



“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 改性原理

THE PRINCIPLE OF
POLYMER MODIFICATION



王文广 主编
蹇锡高 主审



中国轻工业出版社 | 全国百佳图书出版单位

“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

聚合物改性原理

王文广 主编
蹇锡高 主审



中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

聚合物改性原理/王文广主编. —北京：中国轻工业出版社，2018.3

“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 978-7-5184-1700-1

I. ①聚… II. ①王… III. ①高聚物-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 276895 号

责任编辑：林媛 责任终审：藤炎福 整体设计：锋尚设计
策划编辑：林媛 杜宇芳 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：三河市国英印务有限公司

经 销：各地新华书店

版 次：2018 年 3 月第 1 版第 1 次印刷

开 本：787×1092 1/16 印张：17.25

字 数：420 千字

书 号：ISBN 978-7-5184-1700-1 定价：45.00 元

邮购电话：010-65241695

发行电话：010-85119835 传真：85113293

网 址：<http://www.chlip.com.cn>

Email：club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请与我社邮购联系调换

170218J1X101ZBW

联合编写（按姓氏笔画顺序）：

于建教授——清华大学
王文广教授级高级工程师——深圳市高分子行业协会
王锦艳教授——大连理工大学
田颜清教授——南方科技大学
付强教授——四川大学
吕通建教授——辽宁大学
朱宝库教授——浙江大学
任杰教授——同济大学
刘建平教授——温州大学
刘俊龙教授——大连工业大学
刘晓喧教授——广东工业大学
江必旺教授——北京大学
李世通教授级高级工程师——无锡灵鸽机械科技股份有限公司
李军桦高级工程师——深圳市泰塑塑化材料科技有限公司
李步春高级工程师——成都硅宝科技股份有限公司
李建军研究员——金发科技股份有限公司
李振平教授——郑州轻工业学院
杨柏教授——吉林大学
肖望东教授——深圳职业技术学院
何亚东教授——北京化工大学
何征高级工程师——深圳市沃特新材料股份有限公司
何慧教授——华南理工大学
汪济奎教授——华东理工大学
陆晓中教授——北京石油化工学院
陈仕国教授——深圳大学材料学院
陈向文工程师——深圳市高分子行业协会
陈庆华教授——福建师范大学
孟跃中教授——中山大学
贾润礼教授——中北大学
倪卓教授——深圳大学化学与化工学院
徐百平教授——广东轻工职业技术学院
高平教授——香港科技大学
黄志杰教授级高级工程师——中广核俊尔新材料有限公司
解孝林教授——华中科技大学
葛铁军教授——沈阳化工大学
蹇锡高教授、中国工程院院士——大连理工大学

前　　言

本书首次明确了聚合物改性的概念和范围，将目前学术界大相径庭的聚合物改性定义统一起来，尤其是将目前各大学普遍讲授的《聚合物共混原理》和《聚合物复合材料》统一起来。

为了使本书的理念更具有普遍性和先进性。我们组织全国多家知名大学权威教授联合编写，以期获得各大学的普遍认同。书中每一部分内容都邀请该领域全国顶级教授执笔，充分保持本身内容的先进性和权威性。为了突出本书的中国特色，本书将中国学者在聚合物改性行业取得的突出成果和建立的改性理论分别给予一定篇幅的介绍，如清华大学于建教授提出的“双层偶联包覆增韧”理论、华南理工大学瞿金平院士提出的拉伸和挤压塑化理论、华中科技大学解孝林教授提出的“滚珠润滑”理论，等等。

本书首次明确地将聚合物改性分成三大部分，即聚合物复合改性、聚合物形态改性和聚合物化学改性，首次将聚合物中层工艺复合改性和聚合物表面工艺复合改性纳入聚合物复合改性范围。

为了突出本书的新颖性，本书尽可能将国内外最新的改性技术收入囊中，具体如碳纤维增强、长玻璃纤维增强、晶须增强、无卤阻燃、光扩散改性、导热改性、相变储能改性、内应力形态控制改性、阻尼改性、耐水改性、激光雕刻改性、红外线适应改性、导热改性、水性涂层技术、光固化涂层技术、真空镀层技术、等离子镀层技术等。

本书主要为本科“高分子材料科学与工程”全日制教育编写，同时供成人网络教育使用并已经录制成为网络课程，也可以供高分子行业科研工作者研发时提供理论指导。

书中有些观点可能存在争议甚至错误，恳请各位同行和读者批评指正！

王文广

2017年秋于深圳

目 录

绪论	1
----	---

第 1 篇 聚合物复合改性

第 1 章 聚合物添加复合改性	5
1.1 聚合物添加复合改性原理	5
1.1.1 聚合物各组分的相容性	5
1.1.1.1 聚合物添加复合各组分相容性粗略判断	5
1.1.1.2 聚合物添加复合各组分相容性界面判断	9
1.1.1.3 聚合物添加复合各组分相容性的性能判断	12
1.1.2 如何提高聚合物添加复合材料的相容性	13
1.1.2.1 添加剂的表面处理	13
1.1.2.2 加入相容剂	18
1.1.2.3 形成互穿网络结构	20
1.1.2.4 降低聚合物相对分子质量	20
1.1.2.5 加入交联剂	20
1.1.3 聚合物共混物的分布状态	21
1.1.3.1 聚合物共混物非结晶相态的分散结构	21
1.1.3.2 聚合物共混物结晶相态的分散结构	23
1.1.3.3 影响聚合物共混物分散结构的因素	24
1.2 聚合物添加复合改性方法	25
1.2.1 聚合物添加复合改性混合原理	25
1.2.1.1 聚合物混合的分类	25
1.2.1.2 聚合物混合作用原理	26
1.2.2 聚合物添加复合改性混合设备	26
1.2.2.1 初混合设备	26
1.2.2.2 熔融混合设备	28
1.2.3 聚合物添加复合改性混合工艺	39
1.2.3.1 材料预处理	39
1.2.3.2 原材料的计量	41
1.2.3.3 原材料初混合	42
1.2.3.4 原材料加料	43
1.2.3.5 熔融混合	44
1.2.3.6 成品切粒	48
1.2.3.7 原料后处理	49
1.3 聚合物加工复合改性实例	50
1.3.1 聚合物加工复合改性	50
1.3.1.1 聚合物黏度改性	51

1.3.1.2 聚合物水稳定性改性	56
1.3.1.3 聚合物热稳定性改性	58
1.3.1.4 聚合物加工特性改性	61
1.3.1.5 聚合物润滑改性	63
1.3.1.6 聚合物收缩性改性	65
1.3.2 聚合物填充复合改性	70
1.3.2.1 聚合物填充改性作用	70
1.3.2.2 常用填充用填料	73
1.3.2.3 聚合物填充复合改性方法	77
1.3.3 聚合物增强复合改性	80
1.3.3.1 聚合物增强改性机理	81
1.3.3.2 聚合物增强的作用	81
1.3.3.3 聚合物增强改性方法	82
1.3.4 聚合物增韧复合改性	90
1.3.4.1 聚合物添加复合增韧机理	91
1.3.4.2 聚合物增韧复合改性方法	93
1.3.5 聚合物阻燃复合改性	98
1.3.5.1 聚合物阻燃衡量指标	98
1.3.5.2 聚合物添加阻燃机理	100
1.3.5.3 聚合物添加阻燃技术	101
1.3.5.4 聚合物无烟阻燃技术	106
1.3.5.5 聚合物成炭阻燃技术	108
1.3.5.6 聚合物抗滴落阻燃技术	109
1.3.6 聚合物导电复合改性	110
1.3.6.1 聚合物添加复合导电基本原理	110
1.3.6.2 聚合物添加复合抗静电技术	110
1.3.6.3 聚合物添加复合导电技术	116
1.3.7 聚合物抗老化复合改性	128
1.3.7.1 聚合物抗热氧老化技术	128
1.3.7.2 聚合物抗光老化技术	131
1.3.8 聚合物光学复合改性	135
1.3.8.1 聚合物添加透明改性	136
1.3.8.2 聚合物添加光扩散改性	137
1.3.8.3 聚合物添加光泽改性	138
1.3.8.4 聚合物添加红外线适应改性	141
1.3.8.5 聚合物添加镭射雕刻改性	142
1.3.9 聚合物导热复合改性	144
1.3.9.1 聚合物导热机理	144
1.3.9.2 聚合物添加复合导热方法	145
1.3.10 聚合物阻隔复合改性	147
1.3.10.1 聚合物高分子添加阻隔改性	148
1.3.10.2 聚合物小分子添加阻隔改性	149
参考文献	149

第2章 聚合物工艺复合改性	151
2.1 聚合物中层复合改性方法	151
2.1.1 聚合物中层工艺复合用材料	152
2.1.1.1 聚合物中层工艺复合用基材	152
2.1.1.2 聚合物中层工艺复合用黏合剂	153
2.1.2 聚合物中层熔融复合改性	154
2.1.2.1 聚合物共挤出复合用材料	154
2.1.2.2 聚合物共挤出复合改性工艺	155
2.1.3 聚合物黏合复合改性	155
2.1.3.1 聚合物干式复合工艺	155
2.1.3.2 聚合物湿式复合工艺	158
2.1.4 聚合物中层工艺复合阻隔改性举例	159
2.1.4.1 一般树脂与一般树脂的复合	159
2.1.4.2 一般树脂与中等阻隔树脂的复合	159
2.1.4.3 中等阻隔树脂与中等阻隔性树脂的复合	160
2.1.4.4 一般树脂与高阻隔性树脂的复合	160
2.1.4.5 中等阻隔树脂与高阻隔树脂的复合	161
2.1.4.6 普通阻隔塑料/铝箔之间的复合	161
2.2 聚合物表面工艺复合改性	161
2.2.1 聚合物制品表面改性前处理	162
2.2.1.1 聚合物制品表面预处理方法	162
2.2.1.2 聚合物制品表面处理方法	163
2.2.2 聚合物制品表面镀层改性	164
2.2.2.1 聚合物表面电镀改性技术	164
2.2.2.2 聚合物表面真空镀改性技术	165
2.2.2.3 聚合物表面离子镀改性技术	166
2.2.3 聚合物表面涂层改性技术	167
2.2.3.1 聚合物涂层改性用涂料	167
2.2.3.2 聚合物涂装用涂料的选择	170
2.2.3.3 聚合物表面涂装技术	171
参考文献	171

第2篇 聚合物形态改性

第3章 聚合物结晶形态改性	174
3.1 聚合物结晶改性原理	174
3.1.1 聚合物的结晶性	174
3.1.2 聚合物的结晶能力	175
3.1.3 聚合物结晶体的种类	176
3.1.3.1 聚合物的晶型	176
3.1.3.2 聚合物的晶系	178
3.1.4 聚合物结晶控制原理	180
3.1.5 聚合物结晶改性方法	182

3.1.5.1 成型温度控制法	182
3.1.5.2 添加成核剂法	182
3.1.5.3 拉伸控制法	184
3.1.5.4 热处理控制法	184
3.1.6 聚合物结晶对制品性能的影响	184
3.2 聚合物结晶改性方法	186
3.2.1 聚丙烯结晶改性技术	186
3.2.1.1 聚丙烯的结晶性	186
3.2.1.2 聚丙烯 α 晶型成核改性	187
3.2.1.3 聚丙烯 β 晶型改性技术	190
3.2.2 聚酰胺结晶改性技术	193
3.2.2.1 无机成核剂	194
3.2.2.2 有机成核剂	194
3.2.3 PET 结晶改性技术	195
3.2.3.1 无机成核剂	195
3.2.3.2 有机成核剂	197
3.2.3.3 高分子成核剂	197
3.2.3.4 结晶促进剂	198
3.2.4 PLA 结晶改性技术	198
3.2.4.1 无机成核剂	199
3.2.4.2 有机成核剂	199
3.2.4.3 高分子类成核剂	199
3.2.4.4 成核剂促进剂	199
3.2.5 聚乙烯结晶改性技术	200
3.2.5.1 有机成核剂	200
3.2.5.2 无机成核剂	201
3.2.5.3 高分子成核剂	202
3.2.6 POM 结晶改性技术	202
3.2.6.1 无机成核剂	203
3.2.6.2 有机成核剂	204
3.2.6.3 高分子成核剂	206
3.2.6.4 复合成核剂	206
3.2.7 PBS 类树脂成核改性	206
参考文献	206
第4章 聚合物取向形态改性	208
4.1 聚合物取向形态改性原理	208
4.1.1 聚合物取向改性的原理	208
4.1.2 聚合物产生取向的方式	209
4.1.3 聚合物取向改性的作用	210
4.2 聚合物取向改性应用实例	212
4.2.1 聚合物双向拉伸技术	212
4.2.1.1 聚合物逐步双向拉伸技术	213

4.2.1.2 聚合物同步双向拉伸技术	217
4.2.2 聚合物单向拉伸技术	218
4.2.2.1 单向拉伸聚丙烯薄膜 (OPP)	218
4.2.2.2 单向拉伸高密度聚乙烯薄膜 (OPE)	218
参考文献	219
第5章 聚合物内应力形态改性	220
5.1 聚合物内应力的概念	220
5.2 聚合物内应力产生的原因	221
5.3 如何防止和消除产生的内应力	221
5.3.1 退火处理	222
5.3.1.1 聚合物制品退火处理的改性原理	222
5.3.1.2 退火的操作分类方式	223
5.3.1.3 聚合物制品退火处理的改性作用	223
5.3.2 加工条件的控制	226
5.3.3 原材料的控制	227
5.3.4 制品的设计	228
5.3.5 模具的设计	228
参考文献	229

第3篇 聚合物化学改性

第6章 聚合物交联改性技术	231
6.1 聚合物交联改性原理	231
6.2 聚合物交联改性作用	231
6.2.1 相对分子质量和黏度	231
6.2.2 力学性能	231
6.2.3 热学性能	232
6.2.4 电学性能	233
6.3 聚合物交联改性方法	233
6.3.1 聚合物辐射交联改性方法	234
6.3.1.1 聚合物辐射交联概况	234
6.3.1.2 聚合物辐射交联反应机理	234
6.3.1.3 聚合物辐射交联配方组成	235
6.3.1.4 影响塑料辐射交联的因素	235
6.3.2 聚合物过氧化物交联改性方法	236
6.3.2.1 聚合物过氧化物交联反应机理	236
6.3.2.2 聚合物过氧化物交联配方用组分	236
6.3.2.3 聚合物过氧化物交联配方组成	237
6.3.3 聚合物硅烷交联改性方法	237
6.3.3.1 聚合物硅烷交联机理	237
6.3.3.2 聚合物硅烷交联配方用材料	238
6.3.3.3 聚合物硅烷交联配方组成	239
6.3.3.4 聚合物硅烷交联工艺	239

6.3.3.5 影响聚合物硅烷交联的因素	240
6.3.4 聚合物其他交联改性方法	241
6.4 聚合物交联改性技术实例	242
6.4.1 PP 交联改性技术	242
6.4.2 PE 交联改性技术	243
6.4.3 PE 过氧化物交联配方设计	244
6.4.4 硅烷交联配方设计	244
6.4.5 辐射交联配方设计	245
6.4.6 PVC 交联改性技术	245
参考文献	247
第 7 章 聚合物接枝改性技术	249
7.1 聚合物接枝改性原理	249
7.2 聚合物接枝改性作用	249
7.3 聚合物接枝改性技术	250
7.3.1 聚合物接枝改性配方设计	250
7.3.2 聚合物接枝改性方法	251
7.4 聚合物接枝改性实例	251
参考文献	253
第 8 章 聚合物表面化学改性	254
8.1 聚合物表面放电处理改性	254
8.1.1 辉光放电处理技术	255
8.1.2 电晕放电处理技术	255
8.2 聚合物表面火焰处理改性	256
8.3 聚合物表面化学试剂处理改性	257
8.4 聚合物表面辐射处理改性	258
附录一 聚合物分类及中英文名称对照表	259
附录二 知名聚合物助剂和装备企业推荐目录	263

建议各学校按学时多少安排教学顺序：聚合物添加复合改性>聚合物结晶改性>聚合物交联改性>聚合物接枝改性>聚合物取向改性>聚合物工艺复合改性>聚合物内应力改性、聚合物表面化学改性。

绪 论

1. 什么是聚合物改性?

聚合物改性就是通过物理、化学、机械等手段改善树脂原有性能、赋予自身没有的性能、降低成本的一种方法。具体的改性就是通过不同或相同组分的材料进行复合改性、形态改性、化学改性等方法实现的，具体见表 0-1 所示。

表 0-1

聚合物的改性方法

聚合物改性								
物理改性						化学改性		
复合改性			形态控制			接枝反应	交联反应	表面反应
添加复合	中层 复合	表层复合	结晶	取向	内应力			
小分子 添加	大分子 共混	多层材 料复合	镀层 复合	涂层 复合	工艺 结晶 成核 结晶	拉伸 取向 流动 取向	退火 处理	官能团接枝 化学交联 辐射交联 硅烷交联 电晕处理 火焰处理

从表 0-1 中可以看出，聚合物的改性方法看起来似乎很多，但如果抓住其实质，总共可以分成如下三种方法也就是本书采用的三篇内容分类法。

(1) 聚合物复合改性

聚合物复合改性就是在树脂中加入其他或自身材料，从而赋予或改善某些性能。按照加入材料的分散形式不同可以分为：添加复合改性——添加材料分散在聚合物制品的整体；中层复合改性——添加材料分散在聚合物制品的中间层；表层复合改性——添加材料分散在聚合物制品的表面。

对于添加复合改性而言，按照加入材料相对分子质量大小不同可以分为添加高分子材料（习惯上称为共混改性）和添加小分子材料（习惯上称为复合改性）两大类。

聚合物添加复合改性是聚合物改性的主要手段。聚合物添加复合改性主要优点为：一是改性范围广泛，几乎所有的改性都适合；二是改性效果明显，提高幅度甚至可以达到上百倍之多；三是改性操作简单，适合小规模工厂实施。聚合物添加复合改性主要缺点为：一是改性的同时影响树脂原有性能；二是改性效果有一定的期限而不能持久（如抗静电）；三是除了填充外普遍提高复合材料的成本。

(2) 聚合物形态改性

聚合物形态改性就是通过添加或工艺控制等手段获得聚合物制品不同的结晶、取向、

内应力形态，从而获得不同性能的制品。其中，工艺控制等手段聚合物形态改性具有在成型加工同时进行、操作技术简单、成本比较低廉等优点，是我们改性手段的首选。但是聚合物形态改性的缺点为改性范围比较窄、改性幅度普遍偏小，主要适合于透明性、光泽度、耐热温度、拉伸强度、冲击强度、阻隔性等改性，如导电、抗静电、阻燃、抗老化、抗菌等改性就不适用。

(3) 聚合物化学改性

聚合物化学改性就是通过对聚合物进行化学反应从而获得很多新的性能，具体包括大分子之间交联反应、大分子链上的接枝反应和聚合物制品的表面化学反应。聚合物化学改性的优点是改性效果持久、不影响树脂的原有性能，缺点为化学反应复杂、工艺控制困难、设备投资巨大、环境污染难以控制，在面对改性手段选择时不到万不得已不选用。

2. 为什么要进行聚合物改性？

(1) 原有聚合物的性能需要提高

每一个产业化聚合物品种都存在这样或那样的性能不足，为了满足具体的应用需要，就需要进行改性，改性可以达到什么样的目的？

提高聚合物原有性能：如聚丙烯树脂自身具有一定的冲击性能，但在很多场合使用时达不到要求，需要进一步提高其冲击性能，就根据需要加入适量的 POE 以提高其冲击性能。

赋予聚合物新性能：除了聚氯乙烯树脂、聚苯硫醚等少数树脂外，绝大多数聚合物都不具有阻燃性能，在电器、建筑装饰等应用方面又要求材料具有阻燃性能，就需要对其进行阻燃改性，例如使原本不具有阻燃性的聚乙烯树脂改性使其具有阻燃功能。

降低聚合物的成本：有些聚合物在性能上可以满足设计需要，但因成本太高而无法选用，就需要降低其成本。目前可以采用的手段有：填充无机或有机填料、共混低成本聚合物、全部或部分选用再生原料、进行微发泡减轻质量等。

(2) 新聚合物品种开发越来越困难

自第一个聚合物品种酚醛树脂在 1909 年实现工业化生产以来，聚合物品种的开发速度在 20 世纪初到 20 世纪 70 年代一直很快，每年都有几十个新品种诞生。但到 20 世纪 70 年代以后，塑料新品种的开发速度放慢，几年才有一个新品种诞生，表 0-2 为各类聚合物的具体工业化生产年代。为什么开发速度慢了呢？究其主要原因是大部分容易开发的聚合物品种都已开发，剩下一些难开发的品种开发成本都比较高，而且性能也不是需要的。虽然目前聚合物的合成技术已达到根据性能需要进行分子结构设计的程度，但开发一个聚合物新品种的工作量是巨大的。为此，进入 20 世纪 90 年代以来，聚合物合成新品种的开发速度更慢，甚至几乎停滞不前。

表 0-2

主要聚合物(树脂)的诞生年限

树脂品种	硝酸纤维素	醋酸纤维素	PF	UF	PS
诞生年限	1870	1905	1909	1926	1930
树脂品种	PMMA	PVC	MF	PA66	PU、PA6
诞生年限	1933	1935	1938	1939	1943
树脂品种	SI	UP	EP	F4	LDPE
诞生年限	1944	1946	1947	1949	1951
树脂品种	PA610	PET	ABS	HDPE	PP
诞生年限	1952	1953	1954	1954	1957
树脂品种	PC	均 POM	PA1010	EVA	PI
诞生年限	1958	1959	1959	1960	1961
树脂品种	共 POM	PSF	TPX	PPO	PPS
诞生年限	1962	1965	1965	1965	1968
树脂品种	PBT	聚苯酯	PAR	PEEK	LLDPE
诞生年限	1970	1970	1973	1977	1977
树脂品种	m-PP	m-PE	PPC	PBS	PTT
诞生年限	1988	1991	1994	1995	1995
树脂品种	PLA	PA1012	m-COC	PA10T	PA410
诞生年限	1997	1998	2000	2006	2008

(3) 聚合物改性方法简单易行

各类聚合物可以通过改性获得全新的性能，比开发新树脂品种的成本大大降低。特别是近年来对聚合物改性的原理研究得很透彻，聚合物改性用助剂品种琳琅满目，聚合物改性的各种装备五花八门，使聚合物改性变得很容易。

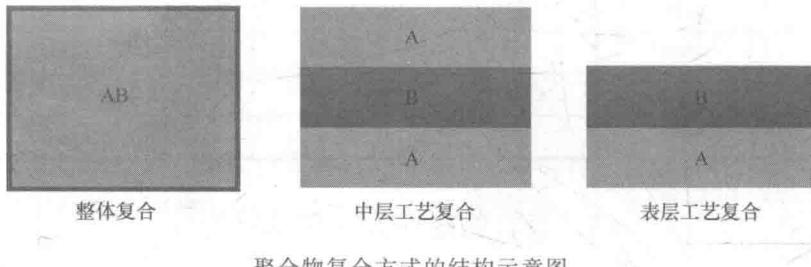
3. 聚合物改性的应用

聚合物改性的应用范围较广，可以说凡是聚合物都可以通过改性的方法来提高或赋予新的性能，具体如密度、硬度、精度、外观、加工性、透明性、机械性能、电磁性能、化学性能、耐腐蚀性能、耐老化性、耐磨性、热性能、阻燃性、阻隔性、环保性、成本性，等等。

近年来，新的改性理论不断出现，新的改性方法不断获得应用，带动了世界改性技术的快速发展，已经成为高分子行业中具有举足轻重的行业。

第1篇 聚合物复合改性

聚合物复合改性是基体树脂与另外一种或一种以上相同或不同材料形成复合材料的一种方法。按照与基体树脂形成复合材料方法不同，可以分为聚合物添加复合改性和聚合物工艺复合改性两大类。一般将通过向基体树脂中添加其他材料混合形成的复合方式称为聚合物添加复合改性（或者聚合物整体复合改性），而通过基体树脂与相同或不同材料之间经工艺加工形成的复合方式称为聚合物工艺复合改性。聚合物工艺复合改性又可以分为聚合物中层复合改性（或者聚合物夹层复合改性）和聚合物表面复合改性（或者聚合物表层复合改性）两大类，各类复合方法具体见下图所示。



聚合物复合改性是聚合物改性中最重要的方法，这种方法简单易行、改性范围广泛、改性效果十分明显，目前该方法的使用比例可以占到整个聚合物改性的 95% 以上。

第1章 聚合物添加复合改性

聚合物添加复合改性是指在一种树脂整体中添加一种或者多种其他材料从而获得需要的性能。对于聚合物添加复合改性而言，添加剂可以是高分子材料，也可以是小分子材料。如果添加剂为高分子材料，而且添加量大于或等于 5%，借鉴金属共混改性的习惯称为聚合物合金，也可以称为聚合物共混物，学名为聚合物高分子添加复合材料。如果添加剂是小分子材料或高分子材料的添加量小于 5%，习惯上称为复合材料，学名为聚合物小分子添加复合材料。

别看仅仅是添加物分子量大小的不同，但复合材料的相容性上差别就大了。如果聚合物添加复合改性的添加剂为大分子材料，因为同为聚合物材料，就省去了小分子化合物的表面处理，只需要加入相容剂后，复合材料的相容性就会满足需要。如果聚合物添加复合材料的添加剂为小分子材料，因为小分子材料与大分子材料物性相差太远，就需要进行各类表面处理，此外有时还需要加入相容剂，这样复合材料的相容性才会符合性能要求。

1.1 聚合物添加复合改性原理

1.1.1 聚合物各组分的相容性

归根到底，聚合物添加复合改性的核心问题为材料之间的相容性问题。无论在基体树脂中添加的其他材料是大分子、还是小分子材料，无论材料具有极性、还是非极性，关键在于与基体树脂是否具有相容性，相容性的好坏是聚合物添加复合材料成败的关键。合理控制复合材料的相容性程度，就可以得到需要性能的聚合物复合材料。

那么，选择什么材料才能与基体树脂具有合适的相容性能呢？我们的前辈为我们总结了好多经验，都可以供我们参考和借鉴。

1.1.1.1 聚合物添加复合各组分相容性粗略判断

(1) 溶解度参数相近原则

大千世界的材料有千千万万种，这些材料之所以能聚集在一起，靠的是分子之间的作用能。我们将这种作用能称为内聚能，单位体积内的内聚能称为内聚能密度，内聚能密度越大说明分子间的力就越大。内聚能密度的平方根称为溶解度参数，英文代号为 δ 。溶解度参数本来是用来衡量小分子物质之间是否具有溶解性，作为选取溶剂的依据，今天我们拿来作为不同聚合物之间是否相容的参考依据。

不同聚合物的溶解度参数大小不同，而且差别很大。一般聚合物的极性越大，其溶解度参数越大。例如，非极性的聚四氟乙烯的 δ 为 6.2，而强极性的聚乙烯醇 δ 为 12.6~14.2。不同聚合物的溶解度参数值见表 1-1 所示。

表 1-1

不同品种聚合物的溶解度参数

聚 合 物	溶解度参数	橡 胶	溶解度参数
聚四氟乙烯	6.2	硅胶	7.3
聚三氟乙烯	7.2~7.9	异戊橡胶	7.8~8.0
聚乙烯	7.7~8.4	天然橡胶	7.95
聚异丁烯	7.8~8.1	三元乙丙橡胶	7.95
聚丁二烯	8.1~8.6	顺丁橡胶	8.1
聚丙烯	8.2~9.2	丁基橡胶	8.4
聚苯乙烯	8.5~9.3	丁苯橡胶	8.5~8.6
EVA	9.1~9.5	丁腈橡胶	8.7~10.3
聚甲基丙烯酸甲酯	9.1~12.8	氯丁橡胶	8.85
ABS	9.3~9.6	氯磺化聚乙烯橡胶	8.9
聚醋酸乙烯酯	9.3~11.0	聚氨酯橡胶	10.3
聚丙烯腈	9.4~12.5		
聚氯乙烯	9.5~10.8		
聚乳酸	9.6~9.7		
密胺树脂	9.6~10.1		
聚碳酸酯	9.7		
聚对苯二甲酸乙二醇酯	9.7~10.7		
聚偏二氯乙烯	9.9~12.2		
聚氨酯弹性体	10		
聚甲醛	10.2~11.0		
硝酸纤维素	10.5~14.9		
聚乙稀醇缩丁醛	11		
酚醛树脂	11.3		
聚乙稀醇	12.6~14.2		
PA6	13.6		

不同小分子材料的溶解度参数大小也千差万别，具体见表 1-2 所示。

表 1-2

不同品种溶剂的溶解度参数

溶 剂	溶解度参数	溶 剂	溶解度参数
季戊烷	6.3	甲基异丙基甲酮	8.5
异丁烯	6.7	四氯化碳	8.6
环己烷	7.2	派啶	8.7
正己烷	7.3	二甲苯	8.8
正庚烷	7.4	二甲醚	8.8
二乙醚	7.4	甲苯	8.9
正辛烷	7.6	乙二醇单丁醚	8.9
甲基环己烷	7.8	1,2-二氯丙烷	9.0
异丁酸乙酯	7.9	异丙叉丙酮	9.0
二异丙基甲酮	8.0	醋酸乙酯	9.1
戊基醋酸甲酯	8.0	四氢呋喃	9.2
松节油	8.1	二丙酮醇	9.2
2,2-二氯丙烷	8.2	苯	9.2
醋酸异丁酯	8.3	甲乙酮	9.2
醋酸戊酯	8.3	氯仿	9.3
醋酸异戊酯	8.3	三氯乙烯	9.3
甲基异丁基甲酮	8.4	氯苯	9.5
醋酸丁酯	8.5	四氢萘	9.5
二戊烯	8.5	四氢呋喃	9.5
醋酸戊酯	8.5	醋酸甲酯	9.6