

材料新技术丛书

高分子材料改性技术

MODIFICATION TECHNOLOGY OF POLYMERS

王 琛◆主 编
严玉蓉◆副主编

MATERIAL

 中国纺织出版社

TB324
1017
2

材料新技术丛书

高分子材料改性技术

Modification Technology of Polymers

王 琛 主 编

严玉蓉 副主编



中国纺织出版社

内 容 提 要

本书介绍了高分子材料的几种常用改性技术,如化学改性、共混改性、填充改性、纤维增强改性、表面改性技术等,并阐述了通过这些技术改善高分子材料性能及使其功能化的各种方法。本书可供从事高分子材料行业的技术人员、研究开发人员阅读,也可作为高等院校高分子材料专业的教学用书或参考书。

图书在版编目(CIP)数据

高分子材料改性技术/王琛主编. —北京:中国纺织出版社, 2007. 4

(材料新技术丛书)

ISBN 978 - 7 - 5064 - 4291 - 6

I. 高… II. 王… III. 高分子材料 - 改性 IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 021960 号

策划编辑:朱萍萍 责任编辑:邱红娟 责任校对:余静雯
责任设计:李 歆 责任印制:何 艳

中国纺织出版社出版发行

地址:北京东直门南大街 6 号 邮政编码:100027

邮购电话:010—64168110 传真:010—64168231

<http://www.c-textilep.com>

E-mail: faxing@c-textilep.com

中国纺织出版社印刷厂印刷 三河市永成装订厂装订

各地新华书店经销

2007 年 4 月第 1 版第 1 次印刷

开本:880×1230 1/32 印张:14.875

字数:331 千字 印数:1—3500 定价:32.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社市场营销部调换

前 言

随着科学技术的发展,人们对所使用的高分子材料的要求越来越高,往往要求材料具有多方面的、更高的综合性能。单一的高分子材料难以满足这些高性能化要求。

开发一种全新的高分子材料不仅时间长、耗资大,而且难度相当高。相比之下,通过对现有的高分子材料进行改性制备高性能材料,不仅简捷有效,而且也相当经济。自 20 世纪 60 年代以来,高分子材料改性技术迅速发展起来。在实践中人们发现,通过化学或物理的改性技术,可以由少量的几种高分子材料为起点获得多种性能优异的改性新品种,也可以赋予高分子材料新的性能,为高分子材料的开发和利用开辟了一条广阔的途径。

本书内容包括各高分子材料改性的基础知识;高分子材料的化学改性方法,包括接枝共聚改性、嵌段共聚改性等;高分子材料的物理改性方法,包括聚合物共混改性、聚合物填充改性、纤维增强改性等;主要成纤聚合物的改性,包括聚酯、聚酰胺、芳族聚酰胺、聚丙烯腈、纤维素、聚乙烯醇和聚丙烯等的改性原理、方法及应用实例;高分子材料表面改性各种方法,如表面改性剂改性、等离子体表面改性、辐射改性和生物酶表面改性等。

本书在编写时注意理论与企业实际应用相结合,力求知识全面,内容翔实,简洁易懂,具体实用,尽量满足希望了解高分子

材料改性技术人员的需求。

本书由西安工程大学王琛老师担任主编,华南理工大学严玉蓉老师担任副主编,西安工程大学周应学老师和广东轻工职业技术学院刘青山老师参编。其中,第一章、第二章、第三章由王琛老师编写,第四章、第五章由周应学老师编写,第六章第一至第五节和第七章由严玉蓉老师编写,第六章第六、第七节由刘青山老师编写。全书由王琛老师统一定稿。

由于作者水平有限,疏误在所难免,恳请专家和读者批评指正。

编者

2007 年 1 月

目 录

第一章 绪论	1
一、高分子材料改性的重要性	1
二、高分子材料改性的主要方法	1
三、高分子材料改性技术发展动态	4
参考文献	5
 第二章 聚合物的化学改性	6
第一节 接枝共聚改性	7
一、接枝共聚原理	7
二、接枝共聚方法	7
三、接枝共聚物的性能与应用	13
第二节 嵌段共聚改性	17
一、基本原理	17
二、嵌段共聚物制备方法	19
三、嵌段共聚物性能与应用	20
第三节 反应挤出改性	28
一、概述	28
二、反应挤出过程进行的反应类型和反应挤出的	

特点	30
三、反应挤出工艺条件及原理	34
四、反应性挤出设备	38
五、工艺条件对反应挤出的影响	41
六、反应挤出的应用	44
七、反应挤出技术存在的问题	55
八、反应挤出技术发展前景	55
参考文献	56

第三章 聚合物共混改性 61

第一节 聚合物共混改性的目的和方法	61
一、聚合物共混改性的基本概念	61
二、聚合物共混改性的目的	62
三、聚合物共混改性的主要方法	63
第二节 共混物的相容性	68
一、共混物的相容性	68
二、相容性的测定与研究方法	73
三、提高相容性(相容化)的方法	75
第三节 共混物的形态结构	81
一、共混物形态的三种基本类型	81
二、共混物形态的研究方法	82
三、分散相分散状况	82
四、共混物的相界面	84
五、影响聚合物共混形态的因素	89
第四节 共混物的性能	96
一、共混物性能与单组分性能的关系式	96

二、共混物熔体的流变性能	101
三、共混物的力学性能	108
四、共混物的其他性能	119
第五节 聚合物共混改性工艺	121
一、简单混合与分散混合	121
二、分散相的分散过程与凝聚过程	122
三、控制分散相粒径的方法	124
四、两阶共混分散历程	128
五、剪切应力对分散过程的影响	130
六、共混设备简介	131
第六节 橡胶的共混改性及应用	133
一、橡胶共混的基本知识	133
二、通用橡胶的共混	138
三、特种橡胶的共混	144
四、动态全硫化共混型热塑性弹性体	147
第七节 塑料共混改性的应用	155
一、通用塑料的共混改性	157
二、工程塑料的共混改性	168
参考文献	179

第四章 聚合物的填充改性和纳米复合改性 185

第一节 填充改性的基本原理	185
一、填料的作用与性质	185
二、填料的种类与特性	187
三、填充剂的表面处理及其作用机理	193
四、填料—聚合物的界面	202

第二节 聚合物填充改性效果及其评价	212
一、聚合物填充改性的经济效益	212
二、填充聚合物的力学性能	214
三、填充聚合物的热性能	218
四、填充聚合物的其他性能	219
第三节 纳米技术在聚合物改性方面的应用	220
一、纳米粒子的特性	220
二、纳米复合材料的制备方法	222
三、纳米粒子在聚合物改性中的应用	243
参考文献	245
 第五章 纤维增强改性聚合物	252
第一节 纤维增强改性聚合物的基本原理	252
一、增强改性及其类型	252
二、增强纤维	255
三、增强材料的表面处理	267
第二节 纤维增强聚合物复合材料的制造	273
一、纤维增强热塑性塑料	273
二、纤维增强热固性塑料的制备	281
三、短纤维增强橡胶复合材料	283
四、天然纤维增强复合材料	287
参考文献	290
 第六章 成纤聚合物的改性	294
第一节 聚酯纤维改性	294
一、聚对苯二甲酸乙二酯共聚改性	294

二、聚酯酰胺	307
三、阻燃共聚酯	309
四、功能化聚酯	311
五、新型聚酯产品	321
第二节 聚酰胺纤维的改性	325
一、共聚酰胺	325
二、大分子化学反应	327
三、功能化改性	328
四、新型聚酰胺纤维	341
第三节 芳香族聚酰胺纤维改性	343
一、芳香族聚酰胺	344
二、高性能芳香族聚酰胺的共聚改性	346
三、芳香族聚酰胺的功能化改性	356
第四节 聚丙烯腈纤维的改性	359
一、聚丙烯腈的结构与组成	360
二、聚丙烯腈主要改性品种	361
第五节 纤维素纤维的改性	381
一、纤维素纤维新品种	381
二、再生纤维素纤维的改性	382
三、微生物合成纤维素	390
第六节 缩醛化聚乙烯醇的改性	393
一、乙醇离子交换纤维	393
二、聚乙烯醇阻燃纤维	396
三、聚乙烯醇抗菌改性	397
第七节 聚丙烯纤维改性	397
一、阻燃聚丙烯纤维	398

二、抗静电聚丙烯纤维	399
三、抗菌性聚丙烯纤维	400
四、氯化聚丙烯	401
五、聚丙烯驻极体	402
参考文献	403

第七章 高分子材料的表面改性 417

第一节 表面改性剂改性	417
一、偶联剂表面改性	418
二、高分子表面改性剂	423
第二节 化学改性	426
一、化学表面氧化	427
二、化学法表面接枝	430
第三节 等离子体表面改性	432
一、等离子体的产生	432
二、聚合物低温等离子体表面改性应用	434
第四节 辐射改性	440
一、辐射化学定义	440
二、辐射接枝改性	441
第五节 生物酶表面改性	448
一、酶的作用机理及催化特性	448
二、影响酶反应的因素	449
三、生物酶在聚合物表面改性中的应用	453
参考文献	456

第一章

绪 论

一、高分子材料改性的重要性

随着高分子材料工业的迅速发展及其应用领域的不断扩大,人们对高分子材料的使用性能提出了各种新的和更高的要求,用已有的均一聚合物加工的制品已难以满足实际应用的需要。为了满足不同用途,利用化学方法或物理方法改进高分子材料的一些性能,以达到预期的目的,称为高分子材料的改性。

通过化学或物理的改性技术,可以由少量的几种树脂获得多种性能优异的改性新品种。一般来说,对高分子材料进行改性比合成一种新的聚合物并使之工业化容易。这些改性工作在一般的塑料与橡胶加工厂就能进行,容易见效,常能解决工业生产中不少具体问题。因此,高分子材料改性越来越受到工业界的普遍重视。高分子材料改性使材料的性能大幅度提高,或者被赋予新的功能,进一步拓宽了高分子材料的应用领域,大大提高了高聚物的工业应用价值。

二、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,总体上可以通过对聚合物进

行化学改性、共混改性、填充改性、复合增强,或通过高分子材料的表面改性来实现。

1. 化学改性

聚合物的化学改性是通过聚合物的化学反应,改变大分子链上的原子或原子团的种类及其结合方式的一类改性方法。经化学改性,聚合物的分子链结构发生了变化,从而赋予其新的性能,扩大了应用领域。利用化学改性,可以制造那些不能用加聚或缩聚方法获得的聚合物,得到具有不同性能的新材料。

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。化学改性的应用甚至比共混还要早,橡胶的交联就是一种早期的化学改性方法。嵌段和接枝的方法在聚合物改性中应用广泛。嵌段共聚物的成功范例之一是热塑性弹性体,它是一种既能像塑料一样加工成型,又具有橡胶般弹性的新型材料。接枝共聚物中,应用最为普遍的是 ABS(丙烯腈、丁二烯及苯乙烯的共聚共混物),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。IPN 的应用目前尚不普遍,但发展前景仍不可估量。

2. 共混改性

聚合物共混的本意是指两种或两种以上聚合物材料、无机材料以及助剂在一定温度下进行机械掺混,最终形成一种宏观上均匀的新材料的过程。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),也可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。

现在,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。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,对聚合物的共混改性已成为聚合物材料发展的一种卓有成效的途径。例如,橡胶与塑料通过动态反应共混可产生热塑性弹性体;通用塑料经共混改性可成为优异的工程塑料;高分子与含特种官能团的材料共混或复合可生产出具有导电、缓释、导声、光导、信息显示等特殊性能的功能材料。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。总之,通过共混改性将是聚合物材料高性能化发展的方向。

3. 填充改性与纤维增强复合改性

聚合物的填充改性,是指在聚合物基体中添加与基体在组成和结构上不同的固体添加物,以降低成本,或是使聚合物制品的性能有明显改变,即在牺牲某些方面性能的同时,使人们所希望的一些方面的性能得到明显提高。这样的添加物称为填充剂,也称为填料。

在聚合物的加工成型过程中,多数情况下,可以加入数量不等的填充剂。由于这些填充剂大多是无机物粉末,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广阔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典型的范例。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着重要作用。

聚合物的增强改性,是使用玻璃纤维、碳纤维、金属纤维等具有较大长径比的填料(增强性填料或增强材料),使聚合物材料的力

学性能和耐热性能有明显提高,这种方法称为增强改性。

纤维增强复合材料是增强改性。纤维增强复合材料更是一代性能卓越的材料,其突出的“轻质高强”的特性,使其获得了广泛的应用。这些复合材料能在保留原组分主要特性的基础上,通过复合效应获得原组分所不具备的性能。所以,增强复合是对聚合物进行改性的十分有效、简便、经济、适用的方法。

4. 表面改性

材料的表面特性是材料的重要特性之一。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好,而且对表面性能的要求也越来越高。例如聚烯烃(PP、PE、PS、PVC、PTFE等)是聚合物家族的主要成员,而这些材料因其表面能低,故表面都呈惰性。这就意味着它们对水不浸润、难上油漆、染色性和印刷性差、与其他材料接触时产生静电等,影响了应用性能。对高分子材料适当的表面性能要求,促进了表面改性方法的逐步发展和完善。现在,表面改性已涉及化学、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,成为高分子材料改性中不可缺少的一个组成部分。

三、高分子材料改性技术发展动态

20世纪初至70年代,聚合物品种的增长速度很快,每年都有几十个新品种诞生。而到70年代以后,聚合物新品种的开发速度放慢,人们的重点已从开发聚合物新品种转向对原有聚合物改性的方向。进入21世纪以来,聚合物工业原料的结构没有更大的变化,但在质量和性能方面有较大的提高,功能性聚合物、高性能复合材料均以年均10%以上的速度持续发展。聚合物合金、聚合物复合材料、液晶聚合物材料、聚合物纳米材料等新型聚合物原材料纷纷开发研制成功,为进一步满足工农业生产、高新技术开发和人们日常

生活的需要,提供了丰富的原材料资源。

对聚合物的改性,可以在成本较低的情况下使高分子材料获得全新的性能。如聚合物的共混改性,形成了“聚合物合金”;聚合物的复合改性制成了“聚合物复合材料”。在聚合物改性中,纳米材料和液晶材料复合新技术将给塑料业带来革命性的影响。目前,聚合物改性技术重点是接枝共聚技术、聚合物合金化技术、交联互穿网络技术、纳米材料改性和短玻璃纤维改性技术,以实现高分子材料品种多样化、系列化、差别化、功能化、高性能化。可以预见,在今后,高分子材料改性仍将是高分子材料科学与工程领域研究的热点之一。

参考文献

- [1] 吴培熙,张留城. 聚合物共混改性[M]. 北京:中国轻工业出版社,1996.
- [2] 杨久俊,吴科如. 材料学前沿研究现状及发展趋势[J]. 郑州大学学报(自然科学版)2000,32(3):83-92.
- [3] 北京苏佳惠丰化工技术咨询有限公司. 我国聚合物改性材料的发展动态[J]. 化工新型材料,2001,29(4):4-6.
- [4] 徐兆瑜. 高分子复合材料的研究和应用新进展[J]. 化学推进剂与高分子材料,2003,1(2):29-32.
- [5] 陶杰,季学来. 聚合物纳米复合材料的研究进展[J]. 机械制造与自动化,2006,35(1):13-17,22.
- [6] 袁海根,曾金芳,杨杰. 液晶聚合物分子复合材料研究进展[J]. 宇航材料工艺,2006,增刊I:1-6.
- [7] 于红军,刘同卷. 塑料新材料开发动向[J]. 化工职业技术教育,2006(1):1-5.

第二章

聚合物的化学改性

聚合物的化学改性是通过化学反应,改变聚合物大分子链上的原子或原子团的种类及其结合方式的一类改性方法。经化学改性,聚合物的分子结构发生了变化,从而赋予其新的性能,扩大了应用领域。可以对现有的聚合物进行化学改性,从而得到新的高分子材料,制备品种繁多的嵌段和接枝共聚物。这些具有特定结构的共聚物在性能上与组分相同的无规共聚物完全不同,是一类多相聚合物。

聚合物的性能决定于其结构和聚合度。聚合物化学反应种类很多,一般并不按反应机理进行分类,而是根据聚合度和基团的变化(侧基和端基)归纳为三种基本类型:聚合度基本不变而仅限于侧基和(或)端基变化的反应,这类反应有时称作相似转变;聚合度变大的反应,如交联、接枝、嵌段、扩链等;聚合度变小的反应,如解聚、降解等。聚合物化学改性多属聚合度基本不变或变大,主要是基团变化的反应。因此,本章主要介绍常用聚合度变大的接枝共聚改性和嵌段共聚改性的基本原理,同时还介绍在聚合物的加工与成型阶段,通过反应性挤出加工技术实现聚合物的化学改性,这对高分子材料加工工艺而言,是最为经济合理的。