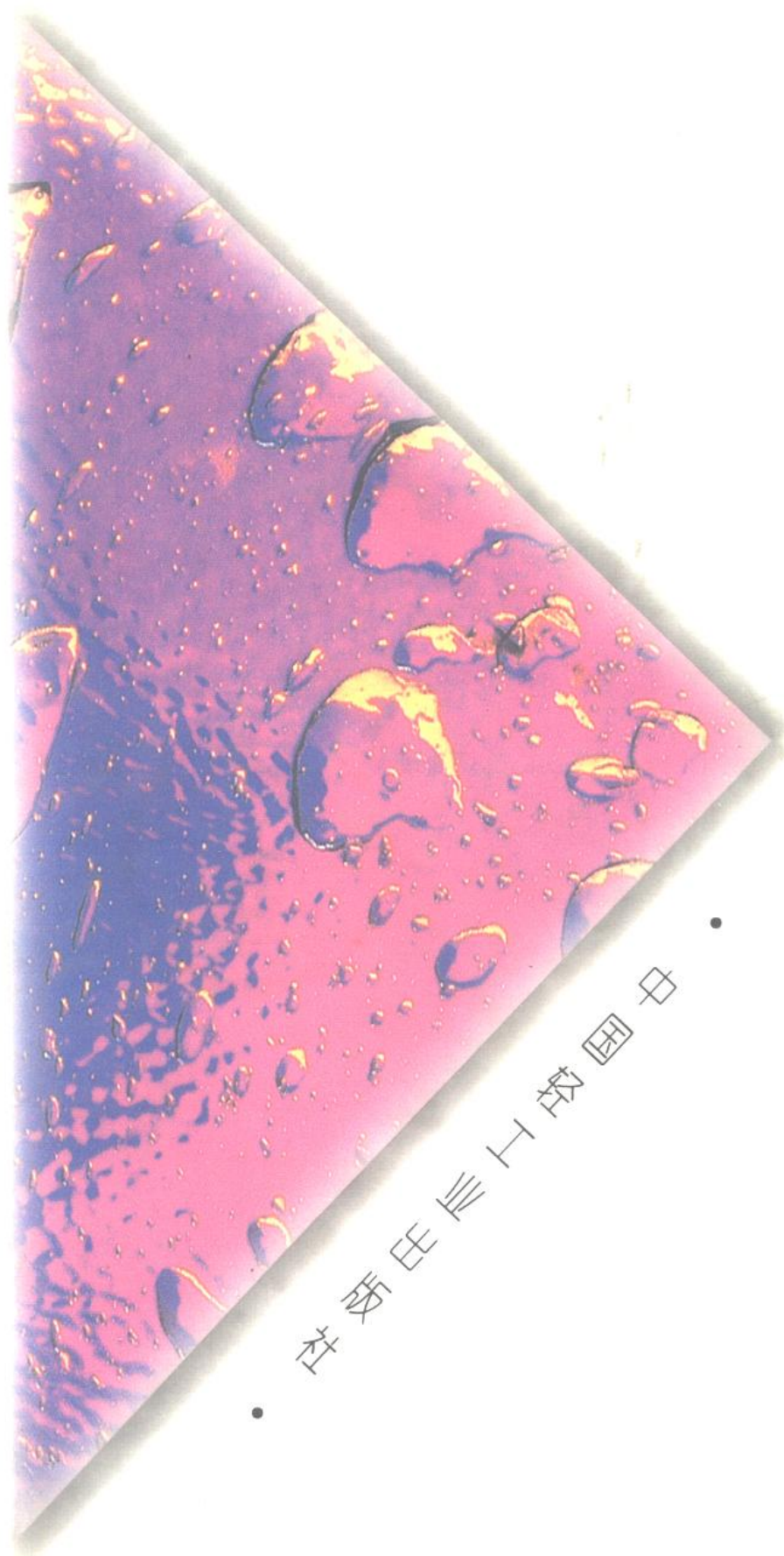


吴培熙 · 张留城 · 编著

聚合物共混改性



化学工业出版社

聚合物共混改性

吴培熙 张留城 编著

中国轻工业出版社

(京)新登字034号

内 容 提 要

本书系1984年版《聚合物共混改性原理及工艺》一书的增补修订版。本书系统地论述了聚合物共混改性的基本概念、改性原理、增容理论和技术、共混工艺和设备,同时分别详细介绍了聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚酰胺(尼龙)、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸酯、聚苯醚、聚苯硫醚、氟树脂、环氧树脂、酚醛树脂等十余大类,数十种聚合物共混改性物的开发与最新进展。

本书内容新颖,理论与实际结合紧密,论述深入浅出,图、文并茂,不仅适于大专院校有关专业以及工厂企业培训专业技术人员作为教材,而且可供从事高分子材料科学研究、制品生产的有关技术人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

聚合物共混改性 / 吴培熙, 张留城编著. — 北京: 中国轻工业出版社, 1996.2

ISBN 7-5019-1805-8

I. 聚… II. ①吴… ②张… III. 聚合—高聚物—共聚改性 IV. TQ316.6

中国版本图书馆CIP数据核字(96)第00591号

聚合物共混改性

吴培熙、张留城 编著

责任编辑 赵红玉

中国轻工业出版社出版
(北京市东长安街6号)
北京交通印务实业公司印刷
新华书店北京发行所发行
各地新华书店经售

*

787×1092毫米 1/16 印张:25.75 字数:618千字

1996年2月 第1版第1次印刷

印数:1-3000 定价:45.00元

ISBN7-5019-1805-8/TQ·097

序 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的一个新的重要的分支。这个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,习惯上,聚合物共混是指前一种情况,后者常称为橡胶的并用(以及橡胶与树脂的并用)。本书仅讨论以树脂为基体的聚合物共混物。

最早工业化生产的树脂基聚合物共混物是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。至今它们仍是最重要的聚合物共混品种。随后的年代里,正如本书第一章和附录2所介绍的情况,数十甚至上百种的重要的聚合物共混物陆续问世,它们在改性效果和性能方面可谓“异彩纷呈”。至70年代末,与工业技术发展的同时,国外对聚合物共混改性的理论已建立了一定的基础,理论研究的中心集中在聚合物之间的相容性、聚合物共混物的形态结构以及相容性-形态结构-性能之间的关系等方面。当然,新的表征技术的开拓为上述研究起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。80年代以前,无论是理论研究方面还是共混改性品种的开发方面都很欠缺,甚至在高等学校有关专业的教材上均未有其一席之地,广大工程界对聚合物共混几乎是完全陌生的。为了促进国内在此领域的发展,我们在70年代末着手,1981年完成了《聚合物共混改性原理及工艺》一书的编著,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各种层次的专题学习班和讲座。

十余年过去了,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”。如果说,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已经没有任何单位不涉足“共混”,恐怕一点不为夸张。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,我们在去年开始着手对《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”。该书虽然保持了“原书”的结构框架,但内容上有了巨大的变化。

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成果和工业化生产的大品种聚合物的共混改性,但对一些虽然不很成熟,却很有意义的新

动向也给予了适当的反映。

尽管我们多年来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,但限于水平,加之时间紧迫,书中错误及疏漏在所难免,尚希广大读者不吝指正。

本书编著过程,得到我们的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;李秀错、瞿雄伟等也做了有益的工作。他们在聚合物共混改性研究领域已经或正在作出贡献。

编 者

1994年3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	(7)
2.1 聚合物之间相容性的基本特点.....	(7)
2.1.1 二元体系的稳定条件.....	(7)
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.....	(12)
2.2 聚合物-聚合物相容性理论.....	(13)
2.2.1 聚合物之间相容性理论的现状.....	(13)
2.2.2 聚合物之间相容性的判据.....	(14)
2.3 聚合物共混体系相分离机理.....	(22)
2.3.1 成核和增长机理(NG).....	(23)
2.3.2 旋节分离(SD).....	(23)
2.3.3 含结晶性聚合物共混物的相分离.....	(25)
2.4 研究聚合物之间相容性的方法.....	(28)
2.4.1 玻璃化转变法.....	(29)
2.4.2 其他方法.....	(31)
参考文献.....	(34)
第3章 聚合物共混物的形态结构	(36)
3.1 聚合物共混物形态结构的基本类型.....	(37)
3.1.1 单相连续结构.....	(37)
3.1.2 两相互锁或交错结构.....	(40)
3.1.3 相互贯穿的两相连续形态结构.....	(42)
3.1.4 含结晶聚合物的共混物的形态特征.....	(42)
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.....	(48)
3.2.3 两相之间的粘合.....	(49)

3.2.4	界面层的性质	(49)
3.3	相容性对形态结构的影响	(50)
3.4	制备方法和工艺条件对形态结构的影响	(52)
3.4.1	制备方法的影响	(52)
3.4.2	流动参数的影响	(52)
3.5	聚合物共混物形态结构测定方法	(57)
3.5.1	概述	(57)
3.5.2	光学显微镜法	(58)
3.5.3	电子显微镜法	(59)
	参考文献	(60)
第4章	聚合物共混物的力学性能	(63)
4.1	聚合物共混物性能与其纯组分性能之间的一般关系	(64)
4.1.1	均相共混物	(64)
4.1.2	单相连续的复相共混物	(65)
4.1.3	两相连续的复相共混物	(67)
4.2	聚合物共混物的玻璃化转变及力学松弛性能	(68)
4.2.1	聚合物的玻璃化转变和力学松弛	(68)
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	(79)
4.3.1	聚合物的形变	(79)
4.3.2	聚合物共混物的形变	(90)
4.3.3	聚合物共混物的力学强度	(95)
4.4	橡胶增韧塑料的增韧机理	(98)
4.4.1	增韧机理	(99)
4.4.2	影响橡胶增韧塑料冲击强度的因素	(103)
	参考文献	(107)
第5章	聚合物共混物的其他性能	(109)
5.1	聚合物共混物熔体的流变特性	(109)
5.1.1	模型	(110)
5.1.2	聚合物共混物熔体的分散状态	(114)
5.1.3	聚合物共混物熔体的粘度	(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	(126)
5.2.1	聚合物的透气性和可渗性	(126)
5.2.2	聚合物共混物的透气性	(129)
5.2.3	聚合物共混物的可渗性	(132)
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	(134)
5.3.3	聚合物共混物的热膨胀系数	(135)
	参考文献	(135)
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	(140)
6.1.3	IPN法	(140)
6.2	物理法共混过程原理	(141)
6.3	混合状态的描述	(143)
6.4	粉料(干粉)共混的设备	(146)
6.4.1	高速捏合机	(146)
6.4.2	Z形捏合机	(147)
6.5	熔体共混的设备	(147)
6.5.1	开炼机	(147)
6.5.2	密炼机	(148)
6.5.3	单螺杆挤出机	(148)
6.5.4	双螺杆挤出机	(156)
6.6	造粒机	(158)
	参考文献	(160)
第7章	增容剂及其在聚合物共混物中的应用	(161)
7.1	前言	(161)
7.2	增容剂的作用原理	(162)
7.2.1	非反应型增容剂的作用原理	(162)
7.2.2	反应型增容剂的作用原理	(164)
7.3	增容剂的类型及一般制法	(165)
7.3.1	增容剂的类型及其适用范围	(165)
7.3.2	增容剂的一般制法	(166)
7.4	增容剂在聚合物共混体系中应用实例	(170)
7.4.1	在聚烯烃系列共混物中的应用例	(170)
7.4.2	在聚酰胺(PA)系列聚合物共混物中的应用例	(173)
7.4.3	在其他聚合物共混物中的应用例	(174)
	参考文献	(175)
第8章	聚烯烃(聚乙烯、聚丙烯)的共混改性	(177)
8.1	聚乙烯的共混改性	(177)
8.1.1	高密度聚乙烯与低密度聚乙烯的共混	(178)
8.1.2	聚乙烯与乙烯-醋酸乙烯共聚物的共混	(180)

8.1.3	聚乙烯与氯化聚乙烯的共混	(183)
8.1.4	聚乙烯与橡胶类物质的共混	(186)
8.1.5	聚乙烯与聚酰胺的共混	(188)
8.1.6	聚乙烯与其他聚合物的共混	(190)
8.1.7	线型低密度聚乙烯的共混改性	(191)
8.1.8	超高分子量聚乙烯的共混改性	(194)
8.2	聚丙烯的共混改性	(195)
8.2.1	聚丙烯与聚乙烯的共混	(195)
8.2.2	聚丙烯与乙-丙共聚物的共混	(198)
8.2.3	聚丙烯与其他弹性体的共混	(201)
8.2.4	聚丙烯与其他聚合物的共混	(203)
	参考文献	(205)
第9章	聚氯乙烯的共混改性	(207)
9.1	聚氯乙烯与乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)的共混	(208)
9.1.1	PVC/EVA共混物的生产	(208)
9.1.2	PVC/EVA共混物的性能与用途	(210)
9.2	聚氯乙烯与乙烯-醋酸乙烯-CO(E-VA-CO)共聚物的共混	(214)
9.2.1	E-VA-CO三元共聚物的特点	(214)
9.2.2	PVC/E-VA-CO共混物的生产方法及成型	(216)
9.2.3	PVC/E-VA-CO共混物的性能	(217)
9.2.4	PVC/E-VA-CO共混物的应用	(219)
9.3	聚氯乙烯与氯化聚乙烯(CPE)的共混	(220)
9.3.1	PVC/CPE共混物的生产	(220)
9.3.2	PVC/CPE共混物的性能与用途	(221)
9.4	聚氯乙烯与丁腈胶(NBR)的共混	(224)
9.4.1	PVC/NBR共混物的生产	(224)
9.4.2	PVC/NBR共混物的性能与用途	(225)
9.5	聚氯乙烯与ABS树脂的共混	(227)
9.6	聚氯乙烯与MBS树脂的共混	(229)
9.7	聚氯乙烯与丙烯酸酯类共聚物(ACR)的共混	(232)
9.7.1	ACR树脂的类型及特点	(232)
9.7.2	加工助剂型ACR与PVC共混的改性作用	(233)
9.7.3	抗冲型ACR与PVC共混的改性作用	(235)
9.8	聚氯乙烯与其他聚合物的共混	(236)
	参考文献	(239)
第10章	聚苯乙烯系列聚合物的共混改性	(241)
10.1	聚苯乙烯及其共聚物的共混改性	(241)
10.1.1	聚苯乙烯的共混改性	(241)

10.1.2	AS树脂的共混改性	(242)
10.1.3	K树脂的共混改性	(243)
10.2	高抗冲聚苯乙烯及其共混改性	(243)
10.2.1	机械共混法生产HIPS	(244)
10.2.2	接枝共聚-共混法生产HIPS	(244)
10.2.3	HIPS的性能与应用	(251)
10.2.4	新型HIPS的开发	(252)
10.3	ABS树脂及其共混改性	(253)
10.3.1	机械共混法生产ABS	(254)
10.3.2	接枝共聚-共混法生产ABS	(254)
10.3.3	ABS树脂的性能与应用	(257)
10.3.4	新型ABS树脂	(260)
10.3.5	ABS树脂的共混改性	(263)
	参考文献	(269)
第11章	聚酰胺的共混改性	(272)
11.1	聚酰胺与聚乙烯、聚丙烯的共混	(272)
11.2	聚酰胺与ABS树脂的共混	(276)
11.3	聚酰胺与弹性体的共混	(277)
11.4	聚酰胺与苯乙烯-马来酸酐共聚物的共混	(278)
11.5	聚酰胺与芳香族聚酯的共混	(280)
11.6	聚酰胺与聚苯醚以及非晶聚酰胺与橡胶的共混	(281)
11.7	聚酰胺与其他聚合物的共混	(283)
11.8	不同品种聚酰胺之间的共混	(285)
	参考文献	(286)
第12章	聚酯树脂的共混改性	(287)
12.1	聚碳酸酯的共混改性	(287)
12.1.1	不同种类聚碳酸酯之间的共混	(288)
12.1.2	聚碳酸酯与聚乙烯的共混	(289)
12.1.3	聚碳酸酯与ABS树脂的共混	(291)
12.1.4	聚碳酸酯与其他聚合物的共混	(293)
12.2	聚对苯二甲酸丁二醇酯的共混改性	(299)
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	(299)
12.2.2	聚对苯二甲酸丁二醇酯与乙烯共聚物的共混	(301)
12.2.3	聚对苯二甲酸丁二醇酯与弹性体的共混	(302)
12.2.4	聚对苯二甲酸丁二醇酯的其他共混物	(302)
12.3	聚对苯二甲酸乙二醇酯的共混改性	(304)
12.3.1	聚对苯二甲酸乙二醇酯与聚乙烯的共混	(304)
12.3.2	聚对苯二甲酸乙二醇酯与弹性体的共混	(305)

12.3.3	聚对苯二甲酸乙二醇酯与其他聚酯的共混	(306)
12.4	聚(邻苯二甲酸-二酚基丙烷)酯的共混改性	(306)
12.4.1	U-树脂与PET的共混	(307)
12.4.2	U-树脂与氟树脂的共混	(307)
	参考文献	(309)
第13章	环氧树脂的共混改性	(311)
13.1	橡胶改性环氧树脂	(311)
13.1.1	液体端羧基丁腈橡胶(CTBN)改性环氧树脂	(312)
13.1.2	液体无规羧基丁腈橡胶改性环氧树脂	(317)
13.1.3	液体端羟基丁腈橡胶(HTBN)改性环氧树脂	(320)
13.1.4	丁腈羟-异氰酸酯预聚体改性环氧树脂	(322)
13.1.5	端羟基聚丁二烯改性环氧树脂	(323)
13.1.6	硅橡胶改性环氧树脂	(325)
13.1.7	液态聚硫橡胶改性环氧树脂	(325)
13.1.8	聚醚弹性体改性环氧树脂	(327)
13.2	热塑性树脂改性环氧树脂	(329)
13.2.1	聚砜类树脂改性环氧树脂	(329)
13.2.2	聚醚亚胺树脂(PEI)改性环氧树脂	(330)
13.2.3	丙烯酸类树脂改性环氧树脂	(330)
13.3	环氧树脂改性的一些新动向	(331)
13.3.1	环氧树脂互穿网络聚合物	(331)
13.3.2	热致液晶聚合物(TLCP)改性环氧树脂	(332)
	参考文献	(334)
第14章	其他重要聚合物的共混改性	(336)
14.1	聚苯醚的共混改性	(336)
14.1.1	PPO/PS共混物	(336)
14.1.2	PPO/PA共混物	(337)
14.1.3	PPO与PBT、PPS及PTFE等的共混物	(338)
14.2	聚苯硫醚的共混改性	(339)
14.2.1	PPS/PA共混物	(339)
14.2.2	PPS/PS共混物	(340)
14.2.3	PPS/PC共混物	(340)
14.2.4	PPS的其他共混物	(341)
14.3	聚甲醛的共混改性	(342)
14.4	氟树脂的共混改性	(345)
14.5	酚醛树脂的共混改性	(346)
	参考文献	(349)
第15章	新型聚合物共混物——互穿网络聚合物	(351)

15.1	IPN的类型、合成及标注	(352)
15.1.1	类型及合成	(352)
15.1.2	命名与标注	(356)
15.2	形态结构	(358)
15.2.1	形态结构形成的理论	(358)
15.2.2	形态结构的基本特点	(362)
15.2.3	影响形态结构的主要因素	(363)
15.3	互穿网络聚合物的物理及力学性能	(370)
15.3.1	玻璃化转变及松弛性能	(370)
15.3.2	力学性能	(375)
15.3.3	热稳定性	(378)
15.4	互穿网络聚合物的应用	(378)
15.4.1	橡胶与塑料改性	(378)
15.4.2	片状成型料和反应注塑	(380)
15.4.3	离子交换树脂及压渗膜	(381)
15.4.4	减震阻尼	(381)
15.4.5	皮革改性	(382)
15.4.6	粘合剂、涂料及其他	(382)
15.4.7	现状及前景	(383)
	参考文献	(386)
附表1	聚合物英文名称缩写一览表	(388)
附表2	国外生产的一些重要的聚合物共混物一览表	(391)
附表3	一些常见液体的溶解度参数 δ	(395)
附表4	一些常用增塑剂的溶解度参数 δ	(396)
附表5	一些聚合物之间的界面张力系数	(397)
附表6-1	一些聚合物对的相容情况	(398)
附表6-2	一些相容或部分相容的三元体系	(399)
附表7	聚合物的渗透系数	(399)

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。但是,随着现代科学技术的日新月异,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硬度,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,除了继续研制合成新型聚合物外,已有聚合物的共混改性已成为发展聚合物材料的一种卓有成效的途径,近年来日益引起兴趣和重视。

据国外统计^[1],一种工业化的新型聚合物,从研制(约需1千5百万美元)到中试(约需1.5亿美元)需近两亿美元的投资,而研制并工业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合金铝竞争。远非均聚物可比拟。因此聚合物共混物的发展十分迅速。1986年,工程聚合物共混物世界年消耗量为1400kt,1990年达1900kt。至1987年,70%的聚烯烃和23%的其他聚合物是以共混物的形式出售的。80年代,塑料工业的年增长速率为2~4%,而聚合物共混物的年增长速率为9~11%,工程聚合物共混物的年增长速率则达13~17%。

1.1 基本概念

聚合物共混物(Polymer blend)是指两种或两种以上均聚物或共聚物的混合物。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,从而形成少量嵌段或接枝共聚物。此外,近年来为强化参与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 alloy),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,大多把具有良好相容性的多组分聚合物(multicomponent polymer)体系称为聚合物合金,其形态结构应为均相或微观非均相。所以,按后一种概念,那些相容性不很好,形态结构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;另一方面,高分子合金却可包含嵌段和接枝共聚物,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。

聚合物共混物的形态结构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影响。在讨论聚合物共混物形态结构的各类文献中,常出现“相容性”、“混

溶性”等不同的提法,虽然尚无法统一,但一般是以“相容性”(与miscibility相对应)代表热力学相互溶解(共混时,混合自由焓 $\Delta G_m \leq 0$),而“混溶性”(与compatibility相对应)则是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,即使热力学不相容的共混体系,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,就可谓之混溶性好。可见,“混溶性”具有工程上的含义,不妨称为“工程相容性”。

聚合物共混物有许多类型,但一般是指塑料与塑料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分子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性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;后者则是指除通用性能之外,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为掺混入基体树脂中的另一聚合物的名称,X、Y相应为A及B二聚合物组分的重量分数。对于多元聚合物共混物的表示方法类推。例如聚丙烯/聚乙烯(85/15)表示在聚丙烯中加入聚乙烯,它们的重量比例为85:15,而聚丙烯/聚乙烯/乙-丙胶(85/10/5)则表示以聚丙烯为基体,另外两组分为聚乙烯和乙-丙胶的聚丙烯三元共混物,三者的重量比依次为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=75:25(95/5),即表示在95份重的聚氯乙烯中掺入5份重的苯乙烯-丙烯腈共聚物,此共聚物链节中含有75%苯乙烯和25%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。附录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思想。

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是作为长效增塑剂而与PVC混合的。同年(1942年),Dow化学公司出售了Styralloy-22,这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年还发展了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树脂是作为聚苯乙烯的改性材料而著称的。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,可用以制备机械零件,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及聚碳酸酯的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的市场。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个左右的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)即可顺利地进行加工成型。共混物PPE/PS是相容性的,其密度高于组分密度的加权平均值,性能上表现明显的协同作用^[4]。此类共混物于1965年在美国通用电器公司(General Electric公司)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。这是于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冲击强度^[5]。

表1-1是主要参照文献[1]整理的关于聚合物共混物发展的重要事项。近年来,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4500项,研究论文更多。纵观国内外关于聚合物共混改性领域的文献报道,我们认为尚可归纳出下述一些最新动态,且值得向读者作一梗概介绍。

① 形态结构研究方面的进展。通过对聚合物共混物形态结构的控制,设计制造出性能更为优良的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以某种新功能(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,使人们对聚合物共混物形态结构的认识有了新的发展(以上详见本书第3章)。

② 聚合物共混物增韧机理研究的进展。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。80年代以来,对韧性聚合物基体的增韧机理加强了研究,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性形变来实现,而不是象脆性基体那样主要依赖于银纹化。热塑性聚合物作为基体分为脆性和韧性两类,以及其橡胶增韧机理有两种主导机制,是一个重要的进展。近年来,对刚性聚合物粒子增韧塑料及其机理的研究颇为活跃,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(以上详见本书第4章及第9章)。

③ 增容技术的进展。70年代以后,除了非反应型增容剂不断扩展品种和应用外,反应型增容剂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,并为开发一系列(主要是聚酰胺、聚苯醚系列)新型高分子合金奠定了基础(以上详见本书第7章)。

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。

表 1-1 聚合物共混改性发展进程中的重要事项

年 代	重要事项及意义
1846	聚合物共混物的第一份专利——天然橡胶与古塔波胶共混
1942	研制成PVC/NBR共混物, NBR作为常效增塑剂使用, 发表了热塑性聚合物共混物的第一份专利
1942	制成苯乙烯和丁二烯的互穿网络聚合物(IPN), 商品名为“Styralloy”, 首先使用了“聚合物合金”这一名称
1946	发展了A型-ABS树脂(机械共混物)
1951	制成了结晶聚丙烯, 此后发展了PP/PE共混物
1954	美国马尔邦化学公司首先采用接枝共聚-共混法制成ABS树脂, 聚合物共混工艺获得重大进展
1960	发现了PPE/PS相容性共混物并于1965年开始Noryl系列共混物的工业化生产
1960	建立了互穿网络聚合物(IPN)的概念, 开始了一类新型聚合物共混物的发展
1960	提出了银纹核心理论使橡胶增韧塑料机理的研究有了重大进展
1962	ABS与 α -甲基苯乙烯-芳腈共聚物共混, 制成高耐热ABS
1964	四氧化锇(OsO ₄)染色技术研究成功, 使得可用透射电镜直接观察共混物的形态结构
1965	研制成SBS树脂, 发表了SBS的第一篇专利
1969	ABS/PVC共混物工业化生产, 商品名为Cycovin
1969	制成PP/EPDM共混物
1975	Dupont公司发展了超韧性尼龙——Zytel-ST
1976	发展了PET/PBT共混物(Valox800系列)
1979	研制成了PC与PBT及PET的增韧共混物, 商品名为Xenoy
1981	制成苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)与ABS的共混物(Cadon)以及SMA与PC的共混物(Arloy)
1983	PPE/PA共混物研究成功, 商品名为Noryl GTX
1984	发展了聚氨酯/聚碳酸酯共混物, 它广泛用于汽车工业, 商品名为Texin
1984	发展了ABS/PA共混物
1984	发展了用于汽车工业的PC/PBT/弹性体共混物, 商品名为Macroblend
1985	制成PC与丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈共聚物(ASA)的共混物, 商品名Terblend
1986	PC/ABS新型共混物, 商品名Pulse, 适用于轿车内衬

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:

- ① 机械共混法: 将诸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: 系将各聚合物组分溶解于共同溶剂中, 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而得聚合物共混物。
- 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, 机械共混法使用的最为广泛。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必要条件。

聚合物共混物的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)。

聚合物共混改性的主要目的和效果有:

① 综合均衡各聚合物组分的性能,取长补短,消除各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。如六十年代工业化的聚丙烯,虽然有比重小,透明性好,拉伸强度、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,耐热性则优于聚乙烯。

② 使用少量的某一聚合物可以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(见表1-2)。又如把乙烯-醋酸乙烯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-醋酸乙烯共聚物柔软,与聚氯乙烯相容性好,又不会挥发,所以是聚氯乙烯的一种高分子长效增塑剂。

表 1-2 增韧聚苯乙烯、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 聚合物加工性能可以通过共混给以改善。现代科学技术部门,尤其是宇航科学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上显示出重要的作用。例如,难熔难溶的聚酰亚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,常需加入增容剂,所以在估算成本降低的幅度时,要考虑到增容剂的用量和价格。表1-3列出一些重要的工程塑料及其共混物的性能。

当前,聚合物共混改性已成为高分子材料科学及工程中最活跃的领域之一,它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,附录2^[1]中列举了国外生产的较重要的聚合物共混物的组成、商品名、生产厂家、特性及典型用途以供参考。