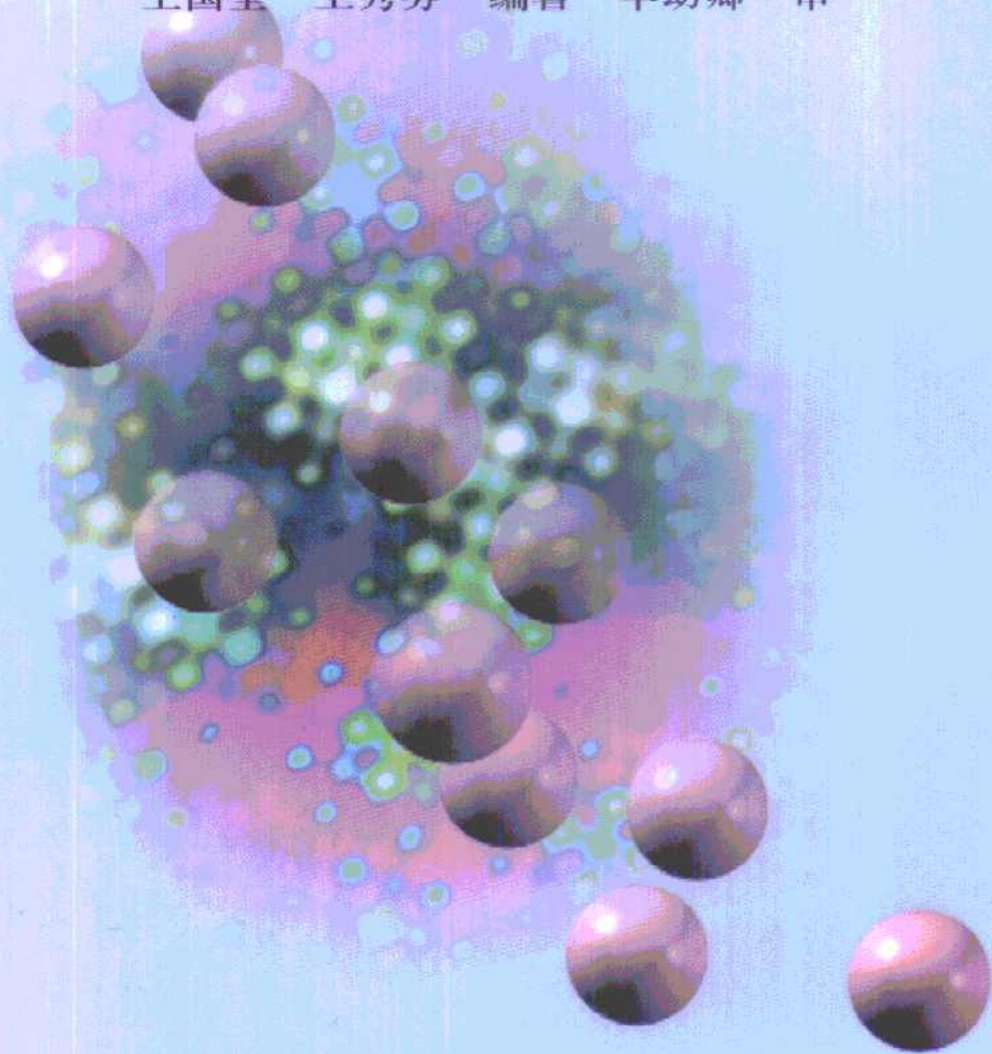


· 高等学校专业教材 ·

# 聚合物改性

高分子材料与工程专业系列教材

王国全 王秀芬 编著 华幼卿 审




16.6-43

 中国轻工业出版社

303  
高等学校专业教材  
高分子材料与工程专业系列教材

# 聚合物改性

王国全 王秀芬 编著  
华幼卿 审

 中国轻工业出版社

### 图书在版编目 (CIP) 数据

聚合物改性/王国全, 王秀芬编著. —北京: 中国轻工业出版社, 2000.6

高等学校专业教材·高分子材料与工程专业系列教材  
ISBN 7-5019-2625-5

I. 聚... II. ①王...②王... III. 高聚物-改性-高等学校-教材 IV. TQ316.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 23963 号

责任编辑: 赵红玉 责任终审: 滕炎福 封面设计: 赵小云  
版式设计: 赵益东 责任校对: 郎静瀛 责任监印: 崔科

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

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

联系电话: 010-65241695

印 刷: 三河市宏达印刷厂

经 销: 各地新华书店

版 次: 2000 年 6 月第 1 版 2000 年 6 月第 1 次印刷

开 本: 787×1092 1/16 印张: 9.25

字 数: 213 千字 印数: 1—3000

书 号: ISBN 7-5019-2625-5/TQ·187 定价: 18.00 元

·如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换·

## 前 言

聚合物改性的方法多种多样，包括共混改性、填充改性、复合材料、化学改性、表面改性等内容。以往，上述改性方法多是分别进行研究，并分别出版专著的。但随着研究的广泛进行，各种不同门类的改性方法之间的相互关联、相互依托的关系日益显现出来。这种相互关联不仅体现在理论范畴，而且体现在应用领域。因此，很有必要编写一本全面介绍各种聚合物改性方法的著作。这样一本书不仅可作为材料学科的本科生、研究生的教材，而且对涉足这一领域的工程技术人员具有参考价值。

本书是关于聚合物改性的一本基础性的书籍，不可能面面俱到。在编写中，是以聚合物的共混改性为主体，兼及其它改性方法。

近年来，关于聚合物改性的新的研究成果层出不穷。本书在注重介绍聚合物改性的基本概念、基本规律及主要应用体系的基础上，也适当介绍一些这一领域的新进展。在理论方面，本书也收入了一些新进展，如非弹性体增韧理论。

本书第1章~第4章由王国全编写，第5、6章由王秀芬编写。华幼卿教授对全书进行了审阅。

编者

2000年3月

# 第 1 章 绪 论

高分子聚合物作为 20 世纪发展起来的材料，因其优越的综合性能，相对较为简便的成型工艺，以及极为广泛的应用领域，而获得了迅猛的发展。

然而，高分子材料又有诸多需要克服的缺点。以塑料为例，有许多塑料品种性脆而不耐冲击，有些耐热性差而不能在高温下使用。还有一些新开发的耐高温聚合物，又因为加工流动性差而难以成型。再以橡胶为例，提高强度、改善耐老化性能、改善耐油性等都是人们关注的问题，而且，传统橡胶的硫化工艺也已制约了其发展。

诸如此类的问题，都要求对聚合物进行改性。可以说，聚合物科学与工程就是在不断对聚合物进行改性中发展起来的。聚合物改性使聚合物材料的性能大幅度提高，或者被赋予新的功能，进一步拓宽了高分子聚合物的应用领域，大大提高了高聚物的工业应用价值。

## 1.1 聚合物改性的主要方法

高分子聚合物的改性方法多种多样，总体上可划分为共混改性、填充改性、复合材料、化学改性、表面改性几大类。

### 1.1.1 共混改性

聚合物的共混改性的产生与发展，与冶金工业的发展颇有相似之处。在冶金工业发展的初期，人们致力于去发现新的金属。然而，人们发现，地球上能够大量开采且有利价值的金属品种只有很少的几种。于是，人们转而采用了合金的方法，获得了多种多样性能各异的金属材料。

在聚合物领域，情况与冶金领域颇为相似。尽管已经合成的聚合物达数千种之多，但能够有工业应用价值的只有几百种，其中能够大规模工业生产的只有几十种。因此，人们发现在聚合物领域也应该走与冶金领域发展合金相类似的道路，也就是开发聚合物共混物。

聚合物共混的本意是指两种或两种以上聚合物经混合制成宏观均匀的材料的过程。在聚合物共混发展的过程中，其内容又被不断拓宽。广义的共混包括物理共混、化学共混和物理/化学共混。其中，物理共混就是通常意义上的混合，也可以说就是聚合物共混的本意。化学共混如聚合物互穿网络 (IPN)，则应属于化学改性研究的范畴。物理/化学共混则是在物理共混的过程中发生某些化学反应，一般也在共混改性领域中加以研究。

毫无疑问，共混改性是聚合物改性最为简便且卓有成效的方法。共混改性可以在密炼机、挤出机等聚合物加工设备中完成，工艺过程易于实施和调控。可供配对共混的聚

合物又多种多样，就为共混改性的科学研究和工业应用提供了颇为广阔的运作空间。

将不同性能的聚合物共混，可以大幅度地提高聚合物的性能。聚合物的增韧改性，就是共混改性的一个颇为成功的范例。诸多具有卓越韧性的材料通过共混改性的方式被制造出来，并获得了广泛的应用。聚合物共混还可以使共混组分在性能上实现互补，开发出综合性能优越的材料。对于某些高聚物性能上的不足，譬如耐高温聚合物加工流动性差，也可以通过共混加以改善。将价格昂贵的聚合物与价格低廉的聚合物共混，若能不降低或只是少量降低前者的性能，则可成为降低成本的极好的途径。

由于以上的诸多优越性，共混改性在近几十年来一直是高分子材料科学研究和工业应用的一个颇为热门的领域。

### 1.1.2 填充改性与纤维增强复合材料

在聚合物的加工成型过程中，在多数情况下，是可以加入数量多少不等的填充剂的。这些填充剂大多是无机物的粉末。人们在聚合物中添加填充剂有时只是为了降低成本。但也有很多时候是为了改善聚合物的性能，这就是填充改性。由于填充剂大多是无机物，所以填充改性涉及到有机高分子材料与无机物在性能上的差异与互补，这就为填充改性提供了宽广的研究空间和应用领域。

在填充改性体系中，炭黑对橡胶的补强是最为卓越的范例。正是这一补强体系，促进了橡胶工业的发展。在塑料领域，填充改性不仅可以改善性能，而且在降低成本方面发挥了重要作用。

纤维增强复合材料更是一代性能卓越的材料，其突出的“轻质高强”的特色，使其获得了广泛的应用。

### 1.1.3 化学改性

化学改性包括嵌段和接枝共聚、交联、互穿聚合物网络等，是一个门类繁多的博大体系。

聚合物本身就是一种化学合成材料，因而也就易于通过化学的方法进行改性。化学改性的产生甚至比共混还要早，橡胶的交联就是一种早期的化学改性方法。

嵌段和接枝共聚的方法在聚合物改性中应用颇广。嵌段共聚物的成功范例之一是热塑性弹性体，它使人们获得了既能像塑料一样加工成型又具有橡胶般弹性的新型材料。接枝共聚产物中，应用最为普及的当属 ABS，这一材料优异的性能和相对低廉的价格，使它在诸多领域广为应用。

互穿聚合物网络 (IPN) 可以看作是一种用化学方法完成的共混。在 IPN 中，两种聚合物相互贯穿，形成两相连续的网络结构。IPN 的应用目前尚不普遍，但发展前景仍不可估量。

### 1.1.4 表面改性<sup>[1]</sup>

材料的表面特性是材料最重要的特性之一。随着高分子材料工业的发展，对高分子材料不仅要求其内在性能要好，而且对表面性能的要求也越来越高。诸如印刷、粘合、

涂装、染色、电镀、防雾，都要求高分子材料有适当的表面性能。由此，表面改性方法就逐步发展和完善起来。时至今日，表面改性已成为包括化学、电学、光学、热学和力学等诸多性能，涵盖诸多学科的研究领域，成为聚合物改性中不可或缺的一个组成部分。

## 1.2 聚合物改性发展简况<sup>[2,3]</sup>

世界上最早的聚合物共混物制成于1912年。最早的接枝共聚物制成于1933年。最早的IPN制成于1942年。最早的嵌段共聚物制成于1952年。

第一个实现工业化生产的共混物是1942年投产的聚氯乙烯与丁腈橡胶的共混物。1948年，高抗冲聚苯乙烯（HIPS）研制成功，同年，ABS也问世。迄今，ABS已成为应用最广泛的高分子材料之一。

1960年，聚苯醚（PPO）与聚苯乙烯（PS）的共混体系研制成功。这种共混物现已成为重要的工程材料。

1964年，四氧化钨染色法问世，应用于电镜观测，使人们能够从微观上研究聚合物两相形态，成为聚合物改性研究中的重要里程碑。

1965年，热塑性弹性体问世。

1975年，美国Du Pont公司开发了超韧尼龙，冲击强度比尼龙有了大幅度提高。这种超韧尼龙是聚酰胺与聚烯烃或橡胶的共混物。

在理论方面，聚合物改性理论也在不断发展。以塑料增韧理论为例，20世纪70年代以前，增韧机理研究偏重于橡胶增韧脆性塑料的研究。80年代以来，则对韧性聚合物基体进行了研究。进入90年代，非弹性体增韧机理的研究又开展起来。

新材料的不断出现，也为聚合物改性开辟了新的研究课题。在填充改性方面，纳米粒子的开发，使塑料的增韧改性有了新的途径。碳纤维、芳纶纤维等新型纤维，则使复合材料研究提高到新的水平和档次。

可以预见，在今后，聚合物改性仍将是高分子材料科学与工程最活跃的领域之一。

### 参 考 文 献

- 1 肖作顺. 塑料表面的改性. 工程塑料应用, 1987(3):56
- 2 [美] J. A. 曼森, L. H. 斯珀林. 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. 73
- 3 吴培熙, 张留城. 聚合物共混改性. 北京: 中国轻工业出版社, 1996. 3

## 第 2 章 共混改性基本原理

### 2.1 基本概念

#### 2.1.1 聚合物共混与高分子合金的概念

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研究领域作出一个界定。然而，作为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。首先，按最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。这其中，物理共混就是通常意义上的“混合”，物理/化学共混（就是通常所称的反应共混）是在物理共混的过程中兼有化学反应，可附属于物理共混；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领域了。因此，本书在聚合物共混改性部分只介绍物理共混和附属于物理共混的物理/化学共混，而将在化学改性部分（第 5 章）介绍聚合物互穿网络（IPN）等内容。

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填充聚合物体系。

高分子合金也是聚合物共混改性中一个常用的术语。如绪论中所述，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。但是，高分子合金的概念却并不等同于聚合物共混物。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。而且，高分子合金材料通常应具有较高的力学性能，可用作工程塑料。因而，在工业上又常常直接称之为塑料合金。

#### 2.1.2 共混改性的主要方法

如绪论中所述，按照最宽泛的聚合物共混概念，共混改性的基本方法可分为物理共混、化学共混和物理/化学共混三大类。此外，共混改性的方法又可按共混时物料的状态，分为熔融共混、溶液共混、乳液共混等。

##### 2.1.2.1 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。通常所说的机械共混，主要就是指熔融共混。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部分探讨的重点。工业应用的绝大多数聚合物共混物都是用熔融共混（机械共混）的方法制备的。

#### 2.1.2.2 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，通常是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粘合剂的制备。

#### 2.1.2.3 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粘合剂），亦可考虑采用乳液共混的方法。

### 2.1.3 关于共混物形态的基本概念

聚合物共混物的形态，是聚合物共混改性研究的一个重要内容。关于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，共混物的形态研究就成了研究共混工艺条件和共混物组分配方与共混物性能的关系的重要的中间环节。

#### 2.1.3.1 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：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”。

在聚合物共混物的不同形态结构中，两相体系（特别是以熔融共混法制备的“海-岛结构”两相体系）比均相体系更具重要性。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；而两相体系共混物的性能，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，两相体系的实际应用价值大大高于均相体系。因此，两相体系在研究与应用中就比均相体系受到了更多的关注与重视。

本书也将主要介绍聚合物共混物的两相体系。此外，如前所述，本书将重点介绍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”的两相体系。

#### 2.1.3.2 共混物的“均相”概念

在共混改性研究中，为区分均相体系与两相体系，以及对均相体系进行研究，不可避免要涉及到聚合物共混物中的“均相”概念问题。在聚合物共混中形成的均相体系，显然不同于小分子混合时所可能达到的均相体系。已有的研究表明，在高分子领域，即使是在均聚物中，亦会有非均相结构存在。那么，对于聚合物共混物，又怎么能够实现绝对的“均相”呢？因此，研究者只能为聚合物共混物的均相体系确定一个较为现实的判定标准。

概括地讲，如果一种共混物具有类似于均相材料所具有的性能，这种共混物就可以认为是具有均相结构的共混物<sup>[1]</sup>。在大多数情况下，可以用玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 作为判定的标准。如果两种聚合物共混后，形成的共混物具有单一的  $T_g$ ，则就可以认为该共混物为均相体系。相应地，如果形成的共混物具有两个  $T_g$ ，则就可以认为该共混物为两相体系。

#### 2.1.3.3 与形态有关的其它要素

关于聚合物共混物的形态，还有几个关键的要素，其中包括分散度和均一性。分散度与均一性这两个概念都是为表征“海-岛结构”两相体系的形态而提出的。其中，分散度是指“海-岛结构”两相体系中分散相物料的破碎程度，可以用分散相颗粒的平均粒径和粒径分布来表征。均一性则是指分散相物料分散的均匀程度，亦即分散相浓度的起伏大小。均一性可借助于数理统计的方法进行定量表征。分散度与均一性这两个概念将在本章 2.2.2 节中详细介绍。

在两相体系中，相界面也是共混物形态中的一个要素。相界面是两相体系分散相与连续相之间的交界面。两相之间界面结合得良好与否，无疑会对共混物的性能产生重要影响。关于共混物相界面的研究，已成为聚合物共混物研究中的热点课题。本章 2.2.3 节将对共混物相界面作详细介绍。

### 2.1.4 关于相容性的基本概念

若要使两种（或两种以上）聚合物经混合制成宏观均匀的材料，聚合物之间的相容性是一个至关重要的因素。

#### 2.1.4.1 完全相容、部分相容与不相容

相容性 (Compatibility)，是指共混物各组分彼此相互容纳，形成宏观均匀材料的能力。大量的实际研究结果表明，不同聚合物对之间相互容纳的能力，是有着很悬殊的差别的。某些聚合物对之间，可以具有极好的相容性；而另一些聚合物对之间则只有有限的相容性；还有一些聚合物对之间几乎没有相容性。由此，可按相容的程度划分为完全相容、部分相容和不相容。相应的聚合物对，可分别称为完全相容体系、部分相容体系和不相容体系。

聚合物对之间的相容性，可以通过聚合物共混物的形态反映出来。完全相容的聚合物共混体系，其共混物可形成均相体系。因而，形成均相体系的判据亦可作为聚合物对完全相容的判据。如前所述，如果两种聚合物共混后，形成的共混物具有单一的  $T_g$ ，则就可以认为该共混物为均相体系。相应地，如果某聚合物对形成的共混物具有单一的  $T_g$ ，则亦可认为该聚合物对是完全相容的。如图 2-1 (a) 所示。

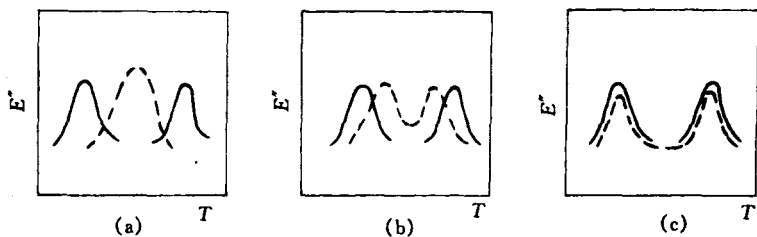


图 2-1 以  $T_g$  表征共混物相容性的示意图

——单一聚合物    - - - - 共混物

部分相容的聚合物，其共混物为两相体系。聚合物对部分相容的判据，是两种聚合物的共混物具有两个  $T_g$ ，且两个  $T_g$  峰较每一种聚合物自身的  $T_g$  峰更为接近。如图 2-1 (b) 所示。如前所述，在聚合物共混体系中，最具应用价值的体系是两相体系。由于部分相容的聚合物，其共混物为两相体系，相应地，研究者对于部分相容体系也给予了更多的关注，成为研究的重点。

还有许多聚合物对是不相容的。不相容聚合物的共混物也有两个  $T_g$  峰，而且，两个  $T_g$  峰的位置与每一种聚合物自身的  $T_g$  峰是基本相同的。如图 2-1 (c) 所示。

从以上叙述中可以看出，“部分相容”是一个很宽泛的概念，它在两相体系的范畴之内，涵盖了不同程度的相容性。对部分相容体系（两相体系），相容性的优劣具体体现在界面结合的牢固程度、实施共混的难易，以及共混组分的分散度和均一性等诸多方面。

对于两相体系，人们总是希望其共混组分之间具有尽可能好的相容性。良好的相容性，是聚合物共混物获得良好性能的一个重要前提。然而，在实际应用中，许多聚合物对的相容性却并不理想，难以达到通过共混来对聚合物进行改性所需的相容性。于是，就需要采取一些措施来改善聚合物对之间的相容性。这就是相容化(Compatibilisation)，本章 2.5 节将介绍相容化的方法。

#### 2.1.4.2 相容性、互溶性与溶混性

与相容性概念相关的还有两个重要术语，分别是互溶性 (Solubility) 和溶混性 (Miscibility)。

互溶性，亦可称为溶解性。具有互溶性的共混物，是指达到了分子程度的混合的共混物。在聚合物共混物中，分子程度的混合是难以实现的。因而，互溶性这一概念在聚合物共混物研究领域并未得到普遍接受<sup>[1]</sup>。

具有溶混性的共混物，是指可形成均相体系的共混物。其判据为共混物具有单一的  $T_g$ 。溶混性这一概念，在共混改性研究中，特别是均相共混体系的研究中，是一个被普遍接受的概念。可以看出，溶混性的概念相当于前述相容性概念中的完全相容。

综上所述，相容性这一概念可涵盖溶混性的概念，且包含了完全相容、部分相容等多种情况。而且，本书介绍的重点是两相体系，涉及的主要是部分相容的聚合物。因而，本书将主要使用相容性这一概念。

## 2.1.5 聚合物共混物的分类

在聚合物共混物的研究与应用中，提出了许多分类方法。了解这些分类方法，对学习这门课程无疑具有重要意义。

### 2.1.5.1 按共混物形态分类

按共混物形态分类，可分为均相体系和两相体系。其中，两相体系又可分为“海-岛结构”两相体系和“海-海结构”两相体系（参见本章 2.1.3 节）。

“海-岛结构”两相体系在聚合物共混物中是普遍存在的。工业应用的绝大多数聚合物共混物都属“海-岛结构”两相体系。

“海-海结构”两相体系，可见诸于聚合物互穿网络（IPN）之中。此外，机械共混亦可得到具有“海-海结构”的共混物。

### 2.1.5.2 按共混方法分类

按共混方法分类，可分为熔融共混物、溶液共混物、乳液共混物，等等。

### 2.1.5.3 按改善的性能或用途分类

共混物亦可按改善的性能或用途分类。譬如，用作抗静电的，可称为共混抗静电材料；用于电磁屏蔽的，可称为共混电磁屏蔽材料，等等。

### 2.1.5.4 按聚合物的档次分类

聚合物按其档次，可划分为若干大类。以塑料为例，可分为通用塑料、通用工程塑料和特种工程塑料。其中，通用塑料有聚氯乙烯（PVC）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）等。通用工程塑料有聚酰胺（PA）也称尼龙、聚甲醛（POM）、聚苯醚（PPO）、聚碳酸酯（PC）、热塑性聚酯（PET、PBT）等。丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS）介于通用塑料与通用工程塑料之间，可作为通用塑料，也可算作通用工程塑料。特种工程塑料包括聚苯硫醚（PPS）、聚芳醚酮（PEK、PEEK 等）、聚苯醚砜（PES）、聚砜（PSF）、聚酰亚胺（PI）、聚芳酯（PAR）、液晶聚合物（LCP）等。

按照各种塑料档次的划分，相应地可将两种塑料的共混物划分为通用塑料/通用工程塑料共混物、通用工程塑料/通用工程塑料共混物、通用工程塑料/特种工程塑料共混物，等等。

### 2.1.5.5 按主体聚合物分类

聚合物共混物亦可按照主体聚合物的品种进行分类。以塑料合金为例，可分为 PA 合金、聚酯合金、PPO 合金、PC 合金、POM 合金、PPS 合金，等等。这是目前较为普遍采用的塑料合金分类方法。

## 2.2 聚合物共混物的形态

聚合物共混物的形态中，“海-岛结构”两相体系是最常见的聚合物共混物形态，亦是本书介绍的重点。

“海-岛结构”两相体系的形态，包括两相之中哪一相为连续相，哪一相为分散相；

分散相颗粒分散的均匀性、分散相的粒径及粒径分布；以及两相之间的界面结合，等等，都是形态研究中要涉及的重要问题。

### 2.2.1 共混物形态的研究及制样方法

共混物形态的研究方法有很多。可分为两大类：其一是直接观测形态的方法，如电子显微镜法；其二是间接测定的方法，如动态力学性能测定法。本书绪论中曾指出，四氧化锇染色法在电子显微镜观测共混物形态中的应用，是聚合物共混物研究中的一个突破性的进展。迄今，电子显微镜法仍是共混物形态研究中最重要方法。间接测定的方法亦有重要意义。动态力学性能方法测定的共混物的  $T_g$ ，就是共混物为均相体系或两相体系的判据。

采用电子显微镜法观测共混物形态，其制样方法的选择无疑具有重要意义。首先是取样方法。取样可以在共混样品制备完成后进行，反映的是共混过程完成后样品的形态；也可以在共混过程中取样，以反映共混过程中共混体系的形态变化。

取样后，要对样品进行适当的处理（即制样），以便电镜观测。常用的制样方法有染色法、刻蚀法、低温折断法等。

#### 2.2.1.1 染色法

染色法主要应用于透射电镜（TEM）。如四氧化锇（ $OsO_4$ ）染色法，可适用于共混组分之一为含双键的橡胶的体系。该方法是用  $OsO_4$  处理样品，与样品中橡胶组分的双键发生反应，生成锇酸酯。这一反应一方面可使样品变硬，有利于制作用于透射电镜观测的超薄切片，同时对橡胶组分起了染色的作用，便于电镜观测。对于其组分不含双键的共混体系，可采用其它染色方法。

#### 2.2.1.2 刻蚀法

刻蚀法是采用适当的刻蚀剂，将两相体系共混物中的一种组分侵蚀掉，在样品表面形成空洞。例如，对于 PS 与橡胶的共混体系，可采用铬酸作为刻蚀剂，将橡胶相刻蚀掉。刻蚀法可用于透射电镜观测，也可用于扫描电镜观测。用于扫描电镜观测时，可形成具有立体感的共混物结构形态图像。

#### 2.2.1.3 低温折断法

低温折断法适用于橡胶与塑料的“海-岛结构”两相体系共混物。其方法是将共混样品冷冻，冷冻温度在塑料组分的脆化温度以下，橡胶组分的玻璃化温度以上。以橡胶为分散相的橡-塑共混体系为例，在此温度范围内将样品折断，塑料连续相将会脆断，而在断面上留下橡胶小球（或橡胶小球脱落后留下的空穴）。低温折断制样法可用于扫描电镜观测。

### 2.2.2 分散相分散状况的表征

在采用显微镜对于共混物形态进行观测和拍照之后，需要对于共混物形态进行进一步的分析和表征。在这里，只讨论“海-岛结构”两相体系共混物形态的分析与表征。对于“海-岛结构”两相体系共混物，其形态的表征主要是在于分散相的分散状况。为表征分散相的分散状况，需引入两个术语：均一性与分散度。

“均一性”是指分散相浓度的起伏大小。“分散度”则是指分散相颗粒的破碎情况。对于均一性，可采用数理统计的方法进行定量计算；分散度则以分散相平均粒径来表征。图 2-2 所示为两种共混样品均一性与分散度的对比示意图，可直观地表现出均一性与分散度两个概念的区别。其中，图 2-2 (a) 的分散相粒子的粒径较图 2-2 (b) 中的粒子小，显示出 (a) 的分散度比 (b) 细一些。但是，从一定的观察尺度来看，(a) 的均一性却不如 (b) 好。由此可见，分散度细的样品，均一性未必就好，反之亦然。除均一性与分散度之外，分散相粒子的粒径分布对共混物的性能也有重要影响，因而也是共混物形态表征的重要指标。

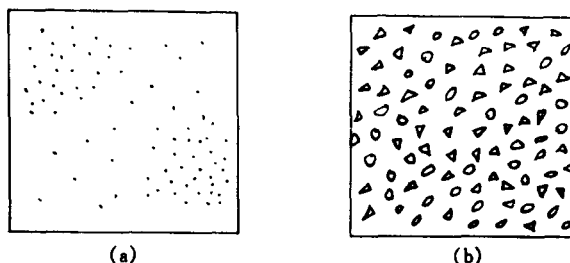


图 2-2 两种样品均一性与分散度的对比示意图

为使聚合物共混物具有预期的性能，需要共混物分散相组分的分散具有良好的均一性，分散相的平均粒径和粒径分布亦应控制在一定范围之内。如何改善分散相组分分散的均一性，以及如何控制分散相的平均粒径和粒径分布，将在本章 2.4 节中介绍。在这里，先介绍均一性、分散度的表征方法。

### 2.2.2.1 均一性的表征<sup>[2]</sup>

在“海-岛结构”两相体系共混物中，分散相分散的均一性可用混合指数  $I$  来表征。共混物在宏观上是均匀的，在微观上却不可能是绝对均匀的。换言之，分散相浓度的“起伏”总是会存在的。从某种意义上讲，共混的过程就是分散相浓度的分布趋向于取得最可几分布的过程。由此，按照数理统计的方法，引入混合指数  $I$ 。

$$I = \frac{\sigma^2}{S^2} \quad (2-1)$$

式中  $\sigma^2$ ——根据二项分布计算的方差；

$S^2$ ——样本方差。

将共混物的样本假想为由若干小粒子组成（粒子的大小与分散相颗粒的尺度相当），则可用如下方法计算  $\sigma^2$ ：

$$\sigma^2 = q(1-q)/N \quad (2-2)$$

式中  $q$ ——一个“粒子”在分散相中出现的概率。对于二项分布， $q = \phi_1$ （ $\phi_1$  为分散相组分的体积分数）；

$N$ ——每个样本中的粒子总数。

样本方差  $S^2$  的计算方法如下：

$$S^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (c_i - c)^2 \quad (2-3)$$

式中  $c_i$ ——样本中的分散相浓度；  
 $m$ ——取样次数（样本数）；  
 $c$ ——分散相平均浓度。

$$c = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m c_i \quad (2-4)$$

在实际计算样本方差  $S^2$  的操作中，可在共混物样品上随机选取不同部位拍摄若干幅照片，照片的幅数即为样本数（ $m$ ）。样本中的分散相浓度（ $c_i$ ）则可由样本的照片测得，可通过图像分析仪来完成。

混合指数  $I$  可以反映共混样品中分散相组分分散的均一性。若在共混过程中取样，还可看出混合指数  $I$  随混合时间的变化规律。从理论上讲，随着共混过程的进行和分散相浓度的分布趋向于取得最可几分布， $S^2$  会逐渐趋近于  $\sigma^2$ ，因而可将混合指数  $I$  趋近于 1（即  $S^2$  趋近于  $\sigma^2$ ）作为达到理想的均一性的判据。但在实际运用中，由于难于确定  $N$  值（粒子总数），就给这一判据的使用带来了困难。为避免这一问题，可采用不均一系数  $K_c$  来判定分散相组分分散的均一性：

$$K_c = 100 \cdot \frac{S}{c_0} \quad (2-5)$$

式中  $K_c$ ——不均一系数；

$S$ ——样本的均方根差，可按照式 2-3 求得样本方差  $S^2$ ，再计算出均方根差  $S$ ；  
 $c_0$ ——分散相平均浓度，即式 2-4 中的  $c$ 。

测定不均一系数  $K_c$  的方法，可参照测定样本方差  $S^2$  的方法进行。不均一系数  $K_c$  愈小，就表示分散相分散的均一性愈高。若在共混过程中取样测定  $K_c$  值，就可以研究  $K_c$  在共混过程中的变化规律。随着共混的进行， $K_c$  会逐渐减小，并趋向于某一极限值。

### 2.2.2.2 分散度的表征

分散度以分散相颗粒的平均粒径来表征。平均粒径有平均算术直径  $\bar{d}_n$  与平均表面直径  $\bar{d}_a$  之分。

$$\bar{d}_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad (2-6)$$

$$\bar{d}_a = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (2-7)$$

平均算术直径因便于计算而经常被采用。通常所说的平均粒径，如未加特殊说明，一般都是平均算术直径。但是，聚合物共混物连续相与分散相之间的相互作用是通过界面来实现的。平均表面直径比平均算术直径更能体现出这种界面相互作用。因此，平均表面直径能更好地反映分散度与共混物性能的关系。

### 2.2.2.3 共混物对分散相粒径及粒径分布的要求

鉴于共混物的形态与性能之间有着密切的关系，为了制备出具有预期性能的共混物，就要对共混物的形态作出一定的要求。其中，重要的是对于分散相粒径及粒径分布

的要求。

大量研究结果表明,为使“海-岛结构”两相体系共混物具有预期的性能,其分散相的平均粒径应控制在某一最佳值附近。以弹性体增韧塑料体系为例,在该体系中,弹性体为分散相,塑料为连续相,弹性体颗粒过大或过小都对增韧改性不利。而相对于不同的塑料基体(连续相),由于增韧机理不同,也会对弹性体颗粒的粒径大小有不同的要求(参见本章2.3.3节)。譬如,对于热塑性弹性体SBS增韧PS的共混体系,SBS为分散相,其最佳平均粒径应控制在 $1\mu\text{m}$ 左右。当SBS分散相颗粒以这一最佳平均粒径分散于PS连续相之中时,共混物可获得良好的增韧效果。

除了平均粒径之外,粒径分布对共混物性能也有重要影响。还是以弹性体增韧塑料的共混体系为例,在这一体系中若弹性体颗粒的粒径分布过宽,体系中就会存在许多过大或过小的弹性体颗粒,而过小的弹性体颗粒几乎不起增韧作用,过大的弹性体颗粒则会对共混物性能产生有害影响。因此,一般来说,应将分散相粒径分布控制在一个较窄的范围之内。

在实际应用中,在共混物形态方面出现的问题往往是分散相粒径过大,以及粒径分布过宽。如何减小分散相粒径,以及控制其粒径分布,就成了共混改性中经常面临的重要问题。分散相粒径及粒径分布的调控,与共混装置的设计、共混组分之间的相容性,以及混合工艺条件等都有关系。本书将在相关章节中对这一问题进行讨论。

### 2.2.3 共混物的相界面

共混物的相界面,是指两相(或多相)共混体系相与相之间的交界面。由于共混物中分散相的粒径很小,通常在微米的数量级,因而使共混物这一分散体系具有胶体的某些特征,譬如具有巨大的比表面积。共混物的相界面的大小,可以用分散相颗粒的比表面积来表征。

共混物的相界面对共混物性能有着极为重要的影响。譬如,界面结合的程度,会直接影响共混物的力学性能。

#### 2.2.3.1 共混物相界面的形态

对于相容的聚合物组分,共混物的相界面上会存在一个两相组分相互渗透的过渡层。由此,可将聚合物共混物相界面的形态划分为两个基本模型,如图2-3所示。其中,图2-3(a)所代表的是不相容体系,或相容性很小的体系。在这类体系中,I组分与II组分之间没有过渡层。图2-3(b)则代表了两相组分之间具有一定相容性的情况,

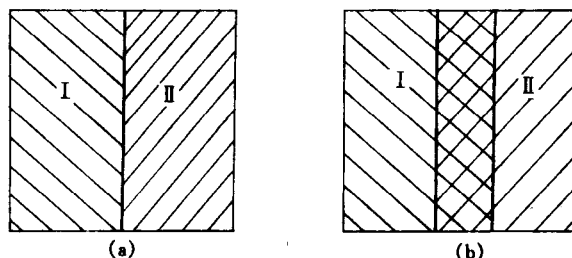


图2-3 共混物相界面形态的两个基本模型



I 组分与 II 组分之间存在一个过渡层。

过渡层的结构示意图如图 2-4 所示。从宏观整体来看, 过渡层的存在正是体现了两相之间有限的相容性, 或者说是部分相容性。另一方面, 从过渡层这个微观局部来看, 又存在着相互溶解的状态。

### 2.2.3.2 相界面的效应

在两相共混体系中, 由于分散相颗粒的粒径很小(通常为微米数量级), 具有很大的比表面积。分散相颗粒的表面, 亦可看作是两相的相界面。如此量值巨大的相界面, 可以产生多种效应。

#### (1) 力的传递效应

在共混材料受到外力作用时, 相界面可以起到力的传递效应。譬如, 当材料受到外力作用时, 作用于连续相的外力会通过相界面传递给分散相; 分散相颗粒受力后发生变形, 又会通过界面将力传递给连续相。为实现力的传递, 要求两相之间具有良好的界面结合。

#### (2) 光学效应

利用两相体系相界面的光学效应, 可以制备具有特殊光学性能的材料。譬如, 将 PS 与 PMMA 共混, 可以制备具有珍珠光泽的材料。

#### (3) 诱导效应

相界面还具有诱导效应, 譬如诱导结晶。在某些以结晶高聚物为基体的共混体系中, 适当的分散相组分可以通过界面效应产生诱导结晶的作用。通过诱导结晶, 可形成微小的晶体, 避免形成大的球晶, 对提高材料的性能具有重要作用。

相界面的效应还有许多, 譬如声学、电学、热学效应等等。

### 2.2.3.3 界面自由能与共混过程的动态平衡

在相界面的研究中, 界面能是一个重要的参数。众所周知, 液体具有收缩表面的倾向, 亦即具有表面张力。聚合物作为一种固体, 其表面虽然不能像液体那样自由地改变形状, 但固体表面的分子也处于不饱和的力场之中, 因而也具有表面自由能。固体表面对于液体的浸润和对气体的吸附, 都是固体表面具有表面自由能的证据。

在两相体系的两组分之间, 亦具有界面自由能。以熔融共混为例, 在共混过程中, 分散相组分是在外力作用之下逐渐被分散破碎的。当分散相组分破碎时, 其比表面积增大, 界面能相应增加。反之, 若分散相粒子相互碰撞而凝聚, 则可使界面能下降。换言之, 分散相组分的破碎过程是需在外力作用下进行的, 而分散相粒子的凝聚则是可以自发进行的。因此, 在共混过程中, 就同时存在着“破碎”与“凝聚”这样两个互逆的过程, 如图 2-5 所示。

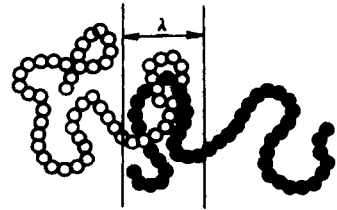


图 2-4 过渡层结构示意图  
( $\lambda$  为过渡层厚度)

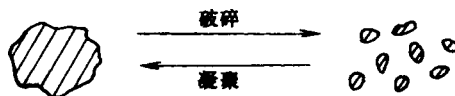


图 2-5 “破碎”与“凝聚”过程示意图