

PA66GF25 尼龙隔热条材料热氧老化性的研究

方万漂^{1,2}, 宋玉兴¹, 黄志杰¹, 张磊¹, 寇长合²

(1. 浙江俊尔新材料有限公司, 浙江 温州 325011; 2. 苍南县金宏塑胶有限公司, 浙江 苍南 325802)

摘要: 向PA66GF25尼龙隔热条材料中分别加入三种抗氧剂体系,通过测定样品热氧老化实验后的拉伸强度值,研究不同抗氧剂体系对PA66GF25尼龙隔热条材料耐老化性能的稳定作用。结果表明,三种抗氧剂体系均提高了材料的耐老化性能,尤其是含有碳自由基捕获剂的三元复配体系。同时,对尼龙隔热条材料的静态使用寿命进行了分析与预测:不含抗氧剂的材料静态使用寿命仅为4.34 a,含三元复配抗氧体系的材料则可高达57.05 a。

关键词: 尼龙隔热条; 抗老化; 抗氧剂; 静态使用寿命

中图分类号: TU55; TB114.3 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2012)04-0047-05

Study on Aging Performance of PA66GF25 Strip Material for Heat Insulation

FANG Wan-piao^{1,2}, SONG Yu-xing¹, HUANG Zhi-jie¹, ZHANG Lei¹, KOU Chang-he²

(1. Zhejiang Juner New Materials Co. Ltd., Wenzhou 325011, China;

2. Cangnan Jinhong Plastic Co. Ltd., Cangnan 325802, China)

Abstract: Three kinds of antioxidant were added in each nylon heat insulation strip materials (PA66-GF25) individually; the effect of antioxidant was characterized by change of tensile strength of nylon heat insulation strips after aging. The results indicated that all of the antioxidant prolongs the aging time of the materials; the best is ternary compound which contains C-centered radical scavengers. Besides this, the static service life of nylon heat-insulation strip material is also predicted through theory of computation; the materials without antioxidant can be used only about 4.34 years, while the materials with ternary compound have service life of 57.05 years.

Key words: nylon strip for heat insulation; anti-aging; antioxidant; static service life

断桥铝型材是一种新型节能建材,具有优异的节能效果,因而受到了市场的高度认可,其核心部件尼龙隔热条的质量至关重要。通常塑料制品的耐老化性能不佳,董传钦的研究^[1]表明,一般工程塑料在户外

使用,少则几个月,多则几年就已明显老化,各种力学性能会出现不同程度的下降。国家标准^[2]对尼龙隔热条的耐老化性能作出规定,即在(140±2)℃处理1000 h后,其横向抗拉特征值需大于50 MPa。而由于

收稿日期: 2012-02-21

作者简介: 方万漂(1979—),男,浙江苍南人,硕士,高级工程师,主要研究方向为工程塑料改性及尼龙隔热条技术。

尼龙隔热条最终用于门窗和幕墙,其设计使用寿命指标一般要求20~30年以上。因此,对尼龙隔热条材料的耐老化性能进行深入研究尤为重要,特别是进行静态使用寿命指标的分析预测,更具有现实意义。

1 实验

按表1的配方称取PA66树脂(PA66使用前,需在140℃鼓风干燥6h)、各种抗氧化剂及其他助剂,经高速搅拌混合机预混合3min,用双螺杆挤出机熔融、共混、挤出,共混过程中,在双螺杆挤出机的第二加料口加入短切玻璃纤维,材料中玻纤的质量分数控制在 $25\% \pm 2.5\%$,所得料条冷却后,用切粒机切粒。共混挤出工艺参数如下:转速300 r/h,挤出机1和3—5区、2区、6区的加热温度分别为270℃,280℃及275℃,机头温度为280℃。所得共混料经干燥后,在自行设计的尼龙隔热条机组上挤出成型,并切取一定长度的I-14.8规格试验标准样条。将样条放置于恒温鼓风老化箱中,温度设定为140℃,每隔100h取出5个样条,在微机控制电子万能试验机上,按照GB/T 23615.1—2009进行横向抗拉强度特征值测试,数据结果取平均值。并按照同样的方法测试160℃和180℃老化条件下的抗拉强度数据。

表1 含不同抗氧化剂的尼龙隔热条材料配方

Tab.1 Formulas of nylon heat insulation strip containing different antioxidant

配方 编号	质量分数/%			
	受阻酚 1098	胺类抗 氧剂217	亚磷酸酯 168	自由基 捕获剂
A0	0	0	0	0
A1	0.150	0	0.150	0
A2	0.100	0.100	0.100	0
A3	0.125	0	0.125	0.05

2 结果讨论

2.1 老化过程中横向抗拉特征值的变化

2.1.1 未添加抗氧化剂的材料

聚酰胺的主链是由C—N键和C—C键共同组成

的,酰胺键CONH是整个链的薄弱环节,它的离解能较低,分子链易在此处断链。热和氧是聚酰胺老化降解的主要因素,在无氧条件下,聚酰胺相当稳定,即使加热到170℃,强度也不降低;在空气中,80℃以下能经受长时间的热作用,但加热到120℃以上时,强度就会迅速降低,并发黄、发脆。其机理是:在链断裂引发后,会形成 $\text{CO}\cdot$ 、 $\text{NH}\cdot$ 、 $-\text{CH}_2\cdot$ 等自由基,然后发生进一步的交联或降解,热老化过程中会脱出 ϵ -己内酰胺等产物^[3-4]。董国君的研究^[5]亦表明,PA66在110℃条件下进行热老化,断裂伸长率降低到0的时间只有570h。

根据聚酰胺热氧老化机理^[6-9],在尼龙隔热条成型加工过程中,可以通过添加不同种类的抗氧化剂,实现对尼龙隔热条材料的防老化处理。传统的受阻酚类、胺类、亚磷酸酯类抗氧化剂对提高聚酰胺的耐老化性能均有一定效果,比较典型的包括1010,1076,1098,217,168,216,DLTP等。实际使用中,一般是复配使用,以充分利用不同种类抗氧化剂之间的协同效应。从图1中可以看出,未添加抗氧化剂的尼龙隔热条(A0配方)在140℃的老化条件下,横向抗拉强度特征值500h后就下降了50%左右,700h后特征值保持率只有20%,属于完全老化,尼龙隔热条失去了使用价值。这与董国君等人^[5]采用断裂伸长率表征PA66纯树脂耐老化性能的结论相一致。A0配方的尼龙隔热条在160℃和180℃老化条件下,横向抗拉强度特征值下降到20%的时间更短,分别为400h和300h,完全符合时温等效原理。因此,不添加抗氧化剂的尼龙隔热条长期耐老化性能是不理想的,应引起业内相关人员的高度重视。

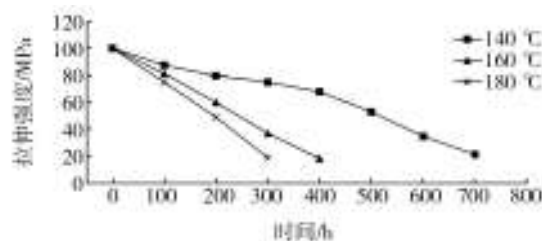


图1 未添加抗氧化剂的尼龙隔热条拉伸强度-时间关系

Fig.1 Tensile strength and time relation of nylon heat insulation strips without antioxidant

2.1.2 受阻酚/亚磷酸酯体系

在热氧的作用下,聚酰胺材料大分子链的结构

会发生某些变化,通过红外光谱分析可知,材料中产生了含羰基的羧基、醛基或酮等基团^[10],受阻酚/亚磷酸酯体系能够有效抑制这些基团的生成。有研究表明,单独添加这两种抗氧剂中的一种,防止尼龙在热加工过程中降解的作用都不明显^[11]。受阻酚抗氧剂属于链终止型抗氧剂,能够迅速终止动力学链,以阻止自动氧化链反应的增长,但同时会产生过氧化物,这又是自由基的来源,而作为预防型的亚磷酸酯抗氧剂,恰好能与过氧化物反应,切断产生自由基的根源,所以两种抗氧剂进行复配具有很好的协同作用。

由图2可以看出,与未添加抗氧剂时相比,受阻酚/亚磷酸酯体系有效提高了材料的耐老化性能。不过,隔热条在140℃老化1000h后,横向抗拉强度特征值小于50MPa,不能满足国家标准要求。这是由于尼龙隔热条材料自身的加工温度高达280℃,同时经过双螺杆加工和隔热条制品挤出加工两道工序,加上抗氧剂自身耐高温性差及添加量不高导致。

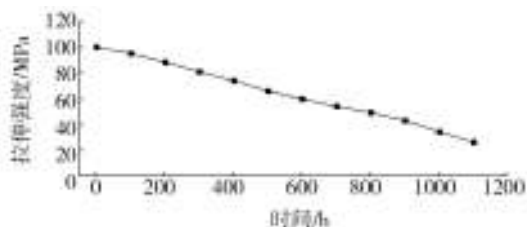


图2 添加受阻酚/亚磷酸酯体系的尼龙隔热条拉伸强度-时间关系

Fig. 2 Tensile strength and time relation of nylon heat insulation strips containing hindered phenol/phosphite system

2.1.3 胺类抗氧剂/受阻酚体系

胺类抗氧剂通过捕获自由基、分解氢过氧化物、传递激发态能量等多种途径增加聚合物的稳定性。到目前为止,有大量研究^[12-15]表明,胺类抗氧剂与受阻酚复配使用,能产生很好的协同作用。其协同作用的解释有很多种。其一,受阻酚在捕获自由基的同时,易生成自由基的过氧化物ROOR和ROOH,胺类抗氧剂可以使它们失活,从而防止它们的热分解。其二,在热氧老化条件下,能生成较高浓度的氮氧自由基,它在发挥稳定作用时,生成的烷基羟胺在高温下易热解或与过氧自由基反应,从而再生了氮氧自由基,由于氮氧自由基和受阻酚的相互补偿作用,两种活性链终止剂得到了再生而产生了协同作用。其三,当它们共同使用时,高活性抗氧剂可以捕

捉自由基,使活性链反应终止;而低活性的抗氧剂可以给高活性抗氧剂供给氢原子,使之再生,同时形成的低效抗氧剂自由基又可以和过氧化物结合,从而终止链反应的进行。李兰艳等人^[16]的实验也证实,采用胺类抗氧剂217与1010的复配体系和单独使用217或者1010相比,在125℃的热老化试验条件下,有更好的耐老化效果。图3表明,胺类抗氧剂与受阻酚复配使用,有很好的协同作用,140℃老化1000h后,隔热条的横向抗拉强度特征值大于50MPa,完全符合尼龙隔热条国家标准的要求。

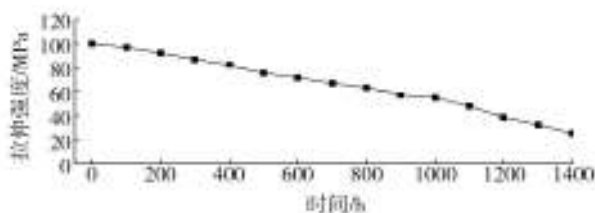


图3 添加胺类抗氧剂/受阻酚体系的尼龙隔热条拉伸强度-时间关系

Fig. 3 Tensile strength and time relation of nylon heat insulation strips containing amine/hindered phenol system

2.1.4 受阻酚/亚磷酸酯/碳自由基捕获剂三元复配体系

碳自由基P·、烷过氧自由基POO·、烷氧自由基PO·与羟基自由基HO·,是聚合物在加工和使用过程中引起其降解的主要活性中间体,而碳自由基又是产生其他自由基的根源,因此对降解所产生的碳自由基进行捕获是减缓聚合物老化最有效的途径。碳自由基捕获剂作为新型的高效抗氧剂,具有添加量少、抗老化效率高、可“再生”受阻酚类传统抗氧剂等特性,使得传统的主/辅二元复配抗氧体系发展为三元复配体系,并成为塑料抗老化技术发展的新趋势。传统聚合物抗氧稳定性的核心集中在捕获过氧自由基和有效分解氢过氧化物方面,受阻酚等主抗氧剂和亚磷酸酯、硫代酯等辅助抗氧剂正是为此而开发和应用的。虽然此二元稳定系统有效地延缓了聚合物的老化,但在需要提高加工温度和最终产品的应用性能时,通常需要通过提高抗氧剂的浓度来实现。这样不仅提高了制品的成本,还可能引起添加剂的不相容性或者添加剂的相互作用而限制其应用。碳自由基捕获剂能够对加工过程中所产生的大量以碳为中心的碳自由基进行捕获,使得聚合物的

自氧化过程在一开始就受到限制。同时,碳自由基捕获剂的使用可降低受阻酚类抗氧剂的使用量^[17]。图4表明,添加少量的碳自由基捕获剂,获得了优异的耐老化性能。在140℃老化1000h后,隔热条的横向抗拉强度特征值保持率将近80%,大大延长了老化失效时间,经1800h热氧老化后,拉伸强度保持率仍高达40%,即使在高达180℃的老化试验条件下,1000h热氧老化后,尼龙隔热条的拉伸强度仍大于50MPa,远远超出国家标准的要求。

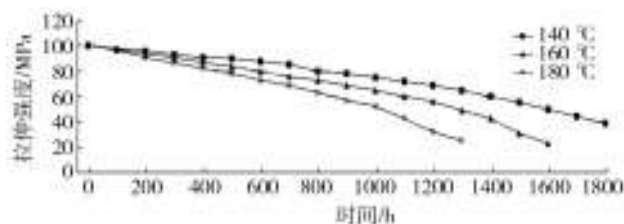


图4 添加三元复配抗氧剂的尼龙隔热条拉伸强度-时间关系
Fig.4 Tensile strength and time relation of nylon heat insulation strips containing ternary complex antioxidant system

2.2 尼龙隔热条静态使用寿命的分析与预测

关于聚合物的老化,前人进行了大量研究^[18-20]。理论上讲,凡是在暴露试验中会发生明显变化,并有技术手段测量具体指标的参数均可作为评价指标。作为结构件,选择力学机械性能作为评价指标比较科学,拉伸强度和伸长率是表征材料强度和韧性的两个关键指标。对于PA66GF25材料而言,由于玻纤具有明显的刚性,导致在老化过程中,伸长率指标变化幅度并不特别明显,而实验测试的误差可能对结果的影响非常大,因此选择拉伸强度指标更为科学,这在隔热条国家标准中亦有体现。

笔者采用热空气老化试验,考察不同抗氧剂复配体系的PA66GF25尼龙隔热条在实验过程中横向抗拉特征值的变化,以对断桥铝型材用尼龙隔热条材料的静态使用寿命进行分析与预测。寿命预测的前提是,以尼龙隔热条横向抗拉强度特征值保持率降至70%作为达到有效耐用寿命的判别标准。这是结合实际用途,经综合考虑确定的,主要考虑到断桥铝型材国家强制标准中的横向抗拉强度规定、实际使用光照及温度环境、PA66GF25材料实际物性(经过前人的研究,已知PA66GF25材料在高温下可保持较高的机械强度,许多进口材料黄卡认证的长期使

用温度可达150℃,可查UL黄卡信息得知)、尼龙隔热条国家标准中的常温横向抗拉强度特征值规定、PU注胶隔热材料横向抗拉强度规定。

在无阳光和较弱散射光存在的条件下,尼龙隔热条材料的氧化速度和老化时间服从Arrhenius定律。这个定律把大部分化学反应与温度关联起来,最终的活化能实质上保持恒定。根据时温等效原理,将高温下测得的数据外推至低温(使用温度)下是可能并可靠的。Arrhenius公式如下:

$$K=Z \cdot \exp [-E/(RT)] \quad (1)$$

对公式两边取对数得:

$$\ln K=-E/(RT)+C \quad (2)$$

式中: R 为气体常数, $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; E 为活化能,对某确定材料是一恒定值, kJ/mol ; C 为常数,是在不同老化温度(三个及以上温度)下实测数据,经计算、推导而来; T 为热力学温度, K ; K 为在老化温度 T 下,判断材料老化失效点的时间, h 。

Arrhenius公式可广泛应用于聚合物老化过程的研究^[21-22]。根据公式(2),将试样在三个以上的环境温度下进行老化,测定不同的老化时间下用以评价试样老化程度的参数,以 $-\ln K$ 对 $1/T$ 作图,经线性回归,即可确定公式(2)中的 E , C 和 R ,带入公式(2)得到公式(3)和(4),从而计算出材料在常温35℃下的静态使用寿命,见表2。

不含抗氧剂的尼龙隔热条材料:

$$\ln K=5821/T-8.35 \quad (3)$$

含三元复配抗氧剂体系的尼龙隔热条材料:

$$\ln K=5665/T-5.27 \quad (4)$$

表2 两种尼龙隔热条材料的静态使用寿命预测

Tab. 2 Static service life prediction of two kinds of nylon heat insulation strip material

配方 编号	老化失效时间临界值/h			常数 C	活化能 $E/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	35℃使用 寿命 $K_{35^\circ\text{C}}/a$
	140℃	160℃	180℃			
A0	370	150	105	-8.35	48.4	4.34
A3	1165	875	675	-5.27	47.1	57.05

3 结论

1) 未添加抗氧剂的尼龙隔热条耐老化性能差,

且随着老化温度的升高,失效时间快速缩短,完全不能满足尼龙隔热条的使用要求。

2) 普通的受阻酚/亚磷酸酯体系能有效提高尼龙隔热条材料的耐老化性能,但受限自身的耐高温性能及添加量因素,在“140 °C, 1000 h”的老化条件下不能满足国家标准的要求。

3) 胺类抗氧化剂与受阻酚复配使用时可产生协同效应,与普通的受阻酚/亚磷酸酯体系相比,添加总量相同时,在“140 °C, 1000 h”的老化条件下能满足国家标准的要求。

4) 少量碳自由基捕获剂的添加,可大大提高尼龙隔热条材料的耐老化性能,经1800 h热氧老化后,拉伸强度保持率仍高达40%。尤其是在180 °C老化1000 h后,拉伸强度仍大于50 MPa,远远超出国家标准的要求。

5) 根据 Arrhenius 定律,预测未添加抗氧化剂的尼龙隔热条材料在35 °C使用条件下的静态使用寿命仅4.34 a,而添加了受阻酚/亚磷酸酯/碳自由基捕获剂三元复配抗氧化体系的尼龙隔热条则高达57.05 a。

参考文献:

- [1] 董传钦. 工程塑料在湿热气候下大气老化性能[J]. 塑料工业, 1983(4): 34—39.
 - [2] GB/T 23615.1—2009, 铝合金建筑型材用辅助材料第1部分: 聚酰胺隔热条[S].
 - [3] JAIN A, VIJAYAN K. Effect of Thermal Ageing on Nylon 66 Fibres[J]. Journal of Materials Science, 2002(37): 2623—2633.
 - [4] GETAL Subiman. Thermal Degradation and Ageing of Segmented Polyamide[J]. Polymer Degradation and Stability, 2000(67): 427.
 - [5] 董国君, 陈天舒. 尼龙66耐光、耐热性能研究[J]. 化学工程师, 2004(9): 61—62.
 - [6] 周大纲, 谢鸽成. 塑料老化与防老化技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
 - [7] 陈跃良, 刘旭. 聚合物基复合材料老化性能研究进展[J]. 装备环境工程, 2010(4): 49—56.
 - [8] 王俊, 揭敢新. 高聚物的老化试验[J]. 装备环境工程, 2005(3): 47—53.
 - [9] 吴曼林, 唐其环, 万军. 加速寿命试验与高加速寿命试验的比较分析[J]. 装备环境工程, 2007(2): 43—44, 54.
 - [10] RICHARD T, BRUNO D W, DLUC Baere. Standard Test Methods for Polymer Biodegradation in Solid Waste Treatment Systems[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 1992(67): 359—360.
 - [11] 李荣福, 孙涛, 胡兴洲. 聚酰胺热氧稳定化研究[J]. 合成材料老化与应用, 1998(4): 7—17.
 - [12] YPRACHTICKYD V. Possibilities for Cooperation in Stabilizer Systems Containing a Hindered Piperidine and a Phenolic Antioxidant Xidanta Review[J]. Polym Degrad Stab, 1990(27): 227—231.
 - [13] PADRON Chirinos. A Spectroscopic Study of the Interaction between Hindered Amines and High Molecular Weight Phenols during the Natural Weathering of Polypropylene Films[J]. Polym Degrad Stab, 1990(29): 49—64.
 - [14] RRBEK Luckij. Photostabilizing Effect of Hindered Piperidine Compounds Interaction between Hindered Phenols and Hindered Piperidines[J]. Polym Photochem, 1984(5): 351—384.
 - [15] Allen N S. Light Stabilizer Antioxidant and Pigment Interactions in the Thermal and Photochemical Oxidation of Polyethylene Films[J]. Polym Degrad Stab, 1989(24): 17—31.
 - [16] 李兰艳, 李光吉, 李超, 等. 尼龙6在热氧老化中的性能与结构变化[J]. 塑料科技, 2009(12): 36—41.
 - [17] 孟鑫, 辛忠. 聚合物用碳自由基捕获剂的最新研究进展[J]. 现代化工, 2006(7): 13—17.
 - [18] 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—146.
 - [19] 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—62.
 - [20] 刘子毅, 牟献良, 曾祥丽, 等. 弹用聚酰胺材料老化试验研究[J]. 装备环境工程, 2006(2): 60—62.
 - [21] 魏晓丽. 聚丙烯土工布纤维抗老化性能研究与测试[D]. 天津: 天津工业大学, 2003.
 - [22] 化学工业部合成材料研究所. 高分子材料老化与防老化[M]. 北京: 化学工业出版社, 1979.
-
- (上接第41页)
- [9] 崔继红, 蔡建平, 贾成厂. 盐雾环境下高强铝合金的点蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(3): 197—202.
 - [10] 苏艳, 李凌杰, 舒畅, 等. 高强铝合金海洋大气环境剥层腐蚀研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(6): 180—182.
 - [11] 周和荣, 李晓刚, 董芳超. 铝合金及其氧化膜大气腐蚀行为与机理研究进展[J]. 装备环境工程, 2006, 3(1): 1—9.
 - [12] 马腾, 王振尧, 韩薇. 铝和铝合金的大气腐蚀[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(3): 155—161.