

 同济大学研究生教材

# 多组分聚合物

——原理、结构与性能

Multicomponent Polymers  
—Principle, Structure and Properties

王国建 编著

 同济大学研究生教材

# 多组分聚合物

## ——原理、结构与性能

Multicomponent Polymers  
—Principle, Structure and Properties

王国建 编著

## 内 容 提 要

多组份聚合物是高分子材料中研究、开发和应用十分活跃的领域之一。本书作者通过总结自己在长期的教学、科研中积累的经验 and 体会,并查阅了国内外大量的文献资料,根据研究生教学的特点,以通俗简洁的语言对多组份聚合物的基本原理、制备技术、性能特点、应用领域和发展方向作了较为系统的介绍。内容翔实丰富,科学性和实用性均较强。

本书可作为高等院校高分子材料及其相关专业硕士研究生的教材,也可提供相关专业高年级本科生课外阅读,并可供从事高分子材料开发、改性、研究和应用的教师、科研人员和工程技术人员参考之用。

### 图书在版编目(CIP)数据

多组分聚合物:原理、结构与性能/王国建编著. —上海:  
同济大学出版社,2013.10  
ISBN 978-7-5608-5231-7

I. ①多… II. ①王… III. ①多组分—聚合物—高等学校—教材 IV. ①O63

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 186501 号



---

## 多组分聚合物——原理、结构与性能

王国建 编著

责任编辑 季 慧 助理编辑 陆克丽霞 责任校对 徐春莲 封面设计 张 微

---

出版发行 同济大学出版社 www.tongjipress.com.cn  
(地址:上海市四平路 1239 号 邮编:200092 电话:021-65985622)

经 销 全国各地新华书店  
印 刷 同济大学印刷厂  
开 本 787mm×1092mm 1/16  
印 张 19.25  
字 数 480 000  
版 次 2013 年 10 月第 1 版 2013 年 10 月第 1 次印刷  
书 号 ISBN 978-7-5608-5231-7

---

定 价 48.00 元

# 前 言

自 20 世纪初以来,高分子材料以其十分迅猛的速度发展起来。这显然是得益于其优异的性能和简便的加工方法。但是与无机材料和金属材料相比,高分子材料也存在不少缺点,如强度不够高、稳定性不够好等,因此需要对它们进行改性。

高分子材料的第一种改性方法是共聚。通过共聚,开发了一大批非常有用的高分子材料。但共聚过程相对比较复杂,效率较低,而且目前能用于共聚的单体基本上都已经研究过,进一步发展的余地不是很大。因此,人们需要寻找一种更简单易行的改性方法。在此背景下,聚合物共混改性方法受到人们的重视和青睐。多组分聚合物就是通过化学或物理方法进行共混改性制备的一大类高分子材料的统称。目前,高分子材料的共混已成为其改性的主要手段之一。尤其是 20 世纪下半叶以来,高分子材料工业中的许多重要发现和发明,例如塑料的增韧改性、热塑性弹性体的开发等,都与高分子材料的共混改性有关。因此,为高等院校高分子材料类专业的本科生和研究生开设多组分聚合物方面的课程是十分必要的。

作者结合多年从事多组分聚合物结构与性能的研究和教学体会,于 2010 年编写出版了《多组分聚合物结构与性能》研究生教材,受到广大师生和工程技术人员的欢迎。

2012 年,“组分聚合物结构与性能”被同济大学列为研究生精品课程建设项目。为配合精品课程的建设,对原教材进行修订,以适应多组分聚合物领域日新月异的发展,显然是十分必要的。

本书对原教材《多组分聚合物结构与性能》的文字、内容和组织结构进行了全面的修改。内容可分为三大部分:第一部分主要介绍多组分聚合物的基础理论知识;第二部分着重讨论多组分聚合物的各方面性能;第三部分则对一些重要的多组分聚合物,尤其是具有特殊结构的接枝共聚物、嵌段共聚物、互穿聚合物网络和热塑性弹性体等进行了详细介绍。

本书是作者结合多年来从事多组分聚合物的教学、科研工作中取得的经验和体会编写而成的研究生教材。在编写过程中,参阅了国内外大量的相关著作和文献资料,从中受到不少启发和教益,在此向这些著作和文献资料的作者深表感谢,并将主要参考的著作集中列于书后。希望本书不仅能作为材料科学与工程专业硕士研究生的教材使用,更能为相关领域的教师、研究生、高年级本科生、研究人员和工程技术人员在从事教学、科研和工程技术工作时提供借鉴和参考。

本书在编写过程中,得到了同济大学研究生院和同济大学出版社的大力支持,并得到同济大学教材、学术著作出版基金委员会经济上的资助,在此表示由衷的感谢。

由于本书涉及的内容较为广泛,信息量较大,加上作者本人才疏学浅,尽管作者在编著过程中力图正确和准确,但书中一定有不少疏漏和谬误,敬请读者不吝指正。

编著者

2013 年 4 月于同济大学

## 目 录

## 前言

<b>第 1 章 绪论</b> .....	(1)
1.1 概述 .....	(1)
1.2 基本概念 .....	(2)
1.3 多组分聚合物的主要类型和表示方法 .....	(3)
1.3.1 多组分聚合物的主要类型 .....	(3)
1.3.2 多组分聚合物的表示方法 .....	(5)
1.4 多组分聚合物的制备方法 .....	(6)
1.4.1 物理共混法 .....	(6)
1.4.2 共聚-共混法 .....	(6)
1.4.3 互穿网络聚合物 .....	(7)
1.4.4 嵌段共聚物和接枝共聚物 .....	(8)
1.5 聚合物共混改性的发展概况 .....	(8)
<b>第 2 章 多组分聚合物的物理化学原理</b> .....	(10)
2.1 聚合物之间的相容性能概念.....	(10)
2.2 聚合物/聚合物互溶性的热力学分析 .....	(11)
2.3 相分离的临界条件.....	(12)
2.4 聚合物/聚合物的互溶性和二元共混体系相图 .....	(14)
2.5 相分离机理.....	(15)
2.6 溶度参数理论在共混体系中的运用.....	(17)
2.7 聚合物/聚合物相容性的研究方法 .....	(20)
2.7.1 玻璃化转变温度法.....	(20)
2.7.2 其他方法.....	(22)
2.8 改善聚合物共混物相容性的方法.....	(23)
2.8.1 改善聚合物共混物相容性的意义.....	(23)
2.8.2 相容聚合物的结构特征.....	(23)
2.8.3 增容作用及增容方法.....	(24)
2.8.4 通过改变链结构改善相容性.....	(25)
2.8.5 增容剂的应用.....	(27)
<b>第 3 章 多组分聚合物的相态结构</b> .....	(31)
3.1 概述.....	(31)
3.2 聚合物共混物相态结构的基本类型.....	(32)

3.2.1	非结晶型聚合物共混物的相态结构	(32)
3.2.2	含结晶聚合物的共混物的形态特征	(37)
3.3	影响聚合物共混物相态结构的因素	(39)
3.3.1	影响相连续性的因素	(39)
3.3.2	影响微区形态和尺寸的因素	(41)
3.3.3	含有结晶聚合物共混体系相态结构的影响因素	(43)
3.4	聚合物共混物的界面层	(44)
3.4.1	界面层的概念	(44)
3.4.2	界面层的形成	(45)
3.4.3	界面层的厚度	(45)
3.4.4	界面层的性质	(46)
3.4.5	影响聚合物共混物界面层结构的因素	(47)
<b>第4章</b>	<b>多组分聚合物的增韧机理</b>	(49)
4.1	概述	(49)
4.2	弹性体增韧塑料的增韧机理	(50)
4.2.1	早期的增韧理论	(50)
4.2.2	银纹-剪切带理论	(52)
4.2.3	Wu氏逾渗理论	(56)
4.2.4	影响弹性体增韧塑料抗冲强度的因素	(60)
4.3	非弹性体增韧塑料的机理	(62)
4.3.1	刚性有机粒子增韧	(62)
4.3.2	无机刚性粒子增韧	(66)
<b>第5章</b>	<b>多组分聚合物的力学性能</b>	(67)
5.1	概述	(67)
5.2	聚合物共混体系的性能与组分性能间的关系	(67)
5.2.1	双组分聚合物性能的“混合法则”	(67)
5.2.2	均相共混体系的性能与组分性能间的关系	(67)
5.2.3	单相连续结构共混体系的性能与组分性能间的关系	(68)
5.2.4	两相连续结构共混体系的性能与组分性能间的关系	(69)
5.3	多组分聚合物的玻璃化转变	(70)
5.3.1	聚合物的玻璃化转变	(70)
5.3.2	影响聚合物玻璃化转变的因素	(70)
5.3.3	多组分聚合物的玻璃化转变	(73)
5.4	高分子合金的弹性模量	(76)
5.4.1	高分子材料的弹性模量和泊松比	(76)
5.4.2	高分子合金弹性模量的估计	(77)
5.4.3	聚合物共混物的力学模型	(77)
5.5	高分子合金的应力松弛	(80)

5.5.1	共混物的应力松弛特性	(80)
5.5.2	接枝与嵌段共聚物的应力松弛特性	(82)
5.6	高分子合金的形变	(83)
5.6.1	高分子材料的力学强度和大形变	(83)
5.6.2	高分子合金的大形变	(85)
<b>第6章</b>	<b>多组分聚合物的流变特性</b>	<b>(92)</b>
6.1	高分子熔体的黏性流动	(92)
6.1.1	高分子熔体剪切流动的特点	(92)
6.1.2	聚合物熔体的表观黏度	(93)
6.1.3	影响聚合物熔体表观黏度的因素	(93)
6.2	多组分聚合物的黏性流动	(96)
6.2.1	多组分聚合物熔体的分散状态	(96)
6.2.2	多组分聚合物熔体的黏度	(97)
6.3	多组分聚合物熔体的弹性效应	(103)
6.3.1	表征聚合物熔体弹性的参数	(103)
6.3.2	多组分聚合物熔体的弹性与组成的关系	(103)
6.3.3	多组分聚合物熔体的弹性与剪切的关系	(104)
6.3.4	弹性体增韧塑料熔体的弹性	(104)
6.3.5	多组分聚合物熔体的弹性效应对成型加工的影响	(105)
<b>第7章</b>	<b>多组分聚合物的其他特性</b>	<b>(107)</b>
7.1	多组分聚合物的透过性	(107)
7.1.1	概述	(107)
7.1.2	多组分聚合物的透气性	(107)
7.1.3	多组分聚合物的可渗性	(109)
7.2	多组分聚合物的阻隔性	(109)
7.2.1	聚合物的阻隔性	(109)
7.2.2	共混聚合物的阻隔性	(110)
7.2.3	共混聚合物阻隔性的影响因素	(111)
7.3	多组分聚合物的透光性	(113)
7.3.1	聚合物共混体系的透光性	(113)
7.3.2	橡胶增韧塑料共混体系的透光性	(114)
7.3.3	共聚物的折光率和透光性	(116)
7.4	多组分聚合物的介电性能	(117)
7.4.1	多组分聚合物介电性能与组成的关系	(117)
7.4.2	多组分聚合物介电性能与增容剂的关系	(120)
7.4.3	多组分聚合物介电性能与加工条件的关系	(121)

<b>第 8 章 接枝共聚物</b> .....	(123)
8.1 接枝共聚物的基本概念 .....	(123)
8.1.1 接枝共聚物定义及其发展简史 .....	(123)
8.1.2 接枝共聚物的表示方法 .....	(123)
8.2 接枝共聚物的合成方法 .....	(124)
8.2.1 制备接枝共聚物的基本方法 .....	(124)
8.2.2 链转移法 .....	(125)
8.2.3 活性基团法 .....	(126)
8.2.4 辐射法 .....	(127)
8.2.5 加成聚合法和开环聚合法 .....	(127)
8.2.6 离子型聚合反应法 .....	(128)
8.2.7 大分子单体法 .....	(129)
8.3 接枝共聚物的性能 .....	(132)
8.3.1 接枝共聚物的化学性能 .....	(132)
8.3.2 接枝共聚物的溶液性能 .....	(132)
8.3.3 接枝共聚物的力学性能 .....	(133)
8.3.4 接枝共聚物的透气性 .....	(137)
8.3.5 接枝共聚物的液体渗透性 .....	(141)
8.3.6 接枝共聚物的黏弹性 .....	(142)
8.3.7 接枝共聚物的熔融与结晶 .....	(144)
8.4 接枝共聚物的应用 .....	(144)
8.5 聚苯乙烯类塑料的接枝改性 .....	(146)
8.5.1 高抗冲聚苯乙烯(HIPS) .....	(146)
8.5.2 ABS树脂及其改性 .....	(149)
8.6 聚氯乙烯类塑料的接枝改性 .....	(154)
8.6.1 概述 .....	(154)
8.6.2 氯乙烯在软性聚合物骨架上的接枝共聚物 .....	(154)
8.6.3 以氯乙烯为骨架的接枝共聚物 .....	(159)
8.7 无机材料的接枝共聚物 .....	(164)
8.7.1 概述 .....	(164)
8.7.2 无机材料接枝共聚物的制备 .....	(164)
8.7.3 无机材料接枝共聚物的结构 .....	(167)
8.7.4 无机材料接枝共聚物的性能与应用 .....	(168)
8.8 碳纳米材料的接枝共聚物 .....	(169)
8.8.1 碳纳米材料的类型、结构与特点 .....	(169)
8.8.2 碳纳米管的接枝改性 .....	(170)
8.8.3 聚合物接枝碳纳米管的应用 .....	(173)
<b>第 9 章 嵌段共聚物</b> .....	(177)
9.1 嵌段共聚物的基本概念 .....	(177)



9.2 嵌段共聚物的合成方法 .....	(178)
9.2.1 通过活性阴离子聚合制备嵌段共聚物 .....	(178)
9.2.2 通过活性阴离子聚合制备星形嵌段共聚物 .....	(182)
9.2.3 聚氨酯嵌段共聚物的制备 .....	(183)
9.3 苯乙烯类嵌段共聚物的结构与性能 .....	(186)
9.3.1 苯乙烯类嵌段共聚物的形态结构 .....	(186)
9.3.2 苯乙烯类嵌段共聚物形成相畴的条件 .....	(188)
9.3.3 苯乙烯类嵌段共聚物的性能 .....	(188)
9.3.4 其他类型的苯乙烯类嵌段共聚物 .....	(192)
9.4 热塑性嵌段聚氨酯的结构与性能 .....	(192)
9.4.1 热塑性嵌段聚氨酯的形态结构 .....	(192)
9.4.2 热塑性嵌段聚氨酯的性能 .....	(195)
9.4.3 热塑性嵌段聚氨酯与其他聚合物的共混性 .....	(198)
<b>第 10 章 互穿聚合物网络 .....</b>	<b>(200)</b>
10.1 概述 .....	(200)
10.2 互穿聚合物网络的历史 .....	(200)
10.3 互穿聚合物网络的类型和表示方法 .....	(203)
10.3.1 互穿聚合物网络的类型 .....	(203)
10.3.2 互穿聚合物网络的表示方法 .....	(204)
10.4 互穿聚合物网络的制备 .....	(206)
10.4.1 分步聚合物网络的制备 .....	(206)
10.4.2 同步聚合物网络的制备 .....	(208)
10.4.3 胶乳聚合物网络的制备 .....	(209)
10.4.4 热塑性聚合物网络的制备 .....	(210)
10.5 互穿聚合物网络的性能 .....	(211)
10.5.1 增强性能 .....	(211)
10.5.2 增韧性能 .....	(211)
10.5.3 阻尼性能 .....	(212)
10.5.4 黏合性能 .....	(212)
10.5.5 加工性能 .....	(213)
10.6 互穿聚合物网络的应用 .....	(214)
10.6.1 弹性体补强 .....	(214)
10.6.2 塑料增韧 .....	(215)
10.6.3 热塑性 IPN .....	(215)
10.6.4 动态硫化热塑性 IPN .....	(216)
10.6.5 复合材料 .....	(218)
10.6.6 功能材料 .....	(218)
10.6.7 胶黏剂和涂料 .....	(220)

第 11 章 多组分聚合物各论 .....	(222)
11.1 通用塑料类多组分聚合物 .....	(222)
11.1.1 聚烯烃的共混改性 .....	(222)
11.1.2 聚氯乙烯的共混改性 .....	(234)
11.2 工程塑料类多组分聚合物 .....	(243)
11.2.1 概述 .....	(243)
11.2.2 工程塑料多组分聚合物的类型 .....	(243)
11.2.3 结晶型工程塑料多组分聚合物 .....	(243)
11.2.4 非结晶型工程塑料多组分聚合物 .....	(254)
11.3 热固性多组分聚合物 .....	(259)
11.3.1 环氧树脂的多组分聚合物 .....	(259)
11.3.2 不饱和聚酯的多组分聚合物 .....	(267)
11.3.3 酚醛树脂的多组分聚合物 .....	(269)
11.4 热塑性弹性体 .....	(270)
11.4.1 概述 .....	(270)
11.4.2 共聚型热塑性弹性体 .....	(272)
11.4.3 共混型热塑性弹性体 .....	(275)
11.5 超支化聚合物 .....	(287)
11.5.1 概述 .....	(287)
11.5.2 超支化聚合物对共混物加工性能的影响 .....	(288)
11.5.3 超支化聚合物对共混物力学性能的影响 .....	(292)
主要参考文献 .....	(296)

# 第1章 绪论

## 1.1 概述

今天,合成聚合物已成为工、农业生产和人民生活不可缺少的一类重要材料。但是,随着现代科学技术日新月异的发展,对聚合物材料提出了日益广泛和苛刻的要求。例如,期望聚合物材料既耐高温又易于加工成型,既有卓越的韧性又有较高的硬度,不仅性能良好而且价格低廉。对于多种多样的要求,单一的均聚物往往难以满足。

为获得综合性能优异的聚合物材料,传统的聚合物改性方法主要为共聚。共聚改性在高分子材料发展史上曾经起过十分重要的作用。事实上,目前使用的绝大部分聚合物为共聚物,均聚物已经很难在使用中找到踪迹。但时至今日,要开发新的共聚物不仅耗材、费时,而且改性效果有时也不甚明显。而与共聚相比,聚合物的共混改性往往具有简单、高效的特点。除了研制合成新型聚合物外,已有聚合物的多组分复合,即共混改性已成为发展聚合物材料的一种卓有成效的途径,近年来日益引起人们的兴趣和重视。实践证明,高分子材料的许多重要性能(例如力学性能、阻燃性、可加工性、抗渗透性等)均可通过这一途径加以提高。例如,重要的增韧塑料高抗冲聚苯乙烯(HIPS)和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树酯(ABS)、热塑性弹性体苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)和多嵌段聚醚-聚酯、聚醚-聚氨酯及聚酯-聚氨酯等都是已工业生产并在应用上很重要的多组分聚合物。采用化学接枝、嵌段或物理共混的方法,在一种高分子材料中加入另一组分以改善其某一特定性能的产品则更多。许多具有特殊功能(例如导电、压电、非线性光学等)的高分子也往往在实际应用中采取和其他聚合物共混的形式。

聚合物的多组分复合的主要优点体现在以下几个方面。

(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弱点,获得综合性能优异的高分子材料。例如,将聚丙烯与聚乙烯共混可克服聚丙烯耐应力开裂性不好的缺点,获得综合性能优异的共混材料。

(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。例如,聚苯乙烯、聚氯乙烯等硬脆性聚合物中掺入10%~20%的橡胶类聚合物可使其抗冲击强度提高2~10倍。又如乙烯-醋酸乙酯共聚物可用作聚氯乙烯的长效增塑剂等。

(3) 通过共混可改善某些聚合物的加工性能。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注射成型。为改进聚碳酸酯的流动性能,可采用三元共混的方法。例如,聚碳酸酯/聚对苯二甲酸乙二醇酯/乙烯-醋酸乙酯共混物及聚碳酸酯/丁腈橡胶/MBS(甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物)共混物等,其中聚碳酸酯组分是基体,丁腈橡胶是流动性改性剂,MBS是抗冲改性剂。

(4) 聚合物共混可满足某些特殊性能的需要,制备一系列具有崭新性能的高分子材料。例如:为制备耐燃高分子材料,可使基体聚合物与含卤素的耐燃聚合物共混;为获得装饰用具有珍珠光泽的塑料,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,可与许多聚合物共混以制得具有良好自润滑性的高分子材料;可将抗张强度较悬殊的两种混溶性欠佳的树脂共混后发泡,制成多层多孔材料,使其具有美丽的自然木纹,可代替木材使用。

共混技术在制备低收缩模压料方面具有特别重要的作用。不饱和聚酯树脂模压料在加热、加压和过氧化物作用下交联熟化时,有很大的体积收缩,因此容易使制品表面粗糙、外观不良以及产生内部裂纹和气泡。为解决这一问题曾采用加入大量填料、分步聚合、共聚等方法,均未获得理想效果。近年来采用共混的方法,在不饱和聚酯模压料中掺入7%~20%的热塑性树脂,如聚苯乙烯、聚乙烯、聚酰胺等,结果制得了低收缩或无收缩的模压料。

(5) 有利于聚合物产品的多品种与系列化。聚合物合金的性能主要受组成、结构和聚集形态等因素影响。改变共混物中的聚合物组成或共混比,添加第三组分(多元共混)与特殊助剂等,都会导致聚合物合金性能的变化,形成一系列不同性能、满足不同要求、不同场合应用的若干个品种。例如ABS塑料,它本身就是多种聚合物分子组成的共混体系,可以通过本体悬浮法、乳液法、共聚-共混法以及机械共混法等多种方法制备,不同方法生产的ABS,其组分比例、形态结构和橡胶粒子尺寸都有差别,产品性能也不一样。因此,ABS的牌号、品种特别多。此外,ABS还可与多种聚合物共混组成多元共混物,例如:ABS/PVC、ABS/聚碳酸酯、ABS/聚砜、ABS/尼龙、ABS/聚氨酯、ABS/PMMA等。国外几乎每一种塑料或弹性体合金都已形成系列,而且还在不断推出新的系列、品种。这种多系列、多品种大量的出现,是单组分聚合物难以做到的。

(6) 与研制一种新型均聚物或共聚物相比,研制一种新型聚合物共混物的投资也低得多,速度也快得多。而且一些工程聚合物共混物的力学性能可与铝合金竞争,远非均聚物可比拟。因此,聚合物共混物的发展十分迅速。在20世纪80年代至90年代,塑料工业的年增长速率为2%~4%,而聚合物共混物的年增长速率为9%~11%,工程聚合物共混物的年增长速率则高达13%~17%。

## 1.2 基本概念

多组分聚合物(multicomponent polymer)是指两种或两种以上聚合物通过物理或化学的方法混合而成的宏观上均匀、连续的固体高分子材料。多组分聚合物在很多场合下也被称为聚合物共混物(polymer blend)、高分子合金(polymer alloy)等。

多组分聚合物与普通的无规共聚物是有区别的。多组分聚合物的聚集态中一般存在明显的细微相分离结构,而无规共聚物的聚集态中一般不存在这种相分离结构。即使在以物理方法制备的多组分聚合物中,不同聚合物大分子之间也难免有少量化学键存在。例如在强剪切力作用下的熔融混炼过程中,可能由于剪切作用使得大分子断裂,产生大分子自由基,从而形成少量嵌段或接枝共聚物。此外,近年来为强化共混聚合物组分之间的界面黏接而采用的反应增容措施,也必然在组分之间引入化学键。

聚合物共混物的初期概念仅局限于异种聚合物组分的简单物理混合。20世纪50年代ABS树脂的出现,形成了接枝共聚-共混物这一新的概念。随着对聚合物共混体系形态结构研究的深入,人们发现存在两相结构是此种体系的普遍、重要的特征。所以,广义而言,凡具有复相结构的聚合体系均属于聚合物共混物的范畴。这就是说,具有复相结构的接枝共聚物、嵌段共聚物、互穿网络聚合物(IPN),甚至含有晶相与非晶相的均聚物、含有不同晶型结构的结晶聚合物均可看作聚合物共混物。两种聚合物不同的组合方式示图1-1所示。

从这个意义上讲,多组分聚合物的概念比聚合物共混物更科学一些。

聚合物共混物通常又称为聚合物合金或高分子合金(polymer alloy),两者是等义的,这在塑料

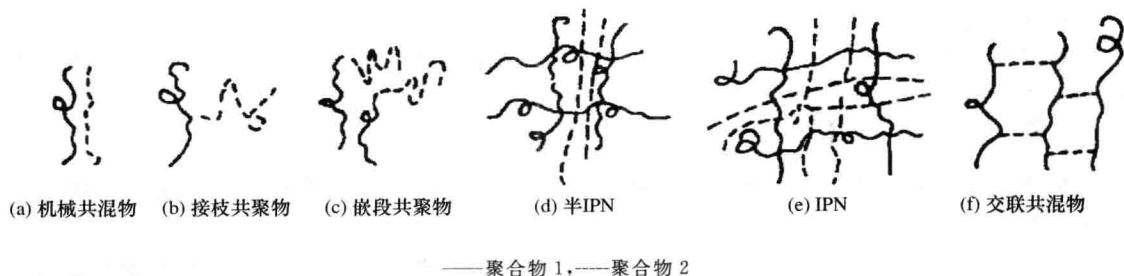


图 1-1 两种聚合物组分之间组合方式示意图

工程界比较常见。因为从材料的角度看,这种材料的制备途径及目的与金属合金的制备途径及目的是十分相似的。和绝大多数金属合金都是互容的均相体系不同,大多数高分子合金体系都是互不相容的非均相体系。所以,高分子合金只是一个借用名词,从科学意义上却不太严格。

为了顾及目前通用的名称,也为了叙述的方便,在本教材中,将不加区分地使用多组分聚合物、聚合物共混物和高分子合金的概念,而且更多地使用聚合物共混物的名称。

聚合物共混物的形态结构受聚合物组分之间热力学相容性、实施共混的方法和工艺条件等多方面因素影响。在讨论聚合物共混物形态结构的各类文献中,常出现“相容性”、“混溶性”等不同的提法,虽然尚无法统一,但一般是以“相容性”(与英文 miscibility 相对应)代表热力学相互溶解(共混时,混合自由焓  $\Delta G_m < 0$ ),而“混溶性”(与英文 compatibility 相对应)则以是否能获得比较均匀和稳定的形态结构的共混体系为判据,而不论共混体系是否热力学相互溶解。因此,即使热力学不相容的共混体系,依靠外界条件实现了强制的、良好的分散混合,得到了力学性能优良且稳定的聚合物共混物,就可谓之为混溶性好。可见,“混溶性”具有工程上的含义,因此也被称为“工程相容性”或“工艺相容性”。

多组分聚合物有许多类型,但一般是指塑料与塑料的共混物以及在塑料中掺混橡胶和在橡胶中掺混塑料。对于在塑料中掺混少量橡胶的共混体系,由于在冲击性能上获得很大提高,故通称为“橡胶增韧塑料”。而对在橡胶中掺混塑料的体系,其主要目的是增强橡胶的力学性能,故常称为“塑料增强橡胶”。

聚合物共混物的类型,按所含聚合物组分数目分为二元及多元聚合物共混物;按聚合物共混物中基体树脂名称来分有聚烯烃共混物、聚氯乙烯共混物、聚碳酸酯共混物、聚酰胺共混物等;按性能特征不同又有耐高温、耐低温、阻燃、耐老化等聚合物共混物之分。

同一系列聚合物的共混物(如 HDPE 与 LDPE 共混物)或同一种聚合物不同分子量品级之间的共混物常称为同系聚合物共混物。

近年来,又有工程聚合物共混物和功能性聚合物共混物的名称出现。前者是指以工程塑料为基体或具有工程塑料特性的聚合物共混物;后者则是指除通用性能之外,具有某种特殊功能(如抗静电性、高阻隔性、离子交换性等)的聚合物共混物。

由此可见,在多组分聚合物领域中,基本概念和专业术语尚比较混乱,有待于随着学科的发展而进一步统一。

## 1.3 多组分聚合物的主要类型和表示方法

### 1.3.1 多组分聚合物的主要类型

多组分聚合物可按多种方法进行分类,下面介绍几种常用的分类方法。

### 1. 按热力学相容性分类

按共混体系中各组分的热力学相容情况,可将多组分聚合物分为均相聚合物共混物和非均相聚合物共混物两类。

#### 1) 均相聚合物共混物

均相聚合物共混物是指由不同聚合物组成的多组分体系中,各组分之间是在分子级水平上达到热力学相容的体系。

例如,PS/PPO(聚苯醚)、PVC/PCL(聚己内酯)以及PVC和一系列聚丙烯酸酯形成的共混体系,都是均相聚合物共混物的典型例子。这类聚合物共混物的一个重要特征是共混的结果使一些重要性质趋于平均化,即共混物的性能介于各均聚物性能之间。

#### 2) 非均相聚合物共混物

非均相聚合物共混物是指共聚物各组分间是分相的,存在两相或多相结构。大多数聚合物共混物都是这种类型。例如,含有聚苯乙烯和聚丁二烯的HIPS就是这类合金的典型代表。体系中塑料和橡胶构成两相,塑料为主要成分,形成连续相,又称基质;橡胶构成分散相,以胶粒形式分布于基质之中,又称为微区。这类共混物因为塑料是基质,基本保留塑料强而硬的特点。同时,由于橡胶粒子的存在,使共混物表现出很好的韧性。因此,这类聚合物共混物可使各聚合物组分的特性实现最有利的结合。

### 2. 按聚合物共混物的组成分类

#### 1) 橡胶增韧塑料

将弹性的橡胶颗粒加入脆性的塑料中,达到增韧塑料的作用。除了上面提到的HIPS外,聚丙烯中加入少量乙丙橡胶、PVC中加入少量氯化聚乙烯(CPE)等共混体系都是这种类型。它们都是以塑料为基质、橡胶为分散相组成的两相结构体系,橡胶相对塑料相起增韧作用。

#### 2) 塑料增强橡胶

通过刚性的塑料对力学性能较低的橡胶进行增强,也是高分子材料共混的目的之一。典型的例子如SBS热塑性弹性体。SBS的化学组成与HIPS基本相同,但它们的相态结构不同。SBS是以PB为基质,以PS为分散相。这样,体系保持橡胶软而富有弹性的特点,塑料相PS的存在使材料获得增强,并起物理交联作用。在一般橡胶中也可加入塑料进行增强。例如,乙丙橡胶(EPR)中加入少量PP,顺丁橡胶(BR)中加入少量PE,都是以塑料为分散相、橡胶为连续相组成的两相结构体系,此时,塑料对橡胶起增强作用。

#### 3) 橡胶与橡胶或塑料与塑料共混

由不同橡胶或塑料组成的共混体系,若是热力学不相容的,则往往是含量较高的组分构成连续相、含量较低的组分为分散相,共混的目的主要是为了改善聚合物某些性能的不足。例如,顺丁橡胶具有优良的低温柔性、弹性好、耐磨性好,但其强度低,防滑性差,加入少量天然橡胶(NR)或SBR,其缺点可得到改善。又如,PC中加入少量PE,不仅使PC的冲击强度显著提高,而且可改善加工性能。

### 3. 按组分间有无化学键分类

按聚合物共混物组分之间有无化学键,可将他们分成两大类:一类是不同聚合物之间无化学键存在的物理共混物;另一类是不同聚合物分子链(链段)间存在化学键的化学共混物。

#### 1) 物理共混物

将不同种类的聚合物置于混合设备中,借助于搅拌、剪切的作用进行物理混合得到的共混物称为物理共混物或机械共混物。物理共混的结果是使聚合物间实现最大程度的分散,形成

稳定的体系。机械共混的方法主要有熔融共混、溶液共混、乳液共混,其中以熔融共混使用最普遍。

目前的研究表明,物理共混过程中并非完全没有化学反应。事实上,在强烈的机械剪切作用下,也可能使少量聚合物降解,产生大分子自由基,继而形成接枝或嵌段共聚物。因此物理共混物中往往伴有一定的化学共混物。

#### 2) 互穿网络聚合物

互穿网络聚合物(Interpenetrating Polymer Networks, IPN)是指两种或两种以上交联聚合物互相贯穿、缠结形成的聚合物共混体系。在这一体系中,两种聚合物之间并无化学键连接,两种聚合物各自以微小的聚集体形成三维空间连续的网络并相互贯穿,无法通过简单方法分离,因此即使在两种聚合物互不相容的情况下,仍可达到强制的混合。因此这类共混物可看成是通过化学方法实现的物理共混,它是高分子共混物中一个重要的品种,但至今工业化的产品尚不多。

#### 3) 嵌段共聚物和接枝共聚物

嵌段共聚物是由化学结构和性能不同的两种或两种以上大分子通过头尾连接所形成的共聚物,每一种大分子链的重复单元至少在几十个以上。

接枝共聚物是由化学结构和性能不同的两种或两种以上大分子通过主链与支链的化学连接所形成的共聚物,同样,每一种大分子链的重复单元至少也在几十个以上。

在这两类共聚物中,各种大分子链之间仅有少量化学键相连接,因此每一大分子基本上保持了各自的化学、物理特性,形成独立的相区,因此是两类典型的多组分聚合物,可看成是用化学方法制备的高分子共混物。嵌段共聚物和接枝共聚物有十分独特的性能,已成为多组分聚合物中最受关注的体系。

#### 4) 交联型共混物

在这类共混物中,一种聚合物作为另一种聚合物的交联剂,或互为交联剂。即两种聚合物通过化学键互相交联起来。这种交联体系与传统的采用小分子固化剂形成的交联体系不同,由于形成交联的两部分均为高分子,当交联度不很高时,各种高分子均尚可独立运动而形成相区,因此也是一类典型的采用化学方法制备的聚合物共混物。环氧树脂和聚酰胺反应形成的固化产物即属于这一类型。

### 1.3.2 多组分聚合物的表示方法

为了简单而又明确地表示多组分聚合物的组成情况,对于二元聚合物共混物记为  $A/B(x/y)$ ,其中  $A$  为基体树脂的名称, $B$  为掺混入基体树脂中的另一聚合物的名称; $x$  和  $y$  相应为  $A$  及  $B$  二种聚合物组分的质量分数。对于多元聚合物共混物的表示方法类推。例如,聚丙烯/聚乙烯(85/15)表示在聚丙烯中加入聚乙烯,它们的质量比例为 85 : 15,而聚丙烯/聚乙烯/乙丙橡胶(85/10/5)则表示以聚丙烯为基体,另外两组分为聚乙烯和乙丙橡胶的聚丙烯二元共混物,三者的质量比依次为 85 : 10 : 5。有时,当共混组分中有共聚物,且有必要标明时,可采用下述表示方法,即  $A/B=m:n(x/y)$ ,其中  $B$  为共聚物, $m:n$  为共聚物  $B$  中两种单体链节质量比。例如,聚氯乙烯/苯乙烯-丙烯腈=75:25(95/5),即表示在 95 份重的聚氯乙烯中掺入 5 份质量的苯乙烯-丙烯腈共聚物,此共聚物链节中含有 75 份质量的苯乙烯和 25 份质量的丙烯腈。若用聚合物的英文名称缩写标注聚合物共混物则更为简便,例如 PP/PE 代表聚丙烯/聚乙烯共混物。

## 1.4 多组分聚合物的制备方法

多组分聚合物的制备方法可分为物理方法和化学方法两种类型。

### 1.4.1 物理共混法

物理共混法又称为机械共混法,是将不同种类聚合物在混合(或混炼)设备中实现共混的方法。共混过程一般包括混合作用和分散作用。在共混操作中,通过各种混合机械供给的能量(机械能、热能等),在搅拌、剪切作用下,使被混物料粒子不断减小并相互分散,最终形成均匀分散的混合物。由于聚合物粒子很大,在机械共混过程中,主要是靠对流和剪切两种作用完成共混的,扩散作用较为次要。

在机械共混操作中,一般仅产生物理变化。但在强烈的机械剪切作用下,也能使少量聚合物降解,产生大分子自由基,继而形成接枝或嵌段共聚物。因此机械共混过程中往往伴随一定的化学过程。

物理共混法包括干粉共混、熔体共混、溶液共混及乳液共混等方法。

#### 1. 干粉共混法

将两种或两种以上不同的细粉状聚合物,在通用的塑料混合设备中进行混合,以制备聚合物共混物。常用的混合设备有球磨机、混合机、捏合机等。干粉混合的同时可加入各种配合剂。制得的共混物料可直接成型或挤出造粒后再成型成制品。干粉共混的效果一般不太好,不宜单独使用,而是作为熔融共混的初混过程。但对难溶难熔聚合物的共混有一定实用价值。

#### 2. 熔体共混法

亦称熔融共混法,是指将各聚合物组分在其黏流温度以上进行分散、混合以制备聚合物共混物的过程。熔融共混法具有共混效果好、适用面广的优点,是最常采用的共混方法。

#### 3. 溶液共混法

将各聚合物组分加入共同溶剂中(或分别溶解再混合),搅拌均匀,然后加热、抽真空等方法除去溶剂或加入沉淀剂后沉淀、分离以制得聚合物共混物的方法,称为溶液共混法。此法除共混物以溶液状态直接应用外(如涂料、黏合剂等的制备),工业生产中实用意义不大。但实验室制备中有较多应用。

#### 4. 乳液共混法

将不同品种聚合物乳液置于一起混合均匀,加入凝聚剂使之共沉析以制得共混物。当原料聚合物为乳液,或者共混物以乳液形式应用时,可采用这种方法。

聚合物的机械共混主要是依靠各种混合、捏合及混炼设备来实现的,共混物的性能与共混设备的混炼效率有密切关系。为达到高效的混合分散效果,制备性能优异的共混物,发展了一系列高效混炼挤出设备。这些混炼挤出设备强化了剪切和对流作用,从提高剪切速率、延长混炼作用时间、加强对混合物料的分割和扰动这三个方面来提高共混效果。目前高效混炼挤出设备主要有混炼型单螺杆挤出机、混炼挤出机组、双螺杆挤出机等。

### 1.4.2 共聚-共混法

共聚-共混法是一种化学方法,有接枝共聚-共混与嵌段共聚-共混之分。在制备聚合物共



混物方面,接枝共聚-共混法更为重要。

接枝共聚-共混法的基本方法为,首先制备聚合物 1,然后将其溶于另一种单体 2 中,使单体 2 聚合并与聚合物 1 发生接枝共聚。制得的聚合物共混物通常包含 3 种组分:聚合物 1、聚合物 2 以及聚合物 1 骨架上接枝有聚合物 2 的接枝共聚物。两种聚合物的比例、接枝链的长短、数量及分布对共混物的性能有决定性影响。

接枝共聚物的存在改进了聚合物 1 及 2 之间的混溶性,增强了相之间的作用力,因此,共聚-共混法制得的聚合物共混物,其性能优于相应的机械共混物。

共聚-共混法近年来发展很快,一些重要的聚合物共混材料,如抗冲聚苯乙烯(HIPS)、ABS 树脂、MBS 树脂等,都是采用这种方法制备的。

### 1.4.3 互穿网络聚合物

互穿网络聚合物,简称为 IPN,是用化学方法将两种或两种以上的聚合物相互贯穿成交织网络状的一类复相聚合物共混材料。IPN 技术是制备聚合物共混物的重要方法。

互穿网络聚合物从制备方法上接近于接枝共聚-共混法,从相间化学结构看则接近于机械共混法。因此,可把 IPN 视为用化学方法实现的机械共混物。

由  $x$  份聚合物 A 和  $y$  份聚合物 B 所组成的互穿网络聚合物,简记为 IPN $_{x/y}$ A/B。

IPN 有分步型、同步型、互穿网络弹性体及胶乳-IPN 等不同类型,它们是用不同的合成方法制备的。

#### 1. 分步型 IPN

简记为 IPN,它是先合成交联的聚合物 1,再用含引发剂和交联剂的单体 2 使之溶胀,然后使单体 2 就地聚合并交联而得。例如先合成交联的聚醋酸乙烯酯(PEA),再用含有引发剂和交联剂的等量苯乙烯单体使其溶胀,待溶胀均匀后将苯乙烯聚合并交联即制得白色皮革状的 IPN50/50PEA/PS。

由于最先通常的 IPN 是以弹性体为聚合物 1,塑料为聚合物 2,因此,当以塑料为聚合物 1 而以弹性体为聚合物 2 时,就称为逆-IPN。

若构成 IPN 的两种聚合物成分中仅有一种聚合物是交联的,则称为半 IPN。

上述分步 IPN 都是指单体 2 对聚合物 1 的溶胀已达到平衡状态,因此制得的 IPN 具有宏观上均一的组成。若在溶胀达到平衡之前就使单体 2 迅速聚合,由于从聚合物 1 的表面至内部单体 2 的浓度逐渐降低,因此产物的宏观组成具有一定的变化梯度。如此制得的产物称为梯度 IPN(gradient IPN)。

#### 2. 同步型 IPN

若两种聚合物网络是同时生成的,不存在先后次序,则称为同步 IPN,简记为 SIN。其制备方法是,将两种单体混溶在一起,使两者以互不干扰的机理或方式各自聚合并交联。如一种单体进行加聚而另一种单体进行缩聚时即可达此目的,由环氧树脂(epoxy)和交联聚丙烯酸酯(acrylate)构成的同步 IPN,即 SIN epoxy/acrylate,就是一例。

半 SIN 亦常称作间充复相聚合物,生成半 SIN 的反应称为间充聚合反应。

#### 3. 互穿网络弹性体

由两种线型弹性体胶乳混合在一起,再进行凝聚并同时进行交联,如此制得的 IPN 称为互穿网络弹性体,简记为 IEN。例如,将聚氨酯(PU)胶乳与聚丙烯酸(PAA)胶乳混合、凝聚并交联,即制成 IEN PU/PAA。