [#]	-72.7	-71.6	-67.5	-61.2	-73.68
14 [#]	-65.2	-62.9	-61.3	-58.8	-64.72
7 [#]	-72.2	-72.2	-66.4	-61.7	-73.26
10 [#]	-72.0	-71.2	-61.5	-60.8	-72.96
13 [#]	-74.7	-70.3	-67.3	-60.4	-74.32
17 [#]	-74.1	-71.6	-64.6	-58.7	-74.27
12 [#]	-73.1	-69.1	-64.0	-57.9	-72.66
2 [#]	-75.0	-67.9	-65.4	-58.3	-73.42
4 [#]	-72.9	-69.2	-64.0	-58.6	-72.42

从表 2 可知, 除 14[#] 试样外, 其它试样的 T_{β}^0 差别很小, 可以认为基本不变, 说明热老化对 T_{β} 的影响较小。这是因为 β 转变是非晶区羰基运动的反映, 而老化导致的分子链的断裂主要发生在 C—C 键, 所以 β 转变受老化的影响不大。14[#] 试样的异常目前还难以解释。

2.1.2 热老化时间对 PA66 储能柔量的影响

图 1 示出不同老化时间下各试样的储能柔量与温度的关系。

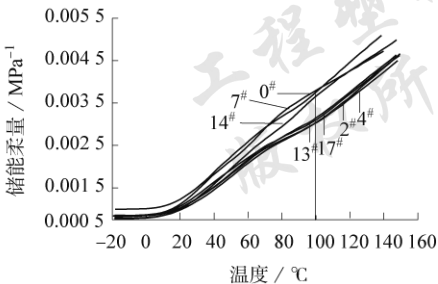


图 1 不同老化时间下各试样的储能柔量与温度的关系

从图 1 可以看出, 在 20 $^{\circ}\text{C}$ 以前, 不同老化试样在同一温度下对应的储能柔量基本相同, 说明热老化对低温时储能柔量的影响不大。随着温度的升高, 不同老化试样间储能柔量的差值开始变大。从总体上看, 储能柔量随试样老化时间的增大而降低。这是由于热老化使 PA66 内部缺陷减少, 无定形部分首先分解, 链断裂致使分子链变短, 材料的致密度提高, 材料变硬变脆。试样的冲击强度测试结果表明, 经老化后材料的冲击强度明显下降, 也验证了材料变脆、性能下降的结论。图 2 示出 100 $^{\circ}\text{C}$ 时储能柔量垂直位移因子(老化试样的储能柔量与 0[#] 试样储能柔量的差值)与老化时间的关系。由图 2 可以看出, 在老化初期, 储能柔量的变化较小, 随着老化时间的增加, PA66 的储能柔量突降, 当老化时间超过 1000 h 后, 其储能柔量的变化又趋于平缓。根据图 2 可以确定 PA66 的临界失效时间为 360.4 h。

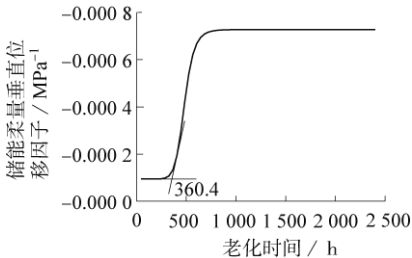


图 2 100 $^{\circ}\text{C}$ 时储能柔量垂直位移因子与老化时间的关系

2.1.3 热老化时间对表观活化能的影响

(1) β 转变的表观活化能

表 3 列出各试样 β 转变的表观活化能 E_{β} 。

表 3 试样的 β 转变的表观活化能

试样	β 转变表观活化能 $E_{\beta}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
0 [#]	65.42
14 [#]	135.63
7 [#]	64.98
10 [#]	65.98
13 [#]	57.29
17 [#]	56.77
12 [#]	54.84
2 [#]	57.50
4 [#]	56.19

由表 3 可以看出, 14[#] 试样的表观活化能最大, 这可能与 PA66 的再结晶过程有关, 再结晶使 PA66 的侧基和局部主链有所松弛, 规整性变好, 材料的韧性和强度提高。总体上试样的表观活化能随老化时间的增加而有所下降, 但达到一极小值 (54.84 kJ/mol) 时就不再下降。

(2) 玻璃化主转变 (α 转变) 的表观活化能

表 4 列出各试样的 α 转变的表观活化能 E_{α} 。

表 4 试样的 α 转变的表观活化能

试样	α 转变表观活化能 $E_{\alpha}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
0 [#]	420.72
14 [#]	390.75
7 [#]	390.79
15 [#]	367.60
13 [#]	367.33
17 [#]	368.88
19 [#]	367.72
4 [#]	368.00

由表 4 可以看出, α 转变的表观活化能与 β 转变的活化能变化趋势相似, 活化能随着老化时间的增加而不断减小, 至一极小值 (367.6 kJ/mol) 附近时不再减小。这是因为热老化使材料内部的缺陷减少, 并且首先在无定形区域发生断链, 无定形区域减小, 规整性提高, 材料变得致密, 宏观上表现为硬而脆、性能下降, 反映在玻璃化转变的表观活化能上就

是表观活化能不断而减小。笔者以 α 转变的表观活化能的极小值附近 5 个值的平均值 (368 kJ/mol) 作为 PA66 的老化活化能。通过老化时间与 α 转变表观活化能的关系曲线可以确定 PA66 热老化的临界失效时间,如图 3 所示。由图 3 可以看出,在老化 354 h 后 PA66 的 α 转变表观活化能发生大的变化,可以认为此处为老化的临界失效时间,这与根据储能柔量的变化确定的老化临界失效时间相近。

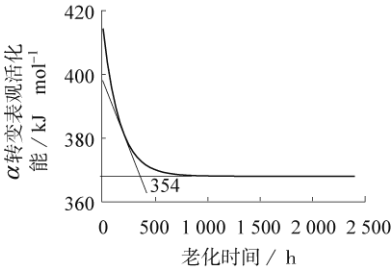


图 3 由 α 转变表观活化能确定临界失效时间

2.2 PA66 老化寿命预估

设老化寿命为 τ , 应有 $\tau=1/f$, 根据位垒理论, 温度对分子构象频率变化的影响主要取决于表观活化能 E_a , 则有^[4]:

$$f = f_0 e^{-E_a/RT} \tag{2}$$

式中: f_0 ——原频率;
 f ——温度改变 T 后的频率;
 R ——气体常数。

又水平位移因子 $\alpha_f = \frac{f_1}{f_2}$, 所以:

$$\ln \alpha_f = \ln \frac{f_1}{f_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

即:

$$\ln \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \tag{3}$$

(3) 式即是从动态力学性能获得的寿命方程。
表 5 列出不同老化试样在 α 转变及 β 转变过程中储能模量的下降情况 (频率 10 Hz)。
从表 5 可以得到, α 转变过程中不同老化时间试样的储能模量下降平均值约为 78.6%。以材料

表 5 各试样在 α 转变及 β 转变过程中储能模量的下降情况

试样	储能模量下降率 / %	
	β 转变	α 转变
0 [#]	9.1	80.5
14 [#]	10.3	82.0
7 [#]	12.7	77.6
15 [#]	10.4	79.2
13 [#]	11.9	77.4
17 [#]	10.6	78.3
19 [#]	13.1	76.3
4 [#]	15.6	77.7

储能模量下降量的 20% 为失效临界值, 失效时所需活化能为 $368 \times 20\% \times 78.6\% = 57.85 \text{ kJ/mol}$ 。将 $E_a = 57.85 \text{ kJ/mol}$, $T_1 = 373 \text{ K}$, T_1 时的老化临界失效时间 $\tau = 357 \text{ h}$ (两种方法得到的临界失效时间平均值) 代入 (3) 式, 得到 $T_2 = 298 \text{ K}$ (25℃) 时的老化寿命 τ_2 为 358 680 h, 即 40.9 年。

3 结论

- (1) 热老化对 PA66 的 β 转变温度影响较小, 对 α 转变温度影响较大。老化使材料变得致密、硬而脆, 玻璃化转变温度升高。
- (2) 热老化对 PA66 储能柔量有明显的影响, 随老化时间的增加, 储能柔量下降。
- (3) PA66 玻璃化转变的活化能随老化时间的增加而减小, 到达一极小值以后不再下降。
- (4) 分别根据 PA66 储能柔量的垂直位移因子和玻璃化主转变表观活化能的变化确定了临界失效时间, 二者具有一致性; 利用从动态力学性能得到的寿命方程计算得到 PA66 在 25℃ 下的贮存寿命为 40.9 年。

参考文献

1 区英鸿. 塑料手册. 北京: 兵器工业出版社, 1991.
2 刘景军, 李效玉. 高分子材料的环境行为与老化机理研究进展. 高分子通报, 2005 (6): 62
3 Takayuk Murrayama. Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material. Netherlands: Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.
4 T. 希腊亚马著. 聚合物材料的动态力学分析. 湛福特译. 北京: 轻工业出版社, 1988.

EFFECT OF THERMAL AGING TIME ON DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES OF PA66
Meng Xiangyan, Zheng Huibao, Wei Liping, Zhang Xia, Liu Yunchuan
(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The effects of thermal aging time on the glass-transition temperature, storage compliance and apparent activation energy of PA66 were detemined with dynamic mechanical analysis(DMA) . The reasons of this effects were also discussed. The critical time of failure was determined according to the discontinuity point of activation energy and dynamic mechanical properties. The storage life of PA66 at 25℃ was predicted to be 40.9 a by the life prediction equation using activation energy and critical failure time.
KEYWORDS dynamic mechanical analysis, thermal aging critical time of failure, activation energy, storage life