

尼龙 66 材料热空气老化下的力学特性研究

陈必玉^a, 卢静^a, 余协正^b, 朱晨光^{b*}

(南京理工大学 a.自动化学院 b.化学与化工学院, 南京 210094)

摘要: **目的** 研究获得尼龙 66 树脂在热空气老化下的力学特性。**方法** 对尼龙 66 树脂采取 110 °C、1 000 h 的热空气老化方式进行试验, 并对老化前后的样品进行表面观察, 以及拉伸强度、悬臂梁缺口冲击强度、简支梁缺口冲击强度测试, 进而获得尼龙 66 树脂在相应热空气老化下的力学特性变化规律。**结果** 老化后, 试样的颜色从乳白色变成姜黄色, 试样表面完好, 无龟裂、粉化; 拉伸强度有所上升, 平均强度保持率为 105.1%; 悬臂梁缺口冲击强度略有下降, 平均强度保持率为 94.7%; 简支梁缺口冲击强度略有下降, 平均强度保持率为 93.9%。**结论** 尼龙 66 树脂在相应热空气条件下会发生老化, 但短时间内不会引起材料整体力学性能的明显下降。

关键词: 高分子; 尼龙 66; 聚酰胺; 热空气老化; 拉伸强度; 冲击强度

中图分类号: TQ322.3

文献标志码: A

文章编号: 1672-9242(2024)12-0136-07

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2024.12.017

Mechanical Properties of Nylon 66 Material under Thermal Air Aging

CHEN Biyu^a, LU Jing^a, YU Xiezheng^b, ZHU Chenguang^{b*}

(a. School of Automation, b.School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate the mechanical properties of nylon 66 resin under thermal air aging. An experiment was conducted to nylon 66 resin by thermal air aging method at 110°C for 1000 hours. The surface of the sample before and after aging was observed, along with tests for tensile strength, notched impact strength of a cantilever beam, and notched impact strength of a simply supported beam. Thus, the changes in mechanical properties of nylon 66 resin under the specified thermal air aging conditions were determined. The color of the aged sample changed from milky white to amber yellow, with the surface remaining intact, showing no cracking or powdering. The tensile strength of the aged sample increased slightly, with an average strength retention rate of 105.1%. The notched impact strength of the cantilever beam of the aged sample experienced a slight decrease, with an average strength retention rate of 94.7%. Similarly, the notched impact strength of the simply supported beam of the aged sample also presented a slight decline, with an average strength retention rate of 93.9%. In conclusion, nylon 66 resin undergoes aging under the specified thermal air conditions, but this does not lead to a significant decline in the overall mechanical properties of the material in the short term.

KEY WORDS: polymer; nylon 66; polyamide; thermal air aging; tensile strength; impact strength

收稿日期: 2024-11-12; 修订日期: 2024-12-04

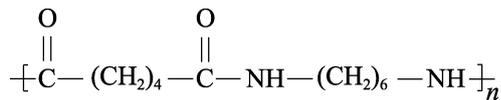
Received: 2024-11-12; Revised: 2024-12-04

引文格式: 陈必玉, 卢静, 余协正, 等. 尼龙 66 材料热空气老化下的力学特性研究[J]. 装备环境工程, 2024, 21(12): 136-142.

CHEN Biyu, LU Jing, YU Xiezheng, et al. Mechanical Properties of Nylon 66 Material under Thermal Air Aging[J]. Equipment Environmental Engineering, 2024, 21(12): 136-142.

*通信作者 (Corresponding author)

尼龙 (Nylon) 是聚酰胺材料的俗称, 英文名称 Polyamide (简称 PA), 是指分子主链上含有重复酰胺基团 (—CO—NH—) 的热塑性树脂的总称。作为五大工程塑料之首, 尼龙在工业上有着极其广泛的应用, 其中 PA66 是尼龙系列产品中开发较早、产量较大、应用较广的品种之一。它是由己二酸 (Adipic acid) 和己二胺 (Hexamethylenediamine) 通过缩合聚合反应形成的^[1-4]。其重复单元的化学结构式可以表示为:



结构决定性能, PA66 规整的结构和强极性酰胺基团的存在, 使其具有力学性能优良、耐腐蚀性和自润滑性、密度小、化学性能稳定、电绝缘性能优越和易加工成形等众多优点^[1,3,5]。在实际的生产、加工过程中, 为进一步提升 PA66 材料的刚度和强度等性能, 常通过添加玻璃纤维 (GF)、碳纤维 (CF) 等纤维材料对 PA66 树脂进行改性。随着航空航天领域相关武器装备朝着轻量化方向的发展, 以 PA66 为树脂基的纤维复合材料正逐步取代产品中部分金属结构件, 发挥越来越重要的作用。

虽然纤维材料的加入能大幅提高或改善 PA66 的性能, 但也存在不利影响: 一方面, 随着纤维材料的加入, 会使 PA66 原有的光滑表面变得粗糙, 影响产品的表面质量; 另一方面, PA66 分子链结构中的酰胺基团属于生色基团, 具有较强的极性, 容易受到紫外线、水分、高温等环境因素的影响, 导致 PA66 树脂基纤维复合材料长期使用后表面出现“浮纤”问题, 即部分纤维材料与尼龙树脂基体材料分离并析出^[6-7]。

粗糙的表面和“浮纤”形成的多余物对于某些光洁度、洁净度要求较高的使用场合是难以接受的。因此, 针对某些应用场合, 尤其是对材料力学性能要求不高, 但对洁净度及使用寿命要求较高的情况, 评估 PA66 纯树脂材料老化条件下单独使用的能力具有现实意义。与此同时, 虽然纤维复合大大增加了材料的力学性能, 但是复合材料的众多老化性能取决于树脂老化性能, 因此评价 PA66 纯树脂的热老化性能对于其纤维复合材料的研究与应用同样具有重要的意义。

关于 PA66 的老化问题^[8-11], 众多学者开展了相关方面的研究工作, 这些研究主要采用紫外、高温、潮湿等条件中的 1 种或多种复合进行老化应力加载, 但大多数研究对象都是 PA66 树脂基纤维复合材料, 而对于 PA66 纯树脂材料的老化特性研究报道较少。因此, 本文选取 PA66 纯树脂材料作为研究对象, 进行相关试样的热空气老化特性试验, 研究 PA66 纯树脂材料老化试验前后各项力学性能的变化规律, 以评估其在某些产品中独立应用的能力。

1 试验

1.1 技术要求

某产品光机组件内部的非金属材料要求开展 110 ℃、1 000 h 热空气老化试验, 对老化试验前后的相关技术指标规定见表 1。本文以此作为 PA66 (DOMAMID® S 66, 适用于快速循环注塑成形^[12-13]) 纯树脂材料老化试验前后性能的合格判据, 评估 PA66 纯树脂材料在该产品中的应用适用性。

表 1 某光机组件产品非金属材料技术要求

Tab.1 Technical requirements for non-metallic materials of an opto-mechanical assembly

序号	指标名称	测试标准	技术要求 (合格判据)
1	表面质量 (老化前后)	目视检查	材料表面完好, 无龟裂、粉化
2	拉伸强度 (老化前后)	GB/T 1040.1—2018、 GB/T 1040.2—2022	≥70 MPa
3	悬臂梁缺口冲击强度 (老化前后)	GB/T 1843—2008	≥3.5 kJ/m ²
4	简支梁缺口冲击强度 (老化前后)	GB/T1043.1—2008	≥3.5 kJ/m ²

1.2 仪器、设备

试验所用的主要仪器、设备: 10kN 高低温材料试验机 (Z010/Z010TE); 塑料摆锤冲击试验机 (HIT50P); 老化箱 (UF260); 数显千分尺 (0~25 mm); 游标卡尺 (CD-15AX)。

1.3 试样制备

将粒料在 80 ℃ 的烘箱中烘 3 h 后注塑成测试用国标标准试样, 具体试样的数量及各项试验分配情况见表 2。

表 2 试样准备情况

Tab.2 Sample preparation status

序号	用途	数量	状态
1	表面质量/拉伸强度测试	5	老化前
2	表面质量/拉伸强度测试	5	老化后
3	悬臂梁缺口冲击强度测试	5	老化前
4	悬臂梁缺口冲击强度测试	5	老化后
5	简支梁缺口冲击强度测试	5	老化前
6	简支梁缺口冲击强度测试	5	老化后

1.4 试验条件

热空气老化试验,测试方法:GB/T 7141—2008《塑料热老化试验方法》。测试条件:110℃,1 000 h(老化阶段);(23±2)℃,相对湿度为(50±5)%,24 h(恢复阶段)。

1.5 测试方法

1) 拉伸强度测试。测试依据为GB/T 1040.1—2018《塑料拉伸性能的测定第1部分:总则》、GB/T 1040.2—2022《塑料拉伸性能的测定第2部分:模塑和挤塑塑料的试验条件》。试样类型为1A,夹具间距为115 mm,标距为75 mm,测试速度为50 mm/min。

2) 悬臂梁缺口冲击强度测试。测试依据为GB/T 1843—2008《塑料悬臂梁冲击强度的测定》。

缺口类型为A型,试样尺寸为80 mm×9.85 mm×4.00 mm(常态试样)。摆锤标称能量为5.5 J,冲击速度为3.46 m/s。

3) 简支梁缺口冲击强度测试。测试依据为GB/T 1043.1—2008《塑料简支梁冲击性能的测定第1部分:非仪器化冲击试验》。试样类型为1型,冲击方向为e,缺口类型为A型,试样尺寸为80 mm×9.92 mm×4.00 mm(常态试样)。摆锤标称能量为4 J,冲击速度为2.9 m/s,跨距为62 mm。

2 试验结果

2.1 颜色及尺寸变化

PA66试样在老化箱内的排布状态如图1所示。

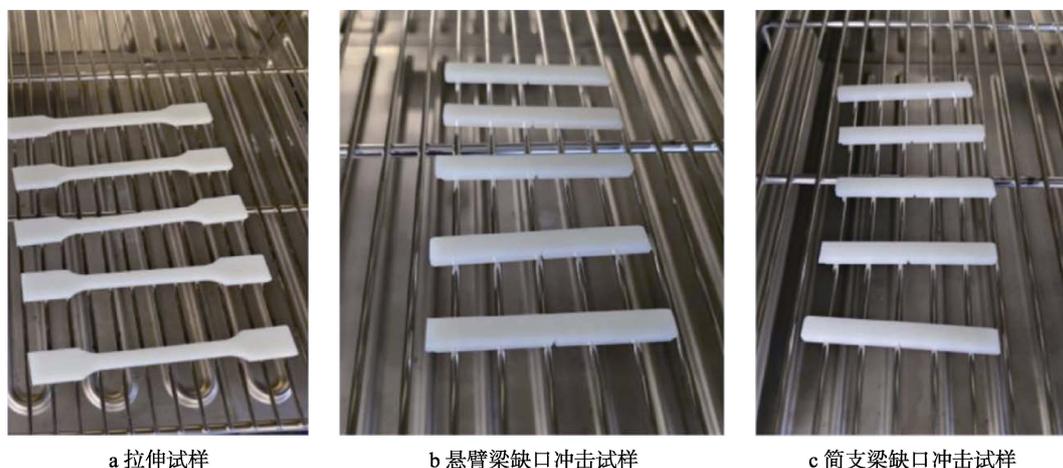


图1 试样在老化箱内的排布状态(老化前)

Fig.1 Arrangement of samples within the aging chamber (prior to the aging test): a) tensile test specimen; b) cantilever beam notch impact specimen; c) simply supported beam notch impact specimen

试样经历110℃、1 000 h的老化试验,并经过(23±2)℃、(50±5)%RH、24 h的恢复阶段后,其前后颜色对比情况如图2所示(以拉伸强度测试试样为例,其余试样表面质量及颜色变化情况与之一致)。从图2中可以看出,经过老化的试样颜色与试验前的颜色对比差异较为明显,整体从老化前的乳白色变成了更深的姜黄色,老化前后试样材料表面完好,无龟裂、粉化现象发生,满足合格判据要求。

2.2 拉伸强度保持率

对老化前和老化后的试样进行拉伸强度测试,测试后2种试样如图3所示。试样拉伸强度的测试结果见表3。从表3中可以看出,不同试样老化前和老化后的拉伸强度的水平一致性较好。同时,老化后试样的拉伸强度比老化前试样的强度有明显提升。老化前后材料拉伸强度均满足 ≥ 70 MPa的合格判据要求。利用表3中的平均值进一步计算出老化后试样的拉伸强度保持率为105.1%。

2.3 悬臂梁缺口冲击强度保持率

对老化前和老化后的试样进行悬臂梁缺口冲击强度测试,测试后2种试样如图5所示。试样悬臂梁缺口冲击强度的测试结果见表4。从表4中可以看出,不同试样老化前和老化后的悬臂梁缺口冲击强度的水平一致性波动较大,这与冲击试验动态加载方式有关。同时,老化前后材料悬臂梁缺口冲击强度均满足 ≥ 3.5 kJ/m²的合格判据要求。利用表4中的平均值进一步计算出老化后试样的悬臂梁缺口冲击强度保持率为94.7%。

2.4 简支梁缺口冲击强度保持率

对老化前和老化后的试样进行简支梁缺口冲击强度测试,测试后2种试样如图7所示。试样简支梁缺口冲击强度的测试结果见表5。从表5中可以看出,不同试样老化前和老化后的简支梁缺口冲击强度的水平一致性波动较大,这与冲击试验动态加载方式有关。同时,老化前后材料简支梁缺口冲击强度均满足

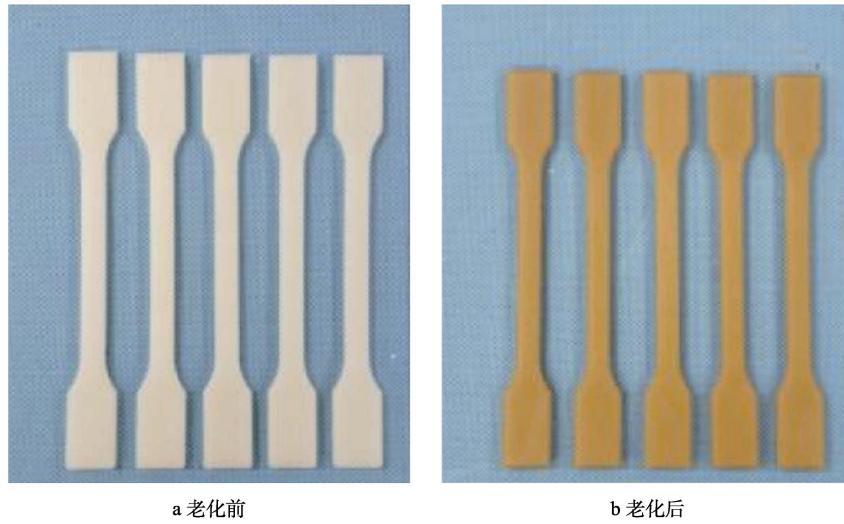


图 2 试样老化前后的外观对比

Fig.2 Comparison of the appearance of samples before and after aging: a) before aging; b) after aging

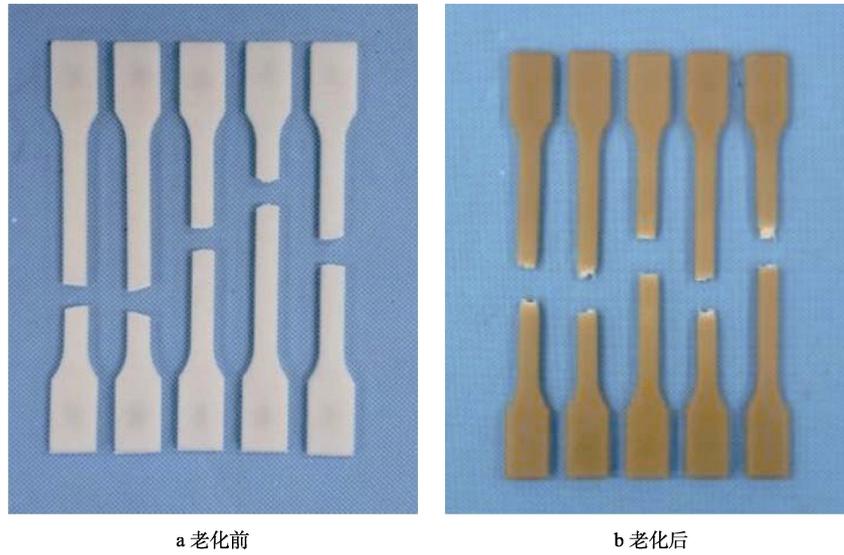


图 3 拉伸强度测试后试样情况

Fig.3 Samples after the tensile strength test: a) before aging; b) after aging

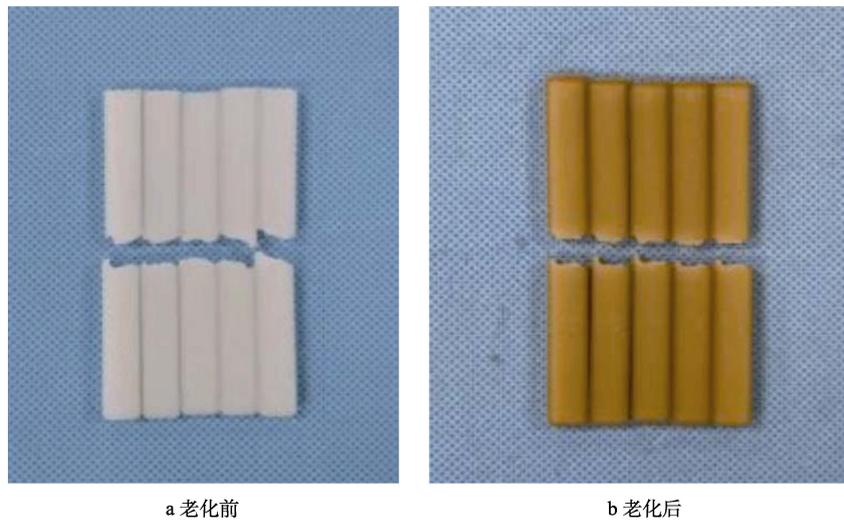


图 4 悬臂梁缺口冲击强度测试后试样情况

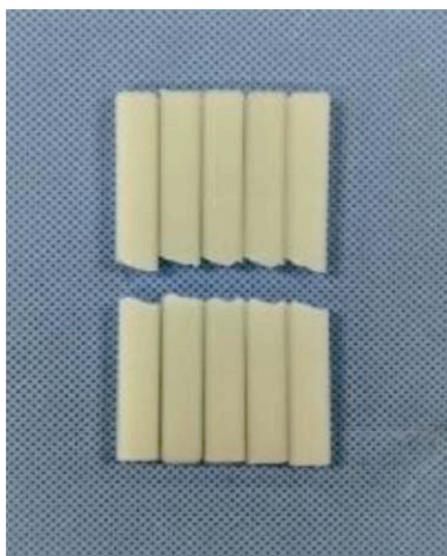
Fig.4 Notched impact strength test of the cantilever beam: a) before aging; b) after aging

表3 拉伸强度测试结果
Tab.3 Tensile strength test results

试样编号	MPa	
	老化前	老化后
1	91.94	96.68
2	91.58	96.46
3	91.76	96.56
4	91.64	96.25
5	92.24	96.64
5次测量平均值	91.83	96.52

表4 悬臂梁缺口冲击强度测试结果
Tab.4 Results of the notched impact strength test of the cantilever beam

试样编号	kJ/m ²	
	老化前	老化后
1	5.22	5.08
2	5.43	4.98
3	5.25	5.21
4	5.72	5.43
5	5.68	5.14
5次测量平均值	5.46	5.17



a 老化前



b 老化后

图5 简支梁缺口冲击强度测试后试样情况

Fig.5 Notched impact strength test of the simply supported beam: a) before aging; b) after aging

表5 简支梁缺口冲击强度测试结果
Tab.5 Results of the notched impact strength test of the simply supported beam

试样编号	kJ/m ²	
	老化前	老化后
1	5.22	4.71
2	5.18	4.82
3	4.98	4.79
4	5.42	5.04
5	5.06	4.92
5次测量平均值	5.17	4.86

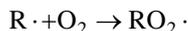
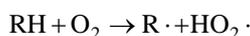
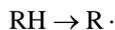
≥3.5kJ/m²的合格判据要求。利用表5中的平均值进一步计算出老化后试样的简支梁缺口冲击强度保持率为93.9%。

3 讨论与分析

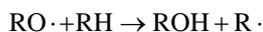
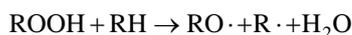
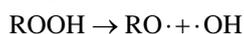
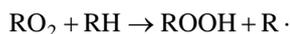
本试验中，PA66材料主要承受热空气的高温老

化应力作用，同时辅有湿度老化应力作用叠加。在这些老化应力共同作用下，首先在PA66分子链上的某些地方，热和氧协同引发了自由基的生成^[5,14]。

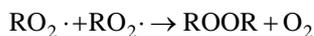
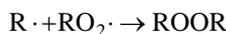
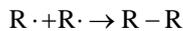
1) 链的引发:



2) 链的增加和传递:



3) 链的终止:

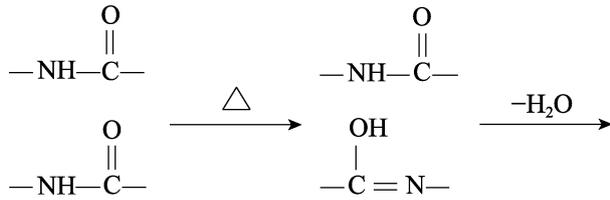


4) 链的阻化:

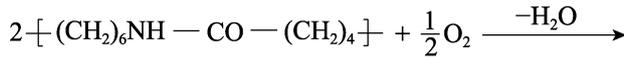


抗氧化剂)

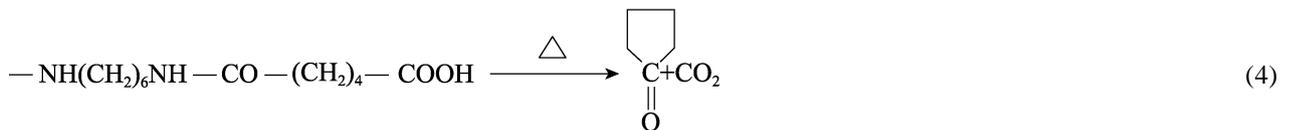
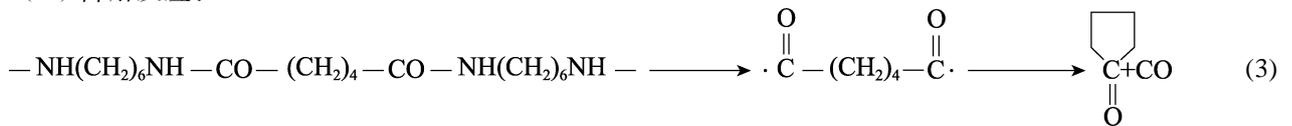
自由基进一步导致材料分子中更多链的断裂和



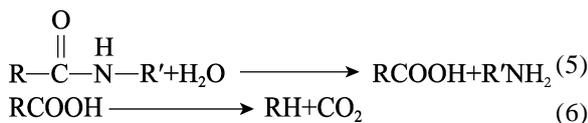
有氧环境:



(2) 降解反应:



潮湿环境:



在反应初期,断链和成链是交替进行的。当成链效果强于断链效果时,宏观上表现为材料结晶性能优化,一方面会使材料强度和刚度增加;另一方面,材料的冲击韧性将下降,这也较好地解释了本试验中 PA66 材料在热空气老化试验中拉伸强度有所上升,但冲击强度有所下降的测试结果。

老化反应中,不仅酰胺键 CO—NH 可以断裂,CH₂—CO 键也可以断裂^[3]。如果随着老化反应的持续进行,必定在某一时刻发生成链效果弱于断链效果的情况,此时降解反应将成为主导,高分子材料的大分子链不断被切断,分子量不断降低,材料的各项力学性能也随之下降,甚至彻底老化失效。

对于 PA66 热空气老化试验中试样颜色变黄的机理,一般认为是 PA66 末端胺基与聚酰胺的氧化产物相互作用,生成了显色的各种吡咯衍生物所致^[5,15]。

4 结论

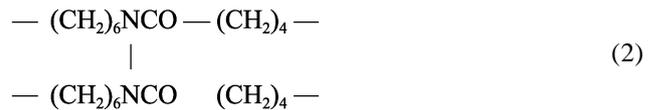
通过对 PA66 纯树脂进行热空气老化试验(110 °C、1 000 h),获得相关结果如下:

1) 老化试验后试样的颜色从乳白色变成姜黄色,试样表面完好,无龟裂、粉化。

2) 老化试验后试样的拉伸强度有所上升,平均强度保持率为 105.1%;悬臂梁缺口冲击强度略有下降,平均强度保持率为 94.7%;简支梁缺口冲击强度

交叉链的产生,在 PA66 材料中发生如下主要反应^[3]。

(1) 交联反应:



略有下降,平均强度保持率为 93.9%;说明 PA66 纯树脂材料在相应热空气条件下发生老化,但短时间内不会引起材料整体力学性能的明显下降,能够满足其产品对于非金属结构材料的相关技术要求。

参考文献:

- [1] 武海花. 复配稳定剂对尼龙 6 抗老化性能的影响[D]. 太原: 中北大学, 2018.
WU H H. Effect of Compound Stabilizer on Resistance to Aging of Nylon 6[D]. Taiyuan: North University of China, 2018.
- [2] 王大中. 玻纤增强尼龙体系体积拉伸流变共混制备及其结构性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
WANG D Z. Study on the Blending Process of GF-reinforced PA and Its Morphology and Properties under Volume Elongational Flowing Deformation[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
- [3] 陈天舒. 改性尼龙 66 的研制及其性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2005.
CHEN T S. Research of Modified Nylon66 and Its Properties[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2005.
- [4] 吕桂英, 朱华, 林安, 等. 聚酰胺老化研究的进展[J]. 装备环境工程, 2005, 2(3): 41-46.
LU G Y, ZHU H, LIN A, et al. Recent Development in Weathering Study of Polyamide[J]. Metal Forming Technology, 2005, 2(3): 41-46.
- [5] 胡燕. 高稳定性的尼龙 66/玻璃纤维增强复合材料研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2006.
HU Y. Study on Glass-Fiber Reinforced PA66 Composites with Excellent Stability[D]. Hangzhou: Zhejiang Univer-

- sity of Technology, 2006.
- [6] 李晖, 张霞, 付建农, 等. 尼龙 66 人工光老化性能研究[J]. 工程塑料应用, 2010, 38(12): 65-68.
LI H, ZHANG X, FU J N, et al. Study on photo-Aging of PA66[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(12): 65-68.
- [7] 宋伟强, 孙东泽, 何星础, 等. PA6I/6T 对高 GF 含量 PA66 复合材料性能和外观的影响[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(9): 34-38.
SONG W Q, SUN D Z, HE X C, et al. Effects of PA6I/6T on Properties and Appearance of PA66 Composites with High Glass Fiber Content[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(9): 34-38.
- [8] 吴长波, 张永, 丁超, 等. 湿热老化对二乙基次磷酸铝阻燃增强 PA66 的影响研究[J]. 塑料工业, 2018, 46(8): 95-99.
WU C B, ZHANG Y, DING C, et al. Study on the Influences of Hydrothermal Aging on Halogen-Free Flame-Retarded Glass Fiber Reinforced PA66 Composite[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(8): 95-99.
- [9] 王荣华, 王小燕, 李晖, 等. 玻纤增强尼龙 66 人工加速光老化性能的研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(4): 129-131.
WANG R H, WANG X Y, LI H, et al. Study on the Property of Glass Fiber Reinforced Nylon 66 Composite in Accelerated Photo-Aging[J]. New Chemical Materials, 2015, 43(4): 129-131.
- [10] 李晓, 李盛涛, 蔺家骏, 等. 热氧老化对尼龙 66 复合材料击穿特性的影响[C]// 第十三届全国工程电介质学术会议论文集. 西安: 中国电工技术学会, 2011.
LI X, LI S T, LIN J J, et al. Effect of Thermo-oxidative Ageing on Breakdown Strength of PA66 Composite Material[C]// Proceedings of the 13th National Conference on Engineering Dielectrics. Xi'an: China Electrotechnical Society, 2011.
- [11] 李想. PA66 基复合材料耐热氧、热油老化性能的研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2023.
LI X. Research on the Heat Resistance and Aging Performance of PA66-based Composite Materials in Oxidative Environments and Thermal Oil[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2023.
- [12] Domo. DOMO @ Engineering Plastics Technical Data Sheet DOMAMID @ S 66[Z]. 2018.
- [13] 王桂龙. 快速热循环注塑成型关键技术研究与应用[D]. 济南: 山东大学, 2011.
WANG G L. Research and Application of Key Technologies in Rapid Thermal Cycling Injection Molding[D]. Jinan: Shandong University, 2011.
- [14] 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[J]. 高分子通报, 2005(3): 62-69.
LIU J J, LI X Y. Progress in Study of Polymer Degradation Behaviors and Mechanisms in Various Environment Conditions[J]. Polymer Bulletin, 2005(3): 62-69.
- [15] 杨东辉. 尼龙 66 纤维老化降解的原因和防范措施[J]. 合成纤维工业, 2009, 32(2): 53-54.
YANG D H. Reason and Protective Measures to Ageing Degradation of Nylon 66 Fiber[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2009, 32(2): 53-54.