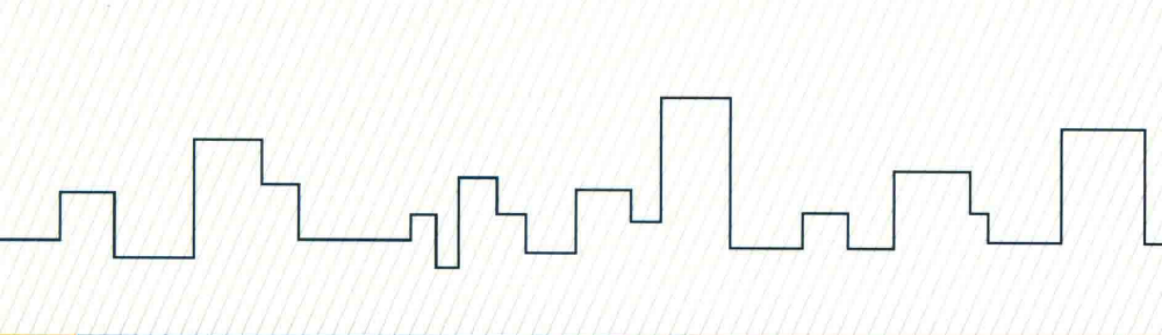




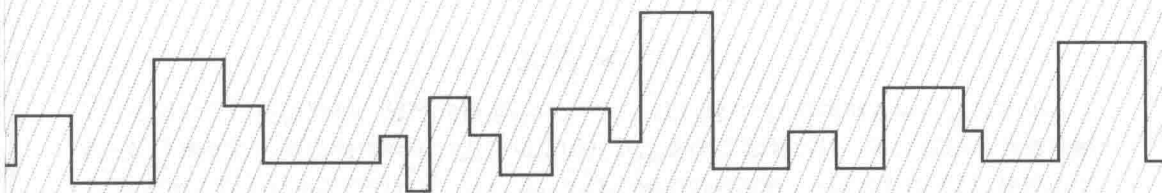
塑料改性技术 及其应用研究

Research on
Modification Technology
and Application of Plastics

姚其海
刘 志 ◎ 著

非外借

 北京理工大学出版社
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS



塑料改性技术 及其应用研究

Research on
Modification Technology
and Application of Plastics

姚其海
刘 志 著



 北京理工大学出版社
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内 容 提 要

本书总结了编者在塑料改性剂应用开发领域的多年研究经验,采用循序渐进的方法,从塑料改性的原理入手,对改性加工的工艺及其加工设备进行了详细的论述,系统地介绍了改性原材料、助剂的性能特点,并结合相应理论对改性原材料、助剂的选择进行了较全面的总结。同时,本书重点介绍了改性塑料在汽车、家电、通信制造、建筑等行业的应用、前景及特点,并从产业经济的各个方面论述了改性塑料今后的发展方向。

本书可供改性塑料行业工程技术人员和管理人员使用,也可供汽车、家电、通信制造、建筑等行业的工程技术人员参考。

版权专有 侵权必究

图书在版编目(CIP)数据

塑料改性技术及其应用研究 / 姚其海, 刘志著. —北京: 北京理工大学出版社, 2019. 4

ISBN 978-7-5682-6952-0

I. ①塑… II. ①姚… ②刘… III. ①塑料—改性—研究 IV. ①TQ320.6

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第072587号

出版发行/北京理工大学出版社有限责任公司

社 址/北京市海淀区中关村南大街5号

邮 编/100081

电 话/(010) 68914775 (总编室)
(010) 82562903 (教材售后服务热线)
(010) 68948351 (其他图书服务热线)

网 址/<http://www.bitpress.com.cn>

经 销/全国各地新华书店

印 刷/河北鸿祥信彩印刷有限公司

开 本/710毫米×1000毫米 1/16

印 张/11

字 数/196千字

版 次/2019年4月第1版 2019年4月第1次印刷

定 价/58.00元

责任编辑/杜春英

文案编辑/杜春英

责任校对/周瑞红

责任印制/边心超

前言 Preface

随着工农业的快速发展,国民经济各行业对材料的需求大大加快,这不仅表现在需求量上,同时也表现在对性能的需求上,即随着各种产品品质的提高,产品对所用材料的性能要求也提高了。对材料本身性能提高的研究是科技工作者重点关注的课题。正是由于对材料研究的力度加大,才使得具有崭新性能的新材料层出不穷,发展很快。由此可知,新材料产业是朝阳产业,充满无限的发展前景和商机,是各国都在大力发展的产业之一。

高分子材料是新材料发展的重要内容,其对于新材料的重要性已被人们认知。因此,高分子材料的发展很快,特别是工程塑料、功能塑料、精细塑料等更是以惊人的速度发展。据统计,2016年世界塑料总产量已达3.4亿吨,近十年总的年均增长率达4%。其中美国塑料总产量居世界第一,达8 000多万吨,其次是日本。世界上几个大的塑料生产国和消费国如美国、日本、德国、韩国、法国、比利时、荷兰、中国,这些国家的年产量都达到1 000万吨以上。

我国高分子材料工业发展速度很快。特别是塑料工业,自2011年起已连续六年年产量超过6 000万吨,年均增长率达10%以上,其中塑料薄膜(包括塑料农膜)和日用品塑料占我国塑料消费量的一半以上,而这些塑料制品对材料的性能要求不高,技术含量低,附加值低。所以我国目前正在调整塑料产业结构,向高技术含量、高附加值产品转移。其中,随着汽车、家电、信息通信、交通运输的快速发展,对高性能塑料材料的需求急剧加大。针对这一情况,加大开发、生产高性能塑料新材料是目前我国调整塑料工业结构的重要内容。同时在企业规模上也要进行整合和重建,以形成具有规模效益的高性能塑料新材料生产基地。

就技术角度来讲,高性能塑料新材料的生产主要有两个途径:一是聚合方法,就是在单体聚合的过程中,通过控制不同单体的比例,以及添加特种单体来合成具有崭新性能或特种功能的新材料,同时在聚合工艺上进行革新,采用定向聚合、茂金属催化聚合、模板聚合、管道聚合等聚合新技术,来合成具有人们所需要的结构及性能的新材料。这种工艺投资较大,研发周期较长,实现工业化生产难度较大,适合大型石化企业的超大规模化生产。二是通过共混等改性的方法来改进塑料材料的性能,通过控制不同聚合物的比例、相容性、界面结构等来达到实现新功能、高性能的新材料的

生产。这一方法具有研发周期短、投资少、见效快、容易工业化生产等优点，因此得到了广泛发展，其发展速度之快已超过预想。这种改性塑料主要是针对汽车、家电、通信、高档工具等的特殊需求而发展的。由于汽车、家电等产品的特殊性及对材料要求的高级化，一般的塑料材料很难满足要求，必须被改性后才可达到应用设计要求。

据统计，我国汽车、家电、通信、高档工具等对各种改性塑料专用料的需求量很大。第一是汽车工业特别是轿车工业对塑料专用料的需求较大。每辆汽车用塑料量约占整个车身质量的15%。2016年我国汽车对改性塑料专用料的需求量达250万吨以上。第二是家电，各种家电产品中都使用了塑料专用料，如冰箱、冷柜、洗衣机、空调、电风扇以及众多小家电等，对各种塑料的需求达400万吨，其中改性专用料约120万吨。第三是通信以及计算机等高端产品，随着通信业的发展，移动电话的用量急剧增加。2016年手机用塑料专用料达28万吨，台式电脑及笔记本电脑对塑料专用料的需求达60万吨。第四是各种电动工具对改性塑料专用料的需求约12万吨。第五是其他行业对改性塑料的需求约35万吨。因此，我国对各种改性塑料专用料的总需求量在2016年达500万吨以上。

从国际上来看，新材料也是各大公司重要的研发内容之一。目前世界500强企业中很多都有自己的材料研发和生产基地，如GE公司、三菱公司、东芝公司、三星公司、LG公司等。从世界范围来看，改性塑料产量达到5 000万吨以上，应用于汽车、家电、通信、计算机等领域，对这些产品的品质保证起到了重要作用。

随着科技的飞速发展和人民生活水平的大幅度提高，消费者、生产者对汽车、家电、计算机、手机等产品质量、功能和外观设计的要求不断提高和多样化，这就要求新材料功能化和多样化，促使企业不断提高对新材料的研发和应用，以提高产品的竞争力，保障企业快速高效发展。改性塑料因其特有的性能、市场的经济性、适应性与快速反应性，在汽车、家用电器和电子通信等领域大有用武之地，对推动我国汽车、家用电器和电子通信产品的性能提升，提高同国外著名品牌的市场竞争力，起到非常重要的作用，具有显著的社会效益和经济效益。

著 者

目 录 Contents

第一章 塑料改性技术原理..... 1

第一节 塑料的共混改性 2

第二节 塑料的填充改性 15

第三节 塑料的增强改性 33

第四节 塑料的阻燃改性 45

第二章 塑料改性设备与工艺..... 50

第一节 混合与提炼 50

第二节 塑料改性通用设备 51

第三节 混炼型单螺杆挤出机 58

第四节 混炼型双螺杆挤出机 62

第五节 往复式单螺杆混炼挤出机 69

第六节 塑料改性工艺 74

第三章 改性塑料的原材料、配方及制备..... 77

第一节 改性塑料配方设计 77

第二节 改性塑料制备技术 84

第三节 常用增韧剂 97

第四节 常用润滑剂 113

第五节 常用相容剂 120

第四章 改性塑料在汽车制造中的应用..... 129

- 第一节 概述 129
- 第二节 汽车保险杠用改性塑料 130
- 第三节 汽车仪表板用改性塑料 134
- 第四节 其他汽车内饰用改性塑料 137
- 第五节 汽车燃油箱用改性塑料 140
- 第六节 发动机周边用改性塑料 144
- 第七节 汽车翼子板用改性塑料 150

第五章 改性塑料在家电制造中的应用..... 153

- 第一节 概述 153
- 第二节 改性塑料在洗衣机中的应用 153
- 第三节 改性塑料在冰箱中的应用 158
- 第四节 改性塑料在空调、电视中的应用 160
- 第五节 改性塑料在小家电中的应用 162
- 第六节 改性塑料在计算机、手机领域的应用 ... 165

参考文献..... 170

第一章 塑料改性技术原理

当前,我国塑料工业正在迅速发展,塑料的应用范围也越来越广泛。随着我国现代化的高速发展,对塑料制品提出了各种新的要求。为了满足不同用途的需要,除积极发展新的合成树脂品种外,还应该利用化学方法或物理方法改变塑料制品的一些性能,以达到预期的目的,这就是塑料改性。一般来说,对塑料改性要比合成一种新树脂容易得多,尤其是物理改性,在一般塑料成型加工工厂都能进行,且容易见效,因此塑料改性工作逐渐得到人们的重视。

塑料改性一般可分为化学改性和物理改性。化学改性又分为接枝共聚改性、嵌段共聚改性和辐射交联改性等;物理改性分为填充改性和共混改性等。也有不按化学和物理分类的方法,而分为发泡改性、交联改性、拉伸改性和复合改性的。

填充改性是指在塑料成型加工过程中加入无机或有机填料,不仅能使塑料制品的价格大大降低,对塑料制品的推广应用有促进作用,而且能显著改善塑料的机械性能、耐摩擦性能、热学性能、耐老化性能等,例如,能克服塑料的低强度、不耐高温、低刚性、易碰撞、易蠕变等缺点。

共混改性是指在原来的塑料基体中,通过各种混合方法(如开放式炼塑机、挤出机等)混进另外一种或几种塑料或弹性体,以此改变塑料性能。共混改性塑料也称为塑料合金。如 ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物),就是综合了丙烯腈、丁二烯、苯乙烯三者的特性,其微观形态结构类似合金。

接枝共聚改性是先将母体树脂溶解在所要接枝的塑料单体中,然后使要接枝的单体聚合,这时形成的树脂便可接枝到母体树脂中去。

嵌段共聚改性是指每一种单体单元以一定长度的顺序,在其末端相互连接,形成一种新的线性分子。根据单体单元的种类,嵌段共聚物可分为二嵌段、三嵌段、多嵌段共聚物。

所谓增强塑料,就是高分子树脂与增强性填料(增强材料)相结合而产生的一

种有机复合材料。玻璃纤维及其制品称为增强材料,而棉布、纸张、无机物粉料等则称为填充材料或改性材料。一些通用塑料经过增强以后,也能作为工程塑料应用。对于某些工程塑料,通过增强,其性能跨进了金属强度范畴,因而大大扩展了热塑性塑料作为结构材料应用于工程领域的广度。

虽然改性能提高塑料制品的某些性能,但也会使塑料原有的一些性能受到影响。例如,加入某些填料会使塑料的绝缘性能、耐腐蚀性能下降,失去塑料原有的一些光泽等。这些弊端可以根据制品的不同用途,选择合适的配方,采取相应措施来克服。

第一节 塑料的共混改性

聚合物共混物(polymer blends)(也称共混聚合物)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。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黏结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,由于在抗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;按所含基体树脂的名称又可分为聚烯烃共混物、聚氯乙烯共混物、聚碳酸酯共混物、聚酰胺共混物等;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。

1975年美国杜邦(DuPont)公司开发了超高韧聚酰胺(Zytel-ST)。这是在聚酰胺中加入少量聚烯烃或橡胶而制成的共混物,其抗冲击强度相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抗冲击强度。

塑料虽然具有很多优良的性能,但与金属材料相比还存在很多缺点,一些对综合性能要求高的领域,单一的塑料难以满足要求。因此,塑料共混改性的目的

如下:

- (1)提高塑料的力学性能,如强度、低温韧性等。
- (2)提高塑料的耐热性。大多数塑料的热变形温度都不高,对于要求在一定温度下工作的部件来说,通用塑料就难以胜任。
- (3)提高加工性能。如聚苯醚(PPO)的成型加工性较差,加入聚苯乙烯(PS)改性后其加工流动性大为改善。
- (4)降低吸水性,提高制品尺寸稳定性。如聚酰胺的吸水性较大,会引起制品的尺寸变化。
- (5)提高塑料的耐燃烧性。大多数塑料属于易燃材料,用于电气、电子设备的安全性较低,通过阻燃化改性,使材料的安全性有所提高。
- (6)降低材料的成本。塑料尤其是工程塑料的价格较高,用无机填料与工程塑料共混改性,既降低了材料的成本,又改善了成型收缩与挠曲性。
- (7)实现塑料的功能化,提高其使用性能。如塑料的导电性弱,对一些需要防静电、需要导电的用途,可以与导电聚合物共混,以得到具有抗静电功能、导电功能和电磁屏蔽功能的塑料材料,满足电子、家电、通信、军事等的要求。

总之,通过共混改性可以提高塑料的综合性能,在投资相对较低的情况下增加塑料的品种,扩大塑料的用途,降低塑料的成本,实现塑料的高性能化、精细化、功能化、专用化和系列化,促进塑料产业以及高分子材料产业的发展,同时也促进汽车、电子、电气、家电、通信、军事、航空航天等高技术工业的发展。

一、聚合物的共混理论与改性技术

(一)增韧理论

20世纪50—70年代,高分子领域先后出现了微裂纹理论、多重银纹理论、剪切屈服理论和银纹—剪切屈服理论。这些理论的基本思想是:银纹的产生消耗了大量的能量,橡胶粒子和剪切带的存在则阻碍和终止了银纹的发展,使得材料的韧性增加。20世纪80年代,Yee A F提出了空穴化理论;Souheng Wu提出了逾渗理论和多个模型定量地描述弹性体增韧PA66过程,并提出基体厚度、粒子间距等概念,成为当今世界的一个重要理论。此外,日本的Kuranchi在1984年提出了非弹性体增韧理论,首次提出了有机刚性粒子增韧塑料的概念,并用“冷拉概念”解释共混物韧性提高的原因。1991年,我国学者李东明等发现了无机粒子对塑料

的增韧作用,提出了无机粒子增韧机理。20世纪90年代,世界各国很重视橡胶增韧的微观化研究,把银纹、剪切带和空穴化等主要耗能方式的形变过程联系起来观察。

(二) 聚合物共混相容化理论

聚合物共混相容化理论是在统计热力学的基础上发展起来的。Hildebrand 首先提出溶解度参数的概念,经很多科学家的研究得到各种聚合物的溶解度参数,这些参数是用来预测聚合物相容性的判据之一。后来有人在研究共混体系相容化基础上提出了共混物界面层理论。这个理论认为,两种聚合物共混体中,存在两种聚合物共存区,两个共存区就是两相的界面层,界面层的厚度一定程度上反映出相容性大小。

(三) 共混改性技术

随着汽车、电子、通信等相关行业的发展,改性塑料的应用不断扩大,其应用领域不断扩展,市场需求日益增长,这些都促进了塑料共混改性技术的发展。共混改性技术主要有以下一些:

(1) 高分子合金相容性技术: 开发出不同合金体系的相容性,实现了共混高分子合金的实用化。各种共聚物、接枝聚合物的问世,有效地解决了共混体系中不同聚合物间的相容性问题,促进了共混合金的发展。

(2) 液晶改性技术: 液晶聚合物的出现及其特有的性能为聚合物改性理论与实践增添了新的内容。液晶聚合物具有优良的物理、化学和力学性能,如高温下强度高、弹性模量高、热变形温度高、线膨胀系数极小、阻燃性优异等。利用这种高性能液晶聚合物作为增强剂与聚酰胺(PA)共混,能制造高强度改性 PA。这种技术称为“原位复合”技术。液晶聚合物与 PA 熔融共混挤出流动中易取向,形成微纤分散在 PA 基体上,从而起到增强作用,这种技术改变了传统的填充增强方式。

(3) 互穿网络(IPN)技术: 如预先在 PA 等树脂中分别加入含乙烯的硅氧烷及催化剂,在两种聚合物共混挤出过程中,两种硅氧烷在催化剂的作用下进行交联反应,在 PA 中形成共结晶网络,与硅氧烷的交联网络形成相互缠结的结构。这种半互穿网络结构,使 PA 的吸水性降低,具有优良的尺寸稳定性和滑动性。

(4) 动态硫化与热塑性弹性体技术: 所谓动态硫化,就是将弹性体与热塑性树脂进行熔融共混,在双螺杆挤出机中熔融共混的同时,弹性体被“就地硫化”。实际上,硫化过程就是交联过程,它是通过弹性体在螺杆高速剪切应力和交联剂的作用下发生一定程度的交联,并分散在载体树脂中。交联的弹性微粒主要提供共

混体的弹性,树脂则提供熔融温度下的塑性流动性,即热塑性,这种技术制造的弹性体树脂共混物称为热塑性弹性体。在热塑性弹性体的制备中,往往是交联反应和接枝反应同时进行,即在动态交联过程中,加入接枝单体与载体树脂、弹性体同时发生接枝反应,这样制备的热塑性弹性体既具有一定的交联度,又具有一定的极性。

(5)接枝反应技术:应用双螺杆挤出反应技术,将带有官能团的单体与聚合物在熔融挤出过程中进行接枝反应,使一些不具极性的聚合物大分子链上引入具有一定化学反应活性的官能团,使之变成极性聚合物,从而增强了一些非极性聚合物与极性聚合物间的相容性。

(6)分子复合技术:将聚对苯二甲酸对苯二胺(PPTA)加入己内酰胺或己二酸己二胺盐中,进行聚合,PPTA以微纤的形式分散在基体中,并产生一定的取向。加入量在5%时,复合材料的强度与聚酰胺相比增加2倍之多。这种达到分子水平的分散技术是制备高强度复合材料的重要途径。

二、聚合物与聚合物的相容性

聚合物与聚合物之间的相容性是塑料共混改性的基础,决定了聚合物共混物或塑料合金的基本性能。聚合物与聚合物之间的相容性判别基础是混合热力学原理。

聚合物合金的组成设计,即选用什么组分、相对分子质量大小、组分比例等都对相容性有不同程度的影响。这里总结聚合物相容性的几个基本原则如下:

(1)溶解度参数相近原则:聚合物相容规律为 $|\delta_1 - \delta_2| < 0.5$,相对分子质量越大,其差值应越小。但溶解度参数相近原则仅适用于非极性组分体系。

(2)极性相近原则:即体系中组分之间的极性相近,则相容性就好。

(3)结构相近原则:体系中各组分的结构相似,则相容性就好。所谓结构相近,是指各组分的分子链中含有相同或相近的结构单元,如PA6与PA66分子链中都含有一 CH_2 —、— NH_2 —、— $\text{CO}-\text{NH}$ —,故有较好的相容性。

(4)结晶能力相近原则:当共混体系为结晶聚合物时,多组分的结晶能力即结晶难易程度与最大结晶相近时,其相容性就好。而晶态/非晶态、晶态/晶态体系的相容性较差,只有在混晶时才会相容,如PVC/PA、PE/PA体系。两种非晶态体系相容性较好,如PS/PPO等。

(5)表面张力相近原则:体系中各组分的表面张力(γ)越接近,其相容性越好。共混物在熔融时,与乳状液相似,其稳定性及分散度受两相表面张力的控制。表面张力越相近,两相间的浸润、接触与扩散就越好,界面的结合也越好。

(6)黏度相近原则:体系中各组分的黏度相近,有利于组分间的浸润与扩散,形成稳定的互溶区,所以相容性就好。

三、聚合物共混物的形态结构

结构决定性能,有什么样的结构就有什么样的性能,因此结构研究具有重要的基础意义和实用价值。搞清结构的组成以及相应结构的性能,就可以有针对性地去制备具有特定结构的材料,从而制备出具有所需要性能的理想材料,这是分子设计的范畴。通过分子设计,可以合成或制备出具有特定结构从而具有特定性能的物质或材料。

(一)非结晶(性)聚合物/非结晶(性)聚合物体系

(1)单相连续结构。其结构特征是:一个组分(往往是树脂基体)是连续相,另一个组分是分散相。连续相也可看作分散介质。分散相的各个小区域称为相畴。根据分散相相畴的形状、大小、内部结构以及其形态结构特征,单相连续结构又可分为如下三种类型:

①分散相形状不规则,呈颗粒状。

②分散相颗粒较规则,一般为球形,颗粒内部不包含或只包含极少量的连续相成分。

③分散相为香肠状(胞状)结构。这种形态结构的特点是:分散相颗粒内包含了相当多的连续相成分构成的更新的颗粒,其截面形状类似于香肠,所以称为香肠状结构。就分散相颗粒而言,分散相成分为连续相,包容构成更小颗粒的连续相成分为分散相。也可以把分散相颗粒当作胞,胞壁由分散相成分构成,胞容是由连续相成分构成的更小颗粒,因此也称为胞状结构或蜂窝状结构。

(2)两相互锁或交错结构。每个组分都有一定的连续性,但都没形成贯穿三维空间的连续相。典型的例子是两种嵌段含量相近的嵌段共聚物的形态结构。

(3)相互贯穿的两相形态结构。两种组分都形成三维空间连续的形态结构。典型的例子是互穿网络聚合物(IPN)。互穿网络聚合物间不是分子级相互贯穿,而是分子微小聚集体相互贯穿。两组分的相容性和交联度越大,相互贯穿网络共混物两相结构的相畴就越小。

(二)结晶(性)聚合物/非结晶(性)聚合物体系

结晶(性)聚合物/非结晶(性)聚合物体系共混改性塑料比较多,如弹性体增韧 PP、弹性体增韧 HDPE、PC/PE、PC/PP、PS/PP、弹性体增韧 PET、弹性体

增韧 PA 等。其形态结构既包括相态结构, 又包括结晶(性)聚合物组分的结晶形态。

(1)相态结构。从相态结构讲, 也可以分为单相连续、两相互锁和相互贯穿的两相连续相态。

(2)结晶形态。其形态结构有如下类型: 晶粒分散于非晶介质中、球晶分散于非晶介质中、非晶态成分分散于球晶中、非晶态成分形成较大相畴分散于球晶中、球晶几乎充满整个共混体系(连续相); 非晶成分分散于球晶之间和穿插于球晶中; 结晶(性)聚合物形不成结构比较完整的球晶, 只能形成细小的晶粒; 球晶被轻度破坏, 成为树枝晶并分散于非晶(性)聚合物中; 结晶(性)聚合物未能结晶, 形成非晶(性)/非晶(性)共混体系(均相或非均相); 非晶(性)聚合物产生结晶, 体系转化为结晶(性)/结晶(性)聚合物共混体系(也可能含有一种或两种聚合物的非晶区)。

(三)结晶(性)聚合物/结晶(性)聚合物体系

对于由两种结晶(性)聚合物制得的共混改性塑料的形态结构, 研究比较多的是结晶形态。其结晶形态有如下类型:

(1)非结晶的结晶(性)聚合物共混物: 两种结晶(性)聚合物均未形成结晶聚合物, 实际上是形成了非结晶(性)/非结晶(性)共混体系。两种组分各自形成微小聚集体, 相互分散。相容性好时, 各自聚集体相畴尺寸小些, 相互分散均匀性好些; 相容性差时, 各自聚集体相畴尺寸大些, 相互分散均匀性差些。例如, PET/PBT 熔融共混, 因为发生酯交换形成了无规嵌段共聚物, 均丧失了结晶能力, 就形成了非晶(性)/非晶(性)共混体系的这种结构特征。

(2)分别结晶的聚合物共混物: 两种聚合物分别结晶。根据晶区、非晶区的相对数量、分散形式以及结晶形态的特征, 还可分为以下几种: 一是两种聚合物分别形成小晶粒, 分散于非晶介质中; 二是一种聚合物形成球晶, 另一种聚合物形成小晶粒, 分散于非晶介质中; 三是两种聚合物分别结晶形成球晶, 晶区充满整个共混物, 非晶成分分散于球晶中。这种类型的共混改性塑料比较普遍, 如 PP/UHMWPE(超高分子量 PE)、PPS(聚苯硫醚)/PA、PA/PP、PET/PP 等。

(3)共晶的聚合物共混物: 两种聚合物形成共晶。根据共晶的形态又可分为两种: 一是共同形成球晶, 如果结晶度相当大, 球晶就充满整个共混物, 非晶成分分散于球晶中; 二是共同形成串晶, 这种共晶现象也称为附晶(又称附生晶、外延结晶), 是一种结晶物质在另一种结晶物质上取向生长。

四、共混改性塑料的界面层

(一) 界面层的形成

共混改性塑料两相间界面层的形成可分为两个步骤：第一步是两相之间相互接触；第二步是两种聚合物大分子链段之间相互扩散。两种聚合物接触时相互扩散的速度与聚合物大分子的活动性相关。若两种聚合物大分子活动性相近，两种聚合物大分子链段就以相近的速度相互扩散；若两种聚合物大分子活动性相差悬殊，则发生单向扩散。

(二) 界面层厚度

界面层(区)的厚度取决于两种聚合物大分子相互扩散的程度。而大分子相互扩散的程度与两种聚合物的相容性、大分子链段的大小、分子量大小及相分离的条件等因素有关，所以，界面层的厚度也就与这些因素有关。

如果两种聚合物间有一定相容性，在合适的工艺条件下进行共混，形成的界面层厚度一般为几纳米至几十纳米。这种类型的二元共混改性塑料中实际上存在三种区域结构：两种聚合物各自的相和界面层。在一般的共混改性塑料中，界面层区域占有相当大的比例，可达到总体积的 20%。

对于一定的共混改性塑料，要使其呈现出优异的力学性能，就应具有一最佳的界面层比例。界面层比例大小直接与界面层的厚度和两相接触的面积有关，也就是取决于共混改性塑料的热力学因素和动力学因素。两组分间的相互作用能越大，界面层越厚。动力学因素是指在共混时增大剪切应力、剪切速率，进而提高两相间相互分散的程度，减小相畴尺寸，增加接触面积，增强两组分大分子链段相互扩散的能力。

(三) 界面层中组分间相互作用力

界面层中两组分间的相互作用力有两种基本类型：第一类是两组分间化学键连接，如接枝共聚共混物和嵌段共聚物；第二类是两组分间仅靠次价力(如范德华力、氢键)结合。由于范德华力是普遍存在的，所以接枝共聚共混物、嵌段共聚物界面层中组分间除了化学键连接外，还有范德华力结合。对于一般的热—机械共混改性塑料体系，若加入增容剂，在热—机械共混过程中组分间可能有化学反应发生，这样界面层中组分间除了次价力结合外，也会有化学键连接。根据润湿—接触理论，两组分间结合强度主要取决于界面张力。界面张力越小，结合强度越大。界面张力与温度有关。根据扩散理论，两组分间的结合强度主要取决于两组

分间的相容性。相容性越好，结合强度越大。

对于相容性差的两种聚合物共混，不仅界面层厚度薄，组分间的结合强度也小，共混物的性能也比较差，尤其是力学性能，会比纯基体树脂的低。为增加界面层的厚度，增强组分间的结合强度，制得具有优异性能的共混改性塑料，常采用增容技术。

五、塑料共混的增容

实际上，绝大多数的聚合物与聚合物共混体系是热力学非相容体系或者是半相容体系。也就是说，一般来讲，聚合物与聚合物共混体系的相容性不好。为了获得良好的物理机械性能，必须提高聚合物与聚合物的相容性。增容是常用的手段。

(一)增容作用的类型

从增容的机理来看，增容作用分为两类：

(1)非反应型增容：常用嵌段共聚物、接枝共聚物等作为增容剂，一段组分与共混物中一种组分相容，另一段组分与共混物中另一种组分相容。根据增容剂的微相分离行为的差别，所用的增容剂分为微相分离型增容剂和均相型增容剂，前者以嵌段共聚物和接枝共聚物为代表，后者包括无规共聚物、官能化聚合物和均聚物。

(2)反应型增容：包括外加反应型增容剂增容和组分间直接反应增容。

(二)增容作用的物理本质

增容作用的物理本质概括起来有三个方面：一是降低共混组分间界面张力，促进分散度的提高；二是提高相结构的稳定性，从而使共混改性塑料的性能稳定；三是改善组分间的界面黏结，有利于外场作用在组分间传递，提高共混改性塑料的性能。为了使增容剂充分发挥作用，希望增容剂聚集于界面区。实际上，增容剂在共混体系中的分布情况与许多因素有关，除了相容性外，还与增容剂的加入量、加入方式，共混设备，工艺条件等因素有关。

(三)增容剂的类型

(1)嵌段共聚物：从理论上讲，嵌段共聚物可以任意组合成多种共聚物，利用不同结构的单体共聚，其中一单体能与一种聚合物反应，另一单体与其他组分有很好的相容性或反应活性。当嵌段共聚物浓度达到某一值时，嵌段共聚物使共混物界面饱和，继续增加嵌段共聚物浓度时，多余的嵌段共聚物将在某一均聚物相

区内形成胶束,这一浓度被称为临界胶束浓度(CMC)。当增容剂浓度到达 ϕ_{CMC} 后,再增加增容剂的含量,界面张力不再继续降低。在保持两嵌段共聚物总分子量不变时,两嵌段组分体积分数的不同将影响嵌段共聚物对共混物的增容作用。增容剂与共混物组分间能产生特殊相互作用,如氢键等,将有利于提高增容效果。例如 PS-b-PVP 分别增容 PS/PVPh(聚 4-乙烯基苯酚)、PS/PVBA(聚 4-乙烯苯甲酸)、PS/PVP 三种共混物时,PS-b-PVP 在 PS/PVPh、PS/PVBA 两种共混体系中的界面剩余量明显高于 PS/PVP 共混体系。在前两种共混体系中,其界面几乎完全被嵌段共聚物占据,分子链充分伸展。其原因正是在于嵌段共聚物中 PVP 段与 PVPh、PVBA 的分子间能形成强的氢键结合。在相同的嵌段共聚物组成和总分子量情况下,三嵌段共聚物的增容作用比二嵌段共聚物的强。

(2)接枝共聚物:由于接枝共聚物合成较容易,作为增容剂更方便。其分子链(最好是主链)的一端分布在相界面上时,增容效果较好。如 PC/PC-g-PMMA/PMMA 共混体系,PC 链上连接的支链数目越多,接枝共聚物的增容效果越差。这主要是由接枝的支链数不同使接枝共聚物在界面上分布时的空间位阻不同造成的。

有一类特殊的接枝共聚物,其主链上不但带有支链,同时含有可反应的官能团,其典型的例子是用马来酸酐方法合成的接枝共聚物(PP-MA)-g-PEO。这种接枝共聚物用作增容剂时,极性部分增容有三种情况:第一,如果共混物中极性组分不含可与 MA 反应的基团,但与 PEO 支链的相容性很好,极性部分起增容作用的主要是 PEO 支链;第二,如果共混物中极性组分为可与 MA 反应的基团,但与 PEO 支链的相容性不好,此时起主要增容作用的是 MA 官能团;第三,如果共混物中极性组分既有与 MA 反应的基团,又与 PEO 支链相容,此时 MA 官能团和 PEO 支链均起增容作用。这一接枝共聚物对 PP/TPU 具有较好的增容效果。

(3)反应型增容剂:反应型增容作用是在高聚物混合过程中“就地”产生的。参与共混的组分中至少有两种组分是带有反应性基团的高聚物。反应型增容的体系应具有以下特点:一是共混物应具有足够的分散度;二是两种组分所带官能团间的反应速率应足够大。

反应型增容的反应有四种类型:一是链劈裂反应,所产生的产物是嵌段共聚物或无规共聚物;二是一种聚合物的端基官能团与另一种聚合物主链上的官能团反应,生成接枝共聚物;三是两种聚合物主链上的官能团相互反应,生成接枝共聚物或交替共聚物;四是两种聚合物间彼此形成离子键。经常利用的化学反应有