

塑料从业人员必备读物

通用塑料手册

A Handbook of Common Plastics

主 编 程 军

副 主 编 任陵柏 任安峰 唐 磊

执行主编 张玉龙



国防工业出版社

National Defense Industry Press

选题策划: 肖志力 zlxiao@ndip.cn
责任编辑: 程邦仁 brcheng@ndip.cn
责任校对: 钱辉玲
封面设计: 熊 熊
 彭建华



通用塑料手册

制品成型加工技术
通用塑料制备工艺
通用塑料配方设计技术
生产厂家、产品牌号与性能
PE. PP. PVC. PS. ABS. PMMA 和氨基塑料
信息量大, 实用性、先进性和可操作性强

► 上架建议: 塑料工业 ◀

<http://www.ndip.cn>

ISBN 978-7-118-05116-2



9 787118 051162 >

ISBN 978-7-118-05116-2

定价: 138.00 元

通用塑料手册

主 编 程 军

副 主 编 任陵柏 任安峰 唐 磊

执行主编 张玉龙

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

本书主要介绍了聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯和 ABS、聚甲基丙烯酸甲酯与氨基塑料的主要品种与牌号、生产厂家与性能,材料改性技术(交联、接枝、共混、填充-增强与纳米改性),配方设计和制品成型加工技术等内容。适合塑料材料研究、应用、产品设计、制造、管理、销售、教学等人员阅读,是塑料工业从业人员必读之书。

图书在版编目(CIP)数据

通用塑料手册/程军主编. —北京:国防工业出版社,
2007.5

ISBN 978-7-118-05116-2

I. 通... II. 程... III. 通用塑料-技术手册 IV.
TQ322.2-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 046658 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100044)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 52¼ 字数 1528 千字

2007 年 5 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 138.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

编委会名单

主 编 程 军

副 主 编 任陵柏 任安峰 唐 磊

执行主编 张玉龙

编 委 (按姓氏笔画排序)

王夕聚	王化银	王永连	王金立	王艳萍
王喜梅	石 磊	帅 琦	田淑玲	冯典英
邢德林	任安峰	任陵柏	任 滨	庄建兴
刘亚东	刘志成	刘修印	齐贵亮	齐晓亮
许 杰	孙红彦	孙志明	孙 敏	李世刚
李桂变	李 萍	杨守平	杨春兵	杨振强
吴光宁	吴春芝	张广玉	张子钦	张玉龙
张永亮	张丽娜	张喜生	张 慧	张 蕾
陈 刚	陈晓宁	陈跃如	陈 瑞	庞旭堂
官周国	赵立军	侯京陵	宫 洁	夏 敏
柴 娟	高永忠	郭 斌	唐 磊	黄 晖
梁民宪	韩军慧	程 军	曾泉雁	魏化震

序

塑料是人工合成技术中最伟大的成就之一,也是人类认识和改造大自然成功的结晶。塑料材料的出现与广泛应用推动了社会的发展,也改变了人们的生活方式。可以说塑料在国民经济建设、国防建设和人们的日常生活中起着举足轻重的作用。

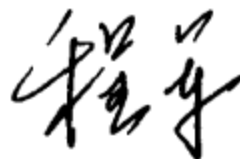
通用塑料是按功能与用途人为地分出的一类塑料,尽管只有7种(如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、ABS、聚甲基丙烯酸甲酯和氨基塑料等),但其产量占据了整个塑料产量的90%以上,其用量也占据了整个塑料用量的80%以上。这主要源于通用塑料所具备的良好综合特性,优越的成型加工性能、耐化学性和光、电、磁等功能特性所致。尽管其力学性能、耐热性能和耐自然老化性能偏低,然而其突出的可配制性和可调节性弥补了其大部分缺陷,如通过配方设计技术、交联、共聚、共混、合金化、填充、增强、纳米改性等技术可有效地改善并提高原有特性,方法得当还可赋予其新的功能特性,使之成为工程结构材料和功能材料。

通用塑料在塑料界被称为大宗塑料品种。这源于其产品的种类繁多,形式多样、性能各异、色彩斑斓,极大地丰富了消费市场之故。如口径大小不一、适合不同场合应用的管材与管件、壁厚均匀安装方便的板(片)材,装配简便易行、经久耐用的型材与异型材,形形色色的薄膜制品,质地柔软美观大方的人造革与合成革,密度小于水密度的泡沫塑料制品,结构复杂轻质耐用的工业结构制品,集使用与装饰为一体的日用消费品,起着粘接坚固作用的胶黏剂,表面工程之瑰宝——涂料以及运用高新技术开发的崭新成果——食品、制药、染料和精细化工业使用的氨基塑料微胶囊等,都是通用塑料为社会的发展与人类的进步所做的奉献。

近年来,高新技术在通用塑料材料研究、产品设计开发与制造及改性中得到广泛应用,取得了累累硕果。为推广宣传这些成果,我们组织编写了《通用塑料手册》一书,书中详细介绍了聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、ABS、聚甲基丙烯酸甲酯和氨基塑料等主要品种与性能,改性技术、配方设计与产品成型加工技术等内容,相信此手册是塑料从业人员必备、必读之书。若此手册能对我国的塑料工业的发展起到一定的推动作用,那么我们将感到无比欣慰。

随着科学技术的发展及其在塑料工业中的应用,通用塑料还将得到快速发展,各种有价值的成果将不断出现,这样将要求对此手册进行不断地改进,充实新技术、新内容,使之更贴近于读者、更贴近于实践,更贴近于创新与发展。

主编



前 言

通用塑料(聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、ABS、聚甲基丙烯酸甲酯为代表的丙烯酸塑料以及热固性氨基塑料等)是塑料材料应用量最大,应用范围最广,产量占整个塑料产量 90% 以上的塑料品种,属大宗塑料品种,在国民经济建设,特别是在建材行业、包装行业、家具、农业等国计民生中起了举足轻重的作用。

为了推广宣传近年来通用塑料研究与应用成果,在中国兵器科学研究院领导和兵器工业集团公司第五三研究所领导的大力支持下,我们组织编写了《通用塑料手册》一书,全书共 8 章,详细介绍了聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、ABS、聚甲基丙烯酸甲酯与氨基塑料的主要品种与性能、材料改性技术和配方设计技术与制品成型加工技术。在主要品种与性能中列举了国内外主要品种、牌号、生产厂家及性能;在材料改性中,以实例为主介绍了交联、接枝、共混(合金化)、填充、增强和纳米改性的方法步骤、性能与效果评价;在配方设计与成型加工中,以产品为主线逐一介绍了各产品的选材、配方设计、组分调整、制备方法与工艺条件、性能分析与效果评价。

本手册注重实用性、先进性和可操作性,理论叙述从简,实际操作从详,以实用技术与产品为主线分别加以介绍,这样可提高本手册的可读性及可仿效性。本手册适用于塑料材料研究与应用人员、产品设计人员、产品制造人员、销售人员、教学人员阅读。若本手册能对我国的塑料行业的发展起到一点有益作用,那么作者将感到无比欣慰。

在本书编写过程中得到了国内专家的指导,特别是兵器工业集团第五三研究所领导和广大科技人员给予了大力协助与支持,为本书编写提出宝贵意见,提供了大量详实资料,再此谨表衷心感谢。

由于水平有限,书中错误在所难免,敬请批评指正。

《通用塑料手册》编委会

2007 年 3 月

目 录

第 1 章 概述	1	1.3.17 二次成型	27
1.1 通用塑料改性技术	1	1.4 塑料性能测试方法	27
1.1.1 化学改性	1	1.4.1 物理性能	27
1.1.2 合金化(Alloy)A 与掺混(Blending)B 改性技术	3	1.4.2 力学性能	30
1.1.3 复合化(Composite)C 改性技术	4	1.4.3 热性能	37
1.1.4 掺杂(Doping)D 改性技术	5	1.4.4 电性能	40
1.1.5 填充(Filling)F 改性技术	5	1.4.5 环境适应性	41
1.1.6 纳米(Nanometer)N 改性技术	6	1.4.6 老化性能	42
1.2 通用塑料配方设计技术	6	第 2 章 聚乙烯	45
1.2.1 配方设计的基本内容	7	2.1 主要品种与性能	45
1.2.2 配方设计的基本原则	7	2.1.1 简介	45
1.2.3 塑料配方设计方法	8	2.1.2 低密度聚乙烯(LDPE)	50
1.2.4 添加组分(助剂或添加剂)的作用	9	2.1.3 高密度聚乙烯(HDPE)	76
1.2.5 配方设计的基本程序	20	2.1.4 线型低密度聚乙烯(LLDPE)	101
1.3 塑料成型加工技术	22	2.1.5 超高相对分子质量聚乙烯 (UHMWPE)	119
1.3.1 模压成型	22	2.2 聚乙烯改性	124
1.3.2 层压成型	22	2.2.1 聚乙烯的接枝改性	124
1.3.3 冷压成型	22	2.2.2 聚乙烯的交联改性	132
1.3.4 传递成型	22	2.2.3 聚乙烯共混(聚)改性	137
1.3.5 低压成型	23	2.2.4 聚乙烯的填充与增强改性	144
1.3.6 挤出成型	23	2.2.5 聚乙烯的纳米改性	155
1.3.7 挤拉成型	23	2.3 聚乙烯制品的配方设计与成型 加工	167
1.3.8 注射成型	23	2.3.1 聚乙烯管材的配方设计与成 型加工	167
1.3.9 吹塑成型	24	2.3.2 聚乙烯板(片)材的配方设计 与成型加工	178
1.3.10 浇注成型	25	2.3.3 聚乙烯薄膜制品的配方设计 与成型加工	185
1.3.11 手糊成型	26	2.3.4 聚乙烯中空制品	198
1.3.12 纤维缠绕成型	26	第 3 章 聚丙烯	205
1.3.13 压延成型	26		
1.3.14 涂布成型	26		
1.3.15 树脂传递模塑(RTM)	26		
1.3.16 发泡成型	26		

3.1 主要品种与性能	205	型加工	438
3.1.1 基本特性	205	4.3.4 PVC 薄膜的配方设计与成型加工	461
3.1.2 国内生产厂家、牌号与性能	209	4.3.5 PVC 人造革配方设计与成型加工	480
3.1.3 国外生产厂家、牌号与性能	224	4.3.6 PVC 合成木材的配方设计与成型加工	485
3.1.4 PP 成型加工性能	237	4.3.7 PVC 密封制品的配方设计与成型加工	493
3.1.5 应用	239	4.3.8 PVC 中空制品的配方设计与成型加工	498
3.2 聚丙烯改性	239	4.3.9 PVC 医用制品配方设计与成型加工	507
3.2.1 聚丙烯(PP)接枝改性	239	第 5 章 聚苯乙烯(PS)	513
3.2.2 PP 的交联、共混改性	248	5.1 主要品种与性能	513
3.2.3 聚丙烯的增韧改性	257	5.1.1 聚苯乙烯树脂	513
3.2.4 PP 的填充与增强改性	265	5.1.2 聚苯乙烯珠粒发泡料	548
3.2.5 PP 纳米改性	281	5.2 聚苯乙烯改性	560
3.3 聚丙烯制品的配方设计与成型加工	289	5.2.1 聚苯乙烯(PS)的共聚改性	560
3.3.1 聚丙烯管材	289	5.2.2 聚苯乙烯的接枝改性	567
3.3.2 聚丙烯板(片)材	297	5.2.3 聚苯乙烯增韧改性	572
3.3.3 聚丙烯薄膜	306	5.2.4 聚苯乙烯共混(合金化)改性	575
3.3.4 汽车用聚丙烯制品	316	5.2.5 聚苯乙烯填充改性	581
3.3.5 家电用聚丙烯制品	324	5.2.6 聚苯乙烯增强改性	587
第 4 章 聚氯乙烯(PVC)	336	5.2.7 聚苯乙烯纳米改性	588
4.1 主要品种与性能	336	5.3 聚苯乙烯制品配方设计与成型加工	593
4.1.1 基本特性	336	5.3.1 PS 泡沫塑料制品配方设计与成型加工	593
4.1.2 国内生产厂家、牌号与性能	337	5.3.2 聚苯乙烯家电制品配方设计与成型加工	602
4.1.3 国外生产厂家、牌号与性能	344	5.3.3 聚苯乙烯鞋材专用料	607
4.1.4 PVC 的成型加工性能	347	第 6 章 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)塑料	610
4.1.5 应用	348	6.1 主要品种与性能	610
4.2 聚氯乙烯(PVC)改性	349	6.1.1 基本特性	610
4.2.1 PVC 共聚改性	349	6.1.2 国内生产厂家、牌号与性能	613
4.2.2 PVC 交联改性	352	6.1.3 国外生产厂家、牌号与产品性能	619
4.2.3 PVC 共混改性	364	6.1.4 ABS 的成型加工性能	627
4.2.4 PVC 填充改性	378	6.1.5 应用	628
4.2.5 PVC 纤维增强改性	388		
4.2.6 PVC 纳米改性	400		
4.3 PVC 配方设计与制品成型加工	411		
4.3.1 PVC 管材与管件的配方设计与成型加工	411		
4.3.2 PVC 板(片)材的配方设计与成型加工	429		
4.3.3 PVC 型材与异型材配方设计与成型加工			

6.2 ABS 改性技术	628	7.2.2 纤维增强改性 PMMA	730
6.2.1 ABS 接枝改性	628	7.2.3 PMMA 纳米改性	734
6.2.2 ABS 增韧改性	639	7.3 PMMA 制品配方设计与成型加工 ...	746
6.2.3 ABS 共混合金化改性	645	7.3.1 PMMA 工业制品	746
6.2.4 ABS 填充改性	665	7.3.2 医用 PMMA 制品	754
6.2.5 ABS 纤维增强改性	672	第 8 章 氨基塑料	759
6.2.6 ABS 纳米改性	679	8.1 主要品种与性能	759
6.3 ABS 制品的配方设计与成型		8.1.1 简介	759
加工技术	685	8.1.2 脲甲醛的主要品种与性能	760
6.3.1 汽车用 ABS 制品的配方设计		8.1.3 三聚氰胺甲醛主要品种与性能 ...	763
与成型加工技术	685	8.1.4 脲三聚氰胺甲醛	769
6.3.2 家电 ABS 制品配方设计与成		8.1.5 苯胺-甲醛	770
型加工技术	693	8.1.6 低醚化度甲醚化氨基树脂	771
6.3.3 其他 ABS 制品的配方设计与成		8.1.7 高醚化度甲醚化氨基树脂	771
型加工技术	706	8.2 氨基塑料的改性	772
第 7 章 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)	714	8.2.1 氨基塑料的共(聚)混改性	772
7.1 主要品种与性能	714	8.2.2 氨基塑料的填充改性	782
7.1.1 基本特性	714	8.2.3 氨基塑料的纤维增强改性	788
7.1.2 国内生产厂家、牌号与产品性能 ...	714	8.2.4 氨基塑料的纳米改性	795
7.1.3 国外生产厂家、牌号与产品性能 ...	716	8.3 氨基塑料制品的成型加工	797
7.1.4 PMMA 的成型加工性能与应用 ...	722	8.3.1 氨基塑料板材	797
7.2 聚甲基丙烯酸甲酯改性	723	8.3.2 氨基塑料工业品	811
7.2.1 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)增韧		8.3.3 氨基树脂微胶囊	818
改性	723	参考文献	824

第1章 概述

通用塑料主要包括聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、ABS(丙烯酸-丁二烯-苯乙烯)、聚甲基丙烯酸甲酯和氨基塑料等,是目前产量最大、应用范围最广、成型工艺简便、成本低廉的一类塑料品种。其产量占整个塑料产量的90%以上,故又称之为大宗塑料品种。

通用塑料具有良好的耐化学药品性,电性能等功能特性,其成型加工性能和可调节性突出,然而耐热性均低于100℃以下,力学性能一般。由于其结构特征和优越的可加工、可调节性,可通过不同的改性方法对其改性,使之能满足工程结构应用需求而作为工程结构材料使用,有的还可用作功能材料。

通用塑料产品繁多、性能各异,主要包括管材与管件、板(片)材、型材与异型材、薄膜、人造革、中空产品、泡沫塑料产品、工业零配件、日用消费品、胶黏剂、涂料和微胶囊等。这些产品在工业、农业、国防工业广泛应用,特别是建材、包装、石油化工、家电、电子电器、玩具、家具、农田水利等方面用量甚大。目前已成为国民经济建设和国防建设不可或缺的重要材料之一。随着高新技术的发展,性能优越、功能齐全的通用塑料产品不断涌现,将为国民经济和国防建设的发展发挥愈来愈大的作用。

1.1 通用塑料改性技术

由于通用塑料结构特点所致,其耐热性和耐自然老化性能较差,纯通用树脂制成的制品无法使用,有的甚至无法制成制品。只能通过配方设计,添加助剂或填料才能制成可用制品。然而,即使用通用树脂制成制品,由于其力学性能一般,耐热性低于100℃,也无法作为工程结构制品。所以,还应对其进行改性。通用塑料的改性方法主要分化学改性和物理改性两种。化学改性通常在树脂合成中完成,或者在二次合成中进行。涉及的主要方法是接枝或嵌段共聚和交联等改性技术,以期改进其分子结构,从根本上提高其自身特性。化学改性技术在树脂合成中运用较多。而物理改性则在塑料成型加工中运用更为普遍,且工序简便,可操作性强,改性成效尤为显著,而且成本低廉。经过多年的研究与应用,逐步形成了一整套物理改性技术体系,那就是人们熟知的A.B.C.D.F.N改性技术。所谓A是英文Alloy的第一个字母,为合金化改性;B是英文Blending的第一个字母,为掺混(又称共混)改性;C是英文Composite的第一个字母,为复合化(又称增强);D是英文Doping的第一个字母,为掺杂改性,该技术来自于半导体材料掺杂技术,在塑料改性中主要用于功能材料的改性;F是英文Filling的第一个字母,为填充改性;N是Nanometer的第一个字母,为纳米改性。

1.1.1 化学改性

化学改性主要方法有两种:交联改性与共聚改性。

1. 交联改性技术

交联方法有很多,常见的有物理辐射交联和化学交联。其中化学交联又有连续硫化交联、过氧化物交联和硅烷交联。

物理辐射交联必须建立钴源或电子加速器辐射源,又称高能电子束辐照交联,其交联设备庞大复杂,要求建立专用厂房和配套设备,有严格的安全保护装置。此交联方法加工工艺复杂,操作难度高,投资大,成本高,产品质量不稳定。

化学交联法中,连续硫化法以过氧化物为引发剂,在引发剂分解温度以下低温挤出聚合物成型后,在长达100m左右连续硫化管道内加热到引发剂分解温度以上,在高温下进行交联反应,可见连续硫化

法设备占用面积大,需要庞大的专用厂房,而且热效率低,能耗大,交联速度慢,加工时间长,成本高,操作工艺复杂。

过氧化物交联法是将聚合物、过氧化物、助剂进行混合后,经加工成型机械塑制成半成品。将半成品在受热高温条件下,过氧化物分解交联处理得到交联塑料制品。此法需用密炼机混炼,故能耗较大、加工工艺处理复杂,影响产品质量因素较多,生产成本也较高。

硅烷交联法与上述各法比较,有极显著的优越性:加工工艺简单,操作方便,可利用现有塑料加工设备加工,能耗低,原料来源广,产品成本低。确实是一种投资少见效快的好方法。

(1) 硅烷交联反应步骤。按配方将称量正确的原料、助剂经高速捏合机混合均匀后送入双螺杆挤出造粒流水线,在双螺杆挤出机料筒内,控制一定的温度,用过氧化物作引发剂,聚合物和硅烷发生接枝反应,并被造成可交联塑料粒料,供用户注塑或挤出成型制品。最后将注塑或挤出成品暴露于湿气或热水中,从而引起硅烷的水解,并通过缩聚反应形成 Si-O-Si 键交联成交联聚烯烃产品。

(2) 工艺流程简图。见图 1-1。

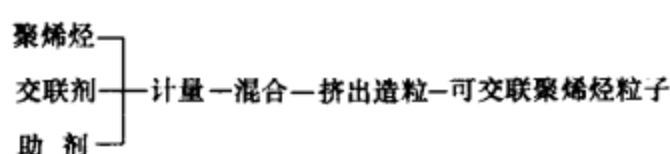


图 1-1 工艺流程

(3) 工艺条件。

设备: TE-60 双螺杆挤出机流水线

加热温度: ①加热 120℃; ②加热 160℃; ③加热 180℃; ④加热 200℃; ⑤加热 200℃。

螺杆转速: 60r/min~100r/min。

切粒机转速: 30r/min~60r/min 使切出的粒子符合 $\phi 3\text{mm} \times 4\text{mm}$ 的要求。

交联改性技术主要用于聚乙烯和聚丙烯等聚合物的改性,使其由线性分子结构改变成网状立体结构,从而提高其物理力学性能和耐热性。可使通用塑料改性成为工程塑料或接近工程塑料的水平。

2. 共聚改性技术

结构决定性能,通用树脂的基本特征是结构的多层次性,每一层次结构的改变都会为聚合物的性能改进提供良好的机遇。而采用共聚技术改变聚合物分子链上原子或原子团的种类或组合上其他单体是对聚合物改性最为有效,最为直接的技术。常采用的方法是:

(1) 对均聚物链结构的控制法。采用不同的催化剂和聚合方法,可控制聚合物的链结构,制备出结构性能差异较大的聚合物。如具有工程塑料显著特征的超高分子量聚乙烯的合成就是一明显实例。

(2) 通过共聚反应改进聚合物的性能法。在聚合过程中引入共聚单体,可为通用树脂结构的化学组成、分子形态控制和改变提供无限的可能,由此可以开发出品种多样、性能广泛的聚合物新材料。如: 乙烯与 α 烯烃共聚物、烯烃与 EPDM 橡胶共聚物、乙烯-乙酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯共聚物、丙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-马来酸酐共聚物等。其共聚的方法主要有: 接枝共聚、嵌段共聚、互穿网络共聚、离子共聚和微观复合共聚技术等。

(3) 在聚合反应釜中制备共聚物法。通用塑料共混物或合金通常是采用机械共混法获得,随着高分子催化剂的研制和聚合技术的发展,现已逐步建立起一种直接在聚合反应釜中进行聚合物共聚改性技术,即反应器制备共混物技术。通过多步反应聚合,可将弹性体、高性能树脂单体和改性剂等与通用树脂聚合,制成分子聚集态和性能与原树脂截然不同的新生共聚物。此技术的优点是: ①共混物直接由单体聚合而成,组分间相容性更好; ②减少制造步骤,降低成本; ③改性组分分散更均匀,可生成与主体聚合物间的化学键,新生共聚物性能更为优越; ④对组分黏度及黏度比的限制更小,从而使改性组分的

选择范围更广；⑤可在反应中控制组成聚合物的化学结构和物理性能，制备出按常规法制备不出来的共混物。

(4) 常采用的聚合技术。①通过聚合物化学反应制备衍生物：如氯化聚乙烯、聚丙烯和氯磺化聚乙烯等。②接枝反应改进非极性聚合物的相容性：引入极性基团可明显改进聚合物的性能。常用的极性基团有：羧酸、羧酸酯或酐等。接枝的方法有气相法、液相法、固相法、化学接枝法和辐照法等。接枝产物的性能和质量取决于通用树脂类型，接枝单体的种类、含量和平均相对分子质量等。

1.1.2 合金化(Alloy)A 与掺混(Blending)B 改性技术

A 改性技术实为合金化技术，它是由两种或两种以上的聚合物，以相同或不同的比例进行复合，制成相容性或部分相容性的新材料。所采取的方法是掺混(共混)技术，有时也采用共聚技术。B 改性技术实为掺混技术，目前多称之为共混技术，由于其改性方法与合金化基本相同，现就两种改性技术一并加以介绍。

共混或合金化改性是将橡胶、通用工程树脂、其他树脂与通用树脂在高性能混炼设备中进行共混或混炼，使各组分之间达到基本相容或部分相容或分相紊合，从而生成一种与原聚合物不同聚集态结构和性能的共混物或聚合物合金的技术。

1. 物理共混技术

根据聚合的状态可将物理共混技术分为五种方法：

(1) 粉料共混技术。将两种或两种以上不同的粉状聚合物在混合设备中加以混合，形成各组分均匀分散的粉状聚合物合金的方法称为粉料共混法。共混时，可加入各种塑料助剂(例如增塑剂、稳定剂、润滑剂、着色剂、填充剂等)。个别品种粉料共混物可直接用于模压、压延、注塑或挤出成型，但大多数情况下，粉料共混只是生产塑料合金的不可缺少的重要工序，粉料共混后再经熔融挤出造粒后才可用以成型加工。

粉料共混设备简单、操作容易，但共混物质量差，有的塑料合金制品的形态结构达不到微观或亚微观均匀分散的程度，性能不能充分优化，严重者还会造成聚合物各组分不相容或引起分相现象，致使无法成型制品。最好的方法是加入适量的相容剂或对各组分粉料进行相容性处理，方可制得优质合金。该技术适用于各种通用塑料共混。

(2) 溶液共混技术。按配方设计，将各组分树脂加入同一溶剂中(或分别溶解后再混合)，搅拌混合均匀，加热使溶剂挥发掉，便制得共混物。此技术适用于可溶聚合物和液态聚合物等，常用于实验室试验研究。

(3) 乳液共混技术。按照配方设计，将各组分聚合物乳液加入混合设备中进行共混均匀后，再加入凝聚剂，使各种聚合物共沉析后便制得聚合物合金。此法适用于乳液状聚合物改性或以乳液状应用的聚合物改性，常用于实验室试验研究中。

(4) 熔体共混技术。按配方设计配料后，运用双螺杆挤出机或单螺杆挤出，在树脂熔融温度以上，进行共混或混炼制备出聚合物共熔体，而后再冷却造粒。这是目前应用最为普遍的改性方法，适用于各种通用塑料改性。

(5) IPN 技术。这种方法是 20 世纪 70 年代以后开发的一种特殊方法，所得高分子合金为互穿网络聚合物(Interpenetrating Polymer Networks, IPN)。其典型操作过程是，先制备一适度交联的聚合物网络(聚合物 A)，将其在含有活化剂和交联剂的第二种聚合物(聚合物 B)单体中溶胀，然后引发聚合，于是第二步反应所产生的交联聚合物网络与第一种聚合物网络相互贯穿，实现了两种聚合物的合金化。在此高分子合金体系中，两种不同聚合物之间并未发生化学反应，而是通过在两相界面区域不同链段的扩散和纠缠达到两相之间良好的结合，所以 IPN 是一种物理共混物。IPN 技术发展很快，该类高分子合金品种技术较成熟，并已投入市场。

2. 化学反应共混技术

(1) 反应增容共混法。当两种聚合物热力学相容性不良,但还要进行物理法共混时,由于共混产物形态的不均匀,其性能往往很不理想,例如力学性能差、易开裂等。加入某种相容剂,促进两聚合物组分之间的相容,则可以克服上述困难。

相容剂有两类。一类是不与参与共混的两聚合物组分起化学作用,称为非反应型相容剂。这类相容剂的作用是,降低两相之间界面能;促进共混过程中相的分散;阻止分散相的凝聚;强化相间的粘结。非反应型相容剂的增容作用一般不强。另一类为反应型相容剂,它们与参与共混的两聚合物组分在共混过程中发生化学反应,因而形成一种新的化合物,促进了原料聚合物之间的相容,属于一种强迫性增容,故而增容效果一般强于非反应型相容剂。使用反应型相容制造高分子合金的方法,人们称之为反应增容共混法。

反应型相容剂主要是一些含有可与共混聚合物组分起化学反应的官能团的聚合物。反应型增容的概念包括:外加反应型相容剂与共混聚合物组分反应而增容;也包括使共混聚合物组分官能化,并凭借相互反应而增容。例如,在 PE/PA 共混体系中外加入羧化 PE 就属于前一种情况,若使 PE 羧化后与 PA 共混则为后一种情况。这两个例子的增容反应均为羧基(羧化 PE 上含有)与氨基(PA 上含有)反应的类型。其他常用的增容反应类型还有:酸酐与氨基反应型;环氧基与氨基或羧基反应型等。

(2) 反应挤出法。在双螺杆挤出机中,与进行化学反应的同时完成共混为此法的特点。用于此法的双螺杆挤出机称为反应挤出机,多为啮合型同向旋转类,要求原料物供给及输送连续且平稳;反应时间及温度的调节准确、方便;螺杆长径比较大(可达 60 或更大),物料停留时间长,混炼均匀。可见,反应挤出机的设计和制造比一般双螺杆挤出机更要严格,价格亦高些。但作为反应设备,它却比化工反应设备的总投资低廉。此外,反应挤出机也常用于反应增容的实施,使反应增容技术与共混一步完成。

(3) 动态硫化法。此法最初始于橡胶类聚合物的共混(并用),随后推广到各种热塑性弹性体与树脂的合金化。其实质是在硫化剂或交联剂存在下,于熔融混炼共混过程中,在均匀混合分散的同时进行交联反应而形成高分子合金。反应过程往往比较复杂,不仅有交联物,而且有接枝物,甚至有 IPN 的生成。

动态硫化法生产效率高,产物性能提高显著。不过,其适应聚合物范围较窄,控制要求严格。

(4) 分子复合法。这是一类使刚性棒状聚合物成分子状分散于另一柔性聚合物连续相中的方法,由于很少量(百分之几)分散相就可使基体聚合物的强度和弹性模量产生飞跃,因而自开创以来,倍受人们重视。尼龙 6(PA6)与聚对苯二甲酸对苯二胺(PPTA)的共混合金就是一个典型实例,后者作为分散相,其形成的微丝直径仅 15nm~30nm,长度 600nm 左右。分子复合法的基本实施技术是熔融共混,为达到分子复合的形态结构,分散相有必要采用原位聚合技术。

3. 各种技术综合利用的方法

近年来制造塑料合金已更多地重视各种生产方法的综合利用,因为这样可更大程度地起到提高材料性能的作用。例如商品名为 CATALLOY 的塑料合金,其制造工程是多元共聚、接枝反应、合金化一体完成,这种聚烯烃类合金,具有微观相分离形态,其热变形温度高达 250℃。又如商品名为 EXL3386 的塑料合金,其制造是综合了共聚、多重乳液聚合、反应挤出等技术的工程,产物具有卓越的冲击强度。

1.1.3 复合化(Composite)C 改性技术

复合化改性通常称之为增强改性技术。主要采用纤维增强材料与树脂基体复合制成复合材料。这是提高材料力学性能、耐热性和耐老化性能等重要的改性方法已广泛应用。

复合化(增强)技术早期主要用于热固性塑料改性,后来又用于热塑性塑料改性。通用塑料的复合改性主要目的是使其工程化或结构化。所选用纤维以玻璃纤维居多,另外还有碳纤维、芳纶纤维等。常用的纤维见表 1-1。

表 1-1 常用的增强材料

种 类			品 名	特 性
无机纤维	结晶性	陶瓷纤维	碳纤维	耐热性优良
			碳化硼	耐热性优良
			碳化硅	耐热性优良
		石棉	石棉	耐热性优良
		金属	铬	耐热性良好
	不锈钢		耐热性优良	
	非晶性硅酸盐化合物纤维		玻璃纤维	耐热性良好
有机纤维	芳纶纤维		Kevlar 纤维	耐热性良好
	高拉伸 PE 纤维		Spectra dyneema	耐热性一般 耐热性一般

纤维材料与通用树脂亲合力小,故制备复合材料时,通常要对其表面进行改性,改性的方法是用偶联剂处理。特别是硅烷偶联剂。经表面处理的纤维增强材料与树脂的亲合力得到改善,润湿性得到加强,这样更有利于发挥其增强效果。

1.1.4 掺杂(Doping)D 改性技术

掺杂改性主要来自于半导体材料的制造技术,后来用于塑料改性,主要用于电功能材料的改性与制备,如用结构导电高分子材料掺杂通用塑料制备导电塑料,用于电磁屏蔽材料。这种技术在通用塑料改性中运用较少,在此不加赘述。

1.1.5 填充(Filling)F 改性技术

采用粒状、片状晶须或其他形状的填料填充通用树脂可制备填充塑料。填料的添加可明显改善塑料的刚性与冲击强度的平衡性,提高其强度和刚性及耐热性能。特别是经改性的通用树脂可制备性能优良,满足工程需求的塑料。制备得当还可赋予填充塑料其他功能特性,是目前改善和提高通用塑料性能并使其工程化的十分有效、简便、经济适用的方法。

填充剂又称为填料,是为了提高制品的物理力学性能,或降低成本及树脂的单耗而加入的。加入适量的填料也可以改善塑料的成型性能和力学特性。

填料按化学组成可分为有机填料和无机填料;按其来源可分为矿物性、植物性和合成填料;按其形状可分为粉状、纤维状和片状填料;按其在成型中所起的作用分为增强型和增量型填料。增强型填料可提高制品的物理力学性能,又称为增强剂或增强材料;增量型填料可增加制品的体积,降低成本。常用的粉状填料有木粉、碳酸钙、石棉粉、滑石粉、陶土、硅藻土、云母粉、石墨粉、炭黑粉等;纤维状填料有石棉和玻璃纤维等;片状填料有纸、棉布、玻璃布、玻璃毡(带)等。

关于填料的作用机理,一般解释为:填料粒子的活性表面与一些聚合物大分子链相结合,形成交联结构。当其中的一个分子链受到应力作用时,可通过这些交联点将应力分散传递到其他分子上。如其中某一链断裂,其他链同样可起到加固作用,而不会迅速影响到整个制品。

填料与聚合物大分子系依靠次价力起作用,二者的亲合性好,则结合力大;反之结合力就小。为了增强填料与聚合物大分子间的结合力,最好先用偶联剂对填料进行处理,然后再加到聚合物中。偶联剂可改善填料与大分子间的结合性能,但同时使成本有所增加。

粉状填料的加入会降低聚合物的结晶倾向和溶解度,同时使聚合物的熔体黏度增大,玻璃化温度 T_g 和硬度发生变化。有的填充剂能显著改善塑料的耐磨性和自润滑性(如二硫化钼),有的能提高塑料的光老化性能(如炭黑),大部分无机填料都能降低塑料的线膨胀系数和制品成型收缩率,并能

提高塑料的耐热性、阻燃性和强度。填料的用量要适当，过多会使塑料强度降低，通常在塑料组成的 40%以下。近年生产的一些高填充泡沫塑料，填料与聚合物的用量比达到(1~1.5)：1。各种常用填料见表 1-2。

表 1-2 常用的填料

种类	形 状	品 名	主 要 成 分	特 性 及 用 途
无机化合物	纤维状	石棉	Ca、Mg、SiO ₂	灰色，耐化学性能好，也可用作增强剂
	粉末状	碳酸钙	CaCO ₃	白色，价廉，制品尺寸稳定性好，用于聚烯烃、PVC 等
		石膏	CaSO ₄	白色，价廉，制品尺寸稳定性好，用于 PVC、丙烯酸类树脂等
		矾土	Al ₂ O ₃	白色，电气性良，制品尺寸稳定性好，用于 PVC、聚烯烃等
		黏土	Al ₂ O ₃	白色
		滑石粉	MgSiO ₃	灰色，硬度大
		二氧化硅 (气相法)	SiO ₂	白色、有消光性、触变性；用于 PVC，环氧不饱和聚酯等
		炭黑	C	黑色，用于 PVC 聚烯烃等兼有着色剂、光屏蔽剂作用
		石墨	C	黑色，耐磨，用于尼龙浇注制品
		二硫化钼	MoS ₂	自润滑，耐磨性好，用于尼龙浇注制品
有机化合物	纤维状	棉绒		质轻，耐冲击
		纤维粉		质轻，耐冲击
		纸浆		质轻，耐冲击
	粉末状	木粉		质轻
		树脂粉		

填充改性中的关键技术与解决的方法如下。

(1) 关键技术。①填料在基体中良好的分散；②基体树脂对填料良好的湿润；③填料与基体树脂良好的粘合。

(2) 解决方法。已发展了许多技术对基体树脂、填料、树脂与填料的界面进行处理和改性：①基体树脂改性。不同聚合物混合，结晶聚合物非晶化，引进极性基团，共聚，交联。②填料处理。热处理，物理处理，偶联剂处理，化学处理。③填料与聚合物接触。熔融态共混，用聚合物包裹填料，单体在填料表面聚合，聚合物接枝到填料表面。

原则上，上述方法均可用于通用树脂的填充增强复合改性，制备性能优良的工程化通用塑料。

1.1.6 纳米(Nanometer)N 改性技术

纳米改性是采用机械共混、原位聚合、插层、溶胶-凝胶和分子组装等技术，将纳米级无机粒子、陶瓷粒子、金属粒子、半导体粒子、纳米碳管、纳米线等均匀地分散于树脂基体中形成新型的塑料体系。纳米物质在体系中通过其小尺寸效应、体积效应、表面或界面效应来提高塑料的力学性能和热性能，并可赋予塑料新的功能特性。是目前乃至将来塑料材料改性所追求的高新技术，代表了塑料材料乃至材料科学发展的重要方向之一。

1.2 通用塑料配方设计技术

众所周知，树脂的发展经历了三个阶段：即天然树脂的发现与应用阶段；合成树脂的开发涌现阶段；塑料工业形成高速发展与树脂改性阶段。截止目前，已实现工业化规模生产的树脂多达几百种，而且随

着合成和改性技术的不断进步,每年又有大量的新型树脂品种和改性树脂品种面世。大量树脂品种的存在给选材带来极大的方便,增大了产品设计的自由度。然而,在实际生产中,尽管树脂品种不少,但还没有一种树脂在不经改性或配制就能制备出满足使用性能要求的制品来。这是因为塑料材料与传统的金属、陶瓷等在性能上有所不同。传统材料已实现标准化,其选材、设计与加工可分开进行。而树脂材料与其相比迥然不同,其不确定因素较多,可调节性和可配制性较强,树脂的选材、产品设计和制造工艺与加工性能密不可分。尽管每一种树脂有其独到之处,但都具有一定的局限性,在性能方面尚存在一定的缺陷与不足。迄今尚未发现在不添加任何物质或不进行任何改性就能生产出满足应用要求且耐久性优良的产品。鉴于这种情况,对塑料制品进行配方设计显得尤为重要,是塑料制品制备过程中极为重要的工作环节。

1.2.1 配方设计的基本内容

塑料配方设计是以改善或提高树脂的性能特性,使之满足欲加工制品或特定应用的使用性能和耐久性要求为目的,在吸收前人经验与教训的基础上,运用先进而有效的技术或方法,确定在所选用树脂中要添加其他物质或组分量的过程。

塑料配方设计的基本内容是:首先应充分了解树脂性能特点,尤其是已选定树脂的优缺点,并根据应用或制品对材料的使用性能要求,找出树脂的不足或缺陷,并将要解决的问题按照主次加以排序。然后,再选择改性技术或方法,即如前所述的 ABCDFN 技术,最后是选定添加组分(又称为添加剂或助剂)并确定其用量。目前常用的添加组分(助剂)较多,既有无机物质,又有有机物质,既可是大分子材料,也可以是小分子物质,具体有增强剂、填充剂、增韧剂、增塑剂、稳定剂、固化剂、着色剂、阻燃剂、抗氧剂、发泡剂等。针对树脂存在的缺陷选用添加组分并确定其用量,是配方设计的核心工作。通常要借鉴前人的配方设计和制品加工经验教训,选定添加组分并确定其用量,必要时还要进行试制,以求配方设计合理,在确保最终制品使用性能的前提下,尽量降低成本。可以说,塑料配方设计工作就是对添加组分的选用和用量确定工作。以最少的组分,最合理的用量,设计出最佳配方,制备出性能优异的制品是配方设计的最终目标。

1.2.2 配方设计的基本原则

塑料配方设计是充分运用添加组分(添加剂或助剂)来改善树脂性能和弥补树脂缺陷或不足的过程,是一项艰苦细微的工作过程,必须进行精心的分析研究,反复试验才能设计出满足使用性能要求的配方,为此在配方设计时应坚持如下原则:

(1) 满足最终产品使用性能与耐久性的原则。塑料制品制备过程中的选材、配方设计、产品设计、配制和成型加工及制品的后处理等工序,最终目的就是制备出质量优良,满足应用要求的制品。配方设计时的主要任务是弄清使用环境条件、使用性能要求,才能选择合适的树脂。

(2) 抓主要矛盾的原则。选定树脂后,通过对树脂性能的了解和分析,用于制备所需制品的树脂可能存在许多缺陷或不足,这时就应根据制品性能要求,找出主次矛盾加以解决。一般情况下,解决了主要矛盾其他矛盾也就迎刃而解。

(3) 充分发挥添加组分(添加剂或助剂)功能的原则。这是配方设计的中心任务,对添加组分选择力求要准,用量适当。要做到这一点,除具有丰富的实践经验外,还要吸取前人的经验和教训,弄清各添加组分功能,结合应用性能要求与树脂本身特性,制订几套用量确定方案,再进行试验加以确定,用一个添加组分能解决的决不用两个组分。

(4) 降低成本的原则。配方设计时,除考虑性能外,还必须认真考虑到原材料的来源与成本。在同等性能条件下,要选择原材料来源广,产地近,价格低廉的品种。

(5) 依据添加组分性能的设计原则。配方设计时,要充分考虑到添加组分(添加剂或助剂)与树脂的相容性。只有添加组分物质与树脂具有良好的相容性,才会均匀地分散于树脂体系中,才能