



“十三五”普通高等教育本科规划教材
高分子材料与工程专业系列教材

聚合物 共混改性 (第三版)

POLYMER BLENDING MODIFICATION
(3RD EDITION)



吴培熙 张留成 编著



中国轻工业出版社

全国百佳图书出版单位

图书 (91) 目录第五册

第 1 卷 吴培熙等, 张留成, 张留成, 张留成

第 2 卷 张留成, 张留成, 张留成, 张留成

“十三五”普通高等教育本科规划教材


高分子材料与工程专业系列教材

聚合物共混改性

(第三版)

吴培熙 张留成 编著



 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

聚合物共混改性/吴培熙, 张留成编著. —3 版.

—北京: 中国轻工业出版社, 2017. 8

“十三五”普通高等教育本科规划教材. 高分子材料与工程专业系列教材

ISBN 978-7-5184-1401-7

I. ①聚… II. ①吴…②张… III. ①高聚物-共混-改性-高等学校-教材 IV. ①TQ316.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 109139 号

内 容 提 要

本书系统地论述了聚合物共混改性的基本概念、改性原理、聚合物共混物的微观形态、微观形态的测定、增容技术、聚合物共混物的性能特征。在聚合物共混科学基础上, 简要介绍了共混工艺及设备, 并分别精练地论述了聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚酰胺、聚酯、聚甲醛、聚苯醚、聚苯硫醚、氟树脂、环氧树脂、酚醛树脂等十多种聚合物的共混改性工程及改性材料的特性与应用。

本书内容丰富、新颖, 论述深入浅出, 理论与实际结合紧密, 图文并茂, 不仅适用于大专院校作为教材, 而且可供从事高分子材料科学研究、生产的相关工程技术人员研读和参考。

责任编辑: 杜宇芳

策划编辑: 林 媛

责任终审: 张乃柬

封面设计: 锋尚设计

版式设计: 王超男

责任校对: 晋 洁

责任监印: 张 可

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 三河市万龙印装有限公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2017 年 8 月第 3 版第 1 次印刷

开 本: 787×1092 1/16 印张: 24.25

字 数: 550 千字

书 号: ISBN 978-7-5184-1401-7 定价: 69.00 元

邮购电话: 010-65241695 传真: 65128352

发行电话: 010-85119835 85119793 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

150414J1X301ZBW

前 言

将不同种类聚合物采用物理的或化学的方法共混，以改进原聚合物的性能或形成具有崭新性能的聚合物体系，已成为高分子材料科学与工程领域一个新的重要分支，引起了广大高分子科学工作者和高分子材料、加工成型企业的极大兴趣和高度重视。

一般而言，聚合物共混应包括以一种树脂为基体，在其中掺混其他种类树脂或橡胶；或以一种橡胶为基体，在其中掺混其他种类橡胶或树脂。但是，聚合物共混习惯上是指前一种情况，后者常称为橡胶的并用（或是橡胶与树脂的并用）。本书仅讨论以树脂为基体的聚合物共混物。在聚合物中添加非聚合物物质应为复合改性，其改性理论、微观形态、改性效果以及制备工艺均与聚合物共混不同，本书亦不涉及。

最早工业化生产的树脂基聚合物共混物是 20 世纪 40 年代开发成功的丁腈橡胶改性聚氯乙烯和橡胶增韧聚苯乙烯，至今仍是最重要的聚合物共混品种之一。随后的年代里，数十甚至上百种的重要聚合物共混物陆续问世，在改性效果和性能方面可谓“异彩纷呈”。至 20 世纪 70 年代末，伴随着工业技术的发展，国外对聚合物共混改性已建立了一定的基础理论，理论研究的中心集中在聚合物之间的相容性、聚合物共混物的微观形态以及相容性-微观形态-性能之间的关系等方面。当然，新的表征技术的开拓对上述研究起到了积极的促进和保证作用。

我国在聚合物共混改性领域的研究起步较晚。20 世纪 80 年代以前，无论是理论研究还是共混改性品种的开发都很欠缺，甚至在高等院校相关专业教材中均未占有一席之地，工程界对聚合物共混几乎完全陌生。为了促进国内在此领域的发展，我们在 20 世纪 70 年代末着手，于 1981 年完成了《聚合物共混改性原理及工艺》一书，希望起到抛砖引玉的作用。该书 1984 年出版问世以来，受到国内高分子学术界、教育界和工程界的普遍关注和鼓励，并荣幸地被广泛选作高等学校有关专业研究生、本科生的选修课教材或主要参考书，塑料工程界则以该书为基础，举办了各种层次的专题学习和讲座。

随后，国内外在聚合物共混科学与工程实际领域均有了长足的进步，“共混”成为高分子材料科学和工程的“热点”。毫不夸张地说，凡与高分子学科有关的研究单位、高（中）等专业院校和生产企业无不涉足“共混”。正是如此，为了反映国内外有关聚合物共混理论研究和生产实际的最新成就，我们从 1994 年开始着手对《聚合物共混改性原理及工艺》一书进行增补和修改，并改名为《聚合物共混改性》，于 1996 年出版。

自该书问世至 2016 年的 20 年间，据中国轻工业出版社反馈的信息，它得到了相关业界的普遍认可，认为其结构合理、内容全面、论述深入、表达清晰简洁、理论联系实际突出，故多年来一直受到广大读者欢迎，尤其适宜作为高校高分子材料专业的教材。为此，中国轻工业出版社与我们联系，希望我们不负社会需求，紧跟科技发展，再次补充更新内容，编著新版，取名《聚合物共混改性》（第三版），出版社将其列为“十三五”重点教材出版。

第三版保留了第二版较理想的结构框架，但具体内容有了较大改动，除补充更新外，还着重精练了一般应用实践领域的内容和图表。

当今,有关聚合物共混改性的国内外科技文献浩如烟海,涉及范围广,内容极为丰富。本版书限于篇幅并考虑到作为基础性专著的宗旨,我们向读者介绍的重点是较成熟的理论研究结论和工业化生产的大品种聚合物的共混改性,对一些不很成熟却很有意义的新动向也给予了适当的反映。

本书融入了我们的一些科研成果和认知,在许多章节中还分别介绍了张留成及其指导下的青年学者们近年来的新成就。

尽管我们多年来一直从事高分子材料科学与工程(尤其是聚合物共混改性)方面的教学与科研工作,但限于水平,书中错误及疏漏在所难免,敬希广大读者不吝指正。

本书第1章及第6~14章由吴培熙执笔,第2~5章及第15章由张留成执笔,全书由吴培熙整理统编。

本书第二版编著过程中,曾得到一批年轻同事的协助:张福强、张秋红分别参加了第10章和第13章的编写;在第三版的编著过程中,瞿雄伟在文献查阅、整理和电子版录入等诸多方面以及刘国栋、张福强在文献查补方面给予了帮助。在此,向他们表示诚挚的谢意。

编者

2016年11月

于天津

目 录

第 1 章 概论	1
1.1 基本概念	1
1.2 聚合物共混改性的发展概况	2
1.3 聚合物共混方法及目的	4
参考文献	6
第 2 章 聚合物之间的相容性	8
2.1 聚合物间相容性的基本特点	8
2.1.1 聚合物间相容性的基本情况	8
2.1.2 聚合物/聚合物二元体系相图	9
2.1.3 增容作用及增容方法	10
2.2 聚合物/聚合物相容性的热力学分析	11
2.2.1 一般热力学分析	11
2.2.2 聚合物/聚合物相容性热力学理论	14
2.2.3 聚合物之间相容性的根据	16
2.3 聚合物共混体系相分离机理	24
2.3.1 成核和增长机理 (NG)	24
2.3.2 旋节分离机理 (SD)	26
2.3.3 含结晶性聚合物共混物的相分离	27
2.4 研究聚合物之间相容性的实验方法	30
2.4.1 玻璃化转变法	30
2.4.2 其他方法	33
参考文献	36
第 3 章 聚合物共混物的微观形态	38
3.1 聚合物共混物微观形态的基本类型	38
3.1.1 单相连续形态	38
3.1.2 两相互锁或交错形态	41
3.1.3 相互贯穿的两相连续形态	42
3.1.4 含结晶聚合物共混物的形态特征	43
3.2 聚合物共混物的界面层	47
3.2.1 界面层的形成	47
3.2.2 界面层厚度	47
3.2.3 界面层的性质	48
3.3 相容性对微观形态的影响	49
3.4 制备方法和工艺条件对微观形态的影响	51
3.4.1 制备方法的影响	51

3.4.2	流动参数的影响	52
3.5	聚合物共混物微观形态测定及表征方法	56
3.5.1	概述	56
3.5.2	光学显微镜法	57
3.5.3	电子显微镜法	58
3.5.4	其他显微镜法	60
	参考文献	60
第4章	聚合物共混物的力学性能	64
4.1	聚合物共混物性能与其组分性能之间的一般关系	65
4.1.1	均相共混物	65
4.1.2	单相连续的复相共混物	66
4.1.3	两相连续的复相共混物	68
4.2	聚合物共混物的玻璃化转变及力学松弛性能	69
4.2.1	聚合物的玻璃化转变和力学松弛	69
4.2.2	聚合物共混物的玻璃化转变	72
4.2.3	聚合物共混物的弹性模量及力学松弛特性	75
4.3	聚合物共混物的力学强度	78
4.3.1	聚合物的形变	78
4.3.2	聚合物共混物的形变	88
4.3.3	聚合物共混物的力学强度	92
4.4	橡胶增韧塑料的增韧机理	95
4.4.1	概述	95
4.4.2	增韧机理	96
4.4.3	影响冲击强度的主要因素	102
4.5	非弹性体增韧	104
4.5.1	概述	104
4.5.2	非弹性体作用机理	105
	参考文献	106
第5章	聚合物共混物的流变性能及其他性能	109
5.1	聚合物共混物熔体的流变性	109
5.1.1	模型	110
5.1.2	聚合物共混物熔体的分散状态	115
5.1.3	聚合物共混物熔体的黏度	116
5.1.4	聚合物共混物熔体流动中的弹性效应	122
5.2	聚合物共混物的透气性和可渗性	125
5.2.1	聚合物的透气性和可渗性	125
5.2.2	聚合物共混物的透气性	128
5.2.3	聚合物共混物的可渗性	131
5.3	聚合物共混物的密度以及电学、光学、热性能	133
5.3.1	聚合物共混物的密度	133

5.3.2	聚合物共混物的电性能和光性能	133
5.3.3	聚合物共混物的热膨胀系数	134
	参考文献	134
第6章	聚合物共混物的制备方法及相关设备	137
6.1	制备方法概论	137
6.1.1	物理共混法	137
6.1.2	共聚-共混法	139
6.1.3	IPN法	140
6.2	物理法共混过程原理	140
6.3	混合状态的描述	142
6.4	聚合物共混设备简介	145
6.4.1	粉料共混设备	145
6.4.2	熔融共混设备	146
6.5	造粒机	152
	参考文献	153
第7章	相容剂及其在聚合物共混物中的应用	154
7.1	相容剂概述	154
7.2	相容剂的作用原理	155
7.2.1	非反应型相容剂的作用原理	155
7.2.2	反应型相容剂的作用原理	157
7.3	相容剂的一般制法	159
7.3.1	非反应型相容剂的一般制法	159
7.3.2	反应型相容剂的一般制法	160
7.4	相容剂应用效果实例	162
7.4.1	相容剂在聚烯烃系列共混物中的应用	163
7.4.2	相容剂在聚酰胺(PA)系列聚合物共混物中的应用	164
7.4.3	相容剂在其他聚合物共混物中的应用	165
	参考文献	167
第8章	聚烯烃(聚乙烯、聚丙烯)的共混改性	168
8.1	聚乙烯的共混改性	168
8.1.1	高密度聚乙烯与低密度聚乙烯的共混	169
8.1.2	聚乙烯与乙烯-醋酸乙烯共聚物的共混	171
8.1.3	聚乙烯与氯化聚乙烯的共混	174
8.1.4	聚乙烯与橡胶类物质的共混	175
8.1.5	聚乙烯与聚酰胺的共混	177
8.1.6	聚乙烯与其他聚合物的共混	179
8.1.7	线型低密度聚乙烯的共混改性	180
8.1.8	超高相对分子质量聚乙烯的共混改性	182
8.2	聚丙烯的共混改性	183
8.2.1	聚丙烯与聚乙烯的共混	184

8.2.2	聚丙烯与乙-丙共聚物的共混	186
8.2.3	聚丙烯与其他弹性体的共混	189
8.2.4	聚丙烯与聚酰胺的共混	192
8.2.5	聚丙烯与其他聚合物的共混	193
	参考文献	193
第9章	聚氯乙烯的共混改性	196
9.1	聚氯乙烯与乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA) 的共混	198
9.1.1	PVC/EVA 共混物的生产	198
9.1.2	PVC/EVA 共混物的性能与用途	199
9.2	聚氯乙烯与乙烯-醋酸乙烯-CO (E-VA-CO) 共聚物的共混	202
9.2.1	E-VA-CO 三元共聚物的特点	202
9.2.2	PVC/E-VA-CO 共混物的生产方法及成型	204
9.2.3	PVC/E-VA-CO 共混物的性能	206
9.2.4	PVC/E-VA-CO 共混物的应用	207
9.3	聚氯乙烯与氯化聚乙烯 (CPE) 的共混	208
9.3.1	PVC/CPE 共混物的生产	208
9.3.2	PVC/CPE 共混物的性能与用途	209
9.4	聚氯乙烯与丁腈胶 (NBR) 的共混	211
9.4.1	PVC/NBR 共混物的生产	211
9.4.2	PVC/NBR 共混物的性能与用途	213
9.5	聚氯乙烯与 ABS 树脂的共混	215
9.6	聚氯乙烯与 MBS 树脂的共混	217
9.7	聚氯乙烯与丙烯酸酯类共聚物 (ACR) 的共混	220
9.7.1	ACR 树脂的类型及特点	220
9.7.2	加工助剂型 ACR 与 PVC 共混的改性作用	221
9.7.3	抗冲型 ACR 与 PVC 共混的改性作用	223
9.8	聚氯乙烯与以聚氯乙烯为主成分的核壳结构改性剂的共混	225
9.9	聚氯乙烯与其他聚合物的共混	225
	参考文献	228
第10章	聚苯乙烯系列聚合物的共混改性	231
10.1	聚苯乙烯及苯乙烯共聚物的共混改性	231
10.1.1	聚苯乙烯的共混改性	231
10.1.2	AS 树脂的共混改性	233
10.1.3	K 树脂的共混改性	233
10.2	高抗冲聚苯乙烯及其共混改性	234
10.2.1	机械共混法生产 HIPS	234
10.2.2	接枝共聚-共混法生产 HIPS	234
10.2.3	HIPS 的性能与应用	239
10.2.4	新型 HIPS 及 HIPS 的共混改性	240
10.3	ABS 树脂及其共混改性	241

10.3.1	ABS 生产方法概述	242
10.3.2	ABS 树脂的性能与应用	244
10.3.3	新型 ABS 树脂	246
10.3.4	ABS 树脂的共混改性	249
	参考文献	254
第 11 章	聚酰胺的共混改性	257
11.1	聚酰胺与聚乙烯、聚丙烯的共混	257
11.2	聚酰胺与 ABS 树脂的共混	260
11.3	聚酰胺与弹性体的共混	261
11.4	聚酰胺与苯乙烯-马来酸酐共聚物的共混	263
11.5	聚酰胺与芳香族聚酯的共混	264
11.6	聚酰胺与聚苯醚以及非晶聚酰胺与橡胶的共混	266
11.7	聚酰胺与其他聚合物的共混	267
11.8	不同品种聚酰胺之间的共混	270
	参考文献	270
第 12 章	聚酯树脂的共混改性	272
12.1	聚碳酸酯的共混改性	272
12.1.1	不同种类聚碳酸酯之间的共混	273
12.1.2	聚碳酸酯与聚乙烯的共混	274
12.1.3	聚碳酸酯与 ABS 树脂的共混	275
12.1.4	聚碳酸酯与其他聚合物的共混	278
12.2	聚对苯二甲酸丁二醇酯的共混改性	284
12.2.1	聚对苯二甲酸丁二醇酯与聚对苯二甲酸乙二醇酯的共混	284
12.2.2	聚对苯二甲酸丁二醇酯与乙烯共聚物的共混	285
12.2.3	聚对苯二甲酸丁二醇酯与弹性体的共混	286
12.2.4	聚对苯二甲酸丁二醇酯的其他共混物	287
12.3	聚对苯二甲酸乙二醇酯的共混改性	288
12.3.1	聚对苯二甲酸乙二醇酯与聚乙烯的共混	289
12.3.2	聚对苯二甲酸乙二醇酯与弹性体的共混	289
12.3.3	聚对苯二甲酸乙二醇酯与其他聚酯的共混	290
12.4	聚(对苯二甲酸-二酚基丙烷)酯的共混改性	290
12.4.1	U-树脂与 PET 的共混	291
12.4.2	U-树脂与氟树脂的共混	292
	参考文献	292
第 13 章	环氧树脂的共混改性	295
13.1	橡胶改性环氧树脂	295
13.1.1	液体端羧基丁腈橡胶 (CTBN) 改性环氧树脂	296
13.1.2	液体无规羧基丁腈橡胶改性环氧树脂	302
13.1.3	液体端羟基丁腈橡胶 (HTBN) 改性环氧树脂	303
13.1.4	丁腈羟-异氰酸酯预聚体改性环氧树脂	305

13.1.5	端羟基聚丁二烯改性环氧树脂	306
13.1.6	硅橡胶改性环氧树脂	307
13.1.7	液态聚硫橡胶改性环氧树脂	309
13.1.8	聚醚弹性体改性环氧树脂	310
13.2	热塑性树脂改性环氧树脂	312
13.2.1	聚酰胺树脂改性环氧树脂	312
13.2.2	聚醚亚胺树脂 (PEI) 改性环氧树脂	313
13.2.3	丙烯酸类树脂改性环氧树脂	313
13.2.4	聚醚及聚酯多元醇改性环氧树脂	314
13.2.5	聚硅氧烷树脂改性环氧树脂	314
13.3	环氧树脂共混改性的一些动向	314
13.3.1	环氧树脂互穿网络聚合物	314
13.3.2	热致液晶聚合物 (TLCP) 改性环氧树脂	316
13.3.3	超支化聚合物 (HBP) 改性环氧树脂	317
	参考文献	317
第 14 章	其他重要聚合物的共混改性	320
14.1	聚苯醚的共混改性	320
14.1.1	PPO/PS 共混物	320
14.1.2	PPO/PA 共混物	321
14.1.3	PPO 与 PBT、PPS 及 PTFE 等的共混物	322
14.2	聚苯硫醚的共混改性	323
14.2.1	PPS/PA 共混物	323
14.2.2	PPS/PS 共混物	324
14.2.3	PPS/PC 共混物	325
14.2.4	PPS 的其他共混物	325
14.3	聚甲醛的共混改性	327
14.4	氟树脂的共混改性	329
14.5	酚醛树脂的共混改性	330
	参考文献	332
第 15 章	互穿网络聚合物共混物	334
15.1	IPN 的类型及合成	334
15.2	相分离及微观形态	337
15.2.1	相分离	337
15.2.2	相畴尺寸	338
15.2.3	微观形态的基本特点	341
15.2.4	影响微观形态的主要因素	342
15.2.5	LIPN 的微观形态及其影响因素	345
15.3	主要物理性能	349
15.3.1	玻璃化转变及松弛性能	349
15.3.2	力学性能	352

15.3.3 热稳定性	355
15.4 填充 IPN	355
15.4.1 IPN 与填充体表面的相互作用	356
15.4.2 填充 IPN 的黏弹性	356
15.5 应用	357
15.5.1 橡胶与塑料改性	357
15.5.2 片状成型料和反应注塑料	358
15.5.3 离子交换树脂及压渗膜	359
15.5.4 减震阻尼	359
15.5.5 皮革改性	360
15.5.6 黏合剂、涂料及其他	360
15.6 进展和趋势	360
15.6.1 新型 IPN	361
15.6.2 以可再生原料为基的 IPN	361
15.6.3 特种材料	362
参考文献	363
附表	367
附表 1 聚合物英文名称缩写一览表	367
附表 2 一些常见液体的溶解度参数 δ	370
附表 3 一些常用增塑剂的溶解度参数 δ	372
附表 4 一些聚合物之间的界面张力系数	372
附表 5-1 一些聚合物对的相容情况	373
附表 5-2 一些相容或部分相容的三元体系	374
附表 6 聚合物的渗透系数	374

第1章 概 论

当今,合成聚合物已成为工农业生产和人民生活不可缺少的一类重要材料。然而,随着时代的发展,人们对聚合物材料提出了日益广泛和苛刻的要求。例如,期望聚合物材料既耐高温,又易于加工成型;既有卓越的韧性,又有较高的综合强度;不仅性能良好,而且价格低廉。对于多种多样的要求,单一的均聚物往往是难以满足的。

为获得综合性能优异的聚合物材料,除继续研制合成新型聚合物外,对已有聚合物的共混改性已成为发展聚合物材料的一条卓有成效的途径,近年来日益引起研究者的兴趣和重视。据国外统计^[1],一种工业化的新型聚合物,从研制(约需0.15亿美元)到中试(约需1.5亿美元)需要大量资金,而研制并在工业上投产一种新型聚合物共混物只需数百万美元的投资,并且一些工程聚合物共混物的力学性能可与某些金属材料相媲美,甚至还可展现出某些特殊功能性。因此,聚合物共混物的研制和生产得以迅速发展。自20世纪80年代以来,世界聚合物共混物产量的年增长率均在10%左右,并数倍于塑料工业产量的年增长率。

1.1 基本概念

聚合物共混物(Polymer Blends)是指两种或两种以上均聚物或共聚物的混合物。在聚合物共混物中,各聚合物组分之间主要是物理结合,因此,聚合物共混物与共聚高分子是有区别的。但是,在聚合物共混物中,不同聚合物大分子之间难免会有少量化学键存在,例如在强剪切力作用下的熔融混炼过程中,可能由于剪切作用使得大分子断裂,产生大分子自由基,从而形成少量嵌段共聚物或接枝共聚物。此外,近年来为强化共混聚合物组分之间的界面粘接而采用的反应增容措施,也必然在组分之间引入化学键。

聚合物共混物通常又称为聚合物合金或高分子合金(Polymer Alloys),即两者是等义的,这在塑料工程界比较常见。在科学研究领域中,大多把具有良好互溶性的多组分聚合物(Multicomponent Polymers)体系称为聚合物合金,其微观形态应为均相或微观非均相。所以,按后一种概念,那些互溶性不很好,微观形态呈亚微观非均相或宏观相分离的聚合物共混物不属于高分子合金之列,但高分子合金却可包含嵌段共聚物和接枝共聚物,因为它们具有可明显区分的高分子链(组分),并且一般不呈现宏观的相分离。以上概念并没有得到统一,有人^[2]曾对各种观点作过汇总,读者可以参考。

聚合物共混物的微观形态受聚合物组分之间热力学相容性、实施共混的方法和工艺条件等多方面因素的影响。在讨论聚合物共混物微观形态的各类文献中,常出现“相容性”“相溶性”“互溶性”等不同的提法,虽然尚未统一,但一般是与英文 Miscibility 及 Solubility 相对应的,常用于讨论是否热力学相互溶解(共混时,混合自由能 $\Delta G_m \leq 0$),

而“混容性”(与 Compatibility 相对应)则以是否能获得比较均匀和稳定的形态结构的共混体系为判据,而不论共混体系是否热力学相互溶解。因此,即使热力学不相溶的共混体系,依靠外界条件实现了强制的、良好的分散混合,得到了力学性能优良且稳定的聚合物共混物,就可谓之混容性好。可见,“混容性”具有动力学含义,是工艺和工程上的主要性质。应当指出,聚合物之间若有良好的相容性,其一般就具有很好的混容性。此外,还有部分相容的概念,即当聚合物共混后,虽然存在分离的物相(热力学不相溶),但仍然可以是结构和性能稳定的共混物体。

聚合物共混物有许多类型,但一般是指塑料与塑料(或树脂与树脂)的共混物以及在塑料中掺混橡胶。对于在塑料中掺混少量橡胶的共混体系,由于在冲击性能上获得很大提高,故通称为橡胶增韧塑料。

聚合物共混物的类型,按所含聚合物组分数目,分为二元及多元聚合物共混物;按聚合物共混物中基体树脂名称,有聚烯烃共混物、聚氯乙烯共混物、聚碳酸酯共混物、聚酰胺共混物等;按性能特征又有耐高温、耐低温、阻燃、耐老化等聚合物共混物之分。

同一类聚合物的共混物(如 HDPE 与 LDPE 共混物)或同一种聚合物不同相对分子质量品级之间的共混物,常称为同系聚合物共混物。

近年来,又有工程聚合物共混物和功能聚合物共混物的名称出现。前者是指以工程塑料为基体或具有工程塑料特性的聚合物共混物;后者则指除通用性能之外,具有某种特殊功能(如抗静电性、高阻隔性、离子交换性等)的聚合物共混物。

为了简单而又明确地表示聚合物共混物的组成情况,对于二元聚合物共混物记为 A/B(X/Y),其中 A 为基体树脂的名称, B 为掺混入基体树脂的另一聚合物的名称, X、Y 相应为 A、B 聚合物组分的质量分数。多元聚合物共混物的表示方法以此类推。例如聚丙烯/聚乙烯(85/15)表示在聚丙烯中加入聚乙烯,它们的质量比例为 85:15;而聚丙烯/聚乙烯/乙-丙橡胶(85/10/5),则表示以聚丙烯为基体,另外两组分为聚乙烯和乙-丙橡胶的聚丙烯三元共混物,三者的质量比依次为 85:10:5。有时,当共混组分中有共聚物,且有必要标明时,可采用下述表示方法,即 A/B= $m:n$ (X/Y),其中 B 为共聚物, $m:n$ 为共聚物 B 中两种单体链节数目比。例如,聚氯乙烯/苯乙烯-丙烯腈=95/5(75:25),即表示在 95 质量份的聚氯乙烯中掺入 5 质量份的苯乙烯-丙烯腈共聚物,此共聚物链节中含有质量分数为 75% 的苯乙烯和 25% 的丙烯腈。若用聚合物的英文名称缩写标注聚合物共混物则更为简便,例如 PP/PE 代表聚丙烯/聚乙烯共混物。附表 1 中列出了常见的一些聚合物英文名称缩写以供参考。

1.2 聚合物共混改性的发展概况

关于聚合物共混物的历史,可追溯到 1846 年,当时, Hancock 将天然橡胶与古塔波胶混合,制成了雨衣,并提出了将两种橡胶混合以改进制品性能的想法。

第一个工业化生产的聚合物共混物是于 1942 年投产的聚氯乙烯(PVC)与丁腈橡胶(NBR)的共混物,NBR 是作为长效增塑剂与 PVC 混合的。同年 Dow 化学公司销

售的 Stytalloy-22, 实际上是苯乙烯与丁二烯的互穿网络聚合物 (IPN), 首次提出了“聚合物合金”这一术语。1942年还开发出了 NBR 与苯乙烯-丙烯腈共聚物 (SAN) 的机械共混物 (即 A 型 ABS 树脂)。ABS 树脂作为聚苯乙烯的改性材料而被业界熟知。这种新型材料坚而韧, 克服了聚苯乙烯突出的弱点——性脆。此外, ABS 树脂耐腐蚀性好, 易于加工成型, 可用于制备机械零件, 是最重要的工程塑料之一。因此, ABS 树脂引起了人们极大的兴趣和关注, 从此开拓了聚合物共混改性这一新的聚合物科学领域。

ABS 与 PVC 及聚碳酸酯共混物是十分重要的聚合物材料, 已于 1969 年投入市场。迄今, 25% 以上工业化生产的聚合物共混物含有 ABS 组分, 含有 ABS 树脂的聚合物共混物占据很大市场。在 1986 年聚合物共混物的销售量中, 此类共混物在欧洲占 74%, 在日本占 77%, 在北美占 69%。在美国, 每年有约 80 个的 ABS 共混物新品种投入市场。

1960 年发现, 难于加工成型的聚苯醚 (PPO 或 PPE) 中加入聚苯乙烯 (PS) 即可顺利加工成型。共混物 PPO/PS 是相容性的, 其密度高于组分密度的加权平均值, 性能上表现出明显的协同作用。此类共混物于 1965 年在美国通用电气公司 (General Electric) 投产, 商品名为 Noryl, 现在已成为销量很大的重要工程材料。

1975 年美国杜邦 (Dupont) 公司开发了超高韧聚酰胺 Zytel-ST。这是在聚酰胺中加入少量聚烯烃或橡胶而制成的共混物, 冲击强度比聚酰胺有大幅度提高。这一发现十分重要, 现在已知, 其他工程塑料如聚碳酸酯 (PC)、聚酯、聚甲醛 (POM) 等, 加入少量聚烯烃或橡胶, 也可大幅度提高它们的冲击强度。

近几十年来, 有关聚合物共混改性的理论研究和工业实践更加活跃, 仅全世界每年公布的相关专利就多达 4000 余项, 研究论文更多。此外, 国内外出版的相关专著就有 10 多部。纵观国内外关于共混改性领域的文献报道, 可归纳出以下最新动态。

① 微观形态研究方面的进展。通过对聚合物共混物微观形态的控制, 设计、制造出性能更为优良或更有特色的聚合物共混物。例如分散相层片化赋予聚合物共混物某种新功能 (阻隔性、抗静电性等); 少量起增韧作用的弹性体在形态中的网络化, 显著提高了其对脆性基体的增韧效果; 结晶聚合物通过与非晶聚合物或其他结晶聚合物共混, 使其球晶细化, 从而增加了韧性。同时, 人们对聚合物共混物微观形态的认识有了新发展, 如聚合物共混的计算机模拟^[3]、在受限条件下对不相容聚合物共混物的形态演变的考察^[4]、聚合物共混体系界面层的表征^[5]、聚合物共混体系的多尺度模拟^[6]等 (以上内容详见本书第 3 章)。

② 聚合物共混物微观形态观测技术的进展。多年来在观测和研究聚合物共混物微观形态时, 主要应用扫描电镜技术和透射电镜技术, 近年来一些新的观测设备也被应用于聚合物共混物微观形态的观测, 起到了很好的补充作用。主要有: 原子力显微镜 (AFM), 扫描隧道显微镜 (STM), 激光共聚焦扫描显微镜 (LCSM), X 射线光电子能谱仪 (XPS) 等^[7] (以上内容详见本书第 3 章)。

③ 聚合物共混物增韧机理研究的进展。20 世纪 70 年代以前, 橡胶增韧聚合物及其增韧机理主要偏重于对脆性聚合物基体的研究。自 80 年代以来, 对韧性聚合物基体增

韧机理的研究认为, 其对冲击能的耗散主要依赖于基体产生剪切屈服导致的塑料形变, 而不像脆性基体那样主要依赖于银纹化。研究者将热塑性聚合物作为基体分为脆性和韧性两类, 认为橡胶增韧机理有两种主导机制, 是一个重要的进展。除了被普遍认可的银纹-剪切带增韧机理外, 还有界面空洞化、橡胶粒子空洞化、逾渗模型等理论提出。近年来, 对刚性聚合物粒子增韧塑料及其机理的研究也颇为活跃, 形成了一个新的分支。刚性聚合物粒子增韧的必要条件是基体聚合物具有高的韧性, 刚性粒子与基体良好的界面粘接, 刚性粒子恰当的浓度。外界冲击能在刚性粒子发生屈服形变之前, 通过刚性粒子传递给韧性基体引起塑性形变而耗散 (以上内容详见本书第 4 章及第 9 章)。

④ 增容技术的进展。20 世纪 70 年代以后, 非反应型相容剂 (或增容剂) 不断扩展品种和应用, 反应型相容剂 (或增容剂) 更是如雨后春笋般层出不穷, 由此促进了许多不相容共混体系的相容, 为开发一系列 (主要是聚酰胺、聚苯醚系列) 新型高分子合金奠定了基础 (以上内容详见本书第 7 章)。

⑤ 聚合物共混物加工性能的研究。伴随着聚合物共混物品种的增多, 应用领域的不断扩大, 对聚合物共混物加工性能的研究也应加强, 以适应各种制品的生产需要。这个领域的进展主要有关于聚合物共混物熔体流变性能、挤出膨胀效应等的研究^[8-10]。

⑥ 聚合物共混与复合改性技术联合应用的进展。主要包括纳米无机填料用于多种聚合物共混物的研究和应用, 填料对聚合物共混物微观形态的影响等^[11-13]。

此外, 作为第三代高分子合金技术的代表还有各类 IPN 技术、动态硫化技术、反应挤出技术、分子复合技术及它们的联合应用等。

1.3 聚合物共混方法及目的

制备聚合物共混物的方法主要有以下几种。

① 机械共混法。将几种聚合物组分在混合设备如高速混合机、双辊混炼机、挤出机中均匀混合。机械共混法又有干粉共混法及熔融共混法之分。

② 共溶剂法。又称溶液共混法。将各聚合物组分溶解于共同溶液中, 再除去溶剂即得到聚合物共混物。

③ 乳液共混法。将不同聚合物的乳液均匀混合, 再共沉析得到聚合物共混物。

④ 共聚-共混法。这是制备聚合物共混物的化学方法 (详见第 6 章)。

⑤ 各种互穿网络聚合物 (IPN) 技术 (详见第 15 章)。

由于经济原因和工艺操作方便的优势, 机械共混法使用最为广泛。制备某些高性能的聚合物共混物时, 也常使用共聚-共混法。近年来 IPN 技术也开始在工业生产上广泛采用。

大多数聚合物共混物是非相容性的, 具有复相结构。具有微观或亚微观的多相结构是其呈现卓越抗冲性能的重要条件。

聚合物共混物的微观形态结构取决于聚合物组分的特性、共混方法及共混的工艺条件。聚合物共混物微观形态结构的基本特征是: 一种聚合物组分 (作为分散相) 分散于另一种聚合物组分 (分散介质或基体) 中, 或者两组分构成的两个相以相互贯穿的连续

相形式存在。聚合物共混物两相之间一般存在过渡区即界面层，它对共混物的性能起着十分重要的作用（见第3章）。

聚合物共混改性的目的主要包括以下几方面。

① 综合均衡各聚合物组分的性能，取长补短，消除单一聚合物组分性能上的弱点，获得综合性能较为理想的聚合物材料。如20世纪60年代工业化的聚丙烯，虽然有密度小、透明性好、压缩强度、硬度及耐热性均优于聚乙烯的优点，但其冲击强度、耐应力开裂性及柔韧性不如聚乙烯。由聚丙烯和聚乙烯共混制成的聚合物共混物，同时保持了两组分的优点，具有较高的拉伸强度、压缩强度和冲击强度，且耐应力开裂性比聚丙烯好，而耐热性优于聚乙烯。

② 使用少量某一聚合物作为另一聚合物的改性剂，改性效果显著。最突出的例子是在聚苯乙烯、聚氯乙烯等脆硬性树脂中掺入10%~20%的橡胶类物质，可使它们的冲击强度大幅度提高（表1-1）。又如把乙烯-醋酸乙烯酯共聚物掺入到聚氯乙烯中，可制得柔性良好的聚氯乙烯。由于乙烯-醋酸乙烯酯共聚物柔软，与聚氯乙烯相容性好，又不会像低分子增塑剂易于挥发，所以可作为聚氯乙烯的一种高分子长效增塑剂。

表 1-1 增韧聚苯乙烯、增韧聚氯乙烯的冲击性能

物料名称	冲击强度/(kJ/m ²)
聚苯乙烯	≥12~16
增韧聚苯乙烯	≥24.5
聚氯乙烯	6
增韧聚氯乙烯	59~88

③ 聚合物加工性能可通过共混得以改善。现代科学技术部门，尤其是航天领域常要求提供耐高温的高分子材料。然而许多耐高温聚合物因熔点高、熔体流动性低，缺乏适宜的溶剂而难以加工成型。聚合物共混技术在这方面显示出重要作用。例如，难熔难溶聚酰胺与熔融流动性良好的聚苯硫醚共混后，可以方便地注射成型。由于两种聚合物均有卓越的耐热性能，它们的共混物仍是极好的耐热高温材料。

④ 聚合物共混可以满足一些特殊的需要，制备一系列具有崭新性能的新型聚合物材料。例如，为制备耐燃高分子材料，可与含卤素等耐燃聚合物共混；为获得装饰用具有珍珠光泽的塑料，可将光学性能差异较大的不同种聚合物共混；利用硅树脂的润滑性，与许多聚合物共混，得以生产具有良好自润滑作用的聚合物材料；还可将拉伸强度较悬殊的两种相容性欠佳的树脂共混后发泡，制成多层多孔材料，具有美丽的自然木纹，可代替木材使用。

⑤ 对某些性能卓越但价格昂贵的工程塑料，可通过共混，在不影响使用要求条件下降低原材料成本，例如聚碳酸酯、聚酰胺、聚苯醚等与聚烯烃的共混。由于这些共混体系，常需加入相容剂，所以，在估算成本时，要考虑相容剂的用量和价格。一些重要工程塑料及其共混物的性能见表1-2。

当前，聚合物共混改性已成为高分子材料科学与工程最活跃的领域之一，共混不仅是聚合物改性的重要手段，更是开发具有崭新性能新型材料的重要途径。国外工业化生产的聚合物品种已达数百种，附表2中列举了国外20世纪生产工艺成熟的、较重要的