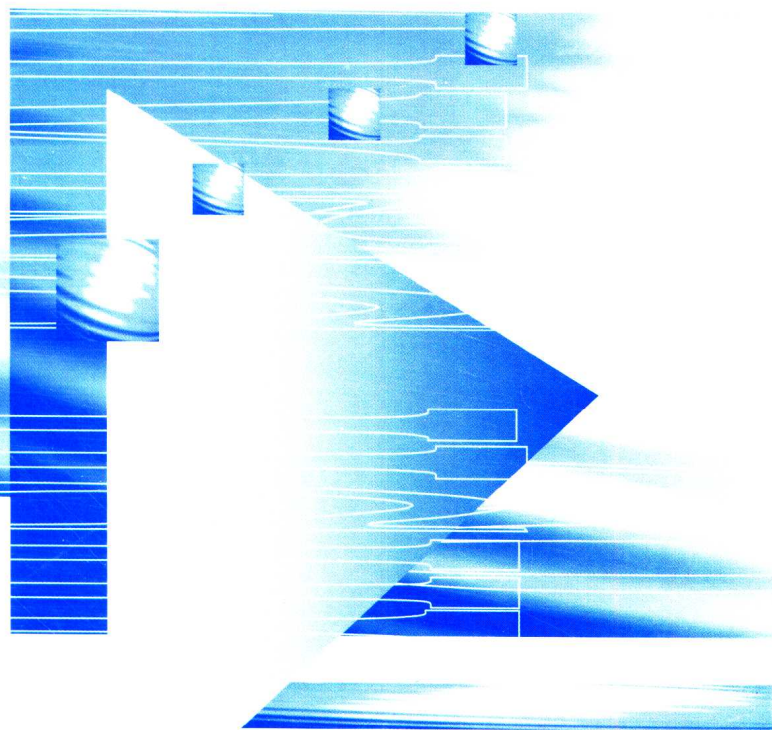


王经武 编著

塑料改性技术



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

塑料改性技术

王经武 编著

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

塑料改性技术/王经武编著. —北京: 化学工业出版社, 2004.1

ISBN 7-5025-4937-4

I. 塑… II. 王… III. 塑料-改性 IV. TQ320.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 106278 号

塑料改性技术

王经武 编著

责任编辑: 丁尚林

文字编辑: 赵媛媛 冯国庆 周 寒

责任校对: 郑 捷

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社 出版发行

材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

北京市彩桥印刷厂装订

开本 720 毫米×1000 毫米 1/16 印张 53 字数 725 千字

2004 年 2 月第 1 版 2004 年 2 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4937-4/TQ·1867

定 价: 70.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

内 容 提 要

本书主要介绍了塑料改性的意义及塑料的共混改性、填充改性。在共混改性部分重点对改性塑料的类型，聚合物间相容性对形态结构的影响，制备方法和工艺条件对共混改性塑料形态结构的影响，共混改性塑料的力学性能及其他性能等内容进行了分析；在填充改性部分着重对填充改性塑料的结构，填充改性塑料的界面设计及性能等方面内容进行了阐述。

本书内容全面，结构清晰，图文并茂，既有一定的理论知识，又有较强的使用价值。

本书对从事塑料改性研究与生产人员有很好的参考价值，也可作为高等院校相关专业课的教学参考书。

前 言

塑料改性,从一般意义上讲,就是向被改性的塑料材料(合成树脂)中添加合适的改性剂,采用一定的加工成型工艺,从而制得具有新颖结构特征、能够满足使用性能要求的新型塑料材料和制品的方法。通过塑料改性,可以将大多数通用塑料改性为工程塑料。工程塑料的高性能化和实用化,能够又快、又好、又省地为国防建设和国民经济的各个领域以及人们的物质文化生活提供五彩缤纷的新材料,并已成为人们获取新材料的一个重要途径,尤其是当单一材料无法满足使用要求时,这种方法显得尤为重要。塑料改性技术包含塑料改性和应用的知识、理论、技能等方面内容。塑料改性技术的进步,不仅可以促进塑料材料工业、塑料制品工业的发展,而且还能繁荣高分子材料和复合材料科学与工程等领域,因此,正日益受到产业界和学术界的高度重视。

塑料改性的研究以及改性塑料的生产和应用已有几十年的历史,积累了丰富的经验、知识、理论和技巧。现在进行塑料改性工作已摆脱了单凭经验、盲目试验的模式,可以按照预定的目标要求先进行设计,而后进行试验。

研制开发新型改性塑料需要从四个方面进行设计:

一是结构设计。按照预定的性能指标要求,设计出改性塑料应具有的结构特征,包括树脂基体(即被改性的塑料材料)的化学结构、高分子的聚集态结构;改性剂在树脂基体中的分散状态,树脂基体与改性剂界面区的组成、结构,改性剂的化学结构、分子聚集态结构等。

二是工艺设计。即制得所设计的改性塑料应采用的加工成型工艺。包括制备的方法和技术、工艺路线、流程、工艺条件(含配方)、工艺装备等。

三是原材料设计。为确保所设计的工艺顺利实施以及所设计的改性塑料结构的实现,需要选择合适的原材料。包括基体树脂和改性剂

本身的化学结构、分子聚集态结构,改性塑料制备和(或)制品成型过程中本体结构不发生变化的改性剂的表面结构,基体树脂、改性剂以及基体树脂与改性剂之间预期的化学反应和相互作用发生的可能性,同时还应考虑到材料来源是否方便等问题。

四是表征方法设计。通过表征方法设计可以验证所设计的结构是否实现,预定的性能指标是否达到,前述的设计思路是否正确。它包括表征的项目、表征项目的顺序、表征的方法、所需的仪器设备、试样的准备、分析检测的条件等。

在整个设计过程中要考虑技术/经济比、环境保护等问题,还要考虑所设计的改性塑料研制成功后工业化生产和应用的可能性、可行性。

以上四个设计是新型改性塑料研制的关键和核心,也就是通常所说的构思的具体化。而实验则是对构思的实施。正确的设计加上正确、熟练的实验技能就能确保预定目标的新型改性塑料成功研制。为此,本书着重论述了四个设计所需要的经验、知识、理论、方法。

塑料改性,按照所用改性剂的类型可分为两类:塑料共混改性和填充改性;按照改性塑料的制备方法分类,可分为化学改性和物理改性。实际上,共混改性和填充改性都运用了物理改性的方法,有的还同时运用物理改性和化学改性的方法。

本书按照塑料共混改性和填充改性分类的思路进行编排,分为两部分,共九章:第一部分为塑料共混改性,从第1章到第6章;第二部分为塑料填充改性,从第7章到第9章。

本书是在作者近30年来从事高分子复合材料研制、应用及聚合物结构与性能关系研究,高分子物理和高分子复合材料设计等课程教学工作积累的基础上,参阅部分专著和近期期刊文献编著而成的,以期与从事塑料改性研究、改性塑料生产的科技工作者、工程技术人员和企业界的朋友进行交流,抛砖引玉,为我国塑料改性技术的更快发展尽微薄之力。本书也适合作为高等院校相关专业课的教学参考书。

我的学生宫瑾撰写了部分章节的初稿,参与了文献调研,并制作了本书中的全部插图。李红强、王鑫晓、王小娟、刘永超、白娟、王健参与了文献调研及有关资料的整理工作。

本书成文过程中，作者虽经努力，但由于水平所限，在素材取舍、语言表达、部分内容阐述方面可能有不当之处，甚至谬误，敬请广大读者批评指正。

在本书编著出版过程中得到了诸多同志的支持和帮助，参阅了许多作者的专著、教材、论文，在此一并致谢！

编著者

2004年2月于郑州

目 录

第一部分 塑料共混改性	1
第1章 概论	2
1.1 共混改性塑料的类型	2
1.2 共混改性塑料的表示方法	4
第2章 共混改性塑料的形态结构	6
2.1 共混改性塑料形态结构的基本类型	6
2.1.1 非结晶(性)聚合物/非结晶(性)聚合物体系	7
2.1.1.1 单相连续结构	7
2.1.1.2 两相互锁或交错结构	9
2.1.1.3 相互贯穿的两相连续形态结构	10
2.1.2 结晶(性)聚合物/非结晶(性)聚合物体系	10
2.1.2.1 相态结构	10
2.1.2.2 结晶形态	12
2.1.3 结晶(性)聚合物/结晶(性)聚合物体系	14
2.1.3.1 非结晶的结晶(性)聚合物共混物	15
2.1.3.2 分别结晶的聚合物共混物	15
2.1.3.3 共晶的聚合物共混物	16
2.1.3.4 其他类型的聚合物共混物	16
2.2 共混改性塑料的界面层	17
2.2.1 界面层的形成	17
2.2.2 界面层的厚度及所占比例	18
2.2.3 界面层中组分间相互作用力	19
2.2.4 界面层的特性	22
2.3 共混改性塑料形态结构的研究方法	22
2.3.1 光学显微镜法	23
2.3.2 电子显微镜法	27

2.3.2.1 扫描电子显微镜的制样方法	28
2.3.2.2 透射电子显微镜的制样方法	28
2.3.3 玻璃化转变法	33
2.3.4 荧光光谱法	36
第3章 聚合物间的相容性对形态结构的影响	39
3.1 聚合物间相容性的热力学分析	39
3.1.1 聚合物间相容的必要、充分条件	39
3.1.2 影响聚合物间热力学相容性的因素	42
3.1.2.1 分子量	43
3.1.2.2 异种聚合物大分子间的相互作用	49
3.1.2.3 无规共聚物的组成	58
3.1.2.4 高分子的聚集态结构	59
3.1.2.5 共混物的组成	59
3.1.2.6 溶剂	60
3.1.2.7 温度	61
3.1.3 聚合物间相容性的判断	63
3.1.3.1 溶度参数	63
3.1.3.2 Huggins-Flory 作用参数 χ_1	70
3.1.4 聚合物间的相容性与共混物形态结构的关系	70
3.2 共混改性塑料的增容作用	74
3.2.1 增容作用的类型及增容作用的物理本质	74
3.2.1.1 增容作用的类型	74
3.2.1.2 增容作用的物理本质	75
3.2.2 增容作用的研究方法	75
3.2.3 不同类型增容剂的增容作用	77
3.2.3.1 嵌段共聚物微相分离型增容剂	77
3.2.3.2 接枝共聚物微相分离型增容剂	87
3.2.3.3 均相型增容剂	89
3.2.3.4 反应型增容剂	93
3.2.4 增容剂对不相容共混物界面的增强机理	94
3.2.4.1 增容剂在界面区的定位	94
3.2.4.2 增强机理	97
3.2.5 增容作用与共混体系的相形态	98

3.2.6 含结晶(性)聚合物共混物的增容作用	99
3.2.7 增容剂的制备方法	101
3.2.7.1 非反应型增容剂的制备方法	101
3.2.7.2 反应型增容剂的制备方法	122
第4章 制备方法和工艺条件对共混改性塑料形态结构的影响	140
4.1 共混改性塑料的制备方法	140
4.1.1 物理共混法	140
4.1.1.1 粉料共混	140
4.1.1.2 熔体共混	141
4.1.1.3 溶液共混	141
4.1.1.4 乳液共混	142
4.1.2 共聚-共混法	142
4.1.2.1 乳液接枝共聚-共混法	142
4.1.2.2 乳液接枝共聚-乳液共混法	142
4.1.2.3 乳液接枝共聚-树脂共混法	143
4.1.2.4 乳液-悬浮接枝共聚-共混法	143
4.1.2.5 乳液-本体接枝共聚-共混法	143
4.1.2.6 本体-悬浮接枝共聚-共混法	144
4.1.2.7 连续本体接枝共聚-共混法	144
4.1.3 互穿聚合物网络法	144
4.1.3.1 分步 IPN	145
4.1.3.2 同步 IPN(SIN)	146
4.1.3.3 胶乳 IPN(LIPN)	147
4.2 制备方法和工艺条件对形态结构的影响	148
4.2.1 制备方法的影响	148
4.2.2 工艺条件的影响	148
4.2.2.1 流动参数的影响	148
4.2.2.2 溶剂的影响	157
4.2.2.3 温度的影响	158
4.2.3 共混物组成的影响	158
4.2.4 相分离机理的影响	160
4.2.4.1 旋节分离机理	160
4.2.4.2 成核-生长机理	162

4.2.4.3 共晶	167
4.2.4.4 附生结晶	170
4.2.5 成型加工技术的影响	175
4.2.5.1 高分子材料的自增强	175
4.2.5.2 通过剪切作用下的液-液相分离控制共混物的形态	187
4.2.5.3 共混改性层状阻隔制品形态结构的控制	192
4.2.5.4 共混改性塑料原位成纤复合	193
4.2.6 热固性塑料/热塑性塑料共混体系形态结构的影响因素	203
4.2.6.1 橡胶增韧增强环氧树脂	203
4.2.6.2 热塑性树脂增韧增强环氧树脂	204
4.2.6.3 原位聚合物增韧增强环氧树脂	206
4.2.6.4 液晶性聚合物增韧增强环氧树脂	206
4.2.6.5 核壳聚合物增韧增强环氧树脂	208
4.2.6.6 影响相结构、相尺寸的因素	208
第5章 共混改性塑料的力学性能	212
5.1 影响共混改性塑料力学性能因素的分析	212
5.1.1 影响力学性能的结构因素	212
5.1.1.1 组分聚合物的化学结构	212
5.1.1.2 组分聚合物高分子的柔顺性	214
5.1.1.3 组分聚合物高分子的聚集态结构	215
5.1.2 影响力学性能的环境因素	220
5.1.2.1 温度	220
5.1.2.2 外力作用速度	228
5.2 共混改性塑料性能与组分性能间的关系	230
5.2.1 均相共混体系	231
5.2.2 单相连续形态结构的共混体系	231
5.2.3 两相连续形态结构的共混体系	234
5.3 共混改性塑料的弹性模量	235
5.3.1 高分子材料的弹性模量和泊松比	235
5.3.2 共混改性塑料弹性模量的估算	237
5.3.3 共混改性塑料弹性模量的力学模型	238
5.4 共混改性塑料的力学强度	241
5.4.1 聚合物的力学状态与转变	241

5.4.1.1 线型非结晶(性)聚合物	242
5.4.1.2 线型结晶(性)聚合物	243
5.4.1.3 交联聚合物	244
5.4.1.4 线型非结晶的结晶(性)聚合物	245
5.4.2 聚合物的大形变	246
5.4.2.1 聚合物单轴拉伸应力分析	246
5.4.2.2 剪切带的特征	249
5.4.2.3 银纹的特征	250
5.4.3 共混改性塑料的大形变	257
5.4.3.1 弹性体分散相的应力集中效应	257
5.4.3.2 共混改性塑料的拉伸性能	259
5.4.3.3 影响银纹化和剪切屈服比例的因素	260
5.4.4 塑料增韧	261
5.4.4.1 增韧塑料的制备方法	261
5.4.4.2 热塑性塑料增韧机理	262
5.4.4.3 热固性塑料增韧机理	275
5.4.4.4 影响增韧效果的因素	277
第6章 共混改性塑料的其他性能	290
6.1 共混改性塑料的熔体流变特性	290
6.1.1 聚合物熔体的黏性流动	290
6.1.1.1 剪切流动的特点	290
6.1.1.2 剪切黏度及影响因素	292
6.1.1.3 黏性流动的弹性效应	300
6.1.1.4 拉伸流动	303
6.1.2 共混改性塑料熔体的黏性流动	304
6.1.2.1 熔体的分散状态	305
6.1.2.2 熔体的黏度	305
6.1.2.3 熔体流动中的弹性效应	314
6.2 共混改性塑料的透气性和可渗性	321
6.2.1 高阻隔性塑料包装材料	321
6.2.1.1 多层复合薄膜	323
6.2.1.2 共混复合容器	324
6.2.1.3 涂覆复合	324

6.2.2 聚合物的透气性和可渗性	326
6.2.2.1 气体的渗透系数	326
6.2.2.2 影响聚合物气体渗透性的因素	327
6.2.2.3 蒸气和液体对聚合物的渗透性	336
6.2.3 共混改性塑料的透气性	337
6.2.4 多层复合包装材料的透气性	339
6.2.5 共混改性塑料的可渗性	341
6.3 共混改性塑料的密度以及光学、电学、热性能	343
6.3.1 共混改性塑料的密度	343
6.3.2 共混改性塑料的电性能	344
6.3.3 共混改性塑料的光学性能	345
6.3.4 共混改性塑料的热性能	346
参考文献	352
第二部分 塑料填充改性	364
第7章 填充改性塑料的结构	366
7.1 填充改性塑料的组成	366
7.1.1 树脂	366
7.1.2 填充材料	367
7.1.2.1 填充材料的性质	367
7.1.2.2 主要填充材料	424
7.1.3 助剂	479
7.1.3.1 偶联剂及其他类型的表面处理剂	480
7.1.3.2 增塑剂	522
7.1.3.3 稳定剂	530
7.1.3.4 其他助剂	559
7.2 填充改性塑料中填充材料的分散状态及其形成	564
7.2.1 粉粒状填充材料的分散状态及其形成	565
7.2.1.1 分散状态	565
7.2.1.2 聚合物/无机纳米粒子复合材料的制备方法	567
7.2.2 长/径比较大的填充材料的分散状态及其形成	577
7.2.2.1 填充材料的取向	577
7.2.2.2 填充材料的分散状态	579

7.2.2.3 聚合物/纳米纤维复合材料的制备方法	579
7.2.2.4 聚合物/无机纳米薄片复合材料的制备方法	580
7.2.2.5 聚合物/无机纳米薄片复合材料的结构	584
7.2.2.6 聚合物/无机纳米薄片复合材料的一些基础理论	586
7.2.3 连续纤维、织物状填充材料填充塑料的复合结构 及其形成	588
7.2.3.1 复合结构的基本类型	588
7.2.3.2 增强热固性塑料的成型加工方法	589
7.2.3.3 增强热塑性塑料的成型加工方法	596
7.3 填充改性塑料中树脂基体的结构特征	600
7.3.1 填充材料对结晶性基体树脂结晶行为与形态的影响	601
7.3.2 填充材料对热固性基体树脂固化反应的影响	605
7.4 填充改性塑料中填充材料与树脂基体的界面	608
7.4.1 界面的形成	608
7.4.2 界面区的组成和结构	609
7.4.2.1 界面区树脂的密度	610
7.4.2.2 界面区树脂的交联度	610
7.4.2.3 界面区树脂的结晶行为与形态	611
7.4.2.4 界面区的化学组成	616
第8章 填充改性塑料的界面设计	618
8.1 填充改性塑料的界面工程	618
8.2 界面作用及作用机理	619
8.2.1 界面的作用	619
8.2.2 界面作用机理	620
8.2.2.1 化学键理论	620
8.2.2.2 界面润湿理论	621
8.2.2.3 减弱界面局部应力作用理论	621
8.2.2.4 变形层理论	623
8.2.2.5 抑制层理论	624
8.2.2.6 摩擦理论	624
8.3 填充改性塑料界面的优化	624
8.3.1 影响界面黏结强度的因素	624
8.3.1.1 界面反应性对界面黏结强度的影响	625

8.3.1.2	浸润性对界面黏结强度的影响	625
8.3.1.3	纤维形态对界面黏结强度的影响	626
8.3.1.4	界面残余热应力对界面黏结强度的影响	627
8.3.2	界面黏结强度与填充改性塑料力学性能的关系	631
8.3.2.1	无机粒子填充改性塑料	631
8.3.2.2	薄片状填充材料填充改性塑料	634
8.3.2.3	层状结构的填充改性塑料	641
8.3.2.4	混杂纤维填充改性塑料	645
8.3.3	填充改性塑料界面优化的方法	648
8.3.3.1	基体树脂改性	648
8.3.3.2	填充材料表面改性	653
8.3.4	界面优化效果的表征	680
8.3.4.1	填充材料表面改性效果的表征	680
8.3.4.2	填充改性塑料界面的表征	690
第9章	填充改性塑料的性能	704
9.1	填充改性塑料的力学性能	704
9.1.1	刚性	704
9.1.1.1	复合法则	704
9.1.1.2	粉粒填充改性塑料弹性模量的估算	705
9.1.1.3	影响粉粒填充改性塑料模量几个因素的分析	707
9.1.1.4	纤维填充改性塑料弹性模量的估算及影响因素分析	709
9.1.2	拉伸强度与断裂伸长率	714
9.1.2.1	粉粒填充改性塑料拉伸强度、断裂伸长率的估算 及影响因素分析	714
9.1.2.2	纤维填充改性塑料拉伸强度估算及影响因素分析	720
9.1.2.3	片状填充材料填充塑料拉伸强度估算	723
9.1.3	冲击强度	723
9.1.3.1	填充改性塑料冲击性能的特征	723
9.1.3.2	影响层叠复合材料冲击强度的因素	725
9.1.4	蠕变	728
9.1.5	疲劳	729
9.1.5.1	疲劳损伤机理	730
9.1.5.2	影响纤维填充改性塑料疲劳性能的因素	733

9.1.6 摩擦与磨损	735
9.1.6.1 填充材料对填充改性塑料摩擦学性能的影响	735
9.1.6.2 填充材料的作用机理	739
9.2 填充改性塑料的热性能、电学性能、燃烧性能	740
9.2.1 热性能	740
9.2.1.1 热基础物性	740
9.2.1.2 耐热性	747
9.2.2 电学性能	762
9.2.2.1 填充改性塑料导电性的一般规律	762
9.2.2.2 导电机理及影响导电性的因素	765
9.2.3 燃烧性能	775
9.2.3.1 阻燃塑料的技术途径	775
9.2.3.2 阻燃机理	786
9.2.3.3 阻燃塑料优化设计	795
9.3 填充改性塑料的成型性能	801
9.3.1 填充改性塑料熔体的流变性能	801
9.3.1.1 黏度与填充改性塑料组成的关系	802
9.3.1.2 黏度与剪切应力、剪切速率的关系	803
9.3.1.3 黏度与温度的关系	811
9.3.2 成型加工特性	812
参考文献	814

第一部分 塑料共混改性

塑料共混改性，是以聚合物(均聚物或共聚物)为改性剂，加入到被改性的塑料材料(合成树脂，在此称为基体树脂)中，采用合适的加工成型工艺，使两者充分混合，从而制得具有新颖结构特征和新颖性能的改性塑料的塑料改性技术。用这种方法制得的改性塑料称为共混改性塑料。

塑料共混改性的主要特征在于，共混过程中，在机械剪切力和物理力的作用下，有的体系同时还存在化学反应，使得作为改性剂的聚合物和基体树脂得以充分混合；在一般的共混改性塑料中，用作改性剂的聚合物，共混之前的本体形态已不复存在，而是以一定的形状和尺寸分散在树脂基体中。有些共混改性塑料中，如后面要讨论的具有两相互锁和互穿网络形态结构的共混改性塑料，作为改性剂的聚合物和基体树脂相互分散，两者共混之前各自的本体形态均不复存在。