

第6章 聚合物共混物 (Polymer Blends)



6.1 基本概念和发展历史

(Basic Concept & History of Polymer Blends)

6.1.1 共混物及其范畴

(Polymer Blends and Its Category)

聚合物共混物：是指两种或两种以上聚合物通过物理的或化学的方法共同混合而形成的宏观上均匀、连续的固体高分子材料。

聚合物共混物特征：存在两相或多相结构。

共混物范畴：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）、复合的聚合物（复合聚合物薄膜、复合聚合物纤维），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。



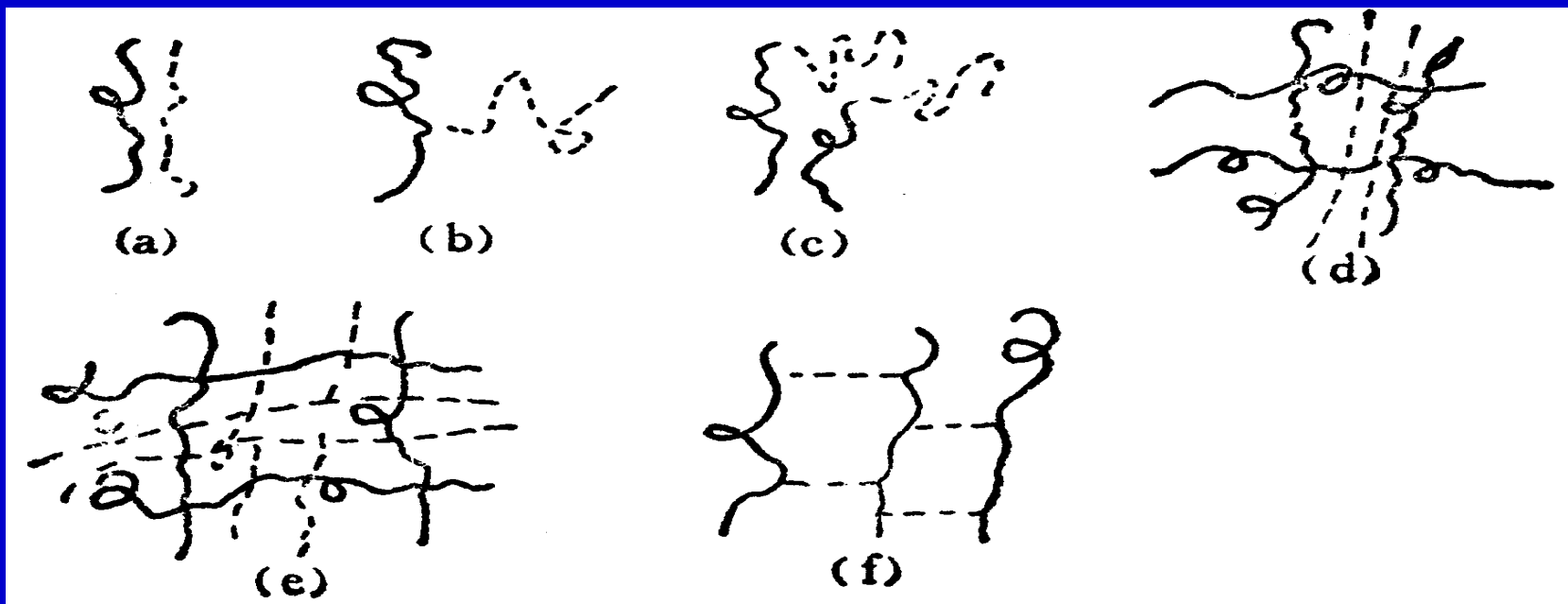


图6-1 两种聚合物组分间不同组合方式示意图

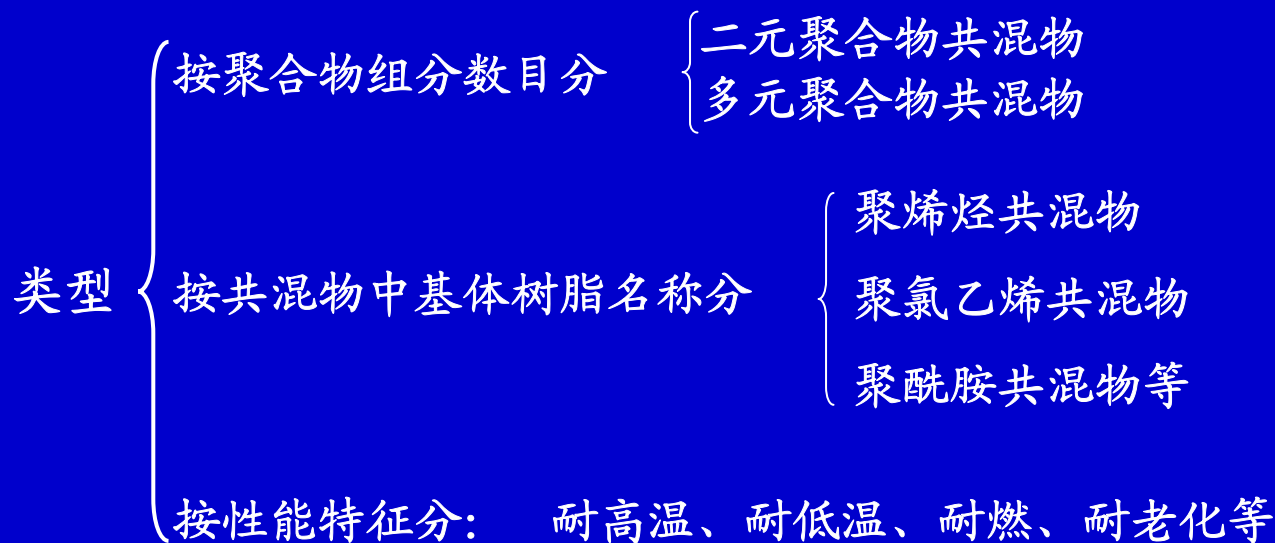
————— 聚合物1; - - - - - 聚合物2;

(a) 机械共混物; (b) 接枝共聚物; (c) 嵌段共聚物; (d) 半-IPN; (e) IPN; (f) 交联型共聚物

6.1.2 共混物类型及其共混物组成表示 (Polymer blends types & Expression of blends consisting)

一、共混物类型 (Polymer blends types)

聚合物共混物有许多类型，但一般是指塑料与塑料的共混物以及在塑料中掺混橡胶的共混物，在工业上常称之为高分子合金或塑料合金。对于在塑料中掺混少量橡胶的共混物，由于在抗冲性能上获得很大提高，故亦称为橡胶增韧塑料。





二、共混物组成的表示

(Expression of blends consisting)

为简单而又明确地表示聚合物共混物的组成情况，对由基体聚合物A和聚合物B按 x/y 的比例而组成的共混物可表示为 A/B (x/y)。

例如：聚丙烯/聚乙烯 (85/15) 即表示由85份聚丙烯和15份聚乙烯所组成的共混物。

6.1.3 聚合物共混改性的优点

(Polymer Blends Modification advantages)

- 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。
- 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。
- 通过共混可改善某些聚合物的加工性能。
- 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。





6.1.4 聚合物共混物的发展历史 (Polymer blends history)

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，并提出了两种聚合物混合以改进制品性能的思想。表6-1列出了聚合物共混改性的重要历史进程。

表6-1 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	聚合物共混物的第一份专利—天然橡胶与古塔波胶共混
1942	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 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
1946	发展了A型-ABS树脂（机械共混物）
1951	制成了结晶聚丙烯，此后发展了PP/PE共混物
1954	美国马尔邦化学公司首先采用接枝共聚-共混法制成ABS树脂，聚合物共混工艺获得重大进展
1960	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 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 提出了银纹核心理论使橡胶增韧塑料机理的研究有了重大进展



续表6-1

年代	重要事项及意义
1962	ABS与 α -甲基苯乙烯-芳腈共聚物共混，制成高耐热ABS
1964	四氧化钨(OsO_4)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	研制成SBS树脂，发表了SBS的第一篇专利
1969	ABS/PVC共混物工业化生产，商品名为Cycovin、制成PP/EPDM共混物
1975	Du pont公司发展了超韧性尼龙—Zytel-ST
1976	发展了PET/PBT共混物 (Valox800系列)
1979	研制成了PC与PBT及PET的增韧共混物，商品名为Xenoy
1981	制成苯乙烯-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)
1983	PPE/PA共混物研究成功，商品名为Noryl GTX
1984	发展了聚氨酯/聚碳酸酯共混物，它广泛用于汽车工业，商品名为Texin、发展了ABS/PA共混物 发展了用于汽车工业的PC/PBT/弹性体共混物，商品名为Macroblend
1985	制成PC与丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈共聚物(ASA)的共混物，商品名Terblend
1986	PC/ABS新型共混物，商品名Pulse，适用于轿车内衬

6.2 聚合物共混物制备方法 (Polymer Blends Preparation Methods)



聚合物共混物制备方法

物理共混法
(Physical blend methods)

共聚-共混法
(Copolymer-blend methods)

互穿网络法
(Interpenetrating Networks methods)



6.2.1 物理共混法(Physical blend methods)

一、物理共混法概念(Definition of Physical Blend Methods)

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，通过各种混合机械提供的能量（机械能、热能等）的作用，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。



二、物理共混法种类(Physical blending types)

物理共混法种类

干粉共混法

熔体共混法

溶液共混法

乳液共混法

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，以制备混合物。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，然后除去溶剂或加入沉淀剂沉淀以制得聚合物乳液一起混合均匀，加入凝聚剂使之共沉析以制得共混物的方法。



❖ **熔体共混法** 亦称**熔融共混法**，其工艺流程如图6-2所示。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。

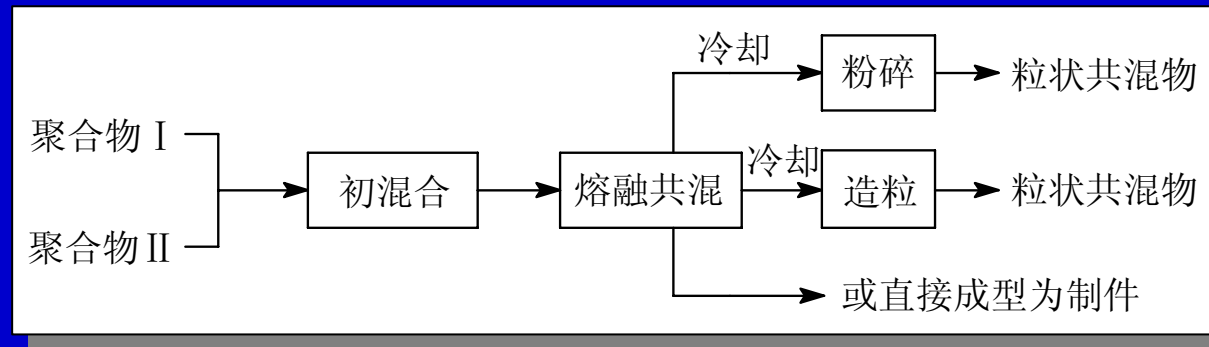


图6-2 熔融共混过程示意图



三、混炼挤出设备(Blending extrusion equipment)

聚合物的机械共混是依靠各种混和、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，制得性能优异的共混物，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。

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
- DIS螺杆挤出机
- 静态混合器



A. **混炼型单螺杆挤出机**：通常将装有混炼型螺杆的挤出机称为混炼型挤出机。混炼型螺杆有屏障型、销钉型及沟槽型等不同类型，如图6-3所示。当被混物料通过螺杆上设置的屏障段、销钉或特殊的沟槽时，遭受较大的剪切作用，同时流体被分割、流向发生曲折，从而使物料得以充分混合分散。

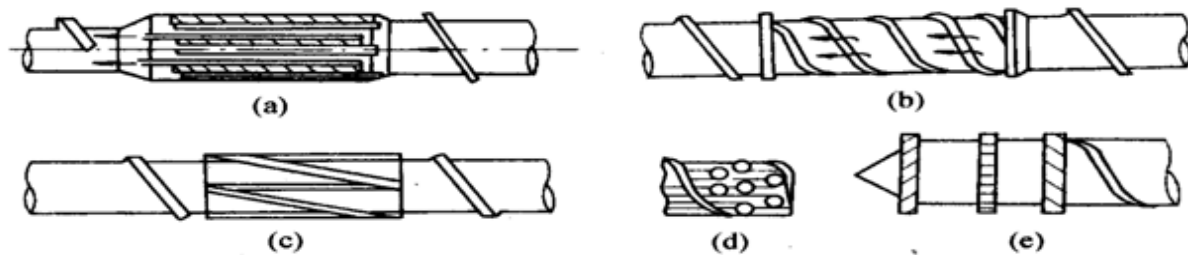


图 6-3 混炼型螺杆

(a), (b), (c) 各种屏障型混炼螺杆；
(d) 销钉型混炼螺杆；(e) 沟槽型螺杆



B. **混炼-挤出机组**: 是由两个操作段组成的 (图6-4)。第一段由混炼装置构成, 在此段以高剪切速率 ($500 \sim 1500 \text{ s}^{-1}$) 使聚合物受到混炼。第二段由单螺杆挤出机构成, 用 $30 \sim 70 \text{ s}^{-1}$ 的低剪切速率挤出。

C. **双螺杆挤出机**: 由两根互相啮合的螺杆 (图6-5) 构成的挤出机。其工作原理与单螺杆挤出机完全不同。物料在单螺杆挤出机中的输送主要靠摩擦力, 而双螺杆挤出机主要是由两根相互啮合的螺杆在料筒内旋转所产生的正向输送作用, 强制地将物料推向料筒末端。采用双螺杆挤出机进行聚合物共混具有混炼效果好、物料在料筒内停留时间分布窄以及挤出量大、能耗小等优点。

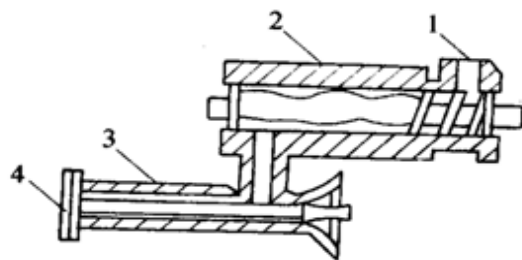


图 6-4 混炼-挤出机组 (FCM)
1—加料口; 2—混炼段; 3—挤出段; 4—机头

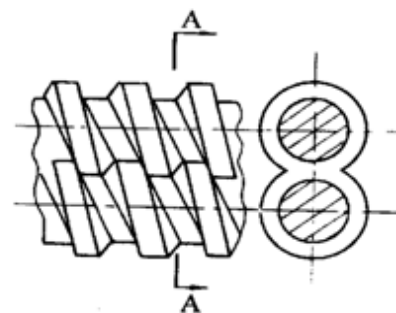


图 6-5 双螺杆视图



D. **DIS螺杆挤出机**: 一种新型的分配混合装置, 是使用具有特殊结构的DIS螺杆(图6-6)而构成的挤出机, 混炼效果优异, 对于混溶性不良的聚合物共混尤为适用。

E. **静态混合器**: 一类使流体在流动过程中不断被静止的设备元件所分割的渠道式连续混炼设备, 它装于挤出机机头与模口之间, 不能单独使用。若用于注射机, 可与注射机喷嘴合为一体。最早出现的静态混合器是1965年美国Kenics公司创制的Kenics静态混合器, 如图6-7所示。此后发展了ISG静态混合器、Sulzer静态混合器及LPO静态混合器等。

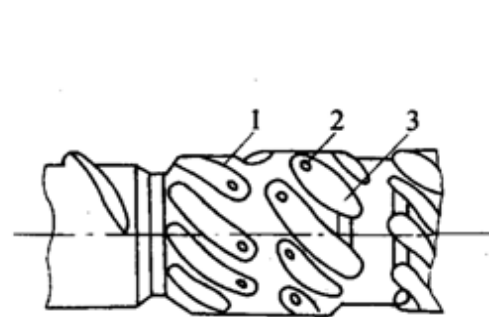


图 6-6 DIS 螺杆

1—混炼头主体; 2—流道孔; 3—料槽

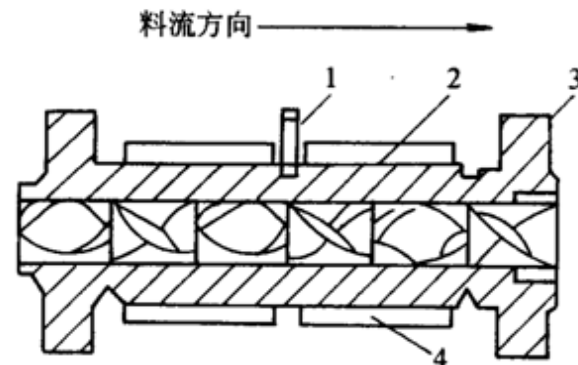


图 6-7 Kenics 静态混合器

1—测温元件; 2—螺旋形元件; 3—套筒; 4—加热器



6.2.2 共聚-共混法(Copolymer-blend methods)

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，首先是制备聚合物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。所得产物通常包含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。

此种共混的方法优点在于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。



6.2.3 互穿网络法(Interpenetrating Networks methods)

互穿网络聚合物 (Interpenetrating Polymer Networks, 简记为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新型复相聚合物共混材料, IPN技术是制备聚合物共混物的一种新方法。

互穿网络聚合物从制备方法上接近于接枝共聚-共混法, 从相间化学结合看则接近于机械共混法 (见图6-1) 。因此可把IPN视为利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。

由于制备方法的不同, IPN有分步型、同步型、互穿网络弹性体及胶乳-IPN等不同类型。



①**分步型IPN** 简记为IPN，它是先合成交联的聚合物1，再用含有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革状的IPN 50/50 PEA/PS。

由于最先合成的IPN是弹性体为聚合物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方式各自聚合并交联。当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（Acrylic）构成的同步IPN，即SIN Epoxy/Acrylic，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，再进行凝聚并同时交联，如此制得的IPN称为**互穿网络弹性体**，简记为**IEN**。例如将氨酯脲（PU）胶乳与聚丙烯酸（PA）胶乳混合、凝聚并交联，即制成IEN PU/PA。

④**胶乳-IPN** 当IPN、SIN及IEN为热固性材料时，因难于成型加工，可采用乳液聚合法加以克服。**胶乳-IPN**简记为**LIPN**，就是用乳液聚合的方法制得的IPN。将交联的聚合物1作为“种子”胶乳，加入单体2、交联剂和引发剂，使单体2在“种子”乳胶粒表面进行聚合和交联，如此制得的IPN具有核-壳状结构。因为互穿网络仅限于各个乳胶粒范围之内，所以又称为微观IPN。LIPN可采用注射或挤出法成型，并能制成薄膜。



6.3 主要共混物品种(The main assortment of blends)

6.3.1 以聚乙烯为基的共混物

6.3.2 以聚丙烯为基的共混物

6.3.3 以聚氯乙烯为基的共混物

6.3.4 以聚苯乙烯为基的共混物



6.3.5 其它聚合物共混物

- ❖ 以聚碳酸酯为基的共混物 如PC/PE、PC/ABS、PC/氟树脂、PC/丙烯酸酯类树脂等。
- ❖ 以聚对苯二甲酸酯类为基的共混物 例如聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）与聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）共混物、PET/PC共混物等。
- ❖ 以聚酰胺为基的共混物 例如尼龙6/尼龙66共混物、尼龙6/LDPE、尼龙6/聚丙烯/聚丙烯-酸酐接枝共聚物/酸酐多元共混物、聚酰胺/EVA共混物、聚酰胺/ABS、聚酰胺/聚酯共混物等。
- ❖ 以环氧树脂为基的共混物 例如环氧树脂与聚硫橡胶、聚醋酸乙烯、低分子量聚酰胺的共混物等。
- ❖ 酚醛树脂为基的共混物 如酚醛树脂与PVC、NBR、聚酰胺、环氧树脂等的共混物。

表6-3 一些重要工程聚合物及其共混物的性能

聚合物或其共混物	商品名	伸长率%	弯曲模量 GPa	拉伸强度 MPa	缺口冲击 强度J/m (23℃)	热变形温度 (1.8MPa) °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	Elemld	—	2.07	48	998	200
HIPS		8	7.66	159	105	235
PSF	Udel	60	2.69	70	69	174
PSF/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	Delrin	75	2.62	69	123	136



6.4 聚合物之间的互溶性 (Miscibility of Polymers)

6.4.1 基本概念

互溶性:

聚合物之间的互溶性 (miscibility) 亦称混溶性, 与低分子物中溶解度 (solubility) 相对应, 是指聚合物之间热力学上的相互溶解性。

相容性:

聚合物之间的相容性 (compatibility), 起源于乳液体系各组分相容的概念, 是指聚合物之间容易相互分散而制得性能良好、结构稳定的共混物的能力, 是聚合物共混工艺性能的一种表达形式。





6.4.2 聚合物/聚合物互溶性的基本特点

聚合物分子量很大，混合熵很小，所以热力学上真正完全互溶即可任意比例互溶的**聚合物对**不多，大多数聚合物之间是不互溶或部分互溶的。

当部分互溶性（即相互溶解度）较大时称为互溶性好；当部分互溶性较小时称之为互溶性差；当部分互溶性很小时，称为不互溶或基本不互溶。



表6-4及6-5分别列出了一些常见的完全互溶和不互溶聚合物对的例子:

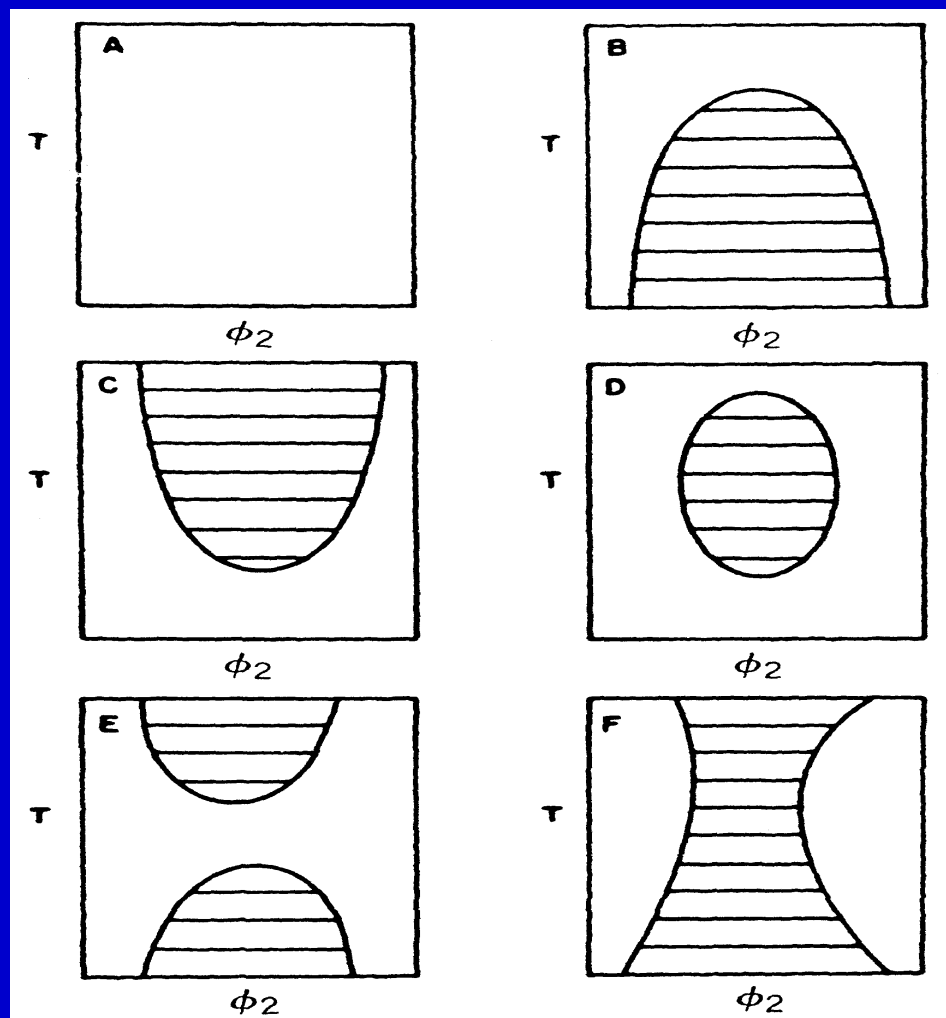
表6-4 室温下可以任意比例互溶的聚合物对

聚合物1	聚合物2
硝基纤维素	聚醋酸乙烯酯
硝基纤维素	聚甲基丙烯酸甲酯
硝基纤维素	聚丙烯酸甲酯
聚氯乙烯	α -甲基苯乙烯-甲基丙烯腈-丙烯酸乙酯共聚物
聚醋酸乙烯酯	, 重量比58:40:2
聚苯乙烯	聚硝酸乙烯酯
聚苯乙烯	聚2,6-二甲基-1,4-苯撑醚
聚苯乙烯	聚2,6-二乙基-1,4-苯撑醚
聚苯乙烯	聚2-甲基-6-乙基-1,4-苯撑醚
聚丙烯酸异丙酯	聚2,6-二丙基-1,4-苯撑醚
聚 α -甲基苯乙烯	聚甲基丙烯酸异丙酯
聚2,6-二甲基-1,4-苯撑醚	聚2,6-二甲基-1,4-苯撑醚
聚苯乙烯	聚2-甲基-6-苯基-1,4-苯撑醚
聚乙醇醇缩丁醛	苯乙烯-顺丁烯二酸共聚物

表6-5 某些不互溶的聚合物对

聚合物1	聚合物2
聚苯乙烯	聚异丁烯
聚甲基丙烯酸甲酯	聚醋酸乙烯酯
天然橡胶	丁苯橡胶
聚苯乙烯	聚丁二烯
聚甲基丙烯酸甲酯	聚苯乙烯
聚甲基丙烯酸甲酯	纤维素三醋酸酯
尼龙6	聚甲基丙烯酸甲酯
尼龙6,6	聚对苯二甲酸乙二醇酯
聚苯乙烯	聚丙烯酸乙酯
聚苯乙烯	聚异戊二烯
聚氨酯	聚甲基丙烯酸甲酯

1. 聚合物/聚合物二元体系相图



聚合物/聚合物相图的基本类型

阴影部分为相分离区， ϕ_2 为聚合物2的体积分数，T为绝对温度



2. 增容作用及增容方法



- 增容作用
- 一是使聚合物之间易于相互分散以得到宏观上均匀的共混产物
 - 二是改善聚合物之间相界面的性能，增加相间的粘合力，从而使共混物具有长期稳定的优良性能
- 增容方法
- 加入增容剂（亦称增混剂）
 - 加入大分子共溶剂
 - 增强共混中的反应物
 - 在聚合物组分之间引入氢键或离子键
 - 形成互穿网络聚合物



(1) 加入增容剂法

增容剂是指与两种聚合物组分都有较好互溶性的物质，它可降低两组分间界面张力，增加互溶性，其作用与胶体化学中的乳化剂以及高分子复合材料中的偶联剂相当。

(2) 利用混合过程中的化学反应引起增容作用

我们知道在高剪切混合机中，橡胶大分子链会发生自由基裂解和重新结合，同样，在强烈混合聚烯烃时也发生类似的现象，形成少量嵌段或接枝共聚物，这些共聚物的存在起到增容作用。为提高这一过程的效率，有时加入少量过氧化物之类的自由基引发剂。

缩聚型聚合物在混合过程中，由于发生链交换反应也可产生明显的增容作用。例如，尼龙66和聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）在混合过程中，由于催化酯交换反应能产生明显的增容作用。

在混合过程中使共混物组分发生交联作用也是一种有效的增容方法，交联包括化学交联和物理交联两种情况。



(3) 聚合物组分之间引入相互作用的基团

聚合物组分中引入离子基团或离子-偶极的相互作用可实现增容作用。例如，聚苯乙烯中引入大约5% mol的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团，同时将丙烯酸乙酯与约5% mol的乙烯吡啶共聚，然后将二者共混即可制得性能优异且稳定的共混物。

此外，可利用电子给予体和电子接受体的络合作用，产生增容作用。存在这种特殊相互作用的共混物，常表现LCST行为。

(4) 共溶剂法和IPN法

两种互不相溶的聚合物常可在共同溶剂中形成真溶液。将溶剂除去后，相界面非常大，以致很弱的聚合物-聚合物相互作用就足以使形成的形态结构稳定。

互穿网络聚合物（IPN）技术是产生增容作用的新方法，其原理是将两种聚合物结合成稳定的相互贯穿的网络，从而产生明显的增容作用。



注意:

由于聚合物共混体系中各组份间的相容性是影响聚合物共混体系形态结构和性能的重要因素，所以在设计和开发新型共混材料的过程中，首先要考虑共混体系的相容性问题。

现代的相容性概念通常指聚合物在链段水平或分子水平上的相容，因此一般从热力学角度讨论其相容性。如果两种聚合物在热力学上是完全不相容的，那么共混时就会发生宏观的相分离，聚合物界面间的粘结力很低，没有实用价值；如果两种聚合物在热力学上完全相容，共混物为均相体系，其最终性能一般为原始聚合物性能的加和。

但是，实践中发现这种均相体系并不利于提高材料的力学性能，而某些具有相分离结构的聚合物共混体系则具有优异的性能。根据聚合物共混理论，对于性能优异的聚合物共混物，应具有宏观均匀而微观相分离的形态结构，即形成具有较强界面作用的部分相容体系。



6.4.3 聚合物共混物相分离

1、旋节相分离 (SD)

共混体系处于不稳态，通过反向扩散（即向浓度较大的方向扩散）完成的相分离，称为旋节分离（Spinodal Decomposition）。旋节相分离倾向于产生两相交错的形态结构，相畴较小，相界面较模糊，常有利于共混物性能的提高。

2、成核-增长相分离 (NG)

处于介稳态共混体系，共混物组成的微小波动会使体系自由焓增大，所以相分离不能自发进行，需要成核作用促使相分离。这种相分离过程包括成核和核的增长两个阶段，称为成核-增长相分离过程（Nucleation-growth Phase Decomposition）。这种相分离过程较慢，所形成的分散相常为较规则的球状颗粒。



3、相分离特征

旋节相分离特征:

- a. 相分离开始进行的比较快, 而且离析相相互连接
- b. 离析相比较均匀
- c. 在高的分离温度下离析相比较细
- d. 析出相所占的体积分数不变, 但其浓度在不断变化
- e. 在相分离的后期, 相畴在尺寸上增长但仍保持相互之间连接, 但最终它们破碎成小球或相互汇集成较大的球, 界面模糊

成核-生长相分离特征:

- a. 相分离开始进行的比较慢, 而且离析相形状为球状
- b. 这些球的尺寸比按旋节分离所产生的离析相的平均尺寸小

6.4.4 研究聚合物/聚合物互溶性的实验方法

研究方法

溶解度参数(δ)

Huggins-Flory相互作用参数 χ_{12}

红外光谱法

玻璃化温度(Tg)法

反相气相色谱法

粘度法

.....





玻璃化温度 (T_g) 法:

◆ 实验判据

玻璃化温度法测定聚合物-聚合物的互溶性，主要是基于如下的判据:

聚合物共混物的玻璃化转变温度与两种聚合物分子级的混合程度有直接关系。分三种情况:

若两种聚合物组分互溶，共混物为均相体系，只有一个玻璃化温度，此玻璃化温度高低决定于两组分的玻璃化温度和体积分数。

若两组分完全不互溶，形成界面明显的两相结构，就有两个玻璃化温度，其分别对应于两组分的玻璃化温度。

部分互溶的体系介于上述两种极限情况之间。



◆界面层作用

当构成共混物的两聚合物之间具有一定程度的分子级混合时，相互之间有一定程度的扩散，界面层占有不可忽略的地位。这时虽然仍有两个玻璃化转变温度，但相互靠近了，其靠近的程度决定于分子级混合的程度。分子级混合程度越大，相互就越靠近。在某些情况下，界面层也可能表现出不太明显的第三个玻璃化转变温度。因此，根据共混物的玻璃化转变，不但可推断组分之间的互溶性，还可得到有关形态结构方面的信息。

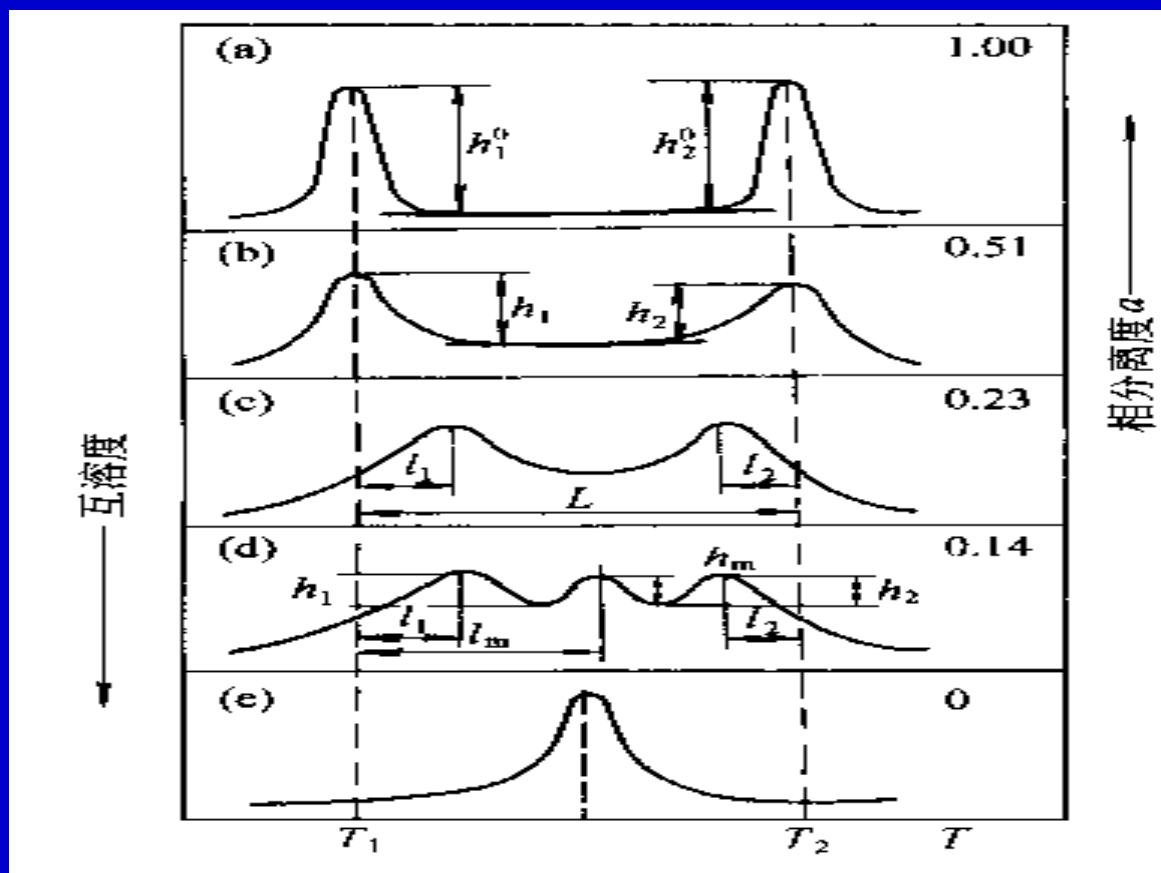
有人还提出，可用共混物玻璃化转变区的宽度（TW）来估计聚合物之间的互溶性。对纯聚合物， $TW=6^{\circ}\text{C}$ ；对完全互溶的聚合物共混物， $TW=10^{\circ}\text{C}$ 左右；对部分互溶的共混物， $TW\geq 32^{\circ}\text{C}$ 。

◆Lipatov半经验关系式

Lipatov提出了计算相分离度的半经验关系式:

$$\alpha = [h_2 + h_1 - (l_1 h_1 + l_2 h_2 + l_m h_m) / L] / (h_1^\circ + h_2^\circ)$$

以表征聚合物共混物的相分离程度 (Segregation degree) 和两聚合物组分之间的互溶程度。



6.5 聚合物共混物的形态结构 (Morphology of Polymer Blends)

一、 聚合物共混物形态结构的基本类型

由两种聚合物构成的两相聚合物共混物，按照相的连续性可分成三种：

基本类型 { 单相连续结构
 { 两相互锁或交错结构
 { 相互贯穿的两相连续结构



基本术语

基 体:

构成聚合物共混物的两个相或多个相中只有一个相连续，此连续相可看作分散介质，称为**基体(Matrix)**。

分散相:

在复相聚合物体系中，分散于连续相中，称为**分散相(Dispersed phase)**。

相 畴:

在复相聚合物体系中，每一相都以一定的聚集形态存在。相间的交错，使连续性较小的相或不连续的相被分隔成很多的微小区域，这种区域称作**相畴 (Phase domain)** 或**微区(Micropart)**。

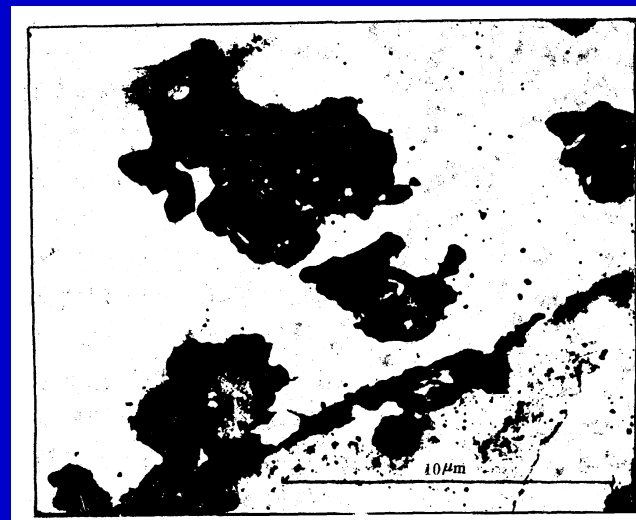




1. 单相连续结构 (Single-phase continuous structure)

① 分散相形状不规则

分散相是由形状很不规则、大小极为分散的颗粒所组成。机械共混法制得的产物一般具有这种形态结构。一般情况下，含量较大的组分构成连续相，含量较小的组分构成分散相。分散相颗粒尺寸通常为 $1\sim 10\mu\text{m}$ 。右

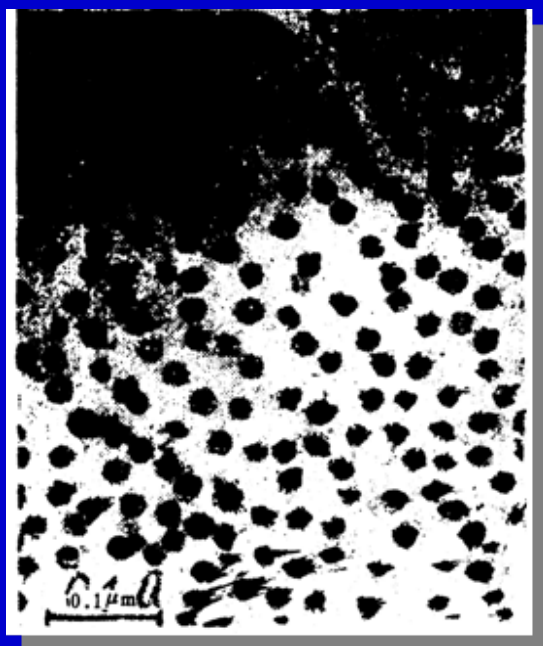
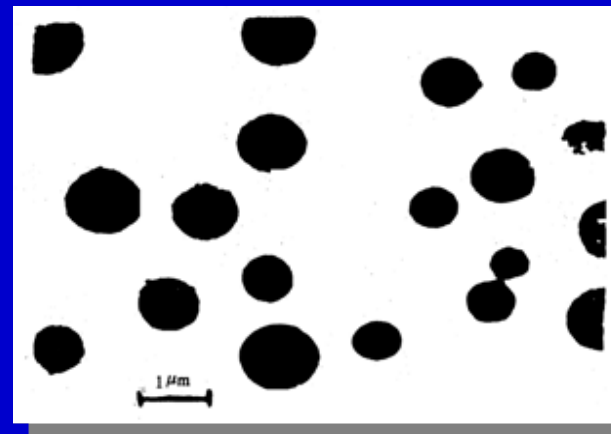


图是机械共混法制得的HIPS超薄样品电子显微镜照片。橡胶成分(聚丁二烯)以形状不规则的颗粒分散于聚苯乙烯基体(连续相)之中。



②分散相颗粒较规则

分散相颗粒较规则（一般为球形），颗粒内部不包含或只包含极少量的连续相成分。用羧基丁腈橡胶（CTBN）增韧的双酚A二缩水甘油醚环氧树脂即为这种形态结构的一例。见右图。

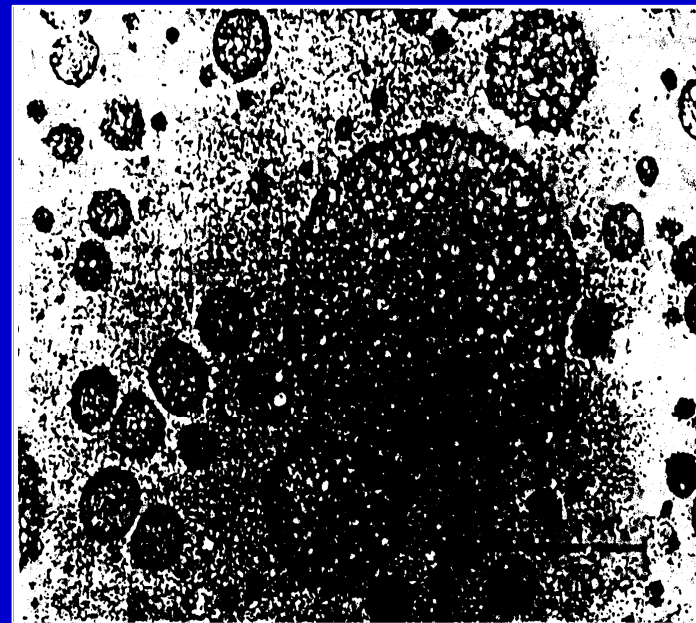


另一例子是某些三嵌段共聚物，例如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物（SBS）。当丁二烯嵌段较短而丁二烯含量较少（一般为20%）时，则丁二烯嵌段以均匀的球状颗粒分散于聚苯乙烯嵌段所构成的连续相基体之中。球形颗粒的直径约数百Å，如左图所示。



③分散相为胞状结构或香肠状结构

这类形态结构较前面两种情况复杂。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。这时分散相颗粒的截面形似香肠，所以称之为**香肠结构**。也可把分散相颗粒当作胞，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，所以也称为**胞状结构**。接枝共聚-共混法制得的共混物大多都具有这种类型的形态结构。右图是G型（乳液接枝共聚法）ABS共混物电镜照片。





④分散相为片层状

此种形态是指分散相呈微片状分散于连续相基体中，当分散相浓度较高时，进一步形成了分散相的片层。例如欲获得阻隔性良好的聚合物共混物（将阻隔性卓越的聚酰胺成微片状均匀分散于聚乙烯中），以及获得抗静电性优良的聚合物共混物（将亲水性聚合物成微片状分散并富集于聚乙烯或聚酰胺等连续相的表层中）。左图为此类形态结构的电镜照片。形成条件是，分散相的熔体粘度大于作为连续相聚合物的熔体粘度，共混时采用大小适当的剪切速率以及恰当的增容技术。





2. 两相互锁或交错结构(Two phases locked or staggered structure)

这类形态结构有时也称为两相共连续结构，包括层状结构和互锁结构。嵌段共聚物产生两相旋节分离以及当两嵌段组分含量相近时常形成这类形态结构。例如SBS三嵌段共聚物，当丁二烯含量为60%左右时即形成两相交错的层状结构，如下图所示



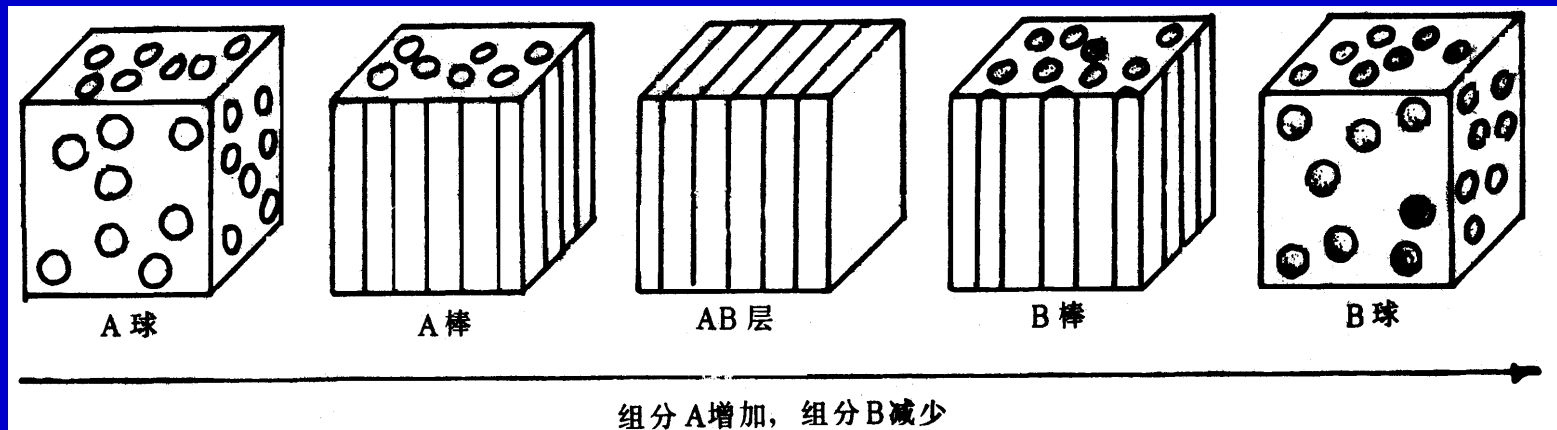
SBS (丁二烯含量60%) 形态结构电镜照片

样品为以甲苯为溶剂的浇铸薄膜，用四氧化钬染色。

黑色部分为聚丁二烯嵌段相，白色部分为聚苯乙烯嵌段相



嵌段共聚物A-b-B的形态结构与其组成比密切相关。通常，含量较少的组分构成分散相，含量较多的组分构成连续相。随着分散相含量的逐渐增大，分散相从球状珠滴变成棒状或纤维状，当两个相含量相近时则形成层状结构，其理想模型如下图所示。原则上，在A-b-B嵌段共聚物中加入A均聚物，它相容于A相中，其对形态结构影响效果等同于增加A-b-B中A嵌段的比例（分子量）。



嵌段共聚物及嵌段共聚物/均聚物共混物形态结构模型

白色为组分A，黑色为组分B。

3. 相互贯穿的两相连续形态结构

(Two-phase interpenetrating continuous structure)

相互贯穿的两相连续形态结构的典型例子是互穿网络聚合物 (IPNs)。在IPNs中两种聚合物网络相互贯穿,使得整个共混物成为一个交织网络,两个相都是连续的。IPNs中两个相的连续程度一般不同。聚合物1构成的相连续性较大,聚合物2构成的相连续性较小;即使聚合物2含量较多,也是这样。连续性较大的相,对性能影响亦较大。两组分的相容性越大、交联度越大,则IPNs两相结构的相畴越小。

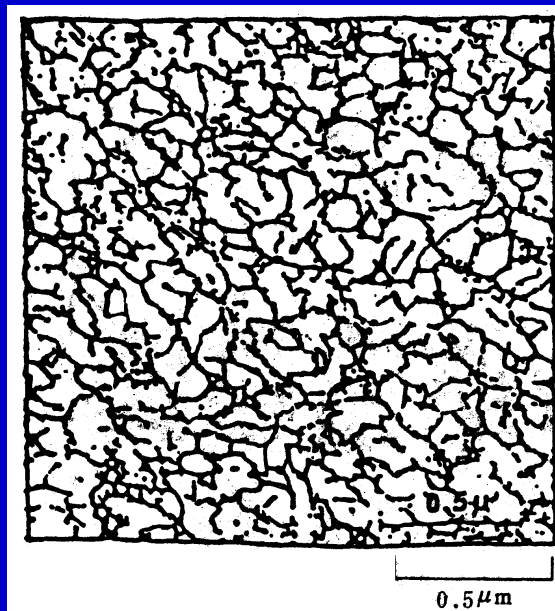


图6-25 顺式-聚丁二烯/聚苯乙烯IPN电镜照片

顺式-聚丁二烯/聚苯乙烯
=24/50; 黑色部分为聚丁二烯





二、聚合物共混物的界面层

两种聚合物的共混物中存在三种区域结构：两种聚合物各自独立的相和两相之间的界面层，界面层也称为过渡区，在此区域发生两相的粘合和两种聚合物链段之间的相互扩散。界面层的结构，特别是两种聚合物之间的粘合强度，对共混物的性质，特别是力学性能有决定性的影响。

1. 界面层的形成

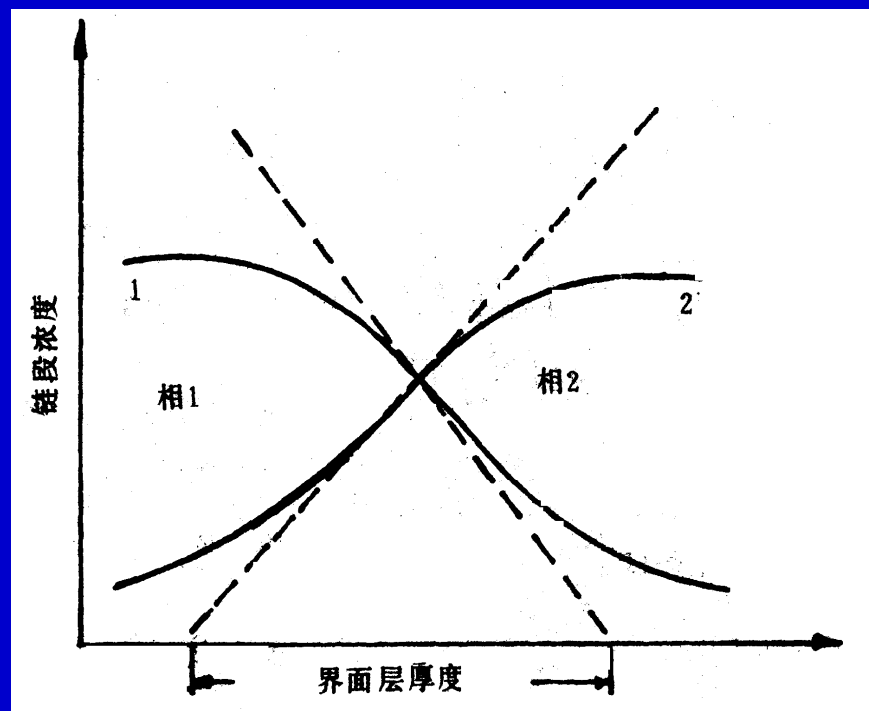
聚合物共混物界面层的形成可分为两个步骤。第一步是两相之间的相互接触，第二步是两种聚合物大分子链段之间的相互扩散。

增加两相之间的接触面积无疑有利于大分子链段之间的相互扩散，提高两相之间的粘合力。因此，在共混过程中保证两相之间的高度分散、适当减小相畴尺寸是十分重要的。为增加两相之间的接触面积、提高分散程度，可采用高效率的共混机械，如双螺杆挤出机和静态混合器；另一种途径是采用IPN技术；第三种方法，也是当前最可行的方法是采用增容剂。



当两种聚合物相互接触时即发生链段之间的相互扩散。若两种聚合物大分子具有相近的活动性，则两种大分子的链段就以相近的速度相互扩散；若两种聚合物大分子的活动性相差悬殊，则发生单向扩散。这种扩散的推动力是混合熵即链段的热运动。若混合过程吸热，则熵的增加最终为混合热所抵销。最终扩散的程度主要决定于两种聚合物的热力学互溶性。

扩散的结果使得两种聚合物在相界面两边产生明显的浓度梯度（见下图）。相界面以及相界面两边具有明显浓度梯度的区域构成了两相之间的**界面层**（亦称界面区），如图所示。



界面层中两种聚合物链段的浓度梯度

1—聚合物1链段浓度 2—聚合物2链段浓度



2. 界面层厚度

界面层的厚度主要决定于两种聚合物的互溶性，此外尚与大分子链段尺寸、组成以及相分离条件有关。基本不互溶的聚合物，链段之间只有轻微的相互扩散，因而两相之间有非常明显和确定的相界面。随着两种聚合物之间互溶性的增加，扩散程度也提高，相界面越来越模糊，界面层厚度越来越大，两相之间的粘合力增大。完全互溶的两种聚合物最终形成均相，相界面消失。

一般情况下，界面层厚度约为数 10\AA 至数百 \AA 。例如共混物PS/PMMA用透射电镜法（TEM）测得的为 50\AA 。相畴很小（即高度分散）时，界面层的体积可占相当大的比例。例如当分散相颗粒直径为 1000\AA 左右时，界面层可达总体积的20%左右。因此界面层可视为具有独立特性的第三相。



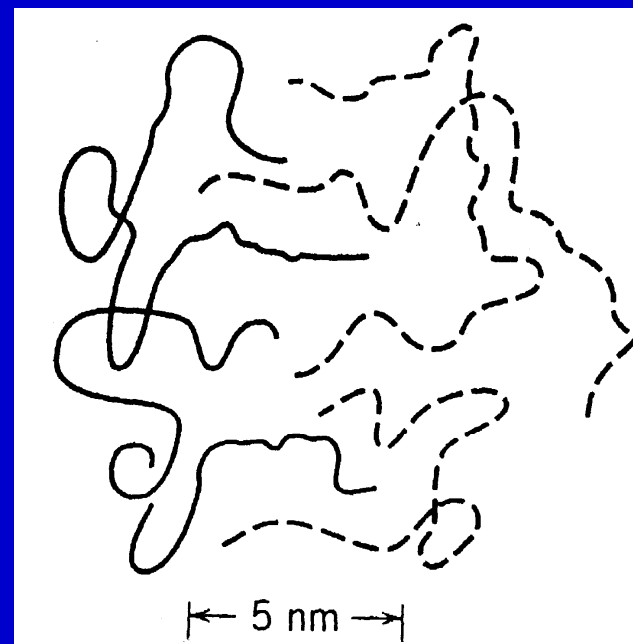
3. 界面层的性质

①两相之间的粘合

就两相之间粘合力而言，界面层有两种基本类型。第一类是**两相之间由化学键结合**，例如接枝和嵌段共聚物的情况。第二类是**两相之间仅靠次价力作用而结合**，如一般机械法共混物。

②界面层大分子链的形态

如右图所示，在界面层大分子尾端的浓度要比本体高，即**链端向界面集中**。链端倾向垂直于界面取向，而大分子链整体则大致平行于界面取向。



界面层

聚合物共混物界面层的大分子链和链端的取向



③界面层分子量分级的效应

Reiter等研究证明：若聚合物分子量分布较宽，则低分子量部分向界面区集中，产生分子量分级效应。这是由于分子量较低时，聚合物互溶性大而分子链熵值损失较小之故。

④密度及扩散系数

界面层聚合物密度存在两种情况：**增大或减小**，这取决于两相之间的相互作用力的大小。

当存在化学键作用和强的相互吸引力时，界面层密度会比本体大；若无这种作用，则界面层密度比本体要小，如两相之间只存在次价力的情况时，一般界面层的密度要比本体小。这时，界面层的自由体积分数增大。虽然自由体积分数增加的值不很大，但却使扩散系数提高3个数量级。

⑤其他添加剂

若在共混体系中还有其它添加剂，那么这些添加剂在两聚合物本体相和界面层中的分配一般也不相同。具有表面活性的添加剂、增容剂以及表面活性杂质等会向界面集中。

此外，界面层的力学松弛性能与本体相是不同的。界面层及其所占的体积分数对共混物的性能有显著影响。这也是相畴尺寸对共混物性能有明显影响的原因。

Bares证实，界面层的玻璃化温度介于两聚合物纯组分玻璃化温度之间。随着相畴尺寸的减小，界面所占体积分数增大，作为第三相的玻璃化转变也越明显。

总之，无论就组成而言，还是就结构与性能而言，界面层都可视之为介于两种聚合物组分单独相之间的**第三相**。





三、 聚合物共混物形态结构的影响因素

1、 互溶性对形态结构的影响

在许多情况下，热力学互溶性是聚合物之间均匀混合的主要推动力。两种聚合物的互溶性越好就越容易相互扩散而达到均匀的混合，过渡区也就宽广，相界面越模糊，相畴越小，两相之间的结合力也越大。

有两种极端情况，其一是两种聚合物完全不互溶，两种聚合物链段之间相互扩散的倾向极小，相界面很明显，其结果是混合较差，相之间结合力很弱，共混物性能不好。为改进共混物的性能需采取适当的工艺措施，例如采取共聚-共混的方法或加入适当的增容剂。第二种极端情况是两种聚合物完全互溶或互溶性极好，这时两种聚合物可相互完全溶解而成为均相体系或相畴极小的微分散体系。

这两种极端情况都不利于共混改性的目的（尤其指力学性能改性）。一般而言，我们所需要的是两种聚合物有适中的互溶性，从而制得相畴大小适宜、相之间结合力较强的复相结构的共混产物。



2、制备方法和工艺条件对形态结构的影响

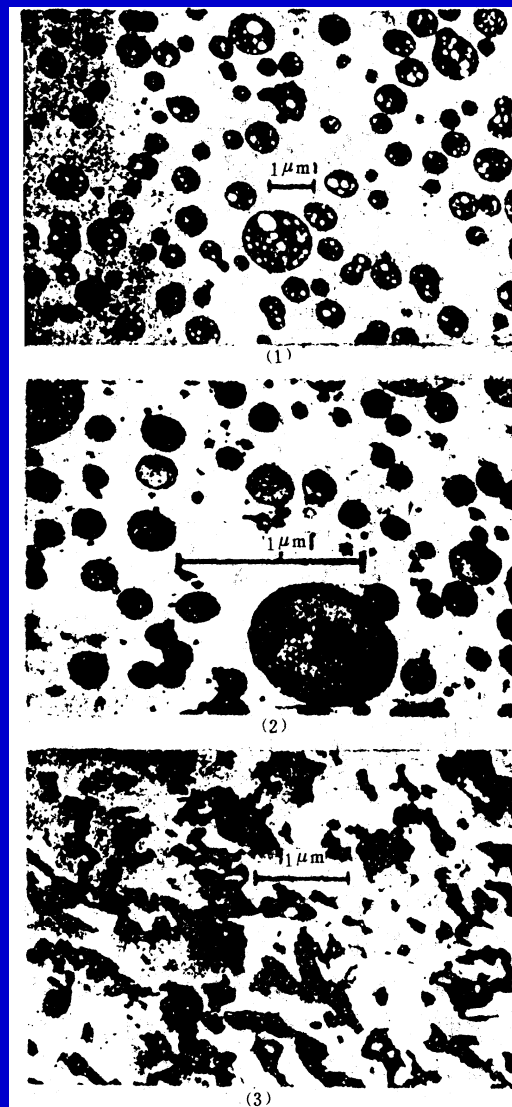
同一种聚合物共混物，采用不同的制备方法，产物的形态结构会迥然不同。同一种制备方法，由于具体工艺条件不同，形态结构也会不同。

1) 制备方法的影响:

一般而言，接枝共聚-共混法制得的产物，其分散相为较规则的球状颗粒；熔融共混法制得的共混物其分散相颗粒较不规则，颗粒尺寸亦较大。但有一些例外，如乙丙橡胶与聚丙烯的机械共混物，分散相乙丙橡胶颗粒是规则的球形。这大概是由于聚丙烯是结晶的，熔化后粘度较低，界面张力的影响起主导作用的缘故。



用本体法和本体-悬浮法制备高抗冲聚苯乙烯HIPS和ABS时，丁腈胶颗粒中包含有80~90%体积的树脂(PS)。树脂包容物的产生主要是由于相转变过程的影响。用同样的方法制备橡胶增韧的环氧树脂时无相转变过程，因此橡胶颗粒中不包含环氧树脂。以乳液聚合法制得的ABS，橡胶颗粒中约包含50%体积的树脂，橡胶颗粒的直径亦较小。不同制备方法所制得的ABS的形态结构示于右图。



三种不同方法制得的ABS形态结构的对比(用四氧化钬染色的电镜照片，黑色部分为橡胶相)

- (1) 本体-悬浮法ABS
- (2) 乳液聚合法ABS
- (3) 机械共混法ABS



当用溶液浇铸成膜时，产品的形态结构与所用的溶剂种类有关。例如SBS三嵌段共聚物浇铸成膜时，若以苯/庚烷（90/10）为溶剂，丁二烯嵌段为连续相。这是由于苯可溶解丁二烯嵌段亦可溶解苯乙烯嵌段，而庚烷只能溶解丁二烯嵌段。因此先蒸发掉苯再干燥除去庚烷时，苯乙烯嵌段首先沉析而分散于丁二烯嵌段的连续相中。反之，若用四氢呋喃/甲乙酮（90/10）为溶剂时，由于四氢呋喃为共同溶剂，甲乙酮只溶胀苯乙烯嵌段，因此先蒸发掉四氢呋喃再除去甲乙酮而制得的薄膜中，苯乙烯嵌段为连续相而丁二烯嵌段为分散相。



2) 流动参数的影响:

很多情况下,两种聚合物的共混是在熔融状态下在挤出机或双辊混炼机中进行的。典型的流动是剪切流动。

聚合物共混物熔体在流动过程中可诱发以下几种形态结构:

①流动包埋 (flow encapsulation)。这是指在一定条件下,粘度较小的组分1 (聚合物1) 迁移到器壁,最后包封组分2 (聚合物2) 而形成包埋型形态结构。

②形成微丝状或微片状结构。

③由于剪切诱发的聚结而形成的层状结构。

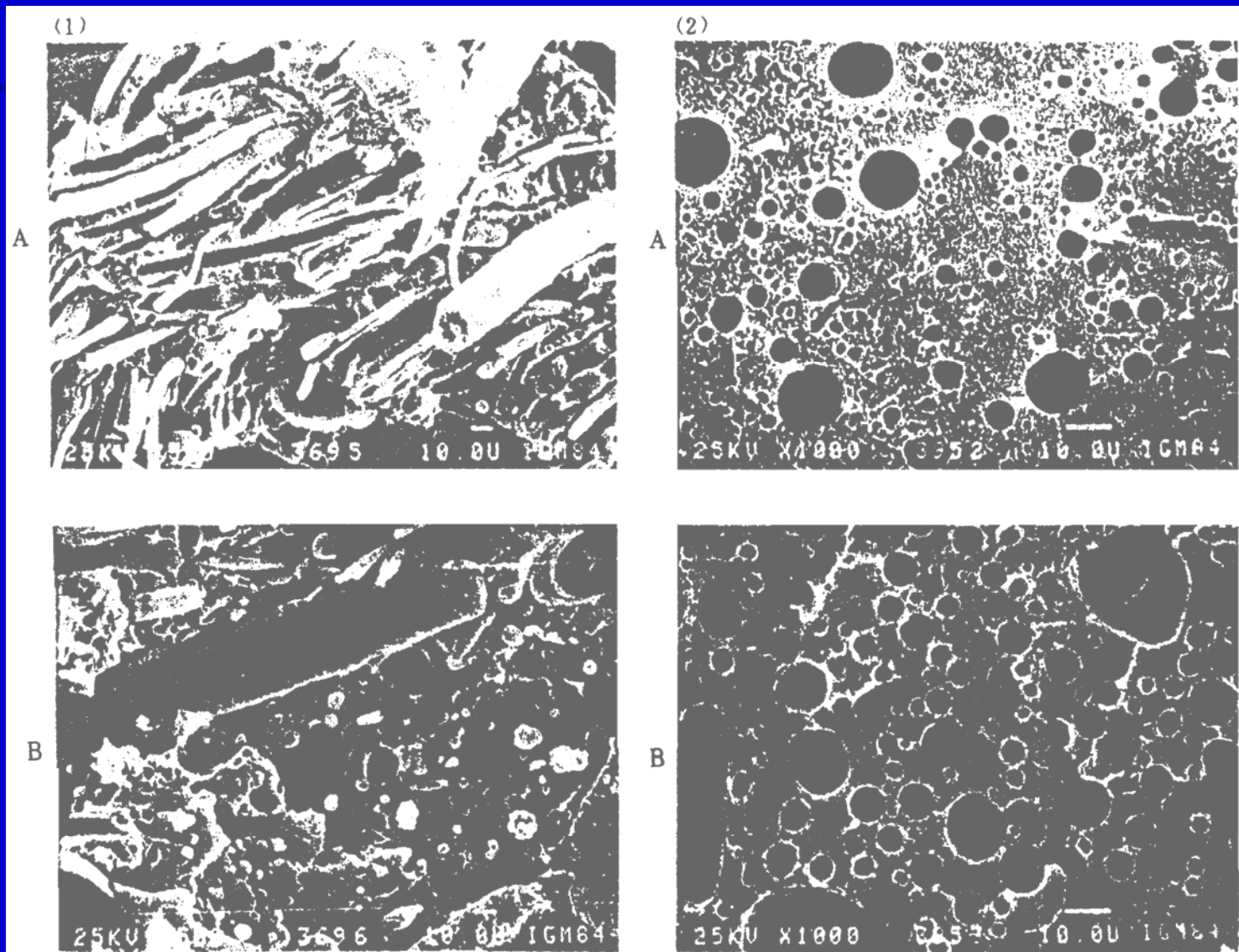


图6-37 HDPE/PA-6 (70/30) 共混物的扫描电镜照片

(1) T=150°C (2) T=250°C A——挤出物中心部分 B——挤出物边缘部分



6.6 聚合物共混物的性能

6.6.1 聚合物共混物性能与其组分性能的一般关系

❖“混合物法则”

$$p = p_1\beta_1 + p_2\beta_2 + p_3\beta_3 + \dots \quad (6-32)$$

$$\frac{1}{p} = \frac{\beta_1}{p_1} + \frac{\beta_2}{p_2} + \frac{\beta_3}{p_3} + \dots \quad (6-33)$$

在大多数情况下式(6-32)给出混合物性能的上限值而式(6-33)给出下限值。



❖ 几种情况讨论

1、两种聚合物完全互溶

由于两组分间的相互作用，对简单的混合物法则常有明显的偏差，这时可采用修正式（6-34）。

$$p = p_1\beta_1 + p_2\beta_2 + I\beta_1\beta_2 \quad (6-34)$$

式中 I —表示组分间相互作用的一个常数，称为作用因子，可正可负。例如对醋酸乙烯和氯乙烯的无规共聚物的玻璃化温度可近似表示为

$$T_g = T_{g1}W_1 + T_{g2}W_2 - 28W_1W_2$$

式中 W 为重量分数。



2、两相连续共混物

对两相都连续的共混物，其性能与组成的关系可表示如式(6-35)。

$$p^n = p_1^n \phi_1 + p_2^n \phi_2 \quad (6-35)$$

式中 n —常数，与体系具体性能有关，例如对IPN，其弹性模量符合 $n=1/3$ 的情况。

3、相转变区性能

一般，共混物中含量大的组分构成连续相，当组成改变时会发生相的反转，分散相变成连续相。在相转变区，如弹性模量等性能较符合式(6-36)。

$$\log p = \phi_1 \log p_1 + \phi_2 \log p_2 \quad (6-36)$$



6.6.2 聚合物共混物力学松弛性能

与均聚物相比，聚合物共混物的玻璃化转变有两个主要特点：一般有两个玻璃化温度；玻璃化转变区的温度范围有不同程度的加宽。

两个玻璃化转变的强度和共混物的形态结构及两相含量有关。以损耗正切值 $\text{tg } \delta$ 表示玻璃化转变强度，有以下规律：

- 1、构成连续相组分的 $\text{tg } \delta$ 峰值较大，构成分散相组分的 $\text{tg } \delta$ 峰值较小；
- 2、在其它条件相同时，分散相的 $\text{tg } \delta$ 峰值随其含量的增加而提高；
- 3、分散相 $\text{tg } \delta$ 峰值与形态结构有关，一般而言，起决定作用的是分散相的体积分数。

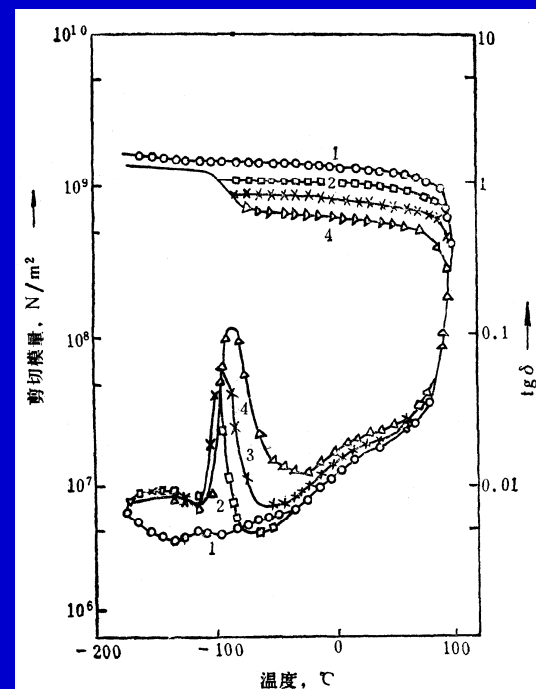


图6-39 HIPS动态力学损耗曲线

1—聚苯乙烯；2—机械共混法HIPS，聚丁二烯重量含量10%；3—本体聚合法HIPS，5%聚丁二烯（重量）；4—本体聚合法HIPS，10%聚丁二烯（重量）



共混物力学松弛性能的最大特点是力学松弛谱的加宽。一般均相聚合物在时间-温度叠合曲线上，玻璃化转变区的时间范围为 10^9 s左右，而聚合物共混物的这一时间范围可达 10^{16} s。这可用图6-40作粗略的解释。共混物内特别是在界面层，存在两种聚合物组分的浓度梯度。共混物恰似由一系列组成和性能递变的共聚物所组成的体系，因此松弛时间谱较宽。

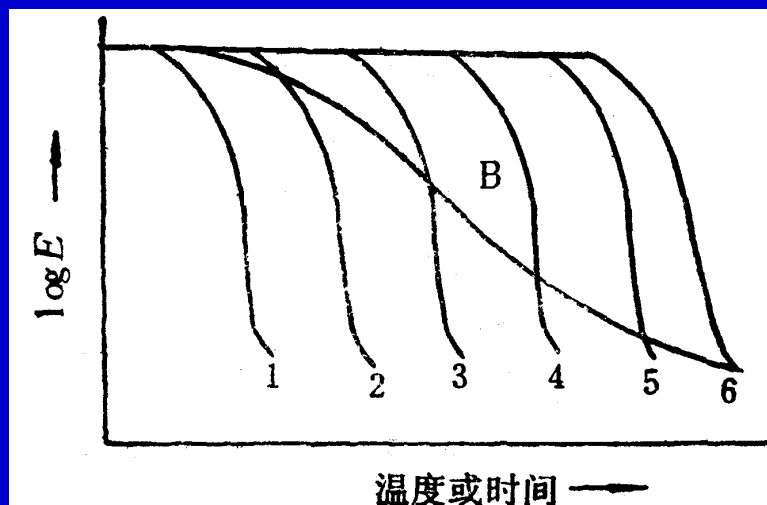


图6-40 模量-温度（时间）关系示意图

曲线1~6—六种组成的无规共聚物；曲线B—由上述六种无规共聚物所组成的共混物



6.6.3 聚合物共混物的模量和强度

6.6.3.1 模量

共混物的弹性模量可根据“混合法则”作近似估计。

一般而言，当模量较大的组分构成连续相，模量较小的组分为分散相时较符合式(6-32)。若模量较小的组分构成连续相，模量较大的构成分散相时，较符合式(6-33)，如图6-41所示。图中曲线2为共混物模量实测值的示意曲线。AB区中，模量较小的组分为连续相，实测值接近按式(6-33)所得的理论值曲线1。在CD区，模量较大的组分为连续相，故实测值较接近按式(6-32)所得的上限值曲线3。BC区为共混物的相转变区。

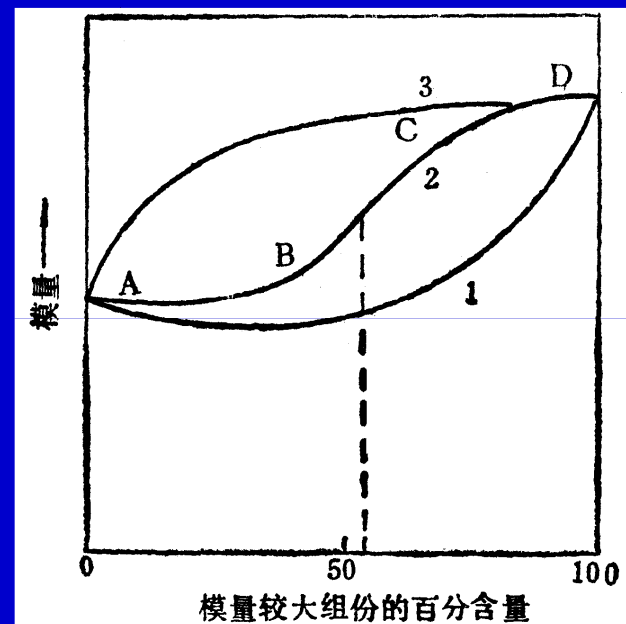


图6-41 共混物弹性模量与组成关系示意图
1—理论值；2—实测值；3—上限值



6.6.3.2 力学强度

聚合物共混物是一种多相结构的材料，各相之间相互影响，又有明显的协同效应，其力学强度并不等于各级分力学强度的简单平均值。



6.6.4 聚合物共混物熔体的流变特性

6.6.4.1 聚合物共混物熔体的粘度

聚合物共混物熔体的粘度一般都与混合法则有有很大的偏离，常有以下几种情况：

- ❖ a. 小比例共混就产生较大的粘度下降
- ❖ b. 由于两相的相互影响及相的转变，当共混比改变时，共混物熔体粘度可能出现极大值或极小值
- ❖ c. 共混物熔体粘度与组成的关系受剪切应力大小的影响

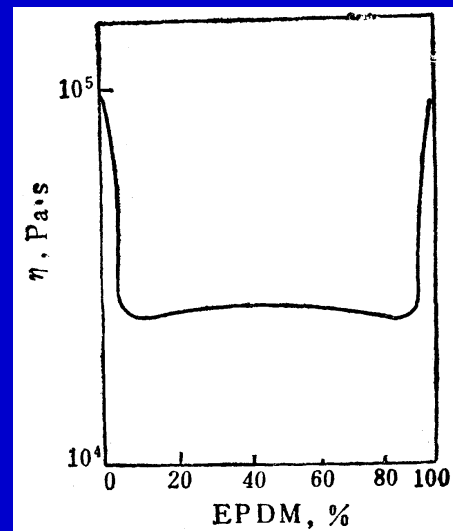


图6-42 Viton/EPDM共混物熔体粘度与组成的关系（温度160℃，剪切速率 $14s^{-1}$ ）

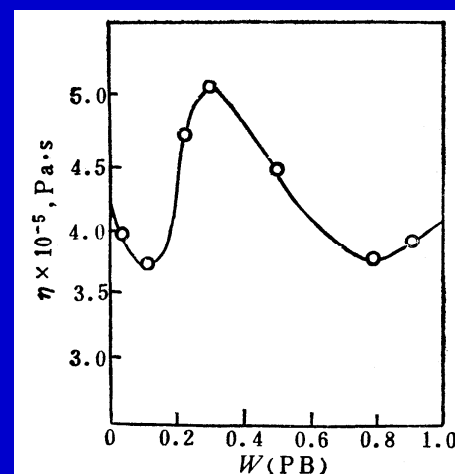


图6-43 共混物PS/PB熔体粘度与组成的关系

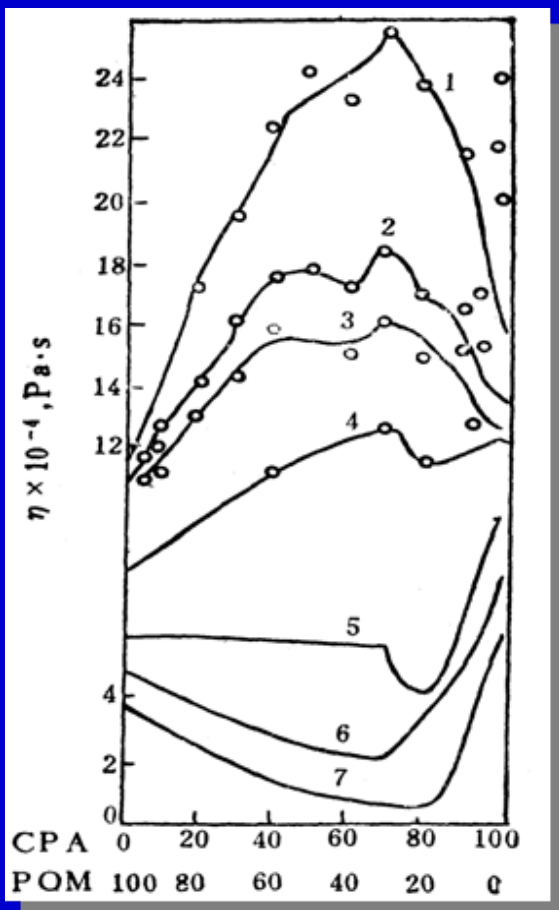


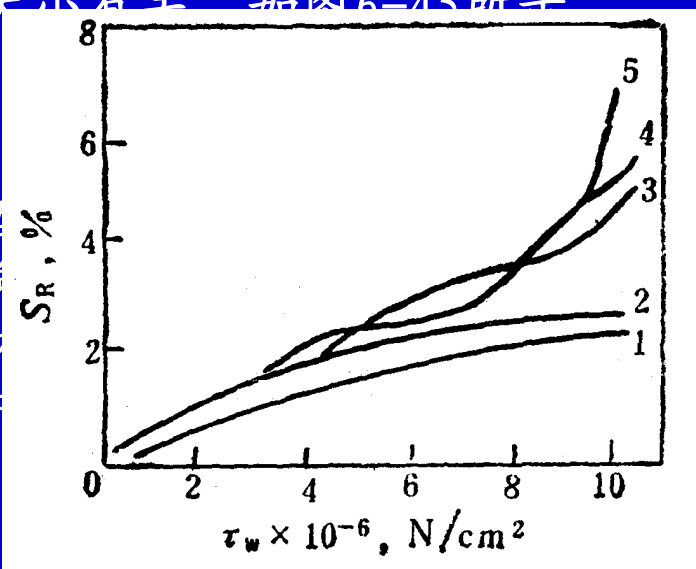
图6-44 CPA/POM共混物熔体粘度与组成的关系

(剪切应力, N/cm^2) 1—1.27; 2—3.93; 3—5.44; 4—6.30; 5—12.59; 6—19.25; 7—31.62)

6.6.4.2 共混物熔体流动时的弹性效应

共混物熔体流动时的弹性效应随组成比而改变, 在某些特殊组成下会出现极大值与极小值, 并且弹性的极大值常与粘度的极小值相对应, 弹性的极小值与粘度的极大值相对应, 共混物PE/PS就是这种情况。共混物熔体的弹性效应还与剪切应力的大小有关, 如图6-45所示。

韧性
径向
轴向
向中
大、
显、



如橡胶增
生明显的
壁向中心
位从器壁
颗粒越
象就越明
用, 从而

影响制品的强度

图6-45 恢复剪切形变 S_R 与剪切应力 τ 的关系

1—75/25, PE/PS; 2—PE; 3—PS; 4—50/50, PE/PS; 5—25/75, PE/PS



6.6.5 其它性能

6.6.5.1 透气性和可渗性

❖ 透气性

一般而言，连续相对共混物的透气性起主导作用。当渗透系数较大的组分为连续相时，共混物的渗透系数接近按式(6-32)的计算值。若渗透系数较小的组分为连续相时，共混物的渗透系数接近式(6-33)的计算值。当两组分完全混溶时，共混物的渗透系数 p_c 一般符合下式。

$$\ln p_c = \phi_1 \ln p_1 + \phi_2 \ln p_2$$

❖ 可渗性

对液体和蒸汽的透过性称为可渗性。被共混物所吸附的蒸气或液体常常发生明显的溶胀作用，显著改变共混物的松弛性能。因此共混物对蒸气或液体的渗透系数常依赖于浓度。共混物对蒸气或液体的平衡吸附量与共混物中两组分分子间的作用力有关。两组分间的Huggins-Flory作用参数越大，则平衡吸附量越小。因此也可以据此探测共混组分之间的混溶性。



6.6.5.2 密度

当两组分不混溶或互溶性较小时，共混物的密度可按式(6-33)作粗略估计。但当两组分混溶性较好时，例如PPO/PS、PVC/NBR等，其密度可超过计算值1% ~ 5%。这是由于两组分间有较大的分子间作用力，使得分子间更加密切堆砌的缘故。

6.6.5.3 电性能和光性能

共混物的电性能主要决定于连续相的电性能。

由于复相结构的特点，大多数共混物是不透明的或半透明的。减小分散相颗粒尺寸可改善透明性，但最好的办法是选择折光率相近的组分。若两组分折光率相等，则不论形态结构如何，共混物总是透明的。

由于两组分折光率的温度系数不同，共混物的透明性还与温度有关，常常表现在某一温度范围透明度达极大值，这对应于两组分折光率最接近的温度范围。



6.7 橡胶增韧塑料的增韧机理

6.7.1 引言

以橡胶为分散相的增韧塑料是聚合物共混物的主要品种，比较重要的有高抗冲聚苯乙烯（HIPS）、ABS塑料、MBS塑料、以ABS、MBS、ACR等增韧的PVC、增韧聚碳酸酯、橡胶增韧的环氧树脂等。

橡胶增韧塑料的特点是具有很高的抗冲强度，常比基体树脂的抗冲强度高5~10倍乃至数十倍。此外，由于不同制备方法常使界面粘合强度、形态结构变化很大，橡胶增韧塑料的抗冲强度与制备方法有很大关系。例如以聚丁二烯增韧聚苯乙烯，不同的制备方法，抗冲强度差别很大，如图6-46所示。

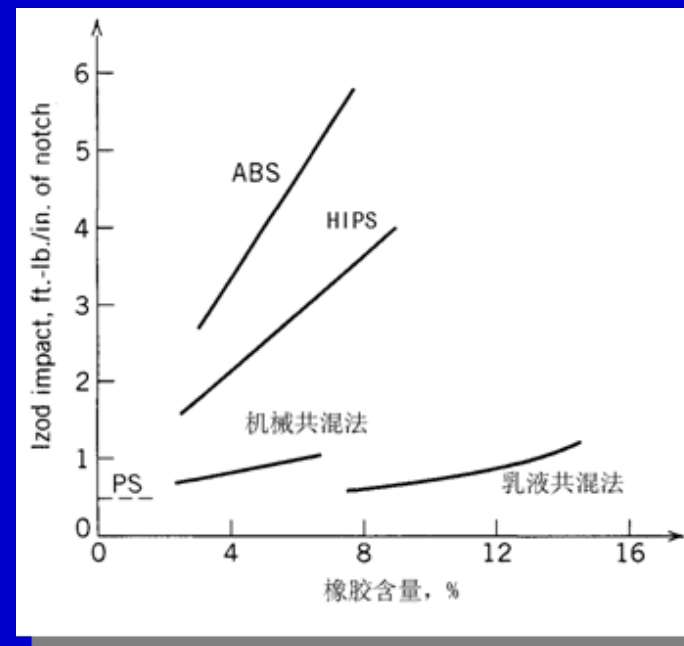


图6-46 不同方法制备的增韧聚苯乙烯的抗冲强度



6.7.2 增韧机理

银纹-剪切带-空穴理论认为，橡胶颗粒的主要增韧机理包括三个方面：

- ① 引发和支化大量银纹并桥接裂纹两岸；
- ② 引发基体剪切形变，形成剪切带；
- ③ 在橡胶颗粒内及表面产生空穴，伴之以空间之间聚合物链的伸展和剪切并导致基体的塑性变形。

在冲击能作用下，这三种机制示于图6-47。

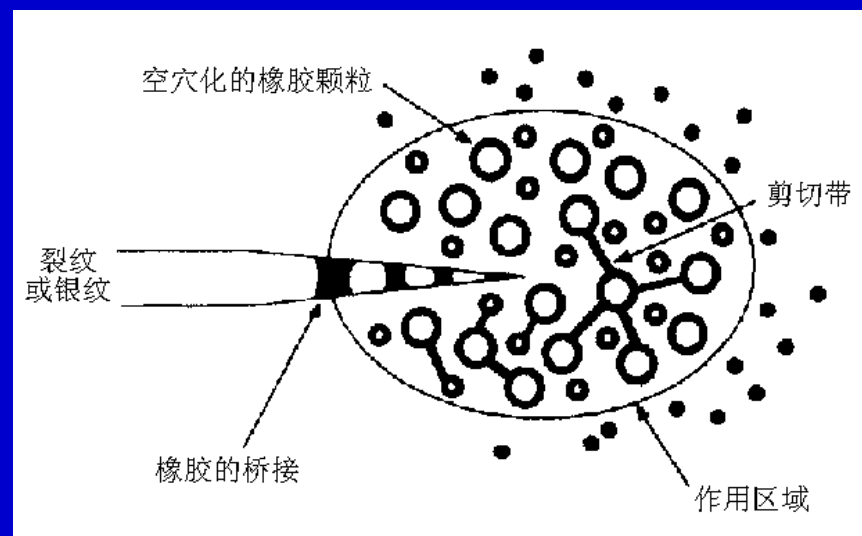


图6-47 橡胶增韧塑料增韧机理的示意图



6.7.2.1 银纹的引发和支化

橡胶颗粒的第一个重要作用就是充作**应力集中中心**（假定橡胶相与基体有良好的粘合），**诱发大量银纹**，如图6-48所示。

橡胶颗粒的赤道面上会引发大量银纹。并且，当橡胶颗粒浓度较大时，由于应力场的相互干扰和重叠，在非赤道面上也能引发大量银纹。引发大量银纹要消耗大量冲击能，因而可提高材料的冲击强度。

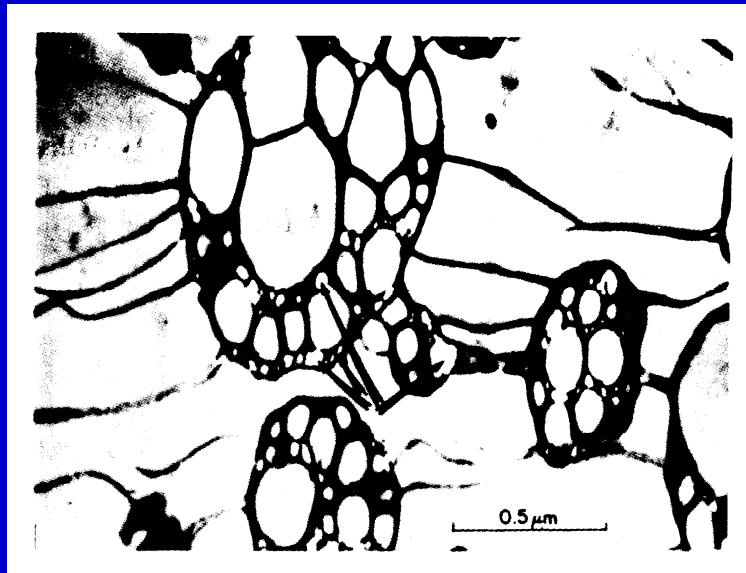


图6-48 HIPS在冲击作用下橡胶颗粒诱发银纹的透射电镜照片

橡胶颗粒除能引发银纹外，更主要的是还能**支化银纹**。根据Yoff和Griffith的裂纹动力学理论，裂纹或银纹在介质中扩展的极限速度约为介质中声速的一半，达到极限速度之后，继续发展导致破裂或迅速支化和转向。根据塑料和橡胶的弹性模量可知，银纹在塑料中的极限扩展速率约为620m/s，在橡胶中约为29m/s。



两相结构的橡胶增韧塑料，如ABS，在基体中银纹迅速发展，在达到极限速度前碰上橡胶颗粒，扩散速度骤降并立即发生强烈支化，产生更多的小银纹，消耗更多的能量，因而使抗冲强度进一步提高。每个新生成的小银纹又在塑料基体扩展。根据Bragaw的计算，这些新银纹要再度达到极限扩展速度（约620m/s）只需在塑料基体中有大约5 μm 的加速距离。然后再遇到橡胶颗粒并支化，如图6-49所示。这一估算为确定橡胶颗粒之间最佳距离和橡胶的最佳用量提供了重要依据。

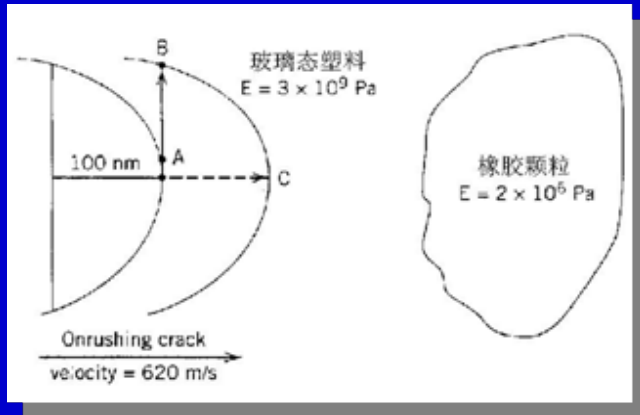


图6-49 银纹在塑料中的运动

当银纹由A点运动至C点，临近银纹尖端A处的一物质元由A运动至B

再一方面，橡胶大分子链跨越裂纹或银纹两岸而形成桥接，从而提高其强度，延缓其发展，也是提高抗冲强度的一个因素。

另外，由于银纹接近橡胶颗粒时速度大致为620m/s，一个半径为100nm的裂纹或银纹，相当于 10^9Hz 作用频率所产生的影响。根据时-温等效原理，按频率每增加10倍， T_g 提高6-7 $^{\circ}\text{C}$ 估算，这时橡胶相的 T_g 提高60 $^{\circ}\text{C}$ 左右。所以橡胶相的 T_g 要比室温低40-60 $^{\circ}\text{C}$ 才能有显著的增韧效应。一般，橡胶的 T_g 在-40 $^{\circ}\text{C}$ 以下为好，在选择橡胶时，这是必须充分考虑的一个问题。



6.7.2.2 剪切带

橡胶颗粒的另一个重要作用是引发剪切带的形成，如图6-47所示。剪切带可使基体剪切屈服，吸收大量形变功。剪切带的厚度一般为 $1\mu\text{m}$ ，宽约 $5\sim 50\mu\text{m}$ 。剪切带又由大量不规则的线簇构成，每条线的厚度约 $0.1\mu\text{m}$ ，如图6-50所示。



图6-50 剪切带的结构

剪切带一般位于最大分剪切应力的平面上，与所施加的张力或压力成 45° 左右的角。在剪切带内分子链有很大程度的取向，取向方向为剪切力和拉伸力合力的方向。



一、剪切带的作用

- 1、消耗能量
- 2、终止银纹使其不致发展成破坏性的裂纹
- 3、使已存在的小裂纹转向或终止

二、银纹和剪切带的相互作用

有三种可能方式，如图6-51所示。

- 1、银纹遇上已存在的剪切带而得以愈合、终止
- 2、在应力高度集中的银纹尖端引发新的剪切带，所产生的剪切带反过来又终止银纹的发展
- 3、剪切带使银纹的引发及增长速率下降并改变银纹动力学模式

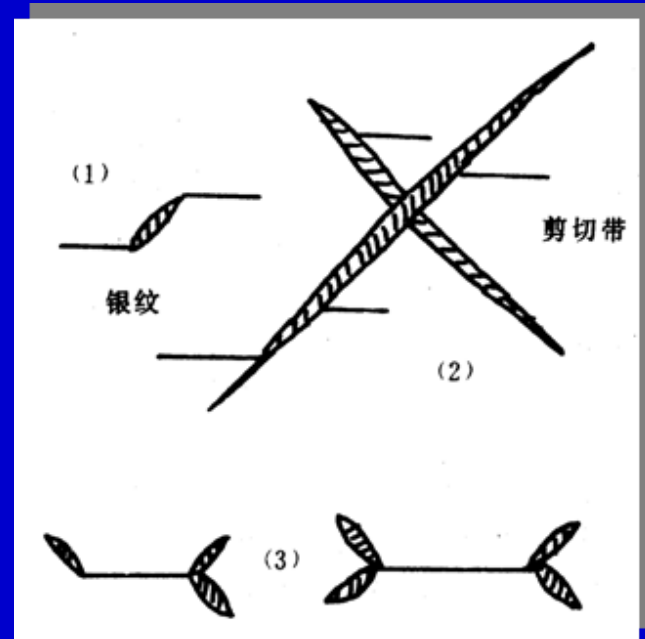


图6-51 聚甲基丙烯酸甲酯及聚碳酸酯中银纹与剪切带的相互作用

- (1) 剪切带在银纹尖端之间增长
- (2) 银纹被剪切带终止
- (3) 银纹为其自身产生的剪切带终止

6.7.2.3 空穴作用

在冲击应力作用下，橡胶颗粒发生空穴化作用（cavitation），这种空穴化作用将裂纹或银纹尖端区基体中的三轴应力转变成平面剪切应力，从而引发剪切带，剪切屈服吸收大量能量，从而大幅度提高抗冲击强度，如图6-53所示。

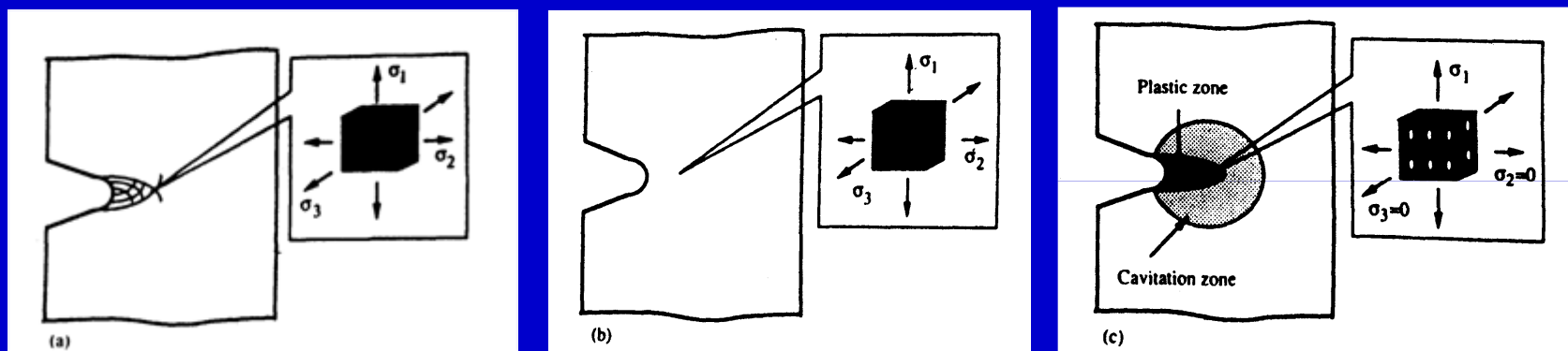


图6-53 CTBN橡胶增韧环氧树脂带缺口样品变形机理示意图

(a) 未增韧的环氧树脂，在缺口前沿产生三轴张应力

(b) CTBN橡胶增韧的环氧树脂，橡胶颗粒尚未空穴化

(c) CTBN橡胶增韧的环氧树脂，在橡胶空穴化之后，三轴应力转变为平面应力状态，基体树脂产生屈服形变



空穴化即在橡胶颗粒内或其表面产生大量微孔，微孔的直径为纳米级。这些微孔的产生使橡胶颗粒体积增加并引起橡胶颗粒周围基体的剪切屈服，释放掉颗粒内因分子取向和剪切而产生的静压力及颗粒周围的热应力，使基体中的三轴应力转变为平面应力而使其剪切屈服。需要强调的是形成空穴本身并非能量吸收的主要部分，主要部分是因空穴化而发生的塑性屈服。

另外，在裂纹或银纹尖端应力发白区产生的空穴并非随机的，而是结构化的，即存在一定的阵列，每个阵列的厚度约为1~4个空穴化橡胶颗粒，长度约为8~35个颗粒，如图6-54和6-55所示。

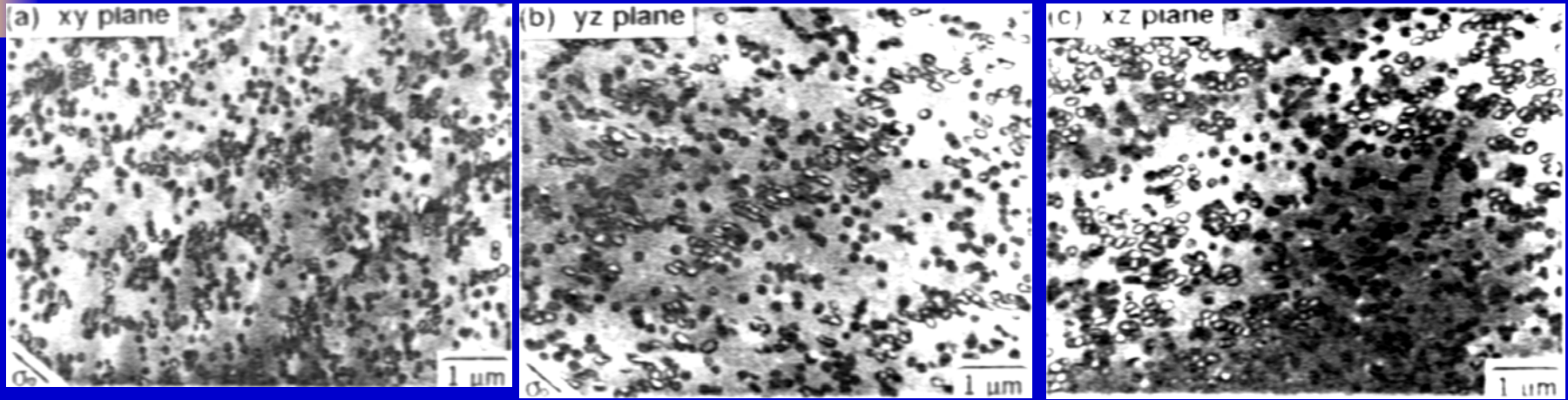


图6-54 以MBS增韧的聚碳酸酯中空穴化橡胶颗粒的阵列 MBS用OsO₄染色

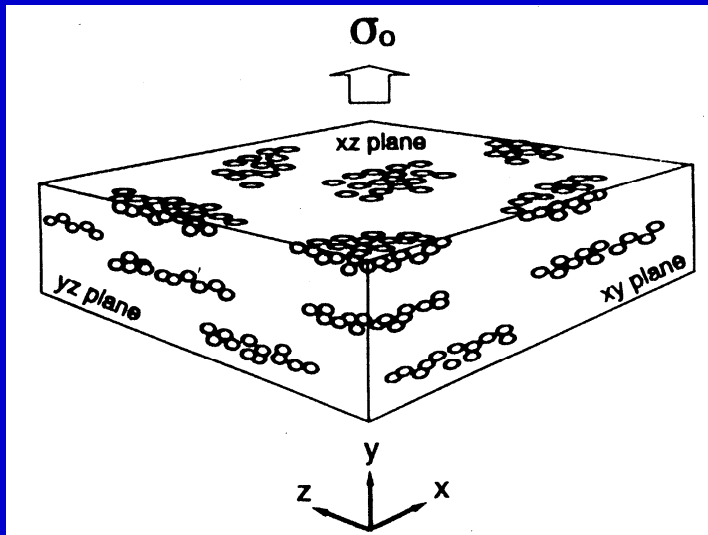


图6-55 空穴化橡胶颗粒阵列模型

空穴化阵列是由橡胶颗粒链产生和发展而形成的。在这种颗粒链中，颗粒之间的间隔大致为 $0.05\ \mu\text{m}$ 左右。空穴化改变局部应力状态，使颗粒体积增大，在基体中形成小的塑性区，此过程反复进行，最终产生大的塑性形变（屈服形变），如图6-56所示。

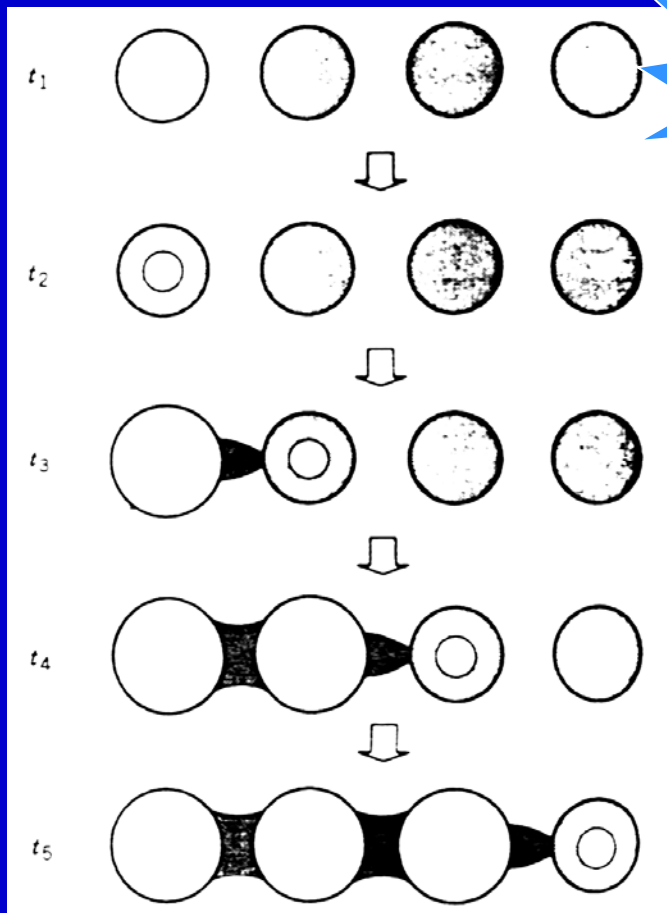


图6-56 空穴化颗粒阵列随时间而发展的示意图

注意!!

由橡胶颗粒链产生空穴化阵列的现象，可得出在共混过程中混合过分的均匀，并不一定产生好的效果。例如，以ABS增韧PVC时，混炼的均匀程度与温度有关，混炼温度越高越均匀。采用140℃、160℃和185℃三个混炼温度，共混物的混合均匀程度依次增大，而带缺口Charpy抗冲强度却依次下降，分别为42、26和8kJ/m²。表明橡胶颗粒分散的某种不均匀会提高材料的抗冲强度。



6.7.3 影响抗冲强度的因素

- 1、树脂基体的影响
- 2、橡胶相的影响
 - ①组分含量与尺寸大小
 - ②两相相容性
 - ③玻璃化温度
 - ④橡胶粒子形态结构与交联程度
- 3、橡胶相与基体树脂之间粘合力的影响

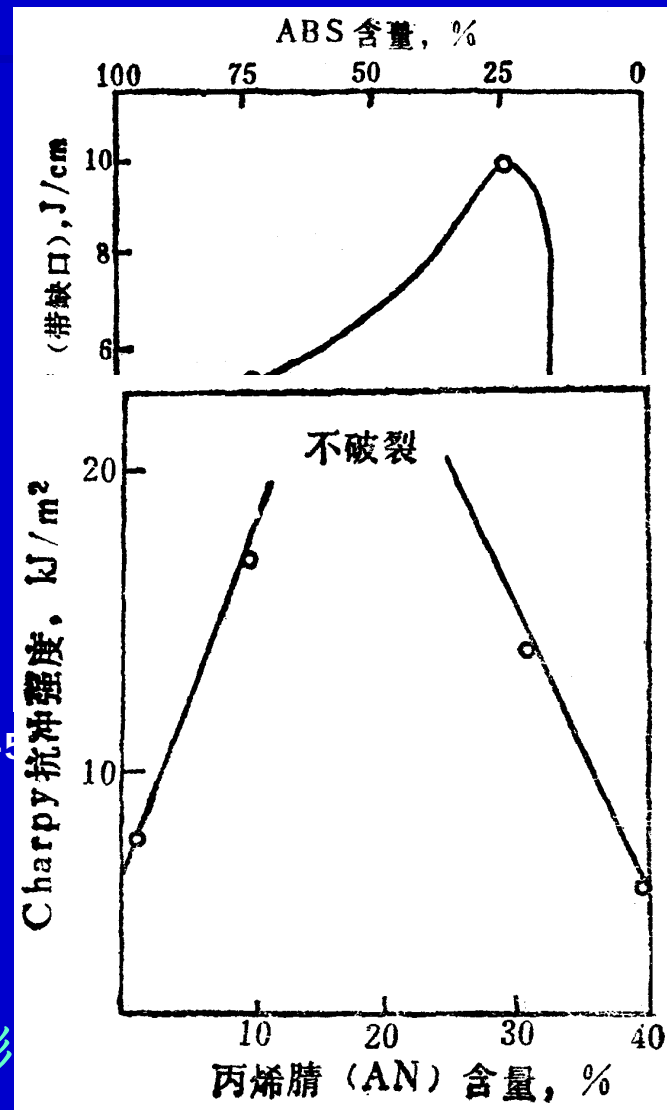


图6-5

成的关系

图6-58 AN含量对PVC/NBR抗冲强度的影响
(PVC/NBR=100/15)



6.8 刚性有机粒子 (ROF) 增韧

增韧的对象： 有一定韧性的高聚物，如PC、PA等，对于脆性基体需先用弹性体增韧，变成有一定韧性的基体后，然后再用非弹性体进一步增韧才能奏效。

增韧的机理（冷拉机理）：

图6-59是脆性聚合物粒子对韧性基体增韧机理的示意图。当韧性基体受到外界拉伸应力时，由于分散相的脆性粒子与基体的杨氏模量和泊松比之间的差别，在垂直于拉伸应力的方向上，对脆性分散相粒子将产生一种较高的静压强，在一定数值的静压强作用下，脆性粒子屈服而产生冷拉，发生大的塑性形变，吸收大量能量，从而使抗冲强度提高。

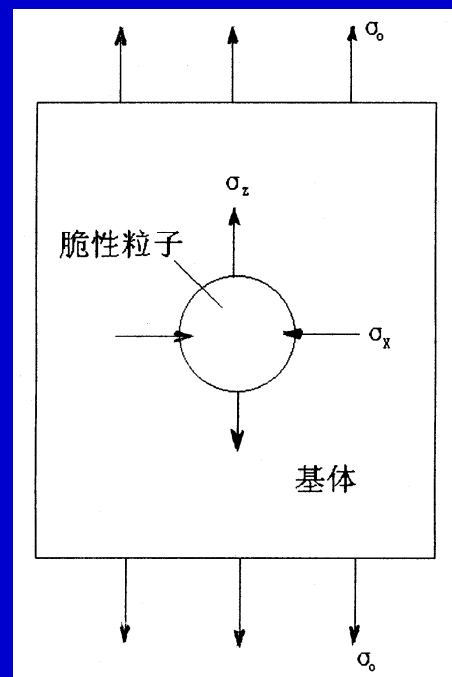


图6-59 脆性聚合物粒子对韧性基体增韧机理示意图



刚性有机粒子增韧的特点:

- ❖ 刚性有机粒子的用量有一个最佳范围。在此范围内,可获得良好的增韧效果,在此范围外,抗冲性能会急剧下降。
- ❖ 以刚性有机粒子对塑料增韧在提高抗冲强度的同时,并不降低材料的刚性。
- ❖ 脆性聚合物一般具有良好的加工流动性。因而以刚性有机粒子增韧体系也可使加工流动性得到改善。



此外，近几年来研究发现，塑料添加无机刚性粒子，特别是纳米级尺度的无机刚性粒子，也能使塑料基体的韧性大幅度提高，同时具有增强的作用。

关于无机刚性粒子的增韧机理，一般认为，随着粒子的细化，比表面积增大，与塑料基体的界面也增加。当填充复合材料受到外力作用时，细小的刚性粒子可引发大量银纹，同时粒子之间的基体也产生塑性变形，吸收冲击能，达到增韧的效果。

与刚性有机粒子的增韧类似，无机刚性粒子的增韧效果也与塑料基体的韧性密切相关。



小结：6.7与6.8节两种增韧体系之间的差异

(1) 增韧剂种类不同

前者是橡胶或热塑性弹性材料，模量低、易于挠曲、流动性差；后者是脆性塑料或刚性无机粒子，模量高，几乎不发生塑性形变，流动性好。

(2) 增韧对象不同

前者可增韧脆性或韧性材料；后者则要求基体本身有一定韧性。

(3) 增韧剂含量变化的效果不同

前者随加入量的增加韧性一直增加；后者有一合适的增韧范围，超过这一范围后无增韧效果。

(4) 复合体系性质不同

前者在提高材料韧性的同时，材料的模量、强度和热变形温度等大幅度降低；后者则在提高材料韧性的同时，提高材料的模量、强度和热变形温度，不过，前者对基体韧性提高幅度大；后者则通常不能大幅度提高韧性。

(5) 韧性提高的原因不同

前者是由于橡胶颗粒的应力，引发基体产生银纹或剪切带形变，从而吸收冲击能；后者是由于刚性颗粒受基体的应力作用，使刚性颗粒和颗粒赤道附近的聚合物基体发生屈服大形变而吸收冲击能的结果。

The chapter end!
Thank you!

