

双组分共混体系中晶相结晶行为

龚长华, 孙 辉, 盛 京*

(天津大学材料学院, 天津 300072)

摘要:含结晶组分的双组分共混体系, 其中的结晶组分的结晶行为会受到另一组分的影响, 进而影响到材料的结构与性能。本文总结了近年来含结晶相的聚合物共混物在改性过程中, 共混与添加组分对晶相结晶速率、晶型比例、晶体尺寸等结晶行为的影响。

关键词:共混; 结晶; 结晶行为

近年来, 聚合物共混在无论在科学研究上还是在工业生产上都受到了广泛的重视。从聚集态角度来看, 聚合物大致可以分为在一定条件下易于结晶的结晶性聚合物和不易结晶的非晶聚合物。结晶聚合物是普遍存在的, 目前, 大约一半到三分之二的广泛应用的聚合物是结晶的或可结晶的, 如 iPP, PE 系列, 聚酯, PA 系列等。对于含结晶组分的双组分共混体系, 其中的结晶组分无论与何种聚集态类型的组分共混, 其结晶行为或多或少会受到另一组分影响或彼此相互影响, 并因此对整个共混体系的结晶行为和性能产生决定性的影响。通过对结晶行为的研究, 可以获得结晶度、结晶能力、结晶形态和结晶速率等方面的有用信息, 而这些参数对深入了解材料的结构与性能是极为重要的。因此, 对聚合物共混物结晶行为的研究, 具有十分重要的意义。下面, 作者分三个部分来讨论共混物中添加不同聚集态类型的组分对晶相结晶行为的影响。

1 非晶聚合物对结晶性聚合物结晶行为的影响

非晶聚合物与结晶性聚合物共混时, 非晶组分的存在可对结晶组分的结晶速率、成核方式、晶体尺寸、晶型比例以及结晶度等产生一定程度的影响。

1.1 改变了结晶速率

一般情况下, 非晶组分的添加会降低共混物中晶相的生长动力。Zhong 和 Guo^[1]认为这种现象的产生可以解释为非晶组分的存在既提高了共混物的玻璃化转变温度, 降低了链段的移动能力, 又稀释了晶相的生长端; 并且, 两相的相互作用还改变了晶相成核的自由能; 另外, 晶体的生长端和扩散的非晶相在进入片晶与纤维晶之间也发生了相互干扰。而 Vincent 等^[2]认为这是由于在一定的结晶温度下, 非结晶高聚物的存在稀释了结晶高聚物的密度, 同时又增加了熵值。

根据二次成核理论, 初始的晶界厚度由过冷度和折叠链的表面自由能共同决定。Shiao 等^[3]研究了氢键强弱不同的几种高聚物与 PCL 的共混物的结晶行为, 发现 PCL 的结晶行为主要受表面自由能影响。共混物的结晶速率与纯的 PCL 的结晶速率相比均有所降低, 且降低程度与氢键的强弱成正比。陈晔等^[4]在研究了 PP/PS (70/30) 合金后发现, 非晶聚合物 PS 对 PP 的结晶有明显的阻碍作用。他及其合作者认为这是由于 PP 和 PS 不互容, PP 结晶时, 将 PS 排斥在晶体外或将 PS 包容在自身晶体内, 而两者均要消耗掉一部分能量, 导致 PP 的结晶能力下降。

非晶组分的含量对晶相的结晶速率也有一定的影响。An^[5]研究了 PHB/PVAc 共混体系, 认为 PVAc 的存在, 降低了共混物中 PHB 总的结晶速率和球晶生长速率, 并发现整个结晶过程的活化能随共混物中

基金项目: 国家自然科学基金重大项目 (No. 50390090);

作者简介: 龚长华 (1980—), 男, 现为天津大学材料科学与工程学院在读研究生, 主要从事高分子材料结构与性能的研究。

* 联系人, shengxu@public.tpt.tj.cn.

PVAc 含量的增加而增加。Chin 和 Li^[6] 在研究了 $sPS/poly(styrene-co-\alpha\text{-methyl styrene})$ 共混体系后发现, 共聚物含量的增加, 使 sPS 冷结晶温度升高。这是由于非晶组分的存在稀释了 sPS 结晶生长端, 使 sPS 结晶能力下降。Jenkins^[7] 对 PEEK/PEI 共混体系的结晶行为进行了研究, 也发现共混物中 PEEK 的结晶速率随 PEI 含量的增大而减小, 这是由于无定形相 T_g 的偏移以及粘度的升高, 降低了链段的移动能力和晶体的生长速率。

晶相的结晶速率还与共混物的结晶温度有关。因为共混物在较低温度下结晶时, 结晶速率主要受链段的移动能力的影响, 而在较高温度下结晶时, 成核速率则成了主要影响因素。An 等^[5] 研究了 PHB/PVAc 共混体系的结晶行为, 得到了不同温度下结晶的 PHB/PVAc (90/10) 的相对结晶度 X_t 随时间 t 变化的特征曲线, 如图 1 所示。曲线上每一点的斜率对应于该点的结晶速率。由图 1 可以看出, 当相对结晶度在 20%~60% 的范围内, PHB 的结晶速率保持恒定。而当结晶温度从 368℃ 升到 372℃ 的时候, 结晶速率逐渐降低。

并非所有的非晶组分都会降低晶相的结晶速率。有的非晶组分在晶相的结晶过程中充当了有效成核剂, 反而会加快晶相的结晶速率。Jiang 等^[8] 研究了 PP 和 MAH- g -PP 作为增容剂的 PP/epoxy 共混物的非等温结晶, 通过对结晶参数的分析, 结果表明环氧粒子在 PP 结晶过程中充当了有效成核剂, 加速了 PP 的结晶。刘治球等^[9] 用 DSC 法研究了聚丙烯- g -聚氨酯(PP- g -PU) 共聚物的组成对结晶行为的影响, 发现 PU 的引入同时增大了 PP 结晶时的初始成核速率和结晶速率。

1.2 改变了成核方式

结晶性聚合物与玻璃化转变温度较高的非晶聚合物共混时, 当结晶温度降至结晶组分开始结晶的温度, 此时非晶组分的链段已变的僵硬, 在晶相结晶时充当了有效成核剂, 从而改变了晶相的成核方式。Li 等^[10] 在研究了 PP 和 PP/PC 共混物的结晶行为后发现, 玻璃化转变温度较高的 PC 与 PP 共混, 会降低 PP 的成核活化能, 使 PP 易于成核, 这表明 PC 的存在起到了异相成核的作用, 使 PP 的成核方式发生了改变。

1.3 改变了晶体尺寸

非晶组分的存在稀释了晶相的成核浓度, 使晶体生长的更为完善。D'orazio 等^[11] 在研究了 $iPP/uPP-g-PS$ 共混体系后认为, $uPP-g-PS$ 的存在, 使 iPP 的球晶变得更大, 而且更为规则。张秀芹等^[12] 也观察到加入 PS 后, PP/GPET/EVA 共混物的晶粒尺寸明显增大, 通过研究认为, 这是由于 PS 与 PP 完全不相容, PS 的存在阻碍了 PP 链的扩散和堆积, 影响了晶核生成, 降低了有效晶核的数量, 从而减弱了晶核在生长过程中受到的干扰, 使晶体生长更为完善。

1.4 改变了晶型比例

非晶组分的存在抑制了晶相的某一晶型的生成, 改变了晶相中晶型的比例。Chin 和 Li^[6] 通过 WAXD 分析发现, 在熔融结晶或冷结晶过程中, 共聚物 $poly(styrene-co-\alpha\text{-methyl styrene})$ 的存在降低了 sPS α 晶型的含量, 而且, 这种影响与体系中共聚物含量的多少成正比。Chiu 和 Peng^[13] 也发现 αPS 降低了 sPS 中 α 晶的含量, 而且这种影响与 αPS 分子量大小成反比。Wang 等^[14] 则认为在添加了短玻璃纤维(SGF) 的 PP/EPDM 共混体系中, SGF 的存在降低了 PP 的 β 晶型的生长速率, 减少了 PP 的 β 晶型的含量。

1.5 改变了结晶度

非晶组分的存在对晶相的结晶度也有一定的影响。Chiu 等^[15] 通过对 LDPE/MFR 共混体系的非等温结晶研究发现, 添加 20phr 的 MFR 后, 同时提高了 LDPE 的结晶速率和结晶度。这是由于 MFR 的加入降低了共混体系的粘度并增加了晶核的数量。当 MFR 含量过多时, 由于 LDPE 与 MFR 是不相容的, 因而大量的 MFR 开始聚集成块, 从而阻止了 LDPE 的结晶。

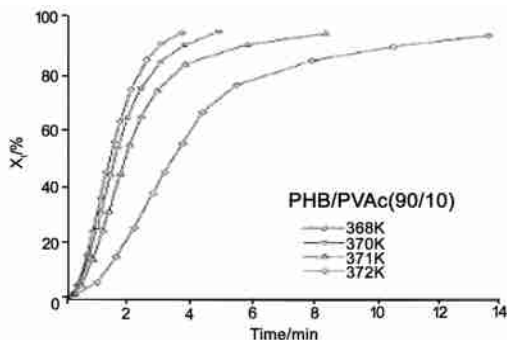


图 1 不同结晶温度下 PHB/PVAc(90/10) 共混物的相对结晶度 X_t 与时间的特征曲线

Figure 1 A typical plot of relative crystallinity, X_t , vs time for PHB/PVAc (90/10) blend at different crystallization temperatures

2 结晶聚合物对结晶聚合物结晶行为的影响

在双组分均为结晶性聚合物的共混体系中,两相可能分别结晶、生成共晶,或者依赖于两组分的相容性,生成一个或多个无定形结构。尽管晶相/晶相共混体系的结晶行为非常复杂,对其进行研究也比较困难,但由于这类共混物在科学研究上具有的重大意义以及它所蕴含的巨大商业价值,仍受到了人们广泛的关注。

2.1 改变了结晶速率

对许多晶相/晶相共混物的结晶行为的研究发现,结晶性聚合物与玻璃化转变温度 T_g 较高的另一种可混容的结晶性聚合物共混,会使其结晶速率下降。若共混物在两组分的结晶温度之间结晶时,其中一相作为无定形态存在,对另一相结晶速率的影响与非晶聚合物的影响类似。Shimizu 等^[16] 研究发现,当 PEH/PEB 共混物在两组分的结晶温度之间结晶时,PEH 的结晶速率随 PEB 含量的增多而逐渐降低。而 Qiu 等^[17] 在研究了 PHB/PBSU 共混体系的结晶行为后认为,PBSU 与 PHB 的相互作用降低了 PHB 链段的移动能力,使 PHB 的结晶温度 T_c 下降,从而降低了 PHB 的结晶速率,并且,PHB 的结晶速率随 PBSU 含量的增多而逐渐降低。

Li 等^[18,19] 研究了熔融状态下 PP/LLDPE(20/80)、PP/LDPE(20/80)、PP/HDPE(20/80) 三种共混体系中 PP 的结晶行为,并分别与纯 PP 的结晶速率相比较,发现只有在 PP/LLDPE 共混体系中,PP 结晶速率下降的非常快。他及其合作者认为,这是因为 LLDPE 的存在稀释了 PP 的密度,阻碍了 PP 的结晶;并且它的粘度阻碍了 PP 链段的扩散速度,从而降低了球晶的生长速率;还有,PP 与 LLDPE 是部分相容体系,而相容共混物中过冷度的下降,也导致了球晶生长速率的下降。

晶相的结晶速率还与另一种晶相的含量相关。Chen^[20] 发现添加少量与 PES 在熔融状态下是互容的 PEO($w_{\text{PEO}} \leq 0.2$) 会提高共混物中链段的移动能力,从而加快 PES 的结晶速率。然而,进一步增加共混物中 PEO 的含量,由于主要降低了结晶动力,反而会导致 PES 结晶速率的下降。

2.2 改变了成核方式

当两种相容的结晶性聚合物共混物降温或等温结晶时,具有较高熔融温度的组分首先结晶并可能对另一组分随后的结晶起到了成核剂的作用,从而改变了另一组分的成核方式。Li 和 Kaito^[21] 运用 Avrami 方程研究了 PVDF/Ny11 体系的结晶动力学。通过对曲线的斜率线性回归求出 Avrami 指数 n 。添加 Ny11 使 n 由 2 变为 2.9,表明 Ny11 的加入改变了 PVDF 的成核方式,而共混体系中 n 值变大则可归因于 PVDF 在基体 Ny11 表面的异相成核。杨其等^[22] 通过 DSC 法研究了 PP/LLDPE 共混物的结晶行为,结果表明 PP/LLDPE 共混物中 PP 和 LLDPE 熔化温度同时增大,共混物中各组分的规整度及其差异都得到了改善。这反映出在共混物中两组分结晶的过冷度减小,相互成为对方的成核剂,起到了异相成核作用。

2.3 改变了结晶度

结晶性聚合物与玻璃化转变温度 T_g 较低的结晶性聚合物共混,可使其结晶度增加,例如 PCL/PC(相容)、EPR/PP(不相容)。而玻璃化转变温度 T_g 较低的组分,与共混前相比,其结晶度通常不发生变化或者仅有微小的变化,例如 PCL/PVC、PVF2/PMMA、PVF2/PEMA、PBT/PET 等多种共混体系。然而,在 PVF2/polyvinyl acetate 共混体系中却发现,polyvinyl acetate 使玻璃化转变温度 T_g 较低的 PVF2 的结晶度得以升高^[23]。Nujalee 等^[24] 通过 WAXD 研究后发现,在降温结晶过程中,共混物中 PTT 和 PBT 同时形成了自己的晶体。PTT 和 PBT 的表现结晶度均随另一组分的加入而降低,总的表现结晶度随 PTT 的增加先减小后增大,当 PTT 含量占 60% 的时候,达到最小值。

2.4 改变了结晶次序

粒子大小的不同对结晶的次序也有一定的影响。Tang 等^[25] 的研究结果表明,当作为分散相的 PA12 粒子的直径小于 $0.5 \mu\text{m}$ 时,PP 先结晶,其晶体引发 PA12 结晶。当 PA12 粒子的直径大于 $0.5 \mu\text{m}$ 的时候,则这部分 PA12 先结晶,并引发 PP 结晶,然后相互引发结晶。

2.5 改变了晶型比例

在晶相/晶相共混体系中,其中一种晶相的存在,使另一种晶相的某一晶型发生了转变或促进了这种晶型的生长。Shieh 等^[23]研究了 PP/PB-1 共混体系的结晶行为,发现纯的 PB-1 样品中存在 I (或 III) 和 II 晶型,而在共混物中仅存在 II 晶型。加热使共混体系中 PB-1 富相区的 PB-1 的 I 晶型转变成 II 晶型。在动力加热和降温过程中,在 PP 富相区的 PB-1 形成了 I 和 II 两种晶型,而在 PB-1 富相区的 PB-1 仅生成了 II 晶型。在室温下的老化使 PB-1 的 II 晶型转变成 I 晶型,在 PB-1 富相区中 PP 的存在使这种转变更易进行。Psarski 等^[26]研究了添加了丙烯酸 AA 的聚烯烃(PE、PP)与 PA6 的共混体系的结晶行为,与未添加增容剂 AA 的共混体系相比,PA6 晶体中 γ 晶型的重量含量提高了 3 倍;而若与纯的 PA6 晶体相比,PA6 晶体中 γ 晶型的重量含量更是提高了 16 倍左右。他们认为这是由于聚烯烃中的功能基团与 PA6 中的极性基团发生了相互作用,减小了 PA6 分散粒子的尺寸;而且,由于绝大多数粒子尺寸较小的 PA6 粒子缺少异相成核,使成核机理发生了改变,这也导致了 PA6 晶体中 γ 晶型的生成。

2.6 改变了晶体尺寸

两种结晶性聚合物共混,若两组分同时结晶,则结晶时互相干扰,使晶体尺寸变小;若只有其中一组分结晶,则另外一组分通常会起到稀释剂的作用,使晶体尺寸变大。Fu 等^[27]研究了可混容的 HDPE/LDPE 共混物的结晶形貌,发现纯的 HDPE 形成规整的球晶,纯的 LDPE 形成不规则的球晶或聚集成块,而 HDPE/LDPE 共混物的结晶形貌却介于两者之间,且晶体平均尺寸随 LDPE 含量的增多而逐渐减小。Qiu 等^[28]发现在 PBSU/PEO 共混物中仅有一个玻璃化转变温度,表明 PBSU 和 PEO 在熔融状态下是可混容的。当共混物在 95℃ 结晶时(此时只有 PBSU 结晶),PBSU 球晶随 PEO 含量的增多而逐渐变大。

2.7 生成了共晶

在熔体中可混容,具有相似的晶体结构以及相似且较快的结晶速率是生成共晶的必要条件。这是因为,混容性阻止了相分离,相似的晶体结构降低了生成共晶的自由能并可使两组分可以同时结晶,而较快的结晶速率使相分离不能充分发生。Saito 等^[29]研究了 PHB/PHB-HV 共混体系,结果发现 PHB/PHB-9% HV 共混物几乎生成了完善的共晶,PHB/PHB-15% HV 共混物中 PHB 含有较多的晶相,而且 PHB/PHB-21% HV 共混物出现了相分离,并且两组分中晶相的比例与共晶中晶相的比例相同。Yoshie 等^[30]也认为,当 PHB-HV 中 HV 的含量非常低的时候,PHB/PHB-HV 生成了共晶,而且,共晶中 PHB 的含量与共混物中 PHB 的含量基本相等。随着 HV 含量的增多或结晶温度升高,共晶中 PHB-HV 的含量逐渐减少。

Chen^[31]和 Patchek^[32]通过酯-酯交换熔融共混法制备了 PET 和 PEN 的共聚物,这种方法制备的共聚物与通过直接合成制备的共聚物不同,因为这种共聚物的性质不仅依赖于共混的组成,而且还依赖于酯交换的程度。通过 WAXS 对这种共聚物进行分析的结果表明,当酯交换反应程度较低时,PET 和 PEN 两组分分别结晶;而当酯交换反应程度较高时,应变引发的结晶使 PET 和 PEN 生成了共晶。

Takayuki 等^[33]研究了 PBAS/PEO 共混体系的结晶行为,发现在较高的结晶温度下结晶时,位于 PBAS 晶片内部的 PEO 继续生成晶核且继续生长,形成了互穿式球晶;Takayuki 等认为,只有组成共混体系的两相的 T_m 差别较小,且具有较高 T_m 的组分含量较少,另外,插入进去的组分必须有足够多的非晶区,才有可能生成这种互穿式球晶。

2.8 形成了横穿晶

张莉等^[34]用偏光显微镜研究了 PP/Mpp/TLCP(95/5/10)的结晶形貌,发现除了有明显的孤立存在的球晶外,还有一条清晰的串晶,成排的球晶紧靠着一个地包覆在一条微纤的四周,像一层壳体。微纤可以理解是 TLCP 熔体在剪切力作用下发生形变而形成的,球晶是 PP,这类串晶一般称之为横穿晶。

3 无机刚性粒子对结晶聚合物结晶行为的影响

应用橡胶和弹性体等一些非晶或结晶性较低的聚合物进行共混改性虽然可以增加基体的韧性,但同时却不可避免的引起共混物模量、强度和热变形温度等性能的明显下降。1984 年,Kurauchi 和 Ohta 首次提出了采用刚性微粒进行材料增韧以来,用无机刚性粒子改性材料技术发展的非常快,应用也很广,现在

已成为材料改性的有效途径之一。对结晶聚合物进行共混改性的无机粒子主要有滑石粉、 CaCO_3 和云母等。

与共混体系中添加的非晶组分或结晶组分对结晶聚合物结晶行为的影响相比,无机粒子的添加对结晶性聚合物基体的结晶行为的影响则相对比较简单。大量的研究表明,聚合物中引入无机刚性粒子,通常会改变晶相的成核方式,加快结晶速率,并导致晶粒尺寸变小,完善程度降低等。

3.1 改变了成核方式

聚合物共混中添加无机粒子,可使结晶相的成核方式由均相成核变成异相成核。在 PP 基体中的 CN、 CaCO_3 和 SiO_2 等纳米粒子均充当了异相成核剂的作用,使 PP 的成核方式发生了改变。容敏智等^[35]认为纳米 SiO_2 具有异相成核作用,而且,经过表面改性后的粒子,提高了粒子与基体之间的亲和性,使 SiO_2 异相成核作用增强。万炜涛等^[36] 也认为纳米 CaCO_3 粒子在聚丙烯基体中能起到异相成核作用,而且经偶联剂处理的纳米 CaCO_3 粒子能更加有效的提高聚丙烯的结晶温度,使纳米 CaCO_3 粒子的异相成核的作用更为明显。

3.2 加快了结晶速率

通常,添加无机刚性粒子会改变结晶相的成核方式,使聚合物在降温结晶时成核密度增加,并降低了成核活化能,从而提高了结晶速率。其中,纳米级的无机刚性粒子对结晶速率的影响更为明显,因为表面积是成核效率增加的主要原因。Saujanya 等^[37]认为纳米 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 对 PP 存在明显的成核作用,结晶诱导期缩短,结晶峰温移向高温,峰宽变窄,结晶速率提高,半结晶时间缩短。Liu 和 Wu^[38]认为, CN 的存在虽然未改变 PP 的晶体结构,但是却降低了 PP 的玻璃化转变温度,相应地提高了 PP 的结晶速率。

3.3 改变晶型比例

多数晶相的晶型会因为无机粒子的存在而发生变化。Zhang 等^[39]等将经过处理的纳米 CaCO_3 粒子与 PP 经双螺杆挤出机共混后发现,纳米粒子的引入使 PP 的球晶变小,结晶不完善,球晶生长速率下降,并引发 β 型 PP 晶体的形成。

而且,无机刚性粒子的尺寸也是影响晶相晶型的一个因素。杨军等^[40]研究了不同尺寸粒子的 CaCO_3 对 PP 晶型的影响,认为直径微 $0.5\mu\text{m}$ 的 CaCO_3 有促进 PP^β 晶生成的作用,而直径为 $0.1\mu\text{m}$ 的 CaCO_3 却没有这种作用。

3.4 细化了晶体尺寸

无机粒子的存在,可使晶相在相同时间内晶核密度提高,大量的晶核在生长过程中受到相邻球晶的排挤而无法生成完善的大球晶,于是球晶尺寸变小,晶界逐渐模糊,当无机粒子的质量分数增加到一定程度时,球晶尺寸趋于稳定。Pralay 等^[41]用 SALS 和 POM 研究了 PP-MA 和 PPCNs 的球晶结构,结果表明分散的 CN 粒子使晶核密度增加,进而减小了球晶尺寸。Wang 等^[42]研究了添加不同增容剂的 PP/ BaSO_4 共混体系后发现,增强 PP/ BaSO_4 之间的相互作用,可以提高 BaSO_4 的成核活化能,使 PP 基体的球晶密度变大,球晶尺寸变小。

3.5 提高了结晶度

无机粒子的存在,可使晶相的成核密度增大,从而提高了结晶度。Wang 等^[42]通过 WAXD 研究了 PP 的结晶度,认为不同的增容剂对 PP 结晶度的影响不同,PP 的结晶度随 PP/ BaSO_4 之间相互作用的增强而逐渐增加。

4 小 结

综上所述,在聚合物共混改性过程中,不同组分的添加对体系结晶行为的影响是多种多样的。国内外众多学者在这方面做了大量的研究,并从中得到了许多具有实用价值的理论。但至今,定量甚至是半定量的描述含晶相组分的共混体系的结晶行为仍然非常困难,并且还存在其他许多尚未解决的难题。这些问题的存在,表明对这一领域还需做更深层次的研究。

参考文献:

- [1] Zhong Z, Guo Q. *Polymer*, 2000, 41; 1711~1718.
- [2] Vincent H M, Robert E P. *Macromolecules*, 2002, 35; 5338~5341.
- [3] Shiao W K, Shih C C, Feng C C. *Macromolecules*, 2003, 36; 6653~6661.
- [4] 陈晔, 马桂秋, 沈宁祥. *高分子材料科学与工程*, 2002, 18 (6); 178~183.
- [5] An Y, Dong L, Li L X, et al. *Europ Polym J*, 1999, 35; 365~369.
- [6] Chin F C, Li M T. *Polymer*, 2003, 44; 8013~8023.
- [7] Jenkins M J. *Polymer*, 2001, 42; 1981~1986.
- [8] Jiang X L, Zhang Y, Zhang Y X. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2004, 42; 1181~1191.
- [9] 刘治球, 许家瑞. *高分子学报*, 2002, 19 (8); 577~581.
- [10] Li C, Tian G, Zhang Y, Zhang Y. *Polym Test*, 2002, 21; 919~926.
- [11] D'orazio L, Guarino R, Mancarella C, et al. *J Appl Polym Sci*, 2001, 79; 2286~2298.
- [12] 张秀芹, 朱磊, 赵莹, 等. *高分子学报*, 2004, 1; 70~73.
- [13] Chiu F C, Peng C G. *Polymer*, 2002, 43; 4879~4886.
- [14] Wang W, Tang L, Qu B. *Eur Polym J*, 2003, 39; 2129~2134.
- [15] Chiu W Y, Wang F T, Chen L W, et al. *Polym Degrad Stabil*, 2000, 67; 223~231.
- [16] Shimizu K, Wang H, Wang Z, et al. *Polymer*, 2004, 45; 7061~7069.
- [17] Qiu Z, Takayuki I, Toshio N. *Polymer*, 2003, 44; 2503~2508.
- [18] Li J, Shanks R A, Long Y. *Polymer*, 2001, 42; 1941~1951.
- [19] Li J, Shanks R A, Olley G H, Greenway G R. *Polymer*, 2001, 42; 7685~7694.
- [20] Chen H L. *Polymer*, 2000, 41; 5157~5164.
- [21] Li Y, Kaito A. *Polymer*, 2003, 44; 8167~8176.
- [22] 杨其, 田野春, 毛益民, 等. *高分子材料科学与工程*, 2004, 20(5); 155~158.
- [23] Shieh Y T, Le M S, Chen S A. *Polymer*, 2001, 42; 4439~4448.
- [24] Nujalee D, Pitt S, Manit N. *Polymer Testing*, 2004, 23; 187~194.
- [25] Tang T, Lei Z L, Zhang X Q, et al. *Polymer*, 1995, 36; 5061~5063.
- [26] Psarski M, Pracella M, Galeski A. *Polymer*, 2000, 41; 4923~4932.
- [27] Fu Q, Men Y, Strobl G. *Polymer*, 2003, 44; 1927~1933.
- [28] Qiu Z, Ikehara T, Nishi T. *Polymer*, 2003, 44; 2799~2806.
- [29] Saito M, Inoue Y, Yoshie N. *Polymer*, 2001, 42; 5573~5580.
- [30] Yoshie N, Fujiwara M, Ohmori M, et al. *Polymer*, 2001, 42; 8557~8563.
- [31] Chen H L, Wang S F. *Polymer*, 2000, 41; 5157~5164.
- [32] Patcheak T D, Jabarin S A. *Polymer*, 2001, 42; 8975~8985.
- [33] Takayuki I, Hironori K, Zhaobin Q. *Macromolecules*, 2005, 38; 5104~5108.
- [34] 张莉, 沈宁祥, 袁晓燕, 周恒. *高分子材料科学与工程*, 2001, 17(4); 166~168.
- [35] 容敏智, 章明秋, 潘顺龙, Friedrich K. *高分子学报*, 2004, 2; 184~190.
- [36] 万炜涛, 于德梅, 周宛棣, 苏楠楠. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19(6); 156~163.
- [37] Saujanya C, Radhabishnan S. *Polymer*, 2001, 42; 6723~6731.
- [38] Liu X, Wu Q. *Polymer*, 2001, 42; 10013~10019.
- [39] Zhang Q X, Yu Z Z, Xie X L, et al. *Polymer*, 2004, 45; 5985~5994.
- [40] 杨军, 刘万军, 陈广新, 刘景江. *高分子学报*, 2001, 3; 383~386.
- [41] Pralay M, Pham H N, Masami O. *Macromolecules*, 2002, 35; 2042~2049.
- [42] Wang K, Wu J S, Ye L, et al. *Composites: Part A*, 2003, 34; 1199~1205.

(下转第 81 页)

- [14] 平栗泽一, 等. JP 3,212,464, 1991.
- [15] 徐芸莉, 倪勇. 新型建筑材料, 2003, 9:6~9.
- [16] 李忠铭, 陈卫航, 杜金萍. 郑州大学学报, 2004, 25(2):16~19.
- [17] 4 李忠铭, 万昆, 郑琦. 材料保护, 2004, 37(9):7~9.
- [18] 房俊卓, 徐崇福. 第五届氟树脂及氟涂料技术研讨会论文集, 2004, 75.
- [19] Kim D K, Lee S B, Doh K S. J Colloid Interface Sci, 1998, 05:417~422.
- [20] Kim D K, Lee S B. J Colloid Interface Sci, 2002, 247:490~493.
- [21] 周晓东, 孙道兴. 合成树脂及塑料, 2004, 3(21):69~72.
- [22] 颜立成, 来国桥, 鲍利华. 杭州师范学院学报(自然科学版), 2002, 2:39~43.
- [23] Kim D K, Lee S B, Doh K S, et al. J Appl Polym Sci, 1999, 74:1917~1926.
- [24] Tsibouklis J, Stone M, Thorpe A A, et al. Int J Adhes Adhes, 2000, 20:91~96.
- [25] Furukawa Y, Yoneda T. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2003, 41:2704~2714.
- [26] Fujiwara H, Narita T, Hamana H. J Fluorine Chem, 2004, 125:1279~1285.
- [27] 吴真洁, 徐国瑞. 辽宁化工, 2003, 32(2):75.
- [28] 王升, 王宝龙, 王存孝. CN 465,602, 2004.
- [29] 王存孝, 王升, 王宝龙. CN 1,432,613, 2003.
- [30] 卿凤翎, 韦昌青. CN 1,405,209, 2003.
- [31] 刘新烁, 张招贵, 黄婷, 等. 有机硅材料, 2003, 6(17):26~29.
- [32] 曾毓华. 氟碳表面活性剂. 北京:化学工业出版社, 2001, 45.
- [33] Franez M. EP 380,972, 1990.
- [34] 谷国团, 张志军, 党鸿辛. 摩擦学学报, 2002, 3:170.
- [35] 幸松民, 王一路. 有机硅合成工艺及产品应用. 北京:化学工业出版社, 2000, 445.

Preparation and Application of Fluorosilicone Polymer

YI Chang-feng, GUO Jun-ping, GAO-Qing, XU Zu-shun

(College of Chemistry and Material Science, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: Fluorosilicone polymer has many excellent properties, such as high and low temperature-resistant, climate-resistant, corrosion-resistant, water-and-oil-resistant, and chemical stability. Therefore, it attracts increasing attention from many scientists in recent years. In this paper, the preparation and application of the fluorosilicone polymer are introduced.

Key words: Fluorosilicone polymer; Fluorine-containing polymer; Silicon-containing polymer; Preparation

(上接第 76 页)

Progress in Studies of the Crystallization Behaviors of the Crystal Polymer in Two Components Blend

GONG ChangHua, SUN Hui, SHENG Jing

(School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: For the blends systems with two components including crystal polymer, the crystallization behaviors of the crystal polymer will be influenced by other component, the structure and properties of the materials will be changed finally. During improving the properties of the polymer blends including crystal polymer, the influence of blends on the crystallization behaviors, such as the crystallization rate, crystalline style and crystalline size, are reviewed in present article.

Key words: Blends; Crystal; Crystallization behaviors