

翻译版

聚合物共混物： 组成与性能

上卷

〔美〕 D.R. 保罗 主编

〔英〕 C.B. 巴克纳尔

殷敬华 韩艳春 安立佳 译校
杨德才 马荣堂 李滨耀



科学出版社
www.sciencep.com

图字:01-2001-2122

内 容 简 介

本书对聚合物共混物各个领域的最新进展进行了全面介绍。全书分为上、下卷。其中上卷主要涉及与聚合物组成有关的物理、化学和加工方面的问题及有关其结构方面的表征和调控;下卷主要阐述在实际应用中如何充分利用聚合物共混物的潜在性能。

本书可供高等院校高分子科学与工程、材料科学与工程等专业师生以及相关的科研技术人员参考。

Polymer Blends: Formulation & Performance

D. R. Paul and C. B. Bucknall

©2000 by John Wiley & Sons, Inc.

All rights reserved. Authorized translation from the English language edition published by John Wiley & Sons, Inc.

图书在版编目(CIP)数据

聚合物共混物:组成与性能/(美)D. R. 保罗,(英)C. B. 巴克纳尔主编;殷敬华等译校. —北京:科学出版社,2004

ISBN 7-03-011934-7

I. 聚… II. ①保…②巴…③殷… III. 高聚物-共混 IV. O63

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 072692 号

责任编辑:杨 震 刘俊来 龔伶伶 / 责任校对:刘小梅

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004年5月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2004年5月第一次印刷 印张:57 1/4

印数:1—3 000 字数:1 296 000

定价:130.00 元(上、下卷)

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

中文版序

由上、下两卷组成的《聚合物共混物:组成与性能》一书自出版以来已被科学界广为接受,并受到普遍的好评与欢迎。该书对聚合物共混物各个领域的最新进展进行了全面介绍,为对该类重要材料感兴趣的科学家和工程师提供了极有价值的资料来源。然而,作为主编,我们也意识到许多英语阅读能力有限的潜在读者,甚至那些有一定英语水平的读者都希望将该书用他们的母语翻译出来。现在,我们欣喜地获悉该书已译成中文,并由科学出版社出版,将面向更多的读者。

由于中国是聚合物产品发展最迅速的市场之一,因此我们相信,该书中文版的出版既是及时的,也是恰当的。显而易见,中国生产和消费聚合物产品的能力和数量不断增大,需要继续研究、开发聚合物共混物(冶金学家用合金化)的新技术,对现有材料进行剪裁,以满足各种特殊的应用要求。我们期望该书能为那些寻求以共混物为基础研发产品或在该领域从事研究的专业人员提供知识来源或指导。我们也期望由来自世界各地的专家们撰写的各个章节组成的专著对那些在中国、亚洲和世界其他地方开发市场的我们的中国朋友是有用的。我们还饶有兴趣地注意到该书中有几章是由在中国出生的作者撰写的,他们一方面与中国保持了非常密切的联系,一方面在讲英语的土地上发展他们的研究事业。

我们希望该书中文版的出版有助于提高中国国内的大学和工业界在聚合物共混物方面的研究兴趣,帮助和引导研究工作,在科学和技术上达到一个新的水平。我们确实希望,在该书下次重版时,会有许多来自中国实验室的作者参与。我们还希望我们的中国同事在他们卓越的研究工作中应用该书的内容,并对其相应的知识基础进行扩充和发展。

D. R. 保罗

C. B. 巴克纳尔

2003年2月12日

原 书 序

近 20 年来,聚合物共混物或合金在基础研究和技术及市场开发两个方面的规模和技术先进性都获得了很大的进步。进入 21 世纪后,我们认为将该领域取得的进步加以总结,并用于教育和指导该领域的专业人员是非常必要的。本书分上、下两卷出版,由多位作者撰写并汇编而成,可作为 1978 年出版的 Paul(保罗)和 Newman(纽曼)主编的《聚合物共混物》一书的新版本(请参阅第 1 章后的参考书目)。本书拟由各章组成一个有机的整体,而不是各独立章节的简单汇集。为此,我们做了很大努力,将各章的内容和风格进行了协调和统一。我们希望每一位作者不要将所承担的章节写成百科全书式的文献总结或某一领域的进展综述。要求作者做到以下三点:①为该领域的新人提供足够的基础知识;②对文献进行精选,只给出那些最重要的引文(不对每篇引文进行介绍);③对重要的概念阐述清晰、简明、扼要,能充分吸引读者的注意力,采用的图表要精选。

本书出版的目的是为专业人员今后几十年提供权威性的知识储备,并帮助确定将来的研究领域和产品发展方向。上、下两卷在篇幅上大体相等。上卷的副标题是《组成》,主要涉及与聚合物组成有关的物理、化学和加工方面的问题及有关其结构方面的表征和调控。下卷的副标题是《性能》,主要阐述在实际应用中如何充分利用聚合物共混物的潜在性能。本书的侧重点是力学性能,但其他性能也在相关章节中做了介绍。更通俗地讲,上卷的内容是关于结构方面的,下卷的内容是关于性质方面的。因此,本书为读者提供了全球专家们都可注意到的关于聚合物共混物的结构-性质间关系的广阔视野。

各位作者均为多年的朋友和同事,尽管各自的研究兴趣不尽相同,但是相互间在许多领域存在交叉。这些领域上的差异和类似性对于早在 1994 年就已开始准备的写作计划很有益处,并最终促成了本书的面世。为了在范围、内容和作者的选择上达成一致的意見,必须要有一个共同点。出于领域专长不同的考虑,上卷由 Paul(保罗)负责,下卷由 Bucknall(巴克纳尔)负责。

对于给予我们以鼓励并在许多方面提出了宝贵意见的同事和朋友们在此表示衷心感谢。

D. R. 保罗
C. B. 巴克纳尔

译校者前言

《聚合物共混物》(*Polymer Blends*)一书是由 D. R. 保罗和 C. B. 巴克纳尔主编、来自全球的 57 位著名学者和资深专家撰写的有关聚合物共混物的专著。本书是 1978 年出版的保罗和纽曼(Newman)主编的《聚合物共混物》一书的新版本。全书涵盖了第一版出版以来近 20 年有关聚合物共混物在理论和实践两个方面取得的重大进展,并对该领域的新发现、现状和将来的发展趋势进行了全面、系统的介绍和论述。本书的出版无论是对从事材料科学研究或应用的启蒙者,还是对资深专家均有重要的启迪和参考价值。

本书分为上、下两卷出版。上卷由热力学(第 1 章,殷敬华译校,第 2~8 章,孙昭艳、安立佳译校)、表征(第 9~12 章,杨德才、殷敬华译校)和结构形成(第 13~18 章,施德安、张军、周子南、宋永贤、殷敬华译校)等三个部分组成;下卷由力学性能和断裂力学(第 19~27 章,韩艳春、李滨耀译校)、特殊性能的聚合物共混物(第 28~30 章,马荣堂、殷敬华译校)、增强聚合物共混物(第 31~33 章,马荣堂、殷敬华译校)、弹性体共混物(第 34~35 章,马荣堂、殷敬华译校)和回收(第 36 章,马荣堂、殷敬华译校)等五个部分组成。由殷敬华统稿、审阅全稿和对部分章节进行文字润色。

本书在翻译和出版过程中得到科学出版社的大力支持和帮助、国家自然科学基金重大项目(项目批准号 50390090)的资助、中国科学院长春应用化学研究所和国内相关单位同行的鼓励。柯卓和罗春霞承担了打印、图表扫描和计算机文字处理的工作,在此一并致以衷心感谢。

由于译校者的水平有限,曲译、漏译或其他不妥和错误之处在所难免,敬请读者不吝指正。

译校者

2002 年 10 月于长春

目 录

中文版序

原书序

译校者前言

第 1 章 引言	1
1.1 框架	1
1.2 组成	2
1.2.1 热力学	2
1.2.2 表征	3
1.2.3 结构形成	4
1.3 性能	5
1.3.1 力学性质及断裂力学	5
1.3.2 特殊性能的共混物	6
1.3.3 增强共混物	7
1.3.4 弹性共混物	7
1.3.5 回收	8
1.4 小结	8
参考文献	9

热 力 学

第 2 章 高分子溶液及其共混物的统计热力学	11
2.1 引言	12
2.2 可压缩溶液的热力学	12
2.2.1 相稳定性	12
2.2.2 热致相分离	13
2.3 溶液热力学的近代处理方法	15
2.3.1 作为系综平均的化学势表示	15
2.3.2 硬分子模型	17
2.3.3 一些分子模拟的结果	19
2.4 格子流体模型的建立	25
2.4.1 不存在吸引相互作用的化学势	25
2.4.2 构型熵	27
2.4.3 构型能	28
2.4.4 Helmholtz 自由能	29

2.4.5 具有吸引相互作用的状态方程	29
2.4.6 具有吸引相互作用的化学势	30
2.5 Flory-Huggins 模型的回顾	31
2.6 高分子共混物的其他模型	33
2.6.1 SAFT	33
2.6.2 PRISM	34
2.6.3 LCT	35
2.7 小结	35
参考文献	36
附录 A	38
附录 B	40
第 3 章 基于平均场近似的聚合物-聚合物相互作用	42
3.1 引言	43
3.2 共混物相容性的热力学准则	43
3.3 二元相互作用模型	45
3.3.1 历史回顾	45
3.3.2 理论发展	46
3.3.3 处理序列分布效应方面的扩展	48
3.4 共混物相行为的预测和分析	48
3.4.1 实验结果	48
3.4.2 一般方法	49
3.4.3 二元相互作用模型的应用	50
3.5 估算相互作用能的其他方法	59
3.5.1 溶解度参数	59
3.5.2 小角中子散射	59
3.5.3 熔点沉降	60
3.5.4 量热法	60
3.5.5 吸附	60
3.5.6 光谱	60
3.6 二元相互作用能表	60
3.7 界面性质的预测和分析	64
3.8 小结	65
参考文献	66
第 4 章 氢键体系	69
4.1 引言	69
4.2 作为聚合物共混物特殊相互作用探针的红外光谱	70
4.3 缔合模型:直觉的第一步	72
4.4 一些实验结果与理论预测的比较	75

4.4.1 描述氢键数目参数的测定	75
4.4.2 相行为的预测	78
4.5 共混物、共聚物和低相对分子质量模拟物的分子间缔合	81
4.6 形成氢键的统计热力学	83
4.7 连通性和屏蔽效应:计算接触对	88
4.8 分子内屏蔽:红外光谱结果	91
4.9 复杂因素:可达性和隔离问题	93
4.10 预测相行为:屏蔽效应的引入	97
4.11 分歧:非氢键键合的共混物和溶液	99
致谢	100
参考文献	101
第5章 通过模拟物量热测定观察聚合物共混物	103
5.1 引言	103
5.2 热力学背景和理论方法	104
5.3 实验考虑及模型化合物的选择	108
5.4 模拟物量热法在聚合物共混物中的应用	114
5.4.1 与利用其他方法获得的相互作用能的对比	114
5.4.2 包含无规共聚物的共混物以及减弱介质相互作用	115
5.4.3 包含强相互作用的共混物	116
5.5 溶解热	119
5.6 小结	121
参考文献	121
第6章 结晶聚合物的共混物	124
6.1 引言	124
6.2 相容共混物	125
6.2.1 微观结构	125
6.2.2 结晶	128
6.2.3 熔融和熔点降低	131
6.2.4 共结晶	135
6.3 多相混合物	136
参考文献	137
第7章 刚性链(液晶)聚合物共混物的基本原理	139
7.1 引言	140
7.2 Flory 格子模型:溶致体系	141
7.2.1 向列型流体 Flory 格子模型的本质:棒状分子溶解在无热溶剂中	141
7.2.2 棒状分子溶解在不良溶剂中	144
7.2.3 多分散性棒状分子溶解在无热溶剂中	145
7.2.4 溶剂中棒状和线团状分子的共混物	145

7.2.5 具有柔性侧链的棒状分子与线团状分子组成的共混物	147
7.3 Flory 格子模型:热致体系	147
7.3.1 基本考虑	147
7.3.2 纯流体	148
7.3.3 棒状和线团状分子组成的热致共混物	149
7.3.4 棒状和线团状分子组成的热致共混物:多分散的影响	152
7.4 液晶聚合物的相稳定性	152
7.4.1 相稳定性的基本概念	152
7.4.2 液晶相图的 Spinodal 曲线	154
7.4.3 液晶聚合物的相稳定性:形态	155
7.5 小结	159
参考文献	159
第8章 聚烯烃共混物的热力学	161
8.1 引言	161
8.2 测定方法	162
8.2.1 中子散射	162
8.2.2 核反应分析	164
8.2.3 光散射	164
8.2.4 纯组分的 PVT 数据	164
8.2.5 其他方法	165
8.3 结果	165
8.4 解释	169
8.4.1 规则共混物	169
8.4.2 非规则共混物	170
8.5 应用	172
8.6 小结	172
参考文献	173

表 征

第9章 形态结构的显微学方法表征	176
9.1 引言	176
9.2 基本方法	177
9.2.1 相观察	177
9.2.2 分散相尺寸	185
9.2.3 分散均匀性	189
9.3 应用	192
9.3.1 组分分布	192
9.3.2 重组过程	195

9.3.3 美感缺陷	199
9.3.4 破坏过程	201
9.4 新出现的方法	203
9.5 小结	204
致谢	204
参考文献	204
第 10 章 聚合物共混物的黏弹表征	210
10.1 固体聚合物共混物的热分析	210
10.2 聚合物共混物的玻璃转变	211
10.3 黏弹表征技术	213
10.3.1 介电松弛谱	213
10.3.2 动态力学热分析	215
10.4 相容聚合物共混物中的动态非均匀性	216
10.5 含有可结晶组分的聚合物共混物	220
参考文献	227
第 11 章 光学表征:光散射、双折射和椭圆偏振法	230
11.1 引言	230
11.2 原理和技术	231
11.2.1 光散射	231
11.2.2 双折射	234
11.2.3 椭圆偏振法	235
11.3 应用	236
11.3.1 单相共混物中的局部有序	236
11.3.2 单相共混物中的链松弛	238
11.3.3 相分离	240
11.3.4 结晶和相分离间的竞争	243
11.3.5 反应共混物中尺寸减小和形态稳定性	245
11.3.6 聚合物-聚合物界面	246
参考文献	249
第 12 章 中子散射和聚合物共混物	252
12.1 引言	253
12.2 散射行为	254
12.2.1 小角中子散射	254
12.2.2 中子反射率	256
12.2.3 非弹性和准弹性中子散射	257
12.3 对聚合物共混物的应用	258
12.3.1 小角中子散射	258
12.3.2 中子反射	266

12.3.3 共混物中聚合物的动力学·····	269
12.4 小结·····	271
参考文献·····	271

结 构 形 成

第 13 章 热固性-热塑性高分子共混物的构成和表征 ·····	275
13.1 引言·····	275
13.2 热塑性聚合物在热固性聚合物的配料中的溶解性能·····	280
13.2.1 相图 ·····	280
13.2.2 寻找好的活性溶剂 ·····	283
13.2.3 各种相关体系 ·····	284
13.3 反应诱导相分离的分析·····	284
13.3.1 转变图·····	284
13.3.2 控制形态的生成 ·····	288
13.3.3 相分离过程中的转变 ·····	292
13.3.4 相分离和反应速率 ·····	293
13.4 固化高分子共混物的最终性能·····	294
13.4.1 韧性 ·····	294
13.4.2 其他性质 ·····	297
13.5 小结·····	298
参考文献·····	298
第 14 章 由缩聚高聚物组成的共混物中的化学反应:交换反应、分子和形态表征 ···	301
14.1 引言·····	301
14.2 相容和不相容聚合物共混物中的交换反应·····	302
14.2.1 聚酰胺-聚酰胺共混物 ·····	302
14.2.2 聚酯-聚酯共混物 ·····	306
14.2.3 聚酰胺-聚酯共混物 ·····	309
14.3 交换反应的分子表征·····	310
14.3.1 溶解性·····	310
14.3.2 红外光谱 ·····	310
14.3.3 NMR 波谱 ·····	314
14.3.4 热分析·····	317
14.3.5 梯度淋洗色谱 ·····	319
14.4 熔融加工条件对可结晶共混体系结晶和熔融行为的影响·····	320
14.4.1 结晶和熔融行为 ·····	320
14.4.2 结晶和半结晶结构 ·····	322
14.5 小结·····	329
致谢·····	329

参考文献	329
第 15 章 含嵌段共聚物的共混物的形态与性能	332
15.1 引言	332
15.2 纯嵌段共聚物的微相结构	333
15.3 嵌段共聚物和均聚物二元共混物的形态	335
15.3.1 实验研究	336
15.3.2 理论模拟	342
15.4 含有嵌段共聚物的三元共混体系	345
15.4.1 对称共混物	345
15.4.2 不对称共混物	348
15.4.3 界面张力	351
15.4.4 平衡形态与熔融共混的关系	353
15.4.5 界面黏合	355
15.5 小结与展望	356
致谢	356
参考文献	356
第 16 章 熔融加工过程中影响不相容聚合物共混体系相形态的因素	361
16.1 引言	361
16.2 液滴的形变与破裂理论	363
16.3 材料参数对形态的影响	366
16.3.1 黏度比	366
16.3.2 组成	368
16.3.3 弹性	370
16.3.4 剪切应力	371
16.3.5 界面改性	372
16.4 液滴状-纤维状形态的转变	375
16.5 复杂形态	377
16.5.1 共连续相	377
16.5.2 复合的液滴形态	378
16.6 加工方法对形态的影响	380
16.6.1 密炼机	380
16.6.2 单螺杆和双螺杆挤出	381
16.6.3 注射成型	383
16.7 小结	385
致谢	385
参考文献	385
第 17 章 反应增容	389
17.1 引言	390

17.2 加工过程中共聚物增容剂的形成	391
17.2.1 概述	391
17.2.2 反应分类	392
17.2.3 引入官能团	394
17.3 在反应性增容的共混物中形态的演变	395
17.3.1 概述	395
17.3.2 实例	396
17.3.3 空间排列稳定性的影响	398
17.3.4 端基构型的影响	399
17.3.5 相对分子质量和流变行为的影响	401
17.3.6 物理相互作用的影响	402
17.3.7 形态结构随时间的演变	404
17.4 工业上重要的共混物:结构-性能之间的关系	405
17.4.1 橡胶-增韧的聚酰胺	406
17.4.2 聚酰胺-聚丙烯共混物	407
17.4.3 聚酰胺-ABS共混物	407
17.4.4 聚碳酸酯-ABS共混物	409
17.4.5 PBT-ABS共混物	409
17.4.6 反应型核-壳结构冲击改性剂	409
17.4.7 聚苯醚-聚酰胺共混物	410
17.4.8 聚苯醚-聚酯共混物	412
17.4.9 聚苯醚-聚苯硫醚共混物	412
17.5 小结	413
参考文献	413
第18章 加工助剂	417
18.1 引言	417
18.2 制备与种类	418
18.3 加工助剂的作用	419
18.4 PVC的加工助剂	419
18.4.1 加工助剂对熔融的促进作用	419
18.4.2 熔融机理	422
18.4.3 表征	422
18.5 其他聚合物的加工助剂	424
18.5.1 聚偏二氯乙烯	425
18.5.2 聚乙烯醇	425
18.5.3 聚烯烃:润滑加工助剂	425
致谢	426
参考文献	426

第 1 章 引 言

D. R. PAUL

Department of Chemical Engineering and
Texas Materials Institute
The University of Texas at Austin
Austin, TX 78712-1062

C. B. BUCKNALL

School of Industrial & Manufacturing Science
Cranfield University
Cranfield, Bedford MK43 0AL, United Kingdom

- 1.1 框架
- 1.2 组成
 - 1.2.1 热力学
 - 1.2.2 表征
 - 1.2.3 结构形成
- 1.3 性能
 - 1.3.1 力学性质及断裂力学
 - 1.3.2 特殊性能的共混物
 - 1.3.3 增强共混物
 - 1.3.4 弹性共混物
 - 1.3.5 回收
- 1.4 小结
- 参考文献

1.1 框 架

撰写一本有关聚合物共混物或合金的专著有很多组织材料的方式。例如,人们可将重要的共混物中的某一种[如(聚 2,6-二甲基-1,4-苯醚)-聚苯乙烯、聚碳酸酯-ABS 等]列为一章,讨论的基本问题包括其组成、表征、性质和最终应用等。然而,这样组织材料将会造成内容的重复或重要概念的遗漏,某些章节将很快地变得很陈旧。以概念和原理组织材料似乎更能达到严密和经久不衰的效果,本书在编撰时即采用此方式。

显示如何组织材料的方框图及两卷中每一卷的副标题,如图 1.1 所示。图 1.1 给出了多相共混物,特别是那些力学行为特别重要的共混物在研发过程中所考虑的典型问题。左侧着重于共混物的组成,而右侧主要介绍共混物的性能。通常,该类产品的研发是一个多次重复的过程,如选择共混组分和工艺、对性能进行评价等,直至性能最后满足要求。为了更好地了解性能和组成之间的关系,研究者通常需对共混物的结构(形态)和相间的黏着性进行表征和测定。这一类属性通常受加工工艺、共混组分间的热力学相互作用和某一种自发的或预先设计的化学反应(交换反应、接枝反应)等因素的影响。显然,选择的共混组分的性质(如流变性质、化学性质和力学性能等)对形成的共混物或合金的性能有很重要的影响。产品的力学行为(例如硬度、韧性等)可通过复合理论或断裂力学等的相关原理和概念与共混物的结构和共混组分的性质相关联。产品的其他属性也需要进行考虑。

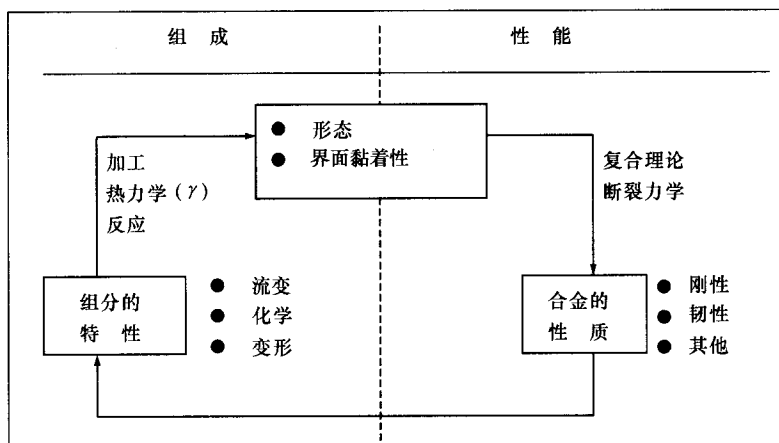


图 1.1 研发聚合物共混物或合金过程中采用的组成和性能评价周期的示意图

以下对本书两卷的内容作简要介绍,并对各个相关章节的组织 and 安排做必要的解释。上卷主要包括共混物的组成,下卷主要叙述共混物的性能。然而,在两者之间并没有绝对的界线,正如以前的讨论所指出的,两卷的两个主题间存在着相互交叉。

1.2 组 成

上卷的所有章节包括以下三个部分。

1.2.1 热力学

当两个聚合物 A 和 B 混合在一起时,在某一给定条件下,其平衡态(分相时的相图和界面性质)由热力学确定。由于在形成聚合物共混物时热力学具有特殊的重要性,且该问题来源于聚合物组分的高相对分子质量,因此本部分包括第 2~8 章共 7 章。

第 2 章对近年来在有关聚合物溶液和共混物的统计热力学理论和模拟方面获得的巨大进步进行了彻底的和详细的评述。第 2 章的一个重要特点是分析了尽管可得到较为完

善的各种理论,但 Flory-Huggins 理论为何还延续应用了这么多年的原因。50 多年前早期的研究者应用 Flory-Huggins 理论并伴以实验数据,得出了聚合物共混物不相容是普遍的准则,相容是例外情况。该经验法则至今基本上仍是有效的。然而在过去 20 年中,由于对聚合物-聚合物间的相互作用有更深入的了解,人们发现有相当多的聚合物对子是相容的。事实上,由于相容的聚合物对子的数量较大,以至于在此很难对它们进行归类。因此,我们选择了以下两章对相容的原理和为何能发现如此多的相容的聚合物对子做了描述。

第 3 章采用二元相互作用模型的简单概念,总结了用平均场方法对聚合物-聚合物间相互作用进行的研究。自 20 世纪 80 年代以来,已将二元相互作用模型广泛地用于研究和预测以共聚物为基础的共混物的相行为,并取得了很大成功。为了预测相行为和形成独立两相的聚合物对子间的界面性质,第 3 章着重评估了重要的单体对子间的相互作用能(非特定相互作用)。

第 4 章叙述了对了解和定量具有特定相互作用(如氢键)的共混物的相行为有用的一种理论处理方法的进展。该方法广泛地采用红外光谱进行定量分析和预测。对第 3 章和第 4 章描述的有关聚合物-聚合物相互作用的理论,在过去十多年中推动了相当一部分新的相容性共混物的发现。

由于聚合物的黏度很高,不可能直接测量两种聚合物混合时的混合热焓,即使决定共混物的相行为的首要因素为混合热焓时也是如此。第 5 章介绍了用直接量热法测定与聚合物的结构相类似的低相对分子质量的液体混合物的混合热焓,以获得聚合物混合时的热焓信息。该方法已被证明在许多情况下是有用的,但如该章所述,需加倍小心才能获得有意义的结果。

第 6 章和第 7 章主要介绍液-液相行为。第 6 章描述了形成晶态固相的相关问题,如形成该相(或该相熔融)的条件、形态问题、非晶相聚合物在半结晶共混物中的分布等。其中除了热力学因素外,还有动力学因素。第 7 章主要考虑含有刚性分子链(可形成液晶有序结构)的聚合物共混物。第 7 章与第 6 章的区别是第 6 章中所有的聚合物组分的分子链皆假设为柔性无规线团。第 7 章也讨论了形成所谓分子复合材料在热力学方面的困难,分子复合材料在文献中已有广泛的论述,该类材料具有较高的刚性和强度,类似于在分子水平上纤维增强(高方向比)的复合材料。

本部分的最后一章即第 8 章,介绍了聚烯烃共混物的一些特例。除了各种聚烯烃共混物外,另一引起人们兴趣的是许多来自反应器的、具有分子组成分布的、必须作为共混物处理才能理解其结构和性能的聚合物。聚烯烃类共混物看似简单,组分在结构和性能上也很相似,且无较强的相互作用。然而,正是这些原因致使研究该类共混物很困难,一些很小的因素都可能会有很重要的影响。该章简明扼要地介绍了以小角中子散射为主要手段,对该类共混体系进行的大量研究工作(有关小角中子散射实验的技术背景见第 12 章)。

1.2.2 表征

利用现有的基本检测技术对已形成的共混物的结构进行表征很重要,此部分介绍那些已被证明是最有用的方法。

绝大部分的共混物由两相或两个以上相态组成,其原因如本书热力学部分所述。观察共混物形态(各相在空间如何排布)的最直接方法是采用显微镜。第9章对该类技术中的每一种方法的优、缺点进行了评述,并伴以实例说明。毫无疑问,电子显微镜在研究共混物的形态方面应用最广。相态尺寸较小时(微米以下)采用透射电镜。由于计算机技术的进步,可进行复杂的图像分析,同时由于染色技术的建立,可获得很好的反差。

如第10章所述,有关黏弹性(力学和介电)的宏观测量技术为考查共混物的结构提供了另一类有效的和互补的方法。此外,黏弹性也是共混物的重要的特征性能。用测量黏弹性的技术或用示差扫描量热法测定共混物的玻璃化转变行为,已成为确定相分离的共混物的均一性的标准方法。第6章和第10章为了解由在熔融态相容的共混组分形成的半结晶共混物的结构提供了很好的综述。

有关光散射(见第11章)和中子散射(第12章)技术为进一步研究共混物的结构提供了两个强有力的方法。它们为区分共混物为单相或双相行为以及研究单、双相转换的动力学过程提供了最灵敏的方法。中子散射方法可定量确定体系的相互作用能(如第8章介绍的聚烯烃共混物),这用第3章介绍的经典技术是不可能做到的。中子反射和椭圆对称法为研究聚合物-聚合物的界面提供了有力的手段。

1.2.3 结构形成

很好的热力学基础和健全的结构表征技术在该卷建立后,即可对有潜在实际价值的聚合物共混物的结构形成的相关问题用合理的方式进行探讨。我们从化学反应起重要作用的工艺过程开始介绍。第13章介绍热塑性树脂和热固性树脂的液体预聚体的混合物在硫化过程中的结构的形成。典型情况是,当热固性组分相对分子质量的增长使热力学状态发生改变时,体系由均相混合物变成相分离的合金。毫无疑问,化学和物理的动力学过程之间的平衡对最终结构和性能起重要的作用。该工艺过程已成为对热固性树脂进行增韧的重要路线。下卷的第26章将描述该类材料的断裂行为。

第14章考查在加工过程中发生交换反应的缩聚聚合物共混物的化学和物理结构。通过交换反应,可使简单的物理共混物变为各种不同有序或无序程度的共聚物,一方面通过形成共聚物,可使原共混组分由相均一性变为物理上的相容性成为可能;另一方面,正如本章所讨论的,可通过该类反应制备多种有用的材料。

第15章介绍由嵌段共聚物组成的共混物。首先介绍共混组分均为嵌段共聚物的共混物的结构形成和演变,然后再过渡到共混物的组分有一个或两个是均聚物的情况下的结构形成。这将为了解嵌段共聚物在共混物中所起的界面作用及在第16章和第17章中所要阐述的增容概念打下坚实的基础。

第16章首先叙述两种不相容聚合物在熔融加工过程中控制形态变化的物理问题。研究表明,形成相尺寸是在混合过程中微滴破裂和凝聚过程之间的平衡结果,它受混合过程中的变形速度、界面张力和组分的流变性质等因素的影响。通过加入可改变两相界面性质的增容剂,可使体系中分散相(微区)的尺寸降低。有两种因素起作用:一是界面张力下降,从而使微滴的破裂变得更容易;二是空间稳定作用加强,从而阻碍微滴的凝聚。在大多数情况下,后一种因素对降低分散相粒子的尺寸更为重要。第17章着重介绍在熔