

橡胶塑料共混改性

邓本诚 李俊山 编著

中国石化出版社

橡胶塑料共混改性

邓本诚 李俊山 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书全面系统地叙述橡胶共混、橡塑共混的主要理论及其最新进展。分章论述了通用橡胶共混、特种橡胶共混,各种橡胶分别与聚烯烃系树脂、聚氯乙烯和其他合成树脂共混,橡胶与低聚物共混的理论与技术及其应用;最后介绍了各种橡胶共混型热塑性弹性体和相关互穿聚合物网络的理论与实用技术。

本书内容新颖详实,图文表并茂,理论与实践相结合,实用性强,并附有大量国内外的参考文献。可供从事橡胶、塑料等高分子材料科研、生产、应用开发的广大科技人员参考,也可供研究生和大中专院校相关专业师生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

橡胶塑料共混改性/邓本诚,李俊山编著. - 北京:中国石化出版社, 1996
ISBN 7-80043-590-3

I. II. 邓… ②李… III. ①橡胶-共混-改性②塑料-共混-改性 IV. TQ330.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (95) 第 06312 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外小黄庄 32 号楼

邮编:100013 电话:(010) 64241850

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所经销

*

850×1168 毫米大 32 开本 18.5 印张 490 千字 印 1—3000

1996 年 10 月北京第 1 版 1996 年 10 月北京第 1 次印刷

定价:28.00 元

序 言

我国橡胶科学技术的迅速发展，已使橡胶制品的生产有了很大的进步。在橡胶制品的生产中，除了橡胶相互掺用外，橡胶也与塑料及合成树脂等物质掺用，制造橡塑并用的橡胶制品。目前，橡胶并用及橡塑并用在橡胶工业中已得到广泛的应用，其中，由橡塑并用制造的橡胶制品具有优良的物性和特殊性质，因此橡塑并用已成为橡胶工业的一个重要发展方向。

在橡胶工业生产及科学研究中，橡胶并用及橡塑并用已不再是简单的掺混，而是利用橡胶与橡胶及与塑料树脂等进行机械共混作用，促使共混物产生明显的改性效果，最后制得具有良好的物理机械性能和物理化学性质的共混物。

本书主要讨论橡胶与橡胶、塑料、合成树脂等的共混原理，共混改性方法及共混效果。实际上橡胶的共混改性是依靠橡胶与橡胶、橡胶与塑料、橡胶与合成树脂及橡胶与低分子物之间，在机械共混过程，发生的力-化学反应，产生一系列的物理化学变化。这种物理化学变化越强，聚合物共混改性越好，制得的改性共混物性质也就越好。

在共混的实践中，橡胶与橡胶共混，可制成通用型橡胶及特种型橡胶，这种橡胶共混物已得到广泛的应用。橡胶与塑料及合成树脂共混，可制成橡胶与聚烯烃树脂、橡胶与聚氯乙烯树脂、橡胶与聚苯乙烯树脂及橡胶与合成树脂等共混物。这些橡塑共混物也逐渐得到了应用。橡胶与低分子物共混也能制得一些新型的共混物。

橡塑并用，亦可制成橡塑共混型热塑性弹性体。它是一种新型的热塑性弹性体材料，已逐渐得到广泛的应用。橡胶、塑料及低分子物的化学反应，可制成互穿聚合物网络。它是一种新型的

化学反应聚合物，也是一种新型高性能的聚合物材料。

橡胶并用及橡塑并用是橡胶共混改性的重要内容，这也是我国橡胶工业技术的重要发展。我们应该更广泛地开发与应用橡胶共混改性技术，使我国的橡胶工业达到更高的水平。

本书的主要内容已有较长时期的教学和科研实践经验，取得了良好的效果。为了满足读者需要，特编写此书。由于我们的水平有限，缺点错误在所难免，敬希读者批评指正。

本书第一章第一、二节，第五、六、七、八、九及十章由邓本诚编写。第一章第二、三节，第二、三及四章由李俊山编写。本书特请华南理工大学朱敏教授作了认真详细地审阅，提出了不少宝贵意见，在此深表谢意。

编 者

目 录

绪论	1
一、弹性体共混改性意义	1
二、弹性体共混改性的基本概念	3
三、共混体系的相容性与共混组分含量	5
四、机械熔融共混设备	6
第一章 聚合物共混物的相容性及形态结构	10
第一节 共混组分及相溶热力学相图	10
一、橡胶共混组分相溶性及相图	10
二、橡胶共混相溶性的热力学描述	15
三、共混物组分的溶解度参数	17
第二节 共混体系的相容性与增容作用	25
一、共混体系的相溶性与相容性	25
二、共混体系的增容作用	26
第三节 聚合物共混物的形态结构	37
一、聚合物共混物形态结构类型	38
二、聚合物共混物的界面	42
第四节 聚合物共混物形态结构的影响因素	45
一、影响聚合物共混物形态结构的基本因素	46
二、共混工艺对聚合物共混物形态结构的影响	58
第二章 聚合物共混物中的助剂分布及其交联	67
第一节 助剂在聚合物共混物中的分布	68
一、硫化助剂在聚合物共混物中的分布	68
二、补强填充剂在聚合物共混物中的分布	78
三、防老剂在聚合物共混物中的分布	97
第二节 聚合物共混物的共交联	98
一、聚合物共混物的交联结构	98

二、通用橡胶共混物的共交联	101
三、特种橡胶共混物的共交联	108
四、橡胶塑料共混物的共交联	118
第三章 通用橡胶共混	134
第一节 天然橡胶共混物	134
一、天然橡胶与顺丁橡胶的共混	134
二、天然橡胶与高乙烯基聚丁二烯橡胶的共混	138
三、天然橡胶与丁苯橡胶的共混	148
四、其他天然橡胶共混物	154
第二节 顺丁橡胶共混物	159
一、顺丁橡胶共混物的基本特性	159
二、顺丁橡胶与丁苯橡胶的共混	162
三、顺丁橡胶与高乙烯基聚丁二烯橡胶的共混	164
四、顺丁橡胶与氯化丁基橡胶的共混	169
第三节 乙丙橡胶共混物	173
一、乙丙橡胶与丁基橡胶的共混	173
二、乙丙橡胶与二烯类橡胶的共混	176
三、乙丙橡胶与聚氨酯橡胶的共混	178
第四章 特种橡胶共混	183
第一节 氟橡胶共混物	183
一、氟橡胶与丁腈橡胶的共混	183
二、氟橡胶与丙烯酸酯橡胶的共混	193
三、四丙氟橡胶与三元乙丙橡胶的共混	197
第二节 硅橡胶共混物	202
一、硅橡胶与氟橡胶的共混	202
二、硅橡胶与三元乙丙橡胶的共混	204
第三节 丙烯酸酯橡胶共混物	210
一、丙烯酸酯橡胶与硅橡胶的共混	210
二、丙烯酸酯橡胶与氯醚橡胶的共混	214
第五章 橡胶与聚烯烃等树脂共混	224
第一节 橡胶与聚乙烯的共混	224
一、非极性二烯类橡胶与聚乙烯共混	225

二、非极性饱和类橡胶与聚乙烯共混	242
三、非极性橡胶与聚乙烯的机械共混方法	247
四、非极性橡胶与聚乙烯并用胶的配方体系	249
五、非极性橡胶与聚乙烯并用体系的应用	251
第二节 橡胶与聚丙烯共混	251
一、非极性低不饱和度橡胶与等规聚丙烯共混	252
二、极性橡胶与等规聚丙烯共混	254
三、非极性橡胶与无规聚丙烯共混	255
第三节 橡胶与氯化聚乙烯及氯磺化聚乙烯共混	260
一、非极性橡胶与氯化聚乙烯及氯磺化聚乙烯共混	261
二、极性橡胶与氯化聚乙烯及氯磺化聚乙烯的共混	267
第四节 橡胶与乙烯-醋酸乙烯共聚物共混	273
一、非极性橡胶与乙烯-醋酸乙烯共聚物共混	274
二、极性橡胶与乙烯-醋酸乙烯共聚物共混	280
第六章 橡胶与聚氯乙烯等树脂共混	285
第一节 极性橡胶与聚氯乙烯树脂共混	285
一、丁腈橡胶与聚氯乙烯并用	285
二、氯丁橡胶与聚氯乙烯共混	306
三、氯化聚乙烯、氯磺化聚乙烯与聚氯乙烯树脂并用	312
四、乙烯-醋酸乙烯共聚物与聚氯乙烯共混	318
五、聚氨酯与聚氯乙烯共混	320
第二节 非极性橡胶与聚氯乙烯共混	321
一、非极性橡胶与聚氯乙烯并用体系的特性	321
二、并用体系的增容作用	322
三、并用体系的共混与应用	326
第三节 橡胶与苯乙烯系树脂共混	327
一、橡胶与聚苯乙烯共混	327
二、橡胶与高苯乙烯树脂共混	330
第四节 橡胶与其他树脂共混	335
一、橡胶与尼龙树脂共混	335
二、三元乙丙橡胶与聚氨酯共混	342
三、环氧化天然橡胶等与其他聚合物共混及交联作用	343

第七章 橡胶与合成树脂共混	361
第一节 橡胶与酚醛树脂共混	362
一、酚醛树脂的化学组成及结构	362
二、非极性橡胶与酚醛树脂共混	363
三、丁腈橡胶与酚醛树脂共混	369
第二节 橡胶与氨基树脂及环氧树脂共混	377
一、橡胶与三聚氰胺-甲醛树脂共混	377
二、橡胶与苯胺-甲醛树脂共混	382
三、橡胶与脲醛及环氧树脂共混	385
第三节 合成树脂对橡胶的硫化	388
一、酚醛树脂对橡胶的硫化	388
二、环氧树脂对橡胶的硫化作用	399
第四节 橡胶-树脂胶粘剂	403
一、丁腈橡胶-酚醛树脂胶粘剂	403
二、氯丁橡胶-酚醛树脂胶粘剂	409
第八章 橡胶与低聚物共混	415
第一节 橡胶与调节聚合物的反应性共混	416
一、苯乙烯型调节聚合物	416
二、非极性橡胶与苯乙烯型调聚物共混	417
三、极性橡胶与苯乙烯型调聚物的反应性共混	423
第二节 橡胶与不饱和和低分子物反应性共混	427
一、橡胶与乙烯基单体的反应性共混	428
二、丙烯酸酯及马来酸酐与橡胶反应性共混	436
第三节 橡胶与齐聚丙烯酸酯的共混改性	448
一、齐聚丙烯酸酯的化学结构及对橡胶的一般作用	449
二、齐聚丙烯酸酯对橡胶的改性作用	450
第九章 橡塑共混型热塑性弹性体	461
第一节 共混型热塑性弹性体的硫化及反应性共混	463
一、共混型热塑性弹性体的硫化作用	464
二、共混型热塑性弹性体的反应性共混方法	467
第二节 共混组分形态结构及动态硫化作用	474
一、共混型热塑性弹性体的形态结构	474

二、共混型热塑性弹性体相结构与物性关系	476
三、共混型热塑性弹性体的动态硫化	476
第三节 共混组分相容性及组分增容作用	485
一、共混物并用比与性能变化的加和性偏差	485
二、共混物组分的特性参数与性能的关系	485
三、共混组分的增容作用	488
第四节 共混型热塑性乙丙橡胶	496
一、共混型热塑性乙丙橡胶的物性	497
二、共混型 EPDM/PP 热塑性乙丙橡胶的加工工艺性能	502
第五节 共混型热塑性二烯类橡胶	507
一、共混型 NR/PP 热塑性天然橡胶	507
二、共混型热塑性丁苯橡胶	517
三、共混型热塑性丁腈橡胶	519
四、共混型热塑性聚烯烃弹性体	531
第六节 共混型热塑性氯化聚乙烯	534
一、CPE/PVC 共混型热塑性氯化聚乙烯弹性体	534
二、CPE/PA 共混型热塑性氯化聚乙烯弹性体	535
第十章 互穿聚合物网络	544
第一节 互穿聚合物网络相结构及聚合物组分相容性	544
一、互穿聚合物网络的相结构	544
二、聚合物组分相容性及交联密度的影响	545
第二节 互穿聚合物网络的组成	546
一、互穿聚合物网络的含义及组成	546
二、互穿聚合物网络的合成与分类	547
第三节 互穿聚合物网络组分与物性	550
一、分步型 IPN 的组分与物性	550
二、同步型 IPN 的组分与物性	553
三、半互穿网络型 IPN 的组分与物性	559
四、胶乳网络型 IPN 的组分与物性	562
第四节 热塑性弹性体的互穿网络	563
一、苯乙烯型热塑性弹性体的 IPN 结构	564
二、聚氨酯型热塑性弹性体的 IPN 结构	566

三、硅热塑性弹性体的 IPN 结构	568
四、共混型热塑性弹性体的 IPN 结构	570
附录 本书主要缩写符号	573

绪 论

一、弹性体共混改性意义

1. 弹性体共混改性的意义

从本世纪 20 年代以来, 高分子合成科学的蓬勃发展, 致使在本世纪 30~60 年代逐渐地研究并开发出了许多品种的高分子弹性体材料, 渐渐满足了当时对高分子弹性体材料的需要。然而, 随着人们对高分子弹性体材料性能及功能要求的日益提高, 合成高分子材料的性能有的已难于满足需要。由于对高分子弹性体更广泛、更深层次的需求, 对其研究与开发, 就提出了更多、更高的要求。于是, 从本世纪 70 年代开始, 通过对高分子弹性体改性的途径, 不断研制和开发出了一些新型的高分子弹性体材料。与此同时, 也使高分子的改性技术有了不断的创新。至今, 高分子改性学科与高分子合成学科两者在分子科学领域中已成为不可分离的姊妹学科。它们的共同发展必将促使分子科学的进展, 出现一个突飞猛进的局。

高分子弹性体的改性, 可以有以下三个目的: 赋予改性的高分子弹性体某些高新的性能与功能; 改善高分子弹性体的加工工艺性能及降低材料的生产成本。

至今已研究开发了多种高分子弹性体的改性方法, 其中主要是共混改性方法, 包括有物理共混改性方法和化学共混改性方法。本书所介绍的共混方法, 将着重讨论物理方法中的机械熔融共混改性技术^[1]。

2. 本书的主要内容

本书主要讨论橡胶弹性体的共混改性作用。在实际生产中, 采用橡胶与塑料、合成树脂等高分子聚合物机械共混, 可以达到

对橡胶的共混改性作用。为了了解橡胶的共混改性工艺及原理，本书内容作了全面的介绍和讨论。

书中首先讨论了橡胶共混物的相容性与形态结构以及橡胶共混物中助剂分布与共交联反应。这些内容是橡胶共混的基础，也是橡胶共混物，共混过程的理论基础。本书接着系统地具体地讨论了各种橡胶与橡胶、橡胶与各种塑料以及与合成树脂等物质的共混工艺及原理，在实际生产中有良好的应用价值。橡胶与橡胶的机械共混作用在习惯上也称为橡胶并用。橡胶并用是两种或几种橡胶，经过机械共混，制成橡胶的共混物。它又可分为通用橡胶的共混并用和特种橡胶的共混并用。橡胶的机械共混，既可以实现橡胶的改性作用，也可以达到降低生产成本的目的。综上所述，橡胶的机械共混是橡胶工业的重要生产途径。

橡胶与塑料及合成树脂的共混，在习惯上也称为橡塑并用。通过橡胶与某些塑料或合成树脂的机械共混，最后实现对橡胶的改性作用。此外，橡塑并用也可以实现对塑料及合成树脂的改性作用。本书将重点讨论橡胶与塑料或合成树脂的并用，以改善橡胶的各种性质。

橡胶与低分子物或单体的并用，也是聚合物改性的方向。借助于橡胶与低分子物及单体的机械共混，可使低分子物或单体与橡胶大分子发生力-化学反应，从而改变了弹性体大分子的结构，实现对橡胶的改性作用。这种作用称为反应性共混改性。

有些低分子物，在机械共混时不发生化学反应，而是在橡胶硫化时发生化学反应才实现对橡胶的改性作用，如齐聚酯物质对橡胶即有这种改性作用。

在橡塑并用技术的发展基础上，本世纪 70 年代初，开发研制成功一种新型的橡塑并用的热塑性弹性体材料，称为共混型热塑性弹性体。至今，已经过 20 多年的发展。这类热塑性弹性体已成为一种性能良好、功能优越、应用广泛的一种新型高分子弹性体材料。本书将概要讨论共混型热塑性弹性体的性能、制造方

法、加工工艺及其广泛的应用情况。

最后，将概要地讨论互穿聚合物网络 (IPN) 的制备、加工与应用的内容。互穿聚合物网络是以不同的 IPN 方法，如分步制 IPN，同步制 IPN，半互穿网络 IPN 及胶乳型 IPN 等制造 IPN 网络，以满足各种互穿网络的需要，本书内容将重点介绍其原理与应用。

二、弹性体共混改性的基本概念

1. 弹性体共混过程与方法

弹性体的共混过程与方法随着共混改性技术的进展而有很大的创新。高分子聚合物最初出现的共混方法是机械熔融共混方法。早在本世纪 40 年代初，就已采用机械熔融共混法，将丁腈橡胶 (NBR) 掺合于聚氯乙烯 (PVC) 之中，制成分散均匀的共混物。这种机械共混，达到了对聚氯乙烯的改性目的。随后在共混方法中，又陆续出现了高分子聚合物的乳液共沉法、溶液共混法及粉末高分子的共混法等。其中，聚合物的机械熔融共混法和乳液共沉法，最具有实际的应用价值。

近年，国外有些制造橡塑共混胶的企业厂家，例如加拿大的 Polysar 公司生产的 NBR/PVC 共混胶，就是采用了机械熔融的共混方法，具有良好的生产效果。此外，也有些国外厂家，如日本的瑞翁公司生产 NBR/PVC 共混胶的工艺过程、先后采用了乳胶共沉和机械熔融共混的两种方法，有很高的生产效率。乳胶共沉法共混的特点是 PVC 在 NBR 中有良好的分散效果。这种分散体系分散颗粒小到 $1\mu\text{m}$ ，而且 PVC 在共混胶中具有稳定的分散状态。乳胶共沉的共混胶具有突出的抗臭氧老化性。

采用机械熔融共混制得的共混胶也具备上述的特点，但分散效果有时稍差于乳胶共沉的混合程度，然而共混效果也能满足生产的需要。这种方法生产中可适当改变共混胶的共混比，适于小批量、多品种的生产，而且生产设备投资较少，生产成本较低。橡胶与塑料的机械熔融共混是利用橡胶加工厂的现有机械设备的

有效途径。

橡胶与塑料等物质采用溶液共混法及粉末共混法，生产工艺都较复杂，设备投资量大，生产成本较高，在实际生产之中不多采用。

上述的四种共混的方法，主要是高分子聚合物的物理混合，所以也可把这四种混合方法称为物理共混法。

此外，高分子聚合物在共混过程中，共混物大分子结构可能发生一定的化学变化，提高了对弹性体的共混改性程度。如采取各种有效措施，强化这种化学变化过程，则在化学反应下的共混改性称为化学共混改性。化学共混改性可以采用机械熔融共混或溶液的化学反应共混等方法实现。如采用弹性体与低分子物的机械熔融共混，在反应过程中所产生的力-化学反应，使得生成了一定的接枝或嵌段的共聚物。此外如溶液共混也能产生接枝改性，聚合物在改性过程生成互穿聚合物网络结构等，使聚合物发生细微的物理和化学改性。

2. 弹性体的细微结构与混合尺寸

橡胶与塑料的共混物或橡胶共混物的细微结构与所采用的共混方法以及相关联的共混体系有着密切的关系。采用物理的共混方法的共混物主要表现为亚微观的混合结构。共混物多呈非均性的多相体系。共混物的相区尺寸，大约为 μm 量级。采用化学共混法的共混物多呈微观结构的混合，共混物的混合区域约为 nm 的尺寸。共混物的细微结构与不同的共混体系的关系如表 1 所示^[2]。

聚合物的细微结构与其产生的“合金”状态有密切关系。不论是采用物理共混法或化学共混法，它们制得的共混改性产物，在广义上都习惯地称为高分子“合金”或弹性体“合金”，但在实际上高分子合金多是指化学共混法制得的共混改性产物。由于化学共混法制得的产物，具有一定的化学结构的变化，有的在化学结构上形成了良好的高分子合金状态，因此产生了显著的改性

效果，而具有许多新的性能。一般称这种共混改性产物为高分子“合金”材料。这种“合金”材料是综合性能最好的一种材料。

表 1 弹性体的组合状态及其对结构的影响

化学及共混体系	交联或区域尺寸	聚合物结构状态的影响
交联的弹性体体系	~数 nm	橡胶的弹性，具有分子链的运动性
弹性体与低分子物体系	~10nm	橡胶的粘弹性，具有分子链的运动性
嵌段、接枝共聚物体系 (热塑性弹性体)	~20nm	聚合物界面状态及分子链的聚集状态
弹性体共混体系	~数 μm	聚合物界面状态及分子链的聚集状态
弹性体的填充体系	数 nm~数百 μm	聚合物的界面状态、分散状态及异向性
弹性体的短纤维填充体系	数 μm ~数 cm	聚合物的界面状态及强的异向性
弹性体的长纤维填充体系	数 μm ~数 m	聚合物的接着性及强的异向性
弹性体的积层物体系	数 mm~数 m	聚合物的强异向性

三、共混体系的相容性与共混组分含量

1. 共混物的相溶性与相容性

橡胶弹性体的相溶性是一个热力学概念。弹性体的热力学过程是指弹性体溶液能否实现热力学上的平衡状态。如果能够实现这种状态，表明弹性体之间具有理想的相溶性。实际上，由于弹性体大分子的化学组成、化学结构以及大的分子量等多方面因素，促使高分子弹性体之间很难获得良好的共混相溶性。

所谓弹性体的共混相溶性或相溶能力，只是橡胶弹性体与其他共混物之间相容性大小一个相对尺度。一般是共混物有较好的相溶性，则双方也就更会有很好的相容性。

橡胶弹性体共混时的相容性是一个加工工艺的要求概念。它是指两种以上的聚合物在共混过程中相互分散的能力，以及共混后组分的相对稳定程度。如果分散能力与组分相对稳定程度皆很大，就表明体系有良好的相容性。

在弹性体的共混工艺中，大家关心的是共混物组分的相容性，而不是过多地考虑体系的相溶性。这是由于共混组分的相容

性好，能够满足生产工艺过程的要求。

高分子共混物相容性大小，至今还没一个统一的衡量标准。曾有人提出，采用动态模量的测定方法测定共混物是否出现一个 T_g （玻璃化温度）。如果是一个 T_g 时，就认为共混物具有理想的相容性，反之，认为体系的相容性较差。

2. 共混物组分含量与共混比

橡胶弹性体的共混组分含量通常采用两种表示方法：一种表示方法是共混弹性体定为 100，共混物双方各占的份数。如天然橡胶（NR）与丁苯橡胶（SBR）两种橡胶并用，其中 NR 含量 70 份，SBR 含量 30 份，则可表示为 $\text{NR/SBR} = 70/30$ 。又如聚氯乙烯（PVC）、丁腈橡胶（NBR）及丁苯橡胶（SBR）三元橡塑并用体系，各种成分的含量分别为 60、10、30，则可表示为 $\text{PVC/NBR/SBR} = 60/10/30$ 。

另一种表示方法是，将共混物的一方做为填料混入另一方中进行计算。如在 100 份 NBR 中混入 25 份的 PVC 的共混体系，则表示为 $\text{PVC/NBR} = 25/100$ 。

共混物的组分含量的表示方法有重量份数、体积份数或者摩尔份数等三种方法。在生产实际中，多采用重量份数的方法。这种方法在实际应用中最为方便。重量份数的表示方法也有较大的缺欠，因为共混物的性能是与共混物两相接触面积（即相界面）有关，而两相接触面积又直接与共混物组分的体积有关。在相同重量下，密度小，体积就大，两相接触面积也就大。在实际中，共混体系采用体积份数计算比较科学。此外，共混物的性能也取决于双方的分子数量、也可以采取摩尔分数表示。

四、机械熔融共混设备

近年，橡胶弹性体的共混机械已有很大进展。早期采用的橡胶共混机械，主要是双辊筒开放式炼胶机及密闭式炼胶机。目前还在广泛的应用。这两种橡胶混炼设备是属于间断式的共混机械。其优点是共混工艺简单、生产操作方便，适于小批量、多品