



GAODENG XUEXIAO ZHUANYE JIAOCAI

• 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(第二版)

王国全 王秀芬 编著
华幼卿 审

POLYMER MODIFICATION



中国轻工业出版社


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

(第二版)

王国全 王秀芬 编著
华幼卿 审

江苏工业学院图书馆
藏书章

 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. —2 版. —北京:
中国轻工业出版社, 2008.5

高分子材料与工程专业系列教材

ISBN 978-7-5019-6362-1

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 (2008) 第 020882 号

责任编辑: 赵红玉 夏文广 责任终审: 劳国强 封面设计: 锋尚制版
版式设计: 王超男 责任校对: 李靖 责任监印: 胡兵 张可

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

印刷: 北京宝莲鸿图科技有限公司

经销: 各地新华书店

版次: 2008 年 5 月第 2 版第 1 次印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 9.25

字数: 213 千字

书号: ISBN 978-7-5019-6362-1/TQ·292 定价: 20.00 元

读者服务部邮购热线电话: 010-65241695 85111729 传真: 85111730

发行电话: 010-85119845 65128898 传真: 85113293

网址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社读者服务部联系调换

70871J4X201ZBW

修订说明

《聚合物改性》一书作为高等学校专业教材于 2000 年出版后，受到广大院校的欢迎和使用，迄今已重印了 6 次。

此次修订，订正了 2000 版中的文字疏误，并对部分章节做了必要的修改。修改的部分包括第 2 章中的相容性概念、分散度表征、表面张力的计算、增韧机理、共混过程等，以及第 3 章中的 PP 共混改性体系、PE 共混改性体系等，并在每章后面附了习题。

仍望广大读者和教育界同行不吝指教。

本书此次修订得到北京化工大学教材建设立项的资助，在此致谢！

编者

2008 年 1 月

第一版编写说明

本书为高分子材料与工程本科专业系列教材之一。作为 21 世纪人类创造的奇迹之一，有机高分子物质将展现出奇特的化学、物理特性，开辟出一片崭新的科技天地。作为一类材料，高分子与金属、陶瓷并称为三大材料，应用在人类生产、生活的每一角落。而作为生物现象、生命现象以及信息的载体，有机高分子物质中更潜藏着新的突破。有关高分子的科学与技术，不是囿于材料一隅，而是一个以高分子为中心，向各个科学领域辐射的综合性学科。根据教育部拓宽专业、加强素质教育的办学指导思想，我们将现有的与聚合物有关的窄专业，如“高分子材料”、“高分子化工”、“塑料成型加工”、“橡塑工程”以及“复合材料”专业中的一部分，统起来成为一个全面覆盖高分子科学技术的“大高分子”宽专业。

通过对有机高分子物质的合成、结构与性能关系、加工应用及工程设计的内容进行系统的归纳，我们制订了这一宽专业的教学框架，并组织编写了本套系列教材：《材料导论》、《高分子化学》、《高分子物理》、《聚合物改性》、《聚合物制备工程》、《聚合物加工工程》、《聚合物复合材料》、《聚合物材料》、《聚合物研究方法》。由于时间紧、任务重，仓促之中可能会有谬误之处，望广大读者及教育界同行不吝指教，以便再版时修正。

《高分子材料与工程专业系列教材》编写组

2000 年 3 月

第一版前言

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

目 录

第 1 章 绪论	(1)
1.1 聚合物改性的主要方法	(1)
1.1.1 共混改性	(1)
1.1.2 填充改性与纤维增强复合材料	(2)
1.1.3 化学改性	(2)
1.1.4 表面改性	(2)
1.2 聚合物改性发展简况	(3)
参考文献	(3)
第 2 章 共混改性基本原理	(4)
2.1 基本概念	(4)
2.1.1 聚合物共混与高分子合金的概念	(4)
2.1.2 共混改性的主要方法	(4)
2.1.3 关于共混物形态的基本概念	(5)
2.1.4 关于相容性的基本概念	(6)
2.1.5 聚合物共混物的分类	(8)
2.2 聚合物共混物的形态	(9)
2.2.1 共混物形态的研究及制样方法	(9)
2.2.2 分散相分散状况的表征	(10)
2.2.3 共混物的相界面	(12)
2.2.4 影响聚合物共混物形态的因素	(15)
2.3 共混物的性能	(19)
2.3.1 共混物性能与单组分性能的关系式	(19)
2.3.2 共混物熔体的流变性能	(22)
2.3.3 共混物的力学性能	(25)
2.3.4 共混物的其它性能	(33)
2.4 共混过程、共混工艺与共混设备	(34)
2.4.1 分布混合与分散混合	(34)
2.4.2 分散相的分散过程与集聚过程	(35)
2.4.3 控制分散相粒径的方法	(36)
2.4.4 两阶共混分散历程	(38)
2.4.5 剪切应力对分散过程的影响	(39)
2.4.6 共混设备简介	(40)
2.4.7 共混工艺因素对共混物性能的影响	(41)
2.5 共混组分的相容性与相容化	(42)
2.5.1 相容热力学	(42)
2.5.2 相容性的测定与研究方法	(43)

2.5.3 提高相容性的方法(相容化)	(44)
习题	(45)
参考文献	(46)
第3章 聚合物共混的应用	(47)
3.1 概述	(47)
3.2 通用塑料的共混改性	(48)
3.2.1 聚氯乙烯(PVC)的共混改性	(48)
3.2.2 聚丙烯(PP)的共混改性	(55)
3.2.3 聚乙烯(PE)的共混改性	(58)
3.2.4 聚苯乙烯(PS)的共混改性	(60)
3.3 工程塑料的共混改性	(61)
3.3.1 聚酰胺(PA)的共混改性	(61)
3.3.2 聚碳酸酯(PC)的共混改性	(62)
3.3.3 PET、PBT的共混改性	(64)
3.3.4 聚苯醚(PPO)的共混改性	(65)
3.3.5 聚甲醛(POM)的共混改性	(66)
3.3.6 高性能工程塑料的共混改性	(67)
3.4 橡胶的共混改性	(69)
3.4.1 橡胶共混的基本知识	(69)
3.4.2 通用橡胶的共混改性	(70)
3.4.3 特种橡胶的共混改性	(74)
3.4.4 共混型热塑性弹性体	(74)
习题	(76)
参考文献	(76)
第4章 填充改性及纤维增强复合材料	(78)
4.1 填充剂的种类	(78)
4.2 增强纤维的种类	(81)
4.3 填充体系性能及填充改性机理	(82)
4.3.1 填料的基本特性	(82)
4.3.2 填料对填充体系性能的影响	(83)
4.3.3 无机刚性粒子对塑料的增韧	(84)
4.4 纤维增强复合材料简介	(85)
4.4.1 概述	(85)
4.4.2 热固性树脂基纤维增强复合材料	(86)
4.4.3 热塑性树脂基纤维增强复合材料	(88)
习题	(88)
参考文献	(88)
第5章 接枝、嵌段共聚改性及互穿聚合物网络	(90)
5.1 接枝共聚改性	(90)
5.1.1 基本原理	(90)
5.1.2 接枝共聚方法	(91)

5.1.3 接枝共聚物性能与应用	(94)
5.1.4 接枝共聚物研究	(96)
5.2 嵌段共聚改性	(97)
5.2.1 基本原理	(97)
5.2.2 嵌段共聚物制备方法	(98)
5.2.3 嵌段共聚物性能与应用	(103)
5.3 互穿聚合物网络	(108)
5.3.1 互穿聚合物网络种类	(108)
5.3.2 互穿聚合物网络的制备	(109)
5.3.3 互穿聚合物网络的应用	(110)
5.3.4 工业化 IPN 发展方向	(110)
习题	(111)
参考文献	(111)
第 6 章 表面改性	(112)
6.1 概述	(112)
6.2 等离子体表面改性	(112)
6.2.1 基本概念	(112)
6.2.2 等离子体改性方法	(114)
6.2.3 等离子体改性机理	(114)
6.2.4 等离子体处理在聚合物表面改性中的应用	(116)
6.3 表面化学改性	(119)
6.3.1 碱洗含氟聚合物	(119)
6.3.2 酸洗聚烯烃、ABS 和其它聚合物	(120)
6.3.3 碘处理	(120)
6.3.4 其它化学处理	(120)
6.4 光接枝聚合改性	(121)
6.4.1 表面光接枝的化学原理	(121)
6.4.2 接枝方法	(122)
6.4.3 表面光接枝改性的应用	(123)
6.4.4 表面光接枝最新进展	(125)
6.5 难粘聚合物表面改性	(126)
6.6 偶联剂在表面改性中的应用	(130)
6.6.1 偶联剂种类	(130)
6.6.2 偶联剂的应用	(132)
习题	(133)
参考文献	(133)

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用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 高分子聚合物领域,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^[1]

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、粘接、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^[2,3]

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,非弹性体增韧机理的研究也开展起来。

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做出一个界定。然而,做出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,则可对聚合物共混做出如下定义: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增强聚合物体系。

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,熔融共混是采用挤出机、密炼机、开炼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黏合剂的制备。

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黏合剂),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^[1]。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（又称为总体均匀性）。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。

2.1.3.4 两相体系概念的扩展

在两相体系研究中，采用连续相、分散相这两个术语，可以较为明了地对两相体系的行为进行描述，并构建出相应的理论框架。因而，连续相、分散相的概念已经被普遍接受。

但是，随着共混体系的扩大，许多接枝或嵌段共聚物的共混体系也被开发出来了。这些接枝或嵌段共聚物，本身也是两相体系。对于这个问题，通常的处理办法是：当接枝或嵌段共聚物与其它聚合物共混时，可以将共聚物作为一个整体，当作两相体系中的一相。这样将共聚物作为一相的“两相体系”，是原有两相体系概念的扩展。也可以建立一种多层次分相的结构观念：把上述将共聚物视为一相的“两相体系”，作为第一个层次的两相结构，而将共聚物本身的两相结构作为第二个层次。

在许多情况下，共聚物本身的两相结构是较少受共混影响的，特别是两种聚合物含量相差较大，且两相之间没有强的相互作用时。所以，采用将共聚物作为一相的“两相体系”概念，可以描述共聚物共混体系的许多行为。

除接枝或嵌段共聚物，结晶聚合物也有晶区和非晶区，不是严格意义上的均相。

此外，对于三种（或三种以上）聚合物共混形成的“海-岛结构”，情况较两种聚合物的体系要复杂。这样的体系会有一个连续相和多个不同组分的分散相，虽然仍为单相连续的“海-岛”结构，但这时的“岛”已经不是单一的组分了。

“连续相”亦可称为“基体”，本书在一些章节也称“连续相”为“基体”。

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, 是存在着很悬殊的差别的。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。

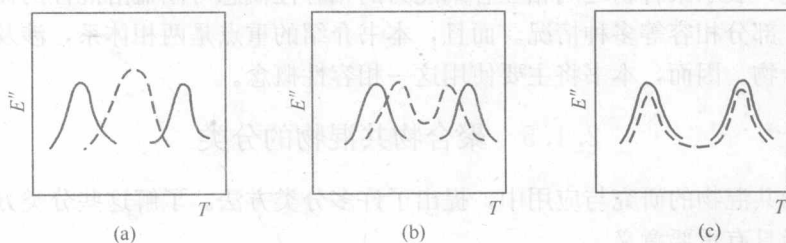


图 2-1 以 T_g 表征共混物相容性的示意图

——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概念, 分别是热力学相容性, 又称为互溶性 (Sol-

ability) 和溶混性 (Miscibility)。

热力学相容性, 亦可称为互溶性或溶解性。热力学相容体系是满足热力学相容条件的体系, 是达到了分子程度混合的均相共混物。热力学相容条件是混合过程的吉布斯自由能 $\Delta G_m < 0$ 。

热力学因素是共混体系形成均相体系或发生相分离的内在动力, 因而, 相容热力学是聚合物共混的重要理论基础之一。本书将在 2.5 节中对相容热力学作一简介。

在实际的共混体系中, 能够实现热力学相容的体系是很少的, 在实际应用中, 将“相容体系”的概念限定于热力学相容体系, 其涵盖面就显得有些狭窄。

在一些学术著作中^[1], 用溶混性 (Miscibility) 这一术语表示以具有均相材料性能 (通常是 T_g) 作为判据的相容性。具有溶混性的共混物, 是指可形成均相体系的共混物, 其常用的判据为共混物具有单一的玻璃化温度 (T_g)。在共混改性研究中, 将 T_g 作为相容性的判据已经是一个被普遍接受的概念了。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, 表示聚合物之间相互容纳能力的相容性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, 本书将主要使用这一相容性概念。

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-苯乙烯共聚合物 (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、