

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.09.002

不同种类环氧树脂对 PA6 / CaCl₂ 体系性能的影响^{*}

刘典新^{1,2}, 王彩红^{1,2}, 李诚^{1,2}, 郭前程^{1,2}, 鲁圣军^{1,2}

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550003; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

摘要: 利用熔融挤出法研究了两种不同环氧值的环氧树脂 (E20, E06) 对 PA6 / CaCl₂ 复合体系的结晶、力学、耐热性能的影响。结果表明, 在相同环氧树脂含量下, PA6 / CaCl₂ / E20 复合材料的熔融温度、起始结晶温度、结晶峰温度、结晶度大体上低于 PA6 / CaCl₂ / E06 复合材料的值, PA6 的结晶受限程度也较大。当 EP 含量为 9 份时, PA6 / CaCl₂ / E20 与 PA6 / CaCl₂ / E06 复合材料的拉伸强度均达到最大值 (92.7, 87.0 MPa), 与 PA6 / CaCl₂ (47.0 MPa) 相比提高了 97% 和 85%。当 E20, E06 含量分别为 3 份、5 份时, PA6 / CaCl₂ / EP 复合材料的冲击强度分别达到最大值 8.7, 8.7 kJ/m², 与 PA6 / CaCl₂ (6.0 kJ/m²) 相比提高了 45%。另外, 加入适量 E20, E06 后, 复合材料耐热性能均有显著提高, 且热稳定性降幅不大。综合得知, 加入适量的环氧值较高的 E20 可以得到力学性能优良、耐热性能较好的 PA6 / CaCl₂ / E20 复合材料。

关键词: 尼龙 6; 环氧树脂; 力学性能; 结晶性能; 耐热性能

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)09-0005-05

The Effect of Different Kinds of Epoxy Resin on Properties of Polyamide 6 / Calcium Chloride Complex

Liu Dianxin^{1,2}, Wang Caihong^{1,2}, Li Cheng^{1,2}, Guo Qiancheng^{1,2}, Lu Shengjun^{1,2}

(1. College of Materials Science and Metallurgy Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003, China; 2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract: The effects of different kinds of epoxy resin of E20 and E06 on the crystallization behavior, mechanical properties and heat-resistant properties of polyamide 6 / calcium chloride complex were focused on through melting extrusion method. The results show that under the same content of epoxy resin (EP), the melting temperature, initial crystallization temperature, crystallization temperature and crystallinity of PA6 / CaCl₂ / E20 composites are substantially lower than that value of PA6 / CaCl₂ / E06 composites, and the crystallization limitation extent of PA6 is bigger. When EP content reach 9 phr, tensile strength of PA6 / CaCl₂ / E20 and PA6 / CaCl₂ / E06 composites reaches maximum (92.7 and 87.0 MPa) respectively, which is raised to 97% and 85% compared with that PA6 / CaCl₂ composites (47.0 MPa). When E20 and E06 content reach 3 phr and 5 phr, the impact strength (8.7 kJ/m² and 8.7 kJ/m²) of PA6 / CaCl₂ / E20 and PA6 / CaCl₂ / E06 are all raised to 45% compared with that of PA6 / CaCl₂ composites (6.0 kJ/m²). After adding suitable amount of E20 and E06, heat resistance of composites are significantly improved, and the declining extent of thermal stability is small. In conclusion, under suitable amount of E20, PA6 / CaCl₂ / E20 composite has the better mechanical and heat-resistant properties.

Keywords: polyamide 6; epoxy resin; mechanical property; crystallization property; heat resistant performance

尼龙 (PA) 因有较好的力学性能、耐油、耐磨、自润滑、无毒和良好的热稳定性等特性而被广泛应用于机械部件、交通器材、化工等众多领域。PA 也可以作为一种改性剂添加到其它聚合物 [如聚丙烯、聚氯乙烯 (PVC) 等] 中制备出力学性能优良、阻隔性能较好的功能材料^[1-2]。而 PA 有较高的熔点, 并且有些聚合物 (如 PVC) 在较高加工温度下发生降解等使得它作为改性剂的应用受到很大的限制。因而降低 PA 的熔点成为近些年来许多学者研究的趋势。现在市面上低熔点 PA 主要有 3 种 (美国

DUPONT 公司的无定型 PA, Ems-Grivory 公司的无定型 PA 共聚物, 日本东丽公司的低熔点共聚 PA。但这些产品都是采用合成法制备的, 由于其合成工艺复杂、价格昂贵等使其应用受到很大限制。最近

^{*} 贵州省优秀青年科技人才培养对象专项资金项目, 黔科合人字 (2013) 33 号, 贵州省教育厅研究生卓越人才计划项目, 黔教研 ZYRC 字 [2013]006 号

联系人: 鲁圣军, 教授, 硕士生导师, 主要从事聚合物结构与性能研究

收稿日期: 2014-06-18

一些学者发现金属离子与 PA 的络合反应可以破坏 PA 分子间的氢键并使其熔点降低,但它们也均是采用合成法制备的^[3-5]。笔者^[6-7]利用易规模化生产的熔融挤出法,在挤出机中通过 CaCl_2 (或 LiCl) 与 PA6 的络合作用成功制备了低熔点 PA6,但其在力学性能、耐热性能等方面与其市场上的产品相比还有待提高。

环氧树脂 (EP) 中含有活性较高的环氧基团可以与 PA6 发生扩链交联反应,可使 PA6 分子间作用力增大,进而改善低熔点 PA6 的力学性能及耐热性能。笔者选用两种环氧树脂 E20, E06 改性低熔点 PA6,并探讨了这两种 EP 及其含量对低熔点 PA6 的结晶、力学、耐热性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: 1013B 型,日本宇部公司;

无水 CaCl_2 : 分析纯,成都临江化工厂;

E20: 环氧值 0.18~0.22,上海树脂厂有限公司;

E06: 环氧值 0.04~0.07,上海树脂厂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: TSE-40A 型,南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机: PL860/290 型,无锡海天机械有限公司;

万能试验机: CMT4204 型,美特斯工业有限公司;

悬臂梁冲击试验机: ZBC-4B 型,深圳市新三思计量技术有限公司;

维卡-热变形测试仪: RRHDV4 型,英国 RAY-RAN 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: PEDSC-2C 型,美国 Thermo 公司;

广角 X 射线衍射 (WAXD) 仪: D/MAX-2200 型,日本理学电机株式会社;

热失重 (TG) 分析仪: TGA-Q50 型,美国 TA 公司。

1.3 试样制备

将无水 CaCl_2 在 100℃ 的烘箱中干燥 10 h,再经 100 μm 筛子过筛得无水 CaCl_2 粉末,将 PA6, E20 和 E06 在 80℃ 烘箱中干燥 12 h。将干燥后的 PA6, CaCl_2 , 分别与 E20, 或 E06 按质量比为 100/6

/0, 100/6/1, 100/6/3, 100/6/5, 100/6/7 和 100/6/9 混合均匀,在温度为 190~240℃ 的双螺杆挤出机上挤出造粒,制得 PA6/ CaCl_2 /E20 和 PA6/ CaCl_2 /E06 混合料。将干燥后的物料注塑成标准试样。

1.4 性能测试

DSC 测试: 在氮气保护下,将 PA6/ CaCl_2 /E20 和 PA6/ CaCl_2 /E06 复合材料迅速升温到 250℃,并恒温 5 min,再以 10℃/min 降至 40℃,之后再以 10℃/min 升温到 250℃ 熔融,记录升温降温过程中的热焓值 (ΔH) 随温度的变化。

WAXD 分析: CuK_α 辐射,管电压 40 kV,管电流 30 mA,记录 $2\theta=10^\circ\sim 40^\circ$ 的连续扫描谱。

TG 分析: 将质量为 20 mg 以下的试样由室温以 20℃/min 的升温速率升温至 800℃,记录试样升温过程中的质量变化。

拉伸强度、弯曲强度、缺口冲击强度分别按照 GB/T 1040-2006, GB/T 9341-2008 和 GB/T 1843-2008 测试,缺口冲击试样的缺口深 2 mm、缺口尖角半径为 0.25 mm。

维卡软化温度按 GB/T 1633-2006 测试。

2 结果与讨论

2.1 DSC 分析

图 1 和图 2 分别是不同 E20 和 E06 含量下 PA6/ CaCl_2 /E20 和 PA6/ CaCl_2 /E06 复合材料的熔融曲线,相关的熔融、结晶数据见表 1。EP 中含有可以与 PA6 分子中酰胺基团发生扩链交联反应的环氧官能团,当复合材料中加入 EP 后,EP 与 PA6 的扩链反应限制了 PA6 分子链间的运动,PA6 在结晶时形成晶格困难,结晶不完善程度增加,因而添加 E20 或 E06 后的复合材料与未添加 EP 的 PA6/ CaCl_2 复合材料相比,其熔融温度 (T_m)、起始结晶温度 (T_0)、结晶峰温度 (T_c)、结晶度 (X_c) 都表现出降低的趋势。另外, E20 较 E06 有更高的环氧值,在相同含量下 E20 比 E06 有更多的环氧基团与 PA6 发生扩链交联反应,体系的交联程度变大,PA6 在结晶过程中受限程度增加,因此,在添加相同含量 E20 与 E06 后,PA6/ CaCl_2 /E20 复合材料的 T_m , T_0 , T_c , X_c 都小于 PA6/ CaCl_2 /E06 复合材料的 T_m , T_0 , T_c , X_c 。在所有复合材料的熔融曲线中均有双重熔融峰的出现,一方面可能是由于复合材料中存在 γ 和 α 两种晶型的缘故,另一方面也可能由于不同完善程度的 PA6 晶体在升温过程中发生了重新

组合,而表现为复合材料在熔融曲线上有双重熔融峰^[8]。

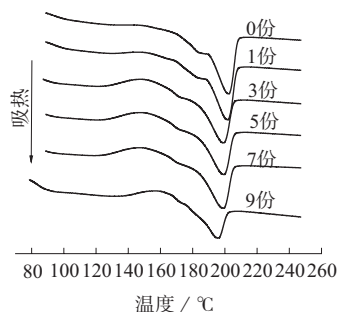


图1 不同 E20 含量下 PA6/CaCl₂/E20 复合材料 DSC 熔融曲线

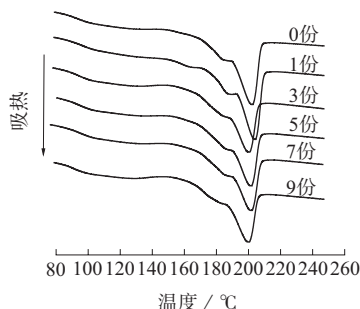


图2 不同 E06 含量下 PA6/CaCl₂/E06 复合材料 DSC 熔融曲线

表1 不同 E20(或 E06)含量下 PA6/CaCl₂/E20 与 PA6/CaCl₂/E06 复合材料的 DSC 数据对比

E20(或 E06) 含量/份	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
0	202.32	164.31	152.96	36.98	17.2
1	201.75 (204.22)	161.26 (165.72)	149.33 (152.66)	34.83 (37.34)	16.3 (17.4)
3	198.81 (200.02)	152.41 (164.06)	136.98 (150.22)	32.46 (32.24)	15.5 (15.4)
5	198.88 (201.27)	151.85 (164.04)	136.31 (150.22)	32.32 (33.74)	15.7 (16.4)
7	199.20 (201.32)	151.04 (163.04)	136.66 (151.78)	31.88 (33.20)	15.8 (16.4)
9	194.97 (199.65)	- (160.65)	- (146.89)	26.96 (31.28)	13.6 (15.8)

注:表中括号的数字为 PA6/CaCl₂/E06 复合材料的 DSC 数据。

2.2 WAXD 分析

图3和图4分别是不同 E20 和 E06 含量下 PA6/CaCl₂/E20 和 PA6/CaCl₂/E06 复合材料的 WAXD 衍射图。在谱图上 2θ 在 21° 的尖锐衍射峰属于 PA6 的 γ 晶型衍射峰,其对应 (001) 晶面,而 2θ 在 20° 和 24° 处的衍射峰是 α 晶型衍射峰其对应着 (200) 晶面和 (002/202) 晶面。由于 PA6 结晶受限严重时,PA6 在结晶过程中结晶热流较小,DSC 所测的结晶度误差较大,所以为得到更准确的结晶信息,对 WAXD 图进行分峰及拟合处理^[8],表2是拟合的结果。从图3和图4可知,无论是否添

加 E20 与 E06,在复合材料中均只有 α 晶存在,这表明在 DSC 测试中复合材料出现双重熔融峰主要是因为 CaCl₂ 与 PA6 的络合后,PA6 的结晶受到限制,结晶不完善程度增加,而这些不同完善的晶体在升温过程中发生了重新组合而引起的。随着 EP 含量的增加,PA6/CaCl₂/E20 与 PA6/CaCl₂/E06 复合材料的 X_c 均表现出减小的趋势,这主要是因为随着 EP 含量的增加,PA6 与 EP 的扩链交联反应程度增大,结晶受限程度增大。另外,在添加相同含量 EP 后,PA6/CaCl₂/E20 复合材料的结晶度均低于 PA6/CaCl₂/E06 复合材料,这主要是由于 E20 的环氧值大于 E06 的环氧值所致。

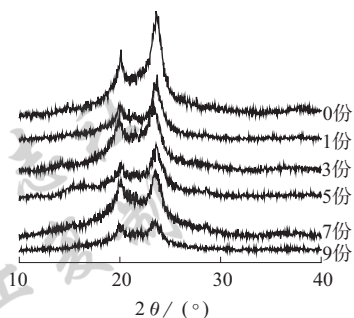


图3 不同 E20 含量下 PA6/CaCl₂/E20 复合材料 WAXD 衍射图

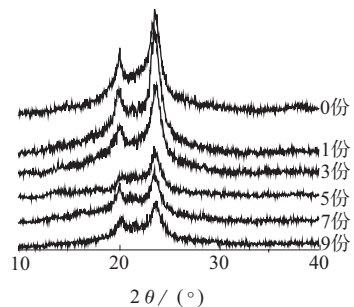


图4 不同 E06 含量下 PA6/CaCl₂/E06 复合材料 WAXD 衍射图

表2 不同 E20(或 E06)含量下 PA6/CaCl₂/E20 与 PA6/CaCl₂/E06 复合材料的 X_c 数据

E20(或 E06) 含量/份	PA6/CaCl ₂ /E20 复 合材料	PA6/CaCl ₂ /E06 复 合材料
0	42.25	42.25
1	31.51	46.92
3	34.73	39.84
5	24.76	25.31
7	25.31	25.83
9	13.28	22.68

2.3 力学性能分析

图5是 PA6/CaCl₂/E20 与 PA6/CaCl₂/E06 复合材料拉伸强度随 EP 含量的变化曲线。由图5可见,随 EP 含量的增加,PA6/CaCl₂/E20 和 PA6/CaCl₂/E06 复合材料的拉伸强度随着 EP 含量的

增加均表现出增大的趋势。当 EP 含量为 9 份时, PA6/CaCl₂/E20 与 PA6/CaCl₂/E06 复合材料均达到最大值,分别为 92.7 MPa 和 87 MPa,与复合材料 PA6/CaCl₂ (47 MPa) 相比提高了 97% 和 85%。另外,在相同 EP 含量下, PA6/CaCl₂/E20 复合材料的拉伸强度较 PA6/CaCl₂/E06 的大。这主要是因为 E20 的环氧值大于 E06 的环氧值,在相同 EP 含量下, E20 中的环氧基团含量大于 E06 中环氧基团含量,其与 PA6 分子链中的酰胺基团发生扩链反应程度也相应变大,因此表现为 PA6/CaCl₂/E20 复合材料的拉伸强度较高。

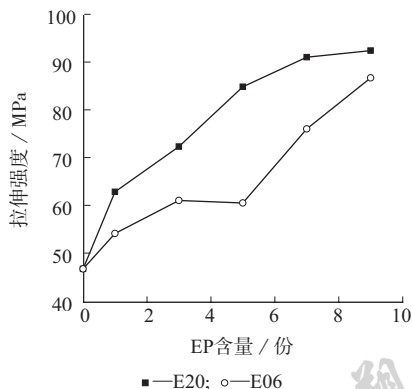


图5 PA6/CaCl₂/E20与PA6/CaCl₂/E06复合材料的拉伸强度随EP含量的变化曲线

图6是PA6/CaCl₂/E20复合材料与PA6/CaCl₂/E06复合材料的缺口冲击强度随EP含量的变化曲线。由图6可见,随着EP含量的增加,PA6/CaCl₂/E20和PA6/CaCl₂/E06复合材料的缺口冲击强度均表现出先增大后减小的趋势。E20, E06在含量分别为3份、5份时,复合材料的缺口冲击强度分别达到最大值8.7、8.7 kJ/m²,与PA6/CaCl₂复合材料(6 kJ/m²)相比提高了45%。EP的加入,一方面EP中的环氧基团与PA6端氨基和端羧基发生扩链反应,体系中分子间作用力

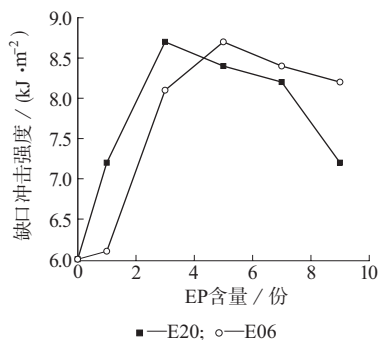


图6 PA6/CaCl₂/E20与PA6/CaCl₂/E06复合材料的缺口冲击强度随EP含量的变化曲线

增大,因此在材料受到冲击时可以吸收大量的冲击能,复合材料的缺口冲击强度增加;另一方面,由于液体的E20, E06分子量较小,当液体EP含量达到一定值后,多余的液体EP不再与PA6反应而是以小分子的形式存在于体系中,因此过量的E20和E06小分子在复合体系中起到增塑作用,使得复合体系的分子间作用力减弱,因此在材料受到冲击时吸收的冲击能减少,复合材料的冲击强度降低。

2.4 耐热性能分析

图7是PA6/CaCl₂/E20与PA6/CaCl₂/E06复合材料维卡软化温度随EP含量的变化曲线。添加适量EP后,扩链作用及交联作用使得PA6分子链运动困难,维卡软化温度增加,但过量的EP不能完全固化,存在于复合材料中,使复合材料的维卡软化温度降低。因此,随着EP含量的增加,PA6/CaCl₂/E20和PA6/CaCl₂/E06复合材料的维卡软化温度均表现出先增大后减小的趋势。在相同EP含量下, PA6/CaCl₂/E20复合材料的维卡软化温度大于PA6/CaCl₂/E06复合材料的维卡软化温度,这是因为加入E20的PA6/CaCl₂/E20复合材料的扩链交联程度大于加入E06的复合材料。当E20, E06含量分别为5份、1份时,复合材料的维卡软化温度分别达到最大值为78.5、65℃,与PA6/CaCl₂ (57.7℃) 相比分别提高了36%、13%。

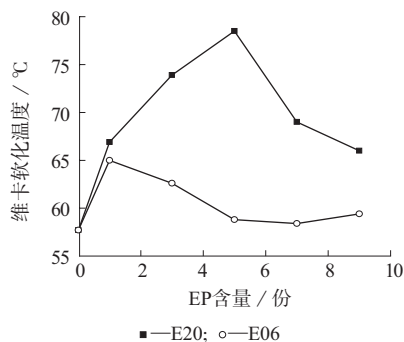
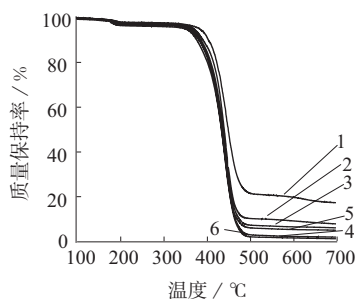


图7 PA6/CaCl₂/E20与PA6/CaCl₂/E06复合材料维卡软化温度随EP含量的变化曲线

2.5 热稳定性分析

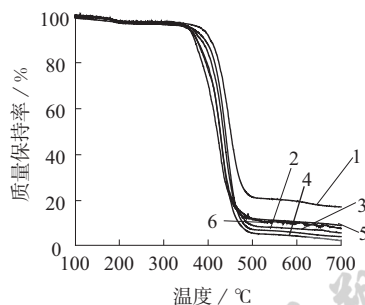
图8和图9分别是不同E20和E06含量下PA6/CaCl₂/E20与PA6/CaCl₂/E06复合材料TG曲线,相关热稳定参数见表3。从表3可以看出,随着EP含量的增加,PA6/CaCl₂/E20与PA6/CaCl₂/E06复合材料的 $T_{5\%}$, $T_{50\%}$ 以及 $T_{\max}$ 均呈减小的趋势,但降幅均不大。这是由于EP的引入,一方面在混合体系中带进了氧原子,能促进PA6的分解;另一方面,EP与PA6反应生成的羟基在高温下

易脱水,进一步降低低熔点 PA6 的热稳定性。另外,在相同 EP 含量下,PA6/CaCl₂/E20 复合材料的热稳定性优于 PA6/CaCl₂/E06 复合材料的热稳定性。



E20 含量: 1—0 份; 2—1 份; 3—3 份; 4—5 份; 5—7 份; 6—9 份

图 8 PA6/CaCl₂/E20 复合材料随 E20 含量变化的 TG 曲线



E06 含量: 1—0 份; 2—1 份; 3—3 份; 4—5 份; 5—7 份; 6—9 份

图 9 PA6/CaCl₂/E06 复合材料随 E06 含量变化的 TG 曲线

表 3 不同 E20(或 E06)含量下 PA6/CaCl₂/E20 与 PA6/CaCl₂/E06 复合材料的热稳定性参数

E20(或 E06) 含量 / 份	$T_{5\%} / ^\circ\text{C}$	$T_{50\%} / ^\circ\text{C}$	$T_{\max} / ^\circ\text{C}$
0	378.03	450.57	446.70
1	367.09(355.37)	441.75(437.86)	445.59(441.30)
3	361.68(349.29)	438.11(432.56)	445.49(434.63)
5	353.57(348.95)	437.89(426.71)	444.57(430.53)
7	352.67(345.44)	434.91(425.12)	442.87(430.58)
9	344.93(343.71)	434.71(419.76)	439.04(429.13)

注: $T_{5\%}$ —初始分解温度; $T_{50\%}$ —失重率为 50% 时的温度; $T_{\max}$ —分解速度最快时的温度; 表中括号内的数字为 PA6/CaCl₂/E06 复合材料的 TG 数据。

3 结论

(1) DSC 与 WAXD 数据表明,加入 E20,E06 后,PA6/CaCl₂/E20 和 PA6/CaCl₂/E06 复合材料的熔融温度、起始结晶温度、结晶峰温度、结晶度均呈现降低的趋势。另外,在相同 EP 含量下,PA6/CaCl₂/E20 复合材料的结晶、熔融参数大体上小于

PA6/CaCl₂/E06 复合材料的参数。

(2) 力学、耐热性能数据表明,当加入 E20, E06 后,PA6/CaCl₂/E20 和 PA6/CaCl₂/E06 复合材料的拉伸强度显著提高,缺口冲击强度和维卡软化温度先升高后下降。加入适量环氧值较高的 E20 可以得到力学性能优良、维卡软化温度较高的低熔点 PA6/CaCl₂/E20 复合材料。

参考文献

- [1] 彭剑,曹有名.PA66/PP/晶须硅复合材料的制备与性能[J].工程塑料应用,2011,39(5):29-32.
Peng Jian, Cao Youming. Preparation and properties of PA66/PP/silicon whisker composites[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(5):29-32.
- [2] 张甲敏,连照勋.PA6/MBS/PP 反应共混体系的相形态和力学性能[J].高分子材料科学与工程,2010,26(11):35-38.
Zhang Jiamin, Lian Zhaoxun. Reactive blend systems of PA6/MBS/PP[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2010, 26(11):35-38.
- [3] 孙文秀,胡先波,徐怡庄,等.聚酰胺和稀土离子相互作用的研究[J].化学学报,2000,58(12):1602-1607.
Sun Wenxiu, Hu Xianbo, Xu Yizhuang, et al. Study on the interaction polyamide and lanthanide ions[J]. Acta Chimica Sinica, 2000, 58(12):1602-1607.
- [4] Nadarajah V, Richard K, Dong-wook J, et al. Lewis acid-base complexation of polyamide 66 to control hydrogen bonding, extensibility and crystallinity[J]. Polymer, 2004, 45:4077-4085.
- [5] Xiong Chuanxi, Lu Shengjun, Wang Tao, et al. Study on morphology of compatibilized poly(vinyl chloride)/ultrafine polyamide-6 blends by styrene-maleic anhydride[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97(3):850-854.
- [6] Lu Shengjun, Zhou Zhimin, Yu Jie, et al. Study on the influence of crystal structures on the performance of low melting polyamide6[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2013, 52(2):157-162.
- [7] 鲁圣军,李飞,于杰,等.PA6/LiCl 复合材料结构分析与性能研究[J].工程塑料应用,2011,39(9):71-74.
Lu Shengjun, Li Fei, Yu Jie, et al. The structure analysis and performance research of PA6/LiCl composites[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(9):71-74.
- [8] Ho Jiachong, Wei Kung-hwa. Induced $\gamma \rightarrow \alpha$ crystal transformation in blends of polyamide 6 and liquid crystalline copolyester[J]. Macromolecules, 2000, 33:5181-5186.

我国牵头制定首个国际玩具邻苯二甲酸酯标准

总部设立在日内瓦的 ISO(国际标准化组织)正式向全世界发布了国际玩具标准 ISO 8124-6“玩具和儿童用品中特定邻苯二甲酸酯增塑剂”。

该标准建立在我国现行标准的基础上,由广东出入境检验检疫局技术中心黄理纳作为工作组召集人/牵头人,联合国际上有关国家专家组成 ISO/TC181/WG6 工作组,共同完成。
(塑料新闻中国)