

Practical Technology of
**POLYMER COMPOUNDING
AND PROCESSING**

聚合物共混改性与加工 实用技术

黄险波 叶南飏 姜苏俊 著



科学出版社

聚合物共混改性与加工实用技术

黄险波 叶南飏 姜苏俊 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书共六章：第1章概述聚合物共混改性的定义和目的，共混改性的理论基础、主要方法以及从识别客户需求到满足客户需求的全过程实用技术；第2章简要阐述聚合物共混改性的基本原理，重点论述聚合物力学、阻燃、耐环境、功能、成型以及外观等主要改性方法与应用；第3章主要论述聚合物共混改性材料开发中需求识别和配方设计两个关键点，即如何从结构性、功能性、安全性和外观设计等方面去识别客户需求并转换为对材料的需求以及如何基于客户需求进行配方设计；第4章阐述双螺杆挤出机和计量加料设备等聚合物共混改性加工核心设备，以及在聚合物/聚合物、聚合物/玻纤和聚合物/填料等典型共混体系中如何进行加工以获得预定形态结构的聚合物共混改性材料；第5章主要论述聚合物共混改性材料在外观和性能上的常见成型应用缺陷和应对方案；第6章主要阐述聚合物共混改性材料组成、形态结构和性能的分析测试方法及其综合应用。全书紧紧围绕“实用”二字，详细总结了作者及所在单位众多研发人员的宝贵科研成果及实际研发应用经验，内容全面、系统、新颖、实用。

本书可供从事聚合物共混改性材料研发、生产及应用的工程技术人员使用，亦可作为高等院校有关专业研究生和高年级本科生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

聚合物共混改性加工实用技术/黄险波等著. —北京：科学出版社，2018.12

ISBN 978-7-03-059419-8

I. ①聚… II. ①黄… III. ①热塑性复合材料-共混-改性-研究 IV. ①TB33

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第253685号

责任编辑：周巧龙/责任校对：杜子昂

责任印制：吴兆东/封面设计：耕者设计工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码：100717

<http://www.sciencep.com>

北京厚诚则铭印刷科技有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018年12月第一版 开本：720×1000 B5

2018年12月第一次印刷 印张：24 1/4

字数：486 000

定价：138.00元

(如有印装质量问题，我社负责调换)

前 言

聚合物共混改性材料已经在汽车、家电、电子电气、通信、视听设备、办公用品和照明等众多领域得到了广泛应用。随着技术的革新和发展，聚合物共混改性材料在国民经济各领域应用的深度和广度会进一步加大，这就对它提出了更多更高的要求。虽然对聚合物共混的研究已经有上百年的历史，但随着国民经济的发展，应用需求层出不穷，聚合物共混仍然是高分子材料科学中的一个研究热点，可以说历久弥新。

传统的聚合物共混改性研究主要集中于狭义的聚合物共混，即聚合物与聚合物之间的共混。随着聚合物共混改性材料应用领域的拓展，对聚合物共混改性的研究延伸至聚合物与其他物料之间的共混。对此广义的聚合物共混改性领域，国内外的研究成果散见于期刊文献和专利等，鲜见较为系统全面论述的专著。

作者及科研团队近二十五年来，长期致力于聚合物共混改性材料的研发、生产与应用。因与行业内的设计师和工程师频繁交流，对如何开发出满足实际应用需求的聚合物共混改性材料有了更深刻的理解，同时也深感有必要在参阅国内外公开发表的论文和资料的基础上，将作者及科研团队在长期工作中积累的研究成果和应用经验整理成书，以与业界共享，为推动行业发展尽绵薄之力。

本书内容涉及热塑性聚合物材料、高分子物理与化学、材料加工工程、实验设计、分析测试等诸多领域，行文遵循从原理、方法到应用的层次关系，以“需求是核心、配方是基础、加工是关键”和“组成—加工—形态结构—性能”为主线，力求为同行们呈现出一本“从应用中来应用到应用中去”的热塑性聚合物共混改性专著，以兼顾学术参考和实际应用两方面的需求。

衷心感谢叶南飏、姜苏俊、杨友强、郑一泉、余兴兴、付学俊和吴博等，本书原创成果和应用经验与他们的辛勤付出是密不可分的。

本书的出版得到金发科技股份有限公司的理解与支持，在此一并表示诚挚感谢。

作者在撰写本书的过程中虽反复斟酌和审核，力求减少错漏，但限于水平和精力，瑕疵在所难免，恳请广大读者批评指正。

黄险波

2018年11月

目 录

前言

第 1 章 概述	1
1.1 聚合物共混改性的定义	1
1.2 聚合物共混改性的目的	2
1.3 聚合物共混改性的理论基础	2
1.4 聚合物共混改性的主要方法	3
1.5 聚合物共混改性实用技术	4
参考文献	5
第 2 章 聚合物共混改性原理与方法	6
2.1 聚合物共混改性基本原理	6
2.1.1 聚合物/聚合物共混改性的基本原理	6
2.1.2 聚合物/填充物共混改性的基本原理	15
2.2 聚合物共混改性方法及应用	18
2.2.1 力学性能改性	18
2.2.2 阻燃改性	45
2.2.3 耐环境性能改性	63
2.2.4 功能改性	87
2.2.5 成型性能改性	106
2.2.6 外观改性	117
2.2.7 其他改性	133
参考文献	139
第 3 章 聚合物共混改性材料开发	143
3.1 聚合物共混改性材料开发概述	143
3.2 聚合物共混改性材料应用需求识别	145
3.2.1 结构性设计	146
3.2.2 功能性设计	170
3.2.3 外观设计	174
3.2.4 安全性设计	181
3.3 聚合物共混改性配方设计	214
3.3.1 配方设计概述	214

3.3.2	配方设计指南和基本原则	216
3.3.3	配方分类与配方设计阶段	220
3.3.4	实验设计方法	222
3.3.5	基于价值工程的配方持续改进	225
	参考文献	230
第4章	聚合物共混改性加工	232
4.1	聚合物共混改性加工的核心设备	232
4.1.1	双螺杆挤出机	232
4.1.2	计量加料设备	258
4.2	聚合物共混改性加工工艺对结构性能的影响	262
4.2.1	聚合物/聚合物共混改性加工	262
4.2.2	聚合物/玻纤共混改性加工	267
4.2.3	聚合物/填料共混改性加工	274
	参考文献	284
第5章	聚合物共混改性材料应用缺陷分析与应对	285
5.1	外观缺陷	285
5.1.1	析出	285
5.1.2	变色	289
5.1.3	浮纤	294
5.1.4	流痕	297
5.1.5	气体	301
5.1.6	黄斑	304
5.2	性能缺陷	307
5.2.1	卡扣断裂	307
5.2.2	熔接线位置开裂	311
5.2.3	SMT制程起泡	315
5.2.4	散发性气味	318
5.2.5	制品翘曲变形	322
5.2.6	湿热老化	327
5.2.7	环境应力开裂	329
5.2.8	烘料异常	331
5.2.9	丝印不良	334
	参考文献	338
第6章	聚合物共混改性材料分析测试方法与应用	339
6.1	组成分析	339

6.2 形态结构分析·····	342
6.3 性能测试·····	343
6.3.1 宏观基本物性·····	343
6.3.2 力学性能·····	344
6.3.3 热学性能·····	349
6.3.4 燃烧性能·····	351
6.3.5 加工流变性能·····	354
6.3.6 光学和电学性能·····	355
6.3.7 耐老化性能·····	356
6.4 聚合物共混改性材料组成、结构和性能测试分析方法综合应用·····	358
6.4.1 聚合物共混改性材料组分分析·····	358
6.4.2 实际应用举例·····	361
参考文献·····	371
缩写符号·····	375

第 1 章 概 述

在聚合物共混改性术语中，共混是方法，改性是目的。聚合物共混改性是材料科学的一个研究领域，对材料科学的发展起着至关重要的作用。对于聚合物共混改性的研究，已经有上百年的历史。时至今日，聚合物共混改性的基础研究和应用研究仍然是高分子材料领域的热点，而聚合物共混改性技术仍然是高分子材料加工中一项重要的工业技术，其应用遍及各种塑料、橡胶和弹性体材料开发和产业化之中^[1]。正是依托于聚合物共混改性技术，高分子材料工业中才会不断涌现出新的聚合物材料，大大拓宽了聚合物材料的应用领域。

1.1 聚合物共混改性的定义

从狭义上讲，聚合物共混改性就是将两种或两种以上的聚合物混合在一起以获得宏观均匀连续的新聚合物材料，如 PC/ABS、PPE/PS 和 PVC/ABS 合金等。但在实际应用中，这种共混方式所获得的聚合物改性材料只是聚合物材料中的一部分。

聚合物共混改性研究始于 1912 年的橡胶增韧聚苯乙烯(PS)。此后，有关聚合物共混物的研究取得了许多重大成果，如以高抗冲聚苯乙烯(HIPS)和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)为代表的增韧塑料的商品化及其增韧机理的阐明，以三元乙丙橡胶(EPDM)/聚丙烯(PP)共混改性为代表的热塑性弹性体的开发，以及聚碳酸酯(PC)/ABS 和聚苯醚(PPE)/HIPS 工程塑料合金的开发和产业化等。在 20 世纪 60 年代初 DOW 化学公司对高抗冲聚苯乙烯进行开发，利用熔融共混改性的方法，将聚丁二烯(PB)和聚苯乙烯制成了高抗冲聚苯乙烯。聚丁二烯在改进聚苯乙烯树脂抗冲击性上获得了成功，这引起了人们极大的兴趣和重视，从此开拓了聚合物共混改性的新领域。60 年代以后，通过共混改性技术开发聚合物合金的工作有了更大的发展。1962 年增韧聚丙烯问世，先将聚丙烯与乙丙橡胶机械共混，以后又改进为在丙烯聚合后期加入适量乙烯形成部分嵌段共聚物的聚丙烯合金。第一个工程塑料合金 PC/ABS 在 60 年代中期出现，接着具有高强度的耐热工程塑料 PPE/HIPS 也开发成功。进入 80 年代后，聚合物共混改性技术的热点主要集中在互穿聚合物网络(IPN)技术、反应性增容技术和原位复合技术等^[2]。

从广义上讲，聚合物共混改性是指将不同种类的聚合物加以混合，或者把种类相同而分子量不同(或分子量分布不同)的聚合物加以混合，或者是把聚合物与其他物料加以混合，从而获得宏观均匀连续的新聚合物材料。这里所说的其他物

料是指各种添加剂或助剂，如增强纤维、填料、增韧剂、阻燃剂、阻燃协效剂、润滑剂、抗氧剂、光稳定剂、抗静电剂、抗菌剂、着色剂等，而混合是通过各种成型加工方法实现的，如注塑、挤出、密炼等。

炭黑补强天然橡胶是经典的聚合物与无机填料共混改性的例子，炭黑不仅起到了增强作用，而且提高了橡胶的耐磨性。另外，通过在聚合物中添加玻璃纤维以实现增强、添加阻燃剂以实现阻燃、添加炭黑以实现导电、添加光稳定剂以提高耐候性等也都是典型的聚合物共混改性应用。除此之外，为了满足多种关键性能需求，很多情况下需要将填料、纤维、阻燃剂、阻燃协效剂、抗氧剂、润滑剂等共同添加到聚合物基体中以形成更为复杂的多相聚合物共混体系，如阻燃增强低翘曲聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、抗静电阻燃增强聚对苯二甲酸乙二醇酯、耐候填充聚丙烯、阻燃填充聚丙烯等。

1.2 聚合物共混改性的目的

聚合物材料已广泛应用于汽车、家电、电子电气、工业和消费品领域。在这些应用中，部分场合是采用聚合物树脂直接加工成型至最终制品。但是，随着现代科学技术的不断发展，对聚合物材料的性能也提出了更高的要求，这时单纯聚合物树脂就无法满足要求了，而研发并产业化一种新型聚合物则耗费巨大。所以，聚合物共混改性对于获得综合性能优良的聚合物材料具有十分重要的意义。

聚合物共混改性的目的是通过在聚合物中引入各种添加剂或助剂，以提升其各种性能和功能，达到所需要的技术经济指标，满足实际应用需求。一方面，提高聚合物材料的力学性能、热性能、电性能、阻燃性能、耐环境性能和电磁屏蔽性能等使用性能和功能以及加工性能；另一方面，在不牺牲甚至提高性能和功能的同时降低成本，获得高性价比的聚合物共混改性材料。可以说，聚合物共混改性是获得具有独特性能和功能的新型聚合物材料与提高其技术含量和增加附加值的最适宜途径，也是保证聚合物材料及其制品在满足使用性能和功能的前提下降低成本的有效途径。

1.3 聚合物共混改性的理论基础

聚合物共混体系中各组分间的相容性是影响聚合物共混体系形态结构和性能的关键因素，因此在设计和开发新型聚合物共混改性材料的过程中首先要考虑共混体系的相容性问题。如果两种聚合物在热力学上是完全不相容的，那么共混时就会发生宏观的相分离，聚合物界面间的黏结力很低，性能也很低，没有实用价值；如果两种聚合物在热力学上完全相容，共混物为均相体系，其最终性能一

般为原始聚合物性能的加和,并不利于提高材料的性能;如果两种聚合物在热力学上部分相容,聚合物界面间结合力较高,呈现宏观均匀而微观相分离的形态结构,则可能具有优异的综合性能^[3]。在聚合物共混改性实践中,为了获得聚合物界面间具有较强结合力的共混体系,往往需要通过加入增容剂等以提高聚合物之间的相容性。除了聚合物之间的界面结合强度,分散相本身的性质、形态和尺寸及其分布等对聚合物共混物的性能也会产生重要的影响。

对于聚合物共混改性,除了传统的两种或两种以上的聚合物之间的共混外,填料和纤维增强聚合物共混体系往往占据着更为重要的地位。在这类聚合物共混物中,填料或纤维与聚合物基体构成了两相或多相聚合物基复合材料。在聚合物基复合材料中,基体相与增强相(分散相)之间并不是截然分开的,而是在两相之间存在一个组成呈梯度变化、结构和性质有别于基体相和增强相的过渡区域,即聚合物/增强体复合材料的界面。增强相在复合材料承载中占主导地位,基体材料的作用是将增强相黏结在一起,并赋予材料一定的刚性和特定的几何形状。而界面的作用则是将载荷均匀而有效地由基体传递至增强体,并可有效地阻挡裂纹的进一步扩展。由此可见,界面对于复合材料性能的发挥至关重要,增强相在聚合物基体中的分散状态以及与基体间的界面结合强度是决定聚合物基复合材料性能的关键因素。随着对聚合物基复合材料界面的深入研究,多种复合材料界面理论被提出,包括浸润性理论、化学键理论、静电理论、过渡层理论和弱界面层理论等,其中以浸润性理论与化学键理论影响最为广泛。浸润性理论认为两相润湿是形成界面的基本条件之一,界面的结合强度受浸润性的影响。化学键理论认为增强相与基体相之间形成的化学键在界面黏结中发挥主要作用,而两相间的范德华力以及由于粗糙表面引起的机械互锁对界面结合强度影响较弱^[4-6]。通常,填料和纤维等增强体与聚合物基体间界面结合力较弱,必须通过表面化学处理和表面涂层改性等方法对增强体进行表面改性,以获得较高的界面结合强度,提高聚合物基复合材料的性能。

无论是对聚合物与聚合物之间还是聚合物与填料或纤维间形成的聚合物共混物,分散相与基体相之间的界面作用和分散相自身性质、尺寸及其分布对聚合物共混改性材料的性能产生决定性的影响。因此,在聚合物共混改性实践中,要通过配方设计和加工方法设计来解决界面问题和分散问题,获得综合性能优良的聚合物共混改性材料。

1.4 聚合物共混改性的主要方法

聚合物共混改性的方法包括物理共混改性法和化学共混改性法。物理共混改性法包括熔融共混改性法、溶液共混改性法和乳液共混改性法,化学共混改性法

包括共聚-共混改性法和互穿聚合物网络(IPN)共混改性法。在实际应用中,熔融共混改性法是最为普遍的。熔融共混改性是指在聚合物的黏流温度(T_f)以上将共混组分在混合设备中实现分散混合以获得宏观均匀连续的熔融共混物,然后经冷却、造粒得到固体聚合物共混物。本书主要以热塑性聚合物的熔融共混改性为研究对象。

达到各种聚合物共混改性目的要通过相应的改性方法来实现,如提高聚合物的强度、刚性和硬度要通过增强力学性能的方法实现,提高阻燃性要通过阻燃改性方法实现,降低成本要通过添加适量低成本物料来实现等。归纳起来讲,主要的聚合物共混改性目的及其相应的改性方法如下:①改善力学性能:力学性能改性方法,如增强、增韧、增塑等;②提高阻燃性:阻燃改性方法;③赋予功能性:功能改性方法,如抗静电、导电、电磁屏蔽、导热、耐摩擦磨损等;④提高耐环境性能:耐环境性能改性方法,如热氧老化、光老化、抗水解、耐环境应力等;⑤改善成型性能:成型性能改性方法,如流动性、脱模性等;⑥改善美学性能:外观性能改性方法,如着色、光泽度等;⑦其他改性方法:如密度和收缩率调节,降低挥发性等。

这些改性方法可以灵活多变地组合在一起,形成丰富多彩的、具有多种性能和功能的聚合物共混改性材料。这也充分体现了聚合物共混改性在性能设计上的突出优势。

1.5 聚合物共混改性实用技术

聚合物共混改性是为了开发和提供满足实际应用需求的聚合物材料,为客户创造价值。其中会经历从创意到产品再到应用的过程,具体包括客户需求识别和整理、聚合物共混改性配方设计、制造与质量控制、成型应用、缺陷分析与应对等关键模块。

创意指的是为满足客户需求来开发相应的产品,其中的关键点就是识别和整理客户需求,最终整合成行业应用需求,并将这些需求转化为对材料的要求。客户需求是多方面多层次的,而最基本的是性能、功能、质量和价格。材料的性能和功能对于使用者来说是十分重要的,主要体现在两方面:一方面,使用者会根据实际应用需求选择适用的材料;另一方面,使用者要根据材料的性能和功能进行最优化的制品结构设计。质量和价格也是使用者选择材料的重要依据,在材料性能和功能同样满足使用要求的前提下材料使用者会倾向于选择质量稳定、价格最低的材料。如前所述,创意源于客户需求,而满足客户需求就是要将客户需求融入到材料中,其中的关键就是要将客户需求转化为对材料的需求。是否能够满足客户需求,除了材料使用者需要进行实际应用评估外,材料供应商自身也需要对材料进行技术经济指标综合评估并根据评估结果来判定。在进行客户需求识别时,要做到准确和充分。在产品使用需求方面,除了要考虑产品本身对材料性能

和功能的基本需求外,更重要的是要考虑使用环境条件对材料性能和功能产生的影响以及材料受使用环境条件长期作用而改变的性能和功能是否还能满足最终使用要求;另外,除了产品使用需求外,切不可忽略产品制程中产生的相关需求。

聚合物共混改性配方设计就是基于客户需求利用各种共混改性方法和实验设计方法来设计材料配方和加工方法。这就是说,单纯只进行配方设计而忽略加工方法设计是不可行的。材料性能是由其组成和形态结构决定的,而形态结构在很大程度上是由加工方法决定的。所以,在进行配方设计时,除了材料配方,还应同时进行加工方法设计,以实现各配方组分在材料中宏观均匀连续分布并形成所希望的形态结构,从而获得所希望的材料性能和功能,达到配方设计的目的。是否达到了配方设计的目的,要利用各种测试分析方法沿着材料组成-形态结构-性能和功能这条主线进行测试分析,然后根据测试分析结果去优化配方设计和加工方法设计。

制造就是将确定的材料配方利用所设计的加工方法进行放大生产,并严格按照过程控制规范和质量规范进行检测和控制,其核心在于连续稳定地生产出具有预定组成和形态结构的聚合物共混改性材料。无疑,质量是设计出来的,因此聚合物共混改性材料的质量及其稳定性与配方设计、加工方法设计和过程控制直接相关。在质量控制上,除了要稳定地达到所设计的性能和功能外,还要特别关注环境有害物质和异色点、铁屑等杂质的控制。

成型应用就是利用各种成型方法制备出满足应用需求的最终制品或者半成品,这涉及制品设计、成型方法设计和缺陷分析与应对等。在聚合物材料成型应用上,材料特性、制品结构、成型模具和成型工艺都会对最终制品能否满足使用要求产生决定性影响,所以在实际成型应用和进行缺陷分析时需要从这几个方面综合考虑寻求解决方案。

综上所述,聚合物共混改性技术是始于了解客户需求止于满足客户需求的实用技术,其中涉及诸多环节,影响因素纷繁复杂。归结为一句话就是:需求是核心,配方是基础,加工是关键。

参 考 文 献

- [1] 王国全. 聚合物共混改性原理与应用. 北京: 中国轻工业出版社, 2007.
- [2] 朱光明, 辛文利. 聚合物共混改性的研究现状. 塑料科技, 2002, 2: 42-46.
- [3] 赵孝彬, 杜磊. 聚合物共混物的相容性及相分离. 高分子通报, 2001, 4: 75-80.
- [4] 赵维维, 傅仁利. 聚合物基复合材料的界面结构与导热性能. 材料导报 A: 综述篇, 2013, 27(3): 76-79.
- [5] 彭庆宇. 复合材料增强体的跨尺度设计及其界面增强机制研究. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学 博士论文, 2014.
- [6] 益小苏, 杜善义, 张立同. 复合材料手册. 北京: 化学工业出版社, 2009.

第2章 聚合物共混改性原理与方法

2.1 聚合物共混改性基本原理

聚合物共混改性的目的是提高材料的相关性能、获得新的功能或降低材料成本。聚合物共混改性方法,从是否发生化学反应可分为物理共混改性和化学共混改性,两者的差别主要体现在微观结构以及相区尺寸上,物理共混改性主要采用机械力进行,相区分布在微米级别,而化学共混改性主要通过接枝、共聚等进行,相区分布主要为纳米级别。聚合物共混改性的主要方法是物理共混改性方法。

传统意义上的聚合物共混改性,是指将有限的几种聚合物共混得到聚合物/聚合物共混改性材料,也即聚合物合金材料。热塑性聚合物合金,是通过非共价键作用将两种或者两种以上的热塑性聚合物混合在一起的复合材料。传统的热塑性聚合物共混改性材料都是通过物理共混的方式将一定比例的某种聚合物树脂分散在另一种聚合物树脂母体中,形成具有一定功能的合金材料,如PC/ABS、PA/PP、PVC/ABS、PP/POE等。虽然热塑性聚合物合金的制备过程采用机械共混方式,但是在机械共混的过程中聚合物会发生一定程度的降解而产生自由基,这些自由基将在两种聚合物的界面处形成一些微小的化学接枝,尽管难以表征,但这些化学接枝作用会大幅度提高热塑性聚合物合金材料的耐冲击性能。

随着聚合物共混改性技术的不断发展,广义的热塑性聚合物共混改性已经不再局限于聚合物/聚合物之间的共混改性,还包含添加无机或有机填充剂(如无机矿物填料、阻燃剂、纤维等)的填充共混改性。因此,广义的热塑性聚合物共混改性主要包括聚合物/聚合物共混改性和聚合物/填充物共混改性两大类。本节将对这两大类共混改性的基本原理分别进行阐述。

2.1.1 聚合物/聚合物共混改性的基本原理

通常来说,金属材料共混时的熵变较大,可以形成复杂的共晶相图,而聚合物共混时的熵变非常小,将其物理共混时就像油水混合过程一样容易分离成多相体系,聚合物合金材料在热力学上倾向于相分离而分层。此外,与金属材料合金不同,聚合物合金材料难以形成共晶状态。采用物理方法制备的聚合物合金材料的长期研究目标是如何形成稳定的共连续相结构,共连续相结构往往具备优异的力学性能。

最常用的物理共混(机械共混)方法是采用双螺杆挤出机进行共混,因此聚合物合金的加工过程和热历史决定了聚合物合金的微观形貌。传统的聚合物合金的刚性由连续相的特性来决定,而分散相的形貌决定了聚合物合金材料的韧性。大多数聚合物合金在双螺杆挤出机机械共混的过程中都可以形成共连续相结构,但是一旦外力作用消失,这些材料的相区会向平衡态转变,从而导致共连续相消失。

针对上述这些问题,解决的途径之一是在体系中添加增容剂,它可以增加不同组分间的相容性。但是增容剂种类繁多,如何合理地选择增容剂对于广大的研发工作者是一个挑战。在聚合物合金材料的开发过程中,共混物组成、增容剂的选择、加工工艺、注塑定构都对多相结构的形成有非常重要的影响,因此对于多相体系形貌的表征,也是每个研发工作者都会面临的共性问题。

2.1.1.1 聚合物/聚合物的相容性

聚合物/聚合物共混改性材料,是由两种及以上聚合物通过非化学键作用混合而成,影响聚合物/聚合物共混改性材料性能的重要概念是相容性(compatibility)。相容性是指聚合物/聚合物共混体系的两相微观结构在动力学范畴上的分散和黏结性能。与之相对应,聚合物之间还存在互溶性(miscibility)的概念,互溶性是指不同聚合物在热力学上是完全相容的状态。相容性和互溶性常常被用作同义词,互溶性要求聚合物/聚合物共混时的自由能为负数,只有当共混时放热以及共混时熵变较大才有可能实现自由能为负数。对于大多数聚合物,共混时需要吸热,且由于聚合物分子量较大,混合熵对于自由能的贡献较低,共混时的自由能较大,大多数聚合物合金材料不具备互溶性的特点,因此大多数聚合物合金是不相容的体系^[1]。

从相容性和互溶性的定义可以看出,相容性属于技术应用的范畴,而互溶性属于热力学理论范畴,相容性更多意义上是聚合物多相体系在一定时间尺度下的稳定。不管理论上是互溶还是部分相容,只要具有工业应用价值,都可以使用相容的概念。

通常来说,包含有极性基团的体系具有较好的互溶性,如PVC/NBR体系,而对于非极性聚合物体系,只有当溶解性参数较为接近时,才有可能实现互溶性。在实际应用过程中,聚合物/聚合物两相之间的相容性是非常必要的,具有一定相容性的聚合物合金,可以相互补偿各自性能,因此在工业领域的应用非常广泛。

1) 聚合物/聚合物共混改性的热力学基础

热塑性聚合物/聚合物的共混过程服从吉布斯自由能函数

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

其中, ΔG 是共混自由能, ΔH 是混合焓, T 是共混时的温度, ΔS 是混合熵。由

于聚合物的分子量非常高, ΔS 非常小, 因此混合焓对于聚合物共混物的相容性影响非常大。对于非极性聚合物合金体系, ΔH 基本为正, 因此很难观察到相容现象, 除非聚合物共混物的两相之间产生特殊作用导致 ΔH 为负数^[2]。

Flory-Huggins 对于聚合物/聚合物共混物的自由能给出如下公式^[3]:

$$\Delta G = \frac{RTV}{V_R} \left(\frac{\phi_A}{m_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{m_B} \ln \phi_B + \chi \phi_A \phi_B \right)$$

式中, m_A 是组分 A 的链段数, m_B 是组分 B 的链段数, V 是体积分数, V_R 是链段的摩尔体积分数, ϕ_A 是组分 A 的体积分数, ϕ_B 是组分 B 的体积分数, χ 是 Flory-Huggins 常数, 公式括号中的前两项表示 ΔS , 最后一项表示 ΔH 。

从 Flory-Huggins 公式可以看出, 分子量越大, 也就是 m_A 和 m_B 越大, ΔS 越小。从热力学的角度上看, 分子量越大, 共混时的熵变越小。此外, Flory-Huggins 常数 χ 值越大, 共混时的热效应越显著, 因此 Flory-Huggins 常数 χ 以及代表分子量的 m_A 和 m_B 都会极大地影响聚合物共混物的相容性。

2) 聚合物/聚合物相容性的影响因素^[4]

由于可以平衡各组分的性能, 聚合物合金材料在商业领域取得辉煌的成就。聚合物合金的性能在很大程度上依赖于聚合物/聚合物共混物的微相结构。当两种聚合物共混时, 分子间互相排斥, 界面作用很弱, 容易在应力场或热应力下被破坏。具有使用价值的聚合物合金必须有较强的界面, 从而使应力在相间转移。部分理论认为尖锐的界面容易产生较大的梯度, 并会使材料在应力作用下破坏。因此, 相容的聚合物/聚合物共混体系必须具有较宽的相间区域来抵御应力的变化, 根据相间区域的变化可以将聚合物/聚合物共混体系分为相容体系和不相容体系^[5]。

若不同种类聚合物可以实现在分子链段水平的混合, 即形成完全互溶体系, 其性能通常对应于聚合物间的比例, 这种共混体系的性能容易控制, 主要用于涂料、黏合剂和橡胶领域, 在塑料领域, PPE/PS 体系是完全互溶体系。

若聚合物/聚合物共混物是不互溶体系, 可以根据相律解释相分离发生的条件。通常, 共混物的主要相是连续相, 决定材料的主要性能, 而分散相是次要相, 决定材料的次要性能。聚合物/聚合物共混物的比例对于相态具有决定性作用, 高比例的组分通常形成连续相, 体积分数 < 26% 的组分一般自动形成分散相。此外, 流变学也是影响相分离的重要影响因素, 黏度较低的组分一般形成连续相, 而黏度较高的组分形成分散相。低黏度组分即使其含量较低, 共混也趋向于形成连续相。

基于最低表面能原理, 分散相的形态一般为球形。增加相间作用力, 既可以降低分散相的尺寸, 又能增加相容性。随着分散相含量的逐渐增加, 分散相会逐渐成为棒状, 并可能成为层状。此外, 另一个影响相态结构的重要因素是

聚合物熔融共混时的剪切流动, 剪切流动的存在将使分散相由球状逐渐转变为纤维状。

从宏观上分析, 聚合物/聚合物共混相容性的影响因素可分为以下几个方面:

(1) 分子量。聚合物/聚合物共混时, 较低的分子量可以使分子产生较大的自由度, 因此共混过程的熵变较大, 容易形成互溶的共混物。当使用不同分子量的同一类聚合物共混时, 如果分子量相差较大, 也有可能形成不互溶的共混物。如 PS/PMMA 的稀溶液共混体系, 当分子量 $<40\ 000$ 时, 共混体系呈现均相, 分子量 $>40\ 000$ 时, 共混体系呈现出两相。

(2) 极性。根据相似相溶理论, 具有类似结构的聚合物, 特别是当分子极性相似时, 容易形成互溶的共混物; 而极性相差较大的聚合物, 基本无法形成互溶的共混物。如果不同聚合物分子间存在氢键、酸碱中和、电子转移、离子极化、过渡金属配合物等作用, 也较易形成互溶的共混物。

(3) 混合比例。通过相律可以发现, 某些聚合物/聚合物共混体系在特殊比例时可以完全互溶, 这一点在实际应用中很重要。

(4) 结晶行为。当聚合物结晶时, 会自动形成两相结构。在聚合物/聚合物共混体系中, 一种聚合物结晶可以增加一相到共混体系中, 如果两种聚合物均可结晶, 则会增加两相, 很少能形成共晶的结构。

(5) 共混温度。温度对于聚合物/聚合物共混体系的相容性影响较大。对于低分子量的共混体系, 共混时的温度越高, 相容性越好; 对于高分子量的聚合物共混体系, 随着共混温度的增加, 相容性呈现多种类型的变化。温度对于聚合物/聚合物共混物之间的相互扩散效应影响巨大, 温度越高, 扩散效应越显著, 共混物的相容性越好。在指定的共混温度下, 相容性主要取决于共混物的组成比例。

(6) 共混时间。共混时间太长或者太短, 都会对聚合物合金的性能产生不好的影响。共混时间对于分散相的尺寸具有决定性作用, 共混时间太短, 不利于分散相的分散; 共混时间太长, 聚合物合金将产生降解等问题。

3) 相容性的改善方法^[6]

提高相容性的方法主要是引入第三组分, 即增容剂。添加一种或多种合适的增容剂, 可以提高共混物的相容性。依据增容剂的反应性可以将增容剂分为两类, 一类是反应性增容剂, 另一类是非反应性增容剂。非反应性增容剂的作用是提高两组分之间的物理相互作用, 如在 PP/PE 体系中引入 EPM 作为增容剂; 反应性增容剂可以与聚合物合金形成化学反应, 如 PA/PP 共混体系引入 PP-g-MAH, MAH 可与 PA 的端基反应, 从而达到增容的效果。

由于共价键是最有效的增加界面强度的手段, 增容研究主要围绕化学反应增容展开。根据实际应用情况, 改善聚合物/聚合物相容性的途径主要有添加聚合型增容剂、添加反应型增容剂及原位增容三种方式^[7]。

(1) 添加聚合型增容剂。

增容理论认为,在不相容的聚合物/聚合物共混体系中添加接枝聚合物或嵌段共聚物可以提高共混物的相容性。接枝聚合物或嵌段共聚物可以富集在不同聚合物相的界面处,降低界面能和界面张力,减小分散相尺寸并维持尺寸稳定性,可以增加界面处的吸引力和黏附力,提升材料的力学性能。而嵌段共聚物还具有阻止分散相粒子在高剪切作用下破裂后重新团聚的作用。

由于接枝聚合物具有较大的位阻效应,线形嵌段共聚物比接枝聚合物的增容效果更优。而三嵌段共聚物常具有绳圈效应,因此双嵌段共聚物 A-B 的增容效果要优于三嵌段共聚物 A-B-A。考虑到梯度效应,无规共聚物的增容效果要优于嵌段共聚物,其原因在于,无规共聚物 A-B 在聚合时,由于竞聚率的关系,在聚合前期时 A 组分含量可能较高,而在聚合后期时, B 组分含量可能较高。

增容剂的分子量是增容效果的重要影响因素。低分子量嵌段共聚物的流动性好,增容效果更优,而高分子量嵌段共聚物由于存在缠结效应和团聚效应,导致增容效果下降。但是,较长的嵌段结构更利于使嵌段共聚物穿越整个分散相,这对于材料增容非常有利,因此有理论提出嵌段共聚物单个组分的分子量需要达到 100 000~150 000,甚至需要高于共混物中聚合物的分子量。

增容剂添加量的影响不容忽视。从传统的低分子乳化理论出发,增容体系需要含有 0.1%~5%的嵌段共聚物以确保较好的增容效果,超过 5%,继续增加添加量,增容效果无明显提升。在实际应用中嵌段共聚物的添加量往往要高于上述含量,主要目的是进一步提升材料的综合性能,如提高冲击强度等。

对于两个均聚物 A 和 B,线性 A-B 嵌段共聚物就是理想的增容剂。嵌段共聚物类似于高分子量的表面活性剂,可以在聚合物共混物的两相界面处分别形成界面层,从而降低两相之间的界面张力,稳定尺度在微米到亚微米的分散相结构。通过嵌段共聚物的使用,可以形成许多具有商业价值的聚合物/聚合物共混改性材料,需要注意的是,有些聚合物(如 PE 和 PA)很难通过共聚形成嵌段共聚物。

(2) 添加反应型增容剂。

聚合物增容剂的合成通常采用共聚、端基改性等方式。控制增容剂的结构、分子量等对于增容改性具有重要意义,热塑性弹性体基本上为嵌段共聚物,但是嵌段共聚合成是一个复杂的工程,因此对于增容剂聚合研究大多集中于实验室而非工业领域。端基改性是工业应用中非常重要的增容剂生产方式,如采用端氨基丁腈橡胶与 PP-g-MAH 共混,通过马来酸酐和丁腈橡胶的端氨基反应,可生产高耐油热塑性 PP-丁腈橡胶弹性体共混物。

通过添加引发剂等廉价手段制备小批量灵活多变的聚合物增容剂,对于工业领域具有非常重要的作用。接枝聚合物增容剂是迄今为止工业领域使用量最大的增容剂,HIPS 和 ABS 是最典型的例子。MBS、ACS、ABS 等既可以极大地提升