

高强高韧塑料文集

兵器工业非金属材料专业情报网

一九九一年四月

前 言

由中国兵器工业非金属材料专业情报网编辑出版的《高强高韧塑料文集》是该网组织有关成员单位的工程技术人员分别对三种常用的工程塑料〔尼龙、聚甲醛和聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 〕 1985 年以来国外最新资料进行检索、筛选、翻译后编辑而成的。该文集包括综述报告 3 篇, 译文 22 篇, 约 24.5 万字。该文集介绍了尼龙、聚甲醛和 PET 工程塑料的最新研究、开发动态, 特别是详细介绍了该三种工程塑料的增强增韧的改性技术及其效果, 以及应用实例等, 对从事该专业研究、生产、教学的工程技术人员有很大的参考价值。

由于我们水平所限, ~~错误之处在所难免~~, 望读者批评指正。

《高强高韧塑料》调研组

1991 年 3 月

综述报告

- 高强高韧性尼龙掺混物的研究进展..... 杨淑丽 (1)
 枪械高频受力件用聚甲醛改性..... 张玉龙 (19)
 改性 PET 工程塑料的研究进展..... 宋学智 (31)

译文

- 耐冲击性聚酯混合料..... 纪桂香 杨兆荣 (53)
 耐冲击的 PET / PC 掺混物..... 宋学智 (59)
 耐冲击的 PET / PC / PE 接枝共聚物掺混物..... 宋学智 (68)
 具有高冲击强度的线型聚酯树脂掺混物..... 郭文若 郭银广 (80)
 高性能橡胶聚酯掺混物..... 郭文若 郭银广 (86)
 热塑性聚酯树脂混合料的制造方法..... 纪桂香 杨兆荣 (101)
 树脂混合料..... 纪桂香 杨兆荣 (108)
 聚酯树脂组成物..... 宋学智 (114)
 增强聚甲醛掺混物..... 闫恒梅 (127)
 新型聚甲醛掺混物..... 张玉龙 闫恒梅 (152)
 嵌段共聚甲醛的改性..... 张亮功 张玉龙 (170)
 聚甲醛与玻璃纤维模塑料..... 郭淑玲 张玉龙 (176)
 稳定的聚甲醛模塑料..... 张玉龙 张 晔 (179)
 氢化嵌段共聚物和工程热塑性树脂组成的
 模塑料..... 张玉龙 张 晔 (186)
 耐冲击的聚酰胺模塑料..... 杨淑丽 欧 亚 (212)
 高刚性和高韧性聚酰胺模塑料..... 杨淑丽 欧 亚 (220)
 高冲击性聚酰胺母料、制品及其与聚酰胺的
 掺混物..... 张玉龙 宋学智 (226)
 高冲击性聚酰胺模塑及挤出树脂料..... 宋学智 (234)
 以聚酰胺和含苯乙烯聚合物为基料的热塑性
 模塑料..... 杨淑丽 欧 亚 (242)
 以聚酰胺和聚酯为基料的热塑性模塑料..... 杨淑丽 欧 亚 (249)
 耐冲击的聚合物混合料..... 杨淑丽 张 晔 (250)
 热塑性模塑料..... 杨淑丽 欧 亚 (276)

高强高韧性尼龙掺混物的研究进展

杨淑丽

一、引言

尼龙改性是目前研制尼龙新材料的主要工作。掺混技术是尼龙改性的重要途径。与开发新的聚合物相比,聚合物掺混能在较短时间内开发出多种多样的高性能材料。尼龙经掺混改性能达到高强度、高韧性、高耐热性、低吸水性及阻燃性等,而且掺混改性工艺和设备比较简单,投资少,见效快,因此已引起人们的普遍关注。

尼龙因其主链上有强极性酰胺基团,其氢键能增加分子间的作用力,分子链端又具有反应性高的氨基和羧基,故尼龙易与其它材料掺混。近年来,采用掺混技术已制造出多种刚韧兼备、耐热性好、吸水性小的尼龙改性产品。例如Du Pont公司的超韧性尼龙Zytel ST系列掺混物就是与具有专利权的EPDM弹性体掺混制得的,其悬臂梁冲击强度达 $1280.16\text{J/m}^{[1]}$ 。超韧性尼龙的发现是尼龙工程塑料在代替金属方面的一大进步,也促进了尼龙掺混技术的发展。继Du Pont公司之后,西欧各国、日本也开发了各种牌号的超韧尼龙,例如Com Alloy国际公司提供的Comtuf 608,缺口悬臂梁冲击强度为 1066.85J/m ;Hoechst Celanese的尼龙6000系列的冲击值超过 853.44J/m ;同时具有尼龙66的固有润滑性、耐热性、耐磨性和耐化学性;Dexter公司的Dexlon 602、603,后者同时还具有很低的吸水性,为0.6%;BASF公司的Ultramid KR 4209的冲击强度已超过Du Pont的Zytel ST 801;ICI/LNP公司的Maranyl TA 510韧性都非常高,热变形温度(1.82MPa下)为 $73.89^{\circ}\text{C}^{[1,2]}$;Solvey的IXEF是用MX-尼龙半芳香尼龙为基体掺混聚丙烯酰胺,经增强后是尼龙中强度最高的产品,可代替金属^[3]。已开发的超韧尼龙还有日本尤尼契卡公司的EX-1030,美国Celanese公司的N 297, Bayer公司的Durethan KU 2311, Hoechst公司的Fosta 1693、1722,三菱化成公司推出的以尼龙6为基料的Noramid ST等系列产品,据称该产品室温干态下悬臂梁冲击强度为一般尼龙6的10倍以上, -40°C 时为一般尼龙6常温下的3倍,吸水率低,温度对物性影响小^[4]。

此外，由于Rohm&Hass公司的新型Paraloid EXL冲击改性剂的出现，不久将有更多的增韧尼龙投入市场。这些冲击改性剂是活性丙烯酸和甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS)，掺混到除尼龙66的尼龙中，得到的掺混物缺口悬臂梁冲击强度超过1066.8J/m。AKZO/Wilson-Fiberfil国际公司发展了他们自己的增韧技术，将一种具有专利权的烯烃增韧剂化学接枝到尼龙6、尼龙66、尼龙612、尼龙11上，并掺混成Fiberfil TN系列掺混物^[1]。

掺混改性尼龙的关键取决于掺混体系中各组份间是否有掺混的可能性。只有相容性好，能均匀分散的掺混体系才能充分发挥其力学特性。掺混性有两种：①可掺混体系，该体系是通过改变组分间比例来控制尼龙掺混物的性能。②完全不能掺混体系，该体系中各组份间相容性不好，缺乏掺混性，可加入第三组份(增容剂)，如接枝或嵌段共聚物、热塑性弹性体等，来提高相间的相容性。接枝或嵌段共聚物作为第三组份具有三个作用：(1)接枝或嵌段相具有良好的键合性，能将橡胶分散相和尼龙连续相牢固地结合在一起，形成不会出现相分离的多相结构，显示出多组份的协同作用，因而兼备韧性和刚性；(2)接枝或嵌段相与尼龙相有好的相容性，使分散粒子变小，两相界面稳定，能耐热和耐剪切等外力，保持均匀的分散状态，使多相结构的力学性能充分地表现出来，(3)对均相聚合物的掺混具有乳化作用，改善相容性能使共混物的均匀分散体系稳定^[6]。

尼龙掺混物按其改性目的和用途主要有如下改性途径：尼龙与具有较低玻璃化温度的弹性体如改性聚烯烃、橡胶、ABS等掺混，可改善冲击强度，特别是低温韧性，与价廉的聚烯烃掺混，可降低吸水性，与纤维增强材料及矿物填料等掺混，可提高刚性，改善材料的综合性能；与具有较高玻璃化温度的聚合物如聚苯醚、聚丙烯酸酯等掺混，可改进冲击强度，同时提高耐热性。目前已形成生产能力的尼龙掺混物有：Du Pont公司的Zytel ST系列(尼龙/聚烯烃弹性体)，GE公司的Novyl GTX(尼龙/聚苯醚)，Dexter Plastics公司的Dexcarb 507(尼龙/聚碳酸酯)和Dexpro(尼龙/聚丙烯)，Borg-Warner公司的Elemid(尼龙/ABS)，Du Pont公司的Celar RB(

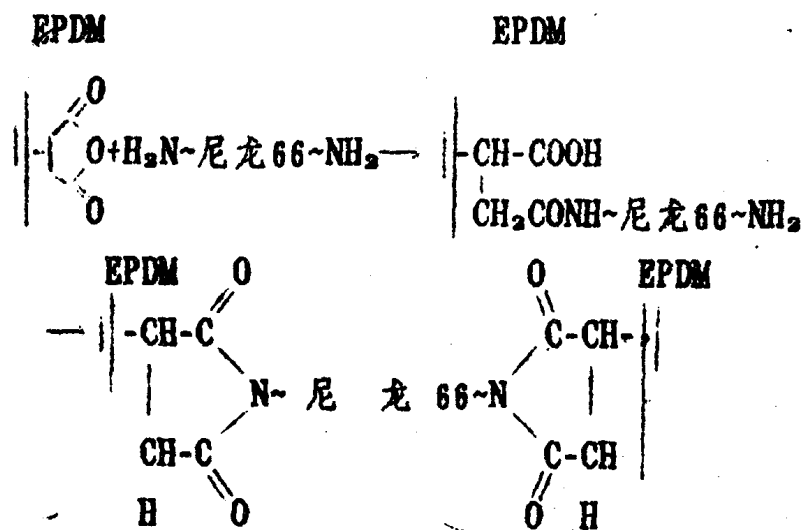
尼龙/聚乙烯)和Bexloy(尼龙/聚芳酯), Dynamit Nobel公司的 Rimplast IPN(尼龙/聚硅氧烷等)。

二、尼龙与较低玻璃化温度聚合物的掺混

改善尼龙冲击韧性的有效途径是在较硬的尼龙基体(尼龙6、尼龙66)中分散能吸收冲击能的较软相,而不过分地降低强度和刚性。较软相弹性体的选择和如何组合决定尼龙改性产品的性能要求。作为低玻璃化温度较软相,0.1~1. μm 的粒状弹性聚合物有改性聚烯烃,ABS、橡胶等^[1]。

1. 尼龙/改性聚烯烃掺混物

作为冲击改性剂的聚烯烃与尼龙的掺混物各公司都有报道,这种掺混物是改性聚烯烃在尼龙基体中分散成海岛状(直径0.1~1.00 μm)的相分散结构,其改性聚烯烃成为冲击能吸收体。其制法是将EPDM马来酸酐化,然后与尼龙的端氨基发生接枝反应,接枝反应是在挤塑机内连续进行,其反应过程如图1所示^[6]:



在该过程中,接枝共聚反应不是在全部分子间发生的,接枝化的聚合物分子很可能起到增容作用,降低尼龙掺混物的界面张力,增加两成分的亲合性,从而形成细微分散,明显改善掺混物的韧性。

聚烯烃的改性方法有:

- ①通过 α 、 β 不饱和羧酸及其衍生物(酯或金属盐)进行共聚;
- ②聚烯烃与二元酸酐进行接枝共聚。

在尼龙中加入 20% 的碳酸盐改性的 EPDM，室温下冲击强度不超过 800J/m，而采用含有磺化的 EPDM 的弹性体和优选的增塑剂，在很宽的配比范围内与尼龙混合，其改性效果比用碳酸盐改性的 EPDM 有所提高，冲击强度可达 1120.4J/m。具体配比是：尼龙 72.5~82.5%，含有磺化 EPDM 的离子型交联弹性体 12~22%，硬脂酸锌 3.5~6.5%^[7]。

由 80 份尼龙 66 与 20 份马来酸酐改性的苯乙烯-乙烯/丁烯苯乙烯（苯乙烯含量 29%，分子量 54000）嵌段共聚物组成的掺混物在一直径 30mm 的共旋转双螺杆挤出机中挤出造粒，并注射成试样，其室温下 3.2mm 缺口悬臂梁冲击强度为 1057J/m，-29℃ 时为 187J/m，弯曲模量 2030MPa，热变形温度（1.82MPa 负荷）为 59℃^[8]。

2. 尼龙/ABS 掺混物

尼龙/ABS 掺混物是一种结晶与非结晶聚合物的共混物，它综合了尼龙的耐热性和耐化学性，ABS 的韧性和刚性。

Monsanto 公司采用其共混工艺，开发了尼龙/ABS 掺混物 Triax 系列，1120 和 1125 分别是尼龙 6 和尼龙 66 与 ABS 的掺混物，但具有更好的低温韧性和良好的表面光泽^[9]。Triax 是专为大型动力工具外壳、扫雪机、割草机零件等开发的，具有较高的室温冲击强度（907J/m）和低温冲击强度（0℃ 时 800J/m），且具有较低的吸湿性与较高的耐磨性^[10, 11]。

DSM 公司开发了 Ronfalin M 系列的尼龙/ABS 掺混物，耐候性优良，其悬臂梁冲击强度达 80KJ/m²。

日本合成橡胶公司开发的“JSR マクスロTA 系列”，是尼龙 6 与 ABS（也有一部分尼龙 66 和尼龙 46）的掺混物。其耐化学药品性优良，在宽的温度范围内具有较高的冲击强度，用于机械、工具的外装部件和车辆的内外装饰部件等。

最近，日本三菱孟山都公司在开发尼龙/ABS 掺混物中推出一种新产品 XD-50。它一方面保持了尼龙所具有的耐热，耐摩擦及耐化学药品性等优点，同时还改善了尼龙的吸水性。此外，它在 -30℃ 低温下仍具有高冲击强度，可用于制造在低温下使用的滑雪用具等^[12]。

3. 尼龙/橡胶掺混物

掺混橡胶改善尼龙的韧性是一种较有效的方法，所用的橡胶有乙炔基丙烯酸丁酯 (ABR)、丙烯腈-丁二烯共聚物 (NBR)、丁二烯橡胶 (BR)、苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR) 等。尼龙与这些橡胶掺混后冲击强度的提高主要取决于分散剂的用量、质量、粒度、两相形态和橡胶的偶联度。若无化学或物理偶联作用，即使提高橡胶的掺混用量，冲击韧性也得不到根本改善^[15~16]。

台湾中技服务社触媒研究中心针对尼龙低温特性欠佳和与橡胶掺混时两者相容性不好等缺点研究开发出一种新抗冲击改性剂，用这种改性剂制得的超级尼龙在-40℃仍具有良好的韧性、刚性、耐磨性及耐化学药品性等，该尼龙产品可用作机车的护罩、越野车轮圈、活动椅的轮盖等。用这种改性剂生产的尼龙若再与玻纤掺混，可用作汽车头灯座、椅脚及雪地运动器具等^[16]。

在乳液中交联的橡胶颗粒与苯乙烯、 α -甲基苯乙烯-丙烯腈和烷基丙烯酸酯或烷基甲基丙烯酸酯接枝，得到的接枝共聚物与尼龙掺混，能明显地提高尼龙的冲击强度。橡胶颗粒是用聚丁二烯胶乳、三烯丙基氰酸酯和丙烯酸丁酯制备，将其与一种丙烯酸丁酯、丙烯酸特丁酯和甲基丙烯酸甲酯的混合物接枝，然后以20:80的比例将该接枝共聚物与尼龙6掺混，得到的掺混料缺口悬臂梁冲击强度为833J/m^[17]。

嵌段共聚物的增容效果一般优于接枝共聚物，其增容作用取决于化学结构和分子量的大小，嵌段能分别与共混物的两相有良好的相容性和较大的键合力。尼龙与嵌段共聚物掺混后形成连续的连接网，使掺混料不会出现严重分相。例如在81份尼龙66中掺混15份马来酸酐接枝的氯化丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物和4份马来酸酐改性聚(2,6-二甲基苯-1,4醚)得到的掺混料低温下具有良好的冲击强度和刚性，其悬臂梁冲击强度为960J/m，-20℃时为360J/m，弯曲弹性模量为2100MPa^[18]。

掺混冲击改性剂能改进尼龙6和尼龙66的韧性。但是，对于尼龙66，改性剂的含量即使在较低的情况下也能达到较好的结果，而尼龙6则要求

改性剂的含量高，而且所达到的刚性和热稳定性不可能达到尼龙66那样的理想程度。尽管尼龙与橡胶可以以任意的比例进行掺混，但最大韧性取决于组份、弹性体粒度和颗粒分布，而强度随弹性体含量的提高而下降。例如在67份平均分子量为18000的尼龙66(I)中掺混16份60:40的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(平均分子量56900)(II)，10份苯乙烯接枝聚(2,6-二甲基苯基醚)(III)和3份Dylark 232(苯乙烯和 α - β 不饱和羧酸及其衍生物的共聚物)，用该掺混料做成的试样悬臂梁缺口冲击强度为801J/m，弯曲模量干态下2200MPa，吸湿后1100MPa。显然这种掺混料既具有高的冲击强度，又能保持良好的刚性。若该掺混料中含(I)和(III)，不是67份和10份，而是53份和25份，则其缺口悬臂梁冲击强度只有121J/m，干湿态的弯曲模量分别为2150MPa和1200MPa^[10]。

Du Pont公司开发的新的Zytel FN系列尼龙66或尼龙6掺混物含有可以在反应器中接枝到尼龙分子上的丙烯酸橡胶软段，是采用了类似Du Pont生产超韧尼龙的特有技术制造的。低温冲击韧性很好，同时具有很好的耐热性，使用温度范围-40~121℃。FN 714、716和718以尼龙66为基料，在-28.9℃下，缺口悬臂梁冲击试验不破坏；FN-726以尼龙6为基料，-40℃冲击不破坏。由于含有橡胶柔软链段，使这种掺混物在整性尼龙的性能大幅度下降的温度条件下仍保持它们的性能。最高使用温度达149℃，有时达204℃。在热老化试验中，尼龙11和12在135~149℃条件下几天后完全失去伸长性，而FN尼龙在149℃下约2000小时后伸长率保持在60~80%。其用途是汽车发动机罩和工业部件，以及经交高油和油类、低温下具有柔软性和冲击强度高的其它零件。如汽车用接插件、固定器、导管、软管、吹塑成型热防护罩及雪橇等^[10]。

三、尼龙与高玻璃化温度聚合物掺混^[11]

使用橡胶改进尼龙耐冲击性往往引起耐热性下降。为提高耐热性使用玻纤为代表的无机填料是行之有效的。但会降低尼龙的韧性。并会产生各向异性。同时靠冲击改性剂和玻纤配合改进耐冲击性和耐热性也有一定的限制。因为以玻纤为代表的无机填料与尼龙的粘接性差，两者的密

度、弹性相差较大。所以用无机填料填充尼龙时，其界面会产生缺陷，应力集中，韧性下降，而耐热性高的玻璃化温度较高的聚合物作为有机填料与尼龙掺混时效果良好。这是由于：①尼龙基体与冲击改性剂会发生化学反应，提高界面粘接性，克服界面缺陷。②与无机填料不同，有机填料的密度、弹性相差不大，受冲击外力作用时不易产生应力集中，粘弹性缓和了。基于这些原因，有机填料与尼龙掺混后可兼有耐热性和耐冲击性。

玻璃化温度高的聚合物作为有机填料要起到有效的作用，就必须与尼龙基体形成相分离的掺混物。但若产生宏观的凝聚则不能成为有效的填料。所谓相分离是各相彼此间必须有适宜的稳定分散性，并且界面的粘接力要较大。由于提高了尼龙基体与分散的有机填料界面活性，从而促进了它们相互间的化学反应。

因此，有机填料处于稳定的、有效的分散状态和各种组份彼此发生化学反应是尼龙掺混的重要条件，否则掺混物有缺陷，势必达不到高冲击强度。一般作为有机填料用的玻璃化温度高的聚合物有：聚苯醚、聚丙烯酸酯，非结晶尼龙等。若以玻璃化温度高的非结晶尼龙为基体，掺入冲击改性剂，则得到吸水性低，刚性大的尼龙掺混物。

1. 尼龙/聚苯醚 (PPO) 掺混物 [22, 23]

PA/PPO掺混物最有影响的是1985年GE公司推出的Noryl GTX系列产品和BASF公司的Ultranyl，这两种产品是结晶尼龙与非结晶改性PPO的掺混物，涂装线温度能耐160℃以上，吸水性小，冲击强度高，低温韧性好，刚性随温度变化小等。这类掺混物适用作大型汽车部件，体育用品（网球拍）和工程功能部件材料。

尼龙66的玻璃化温度为50℃，而聚苯醚则为210℃，因而与PPO掺混可改善尼龙非晶区的耐热性，PPO与尼龙的相容性差，得不到良好的性能。为此需采取种种使之与两者相容的措施，例如：尼龙和聚苯醚及含有极性基的有机化合物共混，如添加环氧化合物或马来酸酐，尼龙和苯乙烯马来酸酐共聚物反应生成接枝共聚物，再与PPO掺混。这些相容剂能使聚苯醚与尼龙紧密耦合。另外，在反应器中已能连接弹性橡胶并能进行动态交联，

这样取消了在挤出机上掺和。据说日本东丽公司开发的尼龙 /PPO 掺混物 PPA 的抗冲击性比 GTX 更好。

2. 尼龙/聚酯掺混物 [23, 24]

尤尼契卡公司使用玻璃化温度高的聚芳酯 U-聚合物代替无机填料, 再加入具有界面活性和能改进冲击强度的改性剂, 制成综合性能优良的尼龙掺混物 "X-9"。其拉伸强度 68MPa, 弯曲强度 90MPa, 弯曲弹性模量 2200MPa, 悬臂梁冲击强度室温下 392J/m, -30℃ 时 205.6J/m, 在 1.86MPa 负荷下的热变形温度为 150℃。与旧工艺制成的尼龙改性品种相比, 冲击强度、热变形温度均显著提高, 而且能耐油、汽油、油脂等各种有机溶剂。与一般的尼龙相比, 因水分而引起的尺寸和性能变化少, 又因其涂装性好, 耐热性高, 故可进行连续涂装。主要用于汽车的外装部件及发动机内部件。

3. 尼龙/无定形尼龙掺混物 [25]

尼龙与尼龙掺混时, 虽然容易达到微相分散, 但所制得的掺混物性能很少令人满意。新发现高数码尼龙与含有芳族成份的尼龙掺混, 能有效地克服应力开裂的缺点。结晶性尼龙与无定形尼龙掺混物有较好的性能, 其特点是: 吸水性小, 线胀系数小, 尺寸稳定性好, 吸湿时刚性高, 成型品翘曲小, 各向异性小, 物理性能稳定等。结晶性尼龙与低结晶性共缩聚尼龙共混可增加柔韧性。由于不同种尼龙之间在熔融温度下共混, 可能发生分子间酰胺交换反应, 使组成均一化, 最终形成无规的共缩聚物。因此制备和加工这类掺混物时, 条件的控制很重要。

四、尼龙与增强材料的掺混

尼龙与增强材料(玻纤、碳纤、芳纶纤维及矿物填料等)掺混的目的是改善刚性, 降低成本, 提高耐热性等。尼龙与聚合物及增强材料掺混, 即增韧增强技术相结合, 弥补了单纯以玻纤增强尼龙的弹性不足和单纯增韧而刚性不足的缺点, 可获得综合性能、刚韧性兼备的尼龙复合材料, 能满足机械和汽车部件及兵器制品的应用要求。

尼龙与无机填料掺混取得了良好的效果(见表1), 从力学强度和耐热性来看, 尽可能掺混 L/D 数值大的无机填料, 但易产生较大的各向异性,

最近也有通过特殊的方法用长玻纤或长芳纶纤维增强尼龙的报道,其主要特性如表2所示。它与短玻纤增强尼龙相比,强度、弹性、冲击强度等优良,各向异性小。另外, L/D数值小的无机填料与尼龙掺混,目前的研究也相当活跃,它可与短纤维并用掺混或单独掺混,这些无机填料有: 石墨粉、高岭土、云母、碘酸钙、玻璃薄片、玻璃微珠、硅灰石等 [21]。

表1 无机填料的特性和在尼龙中的应用效果

填料的种类		石墨粉	玻纤	抗冲击剂	抗冲击剂/玻纤
填料用量, Wt%		35	30	30	20/20
填料特性	比重	2.9	2.6	0.92	—
	尺寸(μ)	2~8	13	0.1~5	—
	纵横比	1~5	20	1	—
	弹性模量, MPa	—	74000	200	—
掺混体系物性	比重	1.42	1.38	1.04	1.22
	拉伸强度, MPa	88	158	37	93
	伸长率, %	4	5	200	4
	弯曲弹性模量, MPa	8200	7500	1400	4000
	悬臂梁冲击强度, J/m	40	110	850	210
	大负荷时热变形温度, $^{\circ}\text{C}$	172	205	57	185

1. 尼龙/玻纤掺混物

尼龙与玻纤掺混后,机械强度、尺寸稳定性和耐热性等明显提高,日本的三井石油化学工业公司开发了耐热特殊尼龙“MCX-A”,是用玻纤增强、熔点为 320°C 的特殊PA“aaren”,其主要特点是耐焊锡性好、玻璃化温度高,在较宽的温度范围内可保持较高刚性和强度,吸水性低,尺寸稳定性好,耐化学药品性好。可用作电气、电子设备中表面安装的部件、滑动部件和发动机室内部件、耐热电气装备部件等汽车部件及其它普通机械工业部件上的滑动件 [26]。

尼龙与聚合物及增强掺混物中的增强材料可单独或混合加入,其方法有 [27, 28]: ①将尼龙(a)、接枝或嵌段共聚物(b)和增强材料(c)掺

表2 玻纤掺混尼龙66的性能

项 目	试验方法	AG1050长玻纤		A690短玻纤	
		绝干	湿润	绝干	湿润
弯曲弹性模量, MPa	D-790	16100	11000	11500	9000
弯曲强度, MPa	D-790	400	265	310	220
悬臂梁冲击强度, J/m	D-256	375	375	110	130
拉伸强度, MPa	D-638	235	163	200	155
断裂伸长率, %	D-638	4	6	3	6
热变形温度 (1.86MPa), °C	D-648	261		250	
线胀系数, $-10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	D-696	3		3	
比重	D-792	1.5		1.57	
玻纤含量, %		50		50	

混在一起；②先制造(a)、(b)混合料，再加入(c)；③将(b)和(c)一起掺入熔融的(a)中。

②和③的改性效果最好，玻纤掺入量一般为10~60%，最好20~40%，用上述方法制得的尼龙各种强度都很高，特别是多轴向冲击强度非常高，而丝毫不影响其它机械性能，故这类掺混料最适宜制造承受高冲击负荷的模制品，如制造钻床和缓冲器的外壳。

2. 尼龙/碳纤掺混物 [29, 30]

在工况苛刻或对性能有特殊要求的场合，用碳纤维增强使尼龙制品重量减轻，性能更加提高。

Wilson-Filberfil 国际公司研制出可反映当代最新合成技术的 Nicafil 碳纤增强尼龙，与相同聚合物和相同纤维含量的材料相比，机械性能显著提高，其中40%碳纤增强尼龙66-Nylafil M-1501拉伸强度为317.2MPa，弯曲弹性模量达275GPa，热变形温度为257°C，Izod冲击强度117.3J/m。并已制备出碳纤 尼龙610、尼龙612，可用于宇航和国防工业制造空气叶轮、I结构加强筋，操纵杆、导弹尾翼等。

在摩擦方面，玻纤的缺点是摩擦系数不稳定，而碳纤具有一定取向

的乱层石墨结构，有非常高的强度和模量，与纯尼龙或玻纤增强尼龙制品相比，能承受更高的外向应力，并有稳定的摩擦系数。而且，碳本身具有自润滑特性，赋予碳纤增强尼龙极好的耐磨性。实验表明，CF含量30%时增强尼龙66摩擦指数为20，约为同比例GF的25%，纯尼龙的10%，当CF含量40%，摩擦指数可降至2，优于聚四氟乙烯。

英国铁路技术中心设计和试验了用在苏尔柴4型机车上的三层式泵，其泵壳及齿轮($\varnothing 132\text{mm}$)均采用CF/PA模塑法制造，使用寿命从6个月延长到4年以上。

为降低复合材料制品的成本，国内外都大力研究碳纤与其他纤维的混杂增强。据报导，3cm纤维与尼龙1010按比例混合，用 $\varnothing 45$ 挤出机制成粒料，再用225g螺杆注射机注射成标准试样。试样体积含量为碳纤16.4%，玻纤5.5%，(CF/GF混杂比3:1)。试样测试结果：拉伸强度144.1MPa，拉伸模量11.5GPa，弯曲强度260.8MPa。而当混杂比为1:3时，拉伸强度129.4MPa，拉伸模量9.8GPa，弯曲强度263.7MPa，均较纯玻纤增强尼龙有明显增大，可应用于要求高的工程机械零件。

3. 尼龙/芳纶纤维掺混物 [81, 82]

芳纶纤维增强尼龙具有高强度、高韧性、高耐磨性(低磨损率、低摩擦系数)，以及耐冲击性，LNP公司已开发出耐磨性极好的Kevlar增强尼龙66RAL-4023和PA-1004品种。

在尼龙6中混入20%(重量)的Technora(HM-50)短芳纶纤维束，特性如表3所示。

表3 Technora增强尼龙6的特性

纤维 特 性 \ 种 类	Technora 纤维	玻璃 纤维	碳 纤维
直径×长度, $\mu\text{m} \times \text{mm}$	12×3	10×3	7×6
纤维含量, %	20	20	20
拉伸强度, MPa	117	94	162
弯曲强度, MPa	88	148	246

(续上表)

弯曲弹性模量, MPa	2900	5300	11000
悬臂梁冲击强度, KJ/m ²	13	5	9

由表可见, Technora增强尼龙的耐冲击性能比玻璃纤维或碳纤维增强尼龙有显著提高。这除了芳纶纤维Technora的耐冲击特性好之外, 还与在混料时Technora纤维以3mm的长度完好地分散在基体树脂中有关。

Du Pont公司利用Kevlar片材增强尼龙66, 制成0.625~1.27cm长的复合材料, 大大改进了耐磨性。据称, 尼龙66的热变形温度在1.82MPa负荷下为87.7℃, 用Kevlar增强后提高到254℃, 耐磨性提高4~8倍。

LNP公司已开发出耐磨性极好的Kevlar增强尼龙66 RAL-4023和PA-1004品种。该公司用Kevlar增强尼龙66的性能如表4所示。由表可见, Kevlar-尼龙66性能较基体树脂有大幅度的改善。20%Kevlar 尼龙66的弯曲弹性模量增加78%(4826.6MPa), 收缩率各个方向都相等(0.1778/0.1778m/m), 有良好的尺寸稳定性, 热变形温度增加到249℃。

表4 LNP公司Kevlar增强尼龙66性能

性 能	ASTM 方法	R-1000	RA-1002	RA-1004	RF-1004	RC-1004	RAL-4023
尼龙66含量, %		100	80	80	80	80	75
Kevlar含量, %			10	20	20	20	15
润滑剂(PTFE), %							10
比重	D792	1.14	1.17	1.20	1.22	1.23	1.29
样条收缩率, 1/8", m/m	D955	0.4826	0.2032	0.1778	0.127	0.0508	0.2032
		0.4318	0.2032	0.1778	0.2032	0.1016	0.2032
吸水率, 24h, , %	70	1.5	0.9	0.65	0.3	0.6	0.6
极限拉伸强度, MPa	D638	81.36	99.98	103.43	131.01	193.06	93.08
极限伸长率, %	D638	60	4.0	4.9	3.5	3.0	5.0

(接上表)

弯曲强度, MPa	D730	102.43	131.01	131.01	199.93	289.59	116.59
弯曲弹性模量, MPa	D790	2826.95	3654.05	4026.8	5260.75	1054.8	2413.25

4. 尼龙/矿物填料掺混物

矿物填料能明显地提高尼龙的拉伸强度和刚性, 且随添加量的增加而提高, 用硅烷处理的矿物填料能减少填充体系冲击强度和缺口冲击强度的损失。其中尤以硅灰石填充体系的综合性能为最佳。添加 40% 硅灰石 (KH550 偶联剂处理) 的尼龙, 其拉伸强度可达 63MPa, 冲击强度为 102.4KJ/m², 缺口冲击强度为 12KJ/m²。煅烧的高岭土对尼龙的增强效应 (拉伸强度) 最大, 对填充材料较敏感的缺口冲击强度, 硅灰石掺混体系最佳, 含水高岭土则最差, 添加硅灰石的尼龙掺混物综合性能 (韧性和工艺性) 最优。

对橡胶增韧矿物增强的尼龙, 通过改变橡胶和矿物含量, 添加其它填料成分和选择适当的尼龙共聚物即可设计出能满足应用要求的产品, 其弹性模量大约可达 3000~5000MPa, 干态低温下冲击强度特别好, -20℃还具有塑性。这类材料的高韧性使其能适用于那些要求材料韧性破裂和具有多轴韧性的场合。如旱冰鞋框架, 材料优良的耐弯曲疲劳性, 高的韧性, 足够的强度和刚性使产品设计重量减轻, 节省材料。这种材料还可用作消防队员的头盔材料 [24, 25]。

五、尼龙与其它材料的掺混

1. 尼龙与聚碳酸酯 (PC) 掺混物

尼龙与 PC 的掺混物具有明显的分层现象, 制备时严重产生气泡, 同时因成型加工时尼龙中的酰胺基与 PC 进行反应, 导致共混体系的分子量降低而不能成型, 日本农工大学新近研究的一种 PA/PC 用新型相容剂—马来酸酐烯丙基类共聚物后, 成功地制造出性能优良的 PA/PC 掺混物。该掺混物在结晶状态下具有镜面结构, 表面不易粘附灰尘。由于具有大理石一样的光泽。估计将作为高级建筑材料使用。这种掺混物是由 PC 和聚氟偏二氯乙烯六氟乙酰共聚物及耐磨耗、易涂饰的尼龙 6、尼龙 66 等掺混而成

的^[35]。另外在PA/PC掺混物中加入0.1~30%羟基聚合物也可消除气泡。该掺混料的模制品表面特性好，低温下冲击强度高、刚性好。例如由45%尼龙66(I)，45%双酚A PC(II)和10%的双酚A和表氯醇的缩聚物(III)组成的掺混物，其缺口冲击强度23℃、-20℃和-40℃时分别为90KJ/m²、78KJ/m²和52KJ/m²，在掺混物中第三组份(III)起了增容作用。若再在掺混物中掺入增韧剂，如以聚丁二烯为接枝基体(75%)，苯乙烯和丙烯腈共聚物为接枝物(25%)的接枝橡胶，则可得到高耐冲击的材料(见表5)。同时选用尼龙的类型、粘度不同，即使加入II和III的量不变，掺混物的性能也不同。如表5所示，其中I组份选用三种尼龙：I_a为相对粘度3.31的尼龙66，I_b为相对粘度为4.0的尼龙6，I_c为相对粘度3.32的尼龙610^[37]，

表5不同类型的尼龙与PC和含羟基聚合物掺混物的韧性比较。

组份 I, %	组份 II, %	组份 III, %	接枝橡胶, %	缺口冲击强度, KJ/m ²		
				23℃	-20℃	-40℃
50 I _a	50	—	—	4.0	3.2	2.1
50 I _b	50	—	—	6.0	5.2	4.1
50 I _c	50	—	—	64	20	13
45 I _a	45	10	—	90	78	52
45 I _b	45	10	—	124	80	55
45 I _c	45	10	—	110	100	90
45 I _b	45	4	—	60	30	20
45 I _c	45	5	5	121	115	98

2. 尼龙/马来酰亚胺掺混物^[38, 39]

日本电气化学公司通过使尼龙6和改性的马来酰亚胺树脂相结合的方法开发出一种Malacca系列的尼龙掺混物。目前可以得到 ca-1000 和 N-1100 两种型号，前者为耐热和高抗冲击级，后者为高耐热级。它们既具有马来酰亚胺树脂特有的能经受150~200℃的耐热性，也具有尼龙特有的耐化学性和耐冲击性。该掺混物可用于汽车外板及双轮车等领域。

3. 尼龙MXD6/聚丙烯/玻璃纤维混物^[40]