

# Flory 状态方程理论研究 PS/PMMA/SAN 相行为

唐 萍 李光宪

(四川大学高分子材料科学与工程系, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

**摘要** 将改进的 Flory 状态方程理论(EOS)引入含“分子内链段排斥性相互作用”的高分子共混物中, 研究含无规共聚物的三元共混体系聚苯乙烯(PS)/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/聚苯乙烯-丙烯腈(SAN)无规共聚物的相行为, 建立相应的适用于含无规共聚物三元共混体系 Spinodal 方程. 用 PS、PMMA、PAN 的特征参数及其链段间相互作用参数分别计算相应共聚物的特征参数, 由二元相互作用模型计算均聚物-共聚物间的相互作用能参数. 在运用 EOS 理论研究三元均聚物共混体系相行为基础上, 进一步预测 PS/PMMA/SAN 体系的相行为, 计算并绘制不同温度下的 Spinodal 曲线并进行实验验证, 理论计算与实验结果吻合. 结果表明, EOS 理论可以克服经典平均场理论的缺陷, 成功描述含分子内排斥作用共混体系相行为与共聚物组成及温度之间的关系.

**关键词** 无规共聚物; Flory 状态方程理论; 聚合物共混物; 相容性

**中图分类号** O 631

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2000)01-0136-04

对含无规共聚物的聚合物共混物相行为的广泛研究表明<sup>[1]</sup>, 即使共混物中不同链段间不存在特殊相互作用, 共混物也可能在某一共聚物组成及温度范围内相容, 只要共混物中至少含有一个无规共聚物, 且共聚物中不同链段间存在强烈的排斥性相互作用. 目前这类体系的研究工作基本上是在经典 Flory-Huggins 平均场理论基础上开展的<sup>[1~4]</sup>, 然而由于该理论模型本身存在局限性, 因此寻求新的理论框架以弥补经典平均场理论的不足, 预测这类体系在不同条件下的相行为已成为人们努力追求的目标. 近年来因考虑了高分子本身的性质, 模型较平均场理论更合理. 完善的 Flory 状态方程在研究聚合物共混物的相行为方面日益受到重视<sup>[5]</sup>. 目前 EOS 理论研究含有共聚物的二元共混体系相行为, 已获得满意结果<sup>[6~9]</sup>. 但用此理论预测含有无规共聚物的三元高分子共混体系尚未见报道. 本文在用改进的 EOS 研究三元均聚物共混体系相行为的基础上<sup>[10~12]</sup>, 将所得理论方程进一步推广到 PS/PMMA/SAN 体系, 计算该体系的 Spinodal 方程曲线, 并进行实验验证.

## 1 理论部分

Flory 状态方程如下<sup>[13~16]</sup>:

$$\frac{\tilde{p}\tilde{V}}{\tilde{V}} = \frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{V}\tilde{T}} \quad (1)$$

式中, 对比温度  $\tilde{T} = T/T^*$ , 对比体积  $\tilde{V} = V/V^*$ , 对比压力  $\tilde{p} = p/p^*$ ,  $T^*$ ,  $V^*$  和  $p^*$  是 EOS 参数,  $V^*$  是在 0 K 温度时的特征体积(hard core volume or incompressible volume). 由热膨胀系数  $\alpha$ 、热压系数  $\gamma$  和状态方程可算出均聚物的特征参数  $T^*$ ,  $V^*$  和  $p^*$ . 根据 Flory 结合规则, 共混物的特征参数可由相应共混组分的特征参数求得<sup>[11]</sup>, 若固定共聚物的特征参数, 则含共聚物的共混物与均聚物共混物的特征参数的数学表达式相同, 因此由统计热力学配分函数得到的含共聚物的三元共混体系与三元均聚物体系的热力学函数表达式也相同. 含有 EOS 参数的三元共混体系的 Helmholtz 共混自由能为<sup>[15]</sup>:

$$\frac{\Delta F^m}{N k T} = \left[ \frac{\Phi_1}{r_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{r_2} \ln \Phi_2 + \frac{\Phi_3}{r_3} \ln \Phi_3 \right] + 3 \left\{ c_1 \Phi_1 \ln \left[ (\tilde{V}_1^{1/3} - 1) / (\tilde{V}^{1/3} - 1) \right] + \right.$$

收稿日期: 1999-02-01.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 59673032, 29874042)资助

联系人简介: 李光宪(1955年出生), 男, 博士, 博士生导师, 从事高分子化学、多组分高子和高分子材料成型加工等研究

$$\begin{aligned}
& c_2 \Phi_2 \ln [(\tilde{V}_2^{1/3} - 1)/(\tilde{V}^{1/3} - 1)] + c_3 \Phi_3 \ln [(\tilde{V}_3^{1/3} - 1)/(\tilde{V}^{1/3} - 1)] \} + \\
& \frac{V_i^*}{kT} \{ [\Phi_1 p_1^* (1/\tilde{V}_1 - 1/\tilde{V}) + \Phi_1 \theta_1 (X_{12}/\tilde{V} - T\tilde{V}Q_{12})] + \\
& [\Phi_2 p_2^* (1/\tilde{V}_2 - 1/\tilde{V}) + \Phi_2 \theta_2 (X_{23}/\tilde{V} - T\tilde{V}Q_{23})] + \\
& [\Phi_3 p_3^* (1/\tilde{V}_3 - 1/\tilde{V}) + \Phi_3 \theta_3 (X_{13}/\tilde{V} - T\tilde{V}Q_{13})] \} \quad (2)
\end{aligned}$$

式中,  $\Delta F^m$  是 Helmholtz 共混自由能, 对于聚合物共混物,  $\Delta F^m = \Delta G^m$ ,  $r_i$  是组分  $i$  的链段数目,  $\Phi_i$  是组分  $i$  的体积分数,  $V_i^*$  是组分  $i$  中每个链段的不可压缩体积,  $c_i$  是组分  $i$  中每个链段的外自由度,  $c$  是共混物中每个链段的平均外自由度:

$$c_1 = \frac{p_1^* V_1^*}{kT_1^*}, c_2 = \frac{p_2^* V_2^*}{kT_2^*}, c_3 = \frac{p_3^* V_3^*}{kT_3^*} \quad (3)$$

$$c = c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2 + c_3 \Phi_3 \quad (4)$$

$k$  是玻尔兹曼常数,  $\theta_i$  是组分  $i$  中每个链段与其它组分的接触位置分数 (site fraction).

$$\theta_i = (s_i/s) \Phi_i \quad (5)$$

式中,  $s$  是分子间的接触对总数,  $s = s_1 \Phi_1 + s_2 \Phi_2 + s_3 \Phi_3$ ,  $s_i$  是组分  $i$  中每个链段与其它组分的接触对数, 由 Bondi 方法<sup>[17]</sup>计算得到  $X_{ij}$  ( $i = 1, 2, 3, j = i+1, 3$ ) 是共混聚合物间的二元相互作用能参数, 根据二元相互作用模型<sup>[1, 2, 18]</sup>, 均聚物 1 与无规共聚物 2 ( $C_y D_{1-y}$ ) 间的二元相互作用能参数为:

$$X_{12} = yX_{1C} + (1-y)X_{1D} - y(1-y)X_{CD} \quad (6)$$

设共聚物中各共聚单元的特征参数与相应的均聚物相同, 共聚物 2 ( $C_y D_{1-y}$ ) 的特征参数可由 Flory 结合规则得到<sup>[7, 8]</sup>:

$$p_2^* = yp_c^* + (1-y)p_d^* - y(1-y)X_{CD} \quad (7)$$

$$1/T_2^* = [yp_c^*/T_c^* + (1-y)p_d^*/T_d^*]/p^* \quad (8)$$

$$V_2^* = y^2 V_c^* + 2y(1-y)V_{CD}^* + (1-y^2)V_d^* \quad (9)$$

$$V_{CD}^* = [(V_c^{*1/3} + V_d^{*1/3})/2]^3 \quad (10)$$

三元聚合物共混体系的 Spinodal 方程为:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \Phi_1^2} \cdot \frac{\partial^2 G}{\partial \Phi_2^2} - \left( \frac{\partial^2 G}{\partial \Phi_1 \partial \Phi_2} \right)^2 = 0 \quad (11)$$

将式(2)代入式(11)中, 可得 Spinodal 曲线方程 该方程的表达式冗长, 其求解方法与三元均聚物共混物相同<sup>[11]</sup>.

## 2 实验部分

### 2.1 聚合物及聚合物共混物的制备

自制均聚物 PS、PMMA 以及无规共聚物 SAN. 用偶氮二异丁腈 (AIBN) 作引发剂, 苯作溶剂, 反应温度为 70℃, 通过自由基溶液聚合反应制得. 将合成反应完毕后的产物溶液缓慢滴加到过量甲醇中, 减压过滤、提纯得沉淀产物, 将其放入真空烘箱中, 于 60℃ 真空干燥至产物恒重. 本实验采用了控制转化率的一次投料法, 以期获得所需要的共聚物组成.

将一定重量比的几种聚合物共同溶解在四氢呋喃中, 再缓慢倒入过量甲醇中, 经减压过滤、提纯得沉淀产物, 将此产物放入 60℃ 真空烘箱干燥至产物恒重得共混物.

### 2.2 共聚物组成及聚合物分子量的测试

利用 C、H、N 元素分析法测定各共聚物的实际组成, 用聚合物重复单元的摩尔体积表示体积分数. 聚合物分子量以 PS 为基准, 用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定.

### 2.3 相容性判定

DSC 法测定共混物相容性是通过测定共混物的玻璃化温度  $T_g$  判定共混物的相容性, 相容的共混物只有一个  $T_g$ . 但本实验中的共混组分 PS、PMMA 的  $T_g$  相差不大, 一般的 DSC 测试难以分辨该共混体系的相容性, 因此利用建立在焓差基础上的物理老化技术<sup>[19]</sup>. 在进行物理老化技术测试时, 先将

试样加热到初始温度(433 K)保持10 m in, 再以80 K/m in 的速率将其急冷到老化温度  $T_a = 368$  K ( $T_a$  比二元对的  $T_g$  低5~ 10 K), 在  $T_a$  温度下保持24~ 80 h 以上, 用差示扫描量热测定, 升温速率为20 K/m in. 将共混试样在所测温度下等温退火20 m in, 然后迅速冷却至老化温度, 再按上述操作方式进行相容性测试

### 3 结果与讨论

从式(6)可见, 当两个均聚物共混时,  $X_{12} = X_{ij}$ , 即均聚物-均聚物共混物的相容性由两个均聚物间的相互作用能参数决定. 一般情况下, 只有当  $X_{12} < 0$ , 即组分间存在特殊相互作用时体系才有可能相容. 本实验体系 PS/PMMA/SAN 各单体单元间的二元相互作用能参数为<sup>[20]</sup>:  $X_{SMMA} = 0.76 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $X_{MMA-AN} = 17.18 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $X_{SAN} = 28.17 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 从这些相互作用参数可知: 由单体单元 S、MMA、AN 形成的均聚物彼此间是不相容的(当分子量较大时), 因为它们之间的  $X_{12} > 0$ , 其中共聚物 SAN 分子内的 S-AN 间的排斥性相互作用最大. 根据方程(6)计算 PMMA 与共聚物  $S_y\text{AN}_{(1-y)}$  的相互作用能参数与共聚物  $S_y\text{AN}_{(1-y)}$  组成  $y$  之间的关系见图1. 图1表明, 当共聚物 SAN 中 S 的体积含量在 66%~ 92% 范围内时, PMMA 与 SAN 间的相互作用能参数  $X_{12} < 0$ , 即此时 PMMA 与 SAN 相容, 存在“相容窗口”, 这种使体系相容的驱动力来自共聚物中共聚单体单元间的排斥性相互作用( $X_{SAN}$ )  $> 0$ .

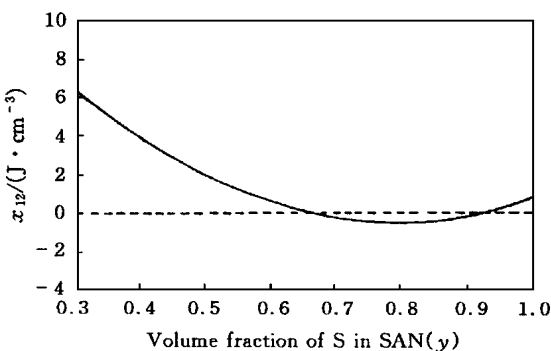


Fig 1 Interaction energy density parameters for blend PMMA/SAN calculated from equation (6)

本文 SAN 中 S 的体积分数为 86%, 落在相容窗口内. 计算 Spinodal 方程所需聚合物的特征参数见表1<sup>[20]</sup>. Spinodal 方程是含两个独立变量、表达式繁杂的非线性方程, 不易求其解析解, 因此运用计算机通过循环方法求解, 从而得到一系列不同温度下的 Spinodal 方程的数值解, 并用计算机图形显示相应的 Spinodal 三角形曲线, 理论模拟的 Spinodal 曲线及实验所测的相容、不相容点如图2所示.

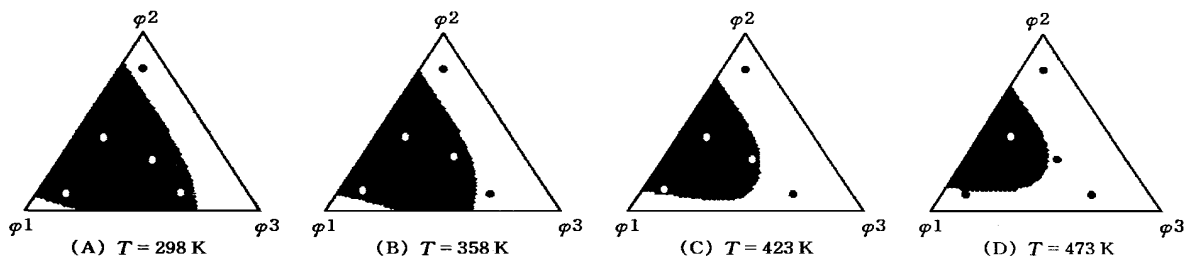


Fig 2 Calculated Spinodals of blend ratio variation with temperature for PS/PMMA/SAN based upon modified Flory's EOS

Experimental miscible point; experimental immiscible point 87% S in SAN.  $\varphi_1$ : PS (degree of polymerization  $r_1 = 117$ );  $\varphi_2$ : PMMA (Degree of polymerization  $r_2 = 256$ );  $\varphi_3$ : SAN (Degree of polymerization  $r_3 = 154$ )

Table 1 EOS parameters of polymers<sup>[8]</sup>

Polymer	$V_{\varphi}^* / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$p^* / (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})$	$T / \text{K}$
PS	0.846 6	453	8 942
PMMA	0.764 3	562	8 474
PAN	0.779 8	810	11 680

由图2可知, 由改进 EOS 理论模拟计算的 Spinodal 曲线与实验所测相容、不相容点吻合. 图中由 Spinodal 曲线所包围的不相容范围始终与 1-2 边相交, 即无规共聚物 SAN 能部分改善 PS/PMMA 的相容性; 相容性随共混物组成发生变化, 且不相容范围随温度升高而减小, 表明这一体系在本实验条件

下表现为低临界共溶温度现象(LCST). 因此可通过控制共混组成及改变温度等达到简单有效调控共混物相容性的目的

### 参 考 文 献

- 1 Gerrit ten Brinke, Karasz F. E., MacKnight W. J. . *Macromolecules*[J], 1983, **16**: 1 827—1 832
- 2 Paul D. R., Barlow J. W. . *Polymer*[J], 1984, **25**: 487—494
- 3 Cowie J. M. G., Lath D. . *Macromol Chem. Macromol Suppl* [J], 1988, **16**: 103—108
- 4 Cowie J. M. G. . *Polymer*[J], 1990, **31**: 486—489
- 5 TANG Ping(唐 萍), LI Guang-Xian(李光宪). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 1998, **19**(3): 477—482
- 6 Shimizu T. . *Macromolecules*[J], 1990, **23**: 4 978—4 982
- 7 Shimizu T., Inai K. . *Polymer*[J], 1991, **32**: 73—78
- 8 Won Ho Jo, Moo Sung Lee . *Macromolecules*[J], 1992, **25**: 842—848
- 9 Moo Sung Lee, Sang Cheol Lee, Suk Hoon Chae *et al.* . *Macromolecules*[J], 1992, **25**: 4 339—4 344
- 10 TANG Ping(唐 萍), LI Guang-Xian(李光宪). *Preprints of Polymer Conference, (全国高分子学术论文报告会论文集)* [C], Guangzhou, China, 1997, F209—210
- 11 TANG Ping(唐 萍), LI Guang-Xian(李光宪). *Polymeric Materials Sci and Eng (高分子材料科学与工程)* [J], 1999, **15**(4): 12—14
- 12 Klotz S., Cantow H. J. . *Polymer*[J], 1990, **31**: 315—322
- 13 Flory P. J. . *J. Am. Chem. Soc* [J], 1965, **87**: 1 833—1 837
- 14 Eichinger B. E., Flory P. J. . *Trans Faraday Soc* [J], 1968, **65**: 2 035—2 065
- 15 Abe A., Flory P. J. . *J. Am. Chem. Soc* [J], 1965, **87**: 1 837—1 846
- 16 Flory P. J., Orwoll R. A., Vrij A. . *J. Am. Chem. Soc* [J], 1964, **86**: 3 515—3 520
- 17 Bondi A. . *J. Phys. Chem.* [J], 1964, **68**: 441—451
- 18 Kamboor R. P., Bendler J. T., Bopp R. C. . *Macromolecules*[J], 1983, **16**: 753—757
- 19 Bosma M., Gerrit ten Brinke, Ellis T. S. . *Macromolecules*[J], 1988, **21**: 1 465—1 470
- 20 Nishimoto M., Keskkula H., Paul D. R. . *Polymer*[J], 1989, **30**: 1 279—1 286

## Studies of Phase Behavior in Blends of PS/PMMA/SAN By Using Flory's Equation of State Theory

TANG Ping, LI Guang-Xian\*

(Department of Polymeric Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract** Modified Flory's equation of state theory (EOS) was extended to study the phase behavior of ternary blends PS/PMMA/SAN containing a copolymer. EOS parameters (the characteristic parameters) for copolymer SAN were evaluated from those for the constituent monomer segments by using proper combining rules, and binary segmental interaction energy density parameters between homopolymer and copolymer were computed by using simple binary interaction model. The phase behavior of the ternary blend PS/PMMA/SAN was predicted over a wide temperature range and the calculated Spinodal curves agreed satisfactorily with the experimental data.

**Keywords** Random copolymer; Flory equation of state; Blends of polymer; Miscibility

(Ed: H, L)