

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.05.022

# 纳米碳酸钙改性 PA6 性能的研究

梁秀丽<sup>1,2</sup>, 王建国<sup>1,2</sup>, 茅燕燕<sup>2</sup>, 吕辉<sup>1</sup>, 郭红枫<sup>2</sup>, 陈斌<sup>2</sup>, 王强<sup>2</sup>

[1. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031; 2. 中国兵器工业集团第五三研究所(余姚分所), 余姚 315400]

**摘要:** 采用纳米  $\text{CaCO}_3$  与尼龙 (PA)6 共混, 制备纳米  $\text{CaCO}_3$  改性 PA6 材料。研究纳米  $\text{CaCO}_3$  含量对改性 PA6 性能的影响, 并对其进行了傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 表征。结果表明, 随着纳米  $\text{CaCO}_3$  含量的增加, 改性 PA6 材料的硬度、弯曲强度、热变形温度有了提高, 尺寸稳定性有所改善, 拉伸和冲击性能有所下降, 对于不同含量的纳米  $\text{CaCO}_3$  改性 PA6 材料, 表现在 FTIR 谱图上的差异并不明显。

**关键词:** 纳米  $\text{CaCO}_3$ ; 改性; 尼龙 6; 性能

**中图分类号:** TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)05-0091-04

## Study on Properties of Nano- $\text{CaCO}_3$ Modified PA6

Liang Xiuli<sup>1,2</sup>, Wang Jianguo<sup>1,2</sup>, Mao Yanyan<sup>2</sup>, Lyu Hui<sup>1</sup>, Guo Hongfeng<sup>2</sup>, Chen Bin<sup>2</sup>, Wang Qiang<sup>2</sup>

[1. CNGC Institute 53, Jinan 250031, China; 2. CNGC Institute 53(Yuyao Branch), Yuyao 315400, China]

**Abstract:** Nano- $\text{CaCO}_3$  modified PA6 was prepared with nano- $\text{CaCO}_3$  blending PA6. The influence of nano- $\text{CaCO}_3$  content on properties of the modified PA6 were studied and it was characterized by FTIR. The results show that with the content of nano- $\text{CaCO}_3$  increasing, the hardness, bending strength and thermal deformation temperature increase and the size stability improves, tensile and impact strength reduce, the difference in infrared spectrum is not obvious.

**Keywords:** nano- $\text{CaCO}_3$ ; modified; polyamide 6; property

尼龙 (PA)6 是一种最常用的工程塑料, 已广泛应用于汽车、机械、电器等行业。由于 PA6 存在尺寸稳定性和加工性能差等缺点, 在实际应用中一般都用无机填料填充, 以提高其尺寸稳定性和加工性能, 并且在一定程度上降低了成本<sup>[1]</sup>。应用无机填料填充改性塑料, 通过先进的技术将其经济性、功能性和环保性有机地统一起来, 将成为现阶段最有推广价值的方法<sup>[2]</sup>。在众多无机填料中,  $\text{CaCO}_3$  使用最为广泛, 约占无机粉体材料总量的 70% 以上<sup>[3]</sup>。

近年来, 随着纳米碳酸钙 (nano- $\text{CaCO}_3$ ) 的产业化发展, nano- $\text{CaCO}_3$  在改性材料中的应用备受关注。nano- $\text{CaCO}_3$  粒子属于增强型纳米材料, 对有机基体有增强作用, 该填料的添加可改善塑料材料的力学、尺寸稳定性等性能<sup>[4]</sup>, 并且原材料易得、成本低, 愈来愈受到人们的青睐。有关 nano- $\text{CaCO}_3$  填充改性塑料研究报道的文献较多。谭寿再等<sup>[5]</sup>研究了 nano- $\text{CaCO}_3$  对 PA6 / 聚丙烯 (PP) 共混合金性能的影响; 刘辉等<sup>[6]</sup>在 PA, nano- $\text{CaCO}_3$  共混改性 PP 中, 分析了 PA 和 nano- $\text{CaCO}_3$  作为填料对 PP 改性材料的影响; 冯钠等<sup>[7]</sup>在 nano- $\text{CaCO}_3$  填充 PA6 体系结晶行为的研究中, 着重研究了 nano- $\text{CaCO}_3$

填充改性 PA6 体系的结晶行为的变化。

目前有关单独使用 nano- $\text{CaCO}_3$  填充改性 PA6 研究报道的较少。笔者为了探索 nano- $\text{CaCO}_3$  填充改性 PA6 材料性能的变化, 将 nano- $\text{CaCO}_3$  和 PA6 按照一定比例混合, 制成 nano- $\text{CaCO}_3$  填充改性 PA6 材料, 对其进行了性能测试及傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 分析<sup>[8]</sup>, 探讨了 nano- $\text{CaCO}_3$  及其用量对 PA6 性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

PA6: 上海卢伟新材料科技有限公司;

nano- $\text{CaCO}_3$ : 95 nm(1% 硅烷偶联剂活化), 浙江小石头新能源科技有限公司。

### 1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机: CTE35 型, 南京科亚化工设备制造有限公司;

注塑机: HTF90WI 型, 宁波海天集团股份有限公司;

联系人: 梁秀丽, 高级工程师, 从事黏度和密度计量及塑料测试研究工作

收稿日期: 2016-02-12

电子万能试验机: CMT4204 型, 美国美特斯工业系统(中国)有限公司;

冲击试验机: XJJ-5 型, 承德试验机有限公司;

洛氏硬度计: XHR-150 型, 上海材料试验机厂;

热变形温度测定仪: XWB-300B 型, 承德大华试验机有限公司;

游标卡尺: 0~150 mm, 精度 0.02 mm, 上海量具刃具厂;

FTIR 仪: Nicolet 6700 型, 美国赛默飞世尔科技公司。

### 1.3 试样制备

将经 1% 硅烷偶联剂活化处理后的 nano-CaCO<sub>3</sub> 分别按质量分数为 20%, 25%, 30%, 35%, 40% 与干燥的 PA6 混合注塑, 制得性能测试所需的试样。

### 1.4 性能测试与表征

拉伸强度按照 GB/T 1040.1-2006 测试;

断裂伸长率按照 GB/T 1040.2-2006 测试;

弯曲性能按照 GB/T 9341-2008 测试;

缺口冲击强度按照 GB/T 1043.1-2008 测试;

洛氏硬度按照 GB/T 3398.2-2008, 采用压入法测试;

热变形温度按照 GB/T 1634.1-2004 测试, 载荷为 1.8 MPa;

收缩率按 GB/T 17037.4-2003 测试;

FTIR 分析按照 GB/T 21186-2007 测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 nano-CaCO<sub>3</sub> 含量对 PA6 拉伸性能的影响

图 1 为 nano-CaCO<sub>3</sub> 含量对 PA6 拉伸性能的影响。

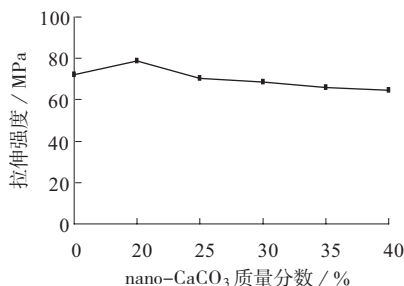


图 1 nano-CaCO<sub>3</sub> 含量对 PA6 拉伸性能的影响

由图 1 可知, 与未填充 nano-CaCO<sub>3</sub> 的 PA6 材料相比, nano-CaCO<sub>3</sub> 加入量较少时, 拉伸强度有所提高, 当 nano-CaCO<sub>3</sub> 质量分数为 20% 时, 拉伸强度增加较明显, 大于 20% 后呈缓慢下降趋势, 总体上看, nano-CaCO<sub>3</sub> 改性 PA6 材料的拉伸强度并未得

到有效的提高。因 nano-CaCO<sub>3</sub> 经过活化, 与基体界面粘结性较好, 使基体在受拉时, 可以传递部分应力, 有利于应力分散, 因此, nano-CaCO<sub>3</sub> 用量较小时, 抵抗拉伸的能力有所增强。但随着 nano-CaCO<sub>3</sub> 含量的增加, 承受拉伸负荷的基体含量相对减小, 另外, 纳米级粒子增多后分散更加困难, 易产生粒子“团聚”现象, 在外力作用下, 团聚粒子产生相互滑移, 降低了拉伸所需的力, 因而拉伸强度趋于缓慢下降<sup>[4]</sup>。

图 2 为 nano-CaCO<sub>3</sub> 含量对 PA6 断裂伸长率的影响。由图 2 可见, 随着 nano-CaCO<sub>3</sub> 含量的增加, nano-CaCO<sub>3</sub> 改性 PA6 的断裂伸长率逐渐减小。因为 nano-CaCO<sub>3</sub> 的加入降低了 PA6 分子的柔性, 当试样受拉力时, 不利于 PA6 分子链沿着外力方向舒展, nano-CaCO<sub>3</sub> 加入量越大, 机体分子柔性愈小, 则断裂伸长率愈小。

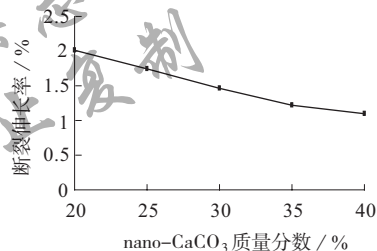


图 2 nano-CaCO<sub>3</sub> 含量对 PA6 断裂伸长率的影响

### 2.2 nano-CaCO<sub>3</sub> 含量对 PA6 弯曲性能的影响

图 3 为 nano-CaCO<sub>3</sub> 含量对 PA6 的定挠度弯曲应力的影响。图 4 为 nano-CaCO<sub>3</sub> 含量对 PA6 的弯曲弹性模量的影响。

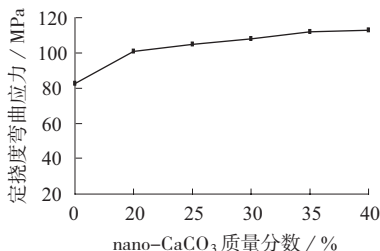


图 3 nano-CaCO<sub>3</sub> 含量对 PA6 的定挠度弯曲应力的影响

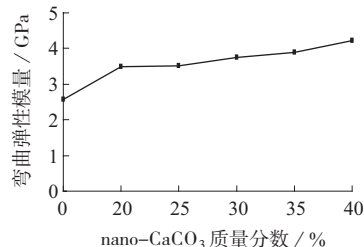


图 4 nano-CaCO<sub>3</sub> 含量对 PA6 的弯曲弹性模量的影响

由图 3 和图 4 可以看出, PA6 材料经 nano-CaCO<sub>3</sub> 填充改性后, 弯曲性能有了一定提高, 随着

nano-CaCO<sub>3</sub> 含量的增加, PA6 材料的定挠度弯曲应力和弯曲弹性模量逐渐增大。因为 nano-CaCO<sub>3</sub> 比表面积较大,与基体分子的接触面积增大,增强了与基体分子间的作用力。此外,经活化后的 nano-CaCO<sub>3</sub> 与基体界面粘结性较好,有利于应力的传递和分散,因而改性后的 PA6 弯曲性能有了较明显的提高<sup>[4]</sup>。这种抵抗弯曲负荷的能力随 nano-CaCO<sub>3</sub> 含量的增加而增大。

### 2.3 nano-CaCO<sub>3</sub> 含量对 PA6 冲击性能的影响

为了进一步了解改性材料韧性的变化情况,对其进行了简支梁缺口冲击强度测试。图 5 为 nano-CaCO<sub>3</sub> 含量对 PA6 缺口冲击强度的影响。

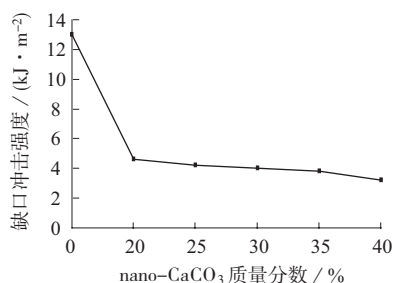


图 5 nano-CaCO<sub>3</sub> 含量对 PA6 缺口冲击强度的影响

从图 5 可看出, nano-CaCO<sub>3</sub> 质量分数在 20% 以下, 缺口冲击强度急剧下降, 随着其含量的增加, PA6 材料的缺口冲击强度呈缓慢下降的趋势。虽然 nano-CaCO<sub>3</sub> 经过活化后与基体界面粘结性有所改善, 但因其具有无机粉体的特性, 当共混体系受到冲击作用时, PA6 抵抗冲击的能力减弱, 并且 nano-CaCO<sub>3</sub> 易团聚, 使得与基体界面间形成“缺陷”。随着用量的增加, 基体分子内 CaCO<sub>3</sub> 团聚增大, 材料中这种“缺陷”增多, 因而缺口冲击强度逐渐下降。

### 2.4 nano-CaCO<sub>3</sub> 含量对 PA6 硬度的影响

图 6 是 nano-CaCO<sub>3</sub> 含量对 PA6 硬度的影响。

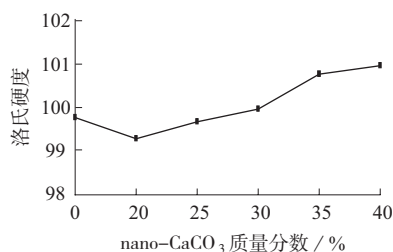


图 6 nano-CaCO<sub>3</sub> 含量对 PA6 硬度的影响

从图 6 可以看出, nano-CaCO<sub>3</sub> 填充后, 当其质量分数在 20% 以下时硬度下降最大, 随着 nano-CaCO<sub>3</sub> 含量的增加, 硬度先减小后又逐渐上升, 与未改性前 PA6 材料的硬度值相比有所提高。因为 nano-CaCO<sub>3</sub> 虽经活化提高了与机体的相容性, 但仍

存在一定宏观上相分离, 加之 nano-CaCO<sub>3</sub> 粒子的团聚, 导致改性 PA6 材料抵抗局部变形的能力下降, 因而硬度降低。随着含量的增加, nano-CaCO<sub>3</sub> 粒子在基体中的分布面积增大, 无机粒子的本征高硬度开始体现, 使改性 PA6 材料的硬度缓慢上升。

### 2.5 nano-CaCO<sub>3</sub> 含量对 PA6 热变形温度的影响

图 7 是 nano-CaCO<sub>3</sub> 含量对 PA6 热变形温度的影响。

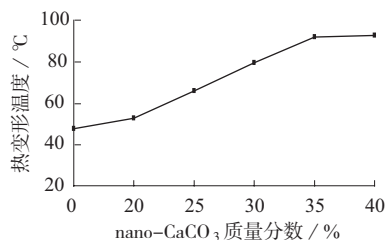


图 7 nano-CaCO<sub>3</sub> 含量对 PA6 热变形温度的影响

从图 7 可看出, 加入 nano-CaCO<sub>3</sub> 的 PA6 改性材料, 其热变形温度比纯 PA6 高, 并随 nano-CaCO<sub>3</sub> 含量的增加, 热变形温度逐渐升高。因为 nano-CaCO<sub>3</sub> 是无机粉体, 在改性 PA6 材料中, 无机粒子控制基体分子链的运动, 控制作用越强, 对高分子运动的阻碍作用越强, 对热变形温度提高作用越大。活化后的 nano-CaCO<sub>3</sub> 与基体分子的相容性提高, 分散性较好, 与基体分子间的作用增强, 耐热性也就越高。因而随 nano-CaCO<sub>3</sub> 含量的增加, 改性材料热变形温度逐渐升高。

### 2.6 nano-CaCO<sub>3</sub> 含量对 PA6 尺寸稳定性的影响

为了考察改性 PA6 的尺寸稳定性, 对其进行了收缩率的测试, 图 8 为 nano-CaCO<sub>3</sub> 含量对 PA6 收缩率的影响。

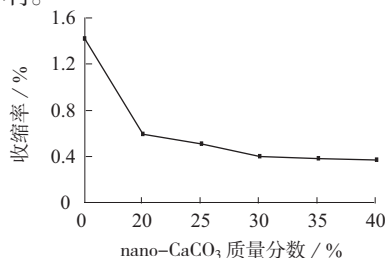


图 8 nano-CaCO<sub>3</sub> 含量对 PA6 收缩率的影响

由图 8 可见, PA6 材料填充 nano-CaCO<sub>3</sub> 后, 改性 PA6 材料的收缩率降幅很大, 当 nano-CaCO<sub>3</sub> 质量分数为 20% 时下降最大, 随后改性 PA6 材料的收缩率下降缓慢。这同样与 nano-CaCO<sub>3</sub> 的分散性和相容性有关。因为 nano-CaCO<sub>3</sub> 本身不收缩, 它的加入从整体上降低了改性 PA6 的收缩率。随 nano-CaCO<sub>3</sub> 含量的增加, 增大了与基体的接触面积, 分散

相和基体的界面作用增强。 $\text{nano-CaCO}_3$  因其粒径小,在基体中的分散性较均匀,经活化处理后,提高了与基体的相容性,因此,经其填充改性的 PA6 材料收缩率降低,改性材料的尺寸稳定性有了较大提高。

## 2.7 不同含量 $\text{nano-CaCO}_3$ 改性 PA6 的 FTIR 表征

图 9 为不同含量  $\text{nano-CaCO}_3$  改性 PA6 的 FTIR 谱图。从图 9 可以看出,  $\text{nano-CaCO}_3$  中的 C—O 伸缩振动被 PA6 的酰胺吸收带所覆盖,无法体现。而  $880\text{ cm}^{-1}$  附近的由面内变形振动引起的尖锐弱吸收峰,则在谱图中有很好的体现。因此,从图 9 的 FTIR 谱图可以判断出改性 PA6 材料中添加了  $\text{nano-CaCO}_3$ 。

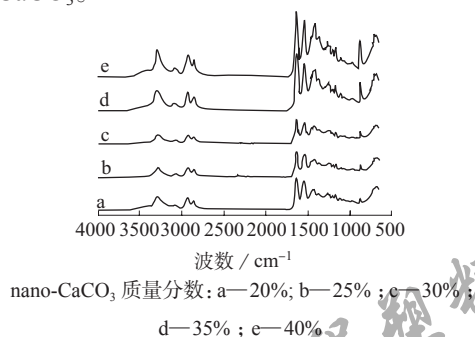


图 9 不同含量  $\text{nano-CaCO}_3$  改性 PA6 的 FTIR 谱图

从图 9 还可以看出,随着  $\text{nano-CaCO}_3$  含量的增加,改性 PA6 材料的 FTIR 谱图中峰的位置及形状并没有太大的区别,而在波数  $880\text{ cm}^{-1}$  附近,为  $\text{nano-CaCO}_3$  面内变形振动引起的尖锐弱吸收峰,随着  $\text{nano-CaCO}_3$  含量的增加,其峰的强度相比于  $2900\text{ cm}^{-1}$  等其它峰有所增强。理论上,根据 FTIR 谱图中各组分的特征吸收峰的强度可以计算各组分的含量<sup>[9]</sup>,但由于能分辨出  $\text{nano-CaCO}_3$  在  $880\text{ cm}^{-1}$  处的峰属于弱吸收,而并非特征吸收峰,不适合用作计算组分含量,因此无法对改性 PA6 材料中  $\text{nano-CaCO}_3$  含量进行定量。该谱图证实了  $\text{nano-CaCO}_3$  改性 PA6 材料中有  $\text{nano-CaCO}_3$  的特征吸收峰存在,说明  $\text{nano-CaCO}_3$  填充到了 PA6 中。而对于不同含量  $\text{nano-CaCO}_3$  改性 PA6 材料,表现在 FTIR 光谱图上的差异并不明显。

## 3 结语

(1)  $\text{nano-CaCO}_3$  改性 PA6 材料的综合性能较好,并在 FTIR 谱图中有  $\text{CaCO}_3$  的特征吸收,但不同含量  $\text{nano-CaCO}_3$  改性 PA6 材料在 FTIR 谱图上的差异表现并不明显。

(2) 随  $\text{nano-CaCO}_3$  含量的增加,改性 PA6 材料的定挠度弯曲应力、弯曲弹性模量、硬度、耐热性有

所提高,尺寸稳定性有了明显改善,而拉伸强度和冲击性能降低。因此,在进行  $\text{nano-CaCO}_3$  改性 PA6 时,根据不同的应用,在不影响力学性能的情况下,可以控制适当的  $\text{nano-CaCO}_3$  含量,降低成本,提高热稳定性,降低收缩率等,达到期望之目标。

## 参考文献

- [1] 杨业昕,李迎春,王盼,等.无机填料对 PA6/MCA 阻燃复合材料性能的影响[J].工程塑料应用,2016,44(2):124-128.  
Yang Yexin, Li Yingchun, Wang Pan, et al. Influence of inorganic fillers on properties of nylon 6/MCA Flame retardant composites[J]. Engineering Plastic Application, 2016, 44(2):124-128.
- [2] 于文杰,李杰,郑德,等.塑料助剂与配方设计技术[M].北京:化学工业出版社,2010.  
Yu Wenjie, Li Jie, Zheng De, et al. Plastic additives and formula design technology[M]. Beijing:Chemical Industry Publishing House, 2010.
- [3] 焦其帅,胡永琪,陈瑞珍,等.改性针形纳米碳酸钙在 PVC 中的应用研究[J].中国塑料,2011,25(9):79-84.  
Jiao Qishuai, Hu Yongqi, Chen Ruizhen, et al. Application of modified needle-shaped nano-calcium carbonate in PVC[J]. China Plastics, 2011, 25(9):79-84.
- [4] 程军.通用塑料手册[M].北京:国防工业出版社,2007.  
Cheng Jun. General plastic manual[M]. Beijing:National Defense Industry Publishing House, 2007.
- [5] 谭寿再,杨崇玲,李建刚,等.纳米碳酸钙对 PA6/PP 共混合金的性能影响[J].工程塑料应用,2011,39(12):31-34.  
Tan Shouzei, Yang Chongling, Li Jiangang, et al. Influence of nano- $\text{CaCO}_3$  on the properties of PA6/PP blend[J]. Engineering Plastics Applications, 2011, 39(12):31-34.
- [6] 刘辉,丁会利,盛京.尼龙 6、纳米碳酸钙共混改性 PP 的研究[J].塑料工业,2006(10):22-23.  
Liu Hui, Ding Huili, Sheng Jing. Study of modification of PP by blending with PA6 and nano-meter  $\text{CaCO}_3$ [J]. China Plastics Industry, 2006(10):22-23.
- [7] 冯纳,黄瑞,徐德增,等.纳米碳酸钙填充尼 6 体系结晶行为的研究[J].工程塑料应用,2006,34(5):45-48.  
Feng Na, Huang Rui, Xu Dezeng, et al. Study on crystallization behaviors of nano- $\text{CaCO}_3$  filled PA6 composites[J]. Engineering Plastics Application, 2006, 34(5):45-48.
- [8] 徐广通,袁洪福,陆婉珍.现代近红外光谱技术及应用进展[J].光谱学与光谱分析,2000(2):134-142.  
Xu Guangtong, Yuan Hongfu, Lu Wanzhen. Modern near infrared spectroscopy technology and application progress[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2000(2):134-142.
- [9] 刘玉飞,王方方,黄彩娟,等.红外光谱定量分析的研究进展[J].上海塑料,2014(1):9-13.  
Liu Yufei, Wang Fangfang, Huang Caijuan, et al. Progress in infrared spectrum quantitative analysis[J]. Shanghai Plastic, 2014(1):9-13.