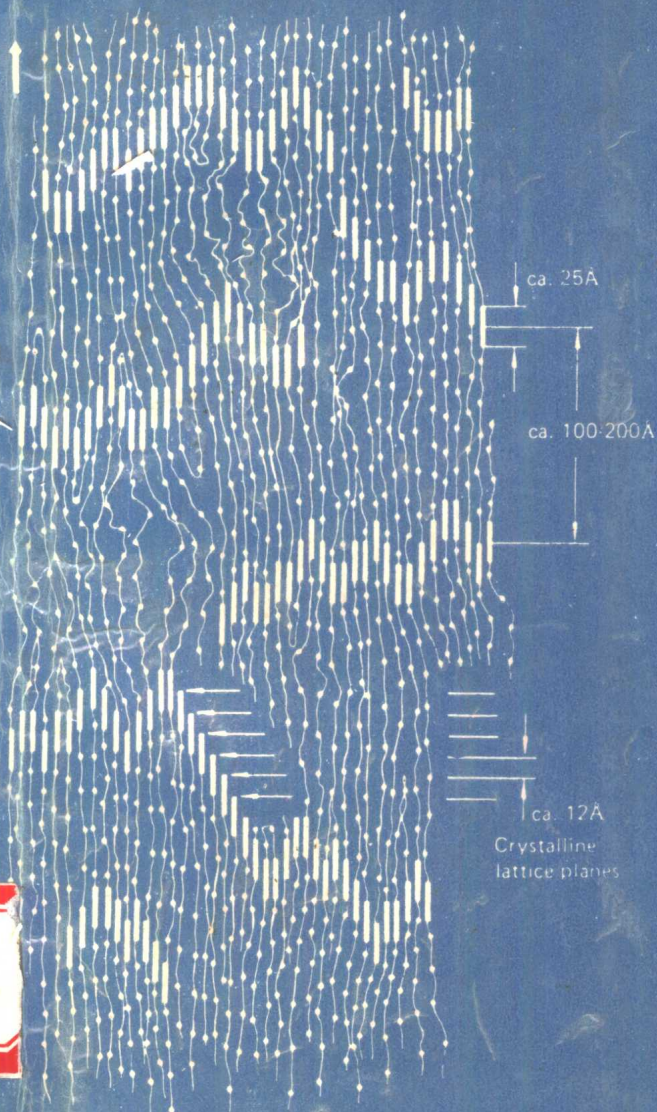


# 聚合物合金

封朴 编著



同济大学出版社

# 聚 合 物 合 金

封 朴 编著

同济大学出版社

## 内容提要

本书内容包括聚合物合金的基本原理和各类聚合物合金的制造技术、特点及其应用两大部分。本书材料一部分来自作者长期的教学和科研工作的成果，并参阅了大量国内外有关论著和最新研究成果，全书以聚合物合金的结构、性能和应用为主线，论述力求理论联系实际。

本书可作为高等院校高分子材料专业的教材，也可供从事塑料及弹性体共混改性的工程技术人员和技术工人参阅。

责任编辑 曹炽康

封面设计 陈益平

聚合物合金

封朴 编著

同济大学出版社出版

(上海四平路 1239 号)

新华书店上海发行所发行

上海青浦任屯印刷厂印刷

开本：850×1168 1/32 印张：9 字数：260 千字

1997 年 1 月第 1 版 1997 年 1 月第 1 次印刷

印数：1—1500 定价：7.50 元

ISBN7—5608—1651—7/TB·30

# 前 言

聚合物合金化(共混)是高分子材料开发新品种和高性能化的重要途径。近 30 年来, 聚合物合金在理论和实践两方面都有了很大进展。为了适应我国聚合物材料发展的需要, 我校在 1990 年对高分子材料专业学生开设了“聚合物合金原理与应用”的课程, 并编写了讲义, 本书就是在原讲义的基础上修改、充实而成的。

本书内容包括聚合物合金的基本原理(第一篇)和各类聚合物合金的制造技术、特性及应用(第二篇)两大部分。本书可作为高等学校高分子材料学生的教材, 也可供从事塑料及弹性体共混改性的工程技术人员和技术工人阅读参考。

编写本书使用的材料, 一部分来自编者多年从事教学、科研所得的一些科研成果和心得; 一部分是参考国内外的有关论著, 如 *Polymer Blend* (D.Panl, S.Newman), Academic Press (1978); 江明教授著的《高分子合金的物理化学》(1988 年, 四川教育出版社); 吴培熙、张留城教授编著的《聚合物共混改性原理及工艺》(1984 年, 轻工出版社), 以及其他许多作者的论著(不一一列举)。在此, 一并致以谢意。同济大学高分子材料教研室顾国芳教授审阅了本书部分章节, 提出了不少宝贵意见, 向他表示衷心的感谢。

限于编者的水平, 书中一定存在种种错误和不妥之处, 敬请读者批评指正。

编著者

1995 年 6 月

# 目 录

## 第一篇 聚合物合金的结构与性能

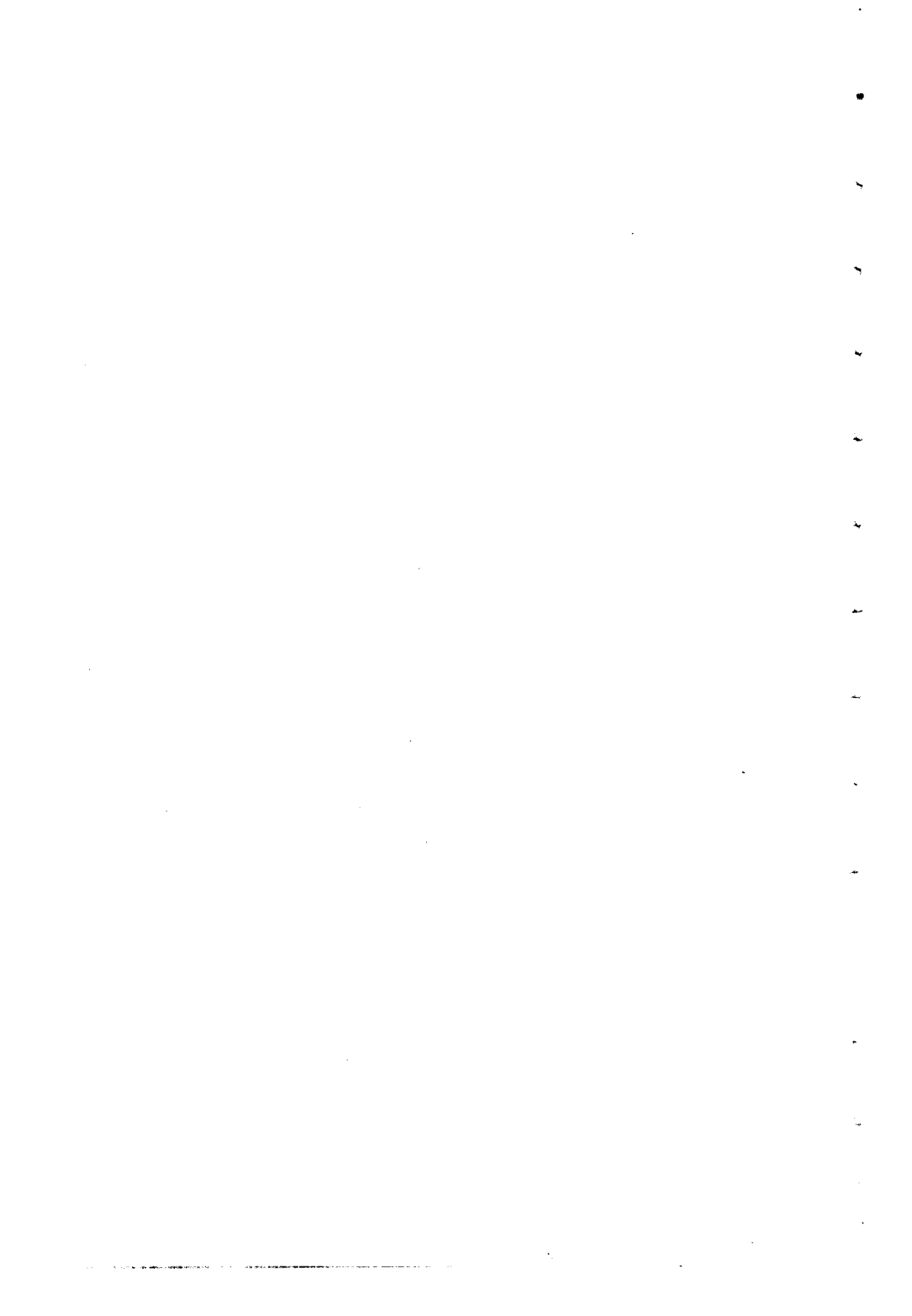
<b>第一章 概论</b> .....	( 3 )
第一节 聚合物合金的发展概况 .....	( 3 )
第二节 聚合物合金的特点 .....	( 5 )
第三节 聚合物合金的分类 .....	( 11 )
<b>第二章 聚合物间的相容性</b> .....	( 18 )
第一节 相容性的热力学原理 .....	( 18 )
第二节 相容性的预测 .....	( 31 )
第三节 相容性的测定方法 .....	( 39 )
第四节 改善相容性的方法 .....	( 46 )
<b>第三章 聚合物合金的相态结构</b> .....	( 56 )
第一节 相态结构的类型 .....	( 56 )
第二节 影响相态结构的因素 .....	( 64 )
第三节 嵌段共聚物的微相分离结构 .....	( 71 )
第四节 界面层的结构与特性 .....	( 75 )
第五节 形态结构的研究方法 .....	( 77 )
<b>第四章 聚合物合金的力学性能</b> .....	( 83 )
第一节 玻璃化转变与力学松弛 .....	( 83 )
第二节 聚合物合金的形变 .....	( 93 )
第三节 增韧塑料的冲击强度和增韧机理 .....	( 106 )
<b>第五章 聚合物合金的流变特性及其他性能</b> .....	( 114 )
第一节 聚合物合金的流变特性 .....	( 114 )
第二节 聚合物合金的透过性 .....	( 125 )
第三节 聚合物合金的透光性 .....	( 131 )

## 第二篇 聚合物合金各论

<b>第六章 通用塑料的共混改性</b> .....	<b>(141)</b>
第一节 聚苯乙烯类塑料的共混改性 .....	(141)
第二节 聚烯烃的共混改性 .....	(153)
第三节 聚氯乙烯的共混改性 .....	(159)
<b>第七章 工程塑料的合金化</b> .....	<b>(171)</b>
第一节 概述 .....	(171)
第二节 结晶性工程塑料合金 .....	(180)
第三节 非结晶性工程塑料合金 .....	(194)
第四节 特种工程塑料合金 .....	(199)
<b>第八章 热固性树脂的共混改性</b> .....	<b>(205)</b>
第一节 环氧树脂的增韧 .....	(205)
第二节 其他热固性树脂的共混改性 .....	(222)
<b>第九章 热塑性弹性体合金</b> .....	<b>(226)</b>
第一节 概述 .....	(226)
第二节 共聚型热塑性弹性体 .....	(230)
第三节 共混型热塑性弹性体 .....	(238)
<b>第十章 聚合物合金的进展</b> .....	<b>(258)</b>
第一节 合金化的制造技术 .....	(258)
第二节 功能性聚合物合金 .....	(269)
第三节 液晶聚合物的合金化 .....	(275)

# 第一篇

## 聚合物合金的 结构与性能





# 第一章 概 论

## 第一节 聚合物合金的发展概况

### 一、概述

现代科学技术的发展，要求高分子材料具有多方面的、很高的综合性能。例如，要求某些塑料既能耐高温，又易于成型加工；既要求强度高，又要求韧性好；既具有优良的力学性能，又具有某些特殊功能等等。显然，单一的均聚物是难以满足这种高性能化要求的。高分子科学发展到 60 年代，一个新的分支——聚合物合金(Polymer alloy)蓬勃发展了起来，它通过多种聚合物的共混，使不同聚合物的特性优化组合于一体，使材料性能获得显著改进，或赋与原聚合物所不具有的崭新性能。这种合金化技术的出现不但丰富了高分子材料科学的内容，同时为高分子材料的高性能化、功能化开辟了一条新途径，已成为高分子领域开发新材料、发展新品种的主要方向之一。

聚合物合金自从 50 年代初第一个工业化产品——高抗冲聚苯乙烯(HIPS)问世以来，就使人们对这个新领域产生了浓厚的兴趣，至今仍方兴未艾。特别是近 30 年，聚合物合金不论在理论研究还是生产实践方面都有了蓬勃发展，取得了重大成就，基本形成了自己的理论体系，在揭示共混物的结构形态、性能方面提出了一系列新的概念和原理。合金化技术和新品种的发展更是日新月异。据资料统计，近年来在国外的塑料专利文献中，聚合物合金方面约占了 20%，充分表明了这一领域现在仍然是高分子材料科学的热点之一。

聚合物合金的应用领域非常广泛，特别在汽车工业、电子电器工业、建筑工业等行业中已有了相当市场。近年来，需求量稳步增长，世界塑料合金年增长率达到 9%~11%，工程塑料合金

增长更快，达到 13%~17%，而同期一般塑料树脂仅增加 3%~4%。预计塑料合金的这种发展势头在相当长一段时期将持续下去，这充分显示了聚合物合金在 高分子材料工业中的重要地位。

我国近十几年在聚合物合金领域也开展了大量的研究和开发工作，国家在七五和八五科研规划中，不少聚合物合金的课题都被列为重点攻关项目。科研单位、高等学校及一些大中型企业都有一大批科技人员在从事这一领域的研究、开发和测试工作。一些主要的塑料合金和弹性体合金我国都已实现了工业化生产。但是品种还不多，应用还不广，深信随着改革开放的不断深化，在我国石油和高分子材料工业已有相当规模的基础上，聚合物合金工业一定会出现一个更繁荣的局面。

## 二、发展简史

早在 1948 年，美国 DOW 化学公司采用丁苯橡胶接枝苯乙烯生产了抗冲型聚苯乙烯，但当时的生产工艺和产品性能都不理想，此后 DOW 化学公司经研究改进，于 1952 年实现了高抗冲聚苯乙烯的连续化生产。几乎在同时，ABS 树脂也研制成功，1954 年用接枝共聚法实现了 ABS 树脂的工业化生产。HIPS 和 ABS 对改进聚苯乙烯(PS)树脂抗冲击性能获得的巨大成功，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。

实际上，最早的聚合物共混产品应该是聚氯乙烯(PVC)和丁腈橡胶(NBR)的共混物，早在 40 年代已有生产。不过这种共混物的推广应用以及所产生的影响远不及 HIPS 和 ABS，因此通常还是把 HIPS 作为最早工业化的聚合物合金。

60 年代以后，通过共混技术开发塑料合金的工作有了更大发展，1962 年增韧聚丙烯(PP)问世。先是 PP 与乙-丙橡胶(EPR)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方法来制取 PP 合金。第一个工程塑料合金聚碳酸酯(PC)/ABS 在 60 年代中期出现。接着具有高强度的耐

热工程塑料聚苯醚(PPO)和 HIPS 共混的塑料合金(商品名 Noryl)开发成功。这以后工程塑料合金得到更大的发展。70 年代初,脆性热固性树脂的共混改性获得成功,用端羧基液体丁腈橡胶(CTBN)实现了对环氧树脂的增韧改性。

聚合物合金另一类新品种——互穿网络聚合物(IPN),在 70 年代受到各国高分子科学界的普遍重视,取得了一大批科研成果。它是两种交联聚合物形成的互穿网络聚合物合金,显示出比普通塑料合金更优异的特性。80 年代初已有部分 IPN 实现了工业化生产。

热塑性弹性体是聚合物合金的另一个重要领域,它是兼有橡胶弹性和热塑性塑料加工性的一类弹性体合金。1958 年世界上第一个热塑性弹性体聚氨酯(TPU)研制成功。1960 年后美国、英国、日本等国先后投入了工业化生产。1963 年美国 Phillips 石油公司开发出聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)的热塑性弹性体,以后又研制成用聚异戊二烯(PI)取代聚丁二烯(PB)的 SIS 热塑性弹性体。为了改善 SBS 和 SIS 的耐候性,60 年代后期, SBS 的加氢产物 S-EB-S 问世。1972 年共混型聚烯烃热塑性弹性体由美国 Du Pont 公司开发成功。它是由三元乙丙橡胶(EPDM)和 PP(或 PE)经部分动态硫化的共混物。80 年代初,美国 Monsanto 公司进一步发展了动态硫化技术,实现了热塑性硫化胶的工业化生产,使共混型热塑性弹性体进入了一个新的发展阶段。

近十几年来,各国对耐高温、高强度的特种工程塑料合金以及具有特殊功能的聚合物合金,进行了大量的研究开发工作,具有高性能、功能化的新品种合金不断出现。

## 第二节 聚合物合金的特点

### 一、什么是聚合物合金

众所周知,“合金”一词原指不同金属混熔制得的具有优异特

性的一类金属材料。这里把这个词移植过来，是因为两种或两种以上聚合物用物理或化学方法制得的多组分聚合物，它们的结构和性能特征很类似于金属合金。因此，常把聚合物共混物形象地称为聚合物合金。

聚合物共混物(Polymer blend)和聚合物合金两者的含义，在不同书刊、文章中还不尽一致。有人将共混物仅指不同聚合物的物理掺混物，而将不同聚合物之间以化学键相连接的嵌段共聚物、接枝共聚物等称为聚合物合金或高分子合金。但是，现在更多人主张，无论聚合物组分之间有无化学键，只要有两种以上不同的高分子链存在，这种多组分聚合物体系都称为聚合物共混物或聚合物合金，把两者作为同义词。因为不同聚合物分子链之间有无化学键，体系的结构形态和性能特征并无实质性的区别，把它们视为同一类型来研究更为有利。本书采用后一种观点。因此HIPS, ABS, SBS等共聚物都是聚合物合金，它们中都存在不同的高分子链或链段，而且是两相结构。而另一些共聚物，如丁苯橡胶(丁二烯-苯乙烯无规共聚物、乙丙橡胶、乙烯-丙烯无规共聚物)等，则不属于聚合物合金，这些体系中不存在可区分的高分子链。

## 二、合金化技术的特点

聚合物合金为什么能得到迅猛发展，在很多领域能得到广泛应用？这个问题与合金化技术的特点有关。

### 1. 开发费用低，周期短，易于实现工业化生产

与通过合成途径开发聚合物新品种的方法相比，在开发费用、开发周期等方面合金化具有明显的优势。用作高分子合金的聚合物(原料)大多都是已工业化生产的塑料和橡胶弹性体，而且是生产工艺成熟、产量较大的品种，以这些大品种聚合物为基础开发出来的聚合物合金成本自然比较低，再加上制备聚合物合金的工艺和装备通常也比较简便，因此从研究开发到工业化生产的周期相对较短。而且，对开发的合金产品事先都有明确具体的改性目的，因而这种产品一旦开发成功，就有工业化价值和市场，

经济效益较好。

## 2. 易于制得综合性能优良的聚合物材料

单一组分的聚合物往往总有某些性能不够理想，例如聚苯乙烯强度高，加工性好，但质地很脆，大大限制了它的应用范围。聚苯醚(PPO)强度和耐温性都很高，但加工流动性差，流动温度太高，而难以加工应用。它们的这些缺陷通过共混都能较好地得到克服。经少量聚丁二烯橡胶改性的高抗冲聚苯乙烯，其冲击韧性比PS大幅度提高，而抗拉强度仍维持在相当高的水平，从而把橡胶的柔韧性和塑料的高强度得到了最佳的结合，克服了单一组分的弱点。PPO中加入少量HIPS共混后，其加工流动性获得了明显的改善，共混物成了一种优良的工程塑料合金。

提高塑料的抗冲击强度和加工性能是共混改性最常见的、重要的目的，通用塑料多数都存在韧性差的缺陷，通过共混改性可大大扩大其应用范围。工程塑料的加工性差、韧性不足也几乎是共性。因此，塑料的合金化主要以这两种性能的改善为主。现在，几乎所有工业化生产的塑料、橡胶都已有了合金产品。不论是塑料和塑料、橡胶和橡胶，还是塑料和橡胶，只要它们之间具有一定程度的相容性，都可实现共混改性，取某组分之长，补另一组分之短。

聚合物应用于高新技术领域，对某些特殊的、功能性指标具有很苛刻的要求，如阻燃性、永久防静电性、粘结性、耐辐射性、氧气透过性以及受微生物的分解性等等。聚合物合金化也是获得功能性聚合物的重要途径。

## 3. 有利于产品的多品种和系列化

聚合物合金的性能主要受组成、结构形态等因素影响。变更共混物中的聚合物组成以及共混比、制备工艺，或者添加第三组分(多元共混)与特殊助剂，都会导致合金性能的变化，形成一系列不同性能、能满足不同要求、不同场合应用的若干个品种。例如ABS塑料，它本身就是多种聚合物分子组成的共混体系，可以用本体悬浮法、乳液法、共聚-共混法以及机械共混法多种方

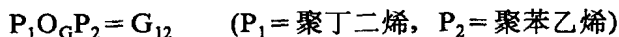
法制备，不同方法生产的 ABS，形态结构和橡胶粒子尺寸都有差别，产品性能也不一样。而每一种生产方法中的组分比改变，又可使性能变化。因此，ABS 的牌号、品种特别多，大的品级就有超抗冲级、高抗冲级、抗冲击级、阻燃级、增强级、抗静电级、透明级、耐热级、耐低温级，电镀级等系列，每个系列还有若干个牌号。ABS 还可与各种聚合物共混组成多元共混物合金，例如：ABS/PVC，ABS/聚碳酸酯，ABS/聚砜，ABS/尼龙，ABS/聚氨酯，ABS/PMMA 等。国外几乎每一种塑料或弹性体合金都已形成系列，而且还在不断推出新的系列、品种。这种多系列、多品种大量的出现，是单组分聚合物所难以做到的。

### 三、共混体系的表示方法

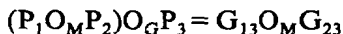
在一般科技文章中，表示聚合物共混体系，通常只指明共混物的组成和共混比，表示方法很简单。例如：PVC/NBR(80/20)，表示该体系由聚氯乙烯和丁腈橡胶共混，共混比是 80/20。但是，如果要比较详细地将共混体系的组成、结构、组分间的结合方式等反映出来，则需借助于某些符号以代数式的形式来表示。它类似于化学反应中化学方程式，可清楚、简明地反映体系中的组分、结合方式以及聚合物组分形成的先后顺序或在体系中所占的主次地位。

先介绍一下表示式中的符号： $M_{12}$ ，M 代表机械共混，脚标 1、2 分别代表聚合物(1)和聚合物(2)，并且“1”写在“2”前表示共混物以聚合物(1)为主体，聚合物(2)是次要成分； $G_{12}$ ，G 表示接枝共聚物，脚标表示聚合物(1)是主链，聚合物(2)是支链，或先形成聚合物(1)、后形成聚合物(2)。此外  $B_{12}$ ， $C_{12}$ ， $I_{12}$ ， $A_{12}$  等符号，分别表示聚合物(1)和(2)形成的嵌段共聚物、交联共聚物、互穿网络聚合物以及交替共聚物。

对聚苯乙烯接枝在聚丁二烯主链上的接枝共聚物，其符号表示式为：

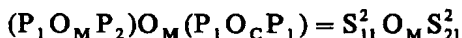
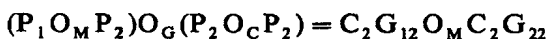


式中 P 代表线型聚合物，O 是二元操作符号，O<sub>G</sub> 表示接枝反应操作，由上式可知，该体系表示先形成聚丁二烯，然后苯乙烯接枝到 PB 主链上。又如：



式中 括号内的组分表示独立进行的过程，O<sub>M</sub> 表示机械共混操作，上式表示：在聚合物(1)和聚合物(2)机械共混物中再加入聚合物(3)进行接枝共聚反应，最终得到的产物是接枝共聚物 1, 3 和接枝共聚物 2, 3 的机械共混体系。

按照上述的表示方法，还可写出更复杂的多组分共混体系，例如：



式中 G<sub>1(2, 3)</sub> 表示聚合物 2 和 3 都接枝到聚合物 1 的分子链上。S 代表半互穿聚合物网络(其中一种聚合物为线型高分子)，角标“2”表示形成交联网络高分子在后(先生成线型高分子)。

在某些情况下，需要指明聚合物混合或聚合是同时进行还是有先后顺序，可用加或不加[ ]来表示，例如：



表示用同步法合成的互穿网络，没有[ ]，则表示分步法合成的互穿网络。

若需表示共混物的组分比，可在符号前加上系数，例如：5P<sub>1</sub>O<sub>M</sub>P<sub>2</sub> 表示用 5molP<sub>1</sub> 和 1molP<sub>2</sub> 进行机械共混。如果要表示组分聚合物的分子量也可将分子量值写在符号后面的( )内，例如



对于某些结构复杂的共聚物，可采用垂直符号表示法，例如：

$P_1$              $P_1 = \text{聚苯乙烯}$   
 $O_B$              $P_2 = \text{聚丁二烯}$   
 $P_2O_G P_3$        $P_3 = \text{聚甲基丙烯酸甲酯}$   
 $O_B$   
 $P_1$

它表示由聚合物  $P_1$  和  $P_2$  组成的三嵌段共聚物，并在中心嵌段上接枝有聚合物  $P_3$ 。对于简单的嵌段共聚物如 SBS，则可写成  $B_{121}$ ，然后注明  $P_1 = \text{聚苯乙烯}$ ， $P_2 = \text{聚丁二烯}$ 。

即使最简单的二元体系，也可进行多种方式组合形成若干种不同的共混体系。表 1-1 和表 1-2 分别列出了采用机械共混和化学共混法进行组合所可能形成的共混体系。

二元机械共混体系的组合方式(加法表)                      表 1-1

$O_M$	$P_1$	$P_2$	$M_{12}$	$G_{12}$	$C_1$	$C_2$
$P_1$	$P_1$	$M_{12}$	$M_{12}$	$P_1O_M G_{12}$	$S_{11}^2$	$S_{12}^2$
$P_2$	$M_{21}$	$P_2$	$M_{12}$	$P_2O_M G_{12}$	$S_{21}^2$	$S_{22}^2$
$M_{12}$	$M_{12}$	$M_{12}$	$M_{12}$	$M_{12}O_M G_{12}$	$S_{11}^2 O_M S_{21}^2$	$S_{22}^2 O_M S_{22}^2$
$G_{12}$	$G_{12}O_M P_1$	$G_{12}O_M P_2$	$G_{12}O_M M_{12}$	$G_{12}^1$	$G_{12}O_M C_1$	$G_{12}O_M C_2$
$C_1$	$S_{11}^1$	$S_{12}^1$	$S_{11}^1 O_M S_{12}^1$	$C_1 O_M G_{12}$	$I_{11}$	$I_{12}$
$C_2$	$S_{21}^1$	$S_{22}^1$	$S_{21}^1 O_M S_{22}^1$	$C_2 O_M G_{12}$	$I_{21}$	$I_{22}$

二元化学共混(接枝交联)的组合方式(乘法表)                      表 1-2

$O_C$	$P_1$	$P_2$	$M_{12}$
$P_1$	$G_{11}$	$G_{12}$	$G_{11}O_M G_{12}$
$P_2$	$G_{21}$	$G_{22}$	$G_{21}O_M G_{22}$
$M_{12}$	$G_{11}O_M G_{21}$	$G_{12}O_M G_{22}$	$G_{11}O_M G_{21}$
$G_{12}$	$G_{121}$	$G_{122}$	$G_{121}O_M G_{122}$
$C_1$	$G_{11}C_1$	$G_{12}C_1$	$G_{11}C_1O_M G_{12}C_1$
$C_2$	$G_{21}C_2$	$G_{22}C_2$	$G_{21}C_2O_M G_{22}C_2$

续表

$O_C$	$G_{12}$	$C_1$	$C_2$
$P_1$	$G_{112}$	$C_1 G_{11}$	$C_2 G_{12}$
$P_2$	$G_{212}$	$C_1 G_{21}$	$C_2 C_{22}$
$M_{12}$	$G_{112}O_M G_{212}$	$C_1 G_{11}O_M C_1 G_{21}$	$C_2 G_{12}O_M C_2 G_{22}$
$G_{12}$	$G_{12}G_{12}$	$C_1 G_{121}$	$C_2 G_{122}$
$C_1$	$G_{112}C_1$	$C_1$	$C_1 G_{12}C_2$
$C_2$	$G_{212}C_2$	$C_2 G_{21}C_1$	$C_2$



### 第三节 聚合物合金的分类

聚合物合金可按多种方法进行分类:

#### 一、按热力学相容性分类

##### 1. 均相聚合物合金

由不同聚合物组成的多组分体系,若两种或多种聚合物之间是热力学相容,形成分子级水平的互溶体系,此种共混体系称为均相聚合物合金或相容聚合物合金。例如 PS/PPO, PVC/PCL(聚己内酯)以及 PVC 和一系列聚丙烯酸酯形成的共混体系,都是均相聚合物合金。这类聚合物合金的一个重要特征是合金化的结果使一些重要性质趋于平均化,即共混物的主要性能介于原两种均聚物性能之间。

##### 2. 非均相聚合物合金

若聚合物合金中组分间是分相的,存在两相结构,这种共混体系称为非均相聚合物合金或不相容聚合物合金,大多数聚合物合金都是这种类型。例如含有聚苯乙烯和聚丁二烯的 HIPS 就是这类合金的典型代表。体系中塑料和橡胶构成两相,塑料为主要成份,形成连续相,又称基质(matrix);橡胶构成分散相,以胶粒形式分布于基质之中,又称为微区(domain)。这类共混物因为塑料是基质,基本保留塑料强而硬的特点。同时,由于橡胶粒子的存在,使共混物表现出很好的韧性。因此,这类聚合物合金可使两种聚合物的特性实现最有利的结合。

#### 二、按聚合物合金的组成分类

##### 1. 橡胶增韧塑料

除了上面提到的 HIPS 外,聚丙烯中加入少量乙丙橡胶, PVC 中加入少量氯化聚乙烯(CPE)等共混体系都是这种类型。它们都是以塑料为基质、橡胶为分散相组成的两相结构体系,橡胶相对塑料相起增韧作用。

##### 2. 塑料增强橡胶