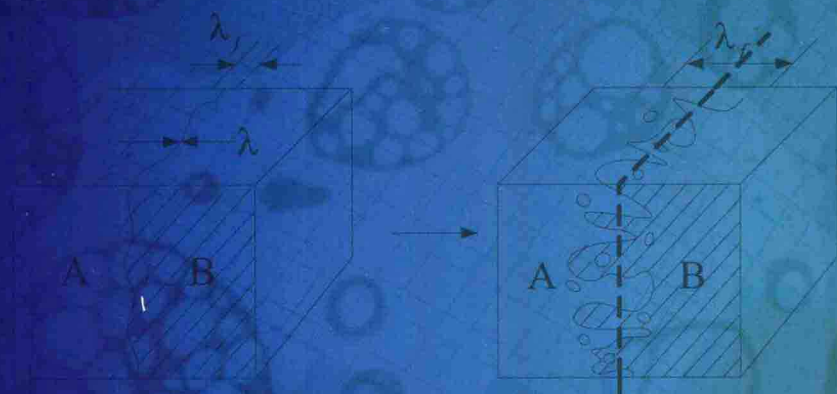


普通高等教育“十二五”规划教材



JUHEWU GONGHUN GAIXING
YUANLI JI JISHU

聚合物共混改性 原理及技术

陈绪煌 彭少贤 主编



化学工业出版社

普通高等教育“十二五”规划教材

聚合物共混改性原理及技术

陈绪煌 彭少贤 主编

化学工业出版社

·北京·

本书内容以聚合物共混改性体系制备过程为主线,包括共混热力学、增容、界面形成及表征、相形态及其演变、制备及设备、增韧改性以及共混体系性能。结合学科特色和最新研究成果,特别是在界面形成及表征、共混物形成及性能等方面,进行了全新的编写。

本书适合作为高分子材料类专业本科生、研究生的教材,也可供从事高分子材料生产、研究的科研技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

聚合物共混改性原理及技术/陈绪煌,彭少贤主编. —北京:化学工业出版社,2011.7
普通高等教育“十二五”规划教材
ISBN 978-7-122-11612-3

I. 聚… II. ①陈…②彭… 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(2011)第122909号

责任编辑:彭喜英 杨菁
责任校对:王素芹

文字编辑:林丹
装帧设计:张辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张10 字数307千字 2011年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 20.00 元

版权所有 违者必究

前 言

为了获得理想的综合性能，对高分子材料进行高性能化、高功能化及高附加值化改进是当前高分子科学与工程界研究的热点之一，而聚合物共混改性又是最方便和灵活的方法。将不同种类的聚合物采用物理或化学方法进行共混，以改进原聚合物的性能或形成具有崭新性能的聚合物共混物，已成为高分子科学中的一个重要领域。聚合物共混改性要追溯到 20 世纪 50 年代末 DOW 化学公司对高抗冲聚苯乙烯的开发，利用熔融共混的方法将聚丙烯腈、聚丁二烯、聚苯乙烯三种聚合物共混，制成了高强度高抗冲 ABS，将聚丁二烯和聚苯乙烯共混，制成了高抗冲聚苯乙烯 (HIPS)；ABS 和 HIPS 对改进 PS 树脂抗冲击性能获得成功，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。直到现在，聚合物共混的基础研究和应用研究仍然是高分子材料领域的研究热点。随着研究的深入，得到了许多有应用价值的基本理论。我们在参考前辈吴培熙编写《聚合物共混改性》和王国全编写《聚合物共混改性原理与应用》的基础上，编写了本教材。

本书以聚合物共混改性体系制备过程为主线，包括共混热力学、增容、界面形成与表征、相形态及其演变、制备与设备以及共混体系性能等内容，由于共混改性主要用于聚合物增韧，所以单独把聚合物增韧改性作为一章，进行了较为详细的论述。

本书第 1 章由彭少贤编写，第 2 章由李学锋、江成编写，第 3 章由严海彪、石彪编写，第 4 章由陈绪煌、龙鹏编写，第 5 章由陈绪煌、黄碧伟编写，第 6 章由李纯清编写，第 7 章由张高文编写，第 8 章由龚兴厚编写。全书由陈绪煌统稿。

本教材结合学科特色和最新研究成果，特别是在界面形成与表征、共混物形成及性能等方面，进行了全新的编写，可能有些内容不是很完善，欢迎协助我们改正。尽管我们力求将书编写好，但由于学识水平和条件限制，在内容取舍和文字表达方面仍然有不妥之处，技术上也可能存在错误，竭诚希望读者批评指正。

本书适合作为高分子材料类专业本科生、研究生的教材，也可供从事高分子材料生产、研究的科研技术人员参考。为了方便教师的教学和学生学习，相关资源课程网站免费下载 (<http://hhxy.hbut.edu.cn/kcjs/jhwghgx/show/index.asp>)。

编者

2011 年 4 月于武昌南湖

目 录

第 1 章 绪论	1	3.3.4 聚合物相图	26
1.1 聚合物共混概念	1	3.3.5 其他方法	27
1.2 共混改性的方法	2	3.4 提高相容性的方法	27
1.3 聚合物共混技术的发展	2	3.4.1 加入增容剂	28
1.3.1 增韧理论的发展	3	3.4.2 增加共混组分之间的相互作用	29
1.3.2 聚合物相容理论的发展	3	3.4.3 形成交联结构	29
1.3.3 共混改性技术的发展	4	3.4.4 IPN 法	30
1.4 聚合物共混的目的和意义	4	3.4.5 其他方法	30
习题	5	3.5 增容剂的作用原理及分类	30
第 2 章 聚合物共混的热力学	6	3.5.1 非反应型增容剂的种类与增容机理	30
2.1 共混聚合物基本热力学性质	6	3.5.2 反应型增容剂种类及作用机理	34
2.1.1 混合焓	6	习题	37
2.1.2 混合热	7	第 4 章 聚合物共混体系界面形成及表征	38
2.1.3 混合自由能	7	4.1 界面层的形成	38
2.2 共混聚合物相分离的热力学	8	4.2 界面张力测定	38
2.2.1 共混聚合物相分离的热力学和临界条件	8	4.2.1 热力学方法	39
2.2.2 溶度参数	9	4.2.2 小振幅动态剪切振荡流变法	40
2.3 聚合物共混体系的相图	11	4.2.3 动力学方法	40
2.3.1 聚合物共混体系相图的绘制	11	4.2.4 用表面张力计算	44
2.3.2 聚合物共混体系相图的类型	12	4.2.5 聚合物黏弹性对界面张力测定的影响	45
2.3.3 聚合物共混体系相图的实例	13	4.3 界面层厚度测定	46
2.4 聚合物相分离机理	15	4.3.1 小角 X 散射法	47
2.4.1 聚合物共混体系相分离的产生	15	4.3.2 小角激光散射法	47
2.4.2 旋节线机理	16	4.3.3 椭圆偏振法	48
2.4.3 成核和生长机理	17	4.4 界面性能	49
2.4.4 含结晶聚合物共混物的相分离	19	4.4.1 界面层与界面张力、相容性的关系	49
习题	20	4.4.2 界面层效应	49
第 3 章 聚合物共混体系的增容	22	4.4.3 界面层性质	50
3.1 聚合物间相容性的基本概念	22	习题	50
3.1.1 热力学相容性	22	第 5 章 聚合物共混体系相形态及其演变	51
3.1.2 广义相容性	22	5.1 聚合物共混体系的相分散	51
3.1.3 相容性、互溶性与溶混性	23	5.1.1 聚合物共混过程的相分散过程	51
3.2 相容性的预测	23	5.1.2 聚合物共混过程的相分散机理	52
3.2.1 聚合物溶度参数原则	23	5.2 聚合物共混体系的相归并	56
3.2.2 混合焓变原则	24	5.2.1 静态归并	56
3.3 相容性的研究方法	24		
3.3.1 玻璃化转变温度法	24		
3.3.2 Han 氏曲线法	25		
3.3.3 平衡熔点 (T_m^0) 法	26		

5.2.2	剪切诱导归并	57	7.1.3	橡胶粒子桥理论	98
5.3	聚合物共混体系相态结构	58	7.1.4	逾渗理论	98
5.3.1	单相连续结构	59	7.2	影响橡胶增韧塑料冲击强度的因素	101
5.3.2	双连续相结构	59	7.2.1	基体的结构	101
5.3.3	含结晶聚合物共混体系的相态结构	60	7.2.2	分散相结构	102
5.3.4	影响聚合物共混体系相态结构的因素	62	7.2.3	两相间的相容性	105
5.4	聚合物共混体系的相尺寸	65	7.2.4	测试条件的影响	106
5.4.1	聚合物共混体系相尺寸的研究方法	65	7.3	共混体系韧性的测试方法	107
5.4.2	影响聚合物共混体系分散相尺寸的因素	72	7.3.1	测试冲击强度的方法	107
5.4.3	聚合物共混体系相尺寸的预报	75	7.3.2	基本断裂功方法	111
习题		76	7.3.3	平面应变断裂韧性的测试	112
第6章	聚合物共混体系的制备及设备	77	习题		116
6.1	聚合物混合基本概念及机理	77	第8章	聚合物共混体系的性能	117
6.1.1	聚合物混合基本概念	77	8.1	聚合物共混体系性能与其组分性能的一般关系	117
6.1.2	分布混合	77	8.1.1	两个基本关系式	117
6.1.3	分散混合	78	8.1.2	均相共混体系	118
6.2	聚合物共混体系的制备方法	79	8.1.3	单相连续的两相共混体系	118
6.2.1	机械共混法	79	8.1.4	两相连续的两相共混物	120
6.2.2	共溶剂法	79	8.1.5	一般关系式的适用性与局限性	120
6.2.3	乳液共混法	79	8.2	聚合物共混体系的力学性能	120
6.2.4	共聚-共混法	80	8.2.1	常用的力学性能指标	121
6.2.5	各种互穿网络聚合物 (IPN) 技术	80	8.2.2	聚合物共混体系的形变	122
6.3	聚合物共混状态描述	80	8.2.3	聚合物共混体系的力学强度	126
6.3.1	分散度	80	8.2.4	聚合物共混体系的弹性模量	131
6.3.2	均匀度	81	8.3	聚合物共混体系的流变性能	135
6.4	聚合物共混设备	81	8.3.1	概述	135
6.4.1	高速混合机	82	8.3.2	共混物熔体黏度与共混组成的关系	137
6.4.2	开炼机	82	8.3.3	熔体黏度-剪切速率关系曲线	139
6.4.3	密炼机	83	8.3.4	共混物熔体黏度与温度的关系	140
6.4.4	FCM (LCM) 连续混炼机	84	8.3.5	共混物熔体的黏弹性行为	141
6.4.5	单螺杆挤出机	85	8.3.6	共混物的动态流变性能	142
6.4.6	DIS 螺杆挤出机	86	8.3.7	本体流动与单元流动	143
6.4.7	行星螺杆式挤出机	88	8.4	聚合物共混体系的玻璃化转变	143
6.4.8	往复式单螺杆挤出机	88	8.4.1	玻璃化温度与组成的一般关系	144
6.4.9	双螺杆挤出机	89	8.4.2	共混物玻璃化转变的特点	145
习题		92	8.5	聚合物共混体系的其他性能	147
第7章	聚合物增韧改性	93	8.5.1	抗静电性能	147
7.1	橡胶增韧机理	93	8.5.2	导电性能	148
7.1.1	银纹-剪切带理论	93	8.5.3	阻燃性能	149
7.1.2	空洞化理论	97	8.5.4	耐热性能	149
			8.5.5	阻隔性能	150
			习题		151
			参考文献		152

第1章 绪论

高分子材料以其性能多样性、可变性、来源广泛性特征受到普遍关注，已在生产、应用和科学研究等各方面得到快速发展，很快就形成了一系列工业化生产的树脂品种体系和产品应用领域。尽管如此，许多工业化生产的树脂品种因其具有较好的加工性能而得到普及应用，但使用性能却常常难以满足日新月异、千变万化的应用需求，提高某些特定性能是现有改性工作的主要部分；另一部分规模化生产的品种总是优先考虑性能平衡，以满足大众需求为原则，这在开发新产品、新工艺时常会遇到设备适应性不够、个别指标不能满足用户需求、产品市场竞争压力大等许多技术、市场问题，成本和工艺适应性调整是改性技术的另一部分工作；此外一些高分子材料虽有很优异的性能，但加工困难而难以普及应用，这也是改性工作的难点问题。合成新品种解决问题虽是一条好的途径，但一般会由于高投入、规模效益不够、设备技术不完善、开发周期长等原因而难以迅速实现。利用几种材料复合或混配可以实现性能互补，获得性能优异的新材料或产品，因此，除了不断研究合成新的高分子材料外，对现有高分子材料进行改性受到高度重视，尤其是加工应用领域更加重视改性技术的发展，这已经成为一种经济、有效的生产与研究的方法，近百年来，聚合物改性一直与合成技术同步发展，改性技术在解决应用需要的同时为合成技术指明了发展方向，合成又为改性提供了有效手段，两者相互促进，其中，聚合物共混改性是高分子材料改性的基础和重要内容，对于做工程应用及应用基础研究的人员来说都有必要掌握与此相关的知识和技术。

1.1 聚合物共混概念

聚合物共混是指将两种或两种以上聚合物进行混合，制成一种新的宏观均质材料的过程，共混产物即为聚合物共混体。聚合物共混包括物理共混、化学共混、物理化学共混等，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”，即聚合物分子链化学结构没有发生明显的变化，主要是体系组成与微相结构发生变化。化学共混主要以化学反应为主，应列为聚合物化学改性范畴。而物理化学共混是指在共混过程中发生某些化学反应，但只要比例不大，一般也归为物理改性研究范围。需要指出的是，聚合物共混技术的发展带动了聚合物共聚物和高分子合金技术的发展，有些文献也把它们归入化学共混，这里应注意其细微区别。此外，还有文献将以聚合物为基体通过共混技术实现的填充改性或短纤维增强改性也纳入共混改性范畴，实际生产中其他改性与共混改性常混合实施，其交叉融合程度正向更加深入的方向发展。

由于化学共混更多出现在大品种工业化生产领域或作为实验研究手段，加工和应用领域较少使用，且涉及高分子化学、化工内容较多，难以概全，所以应更多参考聚合物共聚物和高分子合金的著作，本书作为基础教材主要讨论物理共混，一方面是物理共混（特别是熔融共混）有着更广泛的工业应用意义，同时也是由于其原理是其他技术的基础，只有掌握这一基础才能更好地把握其他技术的发展。

在这里有必要区分高分子共混物、高分子共聚物以及高分子合金的概念。一般来讲，高

分子共混物各组分之间主要是分子之间次价力结合，即物理结合。而高分子共聚物则是主要化学键的结合，但是在高分子共混过程中，难免由于剪切作用使大分子链断裂，产生大分子自由基，从而产生少量嵌段或接枝的共聚物，另外，由于共混组分增加相容性的需要，有必要对组分采取接枝来改善其界面性能，因此很难将聚合物共聚物和共混物进行严格区分。也有资料将聚合物共聚物归为广义的聚合物共混物概念。在工程应用中，由于聚合物共混物是一个多组分多相体系，各组分始终以自身聚合物的形式存在，在显微镜下观察可以发现其具有类似金属合金的相结构（即宏观均相结构，微观相分离），因此，通常把具有良好相容性的多组分高分子体系叫做高分子合金，其形态结构为微观非均相或均相。那些相容性不好，形态结构呈微观非均相或宏观相分离的高分子共混物不属于高分子合金之列。从组分结合力上来讲，高分子合金各组分间通常存在化学键或较强的界面作用力，包括部分聚合物共混物和嵌段接枝共聚物，而一般聚合物共混物各组分相互作用较弱。

1.2 共混改性的方法

聚合物改性技术总体上可以划分为共混改性、化学改性、填充与纤维增强改性、表面改性、复合改性等，其中共混改性以其操作简便、生产规模易调整、流程简单、效果好等原因而迅速普及，成为应用最广的改性方法之一。

共混改性方法一般以物理方法为主，包括机械混合、溶液混合、胶乳混合、粉末混合，20 世纪四五十年代快速发展，以次价力结合为主，如 NBR/PVC 共混胶。后期发展的化学改性方法有：接枝共聚（组分间有化学反应）、嵌段共聚（组分间有化学反应）、互穿网络（组分间没有化学反应）、渐变处理（组分间没有化学反应），在 20 世纪 50~70 年代迅速发展，物理/化学方法也可归为此类（部分接枝共聚和嵌段共聚通常不归入共混改性）。

按共混时物料状态或工艺技术可分为：熔融共混、溶液共混、乳液共混等（注意其中会有接枝反应等化学过程，但却归入共混改性）。

共混的其他技术进展包括：相容剂技术、互穿聚合物网络技术、动态硫化技术、反应挤出成型技术、形态结构研究、增韧机理研究等。

共混与共聚分属不同领域，虽然可以用高分子加工领域以共混为主（以大分子为起始点），高分子化工领域以共聚为主（以单体为起始点）这样粗放的方法加以区分，初始学习时似乎界限很清晰，但由于两者借鉴、融合、交叉程度很深，研究本领域到一定程度时却常在概念上产生困惑（尤其当化学改性参与其中时更加模糊），而区分其细微差别对帮助学生深入共混/共聚理论的学习和共混/共聚物结构概念的形成和感悟是极有帮助的，这种领悟是将来学习、研究的重要基础。此外要注意：由于橡塑共混报道较多，很容易把“共混”误认为“橡塑共混”，更甚者会将“共混”简化理解为“混”，“混”仅仅是工艺手段，而“共混”却属于知识体系，各种模糊的认识对“聚合物改性”创新思维的形成是十分不利的。

1.3 聚合物共混技术的发展

聚合物共混改性最早要追溯到 20 世纪 50 年代末 DOW 化学公司对 ABS 和高抗冲聚苯乙烯的开发，利用熔融共混的方法将聚丙烯腈（PAN）、聚丁二烯（PB）、聚苯乙烯（PS）三种聚合物共混制成了高强度高抗冲 ABS；将聚丁二烯和聚苯乙烯共混制成了高抗冲聚苯

乙烯 (HIPS); ABS 和 HIPS 对改进 PS 树脂抗冲击性获得的巨大成功, 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。20 世纪 60 年代以后, 通过共混技术开发塑料合金的工作有了更大的发展, 1962 年增韧 PP 问世, 先是 PP 与乙丙橡胶机械共混, 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。第一代工程塑料合金 PC (聚碳酸酯) /ABS 在 60 年代中期出现, 在这期间, 制备聚合物合金的技术主要还是利用物理共混的方法, 物理共混不涉及化学反应, 仅凭借扩散、对流和剪切作用来达到混合和分散的目的, 包括熔融共混和溶液共混等。熔融共混是制备聚合物合金最简单易行且应用最广泛的方法, 目前仍在利用; 溶液共混是将两种或多种聚合物溶解于同一溶剂中, 使其混合成均匀溶液, 然后将溶液进行浇模, 凝固或干燥制成聚合物合金, 由于溶剂回收, 脱除比较困难, 且污染环境, 因此, 该方法已很少使用, 仅在实验室用于制备少量样品。

在物理共混成果的引导下, 化学共混法以其效果优良而迅速发展, 在制备热塑性弹性体的过程中得到了长足进步, 化学共混包括接枝共混和嵌段共混等。接枝共混通常是先将一种聚合物溶解在另一种单体中, 加入引发剂使其聚合, 同时发生共聚反应, ABS 就是典型的例子。嵌段共混则是各组分的高分子链末端相连, PPO、PPA 即是用此法制备的聚合物合金。热塑性弹性体是兼有橡胶弹性和塑料热塑加工性的一类弹性体合金, 也是化学共混的成功例子。1958 年, 世界上第一个热塑性弹性体聚氨酯研制成功, 1960 年后, 美、英、日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, 以后又研制成功用聚异丁烯 (PI) 取代聚丁二烯 (PB) 的 SIS 热塑性弹性体; 1972 年共混型聚烯烃热塑性弹性体由美国 DuPont 公司开发成功, 它是三元乙丙橡胶 (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, 这个过程实际上是熔融共混和接枝技术的并用, 在熔融混合过程中同时发生接枝或交联反应。

在聚合物共混材料生产技术进步的同时, 理论研究也得以展开, 并促进了共混理论及改性技术的发展, 主要体现在以下几个方面。

1.3.1 增韧理论的发展

20 世纪 50~70 年代在 高分子领域先后出现了微裂纹理论、多重银纹理论、剪切屈服理论和银纹-剪切屈服理论。这些理论的基本思想是: 银纹的产生消耗了大量的能量, 橡胶粒子和剪切带的存在阻碍了和阻止了银纹的发展, 使得材料的韧性增加。20 世纪 80 年代, Yee 提出了空穴化理论, Wu 提出了逾渗理论和多个模型定量地描述弹性体增韧 PA66 过程, 并提出了基体厚度、粒子间距等概念, 成为当今重要的增韧理论。此外, 日本的 Kuranchi 在 1984 年还提出了非弹性体增韧理论, 首次提出了有机刚性粒子增韧塑料的新概念, 并用“冷拉”概念解释共混物韧性提高的原因。1991 年, 我国学者李东明等发现了无机粒子对塑料的增韧作用, 提出了无机粒子增韧机理。20 世纪 90 年代橡胶增韧的微观化研究把银纹、剪切带和空穴化等主要耗能方式的形变过程联系起来, 有力推动了共混改性工业技术的发展。

1.3.2 聚合物相容理论的发展

聚合物相容性理论是在统计热力学的基础上发展起来的。Hildebrand 首先提出溶解度参数的概念, 经科学家的研究得到各种聚合物的溶解度参数, 这些参数被用来作为预测聚合

物相容性的判据之一。后来，有人在研究共混体系相容化基础上提出了共混物界面层理论，这个理论认为两种聚合物共混体中，存在两相的界面层，界面层厚度在一定程度上反映了相容性的大小。

1.3.3 共混改性技术的发展

(1) 高分子合金相容化技术 开发出不同合金体系的相容技术，实现了共混高分子合金的实用化。各种共聚物、聚合物的问世，有效地解决了共混体系不同聚合物之间的相容问题，促进了共混合金的发展。

(2) 液晶改性技术的发展 液晶聚合物的出现及其特有性能为聚合物改性理论与实践添加了新的内容。液晶聚合物具有优良的物理、化学和力学性能，如高温下强度高、弹性模量高、热变形温度高、线膨胀系数小、阻燃性优异等。利用这种高性能液晶聚合物作为增强剂与PA共混，能制造高强度改性PA。液晶聚合物与PA熔融共混挤出流动中易取向，形成微纤分散在PA基体中，从而起到增强作用，这种技术改变了传统的短纤维填充增强方式，称为原位纤维增强技术。

(3) 互穿网络(IPN)技术应用 如预先在PA等树脂中分别加入含乙烯硅氧烷及催化剂，在挤出过程中，两种硅氧烷在催化剂的作用下进行交联反应，在PA中形成共结晶网络，与硅氧烷的交联网络相互缠结的结构。这种半互穿网络结构，使PA的吸水性降低，具有优良的尺寸稳定性和滑动性。

(4) 动态硫化与热塑弹性体技术 所谓的动态硫化就是将弹性体与热塑性树脂进行熔融共混，在双螺杆挤出机熔融共混的同时，弹性体被“就地硫化”。实际上，硫化过程就是交联过程，它是通过弹性体在螺杆高速剪切应力和交联剂的作用下发生一定程度的交联，并分散在载体树脂中。交联弹性微粒主要提供弹性体的弹性，树脂则是提供熔融温度下的塑性流动，即热塑性，这种技术制造的弹性体/树脂共混物称为热塑性弹性体。热塑性弹性体的制备中，往往交联反应和接枝反应同时进行，即在动态交联过程中，加入接枝单体与载体树脂、弹性体同时发生接枝反应，这样制备热塑性弹性体，既有一定的交联度，又有一定的热塑性。

(5) 接枝反应技术进展 应用反应挤出技术，将带有官能团的单体与聚合物在熔融挤出过程中进行接枝反应，使一些不具极性的聚合物大分子链上引入了具有一定化学反应活性的官能团，使之变成极性聚合物，从而增强一些非极性聚合物与极性聚合物间的相容性。

(6) 分子复合技术进展 分子复合材料是指少量刚性棒状高分子链(段)与柔性链聚合物(树脂)共混，并将刚性棒状分子作为增强剂以近乎于单分子的形式均匀分散于柔性树脂基体中，以达到最佳分子增强效应，形成高强度、高模量的先进树脂基复合材料。

1.4 聚合物共混的目的和意义

聚合物共混改性的目的和意义极广，以下只是较常见的情况。

(1) 优化聚合物材料的综合性能 已有的聚合物性能各异，种类有限，很难满足广泛的应用要求，目前应用中很多时候单一组分高分子材料性能难以满足要求，需要进行混合。均衡各高分子组分的性能，取长补短，消除各单一组分在性能上的不足，可以获得综合性能较好的材料，例如聚丙烯和聚乙烯的共混，高密度聚乙烯耐低温、冲击性能好，但是刚性、耐热性差。聚丙烯具有高抗拉强度、高刚性，其缺点是低温韧性和耐应力开裂性欠佳。将两者

共混后可以获得较高的拉伸强度、冲击强度和压缩强度、耐热性，两者实现互补。

在橡胶领域，丁基橡胶（IIR）具有优异的气密性、耐热老化和耐天候老化性能，适用于制造内胎。但在使用中会出现变软、粘外胎及尺寸变大等问题。这些缺点可以通过与三元乙丙橡胶（EPDM）共混来解决，EPDM有完全饱和的主链，耐臭氧和耐氧化性优良，但其老化后会产生交联而变硬。所以，EPDM与IIR功能共混不仅有极好的耐老化性能，而且能互相弥补缺陷。

在纤维领域，聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维模量较高、挺性好，但吸湿性差、难染色、难黏结，而聚酰胺6纤维的断裂功较大（抗冲击性好）、易染，但模量较低，将两者共混则可实现性能上的互补。

（2）显著提高聚合物材料的某一性能 最为典型的例子就是橡胶或热塑弹性体增韧塑料和塑料增强橡胶，例如将天然橡胶混入聚苯乙烯可以改变聚苯乙烯的脆性，使之变得更为坚韧和耐冲击；PA对NBR就有较大的补强作用，而且可以改善NBR的耐热、耐油及耐化学腐蚀性。有关这方面的例子在本书的第7章中将有详细介绍。

（3）改善聚合物材料的加工性能 对于性能优异但较难加工的聚合物，与流动性好的熔融聚合物共混可以方便成型。在一些特殊领域如航空领域常要求材料能耐高温，而耐高温的高分子材料往往因熔点高、熔体流动性低、缺乏适宜的溶剂而难以加工成型。例如，聚酰亚胺是一种高性能耐高温材料，但其难熔融、难溶解，很难成型，加入聚苯硫醚共混后很容易注射成型，并且不显著影响聚酰亚胺的耐高温和高强度的特性。

（4）开发具有特殊性能的聚合物材料 采用具有特殊性能的聚合物共混改性，可以获得全新功能的高分子材料，例如将聚烯烃和壳聚糖共混可以获得具有抗菌功能的材料；将硅树脂加入聚烯烃材料可以使材料获得自润滑性；将溴代聚醚加入聚酯可以获得耐燃性聚酯；在聚合物中加入具有导电性能的聚苯胺可以获得导电高分子材料等。

（5）提高聚合物材料的性价比 对于一些性能卓越、价格昂贵的工程塑料，在不影响其性能时，加入一些价格便宜的通用塑料进行共混，可以大大降低材料的成本，从而提高性价比。如聚酰胺、聚碳酸酯、聚苯醚等与聚烯烃共混，橡胶和一些普通塑料共混，以及塑料和一些废旧塑料或废胶粉共混等。

总之，采用共混技术对已有材料改性几乎是高分子材料加工、应用和新材料开发中不可或缺的技术和过程，同时在学习和实践共混技术的过程中能真正领悟聚合物结构/性能关系，这对高分子材料其他内容的学习和研究将有极大的帮助。

习 题

1. 名称解释

- ①共混改性；②化学改性；③高分子合金；④动态硫化
2. 聚合物共混改性比其它改性方法具有哪些优势？
3. 聚合物共混改性的发展趋势是什么？
4. 聚合物共混改性有哪些方法？

第 2 章 聚合物共混的热力学

聚合物间的相容性是决定多组分体系物理性质的重要因素。本章讲的相容性是指分子水平上至少是高分子链段水平上的均匀混合，即热力学相容性，此概念有别于从实用角度提出的相容性概念，后者是指共混物各组分之间彼此相互容纳的能力。本章所研究的对象为热力学相容，首先介绍共混聚合物相容性热力学基础知识，然后讨论相分离的临界条件以及相图，最后讨论聚合物相分离机理。

2.1 共混聚合物基本热力学性质

不同物质相混合，能否生成分子水平的混合物取决于热力学判据：

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2-1)$$

式中， ΔG_m 为混合吉布斯自由能； ΔH_m 为混合热； ΔS_m 为混合熵； T 为热力学温度。

若共混体系的 $\Delta G_m < 0$ ，则可满足热力学相容的必要条件。 ΔG_m 由两个部分组成： ΔH_m 和 ΔS_m 。为满足 $\Delta G_m < 0$ 的条件，就需要对比混合过程中 ΔH_m 和 ΔS_m 对于吉布斯自由能的贡献。

在混合过程中，熵总是增大的，混合熵总为正值，是有利于混合的。但是，对于聚合物共混， ΔS_m 的数值总是很小的，特别是对于 ΔH_m 数值较大的体系， ΔS_m 对 ΔG_m 的贡献是可以忽略的。因而， $\Delta G_m < 0$ 的条件能否成立，就主要取决于混合过程中的热效应（ ΔH_m ）了。当 $\Delta H_m < 0$ 时， $\Delta G_m < 0$ ；当 $\Delta H_m > 0$ 时，只有 $\Delta H_m < T\Delta S_m$ ，才有 $\Delta G_m < 0$ 。下面首先回顾一下 Flory-Huggins 格子模型理论的混合熵、混合热、混合吉布斯自由能。

2.1.1 混合熵

为了描述高分子溶液的热力学性质，Flory 和 Huggins 借助了金属的晶格模型，考虑了高分子的长链分子结构，于 1942 年提出了适用于不可压缩高分子溶液的统计热力学理论，即 Flory-Huggins 格子模型理论。随后将该理论推广到多组分高分子-高分子体系、多分散性高分子混合体系、超临界气体-多分散高分子混合体系及剪切流动体系，并获得了广泛的应用。

由 Flory-Huggins 格子模型理论得到高分子溶液的混合熵表达式为：

$$\Delta S_m = -R(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \quad (2-2)$$

式中， R 为气体常数； n_1 和 n_2 、 φ_1 和 φ_2 则分别为小分子溶剂和高分子溶质在溶液体系中的摩尔数和体积分数。

而由两种小分子形成的理想溶液的混合熵为：

$$\Delta S_m^i = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (2-3)$$

式中， x_1 和 x_2 分别为溶剂和溶质的摩尔分数。

与理想溶液的混合熵相比，高分子溶液的混合熵中体积分数代替了摩尔分数，但计算所得到的 ΔS_m 比理想溶液的混合熵的计算值要大得多。这是因为高分子是由许多重复单元组成的长链分子，或多或少具有一定的柔顺性，即每个分子本身可以采取许多构象，因此高分

子溶液中分子的排列方式比同样分子数目的小分子溶液的排列方式多得多。

将格子模型理论推广到多分散性聚合物混合体系，可得其混合熵：

$$\Delta S_m = -R(n_1 \ln \varphi_1 + \sum_i n_i \ln \varphi_i) \quad (2-4)$$

式中， n 和 φ 分别是各种聚合物溶质的摩尔数和体积分数； \sum 是对多分散试样的各种聚合度组分进行加和（不包括溶剂）。

该理论也可以推广到高分子-高分子体系。广义地说，共混聚合物也是一种溶液，两者之间的相容性可以用热力学理论进行分析。令 A、B 两种聚合物分子链中分别含有 x_A 和 x_B 个“链段”，在共混物中两种“链段”的物质的量分别为 n_A 和 n_B ，体积分数分别为 φ_A 和 φ_B ，则有：

$$\Delta S_m = -R(n_A \ln \varphi_A + n_B \ln \varphi_B) \quad (2-5)$$

2.1.2 混合热

在 Flory-Huggins 格子模型理论中，相邻格子间有三种相互作用：溶剂/溶剂、链节/链节、溶剂/链节，假设其相互作用能量分别为 W_{11} 、 W_{22} 和 W_{12} 。体系中小分子溶剂、高分子溶质的体积分数分别为 φ_1 和 φ_2 。 W_{11} 、 W_{22} 均为混合前就存在的，对混合热有贡献的仅有 W_{12} 。每生成一对 W_{12} 就要破坏半对 W_{11} 和半对 W_{22} ，此过程中的混合热为：

$$\Delta W_{12} = W_{12} - \frac{W_{11} + W_{22}}{2} \quad (2-6)$$

等距离的紧邻格子数称为配位数 Z ，假设高分子的“链段”数为 x ，则一个高分子周围有 $(Z-2)x+2$ 个空格，当 x 很大时可近似等于 $(Z-2)x$ ，每个空格被溶剂分子所占有的概率为 φ_1 ，也就是说一个高分子可以生成 $(Z-2)x\varphi_1$ 对作用能为 W_{12} 的相互作用，则有：

$$\Delta H_m = (Z-2)x\varphi_1 N_2 \Delta W_{12} = (Z-2)\varphi_2 N_1 \Delta W_{12} \quad (2-7)$$

式中， N_1 、 N_2 分别为溶液中溶剂和溶质的分子个数。令相互作用参数 χ ：

$$\chi = \frac{(Z-2)\Delta W_{12}}{kT} \quad (2-8)$$

χ 是一个无量纲的量，称为 Flory-Huggins 常数，物理意义为一个溶质单元被放入溶剂中作用能变化与动能之比，它直接描述了链段与溶剂分子间的相互作用。由式(2-6)和式(2-7)可得 ΔH_m 的表达式为：

$$\Delta H_m = \chi k T N_1 \varphi_2 = \chi R T n_1 \varphi_2 \quad (2-9)$$

χ 取决于 ΔW_{12} ：对于无热效应的溶剂体系，有 $\Delta W_{12}=0$ 和 $\chi=0$ ；对于溶剂与大分子链段相互作用强于无热效应的溶剂体系，有 $\Delta W_{12}<0$ 和 $\chi<0$ ；对于弱于无热溶剂的体系，有 $\Delta W_{12}>0$ 和 $\chi>0$ 。

推广到高分子-高分子体系，和混合熵一样，还是令 A、B 两种聚合物分子链中分别含有 x_A 和 x_B 个“链段”；在共混物中两种“链段”物质的量分别为 n_A 和 n_B ；体积分数分别为 φ_A 和 φ_B ，则有：

$$\Delta H_m = \chi R T x_A n_A \varphi_B = \chi R T x_B n_B \varphi_A \quad (2-10)$$

2.1.3 混合自由能

将式(2-2)和式(2-9)代入式(2-1)，可得到高分子溶液的混合自由能为：

$$\Delta G_m = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + \chi n_1 \varphi_2) \quad (2-11)$$

将式(2-5)和式(2-10)代入式(2-1)，可得到高分子-高分子体系的混合自由能：

$$\Delta G_m = RT(n_A \ln \varphi_A + n_B \ln \varphi_B + \chi x_A n_A \varphi_B) \quad (2-12)$$

由前述讨论可知， $\Delta G_m < 0$ 的条件能否成立，主要取决于混合过程中的热效应 (ΔH_m)，而热效应的大小主要由体系的 χ 值决定。

2.2 共混聚合物相分离的热力学

本节在共混聚合物基本热力学性质的基础上，首先讨论了不同温度 (不同 χ 值) 下共混体系自由能随体系组分变化的各种情况，得到了相分离的临界条件。然后以更实用的溶度参数代替 χ 值，对共混体系的热力学相容性进行了进一步的探讨。

2.2.1 共混聚合物相分离的热力学和临界条件

广义地说，共混聚合物也是一种溶液，两者之间的相容性可以用热力学理论进行分析。前面已由 Flory-Huggins 格子模型理论得到了聚合物共混体系的自由能。为了便于讨论，现假设每个格子的体积均为 V_u ，体系的总体积为 V ，则链段 A 和链段 B 的体积分数分别为：

$$\varphi_A = \frac{x_A n_A V_u}{V} \text{ 及 } \varphi_B = \frac{x_B n_B V_u}{V} \quad (2-13)$$

则混合自由能的表达式(2-12) 可改写为：

$$\Delta G_m = \frac{RTV}{V_u} \left(\frac{\varphi_A}{x_A} \ln \varphi_A + \frac{\varphi_B}{x_B} \ln \varphi_B + \chi_1 \varphi_A \varphi_B \right) \quad (2-14)$$

这里，括号内前两项是熵对自由能的贡献，第三项是焓的贡献。显然 A、B 的混合是否能得到均相共混物，取决于熵项和焓项的相对大小。就熵项来说， x_A 和 x_B 越大，其值越小。另一方面，作用参数 χ 越大，焓项越大。所以体系能否互容取决于 χ 、 x_A 和 x_B 的数值。

现在我们假设 $x_A = x_B = 100$ ，选定一系列的 χ 值，考查 ΔG_m 随 φ_A 和 φ_B 的变化情况 (图 2-1)。

当 χ 很小时 (如 $\chi = 0.01$)，焓项贡献极小，体系的 ΔG_m 在整个组成范围内都小于零；且曲线具有一个极小值，此时在整个组成范围内体系都是均相的。相反，当 χ 值较高 (如 $\chi = 0.1$) 时，熵项较焓项小，在整个组成范围内 ΔG_m 大于 0，曲线具有极大值，此时任何组成的共混物的自由能均比相应的纯 A 和纯 B 的自由能要高，故 A 和 B 在整个组成范围内不可能形成稳定的均相体系。

在 χ 取某些中间数值 (如 $\chi = 0.03$) 时，虽然体系在整个组成范围内 ΔG_m 小于零，即共混过程自发进行，但此时曲线有两个极小值 (称为双节点)，即有两个极小自由能的组成： φ' 和 φ'' 。这样，如体系的总组成处于 φ' 和 φ'' 之间，它便会产生相分离，形成组成分别为 φ' 和 φ'' 的两相，因为这样可使体系得到更小的自由能。也就是说，体系不再是在全部组成范围内是均相的。这一讨论也适合于 $x_A \neq x_B$ 的情况，不过此时 ΔG_m 对组成的曲线不再是对称的。

从图 2-1 中还可以看出，这类具有两个极小值的曲线必定有两个拐点 (K 和 I)。在拐点处函数的二阶导数为零。另外， χ 很小时，曲线只有一个极值，随着 χ 变大，必定会出现一个临界的 χ 值，超过临界值后就会出现两个极小值和两个拐点，而体系处于临界状态的条

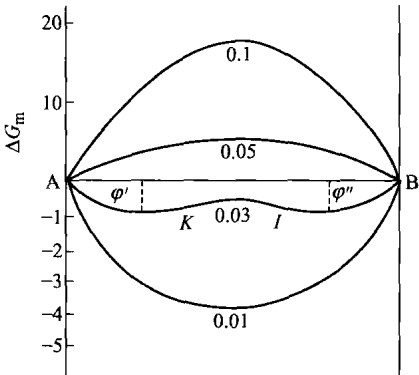


图 2-1 A、B 共混体系的 ΔG_m 对组成的变化 (曲线旁的数值是相应的 χ 值)

件就是二阶导数和三阶导数均为零，即

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \varphi_A^2} = 0 \quad \text{和} \quad \frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial \varphi_A^3} = 0 \quad (2-15)$$

同时有

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \varphi_B^2} = 0 \quad \text{和} \quad \frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial \varphi_B^3} = 0 \quad (2-16)$$

由式(2-15)或式(2-16)可解出 A、B 临界的体积分数 φ_{AC} 和 φ_{BC} ：

$$\varphi_{AC} = \frac{x_B^{1/2}}{x_A^{1/2} + x_B^{1/2}}, \varphi_{BC} = \frac{x_A^{1/2}}{x_A^{1/2} + x_B^{1/2}} \quad (2-17)$$

同时解出临界的 χ 值 (χ_C)：

$$\chi_C = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{x_A^{1/2}} + \frac{1}{x_B^{1/2}} \right)^2 \quad (2-18)$$

由式可以看出， χ_C 随着试样分子量增大而减小。由于聚合物的分子量通常很高，所以发生相分离的临界 χ_C 通常很小。当 $\chi < \chi_C$ 时，共混聚合物才能在全部组成范围内形成热力学上相容的均相体系。当 $\chi > \chi_C$ ，但 $\Delta G_m < 0$ 时，两种聚合物只能在某种组成范围内形成均相体系。 χ 值增大至 $\Delta G_m > 0$ 时，两种聚合物在任何组成下均将发生相分离，形成热力学上不相容的非均相体系。

假设体系中 A 和 B 的相互作用参数 $\chi > \chi_C$ ， $\Delta G_m < 0$ ，且 $x_A = x_B = x$ ，则式(2-18)可简化为：

$$\chi_C = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{x_A^{1/2}} + \frac{1}{x_B^{1/2}} \right)^2 = \frac{2}{x} \quad (2-19)$$

对于前面讨论的特例 $x_A = x_B = 100$ ，则 $\chi_C = 0.02$ 。而对于一般的聚合物， χ 均高于此临界值，故大多数的聚合物-聚合物共混均不能形成均相体系。对于给定的聚合物-聚合物体系来说，在给定温度下， χ 为常数。同样，我们也可利用式(2-19)得到体系由均相过渡到多相时的分子量，即 $\chi_C = 2/\chi$ ，这里 χ_C 就是临界的“链段”数，通常也可视为临界聚合度。其意义是，A、B 的聚合度大于 χ_C 时为多相，小于 χ_C 时则为均相。由此可以看出，分子量对相容性的影响是很重要的。但从实验方面对其进行定量研究却并不容易。首先是因为不易选择到合适的研究体系，对于 χ 值较高的共混物，只有当分子量小到数千或更低时才能相容，研究的意义不大。

上面详细讨论了 ΔG_m 随 χ 值变化的情况，但是聚合物间的相互作用参数 χ 是不易直接从实验测定的。为了更为直观的讨论聚合物共混体系的热力学相容性，我们可以用更普通的物理量——溶度参数 δ 来讨论共混过程的热效应。

2.2.2 溶度参数

Hildebrand 早在 20 世纪初就注意到物质间的相互溶解能力取决于它们内聚能的差别，并推导出相应的 Hildebrand 公式。其后该公式又被应用于聚合物中，得到了非极性（或弱极性）聚合物混合时热量变化的 Hildebrand 公式：

$$\Delta H_m = V_m \varphi_A \varphi_B (\epsilon_A^{1/2} - \epsilon_B^{1/2})^2 \quad (2-20)$$

式中， φ_A 和 φ_B 为 A、B 聚合物的体积分数； ϵ_A 、 ϵ_B 为 A、B 聚合物的内聚能密度； V_m 为混合后的总体积。

引入溶度参数的概念，其定义为内聚能密度的平方根：

$$\delta = \sqrt{\epsilon} = \sqrt{\Delta E/V_m} = \sqrt{(\Delta H - RT)/V_m} \quad (2-21)$$

式中， ΔE 为内聚能； V_m 为摩尔体积； ΔH 为蒸发热。

则式(2-20) 变为：

$$\Delta H_m = V_m \varphi_A \varphi_B (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (2-22)$$

式(2-22) 给出了混合过程中的焓变与组成聚合物的溶解度参数之间的关系。此式在形式上与低分子化合物的相应表达式是相同的。将式(2-22) 与式(2-14) 中焓项比较，并将 φ_A 用式(2-13) 表示，可得到：

$$\chi = \frac{V_u}{RT} (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (2-23)$$

由式(2-23) 可以讨论给定的 $(\delta_A - \delta_B)$ 值产生相分离的临界分子量或是给定分子量时产生相分离的临界溶解度参数之差。前面已给出，当 $M_A = M_B$ 时，作用参数 χ 与临界“链段”数 χ_C 有简单关系 $\chi_C = 2/\chi$ ，代入式(2-23) 有：

$$\chi_C = \frac{2}{\chi} = \frac{2RT}{V_u (\delta_A - \delta_B)^2} \quad (2-24)$$

进而可以得到临界的分子量为：

$$M_C = \chi_C V_u \rho = \frac{2RT \rho}{(\delta_A - \delta_B)^2} \quad (2-25)$$

式中， ρ 为聚合物的密度。根据该式也可计算给定分子量时临界的 $\delta_A - \delta_B$ 值。取 $R = 8.31 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ ； $T = 298 \text{ K}$ ； $\rho = 1 \text{ g}/\text{cm}^3$ ，计算结果如表 2-1 所示。

表 2-1 临界分子量和 $\delta_A - \delta_B$

M_C	$\delta_A - \delta_B / (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$	M_C	$\delta_A - \delta_B / (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$
1000	2.22	100000	0.224
5000	1.0	500000	0.10
10000	0.69	1000000	0.069
50000	0.336	5000000	0.031

根据表 2-1 可对聚合物的相容性作一些粗略的预测。例如，相对分子质量为 10^5 的 A 和 B 两聚合物，两者完全相容的条件是 $\delta_A - \delta_B < 0.224 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。从表 2-2 中所列的聚合物的溶解度参数值来看，这显然是一个难以满足的条件，绝大多数聚合物对都不能满足，即使组成聚合物的化学结构很相似也不能满足。事实上，目前实验上发现的完全相容的高分子合金体系，绝大多数是组成聚合物间具有特殊的相互作用（如氢键）。另一方面，利用表 2-1 还可在已知体系时，预测其可相容的分子量范围。例如，若 $\delta_A - \delta_B = 0.69$ ，那么仅当 $M_A = M_B < 10000$ 时才有可能得到完全相容的共混体系。

表 2-2 常见聚合物的溶解度参数

聚合物	$\delta / (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$	聚合物	$\delta / (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$
聚丙烯	18.4~19.4	聚碳酸酯	19.4~20.1
聚乙烯	16.2~16.6	聚乙烯醇	25.8~29.1
聚苯乙烯	17.8~18.6	聚丁二烯	16.6~17.6
聚氯乙烯	19.4~20.5	聚醋酸乙烯酯	19.0~22.6
聚氨酯	20.5	聚丙烯腈	26.0~31.5
环氧树脂	19.8~22.3	醋酸纤维素	23.3
聚甲基丙烯酸甲酯	18.4~19.4	聚甲醛	20.9~22.5

下面再简单地讨论溶度参数的测量。对于小分子，可先测定蒸发热，再根据定义式(2-21)求得。但是聚合物远在其蒸发温度之下就会发生降解或分解，溶度参数的测定只能用间接方法测定。

(1) 特性黏度法（用于非交联聚合物） 在不同溶度参数的溶剂中测定聚合物的特性黏度，具有最高特性黏度的那种溶剂应与聚合物的溶度参数最接近，见图 2-2(a)。

(2) 溶胀平衡法（用于交联聚合物） 用不同溶度参数的溶剂对聚合物进行溶胀，达到平衡时，能最大限度地溶胀聚合物的溶剂的溶度参数，应与聚合物的溶度参数最接近。溶胀的程度用溶胀度 Q 度量：

$$Q = \frac{W - W_0}{W_0} \times \frac{1}{\rho_s} \quad (2-26)$$

式中， W 为溶胀样品质量； W_0 为干样品质量， ρ_s 为溶剂的密度。

当小分子进入网络体内和网络体自动回复达到一个平衡时，网络就停止溶胀，这个状态称作平衡溶胀，此时溶胀度达到最大，记为 Q_e 。图 2-2(b) 为不同溶剂的平衡溶胀度对溶剂溶度参数的曲线，其峰值可确定聚合物的溶度参数。

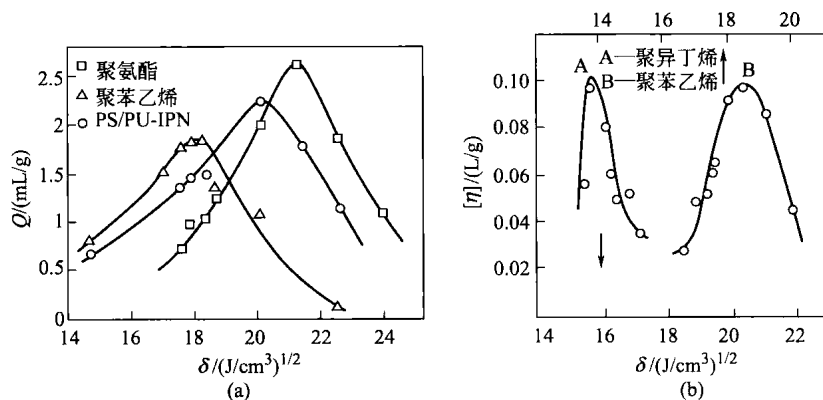


图 2-2 利用溶胀度和特性黏度测溶度参数

由上述讨论可知，利用相互作用参数 χ 和溶度参数探讨聚合物热力学相容性，虽然都具有一定理论上的意义，但在实际应用中均有自身的局限性。基于此，要通过共混的方法对聚合物进行改性研究，了解共混聚合物的相图就显得格外的重要了。

2.3 聚合物共混体系的相图

相图可方便地用来描述多组分聚合物的相容性，在聚合物共混体系的讨论中经常用到，故对此作简单介绍。由聚合物 A 和聚合物 B 组成的共混体系，其相容性与温度、组成以及分子量有关。它们之间的关系就构成相图。

2.3.1 聚合物共混体系相图的绘制

通过控制温度大小在一定范围内变化，可以得到一系列带有两个极小值的随体系组成变化的曲线（见图 2-3），将这些曲线上的拐点相连而成的曲线就是旋节线，将这些曲线的极小值相连形成一条曲线（双节线），即为共混体系发生相分离行为的边界曲线。在这条曲线以外的区域，共混体系是稳定的均相体系，在曲线以内的区域即为分相区域。在实际应用过