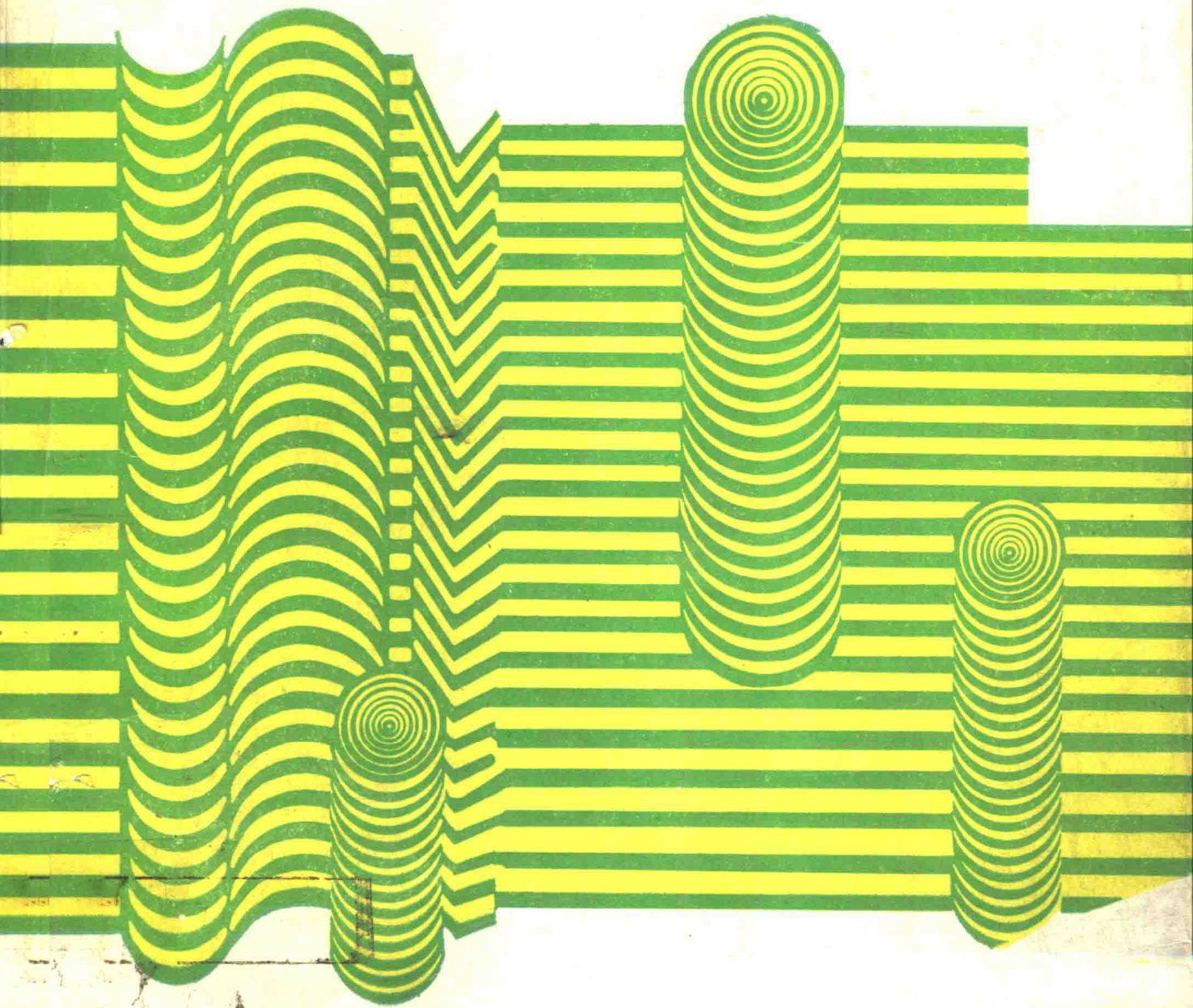


塑料混合及设备

● 耿孝正 张沛 编著 ●



中国轻工业出版社

塑料混合及设备

耿孝正 编著
张 沛

中国轻工业出版社

(京)新登字034号

内 容 简 介

本书是一本有关聚合物混合原理及设备的专著。全书共三篇、八章。第一篇聚合物混合原理，第二篇混合设备，较详细论述了混合机械，第三篇是典型混合工艺举例。

本书可供从事塑料加工的工程技术人员参考，也可作为高等院校有关专业的参考用书。

塑料混合及设备

耿孝正 张 沛 编著

中国轻工业出版社出版

(北京东长安街6号)

北京卫颀印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092毫米1/16 印张：24.25字数：566千字

1992年2月 第1版第1次印刷

印数：1-3,000 定价：23.50元

ISBN7-5019-1117-7/TQ·037

轻工塑料图书书目

聚合物材料	1.75元
聚合物科学入门	1.35元
树脂牌号手册(上)	11.60元
树脂牌号手册(下)	14.50元
高聚物薄膜生产设备	3.40元
聚合物增塑原理及工艺	6.80元
塑料加工原理及实用技术	13.80元
旋转接头	15.40元
注射成型模具102例	15.60元
注射模具设计与应用	10.50元

需要上述图书的单位和个人可向轻工业出版社读者服务部办理邮购, 汇款时请注明书名、册数和详细地址, 并加汇书价15%的邮挂包装费。

汇入单位: 轻工业出版社读者服务部

详细地址: 北京西单北大街93号

邮政编码: 100032

开户银行: 工商行北京西长安街分理处

帐号: 065086—40

前 言

本书是作者在为塑料机械专业本科生和研究生开设选修课时编写的《聚合物混合理论及设备》讲义的基础上,经过较大幅度地修改和充实而写成的。

高分子材料工业发展到今天,在应用方面广泛采用对聚合物进行改性(化学改性和物理改性)的方法,来扩大聚合物的用途,提高制品的性能和降低成本。在聚合物改性,特别是物理改性——共混、填充和增强中,一个很重要技术关键就是混合,它包括参与改性物料的选配、混合过程、混合机械和混合工艺以及混合的终结——混合物的结构形态诸方面。关于混合,虽然在大量文献和教科书中有过介绍,但尚未有全面而系统的论述专著。然而从高等院校培养塑机专业人材和社会上从事这方面工作的工程技术人员需要来看,很有必要出版这方面的著作。正是在这样的背景下,作者参考了大量国内外文献和著作,并结合多年在这方面从事的研究工作,编写了本书。

本书力图围绕混合这一主题建立一新的完整的科学体系。本书涉及多个学科的内容,有高分子材料学、聚物流变学、高分子混合机械,以及混合工艺。作者以为,对于讲清聚合物混合这个主题来说,以上几个方面的内容是一个有机整体,只有全面介绍,才可能不失片面。为此,在编写过程中,力图把以上几方面内容有机地联系、结合起来,其中比较困难的是如何把混合物的形态结构和流变混合过程结合。另外,限于篇幅,不能平均深入地介绍各部分内容,因此,有关物理改性、流变学和形态结构只介绍与混合有关的最基本概念和知识,而将重点放在论述混合过程和混合设备。有关塑料机械设计因有较多的书籍有介绍,在本书中也不作详细介绍。另外,由于有关混合理论现有研究不够成熟,对某些现象的解释,有不同的观点,编写时根据作者的认识大多只介绍一种观点。

本书除间歇式混炼机两章为张沛执笔外,其余由耿孝正撰写并统编全书。

本书在编写过程中参考了兄弟院校的讲义、教材及不少同志的论文,并得到许多同志帮助,在此表示衷心感谢

由于作者水平所限,书中错误、不妥和遗漏之处在所难免,祈望读者批评指正,以便修订时予以改正、补充。

耿孝正1991.5

7-A039103

目 录

绪言	1
----------	---

第一篇 聚合物混合原理

第一章 聚合物的物理改性	3
第一节 共混改性	3
一、共混物的形态结构	3
二、聚合物的相容性	5
1. 相容性	5
2. 溶解度参数	7
3. 影响相容性的其它因素	8
三、共混物的界面	9
1. 界面	9
2. 界面效应	10
四、表面张力	11
五、影响形态结构的因素	11
六、共混聚合物的选择原则	13
1. 化学结构原则	13
2. 溶解度参数原则	13
3. 流变学原则	13
4. 胶体化学原则	14
5. 分子扩散动力学原则	14
七、共混聚合物举例	14
第二节 填充和增强改性	17
一、填充改性	17
1. 填充剂的作用	17
2. 常用填充剂的种类和性能	18
3. 粉状填充剂的性质对填充体系的影响	21
4. 偶联剂	22
二、增强改性	23
1. 增强改性及其应用	23
2. 增强材料	23
第三节 混合物性质的预测——混合法则	25
一、最简混合法则	25

二、均相二元混合物	25
三、一个连续相的二元混合物	26
四、两个连续相的二元混合物	27
第四节 混合状态的判定	28
一、混合状态的直接描述法	28
1. 统计学上的混合指标	29
2. 视觉检测法	33
3. 聚团计数法	33
4. 光学显微镜法和电子显微镜法	33
5. 其它方法	35
二、混合状态的间接判定	35
参考文献	36
第二章 混合过程	37
第一节 混合机理及混合分类	37
一、混合机理	37
二、混合过程的要素	38
三、混合的分类	41
第二节 参与混合各组分的性质和混合物的流变行为	43
一、固体粒子的性质	43
二、聚合物熔体的流变行为	45
三、聚合物共混物熔体的流变行为	48
四、填充聚合物的流变行为	49
第三节 非分散混合	52
一、分布性混合	52
二、层流混合	54
1. 流变性均匀流体的层流混合	54
2. 流变性非均匀流体的层流混合	60
第四节 分散混合	62
一、固相的破裂	63
二、最小作用半径	65
三、通过次数分布函数	66
四、液滴的破裂	68
五、小结	69
第五节 应变分布函数和停留时间分布函数	70
一、应变分布函数	70
二、停留时间分布函数	75
参考文献	79

第二篇 混合设备

第三章 连续混合机之一——单螺杆挤出机	83
----------------------------------	----

第一节 常规单螺杆区段中的熔体输送	84
第二节 常规塑化单螺杆挤出机中物料的停留时间分布函数和应变分布函数	89
一、停留时间分布函数	89
二、应变分布函数	94
第三节 常规单螺杆挤出机用于混合时存在的问题及各种新型混炼元件的采用	97
一、用于混合时存在的问题	97
二、各种新型混炼元件的采用	98
1. BM 型屏障段	98
2. Maddock 元件	100
3. DIS 螺杆元件	111
4. 销钉螺杆	115
5. 波状螺杆	120
6. 空穴传递混合器	127
7. 静态混合器	133
8. 组合螺杆	144
9. 用于混合目的单螺杆挤出机的设计要点	150
参考文献	151
第四章 连续混合机之二——双螺杆挤出机	153
第一节 结构、分类和工作原理	154
一、结构	154
二、分类	155
三、关于啮合同向和啮合异向双螺杆的运动原理	159
四、输送机理	162
五、双螺杆几何学	164
1. 一根螺杆的几何参数	164
2. 两根螺杆间的几何关系	164
第二节 啮合异向旋转双螺杆挤出机的挤出过程	167
一、熔体输送	169
1. H. Herrman 和 K. Burkardt 模型	169
2. Janssen 等人的研究成果	174
3. 考虑四个间隙的包括啮合区的准三维模型	185
二、熔融过程	190
1. Doboczky 和 Klenk 的观点	190
2. Janssen 的研究结果	191
三、混合	193
四、加料和固体输送	195
五、螺杆区段(元件)及其组合	197
六、关于锥形双螺杆挤出机	198
第三节 啮合同向旋转双螺杆挤出机的挤出过程	200

一、熔体输送	201
1. H. Herrman和K. Burkardt的螺纹元件熔体输送模型	201
2. 考虑啮合区的螺纹元件熔体输送模型	205
3. 捏合盘中的流动分析	212
4. 螺纹元件中的混合	224
5. 停留时间	226
二、熔融塑化	227
三、加料和固体输送	227
四、螺杆机筒元件的功能及其组合	228
1. 正向螺纹元件	228
2. 反向螺纹元件	229
3. 捏合盘元件	231
4. 齿形元件	232
5. 机筒元件	235
6. 螺杆元件(机筒)的组合	235
第四节 非啮合(相切)型双螺杆挤出机的挤出过程	238
一、加料和固体输送	239
二、熔融	239
三、熔体输送	240
四、混合	246
参考文献	251
第五章 其它连续混合机	252
第一节 双阶挤出机	252
第二节 行星螺杆挤出机	258
一、结构、工作原理及特点	258
二、行星螺杆挤出机的应用	262
第三节 传递式混炼挤出机	263
第四节 Buss-Kneader 连续混合机	267
一、工作原理及特点	268
二、Buss-Kneader混合机的应用	276
第五节 FCM混炼机	277
参考文献	280
第六章 间歇混合设备之一——初混设备	281
第一节 重力混合器和气动混合器	281
一、重力混合器	281
二、气动混合器	282
1. 流化床混合器	282
2. 射流混合器	284
3. 循环式气动混合器	285
第二节 滚筒类混合设备	286

一、转鼓式混合机	286
二、V形混合机	287
三、双锥混合机	288
第三节 转子类混合设备	289
一、螺带混合机	289
二、锥筒螺杆混合机	291
三、犁状转子混合机	293
四、Z形捏合机	293
五、高速混合机	296
参考文献	300
第七章 间歇混合设备之二——开炼机与密炼机	301
第一节 开炼机	301
一、开炼机的基本结构及工作过程	301
二、牛顿流体模型的工作过程分析	308
1. 物料对辊筒的作用力	308
2. 辊筒对物料的剪应力	311
3. 辊筒的驱动功率	313
4. 辊筒分离力	313
5. 无量纲数的意义及加料量的确定	314
6. 最大剪应力分布函数	315
三、幂律模型的工作过程分析	318
1. 物料通过辊隙时的速度分布	319
2. 物料通过辊隙时的压力分布	319
第二节 密炼机	320
一、Banbury密炼机的基本结构及工作过程	320
二、Banbury密炼机的混合原理	322
1. 基本密炼过程	322
2. Banbury密炼机的剪应力	322
3. Banbury密炼机的推挤与卷折作用	325
三、密炼机的操作条件对混合质量的影响	325
1. 转子速度与速比	326
2. 填充率	326
3. 上顶栓压力	326
4. 加料次序	326
5. 温度控制	326
四、Shaw型密炼机结构及工作原理	327
五、MC分散混炼机的结构及工作原理	328
参考文献	329

第三篇 典型混合工艺举例

第八章 典型混合工艺举例	330
---------------------------	-----

第一节 玻璃纤维增强粒料的制备	330
一、玻璃纤维的状态对混合料或制品的影响	330
1. 纤维长度	330
2. 纤维的分散性	332
3. 纤维在注塑时的取向	333
二、玻璃纤维增强热塑性塑料粒料的制备	334
1. 包覆法	335
2. 混合法	336
第二节 母料的制备	342
一、母料制备工艺的优缺点	342
二、色母料的制备	344
1. 色母料的组成	344
2. 颜料的预分散	344
3. 色母料的制备方法	346
三、色母料的等级及其混合质量的判定	351
第三节 反应挤出	353
一、可以进行的反应挤出	354
二、反应挤出过程所需条件	355
三、影响反应挤出过程的操作变量	357
四、可以用作反应挤出的螺杆类挤出机	357
1. 单螺杆挤出机	357
2. 啮合双螺杆挤出机	358
3. 非啮合双螺杆挤出机	359
4. 其它连续混合机	360
参考文献	361
附录1 混合设备指南	363
附录2 常用连续混炼机性的能参数表	370

绪 言

当今, 高分子材料已成为工、农业生产和人民生活中不可缺少的一类重要的材料, 而且其应用越来越广泛。高分子材料一般指塑料、橡胶、纤维等高聚物。实际中用来做成各种制品的高分子材料, 一般不是单一的聚合物(合成树脂), 或多或少都加有各种助剂(添加剂)或其它种类的聚合物。这样做的目的是为了改善聚合物的加工性、改进制品的使用性能或为了降低成本。聚合物和加入的添加剂或其它聚合物经混合而形成一种均匀的复合物。聚氯乙烯软质塑料就是加入助剂的典型例子。加入聚氯乙烯中的助剂有增塑剂、润滑剂、抗紫外线剂、抗氧剂、填充剂、着色剂和防静电剂等。后者的例子有各种聚合物合金。这些方法统称为聚合物改性。

(1) 高分子材料的改性

顾名思义, 高分子材料的改性就是用各种方法改变已有聚合物的性质, 提高某些性能指标或赋予其某些新的特有性能, 满足成型加工工艺要求、使用要求和降低成本。

对高分子材料进行改性, 有物理法和化学法两大方法。

物理法: 主要是指共混、填充(将填充剂加到聚合物中经混合-熔融-混合而制得填充物)、增强(将增强填料加到聚合物中, 经混合-熔融-混合而制得增强物)、结晶和取向。这些方法, 一般只涉及物理过程, 而不涉及化学过程。

化学法: 所谓化学法是指采用某些化学方法制取共聚高分子物质, 有接枝、嵌段共聚以及交联、附加、置换等方法。

高分子材料的改性在高分子工业中占有重要地位, 因为很多天然的或合成的聚合物是经过改性后才达到使用性能的。很多新型聚合物(如高分子半导体、功能高分子)也常由聚合物改性方法制得。通常还用改性方法增进聚合物的稳定性与防止破坏, 以延长其使用寿命。最近, 为解决塑料公害, 各国争相发展可分解性塑料, 这又从另一角度对塑料提出了改性要求。所以, 聚合物的改性与合成新的聚合物具有同等重要的意义。现今有人认为, 今后一定时期内, 高分子工业将不是以开发新的聚合物品种为主, 而应着重于将现有大批量生产的聚合物品种进行改性。

(2) 聚合物加工中的混合

在 高分子材料的物理改性和某些化学改性中有一个重要环节, 就是混合, 它包括组分的选取(配方设计)、混合工艺和混合设备。其实, 在将高分子材料加工为制品的整个过程中, 混合是一个不可缺少的环节, 因为, 在这一过程中总有混合发生。不同组分的混合、分子量分布不同的聚合物的均化、温度的均化等都是一 种混合过程。

目前, 聚合物加工中混合问题的研究有两个角度, 一是从配方设计和形态结构来研究, 另一是从混合过程(包括混合工艺和设备)来进行研究。这两方面有密切的内在联系(虽然从表面上看来似乎目前还结合得不够紧密), 不从配方设计和形态结构方面进行研究, 就难以了解混合物何以有这种性能或那种性能; 不从混合工艺和设备方面进行研究,

也难以知道在配方确定之后,为什么在有的工艺路线、工艺条件和某种混合设备中混合,混合物能达到所要求的混合状态、形态结构和混合物的性能指标,而在另一种工艺路线、工艺条件下和另一种混合设备中混合,混合物就不能达到或不完全能达到所要求的性能指标。应当把这两方面的研究更深入地结合起来,如把流变性质和形态结构结合起来,是今后的研究方向。

(3) 混合设备

随着高分子材料的发展,尤其是聚合物改性的飞速发展,几十年来相应地出现了种类繁多的、适应不同混合工艺要求的混合机械。应当指出,混合机械是完成混合工艺,实现聚合物物理改性的重要手段,正是由于近年来出现了性能优异、种类繁多的混合机,才促进了聚合物改性的飞速发展。因此,对现有混合机进行研究,以便研制出更有效的混合机和从配方、形态结构方面进行聚合物改性的研究同等重要。本书重点介绍最常用的、较重要的混合机,尤其是连续混合机。

(4) 本书各部分内容的处理

本书分三篇。第一篇混合原理,其中第一章对聚合物改性的基本概念和基本知识作一般介绍,未涉及高分子材料的更多理论知识;第二章混合过程从机械混合和流变的角度介绍混合原理,是本书的重点之一,目的在于为分析各种混合机的性能打下基础,找出混合过程的操作条件(温度、压力、速度)、混合机的几何结构参数、参与混合的各组分的性质和混合物混合状态及性能之间的关系。第二篇是混合设备,包括批量(间歇)混合机和连续混合机。在介绍这些混合机时,着重介绍了它们的工作原理,物料在其中的运动状态和它们的工作特点、适用场合,而未过多地介绍其组成、结构和操作,但对单螺杆挤出机中的混炼螺杆等,有的则详细介绍了其几何参数,目的是使读者有可能进行这方面的改进设计。第三篇是典型混合工艺举例。这一篇只有一章内容。通过三种混合工艺,把聚合物的改性涉及的配方设计、混合工艺、混合设备等有机地串起来,以求给读者一个关于混合的较完整的概念。

第一篇 聚合物混合原理

本篇讨论聚合物改性中的配方设计和改性物混合状态的判定并从机械混合角度讨论混合过程，重点是熔体流变混合过程，围绕混合这一中心，讨论混合的起始、过程和终结，为后面两篇打基础。

第一章 聚合物的物理改性

前已述及，聚合物的改性方法有物理法和化学法。本书重点讨论聚合物的物理改性。

聚合物的物理改性通常包括三个方面，就是共混改性、填充改性和增强改性。增强改性也属于填充改性，因其已发展成为一个独立分支，故把它由填充改性中独立出来。

下面分别予以介绍。

第一节 共混改性

将不同种类的聚合物加以混合，或把种类相同而分子量不同或分子量分布不同的聚合物加以混合而形成新的共混聚合物叫共混改性。

聚合物共混改性的目的大致有如下四方面：

- ① 提高聚合物的物理力学性能和电性能；
- ② 改善耐老化性能及环境应力开裂性能；
- ③ 改善聚合物的成型性能；
- ④ 利用废旧材料，降低成本，防止污染等。

从概念上讲，聚合物共混应包括以一种树脂为基体，在其中掺混其它种类的树脂或橡胶，或以一种橡胶为基体，在其中掺混其它种类的橡胶或树脂。从广义上讲，共混物是由两种或两种以上的聚合物组成的多组分聚合物体系。在这种体系中，各组分是以高分子(聚合物)的形式存在的。

聚合物共混物可以采用物理方法和某些化学方法来制取。物理法又分机械法、溶剂法和乳液共混法。机械法是将不同种类(或分子量不同)的聚合物熔融混合而成；溶剂法是将不同的聚合物在共同的溶剂中溶混再脱去溶剂而制得；乳液共混法是将不同聚合物的乳液混合后共凝聚而得到的共混体系。化学法包括接枝，嵌段和聚合物互穿网络法。

一、共混物的形态结构

将不同聚合物的共混物制取试样，在显微镜下观察，会看到类似金属合金的金相结构，因此，将这样的共混聚合物称为聚合物合金，而且也像金相结构对合金的性能有很

大影响一样，聚合物共混物的形态结构对共混物的性能也有重大影响，因此有必要介绍一下共混物的形态结构。

先介绍一些名词和概念。

共混物的组分：有几种不同聚合物组成共混物，就叫几组分共混物。聚合物共混物可由两种或两种以上的聚合物组成。由两种聚合物组成的共混物，叫两组分共混物（也叫两元共混物），由三种聚合物组成的共混物叫三组分（或三元）共混物，以此类推。我们主要讨论两组分共混物。

多组分：在两组分共混物中，具有较高总浓度的组分叫多组分。

少组分：在两组分共混物中，具有较低总浓度的组分叫少组分。

相：混合物体系中，具有相同物理性质和化学性质的任何均匀部分。

连续相：共混物体系中，连续而不间断的相。

分散相：共混物体系中，间断而分散在连续相中的组分。

连续相有时称分散介质。

点：在形态结构中，点的概念不同于几何中的点，也不同于连续介质力学中的点。在共混物的形态结构中，在点的尺度上，混合物是完全分开的，要么是多组分，要么是少组分。

最终粒子：存在于混合物体系中各组分的最小颗粒块，但不是指分子。

局部结构：在微观范围内，各组分呈现出的分布状态，即形态。在这里，组分具有最终粒子水平。

下面介绍一下聚合物共混物形态结构的基本类型。

均相体系：是指两种或两种以上的物质混合后形成均一的、不分相的体系。聚合物与低分子物质共混时经常会生成互溶的均相体系，但在聚合物与聚合物共混体系中难以形成。

单相连续结构：聚合物共混物中两个相中只有一个连续相，此连续相可看作是分散介质。另外一个相分散于连续相中，称为分散相。分散相可以呈现不同状态。一种是分散相形状不规则，由大小极为分散的颗粒所组成。机械共混法制得的共混物一般具有这种形态结构，如图 1-1(a) 所示，其中分散相聚丁二烯以形状不规则的颗粒分散于聚苯乙烯基体（连续相中）。第二种是分散相较规则（一般为球形），颗粒内部不包含或只包含极少量的连续相，见图 1-1 (b)。第三种是分散相为胞状结构或香肠状结构，其特点是分散相颗粒内尚包含连续相成分所构成的更小颗粒，因此，在分散相颗粒内部又可把连续相成分所构成的更小的包容物当作分散相，而构成颗粒的分散相成分则成为连续相。这时分散颗粒的截面形似香肠，故也称为香肠结构。也可把分散颗粒当作胞，胞壁由连续相成分构成，胞本身由分散相成分构成，而胞内又包含连续相成分构成的更小颗粒，故也可称之为胞状结构〔图 1-1 (c)〕。

两连续相结构：两种聚合物网络相互贯穿，使得整个体系成为交织网络。

两相互锁或交错结构：每一组分都没有形成贯穿整个样品的连续相。

还有用海-岛结构、海-海结构来描述共混物形态的。

海-岛结构：即一组分为分散相，另一组分为连续相的结构。连续相为“海”，分散相为“岛”〔见图 1-2(b)〕。

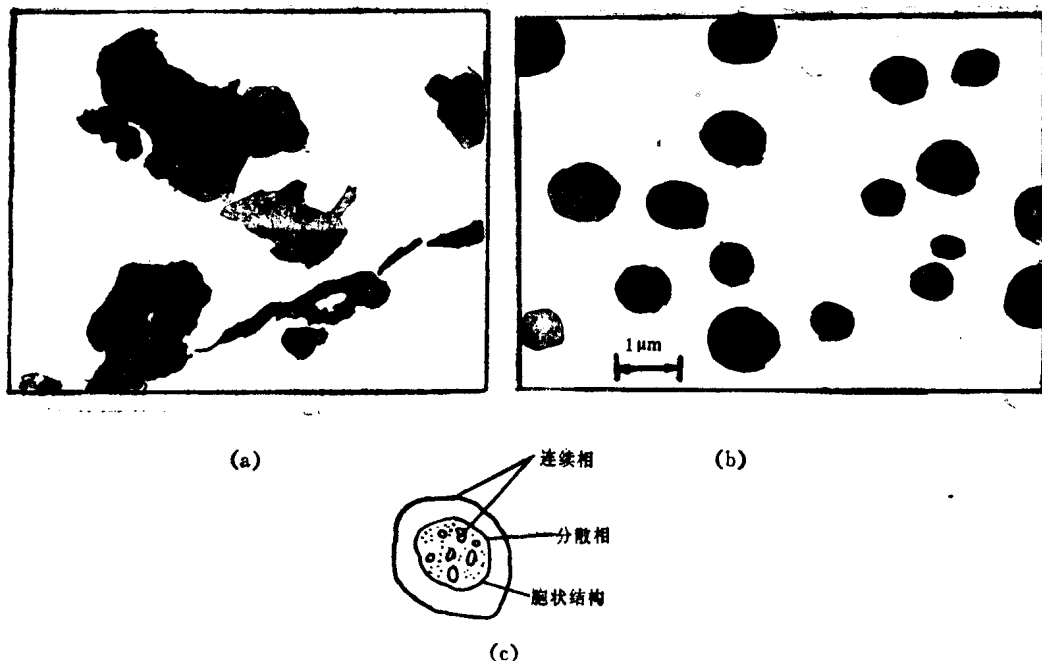


图 1-1 分散相的形态

海-海结构：即两个相都是连续相的相互贯穿交错结构，两组分都形成了“海”，图 1-2(c)。

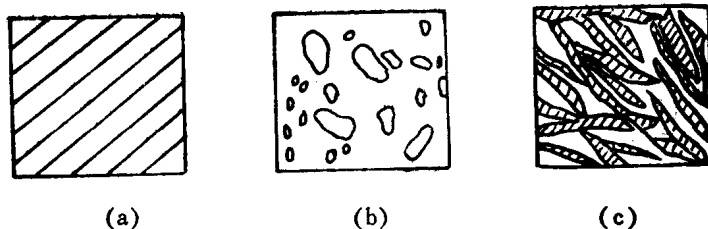


图 1-2 均相(a)、海-岛结构(b)、海-海结构(c)

以上所指的两种聚合物都是非结晶结构(这是聚合物共混物的一般情况)，对两种聚合物都是结晶性的，或其一为结晶性的，另一为非结晶性的，上述原则同样适用。

过去人们以为均相体系性能最好，后来发现不是这样。两个都是连续相的相互贯穿交错结构即所谓海-海结构共混物的性能会发生较大变化，往往不能体现参与共混的各组分的特点，应力求避免共混物形成这种形态。但利用这种形态配制母料，可以降低能耗，提高分散率，从而获得性能较好的产品。最好的形态结构是多相体系，即既分相，界面又结合好的体系，或者是宏观不分离(均相)，微观非均相的多相体系。这种体系能使聚合物共混物的每一组分以协调的方式对整个共混物提供新的宏观性质，并仍然保持其大部分独立性质，因而具有良好的性能。

二、聚合物的相容性^[2]

1. 相容性

将不同聚合物共混，有可能获得使用性能优异的聚合物合金材料，那么是否可将数十种大品种聚合物中任意两种聚合物共混而都得到满意的结果呢？回答是否定的。目前已商品化的聚合物合金一共只有十余种。因为聚合物与聚合物之间有一个所谓相容性的问题。这种相容性直接影响到共混物的形态结构及其性能。

若两种聚合物共混后，很难混合均匀，共混物表面粗糙，有脱皮、分层现象，强度也很低，我们称它们完全不相容。如果两种聚合物共混后能形成均相体系，就称它们完全相容。还有一种情况，就是两种聚合物部分相容，这是指两种聚合物易于混合均匀，得到分散颗粒大小适度的宏观均相、微观非均相的结构。

那么什么是聚合物之间的相容性呢？所谓聚合物之间的相容性，从热力学的角度来说，是指任意配比下的两组分都能形成均相体系的能力。但在工艺上，相容性则常具有不同的含义，它一般指两种聚合物之间容易相互分散而制得性能稳定的共混物的能力。两者是有密切关系的，聚合物之间有适当的热力学上的相容性才有可能有良好的工艺相容性。据此，下面我们从热力学角度讨论聚合物之间的相容性。

根据热力学第二定律，若两种化合物能相容而形成稳定的、无规的、分子混合的均相体系，必须要求体系在等温等压下的自由能变化小于或等于零：

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

式中 ΔG_m ——混合前后体系自由能的变化

ΔH_m ——混合前后体系热焓的变化

ΔS_m ——混合前后体系熵的变化

T ——绝对温度

只有当 $\Delta G_m < 0$ ，即 $T\Delta S_m > \Delta H_m$ 时混合才能自发进行。当 $T\Delta S_m = \Delta H_m$ 时，达到平衡状态：

$$\Delta S_m = -K(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \quad (1-2)$$

式中 n_1, n_2 ——组分 1、2 的摩尔数

φ_1, φ_2 ——组分 1、2 的体积分数

K ——波尔兹曼常数

由于 φ_1 与 φ_2 为分数，故 $\ln \varphi_1$ 和 $\ln \varphi_2$ 为负值，则 ΔS_m 为正值，即表示混合过程熵总是增加的。对于相同的体积来说，低分子的分子数目要远大于高分子分子的数目，因此低分子的混合熵要比高分子的混合熵大得多，也就是说，当两种聚合物相混时，混合熵的影响不大，即项 $T\Delta S_m$ 较小。

当两种聚合物混合时，由经验知道，一般都是吸热反应，即 $\Delta H_m > 0$ ，而

$$\Delta H_m = V(\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_1 \varphi_2 \quad (1-3)$$

式中 δ_1, δ_2 ——1、2 组分的溶解度参数

V ——混合物的摩尔体积

φ_1, φ_2 ——组分 1、2 的体积分数

因而 $\Delta G_m = V_m(\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_1 \varphi_2 + KT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \quad (1-4)$

通常是 $\Delta H_m > T\Delta S_m$ ，故 $\Delta G_m > 0$ ，由热力学第二定律知，这种共混过程不能自发进行。这就表明，大部分聚合物是互不相容的，即使采用机械方法将其混合，其混合状态也是不稳定的，分散相有自动凝聚的能力。只有极少数聚合物的混合过程是放热的，因而可