



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

聚合物基复合材料

顾书英 任 杰 编著



化学工业出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

聚合物基复合材料

顾书英 任 杰 编著



化学工业出版社

·北京·

本书主要从聚合物合金化原理及应用、填充改性和纤维增强复合材料及聚合物基纳米复合材料三个方面综合了聚合物基复合材料的理论基础及应用。知识覆盖面广，既阐述了各种复合材料的制备及相关原理，又列举了大量的实例。本书同时具有技术先进性和工艺应用性，反映了该技术领域国内外最新的研发成果。

本书为高分子材料及复合材料专业本科生及研究生教材，也可供从事相关领域技术工作的工程技术人员阅读参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

聚合物基复合材料/顾书英, 任杰编著. —北京: 化学工业出版社, 2007
普通高等教育“十一五”国家级规划教材
ISBN 978-7-5025-9977-5
I. 聚… II. ①顾…②任… III. 高聚物-基质(生物学)-
复合材料-高等学校-教材 IV. TB333

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 026895 号

责任编辑: 杨菁 窦臻

文字编辑: 徐雪华

责任校对: 蒋宇

装帧设计: 张辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 北京市兴顺印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 18 字数 453 千字 2007 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686)

售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 29.80 元

版权所有 违者必究

前 言

在人类的历史长河中，材料以及相关的新技术正创造着人类新的生活。材料是人类生存和发展的物质基础，如果用材料对人类社会发展的推动作用来描述人类的历史，那么，自古以来，人类已经经历了旧石器时代、新石器时代、青铜时代、铁器时代、钢铁时代、高分子材料时代等，现代人类更是进入了一个以高性能材料为代表的多种材料并存的时代。可以说，材料的使用不仅使生产力获得极大的解放，从而推动了人类社会的进步，而且在人类文明进程中具有里程碑的意义。

在现代社会，材料已经从单一功能向多种功能发展，而且，它使得人类超越自然界，实现了根据材料来设计产品，根据产品的需要，通过新的组成、结构和工艺设计来实现其所需功能的概念，也就是说，它的功能需求正在向着迎合人类在各个领域的需要而发展。

20世纪60年代以来，随着材料工程技术的迅猛发展，材料已经不仅在种类上得到拓展，而且在包括光、声、电、磁、力、超导、高塑以及超强、超硬、耐高温等机能与性能上获得极大的扩展与深度挖掘。材料正向着功能化、复合化、智能化和生态化方向发展，从而极大地影响着人类的现代生活、社会结构与文化价值。

自德国化学家 H. Staudiger 于 20 世纪 30 年代提出大分子这个概念以来，聚合物材料有了飞跃的发展。其间 K. Ziegler 和 G. Natta 的定向聚合理论的诞生促进了聚乙烯、聚丙烯的大量工业化生产；W. H. Carothers 的缩合聚合理论提出，使以尼龙为代表的逐步聚合高分子材料纷纷面世；高分子材料已经渗透到国民经济和生活各个领域，因其优越的综合性能，相对较为简便的成型工艺，以及极为广泛的应用领域，而获得了迅猛的发展。

如其他材料一样，高分子材料也有其诸多需要克服的缺点。以塑料为例，有许多塑料品种性脆而不耐冲击，有些耐热性差而不能在高温下使用。还有一些新开发的耐高温聚合物，又因为加工流动性差而难以成型。再以橡胶为例，提高强度、改善耐老化性能、改善耐油性等都是人们关注的问题，而且，传统橡胶的硫化工艺也已制约了其发展。诸如此类的问题，都要求对聚合物进行改性。聚合物基复合材料就是聚合物改性的重要改性手段之一。

学术界“复合材料”(composite materials)一词始于 20 世纪 40 年代，世界上第一次用玻璃纤维增强不饱和聚酯树脂开辟了现代复合材料的新纪元。

复合材料是指两种或两种以上物理和化学性质不同的物质组合而成的一种多相固体物质。复合材料中一相为连续相，成为基体(matrix)，占主要组分；另一相为分散相，以独立的形态分布在连续相中。按照基体材料的种类分类，复合材料目前有聚合物基复合材料、金属基复合材料以及无机非金属基复合材料。

在国家教育部高等教育“十一五”国家级规划教材项目的支持下，本教材在结合本科生、研究生开设的“聚合物合金原理”、“高分子材料改性”、“聚合物基纳米复合材料”等课程的授课实际，并根据聚合物基复合材料的最新研究与发展动态，从聚合物合金化原理及应用、填充改性及纤维增强复合材料、聚合物基纳米复合材料三个方面综合了聚合物基复合材料的理论基础及应用。本书既阐述了各种复合材料的制备及相关原理，又列举了大量的实例，适合于高分子材料及复合材料等专业本科生、专科及研究生的教材用书，也可供从事相

关领域的工程技术人员阅读参考。

本书共分四个大部分：绪论（简单介绍聚合物基复合材料的改性方法及发展情况）、聚合物合金（第1篇）、填充改性及纤维增强复合材料（第2篇）、聚合物基纳米复合材料（第3篇）。本书的前言、绪论以及第3篇由任杰教授编写，第1篇、第2篇由顾书英副教授编写，全书由任杰教授主审。研究生李航、詹辉、陈楚、王志梅、赵鹏等参加了资料收集与部分书稿的编写工作，在此一并表示感谢。

鉴于编者知识和经验有限，加之时间也比较仓促，书中不妥之处敬请读者不吝批评指正。

编者

2007年1月于同济园

目 录

0 绪论	1
0.1 高分子材料改性的主要方法	1
0.1.1 共混改性	1
0.1.2 填充改性	1
0.1.3 纤维增强复合材料	2
0.1.4 化学改性	2
0.1.5 表面改性	2
0.2 高分子材料改性的发展	2

第 1 篇 聚合物合金

第 1 章 聚合物合金的基本原理	4
1.1 基本概念	4
1.1.1 聚合物合金的概念	4
1.1.2 聚合物合金化技术的特点	4
1.1.3 聚合物合金的制备方法	5
1.2 聚合物合金的分类	5
1.2.1 按热力学相容性分类	5
1.2.2 按聚合物合金的组成分类	6
1.2.3 按组分间有无化学键分类	6
1.3 聚合物间的相容性	8
1.3.1 基本概念	8
1.3.2 相容性的热力学基础	9
1.3.3 共混体系的相图	10
1.3.4 相分离的临界条件	12
1.3.5 两种相分离机理	13
1.4 相容性的预测及测定方法	15
1.4.1 相容性的预测	15
1.4.2 相容性的测定方法	17
1.5 改善相容性的方法	20
1.5.1 相容聚合物的结构特征	20
1.5.2 改变链结构改善相容性	21
1.5.3 增容剂的应用	22
第 2 章 聚合物合金的相态结构	25
2.1 相态结构的类型	25
2.1.1 海岛结构	25

2.1.2	两相连续结构	26
2.1.3	两相交错层状结构	27
2.1.4	含有结晶组分的相态结构	27
2.2	影响相态结构的因素	28
2.2.1	影响相连续性的因素	28
2.2.2	影响微区形态、尺寸的因素	29
2.2.3	含有结晶聚合物共混体系相态结构的影响因素	30
2.3	嵌段共聚物的微相分离结构	31
2.3.1	嵌段共聚物微区的结构形态	31
2.3.2	影响微相分离结构的因素	32
2.4	界面层的结构和特性	33
2.4.1	相界面的形态	33
2.4.2	相界面的效应	34
2.4.3	界面自由能与共混过程的动态平衡	34
2.5	形态结构的研究方法	35
2.5.1	光学显微镜法	35
2.5.2	电子显微镜法	36
2.5.3	原子力显微镜法	37
第3章	聚合物合金的增韧机理	38
3.1	橡胶增韧塑料的增韧机理	38
3.1.1	橡胶增韧塑料体系的形变特点	38
3.1.2	橡胶增韧塑料体系的增韧机理	42
3.1.3	影响橡胶增韧塑料增韧效果的因素	43
3.2	刚性有机粒子对工程塑料的增韧原理	45
3.2.1	刚性有机粒子增韧的冷拉机理	45
3.2.2	影响刚性有机粒子增韧效果的因素	46
3.2.3	两类不同分散相粒子对塑料增韧作用的比较	46
第4章	聚合物合金的性能	48
4.1	聚合物合金的力学性能	48
4.1.1	聚合物合金玻璃化转变	48
4.1.2	聚合物合金的冲击强度	49
4.1.3	聚合物合金的其他力学性能	50
4.2	聚合物合金的流变特性	50
4.2.1	影响熔体黏度的因素	51
4.2.2	熔体的弹性效应	53
4.3	聚合物合金的其他性能	54
4.3.1	聚合物合金的透气性	54
4.3.2	聚合物合金的透光性	55
4.3.3	聚合物合金的电性能	55
4.3.4	聚合物合金的阻隔性	55
第5章	聚合物合金的共混工艺与共混设备	57
5.1	分散相的分散过程与集聚过程	57

5.2 控制分散相粒径的方法	58
5.2.1 共混时间的影响	58
5.2.2 共混组分熔体黏度的影响	59
5.2.3 界面张力与相容剂的影响	59
5.3 两阶共混分散历程	60
5.4 共混设备简介	60
5.5 共混工艺因素对共混物性能的影响	61
第6章 聚合物合金各论	62
6.1 通用塑料合金	62
6.1.1 聚苯乙烯塑料的共混改性	62
6.1.2 聚氯乙烯的共混改性	67
6.1.3 聚烯烃的共混改性	70
6.2 工程塑料的共混改性	73
6.2.1 概述	73
6.2.2 PA的共混改性	73
6.2.3 POM的共混改性	75
6.2.4 PET、PBT的共混改性	76
6.2.5 PC的共混改性	78
6.2.6 PPO的共混改性	80
6.2.7 特种工程塑料合金	81
6.3 热固性塑料的共混改性	82
6.3.1 环氧树脂的增韧	82
6.3.2 其他热固性树脂的共混改性	91
6.4 热塑性弹性体	92
6.4.1 概述	92
6.4.2 共聚型热塑性弹性体	93
6.4.3 共混型热塑性弹性体	96
第7章 聚合物合金的进展	102
7.1 合金化的制造技术	102
7.1.1 反应加工技术	102
7.1.2 IPN技术	102
7.1.3 增容剂技术	104
7.2 功能性聚合物合金	105
7.2.1 生物降解性聚合物合金	105
7.2.2 永久防静电性聚合物合金	107
7.2.3 高吸水性聚合物合金	107
7.3 液晶聚合物的合金化	107
7.3.1 LCP合金的类型	108
7.3.2 LCP合金的相容性	108
7.4 具有自组装相形态的聚合物合金	109
7.4.1 具有自组装核-壳结构相形态的三元不相容聚合物合金	109
7.4.2 固体纳米粒子填充的二元不相容聚合物合金体系	110

参考文献	113
------------	-----

第2篇 填充改性及纤维增强复合材料

第1章 绪论	115
1.1 复合材料发展史	115
1.2 复合材料的种类	116
1.2.1 聚合物基复合材料	116
1.2.2 碳基复合材料	122
1.2.3 混杂纤维复合材料	126
1.2.4 功能复合材料	131
1.2.5 生物体复合材料	137
1.2.6 智能复合材料	138
第2章 填充改性复合材料及其制备方法	140
2.1 填充剂的种类及基本特征	140
2.1.1 填充剂的种类	140
2.1.2 填充剂的基本特性	142
2.2 填充改性复合材料的制备方法	143
2.2.1 热塑性塑料的填充改性	143
2.2.2 填充改性效果应与其他工艺技术环节结合	143
2.2.3 塑料挤出成型加工设备	144
第3章 纤维增强复合材料及其制备方法	145
3.1 增强纤维的种类及基本特性	145
3.2 纤维增强复合材料的制备方法	147
3.2.1 聚合物基复合材料的工艺特点	147
3.2.2 聚合物基复合材料的制备方法	148
第4章 复合材料的界面	156
4.1 概述	156
4.2 高聚物复合材料界面的形成及作用机理	157
4.2.1 界面层的形成	157
4.2.2 界面层的作用机理	160
4.3 填充、增强材料的表面处理	161
4.3.1 粉状填料的表面处理	162
4.3.2 玻璃纤维的表面处理	162
4.3.3 碳纤维的表面处理	165
4.3.4 Kevlar纤维的表面处理	167
4.3.5 超高分子量聚乙烯纤维的表面处理	167
4.3.6 金属纤维的表面处理	167
4.4 复合材料界面分析技术	168
4.4.1 红外光谱研究	168
4.4.2 电子显微镜法	170
4.4.3 X射线光电子能谱	170

第 5 章 聚合物基复合材料	172
5.1 聚合物基复合材料的基本性能	172
5.1.1 力学性能	172
5.1.2 疲劳性能	175
5.1.3 冲击性能	175
5.1.4 蠕变性能	175
5.1.5 物理性能	175
5.2 聚合物基复合材料结构设计	177
5.2.1 概述	177
5.2.2 材料设计	178
5.2.3 结构设计	184
5.3 聚合物基复合材料的应用	188
5.3.1 玻璃纤维增强热固性塑料的应用	188
5.3.2 玻璃纤维增强热塑性塑料的应用	190
5.3.3 高强度、高模量纤维增强塑料的应用	191
5.3.4 其他纤维增强塑料	192
参考文献	193

第 3 篇 聚合物基纳米复合材料

第 1 章 概论	194
1.1 纳米与纳米科技	194
1.2 纳米复合材料的定义	194
1.3 聚合物基纳米复合体系	195
1.4 纳米颗粒的制备方法	196
1.4.1 溶胶-凝胶法	197
1.4.2 复合醇盐法	197
1.4.3 微乳液法	197
1.4.4 沉积法与等离子体法	198
1.4.5 分子及离子插层方法	198
1.5 聚合物基纳米复合材料的制备方法	198
1.5.1 溶胶-凝胶法	198
1.5.2 层间插入法	199
1.5.3 共混法	199
1.5.4 原位聚合法	200
1.5.5 分子的自组装及组装	200
1.5.6 辐射合成法	201
1.6 聚合物基纳米复合材料的特性	201
第 2 章 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料	203
2.1 层状硅酸盐黏土材料	203
2.1.1 蒙脱土的矿石性质	203
2.1.2 蒙脱土层状硅酸盐资源及其分布	204

2.1.3	有机黏土的制备	204
2.2	聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料	206
2.2.1	聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的研究现状	206
2.2.2	聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的性能特点及应用前景	207
2.2.3	聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的制备方法	208
2.3	插层过程的理论分析	208
2.3.1	插层过程的热力学分析	208
2.3.2	插层过程的平均场理论	212
2.3.3	插层过程的动力学分析	213
2.3.4	聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的结构和分类	215
2.4	聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的结构研究方法	216
2.4.1	透射电镜观察	216
2.4.2	广角 X 射线衍射	216
2.4.3	小角 X 射线散射	218
第 3 章	聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料各论	220
3.1	聚酰胺/层状硅酸盐纳米复合材料	220
3.1.1	原位聚合制备 PA/层状硅酸盐纳米复合材料	220
3.1.2	熔融插层制备 PA/层状硅酸盐纳米复合材料	223
3.1.3	PA/层状硅酸盐纳米复合材料的性能	224
3.1.4	PA/层状硅酸盐纳米复合材料的应用	229
3.1.5	商品尼龙/黏土纳米复合材料的性能	230
3.2	PET/层状硅酸盐纳米复合材料	231
3.2.1	原位聚合制备 PET/层状硅酸盐纳米复合材料	232
3.2.2	熔体插层制备 PET/黏土纳米复合材料	234
3.2.3	利用聚酯低聚物插层制备 PET/层状硅酸盐纳米复合材料	234
3.2.4	PET/层状硅酸盐纳米复合材料的性能	236
3.2.5	PET/层状硅酸盐纳米复合材料的应用	239
3.3	PP/层状硅酸盐纳米复合材料	240
3.3.1	插层聚合法制备 PP/层状硅酸盐纳米复合材料	240
3.3.2	熔融插层制备 PP/层状硅酸盐纳米复合材料	241
3.3.3	溶液插层制备 PP/层状硅酸盐纳米复合材料	244
3.3.4	PP/层状硅酸盐纳米复合材料的性能	244
3.3.5	PP/层状硅酸盐纳米复合材料的应用	250
3.4	生物降解高分子/层状硅酸盐纳米复合材料	251
3.4.1	生物可降解聚合物纳米复合材料的制备方法	251
3.4.2	生物可降解聚合物纳米复合材料的性能	254
3.5	UHMWPE/层状硅酸盐纳米复合材料	259
3.5.1	UHMWPE 高岭土纳米复合材料的制备	259
3.5.2	UHMWPE/高岭土纳米复合材料的流变行为	260
3.5.3	UHMWPE/高岭土纳米复合材料的摩擦磨损性能	262
3.6	热固性树脂/层状硅酸盐纳米复合材料	263
3.6.1	环氧树脂/层状硅酸盐纳米复合材料的结构种类和制备方法	263

3.6.2	影响黏土在环氧体系中插层/解离的因素	263
3.6.3	插层/解离的固化热力学和动力学	265
3.6.4	环氧树脂/层状硅酸盐纳米复合材料的性能	266
3.6.5	其他热固性树脂/层状硅酸盐纳米复合材料	267
3.7	橡胶/层状硅酸盐纳米复合材料	268
3.8	具有特殊性能的聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料	269
3.8.1	具有剪切诱导有序结构的 PS/蒙脱土纳米复合材料	269
3.8.2	低分子液晶蒙脱土纳米复合材料的电控记忆效应	269
3.8.3	聚苯胺/蒙脱土纳米复合材料的导电各向异性	270
参考文献	271

0 绪 论

0.1 高分子材料改性的主要方法

高分子材料的改性方法多种多样，总体上可划分为共混改性、填充改性、复合材料、化学改性、表面改性几大类。

0.1.1 共混改性

聚合物的共混改性的产生与发展与冶金工业的发展颇有相似之处。在冶金工业发展的初期，人们致力于去发现新的金属。然而，人们发现，地球上能够大量开采且有利用价值的金属品种只有很少的几种。于是，人们转而采用了合金的方法，获得了多种多样性能各异金属材料。

在分子聚合物领域，情况与冶金领域颇为相似。尽管已经合成的聚合物达数千种之多，但能够有工业应用价值的只有几百种，其中能够大规模工业生产的只有几十种。因此，人们发现在聚合物领域也应该走与冶金领域发展合金相类似的道路，也就是开发聚合物合金 (polymer alloys)。聚合物合金是指两种或两种以上聚合物用物理或化学的方法制得的多组分聚合物。在不同的书刊、文章中对聚合物共混物 (polymer blends) 和聚合物合金两者的含义不尽相同。

聚合物共混的本意是指两种或两种以上聚合物经混合制成宏观均匀的材料的过程。在聚合物共混发展的过程中，其内容又被不断拓宽。广义的共混包括物理共混、化学共混和物理/化学共混。其中，物理共混就是通常意义上的混合，也可以说就是聚合物共混的本意。化学共混如聚合物互穿网络 (IPN)，则应属于化学改性研究的范畴。物理/化学共混则是在物理共混的过程中发生某些化学反应，一般也在共混改性领域中加以研究。

毫无疑问，共混改性是聚合物改性最为简便且卓有成效的方法。将不同性能的聚合物共混，可以大幅度地提高聚合物的性能。聚合物的增韧改性，就是共混改性的一个颇为成功的范例。诸多具有卓越韧性的材料通过共混改性的方式被制造出来，并获得了广泛的应用。聚合物共混还可以使共混组分在性能上实现互补，开发出综合性能优越的材料。对于某些高聚物性能上的不足，譬如耐高温聚合物加工流动性差，也可以通过共混加以改善。将价格昂贵的聚合物与价格低廉的聚合物共混，若能不降低或只是少量降低前者的性能，则可成为降低成本的极好的途径。

由于以上的诸多优越性，共混改性在近几十年来一直是高分子材料科学研究和工业应用的一个颇为热门的领域。

0.1.2 填充改性

在聚合物的加工成型过程中，在多数情况下，是可以加入数量多少不等的填充剂的。这些填充剂大多是无机物的粉末。人们在聚合物中添加填充剂有时只是为了降低成本，但也有很多时候是为了改善聚合物的性能，这就是填充改性。由于填充剂大多是无机物，所以填充改性涉及有机高分子材料与无机物在性能上的差异与互补，这就为填充改性提供了宽广的研

究空间和应用领域。

在填充改性体系中，炭黑对橡胶的补强是最为卓越的范例。正是这一补强体系，促进了橡胶工业的发展。在塑料领域，填充改性不仅可以改善性能，而且在降低成本方面发挥了重要作用。

0.1.3 纤维增强复合材料

单一材料有时不能满足实际使用的某些要求，人们就把两种或两种以上的材料制成复合材料，以克服单一材料在使用上的性能弱点，改进原来单一材料的性能，并通过各组分的协同作用，达到材料综合利用的目的，以提高使用与经济效益。

纤维增强复合材料，其性能重要特点是质量轻，强度高，力学性能好。不仅如此，还可以对照对产品的要求，通过复合设计使物料在电绝缘性、化学稳定性、热性能方面一样得到综合性提高，引起了人们的广泛重视。

0.1.4 化学改性

化学改性包括嵌段和接枝共聚、交联、互穿聚合物网络等，是一个门类繁多的博大体系。聚合物本身就是一种化学合成材料，因而也就易于通过化学的方法进行改性。化学改性的产生甚至比共混还要早，橡胶的交联就是一种早期的化学改性方法。

嵌段和接枝共聚的方法在聚合物改性中应用颇广。嵌段共聚物的成功范例之一是热塑性弹性体，它使人们获得了既能像塑料一样加工成型又具有橡胶般弹性的新型材料。接枝共聚产物中，应用最为普及的当属 ABS，这一材料优异的性能和相对低廉的价格，使它在诸多领域广为应用。

互穿聚合物网络 (IPN) 可以看作是一种用化学方法完成的共混。在 IPN 中，两种聚合物相互贯穿，形成两相连续的网络结构。聚合物的化学改性也可归类于聚合物合金化的范畴。

0.1.5 表面改性

材料的表面特性是材料最重要的特性之一。随着高分子材料工业的发展，对高分子材料不仅要求其内在性能要好，而且对表面性能的要求也越来越高。诸如印刷、黏合、涂装、染色、电镀、防雾都要求高分子材料有适当的表面性能。由此，表面改性方法就逐步发展和完善起来。时至今日，表面改性已成为包括化学、电学、光学、热学和力学等诸多性能，涵盖诸多学科的研究领域，成为聚合物改性中不可缺少的一个组成部分。

0.2 高分子材料改性的发展

世界上最早的聚合物共混物制成于 1912 年，最早的接枝共聚物制成于 1933 年，最早的 IPN 制成于 1942 年，最早的嵌段共聚物制成于 1952 年。第一个实现工业化生产的共混物是 1942 年投产的聚氯乙烯 (PVC) 与丁腈橡胶的共混物。1948 年，高抗冲聚苯乙烯 (HIPS) 研制成功，同年，ABS 也问世。迄今，ABS 已成为应用最广泛的高分子材料之一。1960 年，聚苯醚 (PPO) 与聚苯乙烯 (PS) 的共混体系研制成功。这种共混物现已成为重要的工程材料。

1964 年，四氧化钬染色法问世，应用于电镜观测，使人们能够从微观上研究聚合物两相形态，成为聚合物改性研究中的重要里程碑。1965 年，热塑性弹性体问世。1975 年，美国 Du Pont 公司开发了超韧尼龙，冲击强度比尼龙有了大幅度提高。这种超韧尼龙是聚酰胺与聚烯烃或橡胶的共混物。

在理论方面, 聚合物改性理论也在不断发展。以塑料增韧理论为例, 20 世纪 70 年代以前, 增韧机理研究偏重于橡胶增韧脆性塑料的研究。80 年代以来, 则对韧性聚合物基体进行了研究。进入 90 年代, 非弹性体增韧机理的研究又开展起来。近年来, 随着纳米科技及技术的发展, 纳米改性高分子材料成为高分子材料的领域内的热门话题。

新材料的不断出现, 也为聚合物改性开辟了新的研究课题。在填充改性方面, 纳米粒子的开发, 使塑料的增韧改性有了新的途径。碳纤维、芳纶纤维等新型纤维, 则使复合材料研究提高到新的水平和档次。

可以预见, 在今后, 聚合物改性仍将是高分子材料科学与工程最活跃领域之一。

第 1 篇 聚合物合金

第 1 章 聚合物合金的基本原理

1.1 基本概念

1.1.1 聚合物合金的概念

众所周知，“合金”一词原指不同金属混熔制得的具有优异特性的一类金属材料。这里把这个词移植过来，是因为两种或两种以上聚合物用物理或化学方法制得的多组分聚合物，它们的结构和性能特征很类似于金属合金。因此，常把聚合物共混物形象地称为聚合物合金。

聚合物共混物和聚合物合金两者的含义，在不同书刊、文章中还不尽一致。有人将共混物仅指不同聚合物的物理掺混物，而将不同聚合物之间以化学键相连接的嵌段共聚物、接枝共聚物等称为聚合物合金或高分子合金。但是，现在更多人主张，无论聚合物组分之间有无化学键，只要有两种以上不同的高分子链存在，这种多组分聚合物体系都称为聚合物共混物或聚合物合金，把两者作为同义词。因为不同聚合物分子链之间有无化学键，体系的结构形态和性能特征并无实质性的区别，把它们视为同一类型来研究更为有利。本书采用后一种观点。因此 HIPS、ABS、SBS 共聚物都是聚合物合金，它们中都存在不同的高分子链或链段，而且是两相结构。而另一些共聚物，如丁苯橡胶（丁二烯-苯乙烯无规共聚物、乙丙橡胶、乙烯-丙烯无规共聚物）等，则不属于聚合物合金，这些体系中不存在可区分的高分子链。

1.1.2 聚合物合金化技术的特点

聚合物合金化技术的特点主要有以下三个方面^[1]。

(1) 开发费用低，周期短，易于实现工业化生产 与通过合成途径开发聚合物新品种的方法相比，在开发费用、开发周期等方面合金化具有明显的优势。用作高分子合金的聚合物（原料）大多都是已工业化生产的塑料和橡胶弹性体，而且是生产工艺成熟、产量较大的品种，以这些大品种聚合物为基础开发出来的聚合物合金成本自然比较低，再加上制备聚合物合金的工艺和装备通常也比较简便，因此从研究开发到工业化生产的周期相对较短。而且，对开发的合金产品事先都有明确具体的改性目的，因而这种产品一旦开发成功，就有工业化价值和市场，经济效益较好。

(2) 易于制得综合性能优良的聚合物材料 单一组分的聚合物往往总有某些性能不够理想，例如聚苯乙烯强度高，加工性好，但质地很脆，大大限制了它的应用范围。聚苯醚（PPO）强度和耐温性都很高，但加工流动性差，流动温度太高，而难以加工应用。它们的这些缺陷通过共混都能较好地得到克服。经少量聚丁二烯橡胶改性的高抗冲聚苯乙烯，其冲击韧性比 PS 大幅度提高，而拉伸强度仍维持在相当高的水平，从而使橡胶的柔韧性和塑料

的高强度得到了最佳的结合,克服了单一组分的弱点。PPO中加入少量HIPS共混后,其加工流动性获得了明显的改善,共混物成了一种优良的工程塑料合金。

提高塑料的冲击强度和加工性能是共混改性最常见、最重要的目的,通用塑料多数都存在韧性差的缺陷,通过共混改性可大大扩大其应用范围。工程塑料的加工性差、韧性不足也几乎是共性。因此,塑料的合金化主要以这两种性能的改善为主。现在,几乎所有工业化生产的塑料、橡胶都已有了合金产品。不论是塑料和塑料、橡胶和橡胶,还是塑料和橡胶,只要它们之间具有一定程度的相容性,都可实现共混改性,取某组分之长,补另一组分之短。

聚合物应用于高新技术领域,对某些特殊的、功能性指标具有很苛刻的要求,如阻燃性、永久防静电性、黏结性、耐辐射性、氧气透过性以及受微生物的分解性等。合金化也是获得功能性聚合物的重要途径。

(3) 有利于产品的多品种和系列化 聚合物合金的性能主要受组成、结构形态等因素影响。变更共混物中的聚合物组成以及共混比、制备工艺,或者添加第三组分(多元共混)与特殊助剂,都会导致合金性能的变化,形成一系列不同性能、能满足不同要求、不同场合应用的若干个品种。例如ABS塑料,它本身就是多种聚合物分子组成的共混体系,可以用本体悬浮法、乳液法、共聚-共混法以及机械共混法多种方法制备,不同方法生产的ABS,形态结构和橡胶粒子尺寸都有差别,产品性能也不一样。而每一种生产方法中的组分比改变,又可使性能变化。因此,ABS的牌号、品种特别多,大的品级就有超抗冲级、高抗冲级、抗冲击级、阻燃级、增强级、抗静电级、透明级、耐热级、耐低温级、电镀级等系列,每个系列还有若干个牌号。ABS还可与各种聚合物共混组成多元共混物合金,例如:ABS/PVC, ABS/聚碳酸酯, ABS/聚砜, ABS/尼龙, ABS/聚氨酯, ABS/PMMA等。国外几乎每一种塑料或弹性体合金都已形成系列,而且还在不断推出新的系列、品种。这种多系列、多品种大量的出现,是单组分聚合物所难以做到的。

1.1.3 聚合物合金的制备方法

聚合物合金最广义的概念可称为聚合物共混,共混改性的基本方法分为物理共混、化学共混和物理/化学共混三大类。此外,共混改性的方法又可按共混时物料的状态,分为熔融共混、溶液共混、乳液共混等。

(1) 熔融共混 熔融共混是将聚合物组分加热到熔融状态后进行共混,是广泛应用的一种共混方法。在工业上,熔融共混采用密炼机、开炼机、挤出机等加工机械进行。

(2) 溶液共混 与熔融共混不同,溶液共混主要应用于基础研究领域。溶液共混是将聚合物组分溶于溶剂后,进行共混。该方法具有简单易行、用料量少等特点,特别适合于在实验室进行。因共混过程中需要大量的溶剂,会对环境带来污染,所以在工业上的应用受到限制。不过,溶液共混法也可以用于工业上一些溶液型涂料或黏合剂的制备。

(3) 乳液共混 乳液共混是将两种或两种以上的聚合物乳液进行共混的方法。在橡胶的共混改性中,可以采用两种胶乳进行共混。如果共混产品以乳液的形式应用(如乳液型涂料或黏合剂),也可采用乳液共混的方法。

1.2 聚合物合金的分类

聚合物合金可按多种方法进行分类。

1.2.1 按热力学相容性分类

(1) 均相聚合物合金 由不同聚合物组成的多组分体系,若两种或多种聚合物之间是热