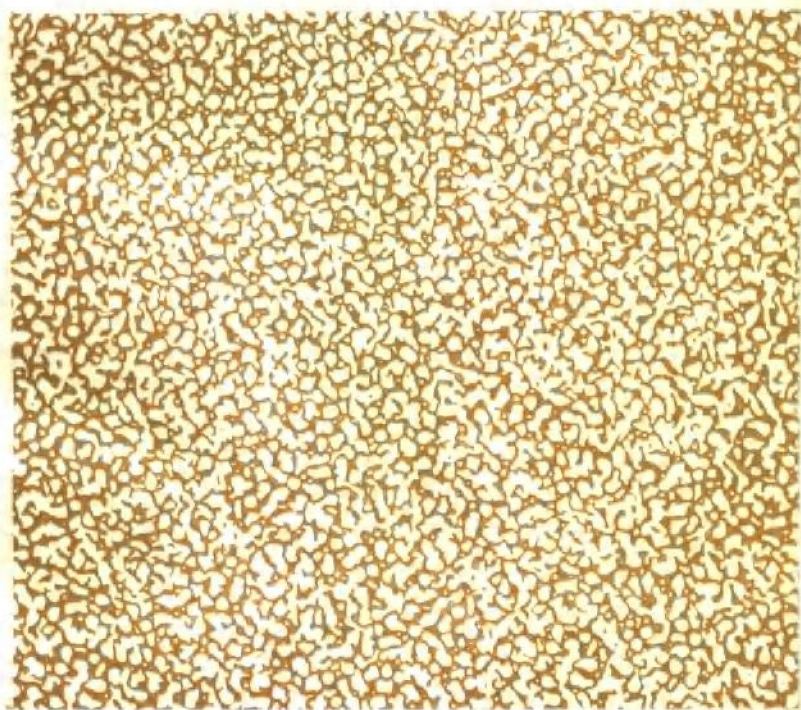


O. 奥拉比瑟  
[美] L. M. 罗伯松 编  
M. T. 肖

# 聚合物—聚合物溶混性



■■■■ | 化学工业出版社 | ■■■■

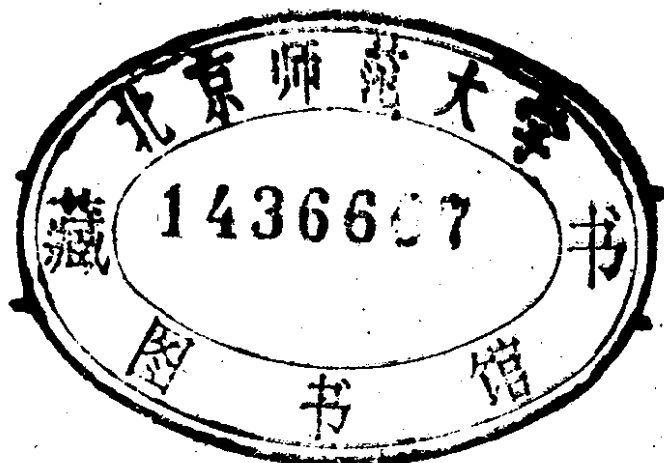
# 聚合物-聚合物溶混性

[美]O. 奥拉比瑟 L. M. 罗伯松

M. T. 肖 编

项尚田 沈剑涵 焦扬声 等译

JY118713



化学工业出版社

## 内 容 提 要

针对当前聚合物共混改性的理论研究中心之一——聚合物间的溶混性 (Miscibility) 问题, 本书首次作了从理论到实际的专门论述。全书共分七章, 介绍了聚合物共混物的热力学问题、溶混性的测定方法 (20多种)、增进溶混性的各种途径、各种可溶混体系 (230种) 及其性能, 最后还列举了可溶混聚合物的多种工业应用实例。各章末均附有参考文献, 总数达1164条, 可供读者进一步查阅参考。

本书适合于从事高分子科学研究及共混塑料、并用橡胶等新型合成材料的研究、生产人员阅读, 也可供大专院校有关专业 (如高分子、塑料、橡胶、高分子物的成型加工等专业) 的师生参考。

O. Olabisi  
and

L. M. Robeson

M. T. Shaw

### Polymer—Polymer Miscibility

Academic Press, Inc. 1979

### 聚合物—聚合物溶混性

项尚田 沈剑涵 焦扬声 等译

责任编辑: 刘师学

封面设计: 季玉芳

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本850×1168<sup>1</sup>/<sub>32</sub>印张11<sup>3</sup>/<sub>8</sub> 字数312千字印数1—2,470

1987年4月北京第1版1987年4月北京第1次印刷

统一书号15063·3868 定价 2.80 元

## 序

为迎接世界新技术革命的挑战，各个领域都应放眼未来，抓住关键，重点发展。材料是国民经济各部门发展的物质基础，是应该予以优先发展的；而高分子材料则又是其中的“生力军”，在国内外许多材料研究所中，都把它的研究列为发展规划的重点。高分子材料中工业化生产的大品种，虽然价廉易得，但性能上都存在着许多不足之处。如果想由研制新品种来达到所需的具有特殊性能的新材料，往往在原料来源、合成技术、成本等各方面受到限制；而由已有的大品种高分子材料，通过掺混办法以制得具有各种崭新性能的共混物，则是一条事半功倍的捷径，目前已成为高分子科学的一个新的领域。

近十余年来，共混聚合物的品种数量增加了十余倍，为研究共混理论提供了良好的基础，而为了制订正确的共混改性工艺以求得预期性能的共混物，更要求研究聚合物共混改性的理论。聚合物间的溶混性问题，是国外许多工业企业、科学院、研究所的重要研究课题，是当前这一领域的理论研究中心之一，我们（华东化工学院高分子材料研究所）近年来在开展聚合物共混的理论探索中，也深感到这方面工作的重要性。

本书从理论到实际专门论述了聚合物间的溶混性，是很适应当前研究和生产方面需要的。故特推荐化学工业出版社翻译出版，以期引起对这一问题的广泛重视，使我国的聚合物共混技术早日实现现代化，为“四化”建设提供足够多的高分子新材料。

李世璠

1984年于华东化工学院

## 译者序

利用工业生产的聚合物，经各种方法共混以制得种种具有崭新性能的共混物，是聚合物工业的一种发展趋势，是现代研制有机新材料的方向之一。聚合物共混物的性能与聚合物间的溶混性有极大关系，所以，世界各先进国家已把聚合物间的溶混性问题，作为这一领域的理论研究中心之一。

有关聚合物溶混性的文献，在各种期刊、专利中发表的数量，如雨后春笋、与日俱增，但作为专著的书藉则尚属鲜见。美国 O. Olabisi 等所编的 Polymer—Polymer Miscibility 一书，可说是这方面的先驱。此书从理论到实际讨论了聚合物间溶混性问题，根据热力学基本原理，采用多种方法分析、预测了聚合物共混物的相行为（即溶混状况），介绍了 20 多种测定溶混性的现代方法以及多种提高溶混性的途径。这对于研制预定性能的聚合物共混物，以及评价共混工艺是否合理，都具有重要的参考价值。我们希望本书的翻译出版，能有助于高聚物共混理论的研究，能有助于我国共混高聚物材料的开发，以期早日使我国的高聚物共混技术迎头赶上世界先进水平。

本书由项尚田译第一、三、五章，焦扬声、王稼书译第二、四章，沈剑涵译第六、七章。全书由项尚田负责整理统校，最后由李世璠教授审订并作序。吴和融、胡福增两同志曾给予不少帮助，特此致谢。

限于水平，译文中不当之处在所难免，敬希读者不吝指正。

译者

1984 年于上海

## 序 言

聚合物混合物的溶混性，曾被看作是一种有趣而且很稀有的现象。然而在过去十年中，随着这一领域的技术文献数量相应地增加的情况下，文献中所报道的可溶混聚合物共混物的数目已增加了一个数量级。聚合物的溶混性问题，在许多工业企业或科学院、所的试验室中，已成为一个重要的研究领域。虽然如此，这一主题只作为一种特殊现象而被写在聚合物共混物方面的书中。从这一领域中的参考文献和研究人员数量之多，就清楚地证明了写一本专门讨论聚合物溶混性的书是有理由的。

本书对聚合物的溶混性从理论和实际两方面加以阐述。第一章历史背景和第七章商业应用，是为读者领会这一主题的重要性打下基础而设的。可溶混聚合物体系的热力学问题讨论（第二章），可认为是本书的重点，尽管读者将会明白，在本领域未来工作中的这一问题肯定还需要进一步加以研究。第三章评述了判别聚合物共混物溶混性的实验方法。增进溶混性的方法则在第四章中讨论。第五章详细介绍了各种可溶混的聚合物共混物，不仅有各种简单的共混物，还包括嵌段共聚物、接枝共聚物、互穿网络和聚合电解质络合物。可溶混聚合物体系和不溶混体系的性能比较见第六章。上述各章对聚合物科学中这一重要领域的进一步研究，将提供有益的参考。

我们的各个专门知识领域，总起来说是相当广泛的，深信它能满意地说明本书提出的主题。所以我们认为，由几个研究者合编这样一本书是很有好处的。我们充分认识到，别的研究者，至少也具有同等水平，也可以来全面介绍这一主题，我们欢迎有更多的同类书出版。

首先感谢C.N.Merriam博士，由于他在十几年前对聚合物溶混性在聚合物科学及应用上的重要性的预见，才促使我们去研究这

一有意义的课题。同样要感谢Bound Brook城(美)的联合碳化物研究所所长T.T.Szabo和L.M.Baker两位博士,他们也认识到这一领域的重要性并积极参与了制订实验和理论方面的计划。J.W.Barlow、J.P.Bell、J.V.Koleske、R.Koningsveld、W.J.Macknight、M.Matzner、J.E.Mc Grath、L.P.McMaster、C.N.Merriam和J.M.Whelan等博士,对本书和/(或)某一章节的编排所作的评论,在本书从手稿发展成目前水平上起到很大的帮助作用。在Texas大学工作的基础上发表的七篇手稿的先期原稿,曾由D.R.Paul博士诚恳地作了修改,并在可溶混聚物体系的综合评述方面提供了重要补充。

从粗的草稿变成最后的原稿,有许多文书人员发挥了他们的才干,这里有Linda Blocker、Kathi DeFeo、Nancy Holder、Eloise Hall、Kathryn Kuchta、Annette Marshall、Judy Mastrosiero、Mary Roche、Betty Stonesifer和Carol Urbaniak。十分感谢他们坚毅地为我们校对长而详细的方程以及书写错误。J.Nicoll和J.Reinert对许多插图的加工、S.Crisafulli所作照相,都是完成本书原稿的必需工作。

在写这本书时,如果没有联合碳化物研究所领导的支持和鼓励,我们不大可能从事这样的尝试。

Olagoke Olabisi

Lloyd M. Robeson

Montgomery T. Shaw

# 目 录

## 序 言

第一章 绪论 .....	1
1.1 双组分体系: 定义 .....	3
1.1.1 两相和单相共混物 .....	3
1.1.2 嵌段和接枝共聚物 .....	9
1.1.3 互穿网络 .....	11
1.2 有工业实例可举的史实追述 .....	13
1.2.1 聚氯乙烯—丁二烯/丙烯腈共聚物 .....	13
1.2.2 聚(2,6-二甲基-1,4-苯撑氧)-聚苯乙烯共混物 .....	14
1.2.3 耐热ABS .....	15
1.2.4 涂料用树脂 .....	16
参考文献 .....	17
第二章 聚合物间溶混性的热力学 .....	19
2.1 一般热力学原理 .....	19
2.1.1 溶液的定义 .....	19
2.1.2 理想溶液 .....	22
2.1.3 正规溶液 .....	23
2.1.4 聚合物—溶剂体系 .....	24
2.1.5 聚合物—聚合物体系 .....	25
2.1.6 分子引力 .....	26
2.2 相分离现象 .....	32
2.2.1 成核和增长 .....	35
2.2.2 溶混聚合物混合物的实验证明 .....	37
2.2.3 不稳分相 .....	41
2.2.4 聚合物混合物中不稳分相的动力学 .....	42
2.3 Hildebrand方法: 溶解度参数 .....	45
2.3.1 历史回顾 .....	45
2.3.2 溶解度参数方法的早期发展情况 .....	46
2.3.3 溶解度参数方法的改进 .....	50
2.3.4 预测聚合物—聚合物相行为 .....	58



2.4	Flory-Huggins方法: 晶格理论	62
2.4.1	回顾与假定	62
2.4.2	非无热混合(相互作用参数 $\chi$ )	63
2.4.3	聚合物-聚合物相行为	65
2.4.4	晶格理论和部分溶混性	67
2.5	状态方程的方法	73
2.5.1	背景	73
2.5.2	液体的统计力学	74
2.5.3	聚合物液体的Flory状态方程理论	78
2.5.4	Flory理论和部分溶混性	89
2.5.5	各种理论比较	99
2.6	嵌段共聚物体系的热力学	101
	参考文献	108
<b>第三章</b>	<b>测定聚合物-聚合物溶混性的方法</b>	<b>113</b>
3.1	确定溶混性的准则	113
3.2	玻璃化转变温度	115
3.2.1	力学方法	117
3.2.2	介电法	123
3.2.3	膨胀计法	127
3.2.4	量热法	128
3.2.5	热-光分析	129
3.2.6	辐射发光光谱法	131
3.3	显微镜法	132
3.3.1	可见光显微镜, 包括反差显微镜	132
3.3.2	电子显微镜	134
3.4	光散射法	135
3.4.1	浊点法	135
3.4.2	常规光散射方法	136
3.4.3	脉冲-诱导临界散射	141
3.4.4	中子散射法	145
3.4.5	X-射线散射和其它方法	151
3.5	三元溶液法	152
3.5.1	共溶剂法	152
3.5.2	反气相色谱法	162
3.6	其它方法	171
3.6.1	流变性能	171

3.6.2	混合体积	174
3.6.3	量热法测混合热	175
3.6.4	熔点下降法	178
3.6.5	核磁共振 (NMR)	180
3.6.6	其它光谱法	183
	参考文献	185
<b>第四章</b>	<b>提高溶混性的方法</b>	<b>190</b>
4.1	对结构作较小的改变	190
4.2	嵌段和接枝共聚物的形成	195
4.3	互穿网络的形成	198
4.4	交联	199
4.5	引进相互作用基团	201
4.6	其它	205
	参考文献	206
<b>第五章</b>	<b>可溶混聚合物体系</b>	<b>210</b>
5.1	选择准则	210
5.2	可溶混聚合物体系各论	212
5.2.1	聚氯乙烯	212
5.2.2	聚苯乙烯和含苯乙烯的聚合物	218
5.2.3	纤维素	225
5.2.4	聚丙烯酸酯	227
5.2.5	聚醋酸乙烯酯 (PVAc) 和醋酸乙烯酯 (VAc) 共聚物	231
5.2.6	聚酯和聚碳酸酯 (PC)	232
5.2.7	聚醚	235
5.2.8	聚酰胺	237
5.2.9	水溶性聚合物和聚电解质络合物	239
5.2.10	不饱和烃为基础的聚合物	243
5.2.11	嵌段共聚物	245
5.2.12	接枝共聚物	250
5.2.13	互穿网络	252
5.2.14	同晶型聚合物的共混物	254
5.2.15	其它	255
5.3	讨论	257
	参考文献	258
<b>第六章</b>	<b>可溶混聚合物体系的性能</b>	<b>266</b>
6.1	热性能和热机械性能	266

6.1.1	玻璃化转变	266
6.1.2	模量—温度特性	270
6.2	力学性能	276
6.3	电性能	280
6.4	流变性能以及粘弹性	284
6.4.1	稳态粘滞函数	285
6.4.2	线性粘弹性函数	287
6.5	迁移性质	289
6.6	结晶	295
6.7	降解作用	304
	参考文献	305
<b>第七章 可溶混聚合物的应用</b>		<b>309</b>
7.1	工业应用举例	309
7.1.1	PVC—丁腈橡胶共混物	310
7.1.2	PVC—其它高分子量增塑剂	312
7.1.3	聚苯乙烯—PPO (Noryl)	315
7.1.4	嵌段共聚物	317
7.1.5	聚合电解质络合物	322
7.1.6	其它各种可溶混聚合物的用途	324
7.2	聚合物共混物中的机械相容性与溶混性的比较	327
7.2.1	两相共混物的重要商业上的例子	327
7.2.2	两相行为的特殊优点	332
7.2.3	界面的重要性	336
7.2.4	聚合物共混物中单相行为的特殊优点	339
	参考文献	341
<b>附录 1 符号说明表</b>		<b>347</b>
<b>附录 2 聚合物名称缩写</b>		<b>352</b>

# 第一章 绪 论

在聚合物科学发展的初期，对聚合物物理方面的研究，只专门涉及均聚物基本性质的理解。随后由于聚合物基本结构变化所形成的共聚物、接枝和嵌段共聚物，人们就迅速对这些新品种的物理性质进行了详尽的研究。近来，学术界和工业研究实验室已着重对聚合物共混物的物理性质加以详尽研究。有关聚合物物理领域里的属于这些新品种的一般及特殊问题，已有许多著作出版。

聚合物—聚合物混合物中呈现溶混性或溶解性这一事实，所引起的对例如可溶混聚合物共混物这一有兴趣课题的研究，在聚合物技术文献中的报道有日益增多之势。直到现在，聚合物间的溶混性，在聚合物共混物或合金领域里，只将其作为特殊例子来处理；因此，尚未出版详细评述这方面情况的书籍。但是随着新的可溶混聚合物共混物的商品化，结合聚合物—聚合物相态（转变过程）热力学的明显进展，专门论述聚合物间溶混性的著作也就感到迫切需要了。

在过去十年中，已经发表的对某些可溶混聚合物混合物的论述中，已列出不下五十种显示某种程度溶混性的混合物<sup>[1-4]</sup>。Krause<sup>[3, 4]</sup>曾发表极具综合性的评论并详细地列举了可溶混的和不可溶混的共混物。对这一专题的文献检索表明，具备可溶混聚合物混合物必要判据的各种混合物已超过100种。聚合物的溶混性不仅对简单的聚合物混合物来讲很重要，而且也决定着嵌段和接枝共聚物、互穿网络和聚合物混合物的热固性网络的物理性质。因此，这些课题也包括在这一专论中。

在进行讨论之前，使用“溶混性 (miscibility)”一词来描述单相聚合物—聚合物共混物，必须作一解释。以前的研究和评论一般采用“可相容的 (Compatible)”一词来说明单相性状。然而，许多

别的研究人员，包括各种研究聚合物共混物性能的研究工作者，已采用“相容性 (compatibility)”一词来说明各种组分间的良好粘结性、各种机械性能的均衡性、两相的嵌段和接枝共聚物性能以及共混的难易程度。“溶解性 (Solubility)”一词较相容性更能说明问题并且更为确切，可作为描述聚合物—聚合物共混物中分子混合的另一个选用名词。对于单相的溶剂—溶剂和聚合物—溶剂这些混合物，“溶解性”是一个已被接受的名词。对于聚合物—聚合物共混物而言，即使这一共混物的物理参数会提供真实的溶解性，理想的或无规的分子混合，都不足以说明这种共混物的真实性质。经过与许多聚合物—聚合物共混物的研究人员的多方斟酌和讨论，选择了“溶混性”这一名词来描述具有类似于所设想的单相体系行为的那些聚合物—聚合物共混物。本书中所用的“溶混性”这一术语并不意味着理想分子混合，而只是认为这样的分子混合程度，足以取得单相材料所预期的宏观性能。

在呈现单相行为的宏观性质的聚合物共混物中所存在的分子混合程度问题，正在得到很大的注视，但还没有取得普遍一致的意见。对于特定共混物，近期研究已能提出分子混合程度的实验证明。直至最近，只有利用微观技术（即电子显微镜）才能进一步弄清混合的程度。在某些共混物中，即使宏观性能已暗示着单相行为，但在高倍放大下仍可观察到非均相结构。然而，在无定形的均聚物中（如无规聚苯乙烯）也观察到了非均相结构 [微相 (domain)]，这就搞乱了对聚合物共混物“溶混性”的解释<sup>[5]</sup>。由宏观和微观实验所产生的这些矛盾结论，要求我们研究回答这样一个特定问题<sup>[6, 7]</sup>：为了取得明显不同于各种分子结构的其它微相的宏观性质（即玻璃化转变温度），需要多大尺寸的微相才行？

在较早期的聚合物热力学研究中，有效地预测溶剂—溶剂或溶剂—聚合物溶解性的方法应用方面，存在着严重的缺陷。我们发现，单值溶解度参数逼近法在预测聚合物—聚合物溶混性方面很不成功，因而研究了各种很有希望的新技术。近来，状态方程热力学已应用于聚合物的相行为，并且能定性地与实验所观察到的聚合物混合物

的相行为相一致。这一方法与人们期望通过常用于溶剂—溶剂和溶剂—聚合物混合物的技术加以外推的方法相比较,表现出明显的差别。事实上,聚合物—聚合物混合物的热力学方法比以前用于溶剂—溶剂和溶剂—聚合物混合物的方法,要求更严格的处理,这些将在本书中详加讨论。

虽然聚氯乙烯和丁二烯—丙烯腈共聚物的可溶混共混物,在四十年代<sup>[8, 9]</sup>已能大量生产,但最近的兴趣已倾向于大批生产聚 2, 6 -二甲基-1, 4-苯撑氧(PPO)和聚苯乙烯的共混物<sup>[10]</sup>(商品名Noryl),并对聚氯乙烯的更永久性(即聚合型的)增塑剂<sup>[11, 12]</sup>的需求引起新的兴趣。一种可溶混聚合物共混物的最好的商业上优点,可以用“通用性”这一名词来最好地加以概括。对于某一特定的聚合物,若不借助组成的变化,其有用性能的可变范围是受到限制的。无规、嵌段、接枝共聚作用,聚合物共混物和复合材料提供了极为重要的性能上的多样化。对于能呈现两相行为的聚合物共混物来讲,如果能获得机械相容性,则能产生一定的优越性[例如:耐冲击聚苯乙烯和丙烯腈—丁二烯—苯乙烯共聚物(ABS)]。就可溶混聚合物混合物而论,机械相容性可得到保证,所以就能获得处于此混合物各组分性能之间的一种折衷性能。因此,对于可溶混的聚合物—聚合物共混物,就有一系列介乎组分聚合物之间的价格和特性,可以产生大量的可能有用和不同的产品。通用性这一特点使可溶混聚合物共混物处于具有潜在商业重要性的独特地位。

本书内容包括聚合物间溶混性的理论和实际两方面。本书所列的可溶混聚合物共混物的综合评论,将给读者提供前所未有的材料,但不提供那些不是综合性的以及由于近来公开文献中报道的那些新的可溶混聚合物共混物资料的骤增而致过时的论述。

## 1.1 双组分体系: 定义

### 1.1.1 两相和单相共混物

虽然本书的主旨是讨论不常见的单相聚合物共混物,但是对于两相体系亦必须加以说明并把两相体系与可溶混体系进行对比,以

便对这两方面都进行详细的描述，同时，建立标准以排除那些肯定的绝大多数的聚合物—聚合物混合物。确定的界线不能完全满足上述所有的体系——这是采自类似于政治家的办法——在许多场合下会出现某些违规现象。

概括地讲，如果所说的一种共混物具有类似于单相材料所预期的那种性能，这种共混物可认为是本书所讨论的主要目标。在大多数情况下，起决定作用的性能指标将是玻璃化转变；具有单一玻璃化转变的共混物可确定为可溶混共混物，具有相似玻璃化转变温度的组分构成的共混物，就会发生很模糊的情况而必须采用其它技术来加以判别。但是经验表明，聚合物共混物中的不溶混性，很少隐匿不露，而是表现为不透明性、分层、双玻璃化转变或兼有上述各种现象。

从热力学观点看来，每一个聚合物在别的任何一个聚合物中，都有一定溶解性，但多数情况下溶解度的数值是极微小的。例如，聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯在开炼机上混炼，不管混合时间多么长或者混合强度多么大，总会形成两相混合物。原则上（事实上是困难的）可以将两相分离，分析每一相的组成而得出相互溶解的数量。在这种情况下，如己烷在水中一样，其溶解度小于1%。

另一方面，如果聚苯乙烯与作为第二组分的聚2,6-二甲基-1,4-苯撑氧在开炼机上混炼，则得到单相产物，这在热力学上是稳定的，因为不管此混合器转动多慢或多长时间，仍然只有一相。

再举第三个例子：聚苯乙烯(PS)加上聚乙烯基甲醚(PVME)，如果PS和等量PVME在开炼机上80℃下混炼，可获得透明、单相的混合物；然而，如温度升到140℃，则呈现两相，再回到80℃又恢复单相。在一定的组成范围内，由图1.1所示的实验浊点曲线，对这一行为进行了总结。

上述三个例子，为给聚合物溶混性下定义有了良好依据。第一例代表了不可溶混共混物，第二例代表了可溶混共混物，第三例则说明根据环境条件不同，同一个混合物既可呈现溶混性又可出现不溶混性，且此例又表明从单相（可溶混的）转变为两相（不可溶混

的) 状态的推动力是起源于热力学而并不取决于如混合程度或混合强度。

虽然上面例子所讲到的内容似乎没有问题, 但聚合物混合物的溶混性的确切定义还是一个值得讨论的题目, 因为它对于不同研究者来说, 表示着不同的特点。对于那些对工业实际问题有用的宏观性能感到兴趣的研究人员来说, 可溶混聚合物混合物是指具有单一玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 的混合物, 至于试样在制备过程或测量时是否发生状态变化则是无关紧要的。这里, 溶混性意味着混合物的均质性达到这样的程度, 即其均质区尺寸和决定主玻璃化温度的链段大小相似。然而对统计热力学感到兴趣的研究人员

而论, 溶混性意味着混合物的均质性相当于分子间力范围那样的程度。这种意义上的溶混性不一定要满足  $T_g$  的判断标准。溶混性甚至不绝对满足某些教科书中所给出的那种常规的定性判断标准, 即对于热力学上稳定系统, 其吉布斯 (Gibbs) 混合自由能 ( $\Delta G^M$ ) 必须是负值。这样的判据仅是吉布标准的一种简并式, 因为它既不将稳定态与非稳定态区别开, 又没有对相分离现象中极为重要的介稳态概念作出任何理解。在此, 大家知道<sup>[13]</sup>, 混合物在负的  $\Delta G^M$  下 (非相对于纯组分而相对于某一中间体的组成) 常是不稳定的, 并且当混合物进一步相分离时,  $\Delta G^M$  变得更负了。

热力学溶混性是由吉布斯混合自由能与组成依赖性的微妙细节所支配, 即  $\partial^2 G / \partial \Phi^2 > 0$ , 这里  $\Phi$  为组分 2 的体积分数。这种数据只有在液态时才容易利用各种测量技术进行测定, 如利用光散射法、中子散射法或通过适当分析溶混间隙的位置及形状来测定。图 1.1 中的 PS—PVME 混合物<sup>[14]</sup> 的浊点曲线就是说明实验性的溶混间隙的

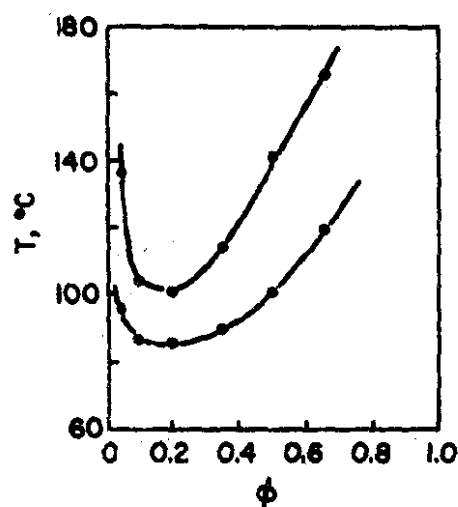


图 1.1 PS—PVME 混合物相分离的起始温度 (○) 和结束温度 (●) 图  $\phi$ —PS 浓度, 混合物加热速率  $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$



一个例子。图中可见，在温度低于下面曲线（0）时体系完全可溶混，当超过上面曲线（·）时体系完全不溶混，在两曲线之间的区域反映了相变的动力学特性；它也反映了这样的事实，即只有在足够大的聚集体已经形成从而产生足够的折射率差时，才能观察到相变点。这一点将在3.4节中进一步讨论；现在已充分注意到，当讨论固态大分子时，因其粘度极高，很难用十分明确的名词来讨论平衡溶混性。

在本书详细讨论上述关于聚合物间溶混性观点时，所列举的大多数可溶混聚合物共混物例子中，都采用了“宏观”的或 $T_g$ 的解说。宏观的观点是实用的，无论如何，所有单相聚合物混合物，根据精密的研究，都会呈现一种或另一种组分的富集区——这是由聚合物分子的尺寸及链状大分子中共价连接所产生的几何形状限制所造成的状态。在一种真正可溶混性混合物中，这种富集区的尺寸即使在各种促进其增长的条件，也不会扩大，也就是说这种混合物在合理的时间—温度幅度内是稳定的。另一方面，在不可溶混的混合物中，这种富集区会根据环境条件情况而迅速地随时间而扩大。

现今，聚合物共混物出现单一玻璃化转变并不普遍地认为是大分子级混合的一种证据，更谈不到是链段级的混合了<sup>[15]</sup>。明确地支持这一问题的两种看法的任何一方，都缺少可接受的实验证明。产生单一 $T_g$ 所需的混合程度正在积极探索之中。迄今<sup>[16]</sup>最好的研究，倾向于表明具有单一 $T_g$ 的共混体系中的混合程度基本上和纯组分的混合程度相同，这里的每个大分子显著地排除其邻近分子。因此，混合不见得会在链段级上发生，除非在特别的但并非不常见的强相互作用情况下。

在本体性质暗含着单相行为的若干情况下，已发现两相行为的微观证据<sup>[17, 18]</sup>。然而，电子显微镜观察纯粹的无定形均聚物（例如无规聚苯乙烯），也显示出微相结构<sup>[5]</sup>。另一方面，小角中子散射研究，表明无定形聚合物中仅有无规的链构象。后一技术当前正应用于聚合物—聚合物体系；这能使人们更好地理解单相和两相聚合物体系<sup>[19]</sup>的结构。