



高分子材料改性丛书

工程塑料

改性技术

张玉龙 李萍 主编



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

高分子材料改性丛书

工程塑料改性技术

张玉龙 李萍 主编



机械工业出版社

本书重点介绍了尼龙、聚碳酸酯、聚甲醛、热塑性聚酯 (PET、PBT)、聚苯醚、聚苯硫醚、聚酮类塑料、聚四氟乙烯和聚砜类塑料的增韧改性、合金化改性、填充与增强改性以及纳米改性技术;详细介绍了各种改性工程塑料的选材、改性方法、性能分析和效果评价。本书是塑料行业人员,特别是研究塑料材料、塑料改性、塑料制品设计制造、以及相关销售和教学人员的必读之书。

图书在版编目 (CIP) 数据

工程塑料改性技术/张玉龙,李萍主编. —北京:机械工业出版社, 2006.9

(高分子材料改性丛书)

ISBN 7-111-19775-5

I. 工… II. ①张…②李… III. 工程塑料-改性 IV. TQ322.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 096152 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑:张秀恩 责任编辑:李建秀 版式设计:张世琴

责任校对:李汝庚 封面设计:陈沛 责任印制:李妍

北京诚信伟业印刷有限公司印刷

2006 年 10 月第 1 版第 1 次印刷

169mm×239mm·10.75 印张·415 千字

0 001—4000 册

定价:30.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

本社购书热线电话 (010) 68326294

编辑热线电话 (010) 68351729

封面无防伪标均为盗版

高分子材料改性丛书编委会

主 任：张玉龙

副主任：王化银 王喜梅 齐贵亮 李 萍（按姓氏笔画）

主 审：张广玉

编 委：（按姓氏笔画）

马守诚	王化银	王永连	王 明	王喜梅	石 磊
帅 琦	邓 丽	艾克聪	曲万春	孙志敬	刘志成
齐贵亮	齐晓声	吴光宁	陈万社	陈晓东	陈 瑞
陈瑞华	陈耀波	李 军	李传清	李迎春	李桂变
李 萍	李 强	李惠元	杨艺竹	杨 耘	杨振强
肖 冰	宋志广	张广玉	张玉龙	张丽娜	张健康
张喜生	林 娜	金川川	庞丽丽	官周国	官 洁
夏 敏	侯京陵	姜晓菊	姬荣斌	郭 斌	贾书波
贾兴华	徐亚洲	黄 晖	韩志强	韩 辉	曾泉雁
路香兰	蔡志勇	潘 辉			

前 言

工程塑料是塑料改性的产物，它以优良的结构和功能特性在各工业部门获得了广泛的应用，与金属材料、无机工程材料一起，成为电子、电气、汽车、建材、化工、机械、航天航空、船舶、兵器和日常生活诸多领域不可缺少的工程结构材料，且发展势头迅猛，受到各界人士的高度关注。

为了推广并宣传近年来工程塑料改性研究成果，我们组织编写了《工程塑料改性技术》一书，全书共9章，较为系统地介绍了尼龙(PA)、聚碳酸酯(PC)、聚甲醛(POM)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚苯醚(PPO)、聚苯硫醚(PPS)、聚酮类塑料、聚四氟乙烯(PTFE)和聚砜类塑料的增韧改性、合金化改性、填充与增强改性以及纳米改性等技术。详细论述了各种改性工程塑料的选材、改性方法、性能分析和效果评价。

本书注重实用性、先进性和可操作性，理论叙述从简，详细介绍了实例和操作方法，主要目的是教授制备方法和评价技术。

本书是塑料行业从业人员，特别是从事材料研究改性、制品设计、加工、生产、管理、销售及教学人员的必读之书。适合具有中等文化程度而无专业技术的人员阅读，这是本书的一大特色。

希望本书的出版发行，将有助于工程塑料改性技术的推广应用与新产品的创新开发，对于塑料工业的发展会起到有益的作用。

本书由张玉龙、李萍主编，参加编写工作的还有王喜梅、齐贵亮、王化银等。

本书在编写过程中得到了国内有关专家的指导，在此谨表真诚谢意。由于水平有限，文中如有不妥之处，敬请读者批评指正。

作 者

2006年7月

目 录

前言

第 1 章 尼龙	1
1.1 简介	1
1.1.1 尼龙的结构与性能特点	1
1.1.2 尼龙的改性	4
1.2 尼龙增韧改性	9
1.2.1 尼龙 6 增韧改性	9
1.2.2 尼龙 66 增韧改性	17
1.3 尼龙的合金化改性	22
1.3.1 通用塑料合金化改性尼龙	22
1.3.2 通用工程塑料合金化改性尼龙	30
1.3.3 尼龙 6/PPS 合金	36
1.4 尼龙的填充与增强改性	38
1.4.1 云母填充尼龙 6	38
1.4.2 硅灰石粉体填充改性尼龙 6	42
1.4.3 异辛酸稀土填充改性 MC 尼龙	46
1.4.4 空心微珠填充增强尼龙 6	48
1.4.5 长玻璃纤维增强改性尼龙 6	49
1.5 纳米改性尼龙	53
1.5.1 简介	53
1.5.2 纳米蒙脱石插层改性尼龙	54
1.5.3 纳米蒙脱土插层改性尼龙 66	58
1.5.4 纳米蒙脱土改性 MC 尼龙	61
1.5.5 纳米 Al_2O_3 改性 MC 尼龙	64
1.5.6 纳米 TiO_2 改性 MC 尼龙 6	66
第 2 章 聚碳酸酯改性	70
2.1 简介	70
2.1.1 结构与基本性能	70
2.1.2 聚碳酸酯的改性	74
2.2 聚碳酸酯增韧改性	75
2.2.1 光盘级 PC 增韧改性	75
2.2.2 PC/ABS 的弹性体增韧改性	77

2.3 聚碳酸酯 (PC) 的合金化改性	79
2.3.1 PC/HDPE/EVA 共混合金	79
2.3.2 PC/PS 共混合金	82
2.3.3 PC/ABS 合金	85
2.3.4 PC/ABS 手机充电器专用料	88
2.4 PC 的填充与增强改性	92
2.4.1 凹凸棒土填充改性 PC/PP 合金	92
2.4.2 薄膜法增强改性 PC	95
2.4.3 玻璃纤维增强改性 PC/PBT 共混合金	98
2.5 纳米改性 PC	101
2.5.1 核壳结构和层状结构纳米改性剂改性 PC	101
2.5.2 烷基化纳米 SiO_2 /MMA 改性 PC	104
第 3 章 聚甲醛改性	106
3.1 聚甲醛的结构与基本性能	106
3.2 聚甲醛的增韧改性	107
3.2.1 丁腈橡胶增韧聚甲醛 (POM)	107
3.2.2 TPU/POM 高韧合金	112
3.3 聚甲醛的合金化改性	114
3.3.1 LDPE/POM 合金	114
3.3.2 POM/HDPE 合金	116
3.3.3 POM/PP/EVA 合金	118
3.3.4 共聚尼龙/聚甲醛合金	121
3.4 聚甲醛填充与增强改性	123
3.4.1 CaCO_3 填充改性 POM/弹性体	123
3.4.2 碳纤维增强改性聚甲醛	126
3.5 纳米改性聚甲醛	129
3.5.1 纳米 CaCO_3 改性 POM	129
3.5.2 非晶纳米 Si_3N_4 改性 POM	133
第 4 章 热塑性聚酯改性	136
4.1 简介	136
4.1.1 结构与基本性能	136
4.1.2 热塑性聚酯的改性	138
4.2 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 改性	140
4.2.1 PET 的增韧改性	140
4.2.2 PET 合金化改性	145
4.2.3 PET 填充与增强改性	151
4.2.4 纳米改性 PET	160
4.3 PBT 改性	166

4.3.1 PBT 的增韧改性	166
4.3.2 PBT 合金化改性	169
4.3.3 PBT 填充增强改性	173
4.3.4 纳米改性 PBT	179
第 5 章 聚苯醚 (PPO) 改性	182
5.1 简介	182
5.1.1 结构与基本性能	182
5.1.2 聚苯醚的改性	183
5.2 聚苯醚的增韧改性	184
5.2.1 马来酸酐接枝乙烯共聚物 (POE-g-MA) 改性 PPO/PA	184
5.2.2 弹性体改性 PPO/HIPS 合金	188
5.3 聚苯醚合金化改性	192
5.3.1 PPO/PA6 合金	192
5.3.2 PPO/PA66 合金	195
5.3.3 SBS-g-GMA 改性 PPO/PBT 合金	198
5.3.4 PPO/有机硅共混合金	200
5.4 PPO 填充增强改性	202
5.4.1 无机填料填充改性 MPPO	202
5.4.2 玻璃纤维布增强改性聚苯醚覆铜板	204
第 6 章 聚苯硫醚 (PPS) 改性	209
6.1 简介	209
6.1.1 结构与基本性能	209
6.1.2 PPS 的改性	210
6.2 聚苯硫醚的合金化改性	210
6.2.1 尼龙 6/PPS 合金	210
6.2.2 PPS/尼龙 66 合金	212
6.2.3 PPS/PBT 共混合金	215
6.2.4 PPS/PTFE 合金	217
6.3 PPS 填充和增强改性	221
6.3.1 陶瓷粒子填充 PPS	221
6.3.2 氧化钨/PTFE 填充 PPS	223
6.3.3 玻璃纤维增强 PPS	224
6.3.4 玻璃纤维布增强 PPS	228
6.3.5 碳纤维增强改性 PPS	231
6.3.6 芳纶纤维增强改性 PPS	233
6.4 纳米 SiO ₂ 改性聚苯硫醚	237
第 7 章 聚酮类塑料改性	240
7.1 简介	240

7.1.1 聚酮类塑料的基本特性	240
7.1.2 聚酮类塑料的改性技术	241
7.2 PEEK 的合金化改性 (PEK-C/PEEK 共混合金)	241
7.3 PEEK 的增强改性	244
7.3.1 连续玻璃纤维增强 PEEK 预浸带	244
7.3.2 碳纤维增强改性 PEEK	247
7.3.3 石墨纤维增强改性 PEEK	250
7.3.4 改性 PEEK 复合材料齿轮	253
7.4 聚酮类塑料的纳米改性	256
7.4.1 纳米 Al_2O_3 改性 PEEK	256
7.4.2 纳米 SiO_2 改性杂萘联苯聚硅酮 (PPEK)	258
7.4.3 纳米 TiO_2 改性聚醚砜酮 (PPESK)	262
第 8 章 聚四氟乙烯 (PTFE) 改性	265
8.1 简介	265
8.1.1 PTFE 的特点	265
8.1.2 PTFE 的改性技术	267
8.2 PTFE 合金化改性	269
8.2.1 PTFE 多孔材料/PPS 合金	269
8.2.2 聚苯酯/PTFE 合金	273
8.3 PTFE 填充与增强改性	279
8.3.1 SiC 填充 PTFE	279
8.3.2 玻璃微珠填充改性 PTFE	282
8.3.3 稀土改性玻璃纤维增强改性 PTFE	286
8.3.4 碳纤维增强 PTFE	289
8.4 PTFE 的纳米改性	293
8.4.1 纳米 TiO_2 改性 PTFE	293
8.4.2 纳米 Al_2O_3 和 SiO_2 复合改性 PTFE	295
第 9 章 聚砜类塑料改性	300
9.1 聚砜	300
9.1.1 基本性能	300
9.1.2 聚砜的合金化改性	300
9.1.3 聚砜的填充与增强改性	305
9.2 聚醚砜的改性	311
9.2.1 简介	311
9.2.2 基本特性	311
9.2.3 聚醚砜合金化改性	312
9.2.4 PES 的填充增强改性	317
参考文献	329

第 1 章 尼 龙

1.1 简介

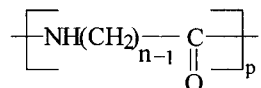
1.1.1 尼龙的结构与性能特点

尼龙各品种的特性与其分子结构有密切关系。由于尼龙大分子链中含酰胺基，所以，所有尼龙各品种在性能上存在共同的特性；由于各品种结构上的某些差异，赋予各品种某种突出的特性。

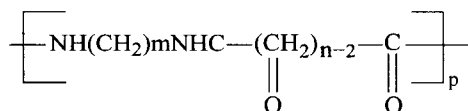
1. 尼龙的化学结构

尼龙的化学结构基本有以下两种：

1) 由 ω -氨基酸或它的内酰胺聚合物制得的，结构通式如下：



2) 由二元酸和二元胺缩聚制得的，结构通式如下：



二元胺和二元酸、或二元胺、或二元酸中的亚甲基，可以被环状或芳香族化合物取代，也可以是上述结构的尼龙的共聚物。从上述尼龙结构中可以看出，尼龙分子主链链段单位中，都含有酰胺基团（-CONH-），都含有亚甲基或部分亚甲基、部分环状化合物基团或芳香族化合物基团。尼龙的性能与上述化学结构有密切的关系。由于各种尼龙的化学结构不同，其性能也有差异，但它们具有共同的特性：尼龙的分子之间可以形成氢键，使结构易发生结晶化，而且，分子之间互相作用力较大，赋予尼龙以高熔点和力学性能。酰胺基是亲水基团，吸水性较大。在尼龙的化学结构中，还存在亚甲基或芳基，使尼龙具有一定柔顺或刚性。尼龙中的亚甲基/酰胺基的比例越大，分子中氢键数越少，分子间力越小，柔性增加，吸水性越小。因此，尼龙工程塑料一般都具有良好的力学性能、电性能、耐热性和韧性，还具有优良的耐油性、耐磨性、自润滑性、耐化学药品性和成型

加工性。

2. 尼龙的性能特点

(1) 一般性能 尼龙的外观为透明或不透明乳白或淡黄的粒料，表观角质、坚硬，制品表面有光泽，表 1-1 为各种尼龙的密度。从表中可见，各种尼龙的密度（结晶相密度、非晶性密度和一般成型加厂制品密度）是不一样的，尼龙 6、尼龙 66 的密度较高，随着分子中亚甲基（ $-\text{CH}_2-$ ）的含量增加，酰胺键（ $-\text{NHCO}-$ ）的含量降低，尼龙的结晶度降低，密度也随之降低。

尼龙是一类半结晶性工程塑料，存在着结晶区和非结晶区。结晶区所占的比例叫结晶度。结晶度对尼龙的热性能影响较大。

加工工艺条件对尼龙的结晶有一定影响，注射成型时，模具温度高时，熔体冷却时间较长，制品的结晶度较高，反之亦然。

结晶度高的尼龙具有较大的拉伸强度、冲击强度和热变形温度，但成型收缩大，断裂伸长较小，尼龙的吸水率比较大，酰胺键的比例越大，吸水率越高。具体为尼龙 6 > 尼龙 66 > 尼龙 610 > 尼龙 1010 > 尼龙 11 > 尼龙 17 > 尼龙 1212。

尼龙属于自熄性塑料，燃烧烧焦时有羊毛或指甲味。透气性是尼龙的一项重要特征，尼龙对氧气等气体的透过率最小，因此具有优良的阻隔性，是食品保鲜包装的优良材料。尼龙的阻隔性随酰胺/亚甲基的比例增大而提高，以尼龙 6 的阻隔效果最好。尼龙 6 的 O_2 透过系数为 $25 \sim 40 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa})$ ， CO_2 的透过系数为 $150 \sim 200 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa})$ ， H_2O 的透过系数为 $150 \text{ g} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa})$ 。

表 1-1 尼龙的密度

尼龙的种类	结晶相的密度/ $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	非晶相的密度/ $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	由普通成型所得的密度/ $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
尼龙 6	1.23	1.10	1.12 ~ 1.16
尼龙 66	1.24	1.09	1.12 ~ 1.16
尼龙 610	1.17	1.04	1.06 ~ 1.09
尼龙 11	1.12	1.01	1.03 ~ 1.05
尼龙 12	1.11	0.99	1.01 ~ 1.04

(2) 力学性能 在尼龙分子主链上的重复单元中，含有极性酰胺基团，能形成分子间的氢键，具有结晶性，分子间相互作用力大，因此，尼龙具有较高的机械强度和弹性模量。机械强度和弹性模量随着尼龙主链亚甲基的增加而下降，冲击强度增加。尼龙在室温下的拉伸强度和冲击强度虽然都较高，但冲击强度不如聚碳酸酯（PC）和聚甲醛（POM）高；随温度和湿度的升高，拉伸强度急剧下降，而冲击强度则明显提高。玻璃纤维增强尼龙的强度受温度和湿度的影响小。

尼龙的耐疲劳性较好，仅次于 POM。进行玻璃纤维增强处理后，可提高

50%左右。

尼龙的抗蠕变性较差，不适于制造精密的受力制品，但玻璃纤维增强后可改善。

尼龙的耐摩擦性和耐磨损性优良，是一种常用的耐磨性塑料品种，其中，摩擦系数不同品种相差不大，无油润滑摩擦系数仅为 0.1~0.3；耐磨性以 PA1010 最佳。尼龙中加入二硫化钼、石墨、聚四氟乙烯（PTFE）及聚乙烯（PE）等可进一步改进耐摩擦性和耐磨性。表 1-2 列出了各种有代表性尼龙的力学性能。

表 1-2 尼龙的力学性能（干燥状态下）

项 目	尼龙 6	尼龙 66	尼龙 46	尼龙 11	尼龙 12	尼龙 MXD-6
拉伸强度/MPa	75	83	100	55	50	84.5
断裂伸长率（%）	150	60	40	300	350	2.0
弯曲强度/MPa	110	120	144	69	74	162
弯曲模量/MPa	2400	2900	3200	1000	1100	4630
缺口冲击强度/J·m ⁻²	70	45	90	40	90	19

在尼龙的分子主链中，酰胺基是亲水基团，使尼龙具有吸水性。酰胺基密度愈低，吸水率愈小。由于尼龙吸水，使力学性能下降。这是因为水对尼龙来说是一种非常有效的增塑剂，尼龙吸入水，就破坏了尼龙分子间的互相作用力，而起增塑作用，因而，导致尼龙强度和弯曲模量降低和制品尺寸发生较大变化。尼龙吸水后，其冲击强度增加，这是由于吸水后，使得尼龙结构稳定化。表 1-3 是各种尼龙在吸湿状态和干态下的力学性能的比较。

表 1-3 尼龙在吸湿状态和干态下力学性能的比较

项 目	尼龙 6		尼龙 66		尼龙 46		尼龙 MXD-6	
	干态	3.5%吸湿	干态	2.5%吸湿	干态	3%吸湿	干态	3%吸湿
拉伸强度/MPa	75	50~55	83	58	100	60	84.5	76.2
伸长率（%）	150	270~290	60	270	40	200	2.0	>10
弯曲强度/MPa	110	34~39	120	55	144	67	162	130
弯曲模量/MPa	2400	650~750	2900	1200	3200	1100	4630	4030
缺口冲击强度/J·m ⁻²	70	280~400	45	110	90	180	19	—
洛氏硬度 HR	120	85	120	108	118	91	M107	—

（3）热学性能 尼龙的热变形温度都不高，一般在 50~75℃，用玻璃纤维增强后可提高四倍以上，高达 200℃。尼龙的热导率很小，仅为 0.16~0.4W/（m·K）。尼龙的线胀系数较大，并随结晶度增大而下降。低结晶尼龙 610 的线胀系数高达 $13 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ ，尼龙 11 的线胀系数可达 $12.5 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ 。

(4) 电学性能 尼龙的电学性能主要指它的介电性能和导电性能。作为绝缘材料的尼龙，绝缘性能指标主要有：体积电阻率、表面电阻率和介电强度。影响电学性能的因素很多，其中尼龙本身所具有的化学结构，是影响尼龙工程塑料电学性能的非常重要的因素。尼龙是典型的极性结晶性高分子聚合物。最重要的结构特征是：在大分子链段重复单元中，含有极性酰胺基团（ $-\text{CONH}-$ ），在尼龙的分子之间能形成高聚物，介电常数和介质损耗角正切也大。杂质对高聚物的介电性能的影响也很大，特别是极性杂质如水，会大大增加高聚物的电导电流和极化度，使介电性能严重恶化。水对高分子聚合物的介电强度的影响很大，会使得高分子聚合物的电导率、介质损耗增大，因而介电强度降低。尼龙虽有较好的电学性能，但是，它的分子主链中含有极性酰胺基，属于易吸水（湿）的聚合物，在使用时受到一定的限制，不适合作为高频和湿态环境下的绝缘材料。

(5) 环境性能 尼龙耐化学稳定性优良，可耐大部分有机溶剂，如醇、芳烃、酯及酮等，尤其是耐油性突出，已成为汽车油管的首选材料。但是尼龙的耐酸、碱及盐性不好，可导致溶胀，危害最大的是无机盐氯化锌。尼龙可溶于甲酸及分类化合物。

尼龙的耐光性不好，在阳光下强度会迅速下降并变脆，因而不可用于户外。

1.1.2 尼龙的改性

尼龙具有优异的力学性能、电性能、耐磨、耐化学药品性、润滑性，但也存在较突出的缺点，如吸水性较大，导致成型尺寸稳定性差。

与钢材相比较，其优点是耐腐蚀、自润滑、相对密度小、易成型。缺点是吸水性大、力学性能不足。所以，作为工程结构材料，还需改善其性能，才能达到工业用途的要求。

尼龙的改性分为化学改性和物理改性。化学改性是在聚合过程中加入第二、三单体进行共聚合，得到共聚尼龙。物理改性则是添加一些改性剂（如填充剂、增强材料、阻燃剂等）与尼龙共混，得到改性尼龙。物理改性方法又可分为增强、增韧、阻燃、填充、共混合金及纳米改性方法。尼龙的物理改性方法工艺简单，能够得到理想的改性材料，所以 20 世纪 80 年代以来发展很快，并形成了当今高新技术产业。尼龙的化学改性在此章中不再赘述，主要讲述尼龙的物理改性方法及实例。

1. 共混合金

尼龙共混合金是以尼龙为主体，其他高分子聚合物为辅，通过共混制得的高分子多相体系。其目的是提高尼龙的耐冲击性、刚性、耐热性和尺寸稳定性。

(1) 相容性理论及研究方法 聚合物合金作为一种多组分复合体，各组分间的相容性，以及如何改善组分间的相容性是聚合物合金研究的重点内容。众所周

知,大多数聚合物之间是不相容或部分相容的,聚合物合金是多相结构体系。多相结构体系中,相形态结构和界面性质在某种程度上反映了合金中各组分的相容性程度,而相容性好坏与合金性能有着密切关系。

1) 关于聚合物相容性的判据——溶解度参数。根据溶解度参数预测有机化合物之间的相容性。一般来说,两聚合物的溶解度参数差小于0.5时,相容性较好。溶解度参数理论仅仅考虑到分子间的色散力,只适合于非极性分子的情况。对于分子间有极性作用的情况,S.Chen.提出了三维溶解度参数的概念。三维溶解度参数考虑聚合物间色散力、偶极力和氢键的作用。但由于三维溶解度参数测定较复杂,尚未普遍使用。

2) 玻璃化温度(T_g)的评价法。聚合物共混物的玻璃化转变温度与两种聚合物分子级的混合程度有直接关系。若两种聚合物组分相容,共混物为均相体系,只有一个玻璃化温度;若两组分完全不容,形成界面明显的两相结构,则有两个玻璃化温度,而且分别为两组分的 T_g ,如果部分相容,所测的 T_g 介于两种极限情况之间。两聚合物达到一定程度的分子级混合时,仍有两个 T_g ,但相互靠近,靠近的程度取决于分子级混合的程度。因此,可根据测定共混物的 T_g 结果,来判断体系各组分相容的程度。

T_g 测定的方法有多种,较为简单的是热分析法(DSC)。

3) 聚合物合金形态结构与研究方法。前面讲到,从聚合物合金的形态结构特征,可以判定合金中各组分的相容性的好坏。聚合物合金形态结构有三种情形。

① 单相连续结构。这是构成聚合物共混合合金的两相或多相体系中,只有一个连续相。连续相作为一种分散介质,称为基体。其他相分散于连续相中,称为分散相。大多数共混物都呈此结构。

② 互穿网络结构。通常讲互穿网络结构就是互穿两相连续结构。

③ 层状分布形态结构。前两种形态是微粒状结构。所谓层状分布是分散相连续相中呈多层状结构,如PE/PA6共混体系中,在一定的挤出工艺下,分散相PE在PA6以层状形式存在。这种结构使共混材料具有很好的气体阻隔性。

研究聚合物共混合合金形态结构通常用光学显微镜(尺寸范围为 $10^3 \sim 10^5 \mu\text{m}$)或电子显微镜(可观察到 $0.01 \mu\text{m}$,甚至更小的颗粒)直接观察共混物的形态结构;此外,测定共混合合金各种力学松弛特性,特别是玻璃化转变特性,作为一种补充的方法。

光学显微镜仅用于较大尺寸形态结构的分析。光学显微镜方法中,按操作方法可分为溶剂法、切片法和蚀镂法。

电子显微镜法分为透射电镜法(TEM)和扫描电镜法(SEM)。

4) 聚合物共混合金的界面层的形成与性质。两种聚合物共混时, 共混体系存在三个区域结构, 即两聚合物各自独立的区域, 以及两聚合物之间形成的过渡区。这个过渡区称为界面层。界面层的结构与性质, 在一定程度上反映了共混聚合物之间的相容程度和相间的粘合强度, 对共混物的性能起着很大的作用。

聚合物在共混过程中经历两个过程: 第一步是两相之间相互接触; 第二步是两聚合物大分子链段之间的相互扩散。这种大分子链相互扩散的过程, 也就是两相界面层形成的过程。

聚合物大分子链段的相互扩散存在两种情况: 若两种聚合物大分子具有相近的活动性, 则两大分子链段以相近的速度相互扩散; 若两大分子的活动性相差悬殊, 则发生单向扩散。

两聚合物大分子链段的相互扩散过程中, 在相界面之间产生明显的浓度梯度。如 PA6 与 PP 共混时, 由于扩散的作用, 以 PA6 相来讲, 在 PA6 相边, PA6 的浓度呈逐渐减小的变化趋势, PP 相边的浓度变化亦逐渐变小, 最终形成 PA6 和 PP 共存区域, 这个区域就是界面层。

界面层的厚度主要取决于两聚合物的相容性。相容性差的两聚合物共混时, 两相间有非常明显和确定的相界面。两种聚合物相容性好, 则共混体中两相的链段的相互扩散程度大, 相界面较模糊, 界面层厚度大, 两相间的粘结力大; 若两种聚合物完全互容, 则共混体最终形成均相体系, 相界面完全消失。

目前对界面层的研究还处于定性描述, 主要通过电子显微镜照片观察, 并与力学性能测定结果进行关联。

(2) 相容剂及其在尼龙合金中的应用 在聚合物共混合金中, 相容剂起着十分重要的“桥梁作用”。它通过化学反应或物理缠结, 将极不相容的聚合物有机地结合起来。这种聚合物具有共混聚合物相似结构, 或具有反应基团。常用的相容剂有 SBS-g-MAH、SEBS-g-MAH、PP-g-MAH、PE-g-MAH、PA6-g-MAH、EPDM-g-MAH (MMA)、ABS-g-MAH (MMA) 等, 大多为马来酸酐 (MAH) 或甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的接枝产物。

2. 增韧改性

PA6、PA66 的具有较高的弯曲、拉伸强度, 但其冲击强度, 特别是抗低温脆性并不很理想。对于一些室外使用的场合, 以及要求抗冲击的部件, 如铁路铁轨轨端绝缘板、滑冰鞋、体育器具等, 必须通过橡胶弹性体增韧改性, 以提高 PA6、PA66 的抗冲击性能。

(1) 橡胶增韧机理 在尼龙中加入 5%~25% (质量分数) 的橡胶弹性体或热塑性弹性体, 可使尼龙的冲击强度大幅度提高。说明由于弹性体的存在, 使材料的破裂能大大提高。

研究这种破裂能提高的原因的理论, 称为增韧理论或增韧机理。业内普遍接

受的理论有银纹—剪切带理论。

银纹—剪切带理论认为：橡胶增韧的主要原因是银纹和剪切带的大量产生，以及银纹与剪切带的相互作用的结果。

橡胶颗粒的第一个重要作用就是充当应力集中中心，诱发大量银纹和剪切带。大量银纹或剪切带的产生和发展要消耗大量能量。橡胶颗粒还能诱发剪切带，这是消耗能量的另一个因素。

银纹和剪切带所占比例与基体性质有关，基体的韧性越大，剪切带所占的比例越高。同时，也与形变速率有关。形变速率增加时，银纹所占的比例提高。

橡胶颗粒第二个重要作用是控制银纹的发展，及时终止银纹，在外力作用下，橡胶颗粒产生形变。不仅产生大量的小银纹或剪切带，吸收大量的能量，而且又能及时将其产生的银纹终止而不致发展成破坏性的裂纹。

这种理论充分地考虑大橡胶颗粒的作用，也肯定了树脂连续性能的影响。明确了银纹的产生与发展消耗大量能量，剪切带的形成是增韧的重要因素，它不仅消耗能量并且是终止银纹的重要因素。

(2) 尼龙用增韧剂种类 用作尼龙增韧的橡胶有乙丙橡胶、三元乙丙橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶等；热塑弹性体有 SBS（苯乙烯—丁二烯嵌段共聚物）、SEBS（加氢 SBS）、EVA（聚乙酸乙烯酯）、EAA（乙烯、丙烯酸共聚物）。使用最多的是三元乙丙橡胶。

(3) 影响增韧效果的主要因素

1) 橡胶粒径的影响。橡胶颗粒及分布对增韧有较大影响，从银纹终止支化的角度，有人主张橡胶粒径越小越好，粒径分布越均匀越好。但实际上很难做到。橡胶粒径及其分布与很多因素有关，如螺杆剪切混合效果、共混挤出温度、基料的相容性等有关。

2) 弹性体交联度的影响。橡胶的交联度过大，橡胶相模量过高，会失去橡胶的特征，增韧作用小；交联度太小，加工时受剪切作用，橡胶颗粒易变形破碎，也影响其增韧效能。交联度的大小程度，应根据应用场合对产品性能要求来决定。

3) 橡胶与尼龙之间粘结力的影响。橡胶与尼龙的粘结力大时，橡胶颗粒才能有效地引发、终止银纹，并分担施加的负荷，提高其增韧效果。

提高橡胶与尼龙的粘结力的有效办法是通过接枝反应，增加两相间的化学结合，改善两相界面性质，缩小两相界面层尺寸，实现一定程度的相容性。

3. 玻璃纤维增强改性

尼龙中，PA6、PA66 用量最大，其他产品如 PA11、PA12、PA46 等因其特点突出，一般用于一些特殊场合，改性产品较少。PA1010 通过增强或合金化能提高强度等性能，但用量较少。下面主要介绍 PA6、PA66 的改性。

从工艺上讲,玻璃纤维增强 PA 生产工艺有两种:一是短纤法,即玻璃短纤维与 PA 经混合后挤出造粒;另一种是长纤法,玻璃纤维与 PA 从不同的位置进入双螺杆挤出机。PA 与助剂混合后加入料斗,玻璃纤维则从玻璃纤维入口处通过螺杆转动将其连续带入螺杆。

玻璃纤维增强尼龙可用于机械、汽车部件和航空、军用设备部件。

(1) 尼龙用玻璃纤维及偶联剂 用于高聚物增强度玻璃纤维一般采用无碱纤维。无碱纤维的电绝缘性好、机械强度高、水解度低、耐水耐弱碱性好。

玻璃纤维在螺杆挤出机高剪切和混合作用下,被切成一定长度的纤维均匀地分布在 PA 基体树脂中,从而增强了材料承受外力作用的能力。在宏观上显示出材料弯曲强度、拉伸强度等力学性能的大幅度提高。

偶联剂是具有某些特定基团的有机化合物,它能够通过化学的或物理的作用,将两种性质差异很大的,不易结合的材料有机地结合起来。

偶联剂种类有有机硅烷类、钛酸酯、有机酸络合物、铝酸酯类。使用最多的是有机硅烷类,此类偶联剂适合于含氧化硅的无机填料的表面处理。

(2) 玻璃纤维增强 PA6、PA66 生产中的主要影响因素

1) 玻璃纤维的分散与表面处理。在玻璃纤维增强 PA6、PA66 生产中,玻璃纤维在树脂基体中均匀分散与粘结对产品性能影响很大。在挤出过程中,玻璃纤维的分散主要通过双螺杆的剪切混合作用来实现。所以,双螺杆挤出机剪切元件的尺寸、组合形式至关重要。

在双螺杆中安装一些捏合块,提供必要的剪切作用和物料的捏合作用。根据产品性能要求,对双螺杆组合进行调整是十分重要的。

除了螺杆组合外,选择不同的螺杆转速也能实现不同的剪切混合效果。

2) 挤出工艺对产品性能的影响。根据玻璃纤维含量及基料分开量不同,采用适当的共混挤出温度。如挤出温度低、玻璃纤维的包裹效果差,玻璃纤维外露,制品表面粗糙,脆性大;挤出温度太高,则易造成基料氧化分解,使产品力学性能差。玻璃纤维含量小时,挤出温度可选择在熔点;玻璃纤维含量高时,应高于熔点。

3) 玻璃纤维表面处理对产品性能影响。玻璃纤维表面经有机化处理,增强了玻璃纤维与 PA 间的粘结力,提高产品的力学性能。一般来讲,根据基料性能采用不同的偶联剂,要求在挤出温度下不分解、不挥发的偶联剂。

4. 填充改性

用无机填料与 PA6、PA66 共混,能提高尼龙的尺寸稳定性,降低成型收缩率和制品挠屈,降低生产成本,提高制品刚性。

(1) 尼龙用填料种类

1) 碳酸钙(CaCO_3)。碳酸钙按来源分为重质和轻质两种。