



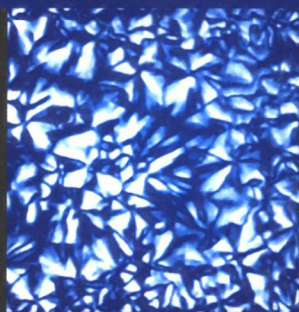
普通高等教育“十一五”国家级规划教材

“十一五”国家重点图书出版规划项目

# 聚合物共混改性 原理与应用

王国全 编著

PRINCIPLE AND APPLICATION OF  
POLYMER BLENDING MODIFICATION



中国轻工业出版社

## 图书在版编目 (CIP) 数据

聚合物共混改性原理与应用/王国全编著. —北京:  
中国轻工业出版社, 2007.1  
普通高等教育“十一五”国家级规划教材  
“十一五”国家重点图书出版规划项目  
ISBN 978-7-5019-5741-5  
I. 聚... II. 王... III. 高聚物—共聚改性—高等  
学校—教材 IV. TQ316.6  
中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 140012 号

责任编辑: 赵红玉 王 淳  
策划编辑: 赵红玉 责任终审: 滕炎福 封面设计: 刘 鹏  
版式设计: 马金路 责任校对: 燕 杰 责任监印: 胡 兵 张 可

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 利森达印务有限公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2007 年 1 月第 1 版第 1 次印刷

开 本: 787×1092 1/16 印张: 15.5

字 数: 374 千字

书 号: ISBN 978-7-5019-5741-5/TQ·286 定价: 28.00 元

读者服务部邮购热线电话: 010-65241695 85111729 传真: 85111730

发行电话: 010-85119817 65128898 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: [club@chlip.com.cn](mailto:club@chlip.com.cn)

如发现图书残缺请直接与我社读者服务部联系调换

40696J4X101ZBW

## 前 言

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材、“十一五”国家重点图书。

聚合物共混是材料科学的一个研究领域，与材料科学研究的整体发展密切相关。关于聚合物共混的研究，已有百年的历史。时至今日，聚合物共混的基础研究与应用基础研究，仍然是高分子材料领域的研究热点，在新的共混体系和机理研究方面都在不断取得进展；而聚合物共混改性的方法仍然是高分子材料加工中一项重要的工业技术，其应用遍及各种塑料和橡胶制品之中。高分子材料工业中许多成功产品的开发，都是紧密依托于聚合物共混技术。近年来聚合物基纳米复合材料的开发，为聚合物共混研究注入了新的活力；而共混理论和应用技术，又推动了纳米复合材料的研究和工业化应用。

本书主要内容包括共混的基本概念、共混过程与调控、共混物的形态、共混体系相容热力学、共混物性能、共混改性在塑料及橡胶中的应用、共混方法在填充体系及纳米复合材料中的应用，并对共混设备做了简介。

本书在广泛总结国内外聚合物共混理论和应用成果的基础上，并且融入了作者多年来在聚合物共混领域的科研与教学经验编著而成。聚合物共混是与工业应用密切相连的研究领域。本书注重理论体系与实际应用的结合，并反映了共混应用研究的最新进展，特别是应用于纳米复合材料方面的研究进展。

为了方便阅读，每章开头都有“内容提要”，简述本章要点。为了进一步加深对内容的理解和掌握，各章均给出习题。

本书适合于作为材料科学专业本科生、研究生的教材，也适合于从事高分子材料生产、研究的企业及科研单位的技术人员阅读。

励杭泉教授和吴丝竹教授对全书进行了审阅。

编者

2006年10月

# 目 录

<b>第 1 章 绪论</b> .....	( 1 )
1.1 聚合物共混发展概述 .....	( 1 )
1.2 聚合物共混的优势 .....	( 2 )
1.3 聚合物共混的应用与研究 .....	( 3 )
参考文献.....	( 3 )
<b>第 2 章 聚合物共混的基本概念</b> .....	( 4 )
2.1 聚合物共混的定义 .....	( 4 )
2.1.1 狭义的与广义的共混 .....	( 4 )
2.1.2 与共混相关的多元体系范畴 .....	( 4 )
2.2 共混改性的主要方法 .....	( 5 )
2.3 组分含量的表示方法 .....	( 6 )
2.4 关于共混物形态的基本概念 .....	( 6 )
2.4.1 共混物形态的三种基本类型 .....	( 7 )
2.4.2 聚合物共混物的形态学要素 .....	( 7 )
2.4.3 分散相颗粒的平均粒径和粒径分布与性能的关系 .....	( 8 )
2.4.4 共混物“均相”的判定 .....	( 8 )
2.4.5 两相体系概念的扩展 .....	( 8 )
2.5 关于相容性的基本概念 .....	( 9 )
2.5.1 热力学相容性 .....	( 9 )
2.5.2 溶混性 .....	( 9 )
2.5.3 广义的相容性 .....	( 9 )
2.5.4 广义相容性与热力学相容性的关系 .....	( 11 )
2.5.5 关于相容性术语的补充说明 .....	( 11 )
2.6 聚合物共混物的分类 .....	( 12 )
2.7 共混理论体系与应用研究的基本框架 .....	( 13 )
2.7.1 理论研究: 共混物性能与共混过程-组成-形态-相容性的关系 .....	( 13 )
2.7.2 应用研究: 共混物性能与组成-过程-形态的关系 .....	( 14 )
习题.....	( 14 )
参考文献.....	( 14 )
<b>第 3 章 聚合物共混过程及其调控</b> .....	( 16 )
3.1 混合的基本方式与基本过程 .....	( 16 )
3.1.1 分布混合 .....	( 16 )

3.1.2	分散混合	( 16 )
3.1.3	分布混合与分散混合的关系	( 17 )
3.1.4	分散混合机理	( 17 )
3.1.5	流动场的形式: 剪切流动与拉伸流动	( 18 )
3.1.6	影响熔融共混过程的 5 个主要因素	( 19 )
3.2	聚合物共混过程的理论模型	( 20 )
3.2.1	分散相粒子的运动与变形过程	( 20 )
3.2.2	作用在分散相粒子上的外力和内力	( 26 )
3.2.3	层流混合	( 28 )
3.2.4	分散相的平衡粒径	( 29 )
3.2.5	小结	( 31 )
3.3	共混过程的实验研究方法	( 32 )
3.3.1	流变学方法	( 32 )
3.3.2	形态学方法	( 32 )
3.3.3	对共混产物性能的评估	( 32 )
3.3.4	研究方法进展	( 32 )
3.4	共混过程的调控方法	( 33 )
3.4.1	共混组分熔体黏度及弹性的影响与调控	( 33 )
3.4.2	界面张力与相容剂	( 38 )
3.4.3	共混时间	( 38 )
3.4.4	其它因素	( 39 )
	习题	( 39 )
	参考文献	( 40 )
<b>第 4 章</b>	<b>聚合物共混物的微观形态</b>	( 41 )
4.1	共混物微观形态研究的基本目的和主要研究内容	( 41 )
4.1.1	共混物组成、共混过程、共混物性能与共混物形态的基本关系	( 41 )
4.1.2	形态研究指导聚合物共混材料的开发	( 42 )
4.1.3	共混物形态在机理研究中起重要作用	( 42 )
4.1.4	共混物形态研究的主要内容	( 42 )
4.2	共混物形态的观测研究方法	( 43 )
4.2.1	电子显微镜观测及其制样方法	( 43 )
4.2.2	光学显微镜观测及其制样方法	( 45 )
4.2.3	形态观测中应注意的问题	( 45 )
4.3	共混物形态的表征与研究	( 46 )
4.3.1	连续相和分散相的区分	( 46 )
4.3.2	分散相分散状况的定量表征	( 47 )
4.3.3	分散相粒子的形貌	( 49 )
4.3.4	形态学要素与共混物性能的关系	( 49 )

4.4	聚合物共混物形态的影响因素	(52)
4.4.1	影响连续相、分散相形成的因素	(52)
4.4.2	影响分散相粒径的因素	(54)
4.4.3	影响分散相粒子形貌的因素	(60)
4.5	多组分共混体系的形态	(61)
4.5.1	多种聚合物的共混体系	(61)
4.5.2	含助剂的多组分体系	(62)
4.5.3	多组分体系形态的影响因素与调控	(62)
4.6	共混物的结晶结构	(63)
4.6.1	结晶结构的基本类型	(63)
4.6.2	结晶结构研究在共混研究中的意义	(64)
4.6.3	共混物结晶结构研究实例	(64)
4.7	聚合物共混物形态测试技术进展	(65)
4.7.1	原子力显微镜	(65)
4.7.2	激光共聚焦扫描显微镜	(66)
4.7.3	X射线光电子能谱	(68)
	习题	(68)
	参考文献	(69)
<b>第5章</b>	<b>共混物的相容热力学和相界面</b>	<b>(71)</b>
5.1	共混物相容热力学	(71)
5.1.1	概述	(71)
5.1.2	热力学相容的必要条件	(72)
5.1.3	相分离行为与均相结构稳定性的条件	(72)
5.1.4	Flory-Huggins 模型与相关参数	(77)
5.1.5	状态方程理论	(79)
5.1.6	相容性的判定: 二元相互作用模型与溶解度参数	(79)
5.2	相容性的实验研究方法	(85)
5.2.1	玻璃化转变温度法	(85)
5.2.2	绘制相图的方法	(85)
5.2.3	其它方法	(86)
5.3	共混物的相界面	(86)
5.3.1	概述	(87)
5.3.2	表面张力与界面张力	(87)
5.3.3	界面层与界面作用	(92)
5.3.4	相界面的研究方法	(94)
5.4	相容剂	(95)
5.4.1	非反应性共聚物	(95)
5.4.2	反应性共聚物	(96)

5.4.3 原位聚合方法 .....	(97)
习题 .....	(97)
参考文献 .....	(97)

## 第6章 聚合物共混物的性能 .....

6.1 共混物性能的影响因素 .....	(99)
6.1.1 各组分的性能与配比 .....	(99)
6.1.2 共混物形态的影响 .....	(100)
6.1.3 制样方法和条件的影响 .....	(100)
6.1.4 测试方法与条件 .....	(100)
6.2 共混物性能的预测 .....	(101)
6.2.1 简单关系式：并联与串联 .....	(101)
6.2.2 均相共混体系 .....	(102)
6.2.3 “海-岛”结构两相体系 .....	(102)
6.2.4 “海-海”结构两相体系 .....	(104)
6.2.5 预测方法的适用性与局限性 .....	(104)
6.3 共混物试样制备与测试 .....	(104)
6.3.1 共混物试样制备 .....	(104)
6.3.2 实验结果的可比性和可再现性 .....	(105)
6.4 共混物熔体的流变性能 .....	(106)
6.4.1 共混物熔体黏度与剪切速率的关系 .....	(107)
6.4.2 共混物熔体黏度与温度的关系 .....	(108)
6.4.3 共混物熔体黏度与共混组成的关系 .....	(108)
6.4.4 共混物熔体的黏弹性行为 .....	(111)
6.4.5 共混物的动态流变性能 .....	(111)
6.4.6 本体流动与单元流动 .....	(112)
6.5 共混物的力学性能 .....	(113)
6.5.1 塑料的韧性与增韧改性概述 .....	(113)
6.5.2 弹性体增韧塑料的机理 .....	(117)
6.5.3 结构形态因素对增韧效果的影响 .....	(119)
6.5.4 塑料增韧的定量分析 .....	(120)
6.5.5 弹性体增韧塑料实例 .....	(123)
6.5.6 非弹性体增韧 .....	(124)
6.5.7 共混体系的其它力学性能 .....	(127)
6.6 共混体系的其它性能 .....	(128)
6.6.1 耐老化性能 .....	(128)
6.6.2 电性能 .....	(129)
6.6.3 光学性能 .....	(129)
6.6.4 透气性 .....	(129)

6.6.5 阻隔性能 .....	(130)
6.6.6 表面性能 .....	(130)
习题 .....	(130)
参考文献 .....	(131)
<b>第7章 聚合物共混的应用 .....</b>	<b>(133)</b>
7.1 聚合物共混应用体系的选取 .....	(133)
7.1.1 相容性因素 .....	(133)
7.1.2 结晶性因素 .....	(134)
7.1.3 性能的改善或引入新性能 .....	(134)
7.1.4 价格因素 .....	(134)
7.2 通用塑料的共混改性 .....	(135)
7.2.1 聚氯乙烯 (PVC) 的共混改性 .....	(135)
7.2.2 聚丙烯 (PP) 的共混改性 .....	(142)
7.2.3 聚乙烯 (PE) 的共混改性 .....	(145)
7.2.4 聚苯乙烯 (PS) 及 ABS 的共混改性 .....	(149)
7.3 工程塑料的共混改性 .....	(150)
7.3.1 聚酰胺 (PA) 的共混改性 .....	(150)
7.3.2 聚碳酸酯 (PC) 的共混改性 .....	(153)
7.3.3 PET、PBT 的共混改性 .....	(155)
7.3.4 聚苯醚 (PPO) 的共混改性 .....	(156)
7.3.5 聚甲醛 (POM) 的共混改性 .....	(157)
7.3.6 高性能工程塑料的共混改性 .....	(158)
7.4 橡胶的共混改性 .....	(160)
7.4.1 橡胶共混的基本知识 .....	(160)
7.4.2 通用橡胶的共混改性 .....	(162)
7.4.3 特种橡胶的共混改性 .....	(165)
7.4.4 共混型热塑性弹性体 .....	(166)
习题 .....	(167)
参考文献 .....	(167)
<b>第8章 聚合物填充体系与短纤维增强体系 .....</b>	<b>(171)</b>
8.1 填充剂与增强纤维简介 .....	(171)
8.1.1 填充剂的种类 .....	(171)
8.1.2 无机填充剂 .....	(171)
8.1.3 增强纤维及晶须 .....	(174)
8.1.4 天然材料填充剂 .....	(175)
8.2 填充剂及填充体系的性能 .....	(175)
8.2.1 填充剂的基本特性 .....	(175)



8.2.2	填充剂对填充体系性能的影响	(177)
8.3	填充剂的表面改性	(178)
8.3.1	表面改性剂的种类	(179)
8.3.2	表面改性的方法	(181)
8.3.3	表面改性工艺条件	(182)
8.4	聚合物填充体系的界面	(182)
8.4.1	界面的形成与界面结构	(182)
8.4.2	界面的作用及机理	(183)
8.5	聚合物增强体系	(184)
8.5.1	短纤维增强热塑性塑料	(184)
8.5.2	其它增强体系	(186)
8.6	聚合物填充阻燃体系	(186)
8.6.1	阻燃剂的基本分类	(186)
8.6.2	填充型阻燃剂的主要品种	(187)
8.6.3	填充型阻燃剂的表面改性	(188)
8.6.4	填充型阻燃剂的协同效应	(188)
8.6.5	填充型阻燃剂在聚合物中的应用	(189)
8.7	天然材料/聚合物复合体系	(190)
8.7.1	概述	(190)
8.7.2	加工工艺概述	(191)
8.7.3	性能与应用	(191)
8.7.4	研究与开发概况	(191)
8.7.5	木塑复合材料	(192)
8.7.6	麻纤维复合材料	(194)
8.7.7	竹/塑复合材料	(195)
8.7.8	秸秆/塑料复合材料	(195)
习题		(196)
参考文献		(196)

<b>第9章</b>	<b>无机纳米粒子/聚合物复合材料</b>	(197)
9.1	无机纳米粒子及纳米复合材料的制备	(197)
9.1.1	无机纳米粒子的制备方法简介	(197)
9.1.2	无机纳米粒子/聚合物复合材料的制备方法	(198)
9.2	无机纳米粒子/聚合物复合材料的性能	(199)
9.2.1	力学性能	(199)
9.2.2	其它性能	(199)
9.3	无机纳米粒子在聚合物基体中的分散	(200)
9.3.1	纳米粒子团聚与分散的基本原理	(200)
9.3.2	表面改性	(202)

9.3.3 纳米粒子的母料 .....	(204)
9.4 无机纳米粒子/聚合物共混体系研究进展 .....	(205)
9.4.1 纳米 CaCO <sub>3</sub> /聚合物共混体系 .....	(205)
9.4.2 蒙脱土/聚合物纳米复合材料 .....	(213)
9.4.3 纳米 SiO <sub>2</sub> /聚合物复合材料 .....	(215)
9.4.4 其它无机纳米粒子/聚合物复合材料 .....	(215)
9.5 无机纳米粒子增韧机理的研究进展 .....	(216)
9.5.1 逾渗模型与无机刚性粒子增韧理论 .....	(216)
9.5.2 微观力学机理的综合分析 .....	(217)
9.5.3 无机刚性粒子团模型 .....	(217)
9.5.4 沙袋结构增韧理论 .....	(217)
9.5.5 无机纳米粒子与弹性体协同增韧 .....	(218)
9.5.6 无机纳米粒子对结晶结构的影响 .....	(218)
9.5.7 无机纳米粒子增韧机理小结 .....	(218)
习题 .....	(219)
参考文献 .....	(219)
<b>第 10 章 聚合物共混工艺与设备 .....</b>	<b>(222)</b>
10.1 共混工艺路线的设计 .....	(222)
10.1.1 共混工艺概述 .....	(222)
10.1.2 两阶共混分散历程 .....	(223)
10.1.3 聚合物共混的其它方式 .....	(224)
10.2 共混设备简介 .....	(224)
10.2.1 概述 .....	(224)
10.2.2 双螺杆挤出机的种类与特性 .....	(225)
10.2.3 双螺杆挤出机的设备参数 .....	(227)
10.2.4 双螺杆挤出机螺杆元件的特性与功能 .....	(228)
10.2.5 双螺杆挤出机混合过程的表征 .....	(230)
10.2.6 双螺杆挤出过程的阶段划分 .....	(231)
10.3 挤出共混设备与工艺的调控 .....	(232)
10.3.1 主变量与因变量 .....	(232)
10.3.2 调控的基本内容 .....	(232)
10.3.3 共混过程的要素在挤出过程中的体现 .....	(234)
习题 .....	(236)
参考文献 .....	(236)

# 第 1 章 绪 论

聚合物共混是材料科学的一个研究领域，与材料科学研究的整体发展密切相关。关于聚合物共混的研究，已有百年的历史。共混的基础研究和应用研究一直受到密切关注，在新的共混体系开发应用和机理研究方面都取得了重大进展。

## 1.1 聚合物共混发展概述

聚合物的物理共混（主要方法是熔融共混）就是通常意义上的“混合”，是最具工业应用价值的共混方式。物理/化学共混中的反应共混（如反应挤出）则是以物理共混为主体，兼有化学反应，可以附属于物理共混。广义的共混还包括以聚合物为基体的无机填充体系，以及短纤维增强聚合物体系。

聚合物共混的研究发展，受到了冶金行业中合金制造的启示。在冶金行业中，利用合金的制造，开发出众多的金属材料；在高分子材料领域，也相应地利用共混的方法，制备出多种多样、性能各异的共混材料。

### (1) 发展简况

世界上最早的聚合物共混物出现于 1912 年<sup>[1]</sup>。

第一个工业化生产的聚合物共混物，是 1942 年投产的 PVC/NBR 共混物。1948 年，高抗冲聚苯乙烯（HIPS）研制成功。

1960 年，聚苯醚（PPO）与聚苯乙烯（PS）的共混体系研制成功。难于加工的 PPO 中加入 PS，可以顺利地成型加工，且相容性良好，成为聚合物共混研究的又一成功范例，并于 1965 年实现工业化应用。

1964 年，四氧化钬染色法在电子显微镜观测共混物形态中的应用，促进了共混物微观形态的研究，是聚合物共混研究中的一个突破性进展。

1975 年，美国杜邦公司开发出超韧尼龙<sup>[2]</sup>，将尼龙与聚烯烃弹性体或橡胶共混，大幅度提高了冲击强度。这一成果具有重要意义，此后，对于聚碳酸酯（PC）、聚甲醛（POM）、聚酯（PET、PBT）等聚合物，也采用共混的方法，使冲击强度大幅度提高。

近年来，新材料不断出现，特别是以共混方法制备的纳米粒子/聚合物复合材料的深入开发与研究，使共混研究不断出现新的热点。

### (2) 理论概貌

聚合物共混的理论体系，包括共混过程、共混物形态和相容热力学等几大板块。其中，共混过程是形成共混物的途径，共混物微观形态是共混物的结构要素，相容热力学是共混的理论基础。而共混的终极目的，是获得具有预期性能的共混产物。于是，围绕着共混物性能这一核心，展开共混过程、共混物形态和相容热力学的研究与探讨，就构成了共混理论体系的基本框架。此外，共混物性能本身也有若干理论问题需要探索，譬如塑料增韧体系的增韧机理。在第 2 章介绍聚合物共混的基本概念之后，将在第 3 章介绍共混过

程,第4章介绍共混物形态,第5章介绍相容热力学,在第6章介绍共混物性能时,探讨塑料增韧体系的增韧机理。

在共混理论发展的进程中,不同的学者,以各自不同的研究视角和理念对共混进行研究,构建了不同的理论模式。而他们研究的客体,是相同或相近的,都是聚合物共混体系。因而,尽管视角不同,却可以得到相近的结论,给人以殊途同归之感。但是,对于理论的叙述方式,又是各具千秋的。对这些相近的论述和结论进行归纳和整合,是共混理论研究的重要工作,也是本书致力的目标。

## 1.2 聚合物共混的优势

如前所述,聚合物共混的终极目的,是获得预期性能的共混物。从工业化应用的角度,考虑的因素还应该包括共混产物的性价比。

聚合物共混可以具有如下3种基本作用:

其一,通过聚合物共混,显著提高聚合物的性能。针对不同的用途,需要提高的性能也是不同的。例如,对于结构材料,主要是要提高力学性能。

其二,通过聚合物共混,在性能基本不变的前提下,降低材料的成本。这相当于提高了材料的性价比。

其三,通过聚合物共混,获取新的性能。例如,将橡胶与高吸水树脂共混,可制备遇水膨胀橡胶材料,获得普通橡胶所没有的遇水膨胀性能,可应用于防水密封材料。

在上述3种作用中,聚合物共混都展示出巨大的应用优势。共混的主要优势在于简便易行,可适应小的生产规模,也可形成大规模生产。

与共混相竞争的制备多组分聚合物材料的方法是共聚。共聚的方法,可生产出结构稳定的多组分聚合物材料。但是,共聚产品通常要有较大的规模,才能实现产业化。因要求较大的生产规模,共聚产品的品种多样化也受到限制。而共混方法既可进行大规模的工业化生产,也可进行小批量的生产,品种的设置灵活多样,具有竞争的优势。共混产品在品种开发上的灵活多样性,可以广泛地满足应用领域对聚合物材料的多种多样的性能需求,因而得到普遍采用。

共混与共聚之间,既有竞争关系,又相辅相成。共混可以为共聚产品开发提供思路。经过共混方法制备成的多组分聚合物材料,经使用证明有良好改性效果的,可以研制相应的共聚产品。而一些共聚产品,仍然可能需要进一步共混改性,以进一步提高其性能,或适应不同的性能需求。

釜内共混(又称釜内合金化)是近年来新问世的共混方法,是两种(或两种以上)聚合物同在一个聚合釜中完成其聚合过程,在聚合的同时也完成了共混。这种方法,得到的聚合产物也是共混产物,可以省去独立的共混工艺,有其优越性。釜内共混实际上是聚合方法与共混方法的结合。

共混方法的优势,还在于可为聚合物基新材料的研发与应用提供一个方便有效的运作平台。例如,在无机纳米粒子/聚合物复合材料研究中,原位聚合法、插层法和共混法,都有应用前景。其中,共混法最易于实现大规模工业化生产。

### 1.3 聚合物共混的应用与研究

#### (1) 共混的工业应用

聚合物共混是一个颇具实用性的研究领域。时至今日，共混的方法仍然是高分子材料加工中一项重要的工业技术，其应用遍及各种塑料和橡胶制品之中。在塑料领域，诸多塑料品种是以共混改性料的形式应用的；在橡胶领域，橡胶-橡胶共混体系、橡胶-塑料共混体系和共混型热塑性弹性体也已得到广泛应用<sup>[3]</sup>。高分子材料工业中许多成功的产品，如塑料门窗异型材、汽车用塑料零部件（如保险杠）的生产，都是紧密依托于聚合物共混技术。

近年来，纳米复合材料的开发为聚合物共混研究注入了活力；而共混理论和应用技术，又推动了纳米复合材料的研究和工业化应用。

#### (2) 共混的研究

共混的理论研究和应用基础研究都是很活跃的领域，每年有大量的论文发表。在理论研究方面，界面的表征与特性研究、共混体系分散过程的研究、聚合物共混对于性能的作用机理研究等，都是热点。而在应用基础研究方面，新型共混材料（特别是高性能材料）的研发，以及重要的助剂（如相容剂）的研究等，也颇受关注。

理论研究和应用基础研究的成果，促进了共混技术的工业化应用。但是，毋庸讳言，实验室研究与工业化应用之间是有一定距离的。近年来，在共混的应用基础研究中，采用的仪器装置在向工业设备靠拢，微型的双螺杆挤出机等都已经进入了实验室。这无疑缩短了实验室研究与工业应用的距离。

本书以共混理论体系为基础，同时注重共混理论的实际应用，力求促进聚合物共混基础研究与实际应用的结合。

可以预见，在今后，聚合物共混仍将是高分子材料科学最活跃的科研领域之一，而共混技术将继续在高分子材料的工业化应用中发挥重要作用。

#### 参考文献

- [1] [美] J. A. 曼森等. 聚合物共混物及复合材料. 汤华远等译. 北京: 化学工业出版社, 1983. 74
- [2] 吴培熙, 张留城. 聚合物共混改性. 北京: 中国轻工业出版社, 1998. 3
- [3] 邓本诚, 李俊山. 橡胶塑料共混改性. 北京: 中国石化出版社, 1996. 2

## 第2章 聚合物共混的基本概念

**内容提要：**介绍聚合物共混的基本定义、共混方法分类、共混物的形态学要素，以及对于聚合物共混理论至关重要的相容性概念。

### 2.1 聚合物共混的定义

本书专门探讨聚合物共混的理论与应用，但在对于聚合物共混进行探讨之前，首先应该对聚合物共混的涵义作出一个界定，以便进一步界定聚合物共混的研究领域。然而，作出这样一个界定并非轻而易举。因为，在这里存在多种学科的交叉和互相涵盖。

#### 2.1.1 狭义的与广义的共混

广义的混合过程的目的，在于减少混合体系的非均匀性，或者说是增加混合体系的均匀性。为达到这一目的，要靠混合体系各组分间的物理运动来完成。

聚合物共混是聚合物体系中的混合，也要靠各组分间的物理运动来完成。于是，物理共混就成为最基本的共混方式。但是，化学反应在聚合物共混体系形成中的作用也不容忽视。在某些体系中，化学反应会伴随物理共混发生；在另一些体系中，化学反应对聚合物多相体系的形成起着决定性的作用。因而，形成了如下聚合物共混方式的分类和共混概念的定义。

首先，按宽泛的聚合物共混概念，共混改性应包括物理共混、化学共混和物理/化学共混三大类型。其中，物理共混（主要方法是熔融共混）就是通常意义上的“混合”。物理/化学共混是兼有物理混合和化学反应的过程，包括反应共混和共聚-共混。其中，反应共混（如反应挤出）是以物理共混为主体，兼有化学反应，可以附属于物理共混；共聚-共混则是以共聚为主体，兼有物理混合。而化学共混 [譬如聚合物互穿网络 (IPN)] 则已超出通常意义上的“混合”的范畴，而应列入聚合物化学改性的范畴了。

由于物理共混，特别是物理共混中的熔融共混，有着更广泛的工业应用意义，因而，本书主要介绍物理共混（重点是熔融共混），以及附属于物理共混的反应共混。

如果将聚合物共混的涵义限定在物理共混的范畴之内，则可对聚合物共混作出如下定义：聚合物共混，是指两种或两种以上聚合物经混合制成宏观均匀物质的过程。共混的产物称为聚合物共混物。对这一聚合物共混的概念，还可以加以延伸，使聚合物共混的概念扩展到附属于物理共混的物理/化学共混的范畴。更广义的共混还包括以聚合物为基体的无机填充共混物。此外，聚合物共混的涵盖范围还可以进一步扩展到短纤维增强聚合物体系。

#### 2.1.2 与共混相关的多元体系范畴

关于聚合物多元体系的范畴，有多种划分和界定。与共混体系相关的聚合物多元体系的范畴如下。

### (1) 高分子合金

高分子合金也是聚合物多元体系中一个常用的术语。如绪论所述，聚合物共混改性的研究是受到冶金行业中合金制造的启示而发展起来的。高分子合金是指含多种组分的聚合物均相或多相体系，包括聚合物共混物和嵌段、接枝共聚物<sup>[1]</sup>。但在工业应用中，高分子合金常被特指聚合物共混物。而且，高分子合金材料一般为塑料材料，通常应具有较高的力学性能，可用作工程塑料。因而，在塑料工业上又常常直接称之为塑料合金。

### (2) 复合材料

复合材料是由两个或两个以上独立的物理相组成的固体产物<sup>[2]</sup>，其组成包括基体和增强材料两部分。其中，增强材料可以是粒状、纤维状或片状的。由于基体材料的不同，复合材料可以划分为3大类：聚合物基复合材料、金属基复合材料和无机非金属基复合材料（如陶瓷基复合材料）。

在聚合物基复合材料中，以纤维增强塑料（特别是玻璃纤维增强塑料）用量最大，因而最受重视。纤维增强塑料可以分为连续纤维（长纤维）增强复合材料和短纤维增强复合材料。其中，短纤维增强复合材料采用的复合工艺与共混接近，可以借鉴共混过程的一些规律和方法。此外，起增强作用的粒子状物料（如一些无机粒子）与聚合物基体复合，也可制备复合材料，且可以借鉴共混方法。

### (3) 杂化材料

杂化材料（hybrid）的概念源于化学中的杂化轨道。当两个原子互相接近生成共价键时，处于低能级的s电子激发到较高能级的p轨道，可形成sp杂化轨道。由化学中的杂化概念引申出的杂化材料，其定义为：两种以上不同种类的有机、无机、金属材料，在原子、分子水平上杂化，产生具有新型原子、分子集合结构的物质，含有这种结构要素的物质称为杂化材料。与传统的复合材料不同，杂化材料要求将不同种类的材料在原子、分子水平上杂化（复合），产生具有新型原子、分子集合结构的材料，这是杂化材料的基本特征。杂化材料是将不同的组元在纳米尺寸和分子水平上进行组合的工程化领域<sup>[3]</sup>。

杂化材料是材料学的一个新的研究领域，有关杂化材料的理论和制备方法都还在探索之中。某些杂化材料，主要是无机纳米粒子/聚合物杂化材料，可以采用共混的方法制备<sup>[4, 5, 6]</sup>。

## 2.2 共混改性的主要方法

如前所述，按照宽泛的聚合物共混概念，共混改性的基本类型可分为物理共混、化学共混和物理/化学共混三大类。本书主要介绍物理共混，以及附属于物理共混的反应共混。共混改性的方法又可按共混时物料的状态划分，分为熔融共混、溶液共混、乳液共混等。此外，近年来还有新的共混方法问世，如釜内共混。

### (1) 熔融共混

熔融共混是将聚合物组分加热到熔融状态后进行共混，是应用极为广泛的一种共混方法。在工业上，熔融共混是采用密炼机、开炼机、挤出机等加工机械进行的，是一种机械共混的方法。熔融共混是最具工业应用价值的共混方法，因而也是本书聚合物共混改性方法探讨的重点。工业应用的绝大多数聚合物共混物都是用熔融共混的方法制备的。

## (2) 溶液共混

与熔融共混不同，溶液共混主要应用于基础研究领域。溶液共混是将聚合物组分溶于溶剂后，进行共混。该方法具有简便易行、用料量少等特点，特别适合于在实验室中进行的某些基础研究工作。在实验室研究中，可将经溶液共混的物料浇铸成薄膜，测定其形态和性能。需要指出的是，经溶液共混制备的样品，其形态和性能与熔融共混的样品是有较大差异的。另外，溶液共混法也可以用于工业上一些溶液型涂料或黏合剂的制备。

## (3) 乳液共混

乳液共混是将两种或两种以上的聚合物乳液进行共混的方法。在橡胶的共混改性中，可以采用两种胶乳进行共混。如果共混产品以乳液的形式应用（如用作乳液型涂料或黏合剂），亦可考虑采用乳液共混的方法。

## (4) 釜内共混

釜内共混（又称为“釜内合金化”）为近年来新问世的共混方法，是两种（或两种以上）聚合物单体同在一个聚合釜中完成其聚合过程，在聚合的同时也完成了共混。这种方法，得到的聚合产物也是共混产物<sup>[7]</sup>，可以省去独立的共混工艺，有其优越性。但是，釜内共混对于聚合反应体系有特殊要求，只适用于某些体系，因而不可能取代熔融共混等方法。

## 2.3 组分含量的表示方法

共混物是多组分的混合体系，因而，研究工作中首先要涉及组分含量的表示方法。常用的组分含量表示方法有如下几种：

### (1) 质量份数

通常以主体聚合物的质量为 100 份，其它组分的含量以相对于主体聚合物的质量份数表示。质量份数的表示方法，由于主体聚合物的质量固定为 100 份，可以很明显地反映出其它组分的含量变化，特别适合于工业试验中的配方研究。

### (2) 质量分数

以共混组分的质量分数来表征组分含量，是科学研究论文（特别是应用基础研究论文）中经常采用的方法。其优点在于可以反映出某一组分在体系中所占的比例。

### (3) 体积分数

共混过程的进行以及共混物的形态，都与共混组分的体积有密切关系。因而，体积分数是共混研究，特别是理论研究中重要的表征方法。即使在应用研究中，当共混组分的密度相差较为悬殊时，如果采用质量分数的表示方法，也可能造成某种假象。这时，应考虑采用体积分数的表示方法，或将质量分数与体积分数相对照。

## 2.4 关于共混物形态的基本概念

聚合物共混物的形态，是聚合物共混研究的一个重要内容。共混物形态的研究之所以非常重要，是因为共混物的形态与共混物的性能有密切关系，而共混物的形态又受到共混工艺条件和共混物组分配方的影响。于是，共混物的形态分析就成了研究共混工艺条件、共混物组分配方与共混物性能关系的重要中间环节。



### 2.4.1 共混物形态的三种基本类型

共混物的形态是多种多样的，但可分为三种基本类型<sup>[8]</sup>：其一是均相体系；其二被称为“海-岛结构”，这是一种两相体系，且一相为连续相，一相为分散相，分散相分散在连续相中，就好像海岛分散在大海中一样；其三被称为“海-海结构”，也是两相体系，但两相皆为连续相，相互贯穿。

在以上关于共混物形态的划分中，也可认为共混物的形态是首先划分为均相体系和两相体系，其中，两相体系又进一步划分为“海-岛结构”与“海-海结构”。“海-岛结构”两相体系也被称为“单相连续体系”，“海-海结构”两相体系则被称为“两相连续体系”。

在聚合物共混物的不同形态结构中，界面结合良好的“海-岛结构”两相体系比均相体系更具重要性<sup>[8]</sup>。这首先是因为均相体系与两相体系在数量上的差异。研究表明，能够形成均相体系的聚合物对是很少的。而能够形成两相体系的聚合物对却要得多得多。这样，研究和应用两相体系就比均相体系有更多的选择余地。更重要的是，均相体系共混物的性能往往介于各组分单独存在时的性能之间；而“海-岛结构”两相体系的性能，则有可能超出（甚至是大大超出）各组分单独存在时的性能。换言之，就总体而言，“海-岛结构”两相体系的实际应用价值大大高于均相体系。因此，“海-岛结构”两相体系在研究与应用中就比较均相体系受到了更多的关注与重视。

如前所述，本书重点介绍的是工业应用中常用的熔融共混方法，而在熔融共混的产物中，更具应用价值的通常是具有“海-岛结构”的两相体系。因此，本书将主要介绍具有“海-岛结构”的熔融共混法两相体系。

### 2.4.2 聚合物共混物的形态学要素

在进行聚合物共混物的形态学研究时，要涉及多种形态学要素。

#### (1) 分散相和连续相的确定

对于“海-岛结构”两相体系，由于分散相和连续相对共混体系性能的贡献不同，所以在共混物的形态观测和研究中，首先要确定两相体系中哪一种聚合物为连续相、哪一种聚合物为分散相。

#### (2) 分散相的分散状况

对于分散相，要着重研究其分散状况。与此相关，有两个关键的要素：总体均匀性和分散度。其中，总体均匀性是指分散相颗粒在连续相中分布的均匀程度，即分散相浓度的起伏大小。分散度则是指分散相材料的破碎程度，可以用分散相颗粒的平均粒径来表征。此外，分散相颗粒的粒径分布，也是分散相分散状况的重要表征。

#### (3) 两相体系的形貌

两相体系的形貌，主要是指分散相颗粒的外形和内部结构（如包藏结构），以及某些分散相颗粒的聚结状态、取向状态等。

#### (4) 相界面

在两相体系中，相界面也是共混物形态中的一个要素。由于界面结合的状况对共混物性能有重要的影响，关于共混物相界面的研究已成为聚合物共混领域的热点课题。

第4章将对共混物的形态学要素做详细介绍。