

华南理工大学科学丛书

聚合物共混物与合金

沈家瑞 贾德民 编著

华南理工大学出版社

华南理工大学科学丛书

聚合物共混物与合金

沈毅 姜国杰 编著

华南理工大学出版社

·广州·

图书在版编目(CIP)数据

聚合物共混物与合金/沈家瑞,贾德民编著. —广州:华南理工大学出版社, 1999.9

ISBN 7-5623-1378-4

I. 聚…

II. ①沈…②贾…

III. 高聚物-共聚物-合金

IV. O63

华南理工大学出版社出版发行

(广州五山 邮编 510640)

责任编辑 胡 元

各地新华书店经销

中山市新华印刷厂印装

*

1999年9月第1版 1999年9月第1次印刷

开本:850×1168 1/32 印张:11.75 字数:295千

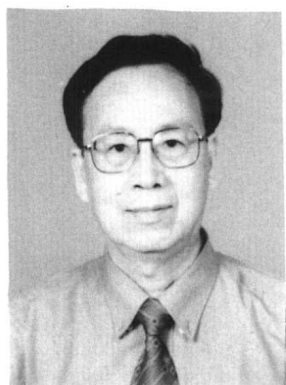
印数:1~1 000册

定价:(半精)19.80元

(精装)28.00元



沈家瑞



贾纯民

作者简介

沈家瑞,女,67岁,湖南湘乡人,1955年毕业于华南工学院橡胶专业,1982~1983年曾在美国 Lowell 大学从事科学研究。现为华南理工大学材料学院教授、博士生导师。

沈教授长期从事聚合物合成与改性、聚合反应动力学、聚合物结构与性能以及加工工艺等方面的教学与研究工作。承担了“七五”、“八五”国家重点攻关项目“PVC 改性剂 MBS 树脂技术开发”、“导电塑料的研究”以及省、部、市级研究课题共 20 余项。其中已获鉴定的成果 10 余项,荣获中国石化总公司科技进步二等奖 1 项,广东省科技进步二等奖 1 项,以及广东省自然科学三等奖 1 项。已培养和正在培养博士生和硕士生共 66 名,发表论文约 100 篇。1994 年被评为全国教育系统“巾帼建功”标兵。

贾德民,男,58岁,湖南省益阳市人,1965年华南工学院橡胶专业研究生毕业,留校担任科研、教学和培养研究生工作至今。1989年升为教授并任高分子系系主任,1993年被国务院学位委员会批准为博士生导师,1995年任华南理工大学材料学院院长。1992年开始享受国务院政府特殊津贴。长期从事橡胶塑料工程、高分子改性与复合材料、功能高分子等方面研究。先后承担并完成国家、省、部委重大科研项目 20 多项,取得 12 项鉴定成果,获省部级以上科技进步奖和自然科学奖 6 项,国内外发表论文 100 多篇,出版专著和译著 3 本,已指导硕士研究生 31 人,博士研究生 15 人。特别在互穿聚合物网络、粉末橡胶、液体橡胶、聚氨酯改性等领域的成果,经专家鉴定被认为达到国际先进水平或领先水平。社会兼职:中国化工学会橡胶专业委员会副主任、广东省橡胶学会副理事长、广东省复合材料学会副理事长、《合成橡胶工业》期刊编委、《特种橡胶制品》期刊编委、《广东橡胶》期刊副主编。

《华南理工大学科学丛书》编审委员会

顾问 刘振群 周泽华 张力田

主任 刘焕彬

委员 刘正义 刘焕彬 贾信真

黄石生 韩大健 黄仲涛

刘永清 何镜堂 沈尧天

童 真 瞿金平 陈烈强

杨昭茂

出版说明

华南理工大学,是国家教育委员会直属的一所全国重点高等学校。自1952年建校以来,尤其是改革开放十多年来,已发展成为以工为主、理工文管结合的颇具规模的多科性综合大学,为国家培养和输送了6万多名各学科、专业的高级建设人才。目前,在校任教的教授、副教授(含相当的其他高级职称人员)有1 000多人。正是他们带领4 500多名教职员工,沿着党的教育方针指引的道路,把学校办成既是教学中心,又是科研中心。在他们当中有相当一批是在基础理论、应用科学或工程技术领域方面探索研究几十年而取得可喜成果,为繁荣发展我国科学和教育事业作出重要贡献并在国内外享有声誉的著名教授、专家、学者。我们编辑出版《华南理工大学科学丛书》的宗旨是:选择华南理工大学任职的教授、专家、学者科学研究中在某学科或领域处于科学前沿或取得突破性成果的科学论著,按统一的规格要求汇编成丛书,陆续出版面世,以集中反映华南理工大学代表性的科研成果及其在有关学科领域中的地位 and 特色,为科研成果的积累、传播、交流及转化为生产方面提供必要的条件。

《华南理工大学科学丛书》列选资格由本丛书编审委员会审定,并由华南理工大学拨出专项基金资助出版。选编的原则是:

一、列入本丛书的作者(或第一作者),必须是在华南理工大学担任现职的教师或在学的研究生。除博士点或博士后流动站的导师外,其他教师或研究生的著作必须有两名以上同行专家提出评论意见推荐。

二、凡申请列入本丛书的著作,均应是反映华南理工大学某学科领域的优势、特色和科学水平的,在国内或国内外处于先进水平或领先地位的学术专著;对科学研究成果卓著、学术界知名度大且年事已高的老教授,有选择地适当安排出版其科学论文集。

三、列入本丛书的著作均应使用中华人民共和国法定计量单位(或国际单位制)和有关的新标准(1990年前发表的著作附新制与旧制对照表);在引用他人著作或观点时,应注明出处和列出参考文献。

四、作者已在国外发表的论著,选用时保留发表时的文种,并注明发表的时间、地点和刊物名称。

出版高层次的科学丛书,我们还是初次尝试,由于缺乏经验,如出现缺点和错误,欢迎读者批评指正。

华南理工大学出版社

前 言

聚合物共混物与合金是当前发展新型高性能材料的一个重要组成部分,每年都有不少专著和论文发表。本书从一个侧面,即嵌段与接枝共聚、互穿聚合物网络和特殊相互作用等方面介绍和讨论了有关聚合物共混物的相容性、反应过程、结构形态、性能与应用等。全书共分五章:

第一章导论,对聚合物共混物与合金的发展概况及其合金技术进行了回顾。

第二章聚合物/聚合物相容性,对聚合物共混物相容的基本理论、相分离机理以及界面扩散和相容性的关系等进行了讨论。

第三章阴离子嵌段共聚物和乳液接枝共聚物,分别介绍了上述两类共聚物的反应过程、形态结构和性能以及聚合物共混物,并结合实例予以阐述和讨论。其中包括了作者的研究成果。

第四章互穿聚合物网络(IPN),本章全面地阐述了 IPN 的制备、结构形态特征、性能特点和应用,并在作者多年研究工作基础上,提出了共轭三组分 IPN 和界面共轭互穿的新观点。

第五章离聚体复合物与共混物,本章展望了该领域的新发展,重点介绍了在不相容的聚合物中,引入具有特殊相互作用的基团,通过离子-离子、离子-偶极、配位络合等作用,使共混体系达到部分相容甚至完全相容。对各类离聚体共混物的形成、结构、性能及其应用等方面均结合实例进行了阐述和讨论。其中也包括了作者的研究成果。

各章具体写作分工如下:

第一章沈家瑞、陈旭东,第二章游长江,第三章王炼石、夏成林,第四章贾德民,第五章杨伟、李海鹏、沈家瑞。

各章都是由多年来从事该领域研究的学者写成,力图使本书内容具有一定的新颖性、理论性和实用性。但由于水平所限,书中不当之处在所难免,尚希读者批评指正。

沈家瑞

1999年4月

目 录

第一章 导论	(1)
1.1 概述	(1)
1.2 发展概况	(1)
1.3 聚合物合金技术简述	(3)
1.3.1 单纯共混技术	(4)
1.3.2 相容剂技术	(4)
1.3.3 反应挤出技术	(5)
1.3.4 互穿聚合物网络(IPN)技术	(6)
1.3.5 聚合物分子间特殊相互作用的共混技术	(6)
参考文献	(7)
第二章 聚合物/聚合物相容性	(8)
2.1 引论	(8)
2.2 相平衡的计算	(9)
2.3 含聚合物的液体混合物的理论	(12)
2.3.1 Flory-Huggins 理论	(12)
2.3.2 状态方程理论	(14)
2.3.3 晶格理论	(16)
2.3.4 Simha 空穴理论	(18)
2.3.5 强相互作用模型	(19)
2.3.6 混合热方法	(20)
2.3.7 嵌段共聚物/均聚物的共混物理论	(21)
2.3.8 概述	(22)
2.4 相分离机理	(24)
2.4.1 成核和增长(NG)	(25)

2.4.2 不稳分相分解(SD)	(27)
2.5 半结晶聚合物共混物	(36)
2.5.1 聚合物共混物的一般类型	(36)
2.5.2 聚合物的结晶	(38)
2.5.3 相容性聚合物共混物的结晶	(42)
2.5.4 液/液相分离对结晶和形态的影响	(49)
2.6 聚合物/聚合物相容性的测定	(51)
2.7 界面、扩散和相容性	(52)
2.7.1 界面现象在聚合物共混物中的作用	(54)
2.7.2 增容方法	(61)
参考文献	(68)
第三章 阴离子嵌段共聚物和乳液接枝共聚物	(75)
3.1 阴离子嵌段共聚物	(75)
3.1.1 阴离子聚合反应	(75)
3.1.2 阴离子嵌段共聚合	(76)
3.1.3 SDS 三嵌段共聚物的形态、结构与性能	(92)
3.1.4 热改性热塑性弹性体的合成	(100)
3.2 乳液接枝共聚物	(140)
3.2.1 ACR 乳液接枝共聚物	(141)
3.2.2 MBS 树脂	(158)
3.3 PVC/MBS 合金	(169)
3.3.1 MBS 乳胶形态、结构与性能	(169)
3.3.2 MBS 粉体形态与特性	(171)
3.3.3 PVC/MBS 的溶度参数与组分间的相容性	(172)
3.3.4 DSC 法所测玻璃化转变温度与 PVC/MBS 共混体系的 相容性	(174)
3.3.5 共混体系相容性中氢键的作用	(175)
3.3.6 PVC/MBS 界面间剥离强度	(176)
3.3.7 PVC/MBS 共混体系的物理性能	(178)

3.3.8 MBS对PVC的增韧作用及其机理	(181)
参考文献	(186)
第四章 互穿聚合物网络	(193)
4.1 引论	(193)
4.2 IPN的制备	(196)
4.2.1 分步IPN(Sequential IPNs)	(196)
4.2.2 同步IPN	(197)
4.2.3 胶乳IPN(Latex IPNs or LIPN)	(199)
4.2.4 热塑性IPN(Thermoplastic IPNs)	(199)
4.3 IPN的结构形态特征	(200)
4.3.1 相分离与强迫互容作用	(200)
4.3.2 IPN的形态特征	(200)
4.3.3 影响IPN形态的因素	(204)
4.3.4 IPN的玻璃化转变	(205)
4.4 IPN的性能特点	(208)
4.4.1 增强或补强	(208)
4.4.2 韧性	(210)
4.4.3 阻尼性能	(211)
4.4.4 粘合性能	(212)
4.4.5 加工性能	(214)
4.5 IPN的应用	(214)
4.5.1 弹性体补强	(214)
4.5.2 增韧塑料	(216)
4.5.3 热塑性IPN	(217)
4.5.4 胶粘剂	(223)
4.5.5 复合材料	(228)
4.5.6 功能材料	(230)
4.5.7 反应注射成型	(235)
4.5.8 涂料	(235)

4.6 共轭三组分 IPN 和界面共轭互穿	(237)
4.6.1 共轭三组分 IPN 与胶粉改性	(237)
4.6.2 界面共轭互穿粘合理	(242)
4.6.3 IPN 型建筑防水材料	(246)
4.6.4 界面共轭互穿技术改性的不饱和聚酯 BMC	(247)
4.6.5 展望	(248)
参考文献	(248)
第五章 离聚体复合物与共混物	(257)
5.1 引论	(257)
5.1.1 概述	(257)
5.1.2 离聚体的结构与性能	(259)
5.1.3 离聚体复合物与共混物的发展现状	(265)
5.2 离聚体复合物	(277)
5.2.1 离聚体复合物中的特殊相互作用	(277)
5.2.2 特殊相互作用对离聚体复合物性能的影响	(295)
5.3 离聚体共混物	(312)
5.3.1 弹性离聚体增强橡胶	(312)
5.3.2 弹性离聚体增韧塑料	(315)
5.3.3 刚性离聚体增韧	(320)
5.4 离聚体三组分共混体系	(326)
5.4.1 乙烯基离聚体三组分共混体系	(326)
5.4.2 苯乙烯基离聚体三组分共混体系	(332)
5.5 离聚体的应用	(342)
5.5.1 离聚体在包装工业中的应用	(342)
5.5.2 离聚体在体育制品中的应用	(342)
5.5.3 离聚体在复合材料中的应用	(343)
5.5.4 离聚体作为功能材料的应用	(344)
5.5.5 离聚体在溶液中的应用	(350)
参考文献	(352)

第一章 导 论

1.1 概述

聚合物共混改性是实现高分子材料高性能化、精细化、功能化和发展新品种的重要途径。许多聚合物共混物具有性能优异、加工周期短、价格低廉等特点,已广泛应用于电子设备、家用电器、汽车工业、纺织业、建筑业等方面,发展速度非常快。据报导^[1],80年代塑料工业的年增长率为2%~4%,而聚合物共混物的年增长率为9%~11%,工程塑料共混物的年增长率为13%~17%。以1987年为例,有60%~70%的聚烯烃和23%的其他聚合物是以共聚物的形式进入销售市场的^[2]。80年代末以来,塑料合金增长率为11%,单1997年产量就有200万吨左右。

所谓聚合物共混物是将两种或两种以上的聚合物按适当的比例在一定温度和剪切应力等条件下,通过共混,形成具有新性能的材料,也可称为聚合物合金(polymer alloy)或塑料合金。通常将具有良好相容性的多组分聚合物(multi component polymer)归于聚合物合金之列,同时嵌段共聚物和接枝共聚物也包括在内。

1.2 发展概况

聚合物共混物的发展历史可追溯到1846年^[1]。当时,Thomas Hancock将天然橡胶和古塔波胶共混,得到了可防水的制品。聚氯乙烯(PVC)虽然早在1872年就在实验室合成出来了,但

并未得到应用。只有在发现了丁腈橡胶(NBR)可作它的长效增塑剂,改善了它的加工性能后,才在 1942 年以 PVC/NBR 共混物的形式推向市场。同年,DOW 化学公司推出了聚苯乙烯和聚丁二烯互穿聚合物网络材料,其商品名为“Styralloy-22”,并首次提出了“聚合物合金”这一名词。该公司还同期开发了 ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物)合金。ABS 本身具有耐腐蚀、抗冲击、光泽性好、易于加工成型的特点,是一种重要的工程塑料。此外,它还是制备聚合物合金的重要组分。在 60 年代,利用它相继开发了 ABS 与 PVC 共混物、ABS 与聚碳酸酯(PC)共混物等,这是发展聚合物合金的重要阶段。至今,含有 ABS 树脂的聚合物共混物仍占有很大的市场。以 1986 年为例,ABS 类共混物在整个聚合物共混物的销售量中所占的比例是:在欧洲占 74%,在日本占 77%,在北美占 69%,在美国每年约有 80 个新牌号的 ABS 类共混物问世^[3]。90 年代以来,ABS 及其共混物的发展仍然很快,目前世界上 20 多个国家中有 60 余家大公司生产 ABS,1996 年总产量达到 480 万吨。美、日、德等国先后开发的 PC/ABS、ABS/PA、ABS/PVC、ABS/硅油、PBT/ABS 等系列产品,以其优良的性能广泛用作汽车、电视机、电冰箱、仪器仪表等的零部件。

1960 年是发展工程聚合物合金最为重要的一年。在此期间,人们发现将聚苯乙烯(PS)加入加工困难的聚苯醚(PPO 或 PPE)中,两者相容性好,不但易于加工,而且所得的 PPE/PS 共混物的力学性能显示出协同效应。1965 年美国通用电器公司(GE)开发了此产品,商品名为“Novy 1”,至今仍保持很高的产量。

1975 年 Du Pont 公司利用挤出反应技术,在挤出过程中完成了接枝反应,成功地制得了超韧尼龙(PA)合金。

1981 年美国 Monsanto 公司利用动态硫化技术,制成了具有热塑性的硫化橡胶 PP/EPDM(聚丙烯/乙丙橡胶)合金。

1984 年美国 GE 公司采用苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯(SEBS)嵌段共聚物作为相容剂,制得了拉伸强度、冲击韧性、延展

性、尺寸稳定性等综合性能优良的 PPO/PA 合金。

80 年代中后期至今,在开发高性能工程聚合物合金的同时,世界各地也十分重视通过合金化技术,使量大面广的通用树脂高性能化和功能化。以 1987 年为例^[4],全世界塑料合金消耗量为 63.5 万吨,其中高性能塑料合金为 36.3 万吨,占 57.2%;通用性塑料合金为 27.2 万吨,占 42.8%,可见后者也占了较大的比例。90 年代以来,通用塑料 PE、PP、PS 等以均聚物形式作为商品出售愈来愈少,而是通过与热塑弹性体、橡胶、塑料、添加剂等共混改性,开发了种类繁多的高性能聚合物合金。有人预测,生产的聚合物中约有 90% 将通过改性后使用。

聚合物合金发展迅速的原因,归纳起来有如下几点:

(1) 通过聚合物共混改性所得的产品,往往可以提高其综合性能或某些特殊性能,包括改进加工性能,提高力学性能以及改善其耐热性、耐溶剂性、阻燃性、尺寸稳定性等,使产品的应用面拓宽。

(2) 由于相容剂技术的应用,通过分子设计可以使原来互不相容的聚合物,在相容剂的作用下形成界面粘合性好的多相体系,从而增加了聚合物合金的品种,并扩大了其应用范围。

(3) 近年来开发的反应挤出成型和高效混炼捏合技术及其配套设备的建立,为实现聚合物合金化提供了技术手段和物质条件。

(4) 现代测试方法的发展,为聚合物合金相结构及界面层的分析提供了手段,也为聚合物共混改性机理的研究提供了依据,推动了新产品的发展。同时,计算机模拟技术在共混物中的应用,更为聚合物不同组分的筛选、配方的优化提供了有利条件。

(5) 由于聚合物合金的生产大多数是建立在已有设备的基础上,因此投资少,生产周期短,易于实现产业化。

1.3 聚合物合金技术简述

将两种或两种以上的聚合物组分,通过化学、物理或化学物理