

普通高等院校系列规划教材  
——材料类

# 聚合物共混 改性基础

主 编 / 卞 军 蔺海兰

JUHEWU GONGHUN GAIXING JICHU

染  
外  
借

普通高等院校系列规划教材——材料类

# 聚合物共混改性基础

主编 卞军 蔺海兰



西南交通大学出版社

· 成 都 ·

图书在版编目 ( C I P ) 数据

聚合物共混改性基础 / 卞军, 蔺海兰主编. —成都:

西南交通大学出版社, 2018.1

普通高等院校系列规划教材. 材料类

ISBN 978-7-5643-5962-1

I. ①聚… II. ①卞… ②蔺… III. ①高聚物-共混  
-改性-高等学校-教材 IV. ①TQ316.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 317448 号

普通高等院校系列规划教材——材料类

聚合物共混改性基础

主 编 / 卞 军 蔺海兰

责任编辑 / 李 伟

特邀编辑 / 张芬红

封面设计 / 墨创文化

西南交通大学出版社出版发行

(四川省成都市二环路北一段 111 号西南交通大学创新大厦 21 楼 610031)

发行部电话: 028-87600564 028-87600533

网址: <http://www.xnjdcbs.com>

印刷: 四川煤田地质制图印刷厂

成品尺寸 185 mm × 260 mm

印张 16.25 字数 407 千

版次 2018 年 1 月第 1 版 印次 2018 年 1 月第 1 次

书号 ISBN 978-7-5643-5962-1

定价 39.80 元

课件咨询电话: 028-87600533

图书如有印装质量问题 本社负责退换

版权所有 盗版必究 举报电话: 028-87600562

# 前 言

为获得理想的综合性能,对高分子材料进行高性能化、高功能化及高附加值化改性是当前高分子科学与工程的研究热点之一,具有重要的科学研究价值和工程实际意义。聚合物共混改性是最方便灵活的方法,将不同类型的聚合物采用物理或化学方法进行共混,以改进原聚合物的性能或形成具有崭新性能的聚合物共混物,已成为高分子科学的一个重要研究领域。虽然聚合物共混的研究已有近百年的历史,时至今日,聚合物共混的基础研究与应用研究,仍然是高分子材料加工中一项重要的工业技术,其应用已经遍及各种塑料和橡胶制品。高分子材料工业中许多成功产品的开发,都是紧密依托聚合物共混改性技术。近年来,众多高分子材料学家通过深入研究,在新的共混体系和机理研究方面取得了较大的进展,得到了许多有应用价值的基本理论和技术方法。

本书共分为9章,第1章为绪论部分,介绍了聚合物共混改性的概念、目的、意义、方法及聚合物共混改性技术的发展,通过本章学习,使读者对本课程有一个总体的了解;第2章着重介绍共混聚合物基本热力学性质、共混聚合物相分离的热力学、共混体系的相图及共混体系的相分离机理,通过本章学习,使读者对聚合物共混改性的热力学基础有一个全面的了解,掌握应用热力学研究共混改性的方法;第3章重点介绍聚合物间相容性的基本概念、相容性的预测及研究方法、提高相容性的方法及增容剂的作用原理和分类,通过本章学习,使读者全面了解相容性原理及增容技术在聚合物共混改性中的应用;第4章重点讨论混合的基本方式与基本过程、共混过程的理论模型、共混过程的实验研究方法及调控方法,通过本章学习,使读者全面了解聚合物共混改性工艺过程及其调控方法;第5章着重讨论聚合物共混体系的相形态及演变、相归并、形态结构类型、相界面、形态结构的研究方法、测试技术及其进展,通过本章学习,使读者全面了解聚合物共混体系相形态结构的基础;第6章讨论影响共混物性能的因素及共混物的典型性能,包括力学性能、流变性能及其他性能,通过本章学习,使读者全面了解聚合物共混改性对聚合物共混体系性能的影响规律;第7章讨论聚合物共混体系的制备及设备,通过本章学习,使读者全面了解混合的基本概念及机理、制备方法及其共混设备的工作原理;第8章为聚合物共混改性在塑料、橡胶等高分子材料中的应用实例,通过本章学习,使读者进一步了解聚合物改性在提升聚合物性能方面的重要意义;第9章讨论近年来得到广泛研究的聚合物填充(增强)体系、复合材料填充体系与短纤维增强体系,通过本章学习,使读者进一步了解填充和增强作为聚合物改性的另一个主流方向,以及在聚合物改性中的实际意义、一般原理与技术,了解聚合物基纳米复合材料的研究进展。

本书作者在多年讲授聚合物共混改性的基础上，还进行着聚合物加工与改性方面的研究，有较好的实践经验和教学经历；作者觉得有必要认真总结一下对聚合物共混改性理论及工艺方面的认识，于是编写了本书。在本书编写过程中，作者参阅了不少相关专业书籍，体会颇多，这为本书的编写提供了很大的帮助；同时作者还得到了西华大学及其教务处、西华大学材料科学与工程学院领导的大力支持，特别是西华大学首批“青年学者培养计划”、西华大学“教学师资支持计划”及西华大学校级“教学团队建设”等人才及教学质量工程项目对我们团队的经费支持，在此表示衷心感谢。另外，也要感谢肖文强、包红羽、黄欢、陈林等研究生为本书成稿付出的辛勤劳动。

本书适合作为高分子材料类专业本科生、专科生和研究生的教材，也可供从事高分子材料生产、研究的科研技术人员阅读。

尽管我们力求将本书编写好，但由于编者学识水平和条件限制，加之聚合物共混改性涉及的概念、符号较多，疏漏和不妥之处在所难免，竭诚希望读者批评指正。

卞军 蔺海兰

2017年9月于西华大学

# 目 录

第 1 章 绪 论	1
1.1 聚合物共混改性的概念	1
1.2 聚合物共混改性的目的和意义	2
1.3 聚合物共混改性的方法	4
1.4 聚合物共混改性技术的发展	4
复习思考题	6
第 2 章 聚合物共混改性的热力学基础	7
2.1 共混聚合物的基本热力学性质	7
2.2 共混聚合物相分离的热力学	9
2.3 聚合物共混体系的相图	13
2.4 聚合物共混体系的相分离机理	18
复习思考题	23
第 3 章 聚合物共混体系的相容性及增容	25
3.1 聚合物间相容性的基本概念	25
3.2 相容性的预测	27
3.3 相容性的研究方法	28
3.4 提高相容性的方法	31
3.5 增容剂的作用原理及分类	34
复习思考题	43
第 4 章 聚合物共混改性过程及其调控	44
4.1 混合的基本方式与基本过程	44
4.2 聚合物共混过程的理论模型	46
4.3 共混过程的实验研究方法	58
4.4 共混过程的调控方法	59
复习思考题	67
第 5 章 聚合物共混体系相形态结构基础	68
5.1 形态研究的内容及意义	68
5.2 聚合物共混体系的相形态及演变	70
5.3 相归并	72
5.4 聚合物共混体系的形态结构类型	75
5.5 共混物的相界面	82
5.6 形态结构的研究方法及测试技术	90

5.7 共混物形态的表征与研究	93
5.8 聚合物共混物形态测试技术进展	100
复习思考题	103
<b>第 6 章 聚合物共混体系的性能</b>	<b>104</b>
6.1 影响共混物性能的因素	104
6.2 聚合物共混体系性能与其组分性能的一般关系	106
6.3 聚合物共混体系的力学性能	110
6.4 聚合物共混体系的流变性能	148
6.5 聚合物共混体系的玻璃化转变	158
6.6 聚合物共混体系的其他性能	163
复习思考题	167
<b>第 7 章 聚合物共混体系的制备及设备</b>	<b>169</b>
7.1 混合的基本概念及机理	169
7.2 聚合物共混体系的制备方法	171
7.3 聚合物共混状态的描述	173
7.4 聚合物共混设备	174
复习思考题	185
<b>第 8 章 聚合物共混改性的应用实例</b>	<b>186</b>
8.1 聚合物/聚合物共混体系	186
8.2 通用塑料的共混改性	187
8.3 工程塑料的共混改性	196
8.4 橡胶的共混改性	207
复习思考题	214
<b>第 9 章 聚合物填充(增强)体系与复合材料</b>	<b>215</b>
9.1 填充剂与增强纤维	215
9.2 填充剂及填充体系的性能	220
9.3 填充剂的表面改性	223
9.4 聚合物填充体系的界面	227
9.5 聚合物增强体系	229
9.6 聚合物填充阻燃体系	231
9.7 天然材料/聚合物复合体系	235
9.8 聚合物基纳米复合材料	241
9.9 无机纳米粒子/聚合物复合材料的性能	242
9.10 无机纳米粒子在聚合物基体中的分散	243
9.11 无机纳米粒子/聚合物共混体系研究进展	244
复习思考题	244
<b>参考文献</b>	<b>245</b>

# 第1章 绪论

**内容提要：**聚合物共混改性是材料科学的一个研究领域，与材料科学研究的整体发展密切相关。关于聚合物共混改性的研究，已有近百年的历史。时至今日，聚合物共混的基础研究与应用研究仍然是高分子材料领域的研究热点，在新的共混体系和机理研究方面都取得了长足的进展。聚合物共混改性的方法是高分子材料加工中一项重要的工业技术，其应用遍及各种塑料和橡胶制品。高分子材料工业中许多成功产品的开发，都和聚合物共混技术密切相关。本章首先介绍聚合物共混改性的概念、目的和意义，然后介绍聚合物共混改性的常用方法，最后对聚合物共混改性技术的发展进行回顾。

## 1.1 聚合物共混改性的概念

聚合物因具有性能多样性、可变性、来源广泛性及较好的加工性能而受到了普遍关注，已在工农业及社会生活等各个领域得到了广泛应用，并形成了一系列材料和产品。然而，随着科学技术的迅速发展，特别是日新月异、千变万化的材料应用需求，一些传统的聚合物在某些性能上已经难以满足使用要求。因此，必须对传统的聚合物进行改性以提升其综合性能。其次，某些聚合物虽然具有优异的使用性能，但加工成型困难，同样也需要借助改性的手段加以改进。通过合成的手段获得新的聚合物品种虽然是解决问题的一种途径，但因投入高、开发周期长等原因而难以迅速实现产业化。相比而言，通过将几种已有的聚合物材料进行复合或共混，可以实现不同聚合物之间的性能互补，获得性能优异的新材料或产品。因此，除了不断研究合成新的高分子材料外，对现有的聚合物进行改性受到了聚合物科学界和工程界的高度重视，尤其是在加工应用领域更加重视改性技术的发展，这已经成为一种经济、有效的生产与研究方法。近百年来，聚合物改性一直与合成技术同步发展，改性技术在解决应用需求的同时为合成技术指明了发展方向，合成技术的发展又为改性提供了有效手段，两者相互促进，共同发展。其中，聚合物共混改性是高分子材料改性的重要基础和内容，对于从事工程应用及应用基础研究的人员来说有必要掌握与此相关的基本理论和技术。

聚合物共混是指将两种或两种以上聚合物进行混合，制成一种新的宏观均质材料的过程。共混产物即为聚合物共混物。

聚合物共混包括物理共混、化学共混及物理化学共混等。

物理共混（以熔融共混为典型代表）就是通常意义上的“混合”，即聚合物分子链的化学结构没有发生明显变化，主要是体系组成与微相结构发生变化。



化学共混主要以化学反应为主，应列为聚合物化学改性范畴。化学共混在加工和应用领域较少使用，该法涉及高分子化学的内容较多，可以更多地参考聚合物共聚物和高分子合金方面的著作。

物理化学共混是指在共混过程中发生某些化学反应，但只要化学反应比例不大，一般也归为物理共混改性研究的范畴。需要指出的是，聚合物共混技术的发展带动了聚合物共聚物和高分子合金技术的发展，有些文献也把它们归入化学共混，这里应注意其细微区别。此外，还有文献将以聚合物为基体通过共混技术实现的填充改性、短纤维增强改性及聚合物基纳米复合材料也纳入共混改性的范畴，实际生产中其他改性与共混改性常混合实施，其交叉融合程度正向更加深入的方向发展。

本书作为专业教材主要讨论物理共混，一方面是因为物理共混（特别是熔融共混）有着更广泛的工业应用前景，另一方面也是由于其原理是其他改性技术的基础，只有掌握这一基础才能更好地把握其他技术的发展。

关于高分子共混物、高分子共聚物以及高分子合金这三个概念的区别：一般来讲，高分子共混物各组分之间主要是分子之间次价力结合，即物理结合。而高分子共聚物则主要是化学键的结合，但是在高分子共混过程中，难免由于剪切作用使大分子链断裂，产生大分子自由基，从而产生少量嵌段或接枝的共聚物，另外，由于共混组分增加相容性的需要，有必要对组分采取接枝来改善其界面性能，因此很难将聚合物共聚物和共混物进行严格区分。也有文献将聚合物共聚物归为广义的聚合物共混物概念。在工程应用中，由于聚合物共混物是一个多组分多相体系，各组分始终以自身聚合物的形式存在，在显微镜下观察可以发现其具有类似金属合金的相结构（即宏观均相结构，微观相分离）。因此，通常把具有良好相容性的多组分高分子体系叫作高分子合金，其形态结构为微观非均相或均相。那些相容性不太好，形态结构呈微观非均相或宏观相分离的高分子共混物不属于高分子合金之列。从组分结合力上来讲，高分子合金各组分间通常存在化学键或较强的界面作用力，包括部分聚合物共混物和嵌段接枝共聚物，而一般聚合物共混物各组分相互作用较弱。

## 1.2 聚合物共混改性的目的和意义

聚合物共混改性的目的和意义主要体现在如下几个方面：

(1) 综合均衡各聚合物组分的性能，取长补短，消除各单一聚合物组分性能上的不足。如聚丙烯（PP）虽然密度小、透明性高，拉伸强度、压缩强度、硬度及耐热性均优于聚乙烯（PE），但其冲击强度、耐应力开裂性及柔韧性不如PE。由PP和PE共混得到的PP/PE共混物则同时保持了两组分的优点，具有较高的拉伸强度、压缩强度和冲击强度，且耐应力开裂性比PP好，耐热性则优于PE。

(2) 使用少量的某一聚合物可以作为另一聚合物的改性剂，改性效果显著。如在聚苯乙烯（PS）、聚氯乙烯（PVC）等脆硬性树脂中掺入10%~20%的橡胶类物质，可使它们的冲击强度大幅度提高（见表1-1）。

表 1-1 增韧聚苯乙烯、聚氯乙烯的冲击性能

物料名称	冲击强度/(kJ/m <sup>2</sup> )
PS	≥12~16
增韧 PS	≥24.5
PVC	6
增韧 PVC	59~88

(3) 共混改性可以改善聚合物材料的加工性能。如航空航天领域常要求聚合物材料具有良好的耐高温性能。然而耐高温聚合物一般熔点高、熔体流动性差, 缺乏适宜的溶剂而难以加工成型。聚合物共混技术在这方面显示出重要的作用。例如, 难熔难溶的聚酰亚胺与熔融流动性良好的聚苯硫醚共混后可以方便地采用注射成型, 由于两种聚合物均有卓越的耐热性能, 二者形成的共混物仍是极好的耐高温材料。

(4) 聚合物共混可以满足一些特殊的需要, 制备一系列具有崭新性能的新型聚合物材料。如为制备耐燃高分子材料, 可与含卤素等耐燃聚合物共混; 为获得装饰用具珍珠光泽般的塑料, 可将光学性能差异较大的不同聚合物共混; 利用硅树脂的润滑性, 与许多聚合物共混得以生产具有良好自润滑作用的聚合物材料; 还可将拉伸强度较悬殊的两种相容性欠佳的树脂共混后发泡, 制成多层多孔材料, 其具有美丽的自然木纹, 可代替木材使用。

(5) 对某些性能卓越但价格昂贵的工程塑料, 可通过共混, 在不影响使用要求的条件下降低原材料成本, 如聚碳酸酯、聚酰胺、聚苯醚等与聚烯烃的共混。由于这些共混体系常需加入增容剂, 所以在估算成本降低的幅度时, 要考虑到增容剂的用量和价格。表 1-2 列出了一些重要的工程塑料及其共混物的性能。

表 1-2 一些重要工程聚合物及其共混物的性能

聚合物及其共混物	商品名	伸长率/%	弯曲模量/GPa	拉伸强度/MPa	缺口冲击强度(23 °C)/(J/m)	热变形温度(1.8 MPa)/°C
PC	Lexan	90	2.20	56	640	132
PC/ABS	Pulse	100	2.59	53	530	96
PC/SMA	Arloy	80	2.20	45	640	121
PC/PET	Macroblend	165	2.07	52	970	88
PC/PBT	Xenoy	130	2.07	56	854	121
PA-6, 6	Zytel	60	2.83	83	53	90
PA/PO	Zytel-ST	60	1.72	52	907	71
PA/PPS		90	2.18	45	955	—
PA-6/ABS	Elemlid	—	2.07	48	998	200
HIPS		8	7.66	159	105	235
PSF	Udel	60	2.69	70	69	174
PCF/PC		14	2.46	62	390	180
POM	Delrin	40	2.83	48	75	136
POM/弹性体	Duraloy	220	1.04	37	<220	60
POM/弹性体	Duraloy	75	2.62	69	123	136

当前, 聚合物共混改性已成为高分子材料科学与工程中最活跃的领域之一, 它不仅是聚合物改性的重要手段, 更是开发具有崭新性能新型材料的重要途径。国外工业化生产的聚合物品种已达数百种, 国外生产的较重要的聚合物共混物的组成、商品名及典型的性能参数可以参考相关手册。

总之, 采用共混技术对已有聚合物材料进行改性几乎是高分子材料加工、应用和新材料开发中不可或缺的工艺技术和过程, 同时在学习和实践共混技术的过程中能真正领悟聚合物结构与性能的关系, 这对高分子材料其他知识的学习和科学研究将有极大的帮助。

### 1.3 聚合物共混改性的方法

聚合物改性技术总体上可以分为共混改性、化学改性、填充与增强改性、表面改性、复合改性等。其中, 共混改性以其流程简单、效果好及易于产业化等原因而发展迅速, 成为应用最广的改性方法之一。

共混改性方法一般以物理方法为主, 包括机械混合法、溶液混合法、胶乳乳液混合法、粉末混合法等, 该物理方法于 20 世纪四五十年代快速发展, 以次价力结合为主, 如 NBR/PVC 共混胶。后期发展的化学改性方法有接枝共聚(组分间有化学反应)、嵌段共聚(组分间有化学反应)、互穿网络(组分间没有化学反应), 在 20 世纪 50—70 年代迅速发展, 物理/化学方法也可归为此类(部分接枝共聚和嵌段共聚通常不归入共混改性)。

共混改性方法按共混时物料状态或工艺技术可分为熔融共混、溶液共混、乳液共混等。

共混的其他技术进展包括相容剂技术、互穿聚合物网络技术、动态硫化技术、反应挤出成型技术、形态结构研究、增韧机理研究等。

### 1.4 聚合物共混改性技术的发展

关于聚合物共混物的历史可追溯到 1846 年, 当时, Hancock 将天然橡胶与古塔波胶混合制成了雨衣, 并提出了将两种橡胶混合以改进制品性能的思想。

第一个工业化生产的聚合物共混物是于 1942 年投产的聚氯乙烯(PVC)与丁腈橡胶(NBR)的共混物。NBR 作为长效增塑剂与 PVC 混合。同年(1942 年), Dow 化学公司研发出苯乙烯与丁二烯的互穿网络聚合物(IPN), 首次提出了“聚合物合金”这一术语。1942 年还发展了 NRR 与苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)的机械共混物(即 A 型 ABS 树脂)。ABS 树脂是作为聚苯乙烯的改性材料而著称的。这种新型材料坚而韧, 改善了聚苯乙烯的脆性。此外, ABS 树脂耐腐蚀性好、易于加工成型, 可用于制备机械零件, 是最重要的工程塑料之一。因此, ABS 树脂引起了人们极大的兴趣和关注, 从此开拓了聚合物共混改性这一新的聚合物科学领域。

ABS 树脂与 PVC 及聚碳酸酯的共混物是十分重要的聚合物材料, 已于 1969 年投入市场。迄今, 25%以上工业化生产的聚合物共混物含有 ABS 组分。含有 ABS 树脂的聚合物共混物占据很大的市场。1986 年聚合物共混物的销售量中, 此类共混物在欧洲占 74%, 在日本占

77%，在北美占 69%。在美国，每年有约 80 个 ABS 共混物新品种投入市场。

1960 年发现，难于加工成型的聚苯醚（PPO 或 PPE）中加入聚苯乙烯（PS）即可顺利地进行加工成型。共混物 PPE/PS 是相容性的，其密度高于组分密度的加权平均值，性能上表现明显的协同作用。此类共混物于 1965 年在美国通用电气（General Electric）公司投产，商品名为 Noryl，现在已成为销量很大的重要工程材料。

1975 年，美国杜邦（Du Pont）公司开发了超高韧聚酰胺——Zytel-ST。这是于聚酰胺中加入少量聚烯烃或橡胶而制成的共混物，冲击强度比聚酰胺有大幅度提高。这一发现十分重要，现在已知其他工程塑料如聚碳酸酯（PC）、聚酯、聚甲醛（POM）等，加入少量聚烯烃或橡胶也可大幅度提高冲击强度。

表 1-3 列出了一个多世纪来关于聚合物共混物发展的重要事项。

表 1-3 聚合物共混改性发展进程中的重要事项

年代	重要事项及意义
1846 年	聚合物共混物的第一份专利——天然橡胶与古塔波胶共混
1912 年	世界上最早的聚合物共混物出现——橡胶增韧聚苯乙烯
1933 年	第一个接枝共聚物
1942 年	研制成 PVC/NBR 共混物，NBR 作为常效增塑剂使用，发表了热塑性聚合物共混物的第一份专利
1942 年	制成苯乙烯和丁二烯的互穿网络聚合物（IPN），商品名为“Styralloy”，首先使用了“聚合物合金”这一名称
1942 年	发展了 A 型 ABS 树脂（机械共混物）
1951 年	制成了结晶聚丙烯，此后发展了 PP/PE 共混物
1952 年	第一个嵌段共聚物
1954 年	美国马尔邦化学公司首先用接枝共聚-共混法制成 ABS 树脂，聚合物共混工艺获得重大进展
1960 年	发现了 PPE/PS 相容性共混物并于 1965 年开始 Noryl 系列共混物的工业化生产
1960 年	建立了互穿网络聚合物（IPN）的概念，开始了一类新型聚合物共混物的发展
1960 年	提出了裂纹核心理论，使橡胶增韧塑料机理的研究有了重大进展
1962 年	ABS 与 $\alpha$ -甲基苯乙烯-芳腈共聚物共混，制成高耐热 ABS
1964 年	四氧化锇（OsO <sub>4</sub> ）染色技术研究成功，使得可用透射电镜直接观察共混物的形态结构
1965 年	研制成 SBS 树脂，发表了 SBS 的第一篇专利
1969 年	ABS/PVC 共混物工业化生产，商品名为“Cycovin”
1969 年	制成 PP/EPDM 共混物
1975 年	杜邦公司发展了超韧性尼龙——Zytel-ST
1976 年	发展了 PET/PBT 共混物（Valox800 系列）
1979 年	研制成 PC 与 PBT 及 PET 的增韧共混物，商品为“Xenoy”
1981 年	制成了苯乙烯-马来酸酐共聚物（SMA）与 ABS 的共混物（Cadon）以及 SMA 与 PC 的共混物（Arloy）

年代	重要事项及意义
1983年	PPE/PA 共混物研究成功, 商品名为“Noryl GTX”
1984年	发展了聚氨酯/聚碳酸酯共混物, 它广泛应用于汽车工业, 商品名为“Texin”
1984年	发展了 ABS/PA 共混物
1984年	发展了用于汽车工业的 PC/PBT/弹性体共混物, 商品名为“Macroblend”
1985年	制成了 PC 与丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈共聚物 (ASA) 的共混物, 商品名为“Terblend”
1986年	PC/ABS 新型共混物, 商品名“Pulse”, 适用于轿车内衬

近年来, 有关聚合物共混改性的理论研究和工业实践更加活跃。当前, 国内外关于聚合物共混改性领域的研究主要体现在以下几个方面:

(1) 形态结构研究方面。通过对聚合物共混物形态结构的控制, 设计制造出性能更为优良或更有特色的聚合物共混物。例如, 分散相层片化赋予聚合物共混物以某种新功能(阻隔性、抗静电性等); 少量起增韧作用的弹性体在形态中的网络化显著提高了其对脆性基体的增韧效果; 结晶聚合物通过与非晶聚合物或其他结晶聚合物共混, 使其球晶细化, 从而增加了韧性。同时, 使人们对聚合物共混物形态结构的认识有了新的发展。

(2) 聚合物共混物增韧机理的研究。20 世纪 70 年代以前, 橡胶增韧聚合物及其增韧机理主要偏重于对脆性聚合物基体的研究。20 世纪 80 年代以来, 对韧性聚合物基体的增韧机理加强了研究, 认为其对冲击能的耗散主要依赖于基体产生剪切屈服导致的塑性形变来实现, 而不是像脆性基体那样主要依赖于银纹化。热塑性聚合物作为基体分为脆性和韧性两类, 其橡胶增韧机理有两种主导机制, 这又是一个重要的进展。近年来, 对刚性聚合物粒子增韧塑料及其机理的研究颇为活跃, 形成了一个新的分支。刚性聚合物粒子增韧的必要条件是基体聚合物具有高的韧性、刚性粒子与基体良好的界面黏结、刚性粒子恰当的浓度。外界冲击能在刚性粒子发生屈服形变之前, 通过刚性粒子传递给韧性基体引起塑性形变而耗散。

(3) 增容技术的研究。20 世纪 70 年代以后, 除了非反应型增容剂不断扩展品种和应用外, 反应型增容剂如雨后春笋般层出不穷, 由此促进了许多不相容共混体系的相容, 并为开发一系列(主要是聚酰胺、聚苯醚系列)新型高分子合金奠定了基础。

此外, 作为第三代高分子合金技术的代表还有各类 IPN 技术、动态硫化技术、反应挤出技术、分子复合技术及它们的联合应用等。

## 复习思考题

1. 名词解释: 聚合物改性; 共混改性; 化学改性; 高分子合金; 动态硫化。
2. 聚合物改性的目的和意义有哪些? 试举例说明。
3. 聚合物共混改性的发展趋势是什么?
4. 聚合物共混改性有哪些方法? 聚合物共混改性比其他改性方法具有哪些优势?

## 第2章 聚合物共混改性的热力学基础

**内容提要：**聚合物间的相容性是决定多组分体系物理性质的重要因素。本章首先介绍共混聚合物的基本热力学性质，接着详细介绍共混聚合物相分离的热力学、聚合物共混体系的相图，并对聚合物共混体系的相分离机理进行了简单介绍。

### 2.1 共混聚合物的基本热力学性质

不同的物质相混合，能否形成分子水平的混合物主要取决于热力学判据：

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2-1)$$

式中， $\Delta G_m$  为混合吉布斯自由能变化； $\Delta H_m$  为混合热（焓变）； $\Delta S_m$  为混合熵变； $T$  为混合时的热力学温度。

若共混体系的  $\Delta G_m < 0$ ，则可满足热力学相容的必要条件。 $\Delta G_m$  由两部分组成： $\Delta H_m$  和  $\Delta S_m$ 。为满足  $\Delta G_m < 0$  的条件，就需要对比混合过程中  $\Delta H_m$  和  $\Delta S_m$  对于吉布斯自由能的贡献。

在混合过程中，熵总是增大的，混合熵变总为正值，是有利于混合的。但是，对于聚合物共混， $\Delta S_m$  的数值总是很小的，特别是对于  $\Delta H_m$  数值较大的体系， $\Delta S_m$  对  $\Delta G_m$  的贡献是可以忽略的。因而， $\Delta G_m < 0$  的条件能否成立，主要取决于混合过程中的热效应 ( $\Delta H_m$ )。当  $\Delta H_m < 0$  时， $\Delta G_m < 0$ ；当  $\Delta H_m > 0$  时，只有  $\Delta H_m < T\Delta S_m$ ，才能使  $\Delta G_m < 0$ 。

#### 2.1.1 混合熵变

为了描述高分子溶液的热力学性质，Flory 和 Huggins 借助了金属的晶格模型，考虑了高分子的长链分子结构，于 1942 年提出了适用于不可压缩高分子溶液的统计热力学理论，即 Flory-Huggins 格子模型理论。随后将该理论推广到多组分高分子-高分子体系、多分散性高分子混合体系、超临界气体-多分散高分子混合体系及剪切流动体系，并获得了广泛的应用。

由 Flory-Huggins 格子模型理论得到高分子溶液的混合熵变表达式为

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

式中， $R$  为气体常数； $n_1$  和  $n_2$ 、 $\varphi_1$  和  $\varphi_2$  分别为小分子溶剂和高分子溶质在溶液体系中的摩尔数和体积分数。

而由两种小分子形成的理想溶液的混合熵变为

$$\Delta S_m^i = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (2-3)$$

式中,  $i$  表示理想状态,  $x_1$  和  $x_2$  分别为溶剂和溶质的摩尔分数。

与理想溶液的混合熵相比, 高分子溶液的混合熵中体积分数代替了摩尔分数, 但计算所得到的  $\Delta S_m$  比理想溶液的混合熵的计算值要大得多。这是因为高分子是由许多重复单元组成的长链分子, 具有一定的柔顺性, 每个分子本身可以采取许多构象, 因此高分子溶液中分子的排列方式比同样分子数目的小分子溶液的排列方式多得多。

将格子模型理论推广到多分散性聚合物混合体系, 可得其混合熵:

$$\Delta S_m = -R(n_1 \ln \varphi_1 + \sum n_i \ln i) \quad (2-4)$$

式中,  $n$  和  $\varphi$  分别是各种聚合物溶质的摩尔数和体积分数;  $\Sigma$  是对多分散试样的各种聚合度组分进行加和 (不包括溶剂)。

该理论也可以推广到高分子-高分子体系。广义地说, 共混聚合物也是一种溶液, 两者之间的相容性可以用热力学理论进行分析。令 A、B 两种聚合物分子链中分别含有  $x_A$  和  $x_B$  个“链段”, 在共混物中两种“链段”的物质的量分别为  $n_A$  和  $n_B$ , 体积分数分别为  $\varphi_A$  和  $\varphi_B$ , 则有

$$\Delta S_m = -R(n_A \ln \varphi_A + n_B \ln \varphi_B) \quad (2-5)$$

## 2.1.2 混合热 (焓变)

在 Flory-Huggins 格子模型理论中, 相邻格子间有三种相互作用: 溶剂/溶剂、链节/链节、溶剂/链节, 假设其相互作用能量分别为  $E_{11}$ 、 $E_{22}$  和  $E_{12}$ 。体系中小分子溶剂、高分子溶质的体积分数分别为  $\varphi_1$  和  $\varphi_2$ 。 $E_{11}$ 、 $E_{22}$  均为混合前就存在的, 对混合热有贡献的仅有  $E_{12}$ 。每生成一对  $E_{12}$  就要破坏半对  $E_{11}$  和半对  $E_{22}$ , 此过程中的混合热为

$$\Delta E_m = E_{12} - \frac{E_{11} + E_{22}}{2} \quad (2-6)$$

等距离的紧邻格子数称为配位数  $Z$ , 假设高分子的“链段”数为  $x$ , 则一个高分子周围有  $(Z-2)x+2$  个空格, 当  $x$  很大时可近似等于  $(Z-2)x$ , 每个空格被溶剂分子所占有的概率为  $\varphi_1$ , 也就是说一个高分子可以生成  $(Z-2)x\varphi_1$  对作用能为  $E_{12}$  的相互作用, 则有

$$\Delta H_m = (Z-2)x\varphi_1 N_2 \Delta E_{12} = (Z-2)\varphi_2 N_1 \Delta E_{12} \quad (2-7)$$

式中,  $N_1$ 、 $N_2$  分别为溶液中溶剂和溶质的分子个数。令相互作用参数  $\chi$  为

$$\chi = \frac{(Z-2)\Delta E_{12}}{kT} \quad (2-8)$$

$\chi$  是一个无量纲的量, 称为 Flory-Huggins 常数, 物理意义为一个溶质单元被放入溶剂中作用能变化与动能之比, 它直接描述了链段与溶剂分子间的相互作用。由式 (2-6) 和式 (2-7) 可得  $\Delta H_m$  的表达式为:

$$\Delta H_m = \chi k T N_1 \varphi_2 = \chi R T n_1 \varphi_2 \quad (2-9)$$

$\chi$  取决于  $\Delta E_{12}$ , 对于无热效应的溶剂体系, 有  $\Delta E_{12} = 0$  和  $\chi = 0$ ; 对于溶剂与大分子链段

相互作用强于无热效应的溶剂体系,有  $\Delta E_{12} < 0$  和  $\chi < 0$ ; 对于弱于无热溶剂的体系,有  $\Delta E_{12} > 0$  和  $\chi > 0$ 。

推广到高分子-高分子体系,和混合熵一样,还是令 A、B 两种聚合物分子链中分别含有  $x_A$  和  $x_B$  个“链段”;在共混物中两种“链段”物质的量分别为  $n_A$  和  $n_B$ ; 体积分数分别为  $\varphi_A$  和  $\varphi_B$ , 则有

$$\Delta H_m = \chi RT x_A n_A \varphi_A = \chi RT x_B n_B \varphi_B \quad (2-10)$$

### 2.1.3 混合自由能变化

将式(2-2)和式(2-9)代入式(2-1),可得到高分子溶液的混合自由能为

$$\Delta G_m = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + \chi n_1 \varphi_2) \quad (2-11)$$

将式(2-5)和式(2-10)代入式(2-1),可得到高分子-高分子体系的混合自由能为

$$\Delta G_m = RT(n_A \ln \varphi_A + n_B \ln \varphi_B + \chi x_A n_A \varphi_B) \quad (2-12)$$

由前述讨论可知,  $\Delta G_m < 0$  的条件能否成立,主要取决于混合过程中的热效应( $\Delta H_m$ ),而热效应的大小主要由体系的  $\chi$  值决定。

## 2.2 共混聚合物相分离的热力学

本节在共混聚合物基本热力学性质的基础上,首先讨论不同温度(不同  $\chi$  值)下共混体系自由能随体系组分变化的各种情况,得到了相分离的临界条件;然后以更实用的溶解度参数代替  $\chi$  值,对共混体系的热力学相容性进行进一步的探讨。

### 2.2.1 共混聚合物相分离的热力学和临界条件

广义地说,共混聚合物也是一种溶液,两者之间的相容性可以用热力学理论进行分析。前面已由 Flory-Huggins 格子模型理论得到了聚合物共混体系的自由能。为了便于讨论,现假设每个格子的体积均为  $V_u$ , 体系的总体积为  $V$ , 则链段 A 和链段 B 的体积分数分别为

$$\varphi_A = \frac{x_A n_A V_u}{V}, \quad \varphi_B = \frac{x_B n_B V_u}{V} \quad (2-13)$$

则混合自由能的表达式(2-12)可改写为

$$\Delta G_m = \frac{RTV}{V_u} \left( \frac{\varphi_A}{x_A} \ln \varphi_A + \frac{\varphi_B}{x_B} \ln \varphi_B + \chi \varphi_A \varphi_B \right) \quad (2-14)$$

这里,括号内前两项是熵对自由能的贡献,第三项是焓的贡献。显然 A、B 的混合是否能得到均相共混物,取决于熵项和焓项的相对大小。就熵项来说,  $x_A$  和  $x_B$  越大,其值越小。另一方面,作用参数  $\chi$  越大,焓项越大。所以体系能否互容取决于  $\chi$ 、 $x_A$  和  $x_B$  的数值。



假设  $x_A = x_B = 100$ , 选定一系列的  $\chi$  值, 考查  $\Delta G_m$  随  $\varphi_A$  和  $\varphi_B$  的变化情况 (见图 2-1)。

当  $\chi$  很小 (如  $\chi = 0.01$ ) 时, 焓项贡献极小, 体系的  $\Delta G_m$  在整个组成范围内都小于零, 且曲线具有一个极小值, 此时在整个组成范围内体系都是均相的。相反, 当  $\chi$  值较高 (如  $\chi = 0.1$ ) 时, 熵项较焓项小, 在整个组成范围内  $\Delta G_m$  大于 0, 曲线具有极大值, 此时任何组成的共混物的自由能均比相应的纯 A 和纯 B 的自由能要高, 故 A 和 B 在整个组成范围内不可能形成稳定的均相体系。

当  $\chi$  取某些中间数值 (如  $\chi = 0.03$ ) 时, 虽然体系在整个组成范围内  $\Delta G_m$  小于零, 即共混过程自发进行, 但此时曲线有两个极小值 (称为双节点), 即由两个极小自由能组成:  $\varphi'$  和  $\varphi''$ 。这样, 如体系的总组成处于  $\varphi'$  和  $\varphi''$  之间, 它便会产生相分离, 形成组成分别为  $\varphi'$  和  $\varphi''$  的两相, 因为这样可使体系得到更小的自由能。也就是说, 体系不再是在全部组成范围内是均相的。这一讨论也适合于  $x_A \neq x_B$  的情况, 不过此时  $\Delta G_m$  对组成的曲线不再是对称的。

从图 2-1 中还可以看出, 这类具有两个极小值的曲线必定有两个拐点 (K 和 I)。在拐点处函数的二阶导数为零。另外,  $\chi$  很小时, 曲线只有一个极值, 随着  $\chi$  变大, 必定会出现一个临界的  $\chi$  值, 超过临界值后就会出现两个极小值和两个拐点, 而体系处于临界状态的条件就是二阶导数和三阶导数均为零, 即

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \varphi_A^2} = 0 \text{ 和 } \frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial \varphi_A^3} = 0 \quad (2-15)$$

同时有

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \varphi_B^2} = 0 \text{ 和 } \frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial \varphi_B^3} = 0 \quad (2-16)$$

由式 (2-15) 或式 (2-16) 可解出 A、B 临界的体积分数  $\varphi_{AC}$  和  $\varphi_{BC}$  为

$$\varphi_{AC} = \frac{x_B^{1/2}}{x_A^{1/2} + x_B^{1/2}}, \quad \varphi_{BC} = \frac{x_A^{1/2}}{x_A^{1/2} + x_B^{1/2}} \quad (2-17)$$

同时解出临界的  $\chi$  值 ( $\chi_c$ ) 为

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{x_A^{1/2}} + \frac{1}{x_B^{1/2}} \right) \quad (2-18)$$

由式 (2-18) 可以看出,  $\chi_c$  随着试样分子量的增大而减小。由于聚合物的分子量通常很高, 所以发生相分离的临界  $\chi_c$  通常很小。当  $\chi < \chi_c$  时, 共混聚合物才能在全部组成范围内形成热力学上相容的均相体系。当  $\chi > \chi_c$ , 但  $\Delta G_m < 0$  时, 两种聚合物只能在某种组成范围内

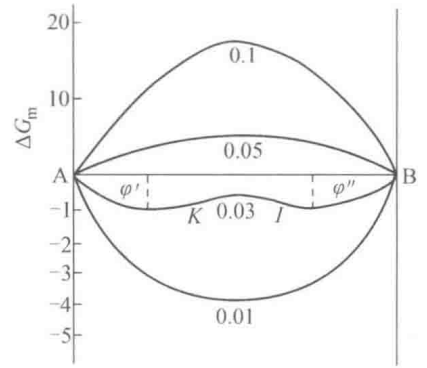


图 2-1 A、B 共混体系的  $\Delta G_m$  对组成的变化 (曲线旁的数值是相应的  $\chi$  值)