



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

聚合物基复合材料

第二版

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

第二版

顾书英 任 杰 编著



化学工业出版社

根据教育部拓宽专业知识面的指导思想,本教材从聚合物合金化原理及应用、填充改性及纤维增强聚合物基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、性能及应用领域,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。

全书共分为四大部分: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(第一篇)、填充改性及纤维增强聚合物基复合材料(第二篇)、聚合物基纳米复合材料(第三篇)。教材每章开头以简短的本章提要开始,引出该章将要讲述的问题,每章末尾作一小结,提炼该章所讲的主要内容和结论,并添加启发性思考题,有利于激发学生的学习兴趣和创新思维能力的培养。

本教材适合材料科学与工程专业(尤其是高分子材料及复合材料方向)的本科生、专科生及硕士生选用,也可供从事相关领域的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. —2版. —北京:化学工业出版社,2013.8

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-122-17733-9

I. ①聚… II. ①顾…②任… III. ①聚合物-非金属复合材料-高等学校-教材 IV. ①TB332

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第137630号

责任编辑:杨 菁

文字编辑:李 玥

责任校对:吴 静

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:北京云浩印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张27 字数668千字 2013年9月北京第2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:58.00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 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，Ziegler 和 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；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的各个领域。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。

与其他材料一样，高分子材料也有其诸多需要克服的缺点。以塑料为例，有些品种的塑料性脆而不耐冲击，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手段之一。

根据教育部拓宽专业知识面的指导思想，本教材从聚合物合金化原理及应用、填充改性及纤维增强聚合物基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、性能及应用领域，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。

本书共分四大部分：绪论部分（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聚合物基复合材料（第 2 篇）、聚合物基纳米复合材料（第 3 篇）。教材每章开头以简短的本章提要开始，引出该章将要讲述的问题，每章末尾作一小结，提炼该章所讲的主要内容和结论，并添加启发性思考题，有利于激发学生的

学习兴趣和创新思维能力的培养。本教材适合材料科学与工程专业（尤其高分子材料及复合材料方向）的本科生、专科生及硕士生选用，也可供从事相关领域的技术工作的工程技术人员阅读参考。

本书是 2007 年出版的《聚合物基复合材料》的第二版，前言、绪论以及第 3 篇由任杰编写，第 1 篇、第 2 篇由顾书英编写。陈颢、刘玲玲、蔡沈阳、高侠峰、黄道翔等参与了部分章节的编写工作。

由于编者水平所限，书中疏漏和不妥在所难免，望读者批评指正。

编者
2013 年 3 月

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	2
0.1.3 纤维增强	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	3

第 1 篇 聚合物合金

第 1 章 聚合物合金的基本原理	5
1.1 基本概念	5
1.1.1 聚合物合金的概念	5
1.1.2 聚合物合金化技术的特点	5
1.1.3 聚合物合金的制备方法	6
1.2 聚合物合金的分类	7
1.2.1 按热力学相容性分类	7
1.2.2 按聚合物合金的组成分类	8
1.2.3 按组分间有无化学键分类	9
1.3 聚合物间的相容性	10
1.3.1 基本概念	10
1.3.2 相容性的热力学基础	11
1.3.3 共混体系的相图	13
1.3.4 相分离的临界条件	14
1.3.5 两种相分离机理	16
1.4 相容性的预测及测定方法	17
1.4.1 相容性的预测	17
1.4.2 相容性的测定方法	20
1.4.3 聚合物共混体系的多尺度模拟	23
1.5 改善相容性的方法	26
1.5.1 相容聚合物的结构特征	26
1.5.2 改变链结构改善相容性	27
1.5.3 增容剂的应用	28
本章小结	31
思考题	32

第 2 章 聚合物合金的相态结构	33
2.1 相态结构的类型	33
2.1.1 海岛结构	33
2.1.2 两相连续结构	35
2.1.3 两相交错层状结构	36
2.1.4 含有结晶组分的相态结构	36
2.2 影响相态结构的因素	37
2.2.1 影响相连续性的因素	37
2.2.2 影响微区形态、尺寸的因素	38
2.2.3 含有结晶聚合物共混体系相态结构的影响因素	39
2.3 嵌段共聚物的微相分离结构	40
2.3.1 嵌段共聚物微区的结构形态	40
2.3.2 影响微相分离结构的因素	42
2.4 界面层的结构和特性	44
2.4.1 相界面的形态	45
2.4.2 相界面的效应	46
2.4.3 界面自由能与共混过程的动态平衡	46
2.5 形态结构的研究方法	47
2.5.1 光学显微镜法	47
2.5.2 电子显微镜法	48
2.5.3 原子力显微镜法	49
本章小结	50
思考题	50
第 3 章 聚合物合金的增韧机理	52
3.1 橡胶增韧塑料的增韧机理	52
3.1.1 橡胶增韧塑料体系的形变特点	52
3.1.2 橡胶增韧塑料体系的增韧机理	56
3.1.3 影响橡胶增韧塑料增韧效果的因素	58
3.2 刚性有机粒子 (ROF) 对工程塑料的增韧原理	59
3.2.1 刚性有机粒子增韧的冷拉机理	59
3.2.2 影响刚性有机粒子增韧效果的因素	61
3.2.3 两类不同分散相粒子对塑料增韧作用的比较	61
本章小结	62
思考题	62
第 4 章 聚合物合金的性能	64
4.1 聚合物合金的力学性能	64
4.1.1 聚合物合金玻璃化转变	64
4.1.2 聚合物合金的冲击强度	67
4.1.3 聚合物合金的其他力学性能	68
4.2 聚合物合金的流变特性	68

4.2.1 影响熔体黏度的因素	68
4.2.2 熔体的弹性效应	70
4.3 聚合物合金的其他性能	72
4.3.1 聚合物合金的透气性	72
4.3.2 聚合物合金的透光性	72
4.3.3 聚合物合金的电性能	73
4.3.4 聚合物合金的阻隔性	73
本章小结	74
思考题	75
第5章 聚合物合金的共混工艺与共混设备	76
5.1 分散相的“分散”过程与“凝聚”过程	76
5.2 控制分散相粒径的方法	77
5.2.1 共混时间的影响	77
5.2.2 共混组分熔体黏度的影响	78
5.2.3 界面张力与相容剂的影响	78
5.3 两阶共混分散历程	79
5.4 共混设备简介	79
5.5 共混工艺因素对共混物性能的影响	80
本章小结	81
思考题	81
第6章 聚合物合金各论	82
6.1 通用塑料合金	82
6.1.1 聚苯乙烯塑料的共混改性	82
6.1.2 聚氯乙烯(PVC)的共混改性	88
6.1.3 聚烯烃的共混改性	91
6.2 工程塑料的共混改性	95
6.2.1 概述	95
6.2.2 PA的共混改性	96
6.2.3 聚甲醛的共混改性	101
6.2.4 PET、PBT的共混改性	102
6.2.5 PC的共混改性	105
6.2.6 PPO的共混改性	107
6.2.7 特种工程塑料合金	109
6.3 热固性塑料的共混改性	111
6.3.1 环氧树脂的增韧	111
6.3.2 其他热固性树脂的共混改性	119
6.4 热塑性弹性体	121
6.4.1 概述	121
6.4.2 共聚型热塑性弹性体	123
6.4.3 共混型热塑性弹性体	130

本章小结·····	138
思考题·····	140
第7章 聚合物合金的进展 ·····	141
7.1 合金化的制造技术·····	141
7.1.1 反应加工技术·····	141
7.1.2 IPN 技术·····	142
7.1.3 反应器合金·····	147
7.1.4 增容剂技术·····	149
7.2 功能性聚合物合金·····	149
7.2.1 生物降解性聚合物合金·····	149
7.2.2 永久防静电性聚合物合金·····	152
7.2.3 高吸水性聚合物合金·····	152
7.2.4 形状记忆聚合物合金·····	152
7.3 液晶聚合物的合金化·····	154
7.3.1 LCP 合金的类型·····	154
7.3.2 LCP 合金的相容性·····	155
7.4 具有自组装相形态的聚合物合金·····	156
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·····	156
7.4.2 固体纳米粒子填充的二元不相容聚合物合金体系·····	157
本章小结·····	159
思考题·····	160
参考文献·····	160

第2篇 填充改性及纤维增强聚合物基复合材料

第8章 复合材料概述 ·····	167
8.1 复合材料发展史·····	167
8.2 复合材料的种类·····	168
8.2.1 聚合物基复合材料·····	168
8.2.2 碳基复合材料·····	175
8.2.3 混杂纤维复合材料·····	179
8.2.4 功能复合材料·····	185
8.2.5 生物体复合材料·····	195
8.2.6 智能复合材料·····	196
本章小结·····	197
思考题·····	198
第9章 填充改性聚合物基复合材料及其制备方法 ·····	199
9.1 填充剂的种类及基本特征·····	199
9.1.1 填充剂的种类·····	199
9.1.2 填充剂的基本特性·····	201
9.2 填充改性复合材料的制备方法·····	202

9.2.1 热塑性塑料的填充改性	202
9.2.2 填充改性效果应与其他工艺技术环节相结合	203
9.2.3 塑料挤出成型加工设备	203
本章小结	204
思考题	204
第 10 章 纤维增强聚合物基复合材料及其制备方法	205
10.1 增强纤维的种类及基本特性	205
10.2 纤维增强聚合物基复合材料的制备方法	208
10.2.1 聚合物基复合材料的工艺特点	208
10.2.2 聚合物基复合材料的制造方法	208
本章小结	215
思考题	216
第 11 章 复合材料的界面	217
11.1 概述	217
11.2 聚合物复合材料界面的形成及作用机理	218
11.2.1 界面层的形成	219
11.2.2 界面层的作用机理	221
11.3 填充、增强材料的表面处理	223
11.3.1 粉状填料的表面处理	223
11.3.2 玻璃纤维的表面处理	225
11.3.3 碳纤维的表面处理	227
11.3.4 Kevlar 纤维的表面处理	230
11.3.5 超高分子量聚乙烯纤维的表面处理	231
11.3.6 天然纤维的表面处理	231
11.4 复合材料界面分析技术	232
11.4.1 红外光谱法	232
11.4.2 电子显微镜法	233
11.4.3 X 射线光电子能谱	234
11.4.4 反气相色谱法	235
11.4.5 原子力显微镜	237
11.4.6 界面细观力学实验及理论分析	238
本章小结	239
思考题	240
第 12 章 聚合物基复合材料	241
12.1 聚合物基复合材料的基本性能	241
12.1.1 力学性能	243
12.1.2 疲劳性能	244
12.1.3 冲击性能	244
12.1.4 蠕变性能	244
12.1.5 低温冲击性能	245

12.1.6 物理性能	246
12.2 聚合物基复合材料结构设计	247
12.2.1 概述	247
12.2.2 材料设计	249
12.2.3 结构设计	255
12.3 聚合物基复合材料的应用	259
12.3.1 玻璃纤维增强热固性塑料 (GFRP) 的应用	260
12.3.2 玻璃纤维增强热塑性塑料 (FR-TP) 的应用	262
12.3.3 高强度、高模量纤维增强塑料的应用	263
12.3.4 天然纤维增强可降解塑料的应用	264
12.3.5 其他纤维增强塑料	265
本章小结	265
思考题	266
参考文献	266

第3篇 聚合物基纳米复合材料

第13章 纳米复合材料概述	269
13.1 纳米与纳米科技	269
13.2 纳米复合材料的定义	269
13.3 聚合物基纳米复合体系	271
13.4 纳米颗粒的制备方法	272
13.4.1 溶胶-凝胶法 (sol-gel)	272
13.4.2 复合醇盐法	272
13.4.3 微乳液法	273
13.4.4 沉积法与等离子体法	273
13.4.5 分子及离子插层方法	273
13.5 聚合物基纳米复合材料的制备方法	274
13.5.1 溶胶-凝胶法	274
13.5.2 层间插入法	275
13.5.3 共混法	276
13.5.4 原位聚合法	276
13.5.5 分子的自组装及组装	277
13.5.6 辐射合成法	277
13.6 聚合物基纳米复合材料的特性	278
本章小结	278
思考题	278
第14章 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料	279
14.1 层状硅酸盐黏土材料	279
14.1.1 蒙脱土的矿石性质	279
14.1.2 蒙脱土层状硅酸盐资源及其分布	280

14.1.3	有机黏土的制备	281
14.2	聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料	283
14.2.1	聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的研究现状	283
14.2.2	聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的性能特点及应用前景	283
14.2.3	聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的制备方法	284
14.3	插层过程的理论分析	285
14.3.1	插层过程的热力学分析	285
14.3.2	插层过程的平均场理论	289
14.3.3	插层过程的动力学分析	290
14.3.4	聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的结构和分类	291
14.4	聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的结构研究方法	292
14.4.1	透射电镜观察 (TEM)	292
14.4.2	广角 X 射线衍射 (WAXD)	293
14.4.3	小角 X 射线散射 (SAXS)	295
	本章小结	296
	思考题	297
第 15 章	聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料各论	298
15.1	聚酰胺/层状硅酸盐纳米复合材料	298
15.1.1	原位聚合制备 PA/层状硅酸盐纳米复合材料	298
15.1.2	熔融插层制备 PA/层状硅酸盐纳米复合材料	301
15.1.3	PA/层状硅酸盐纳米复合材料的性能	302
15.1.4	PA/层状硅酸盐纳米复合材料的应用	308
15.1.5	商品尼龙/黏土纳米复合材料的性能	308
15.2	PET/层状硅酸盐纳米复合材料	310
15.2.1	原位聚合制备 PET/层状硅酸盐纳米复合材料	311
15.2.2	熔体插层制备 PET/黏土纳米复合材料	313
15.2.3	利用聚酯低聚物插层制备 PET/层状硅酸盐纳米复合材料	314
15.2.4	PET/层状硅酸盐纳米复合材料的性能	315
15.2.5	PET/层状硅酸盐纳米复合材料的应用	319
15.3	PP/层状硅酸盐纳米复合材料	319
15.3.1	插层聚合法制备 PP/层状硅酸盐纳米复合材料	320
15.3.2	熔融插层制备 PP/层状硅酸盐纳米复合材料	321
15.3.3	溶液插层制备 PP/层状硅酸盐纳米复合材料	323
15.3.4	PP/层状硅酸盐纳米复合材料的性能	324
15.3.5	PP/层状硅酸盐纳米复合材料的应用	329
15.4	生物降解高分子/层状硅酸盐纳米复合材料	330
15.4.1	生物可降解聚合物纳米复合材料的制备方法	331
15.4.2	生物可降解聚合物纳米复合材料的性能	334
15.5	UHMWPE/层状硅酸盐纳米复合材料	339
15.5.1	UHMWPE 高岭土纳米复合材料的制备	339

15.5.2	UHMWPE/高岭土纳米复合材料的流变行为	340
15.5.3	UHMWPE/高岭土纳米复合材料的摩擦磨损性能	342
15.6	热固性树脂/层状硅酸盐纳米复合材料	343
15.6.1	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	343
15.6.2	影响黏土在环氧体系中插层/解离的因素	343
15.6.3	插层/解离的固化热力学和动力学	346
15.6.4	环氧树脂/层状硅酸盐纳米复合材料的性能	346
15.6.5	其他热固性树脂/层状硅酸盐纳米复合材料	347
15.7	橡胶/层状硅酸盐纳米复合材料	348
15.8	具有特殊性能的聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料	349
15.8.1	具有剪切诱导有序结构的 PS/蒙脱土纳米复合材料	349
15.8.2	低分子液晶/蒙脱土纳米复合材料的电控记忆效应	349
15.8.3	聚苯胺蒙脱土纳米复合材料的导电各向异性	350
	本章小结	351
	思考题	352
第 16 章	聚合物/碳纳米管复合材料	353
16.1	碳纳米管的制备、特性及表面处理	353
16.1.1	碳纳米管的制备	354
16.1.2	碳纳米管的结构和性能	356
16.1.3	碳纳米管的表面处理	358
16.2	碳纳米管在聚合物基体中的分散以及制备	359
16.2.1	碳纳米管在聚合物基体中的分散	359
16.2.2	碳纳米管/聚合物复合材料的制备方法	360
16.3	聚合物/碳纳米管复合材料各论	360
16.3.1	尼龙/碳纳米管复合材料	360
16.3.2	PC/碳纳米管复合材料	361
16.3.3	PS/碳纳米管复合材料	362
16.3.4	环氧树脂/碳纳米管复合材料	363
16.3.5	橡胶/碳纳米管复合材料	363
16.3.6	PLA/碳纳米管复合材料	365
16.3.7	CNTs/两亲性聚合物复合材料	366
16.4	碳纳米管与聚合物相互作用机理	367
	本章小结	368
	思考题	369
第 17 章	聚合物/石墨烯纳米复合材料	370
17.1	石墨烯的结构与特点	370
17.1.1	石墨烯的结构	370
17.1.2	石墨烯的特点	370
17.2	石墨烯的制备及表面处理	371
17.2.1	石墨烯的制备方法	371

17.2.2 石墨烯的表面处理·····	373
17.3 聚合物/石墨烯复合材料的制备方法·····	374
17.4 聚合物/石墨烯复合材料的性能·····	376
17.4.1 力学性能·····	376
17.4.2 导电性能·····	376
17.4.3 热学性能·····	378
17.4.4 气体阻隔性能·····	378
17.5 聚合物/石墨烯纳米复合材料的应用·····	379
17.5.1 太阳能电池·····	379
17.5.2 传感器·····	379
17.5.3 超级电容器·····	380
17.5.4 生物材料·····	380
17.5.5 电子存储器·····	381
17.5.6 其他应用·····	381
本章小结·····	381
思考题·····	382
第 18 章 功能纳米粒子填充的聚合物基纳米复合材料 ·····	383
18.1 用于发光二极管的聚合物基纳米复合材料·····	383
18.1.1 共轭聚合物发光材料·····	383
18.1.2 用于复合材料的纳米粒子·····	385
18.1.3 发光聚合物基纳米复合材料·····	386
18.1.4 量子点与聚合物复合的意义·····	388
18.1.5 LED 封装材料·····	388
18.2 磁性聚合物基纳米复合材料·····	389
18.2.1 磁性纳米粒子的基本特性·····	389
18.2.2 磁性纳米粒子的制备方法·····	390
18.2.3 磁性纳米粒子表面修饰·····	392
18.2.4 磁性聚合物基纳米复合材料·····	394
18.2.5 磁性纳米聚合物基复合材料的实际应用·····	396
18.3 其他聚合物基纳米复合材料·····	398
18.3.1 聚合物/石墨纳米复合材料·····	398
18.3.2 聚合物/碳酸钙纳米复合材料·····	401
本章小结·····	405
思考题·····	406
参考文献·····	406

0 绪 论

高分子聚合物作为 20 世纪发展起来的材料，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。然而，高分子材料又有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。可以说，聚合物科学与工程就是在不断对聚合物进行改性中发展起来的。聚合物改性使聚合物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聚合物的应用领域，大大提高了高聚物的工业应用价值。

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、纤维增强、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是有限的。于是，人们转向采用合金的方法，获得了多种多样性能各异的金属材料。

在 高分子聚合物领域，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 (interpenetrating polymer networks, 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。通过共混改性的方式得到了诸多具有卓越韧性的材料，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, 多数情况下, 可以加入数量不等的填充剂。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。近年来, 随着纳米科学和技术的发展, 聚合物基纳米复合在提高聚合物的性能及赋予聚合物新的功能方面得到了迅猛的发展。

0.1.3 纤维增强

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。

纤维增强复合材料特点是质量轻, 强度高, 力学性能好。不仅如此, 还可以根据对产品的要求, 通过复合设计使材料在电绝缘性、化学稳定性、热性能方面得到综合性提高, 因此, 纤维增强复合材料引起了人们的广泛重视, 尤其碳纤维的技术的成熟和发展给高强高模纤维复合材料的发展带来新的契机。

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。大多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。化学改性的出现甚至比共混还要早, 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丙烯腈-苯乙烯-丁二烯的共聚物 (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。

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整体性能要好, 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出现在 1912 年,最早的接枝共聚物诞生于 1933 年,最早的 IPN 制成于 1942 年,最早的嵌段共聚物合成于 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,四氧化钨染色法问世,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 DuPont 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。20 世纪 80 年代以来,则对韧性聚合物基体进行了研究。进入 20 世纪 90 年代,非弹性体增韧机理的研究又开展起来。目前世界塑料合金产品的最大用户是汽车部件,其次是机械和电子元器件。从日本主要工程塑料合金需求结构中可以看出,汽车用塑料合金占 62%,电子电气及办公自动化设备占 20%,一般精密机械占 6%,医疗、体育及其他占 12%。从地区来看,目前北美是最大的塑料合金消费地区,占 45%;其次是欧洲,占 34%;亚洲和太平洋地区占 21%。在北美,PPO 合金占塑料合金需求总量的 25% 以上,其中尤以 PPO/PA、PPO/PET 和 PPO/PBT 合金的需求量最大;PC 合金占总需求量的 12% 以上;用于汽车最终用途的 ABS 合金占 9.9%。最近十几年,世界塑料合金的年均需求增长率为 10% 左右,其中附加值最高的工程塑料合金的增长率更高达 15% 左右,成为各跨国公司积极开发的品种。在美国、欧洲、日本已工业化的塑料合金品种中,工程塑料合金占绝大多数,合金化已成为当前工程塑料改性的主要方法。广阔的市场吸引众多的竞争者,拜耳、帝人化成、三菱等相继开发出许多成熟产品,我国也已成为国际化工巨头的竞技场,国外公司产品占领着我国 90% 的市场。

而我国工程塑料合金品种少、质量差,每年进口量占需求总量的 60% 以上。我国对塑料合金的研究从 20 世纪 60 年代开始,已历经数十年,近几年发展较快。国内许多研究所和大专院校开展了不少研究工作,也有些应用实例。但总的看来,我国塑料合金(不包括外资企业)在研究和生产两方面都还处于零星分散的状态,尚未形成规模,行业整体水平低下,与国外先进水平相距甚远。国内塑料合金生产品种结构中,高附加值的特种工程塑料合金的生产几乎处于空白,基本是通用塑料合金和改性产品的生产,这些企业大部分是通过塑料混炼挤出工艺生产塑料合金的加工型企业。在生产品种方面,合金品种主要有: PPO 类中的 PPO/PS, PC 类中的 PC/PBT、PC/ABS、PC/PA、PC/PE, PA 类中的超韧尼龙 (PA/EPDM)、PA/PP、PA/SBS/石油树脂等。从整体结构看,目前我国塑料合金(含改性树