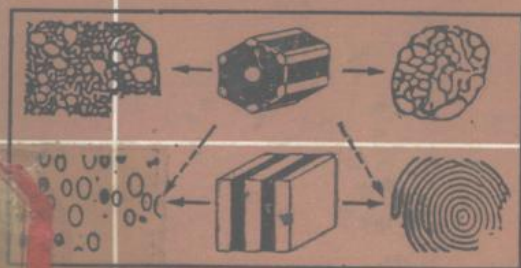


· 现代高分子科学丛书 ·

吴大诚 主编

高分子合金的物理化学

江 明 著



四川教育出版社

063
J50



现代高分子科学丛书

高分子合金的物理化学

江明著



四川教育出版社

一九八八年·成都

责任编辑：杨亚雄

封面设计：邱云松

版面设计：刘江

现代高分子科学丛书

吴大诚 主编

高分子合金的物理化学

江明 著

四川教育出版社出版

四川新华印刷厂排版

(成都盐道街三号)

四川省新华书店发行

成都印刷一厂印刷

开本850×1168毫米1/32 印张9.625 插页2 字数250千

1988年3月第一版

1988年3月第一次印刷

印数：1—720册

ISBN 7—5408—0023—2/G·24 定价：3.44 元

内 容 提 要

高分子合金，又称多组分聚合物，指含有两种或多种高分子链的复合体系，包括嵌段共聚物、接枝共聚物以及各种共混物等。本书概述了高分子合金相容性的基本理论、各类高分子合金的结构和性能的关系。对于高分子合金的形态及相容性问题，结合作者的研究成果作了深入讨论。本书总结了七十年代末以来在分子合金的若干领域内的新进展，包括我国高分子工作者的贡献。本书适合于大学高年级学生、研究生以及从事高分子合金研制的科技工作者阅读。

序

Herman Staudinger 是本世纪最富有独创精神的化学家之一，由于他坚韧不拔的努力，高分子化学终于在二十年代后期作为一门独立学科而诞生了。尔后，愈来愈多的合成化学家、物理化学家和物理学家参加了高分子科学的研究工作，逐渐形成了包括高分子化学、物理化学和物理学的完整知识体系。在过去的半个多世纪中，出现了一代伟大的开拓者，除公认的奠基者Staudinger之外，其中的杰出代表还有Carothers、Natta、Kirkwood、Kramers、Kuhn、Debye和Flory。今天，十分遗憾，上面提及姓名的各位大师都已谢世，他们的同龄人中，健在者也已经停止研究工作。由这些先驱所建立的高分子科学已经发展到比较完善的程度，可以称之为经典高分子科学(Classical Polymer Science)，其内容充分反映在国内外繁多的教材和专著中。

高分子材料工业自三十年代后期开始跃进，天然高分子在生命现象中的重要性，都是高分子科学发展的动力和源泉。目前，这些领域的研究并非山穷水尽；相反，仍然有许多挑战性问题摆在科学界面

前，这些问题中，有一些用经典理论并不能很好解释，甚至完全不能解释。例如，高分子物理化学中最有影响、目前仍然流行的 Flory-Huggins 晶格模型就是一种“经典”的平均场理论。借鉴于固体物理学中对临界现象和相变研究的发展历史，可以肯定，“近代”理论的兴起并取代“经典”理论是一种必然的趋势。在高分子科学的其他分支领域中，也有这种趋势，只是在近代与经典理论之间的界限很难如此明确划分。或许，唯一可以肯定的仅仅是：近代高分子科学 (Modern Polymer Science) 的大厦已经破土动工。

这套丛书不可能对近代高分子科学作完整介绍，仅约请中国科学院化学研究所、生物学部、复旦大学、中国科学技术大学和成都科技大学数位中年科学家和教授，执笔撰写，介绍近代高分子科学的部分主要内容，涉及到高分子流体的动力学和分子理论、高分子的断裂、天然大分子的晶体结构、高分子合金、聚合物中的孤子、高分子的分离、开环聚合与体积膨胀、高分子液晶以及高分子科学中的计算机模拟。本丛书仍然涉及到众多不同领域，作者的专业背景不尽相同，写作风格也因人而异。每位作者在各自专门领域中显然有更大的发言权，他们对于选材的取舍拥有充分的自由，主编者对此不作过多限制。值得提出的是，本丛书作者中有些自1979年

开始陆续在国外进修并学成归国，有些目前仍在海外工作，各书中介绍的基础理论和最近发展，就是他们多年来潜心研究的心得，包括一部分他们自己的最新成果。本丛书适于高分子专业及相邻学科的大学生、高年级学生、研究生、教师以及科学工作者和工程技术人员学习参考。

在本丛书即将陆续发排付印之际，主编者愿借此机会，向具有精深学术造诣并表现友好合作精神的各位作者，向为出版丛书而付出辛勤劳动的四川教育出版社的领导及编辑同志，表示衷心的感谢。

当然，与其他任何书籍一样，这套书中的各本著作，其缺点和错误也绝不能幸免，尤其当论及一些最新结果时，论点的正确与否还有待时间的考验。但是，阅读手稿的经验使我深信，本丛书的读者从这里肯定可以更快了解到近代高分子科学中一些飞速发展的前沿。

吴大诚

1985年9月23日

作者序

一九七九年四月，实行开放政策后的第一个春天，作者有幸被派往英国Liverpool大学进修，在若干可供挑选的研究方向中，毫不迟疑地选择了多组分聚合物，即高分子合金。因为，这是与生产实际密切有关的领域，回国后能学以致用；同时，这是兼有丰富的分子化学和分子物理内容的方向，对化学出身的高分子物理研究者来说，特别有吸引力。

虽然高分子合金的实践可追溯到本世纪二十、三十年代，然而直到六十年代后期，“合金”的生产和理论研究才出现高潮。这一领域的重要理论，如多重银纹理论、微相分离理论以及重要的产品如阴离子聚合的热塑性弹性体和新型多嵌段共聚物等，差不多都是在我们的那些“史无前例”的日子里出现的。这样，在经历过近十年的知识封闭和禁锢之后，当作者在Liverpool的那些日子里，这些新知识、新理论，犹如清泉甘露，滋润着自己几乎干涸了的知识园地……幸运的是，81年回国时，于同隄教授指导下的复旦大学高分子合金研究组，已在增韧聚苯乙烯、热塑性弹性体等几个方面面向生产实际开展了研究。作者很快就参加了这个研究集体。借助于该组已有的基础及在国外的研究经验，五年多来，系统开展了多组分聚合物相容性的基础研究，取得了一些重要成果，开始形成了自己的风格和特色。

近年来，全国各地的高分子研究和开发部门，几乎都有人从事高分子合金的研制，因而到处都有着对理论的渴求。八二年暑期，应化工部北京橡胶研究设计院之约，作者在那里作了“多组分聚合物系统讲座”，讲稿在“橡胶工业”杂志连载。八四年及最近，又分别为上海塑料工程学会及上海塑料工业公司作了系列

讲座。在讲座基础上，两次为复旦大学高分子专业研究生开设了“高分子合金的物理化学”课程，本书就是这一课程的备课笔记充实整理而成的。

高分子合金的基本原理是本书的主要内容。在写作中，作者力求反映八十年代这一领域的研究水平。在取材上，特别注意了近期的文献。第三章增韧塑料和第四章嵌段共聚物的内容，七十年代末国外已有专著出版，故对已总结于这些专著中的内容本书只作了概述，而将注意力集中于八十年代以来的新发展方面。第五章讨论共聚物和均聚物的共混体系，文献中未见有关的总结。在这一章里，评述是以近年来复旦大学的有关成果为主体展开的。此外，完全相容的高分子合金，近年来发展很快，文献大量涌现，甚至使人感到杂乱无序。本书第六章就是对这些庞杂的内容进行整理总结的尝试。

本书怀有偏爱地强调了我国高分子工作者的贡献。我们失去了国际上“合金”研究迅猛发展的那十年光阴，现必须奋起直追。这些方面的成果，那怕还不系统，还不成熟，也值得我们钟爱。

作为近代高分子丛书的一员，本书的篇幅有限。这样，一些重要内容，如多嵌段共聚物、多相体系的流变行为等，本应分别列为独立章节讨论的，但未能如愿。这一缺憾希望今后能有机会弥补。高分子合金领域内容十分丰富，而作者受主编吴大诚教授之命开始写作的时间又为丛书诸作者中最晚者，匆匆数月里赶写了初稿。这样，书中必留下不少错误，包括一些本可避免的错误。作者热诚欢迎高分子界的前辈们和广大读者的批评。

本书写作过程中，深得同事黄秀云、谢静薇老师之助，得益于与她们的多次讨论。研究生金小玲和汪洋分别校阅了全部书稿和绘制插图，作者深深感谢她们付出的辛勤劳动和所作的贡献。

江 明 1986年3月于上海

目录

作者序	(7)
第一章 高分子合金概论	(1)
1.1 高分子合金化——材料开发的重要途径.....	(1)
1.2 目的——实现有利性能的结合.....	(3)
1.3 相结构——决定高分子合金性质的重要因素.....	(5)
1.4 研究方法——探明相结构是主要目的.....	(9)
1.5 品种——从化学上分类.....	(27)
参考文献.....	(37)
第二章 聚合物-聚合物体系相容性的热力学	(41)
2.1 聚合物-聚合物体系的相图.....	(41)
2.2 相分离的热力学和临界条件.....	(46)
2.3 溶度参数.....	(52)
2.4 相分离的动力学——两种机理.....	(60)
2.5 Flory状态方程溶液理论.....	(69)
参考文献.....	(86)
第三章 塑料增韧	(89)
3.1 概况.....	(89)
3.2 HIPS特殊形态的形成及控制.....	(98)
3.3 接枝聚合反应.....	(104)
3.4 塑性形变——银纹和剪切屈服.....	(112)
3.5 增韧机理.....	(122)
3.6 研究形变机理的一些实验方法.....	(135)
参考文献.....	(142)

第四章 嵌段共聚物	(146)
4.1 活性阴离子聚合	(146)
4.2 嵌段共聚物的一般物理性质	(153)
4.3 微相分离	(161)
4.4 微相分离理论	(172)
4.5 嵌段共聚物溶液的有序结构	(191)
参考文献	(197)
第五章 均聚物-共聚物的共混体系	(202)
5.1 研究目的	(202)
5.2 回顾——文献中的分歧	(203)
5.3 大分子构造的影响——问题的提出	(210)
5.4 大分子构造的影响——进一步的证实	(217)
5.5 其它有关相容性研究的结果	(224)
5.6 共聚物-均聚物的相容性统计理论	(228)
5.7 形态控制及其对性能的影响	(235)
参考文献	(249)
第六章 均相高分子合金及共聚物的增容作用	(252)
6.1 概况	(252)
6.2 聚合物间的特殊相互作用	(256)
6.3 几类典型的相容高分子共混体系	(265)
6.4 不相容高分子相容性的改善	(274)
6.5 共聚物的增容作用	(282)
参考文献	(289)
聚合物缩写名称索引	(293)

第一章 高分子合金概论

1.1 高分子合金化——材料开发的重要途径

最重要的一些高分子品种的发展史告诉我们，在**高分子工业发展前期**，人们的注意力集中于开发利用尽可能多的单体和寻求合适的聚合方法。在这方面，三十年代的**聚苯乙烯（PS）、聚氯乙烯（PVC）、尼龙66、低密度聚乙烯（LDPE）**以及四十年代的**各种合成橡胶（多为几种单体的无规共聚物）**是重要的代表。同样，在五十年代，**Ziegler-Natta 催化剂**的发明，促使了**高密度聚乙烯（HDPE）和聚丙烯（PP）**大规模生产的实现。但与此同时，又出现了在本质上与上述大品种完全不同的另一类高分子，包括**高抗冲聚苯乙烯（HIPS）以及ABS等**，它们不是单一的高分子，而是由二种或多种高分子组成的复合体系。至六十年代，人们应用**活性阴离子聚合方法**而制得的**苯乙烯—丁二烯—苯乙烯嵌段共聚物（SBS）**作为**热塑性弹性体**而大规模地生产和应用了。七十年代以来，具有各种性能的**聚酯—聚醚、聚氨酯—聚醚及聚氨酯—聚酯类的多嵌段共聚物**不断涌现出来，它们都属于**高分子复合体系**。这一发展过程表明，六十年代以来，一方面，由于多数通用单体的聚合问题已经解决，另一方面由于生产技术的发展要求高分子材料具有更多样化的、更高的综合性能，因此，大品种高分子的发展出现了新的趋势——通过物理或化学的方式将已有的高分子材料进行剪裁加工，制成两种或多种高分子的复合体系。这已成为当前高分子材料开发的主要途径之一。

正如由不同金属混合制得合金一样，通过高分子间的物理、化学组合可以得到极为丰富多采的高分子复合体系，且被形象地称为“**高分子合金（polymer alloy）**”。应该指出，这一领域

的名称、术语至今在使用上还很混乱。我们在本书中将高分子合金和多组分聚合物 (multicomponent polymer) 视为同义词, 均指含有二种或多种高分子 (无论有无化学键 连结) 的复合体系。显然, 由两种或多种单体无规共聚所得的共聚物是不包括在这一定义里的, 因为它并不具有两种可区分的高分子链。因为正如我们以后要讨论到的, 绝大多数多组份聚合物是多相的, 所以在许多文献中也常将这类聚合物称为“多相聚合物” (multiphase polymer)。然而, 有一些多组份聚合物是均相的, 同时, 单一组份的结晶聚合物, 如聚乙烯、聚丙烯, 通常始终是晶相和非晶相并存的, 因此, 我们不主张用多相聚合物这一提法。此外高分子共混物 (polymer blend) 一词应用得十分普遍。它有广义和狭义的两个解释。前者可以认为与“高分子合金”一词同义, 后者则表示两种或多种高分子的简单共混物, 即高分子间没有化学键连结的混合物。当然, 这不是绝对的, 因为在对高分子实施熔体机械共混时, 也可能发生高分子间的化学作用。不过, 即使如此, 它和化学合成的接枝共聚物、嵌段共聚物的区别还是显而易见的。

二十多年来, 高分子合金的理论和实践蓬勃发展, 以HIPS为代表的增韧塑料的生产及其增韧机理的阐明、以SBS为代表的热塑性弹性体的开发、微相分离理论的成功以及八十年代以来对于相容高分子合金体系中特殊相互作用的研究进展, 都可以被认为是这一领域发展的里程碑。经过这么多年的努力, 高分子合金已绝非“混混而已”的简单工艺, 而是有着丰富理论与实践内容的高分子科学和技术之一个重要领域。七十年代以来, 多次召开了高分子合金方面的国际会议。载于美国化学会编著的Advances in Chemistry Series 书中第99^[1]、142^[2]、176^[3]、206^[4]卷以及若干以 Polymer Alloys 等^[5]为标题的会议论文集, 它们是这一领域中发展的重要记录。在七十年代末的几年中, 关于高分子合金通论^[6]、增韧塑料^[7]、嵌段共聚物^[8]、共混物^[9]

及相容性理论^[10]方面的几本重要的专著相继问世,标志着这一领域研究的系统化和成熟。在我国,科研单位和大专院校广泛开展了各类高分子合金的试制和研究,八二年中科院应用化学研究所在长春主持召开的夏季化学讨论会,就是以多组份聚合物为主题的。此外,上述专著也陆续在我国翻译出版^[6-8]。然而应该指出,总的来说,我们的系统的研究工作,特别是创造性的基础研究还很少,我们还几乎没有自己的专门著作。对于这一与生产实际密切相关、蓬勃发展着的高分子科技的新领域,我们所做的贡献还是有限的。

在这一章里准备对高分子合金的特点、研究方法和几个主要的类别作简略介绍。由于诸如增韧塑料、嵌段共聚物以及相容的共混体系等,还有专门章节讨论,在本章中就从略了。对于一些比较重要,而以后各章又没有机会专门论述的内容则介绍得详细一些。

1.2 目的——实现有利性能的结合

为什么要研制多组份聚合物? 因为“单组份”的性能有不足之处,拟通过它们的组合实现有利性能的结合。我们以橡胶和塑

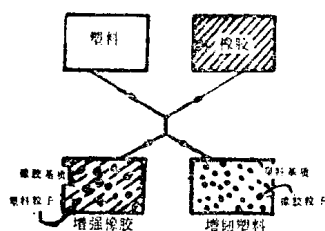


图1.1 橡胶-塑料合金示意图

料的大品种塑料(以聚苯乙烯为代表),其力学性能的主要特点似可概括为硬(指高模量)、强(高抗张强度)和脆(低抗冲击强度)。与此相反,橡胶则具有软(低模量、易大变形、弹性回

复好)、韧(高抗冲性能)的优点。但相对于塑料之“强”,橡胶则“弱”(低抗张强度,易磨

耗)。实践已经证明，完全可以通过适当的方法，在塑料、橡胶并存的体系中，克服单组份的弱点，实现有利性能的结合，含有聚苯乙烯链和聚丁二烯链的高抗冲聚苯乙烯，就是这类体系的代表。在这类体系中，塑料-橡胶构成两相体系（图1·1），塑料为主要成份，故为连续相，（contineous phase），又称为基质（matrix）；橡胶构成分散相（dispersed phase），称为微区（domain）。为简化起见，我们这里暂不讨论微区内的结构。这类材料因基质为塑料，就保留了“强”和“硬”的特点；同时，当材料经受冲击时，处于高弹态的橡胶粒子的存在有利于能量吸收（详细机理在第三章中讨论），因而使橡胶的韧性得以发挥。例如增韧聚苯乙烯在拉伸时会出现屈服，断裂伸长和抗冲击强度比未增韧时可增加近十倍。

橡胶-塑料体系的另一类结合方式是以橡胶为基质，构成连续相；塑料为分散相（图1·1）。这样，体系能保留橡胶的特点，即模量较小和容易变形（软），但塑料微区的存在又使基质材料的“弱”（低抗张和高磨损）得到补偿，这就是增强橡胶。如在橡胶-塑料间存在有化学键，塑料分散相不仅起增强作用，还能使橡胶分子“物理交联”，在变形时能避免大分子间的滑移，这就是热塑性弹性体。苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物（SBS）就是一例，第四章对此将作专门讨论。

以上都是将有利的力学性能结合起来的例子。同样，还可以将不同的溶解性能结合起来。例如在嵌段共聚物中，若一段为亲水性（或水溶性）高分子，另一段是憎水性高分子，在共聚物中两嵌段分别保留其亲水和憎水的特点。在油-水共存的体系中，这种嵌段共聚物就会起表面活性剂的作用。又如憎水性合成纤维（如丙纶）若接上亲水性支链（如聚丙烯酸），可以大大改进其吸湿性、染色性。

以上所述的“合金”体系都是两相结构的。正因为两相的存在，两组份的某些特点才得以保存，材料才能实现这些有利性能

的结合。

另外一种情况是，我们要求“合金”的性质是组成聚合物相应性质的某种平均，这当然也是为了实现有利性能的结合。例如聚苯醚（PPO）是一种具有高强度的耐热工程塑料，但由于其流动温度太高、粘度太大而难于加工应用，而通用塑料聚苯乙烯（PS）的流动温度低、粘度小，两者共混时形成了均相体系，当少量PS加入到PPO中，体系的流动温度和粘度比纯PPO降低了很多，这样，PPO的加工应用就成为实际可行的了。又如聚氯乙烯（PVC）中加入聚己内酯（PCL），也组成均相体系。体系的玻璃化温度介于PVC和PCL之间，从而扩大了PVC的应用范围。

总之，我们所说的“有利性能”的内容是很广的，除了一些力学特性、溶解特性以及加工特性外，还包括诸如耐燃性、耐热性、化学稳定性等。至于高分子合金性能的优劣，不能笼统地说体系是均相好或是多相好，这要看我们的目的。一般说来，如果着重材料保留组成聚合物的某些特点者，多相有利；如果要实现某种性能的“平均化”者，须选用均相体系。

1.3 相结构——决定高分子合金性质的重要因素

高分子合金的性质，无论指力学的，热学的，电学的或是热力学的，首先当然是与组成聚合物自身的性质有关。我们不可能用两种橡胶共混成一种工程塑料，也不可能以两种易结晶的高分子链连结成玻璃态的嵌段共聚物，这是显而易见的。然而，合金的相结构对性能也起着决定性的影响，因此，相结构是研究高分子合金体系的首要课题。我们以A和B两高分子的共混物为例。若A、B的玻璃化转变温度分别为 T_A 和 T_B 且组成为均相体系，这时不存在A相和B相，模量与温度的关系如图1.2a所示。对每一组

成而言, 只有一个玻璃化转变 T_g , 它介于 T_{gA} 和 T_{gB} 之间, 其值决定于体系的组成。相反, 如两者构成两相体系, 即A相、B相共存, 共混物则应呈现两个玻璃化转变 (图1·2b)。在B含量较高时, B构成连续相, A则为分散相。由于力学性质 (如模量) 主要由连续相决定, 在温度升至 $T_{gA} < T < T_{gB}$ 时, 体系仍保持较高的模量。如A和B在室温分别为橡胶和塑料, 且若两相间有较好的粘合力, 材料便可在此温度区间作为增韧塑料使用 (曲线20/80); 相反, 在A含量较高时, 当温度达到 $T_{gB} < T < T_{gA}$ 时, 由于连续相已达到高弹态, 共混物的模量必然大大降低。在此温度范围内, 共混物有可能作为增强橡胶使用 (曲线80/20)。与此相比较, 由图1·2a所示的相容体系的行为是完全不同的。它们不出现模量平台区, 因而不具有增韧塑料或增强橡胶的特点。但此时若选材适当, 少量 T_g 较低的A加至B中 (例如曲线20/80) 可以使B的 T_g 降

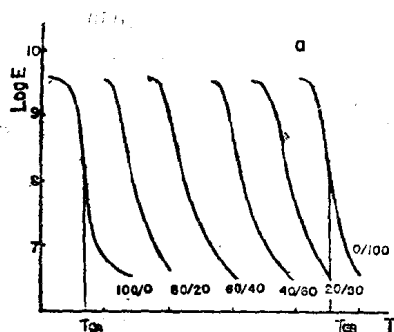


图1·2a 典型的均相高分子合金的模量对温度的关系, 各曲线旁的数字表示组成A/B

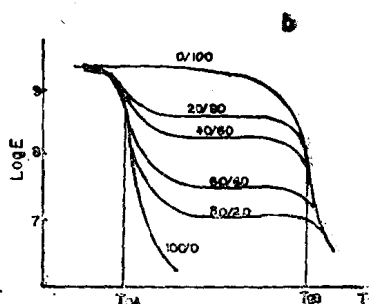


图1·2b 典型的多相高分子合金的模量对温度的关系, 各曲线旁的数字表示组成A/B