



聚合物共混改性原理 及工艺

吴培熙 编著
张留城

轻工业出版社

聚合物共混改性原理及工艺

吴培熙 张留城 编著

轻工业出版社

内 容 提 要

本书系统论述了聚合物共混改性的基本原理和工艺，分别介绍了聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯以及聚碳酸酯、聚对苯二甲酸酯、聚酰胺、环氧树脂等十余种重要聚合物的共混改性。

本书可供从事聚合物科学研究、制品生产的有关技术人员阅读，也可供大专院校有关专业的师生参考。

聚合物共混改性原理及工艺

吴培熙 张留城 编著

*

轻工业出版社出版

(北京阜成路3号)

轻工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

787×1092毫米1/32 印张：11²⁸/32 字数：258千字

1984年1月第一版第一次印刷

印数：1—8,000 定价：1.35元

统一书号：15042·1827

序 言

将不同种类聚合物采用物理的或化学的方法共混，以改进原聚合物的性能或形成具有崭新性能的聚合物体系，已成为高分子科学的一个新领域，这个领域引起了广大高分子科学工作者和生产者的极大兴趣。

聚合物的共混物被人们誉为“高分子合金”。这一方面是由于这种体系的形态结构与合金酷似，另一方面正如合金具有单一金属无法比拟的卓越性能一样，聚合物共混物所呈现的优良性能也是单一种类均聚物所难以具备的。

近年来，国外对聚合物共混改性的理论研究有了迅速的发展。理论研究的中心集中在聚合物共混体系的形态结构、界面层以及聚合物的混溶性等问题上，大量文献探讨了这些因素对聚合物共混物性能的影响。与此同时，许多聚合物共混改性品种已投入了工业生产，其中包括增韧聚丙烯、耐寒聚氯乙烯、高抗冲聚苯乙烯、ABS、高流动性聚碳酸酯等等。

掌握聚合物共混改性的理论，是制定正确的共混改性工艺，以得到性能理想的共混物的基础。与世界先进工业国相比，我国在此领域的工作刚刚起步，无论是理论研究方面或共混改性品种的种类和数量方面都很不够。因此我们认为编写一本比较系统的探讨聚合物共混改性原理并介绍一些聚合物共混物的性能及其生产工艺的书籍是必要的。

从概念上讲，聚合物共混应包括以一种树脂为基体，在其中掺混其它种类树脂或橡胶；或以一种橡胶为基体，在其

中掺混其它种类橡胶或树脂。但是，习惯上，聚合物共混是指前一种情况，后者常称为橡胶的并用（以及橡胶与树脂的并用）。本书仅讨论以树脂为基体的情况。

为精简篇幅，本书对于涉及到的有关高分子化学、高分子物理学以及高分子加工成型等方面的基础知识不作详细介绍。

本书编写提纲承蒙邹仁璠教授审阅和修改。在本书编写过程中受到乐以伦教授、吕绪庸工程师、胡金生副教授的热情关怀和支持。黄锐同志审阅了全书。战英民同志为本书摄制图片。夏巨敏同志给予了多方面的支持和帮助。在此一并致谢。

由于编者水平有限，缺点和错误在所难免，敬请广大读者批评指正。

编者 1981年5月

目 录

第一章 概论	(1)
第二章 聚合物共混物的形态结构	(8)
第一节 聚合物共混物形态结构的基本类型	(9)
一、单相连续结构	(9)
二、两相连续结构	(13)
三、两相互锁或交错结构	(14)
第二节 聚合物共混物的界面层	(17)
一、界面层的形成	(17)
二、界面层的结构和性质	(19)
第三节 聚合物之间的混溶性对形态结构的影响	(22)
一、聚合物的溶解度参数	(23)
二、Huggins-Flory 作用参数 $x_{1,2}$	(33)
三、聚合物之间的部分混溶性	(37)
四、混溶性对形态结构的影响	(41)
第四节 制备方法对形态结构的影响	(43)
第五节 聚合物共混物形态结构的测定方法	(48)
一、光学显微镜法和电子显微镜法	(49)
二、玻璃化转变温度法	(53)
第三章 聚合物共混物的力学性能	(59)
第一节 聚合物共混物性能与其组分性能的一般关系	(61)
一、均相共混物	(61)
二、单相连续的复相共混物	(62)

三、两相连续的复相共混物·····	(66)
第二节 聚合物共混物的玻璃化转变及力学松弛	
性能·····	(67)
一、聚合物的玻璃化转变和力学松弛·····	(67)
二、聚合物共混物的玻璃化转变·····	(74)
三、聚合物共混物的弹性模量及力学松弛	
性能·····	(79)
第三节 聚合物共混物的力学强度·····	(87)
一、聚合物的形变·····	(87)
二、聚合物共混物的形变·····	(108)
三、聚合物共混物的力学强度·····	(116)
第四节 橡胶增韧塑料的增韧机理·····	(123)
一、橡胶的增韧机理·····	(124)
二、影响橡胶增韧塑料抗冲强度的因素·····	(133)
第四章 聚合物共混物的其它性能·····	(141)
第一节 聚合物共混物的透气性和可渗性·····	(141)
一、聚合物的透气性和可渗性·····	(141)
二、聚合物共混物的透气性·····	(146)
三、聚合物共混物的可渗性·····	(151)
第二节 聚合物共混物的密度以及电学、光学、热	
性能·····	(154)
一、聚合物共混物的密度·····	(154)
二、聚合物共混物的电性能和光性能·····	(155)
三、聚合物共混物的热膨胀系数·····	(156)
第三节 聚合物共混物熔体的流变特性·····	(157)
一、聚合物共混物熔体的分散状态·····	(159)
二、聚合物共混物熔体的粘度·····	(161)

三、	聚合物共混物熔体流动中的弹性效应	·	·	·	(172)
第五章	聚合物共混物的制备方法及混炼设备	·	·	·	(179)
第一节	制备方法	·	·	·	(179)
一、	物理共混法	·	·	·	(179)
二、	共聚-共混法	·	·	·	(189)
第二节	高效混炼挤出设备	·	·	·	(191)
一、	混炼型单螺杆挤出机	·	·	·	(191)
二、	混炼-挤出机组	·	·	·	(193)
三、	双螺杆挤出机	·	·	·	(195)
四、	配备静态混合器的挤出机	·	·	·	(199)
五、	DIS螺杆挤出机	·	·	·	(205)
第六章	聚烯烃的共混改性	·	·	·	(209)
第一节	聚乙烯的共混改性	·	·	·	(209)
一、	概述	·	·	·	(209)
二、	不同密度聚乙烯的共混	·	·	·	(212)
三、	聚乙烯与乙烯-醋酸乙烯共聚物的共混	·	·	·	(215)
四、	聚乙烯与聚丙烯酸酯的共混	·	·	·	(219)
五、	聚乙烯与氯化聚乙烯的共混	·	·	·	(220)
六、	聚乙烯与橡胶类物质的共混	·	·	·	(223)
七、	聚乙烯与其它聚合物的共混	·	·	·	(225)
第二节	聚丙烯的共混改性	·	·	·	(227)
一、	概述	·	·	·	(227)
二、	聚丙烯与聚乙烯的共混	·	·	·	(228)
三、	聚丙烯与乙-丙共聚物的共混	·	·	·	(229)
四、	聚丙烯与顺丁胶的共混	·	·	·	(232)
五、	聚丙烯与其它聚合物的共混	·	·	·	(234)
第七章	聚氯乙烯的共混改性	·	·	·	(236)

第一节	概述	(236)
第二节	聚氯乙烯与乙烯-醋酸乙烯共聚物的 共混	(240)
一、	PVC/EVA 共混物的制备	(240)
二、	PVC/EVA 共混物的性能及用途	(243)
第三节	聚氯乙烯与氯化聚乙烯的共混	(248)
一、	PVC/CPE 共混物的制备	(248)
二、	PVC/CPE 共混物的性能及用途	(251)
第四节	聚氯乙烯与二烯系聚合物的共混	(254)
第五节	聚氯乙烯与其它聚合物的共混	(264)
第八章	聚苯乙烯的共混改性	(270)
第一节	概述	(270)
第二节	抗冲聚苯乙烯	(271)
一、	机械共混法生产抗冲聚苯乙烯	(272)
二、	接枝共聚-共混法生产抗冲聚苯乙烯	(275)
三、	抗冲聚苯乙烯的性能与用途	(280)
第三节	ABS树脂	(282)
一、	机械共混法生产ABS	(283)
二、	接枝共聚-共混法生产ABS	(284)
三、	ABS树脂的性能与用途	(288)
第四节	ABS树脂的共混改性	(292)
一、	ABS与聚氯乙烯的共混	(292)
二、	ABS与聚胺酯的共混	(293)
三、	ABS与其它聚合物的共混	(294)
第五节	新型ABS树脂	(295)
一、	透明ABS树脂	(296)
二、	耐候性ABS树脂	(297)

第九章 其它聚合物的共混改性	(299)
第一节 聚碳酸酯的共混改性	(299)
一、不同种类聚碳酸酯之间的共混	(300)
二、聚碳酸酯与聚乙烯的共混	(302)
三、聚碳酸酯与ABS的共混	(304)
四、聚碳酸酯与其它聚合物的共混	(309)
第二节 聚对苯二甲酸酯类的共混改性	(314)
第三节 聚酰胺的共混改性	(316)
一、不同聚酰胺之间的共混	(317)
二、聚酰胺与其它聚合物的共混	(317)
第四节 环氧树脂的共混改性	(320)
第五节 酚醛树脂的共混改性	(323)
第六节 聚乙烯醇的共混改性	(324)
第七节 氟树脂的共混改性	(327)
一、聚四氟乙烯的共混改性	(327)
二、聚偏氟乙烯的共混改性	(327)
三、其它氟树脂的共混改性	(328)
第八节 耐高温杂链聚合物的共混改性	(329)
第十章 聚合物共混改性的进展	(333)
第一节 新型聚合物共混体系	(333)
一、IPN的主要类型及其制备方法	(335)
二、IPN的形态结构	(338)
三、IPN的性能及应用	(340)
第二节 增混剂概念的发展与应用	(342)
第三节 共混改性技术应用领域的扩展	(345)
一、应用于增进聚合物的装饰性	(345)
二、应用于增进聚合物的阻燃性	(347)

三、应用于增进聚合物的流动性 (348)

四、其它方面的应用 (349)

附录:

一、聚合物英文名称缩写一览表 (351)

二、一些常用液体的溶解度参数 δ (355)

三、一些常用增塑剂的溶解度参数 δ (357)

四、一些聚合物之间的界面张力 (353)

五、一些聚合物对的混溶情况 (360)

六、聚合物的渗透系数 (363)

七、以聚合物共混物为基料的塑料制品配方选
..... (364)

第一章 概 论

半个世纪以来，新的合成聚合物品种不断涌现，其应用领域已遍及国民经济各个部门。当今，合成聚合物已成为工、农业生产和人民生活中不可缺少的一类重要材料。

但是，随着现代科学技术的日新月异，对聚合物材料提出了日益广泛和苛刻的要求，例如期望聚合物既耐高温又易于加工成型；既有卓越的韧性，又有较高的硬度；以及不仅性能良好，而且价格低廉等等。对于多种多样的要求，单一的均聚物往往是难以满足的。

为获得综合性能理想的聚合物材料，人们作了大量的研究工作。除了继续研制合成新的聚合物外，还对已能制备的聚合物进行各种各样的改性。将不同种类聚合物加以混合，形成聚合物共混物是一种卓有成效的改性途径。近年来这种改性方法在高分子工业中日益引起兴趣和重视。

聚合物共混可以采用物理法实现：即将不同种聚合物熔融混炼；不同种聚合物在共同溶剂中溶混后再脱去溶剂；不同种聚合物的乳液混合后共凝聚等。也可采用某些化学方法制取共聚高分子物质，接枝或嵌段共聚以及间充聚合就属于这样的方法。化学法的发展较物理法稍晚，虽然应用范围不及物理法，然而却是一种很有前途的方法。

聚合物共混物中各聚合物组分之间主要依靠次价力结合，亦即物理结合。因此聚合物共混物与共聚高分子是有区别的，图1-1对聚合物共混物和共聚高分子作了比较。图1-1

混法)。这可能是由于它们与绝大多数聚合物共混物（非均相聚合物共混物）在形态构造及某些性能特征方面有许多相似之处的缘故。另外，业已证明许多称之为接枝或嵌段共聚物的聚合物实际上也是多种聚合物的共混体系。例如ABS树脂，一般都称它为丁二烯-苯乙烯-丙烯腈三元共聚物，实际情况更复杂，经研究已查明ABS树脂是三种聚合物的共混物，即由聚丁二烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、聚丁二烯骨架上接枝苯乙烯-丙烯腈支链的接枝共聚物三部分组成。

由于绝大多数聚合物之间是热力学不相溶的，所以聚合物共混物的形态构造大多是多相的。聚合物共混物具有微观的或亚微观的多相形态构造是它们呈现卓越抗冲性能的必要条件。这种共混体系的形态构造取决于参与共混聚合物的结构及共混的工艺条件，其形态结构的基本特征是，其中一聚合物组分（作为分散相）分散于另一聚合物组分中（作为分散介质），或是两组分构成的两相以相互贯穿的连续相形式存在。在聚合物共混体系中，两相之间通常还存在过渡层，这种过渡层对聚合物共混物的性能起着重要的作用。热力学不相溶的聚合物之间能构成动力学稳定的多相体系，有赖于过渡层的形成、相界面的粘结以及大分子链的高粘度。

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。这样的聚合物共混体系在工业上常称为高分子合金或塑料合金，对于在塑料中掺混少量橡胶的共混体系，由于在抗冲性能上获得很大提高，故通称为橡胶增韧塑料。

聚合物共混物按所含聚合物组分数目分为二元及多元聚合物共混物；按聚合物共混物中基体树脂名称有聚烯烃共混物、聚氯乙烯共混物、聚碳酸酯共混物、聚酰胺共混物等

等，按性能特征又有耐高温、耐低温、耐燃、耐老化等聚合物共混物之分。

为了简单而又明确地表示聚合物共混物的组成情况，对于二元聚合物共混物记为A/B (X/Y)，其中A为基体树脂的名称，B为掺混入基体树脂中的另一聚合物的名称；X，Y相应为A及B二聚合物组分的重量分数。对于多元聚合物共混物的表示方法类推。例如聚丙烯/聚乙烯(85/15)表示在聚丙烯中加入聚乙烯，它们的重量比例为85:15，而聚丙烯/聚乙烯/乙-丙胶(85/10/5)则表示以聚丙烯为基体，另外两组分为聚乙烯和乙-丙胶的聚丙烯三元共混物，三者的重量比依次为85:10:5。有时，当共混组分中有共聚物，且有必要标明时，可采用下述表示方法，即A/B=m:n(X/Y)，其中B为共聚物，m:n为共聚物B中两种单体链节数目比。例如，聚氯乙烯/苯乙烯-丙烯腈=75:25(95/5)，即表示在95份重的聚氯乙烯中掺入5份重的苯乙烯-丙烯腈共聚物，此共聚物链节中含有75%苯乙烯和25%丙烯腈。若用聚合物的英文名称缩写标注聚合物共混物则更为简便，例如PP/PE代表聚丙烯/聚乙烯共混物。附录1中列出了常见的一些聚合物英文名称缩写以供参考。

目前工业上生产的聚合物共混物品种已有数十种之多。最早大规模投产的一种聚合物共混物是ABS树脂(详见第八章)。ABS树脂首先由美国用熔融共混法制成(1948年)，它作为聚苯乙烯的改性材料而著称，这种新型材料坚而韧，刚性良好，突出地克服了聚苯乙烯的致命弱点——质脆。此外，ABS树脂耐腐蚀性好，加工成型容易，因而适于制造机械零件、受力部件、容器等，是最重要的工程塑料之一。

ABS树脂的卓越性能引起了人们的极大兴趣，从此开拓

了聚合物共混改性这一新颖的聚合物科学领域。在此之后的发展过程中，既包括新类型聚合物共混物的研制，又包括有关聚合物共混物理论的研究。与此同时，生产聚合物共混物的工艺及设备也有了重大的发展。有关聚合物共混改性发展过程中的重大事项列于表1-1中。

表 1-1 聚合物共混改性发展过程中的重大事项

年 代	重 大 事 项 及 意 义
1948	研制成功ABS树脂(机械共混法)，是第一个投入工业生产的聚合物共混物
1953	制成酚醛树脂/丁腈胶共混物，开发了热固性聚合物的共混改性
1954	美国马尔邦化学公司首先采用接枝共聚-共混法制成ABS树脂，聚合物共混工艺获得重大改进
1960	由于提出了银纹核心理论，使橡胶增韧塑料的机理的研究有了重大发展
1960	建立了互贯聚合物网络(IPN)的概念，开创了一类新型聚合物共混物
1964	四氧化锇(OsO_4)染色技术研究成功，使得可用透射电子显微镜直接观察聚合物共混物的形态构造
1965	静态混合器诞生，显著地增进了挤出混炼设备的共混效果，对于改善机械共混法产物的性能起了重要的作用
1970以后	聚合物共混物的品种及应用范围迅速扩展。对于聚合物共混物的形态结构以及形态结构对性能的影响有了进一步的认识。应用增混剂概念生产出许多性能卓越的聚合物共混物

随着聚合物共混物生产的扩展，人们对聚合物共混改性的重要意义有了进一步的认识。普遍认为，以下几个方面可以充分体现其重要性。

1. 综合均衡各聚合物组分的性能，取长补短，消除各单一聚合物组分性能上的弱点，获得综合性能较为理想的聚合

物材料。如六十年代工业化的聚丙烯，虽然有比重小，透明性好，抗张强度、抗压强度、硬度及耐热性均优于聚乙烯的优点，但其抗冲强度、耐应力开裂性及柔韧性不如聚乙烯。由聚丙烯和聚乙烯共混制成的聚合物共混物同时保持了两组分的优点，具有较高的抗张强度、抗压强度和抗冲强度，且耐应力开裂性比聚丙烯好，耐热性则优于聚乙烯。

2. 使用少量的某一聚合物可以作为另一聚合物的改性剂，改性效果显著。最突出的例子是在聚苯乙烯、聚氯乙烯等脆硬性树脂中掺入10~20%的橡胶类物质，可使它们的抗冲强度大幅度提高（见表1-2）。又如把乙烯-醋酸乙烯共聚物掺入到聚氯乙烯中可制得柔性良好的聚氯乙烯，由于乙烯-醋酸乙烯共聚物柔软，与聚氯乙烯相溶性好，又不会挥发，所以是聚氯乙烯的一种高分子长效增塑剂。

表 1-2 增韧聚苯乙烯、聚氯乙烯的抗冲性能

物 料 名 称	抗冲强度 (公斤·厘米/厘米 ²)
聚苯乙烯	≥12~16
增韧聚苯乙烯	≥25
聚氯乙烯	6
增韧聚氯乙烯	60~90

3. 聚合物加工性能可以通过共混给以改善。现代科学技术部门，尤其是宇航科学领域常要求提供耐高温的高分子材料。然而许多耐高温聚合物因熔点高、熔体流动性低，缺乏适宜的溶剂而难以加工成型。聚合物共混技术在这方面上显示出重要的作用。例如，难熔难溶的聚酰亚胺与熔融流动性