

[综合评述]

## 多组分聚合物体系热力学理论研究进展\*

唐 萍 李光宪 黄 锐

(四川联合大学塑料工程系, 成都, 610065)

**摘要** 概述了多组分聚合物体系热力学理论研究中, 从经典的 Flory-Huggins 平均场理论到 Prigogine-Flory 现代状态方程理论(EOS)的发展历程, 着重讨论了用 Flory 的 EOS 及其简化理论研究各种类型聚合物共混体系相容性的发展状况

**关键词** 聚合物共混物, 相容性, 热力学

**分类号** O 631

开展对多组分高分子体系相行为规律的理论研究和体系相容性的预测, 对于研制开发新的高分子材料, 拓宽高分子共混体系相容性的分子设计理论和预测技术, 改变现有共混材料相容性研究的盲目性等方面有重要意义。本文综述了多组分高分子体系相容性热力学现代理论的发展过程, 指出了经典平均场理论的缺陷和由此发展起来的状态方程及其简化理论在多组分高分子体系相行为领域中应用的最新进展

### 1 Flory-Huggins 晶格模型及其局限性

Flory<sup>[1,2]</sup>和Huggins<sup>[3]</sup>将Hidbrand 的严格正规溶液理论应用于高分子溶液体系, 即共混自由能等于理想溶液的自由能(结合熵 $-T\Delta S_m$ )加上一个Van laar 焓( $\Delta H_M$ ):  $\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$ 。为了计算 $\Delta S_M$ , 提出了著名的F-H 晶格模型。Flory<sup>[1,2]</sup>认为高分子溶液比低分子化合物的排列方式少得多, 因而混合熵 $\Delta S_M$ 远小于后者。后来Scott和Tompa将F-H 聚合物溶液理论推广到聚合物共混体系, 其 $\Delta S_M$ 最小。F-H 理论圆满解释了为什么2个高聚物共混很难得到1个均相共混物。 $\Delta H_M$ 与共混物中新的接触对的形成有关, 正比于相互作用参数 $\chi$ , 因此 $\Delta G_M$ 中唯一与分子性质有关的参数就是 $\chi$ 。F-H 理论由于其简单性和所需实验参数少的特点广泛用于研究聚合物共混物的相行为。实验证明F-H 模型过分简化, 不能解释大多数聚合物溶液和聚合物共混物的普遍特点: 相容的聚合物共混物随着温度升高发生相分离; 甚至不能定性解释 $\chi$ 对浓度依赖的物理意义。因为F-H 理论在推导过程中作了如下假设: (1)忽略混合过程中的体积变化, 然而混合过程中体积表现为收缩( $\Delta V_M < 0$ ); (2)忽略 $\Delta V_M$ 对 $\Delta S_M$ 和 $\Delta H_M$ 的影响。这种体积收缩即使高分子和溶剂相互作用增强( $\Delta H_M < 0$ ), 又使共混物中链段的排列方式(几率)减小( $\Delta S_M < 0$ ), 净结果使 $\Delta G_M > 0$ , 不利于共混相容。Pigogine从体积变化发现溶剂化熵为负, 假设了溶液的分子理论。

### 2 Prigogine-Flory 状态方程理论(EOS)

#### 2.1 Prigogine 自由体积概念的引入

Prigogine<sup>[4]</sup>考虑了液体本身的性质, 用 $3cN$  ( $0 < c < 1$ )个自由度描述 $N$ 个 $r$ -聚分子, 用

收稿日期: 1996-10-23 联系人: 李光宪. 第一作者: 唐 萍, 女, 27岁, 博士研究生

\* 国家自然科学基金(批准号: 29474151, 29434011)资助课题

一个无因次比值对比温度( $\tilde{T}$ )表征自由体积:

$$\tilde{T} = (c/r)kT\epsilon^* = T/T^* \quad (0 < c < 1) \quad (1)$$

与此类似, 对比体积 $\tilde{V} = V/V^*$ , 对比压力 $\tilde{p} = p/p^*$ (式中带“\*”的量是指恒定特征参数),  $V^*$ 是在温度为0 K时的特征体积, 又称为“硬核体积”,  $\epsilon^*$ 是内聚能参数.  $\tilde{T}$ 为外自由度具有使体系膨胀的热能与体系内聚能的比值. 由于 $0 < c < 1$ , 所以通过 $c$ 的引入和与自由度有关的这些对比参数都反映了液体本身的性质, 其与链的结构有关. 按照统计力学的观点, 自由度直接决定构型配分函数, 因而通过将自由度引入对比参数, 就决定了进入配分函数的形式只能是这些对比参数. Prigogine及其合作者推导出构型配分函数并借用LJD晶胞模型, 用假定的晶胞势能推出了相应的状态方程. LJD晶胞模型的主要缺点是忽略了液体的随机性.

## 2.2 Flory 状态方程理论(EOS)

2.2.1 单组分流体的状态方程 Flory<sup>[1,2]</sup>借用Prigogine构型配分函数的形式, 所不同的是用简单液体的van der Waals势能修正晶格能, 即晶格能与比容成反比, 从而推导出相应的状态方程

$$\tilde{p}\tilde{V}/\tilde{T} = [\tilde{V}^{1/3}/(\tilde{V}^{1/3} - 1)] - 1/(\tilde{V}\tilde{T}) \quad (2)$$

常压下,  $\tilde{p} \rightarrow 0$ , 方程(2)变为

$$\tilde{T} = (\tilde{V}^{1/3} - 1)/\tilde{V}^{4/3} \quad (3)$$

对比体积 $\tilde{V}$ 与热膨胀系数 $\alpha$ 有如下关系:

$$\tilde{V}^{1/3} = 1 + (\alpha\tilde{T}/3)/(1 + \alpha\tilde{T}) \quad (4)$$

对状态方程(2)进行微分有

$$p^* = \gamma T \tilde{V}^2 \quad (5)$$

式中 $\gamma$ 为热压系数,  $\alpha$ 和 $\gamma$ 有如下关系:

$$\alpha = (1/\tilde{V}) \partial \tilde{V} / \partial \tilde{T}, \quad \gamma = (1/\tilde{V}) (\partial \tilde{V} / \partial \tilde{p})_T \quad (6)$$

由 $\alpha$ 和 $\gamma$ , 根据方程(3)~(5)可算出单组分 $T^*$ 、 $V^*$ 和 $p^*$ .

2.2.2 聚合物溶液的状态方程 假设共混是无规的, 共混物中链段特征体积相同, 即链段的选择是任意的, 则共混物配分函数的表达式除多1个结合配分函数外, 与单组分的表达式形式相同, 但共混物的特征参数与共混物的组成有关, 其特征参数及热力学函数表达式<sup>[1,2]</sup>及特征压力 $p^*$ 为:

$$p^* = \Phi_1 p_1^* + \Phi_2 p_2^* - \Phi_1 \theta X_{12}, \quad X_{12} = s_1 \Delta \eta / 2V^* \quad (7)$$

式中,  $X_{12}(\text{J}/\text{cm}^3)$ 是相互作用能密度参数,  $s_1$ 是接触位数,  $\Delta \eta / 2V^*$ 是每个接触对的能量. 这里的 $\Phi_1$ 、 $\Phi_2$ 是链段分数, 不同于F-H理论中的体积分数,  $\theta_1$ 、 $\theta_2$ 是位置分数

$$\theta_2 = 1 - \theta_1 = s_2 \Phi_2 / (s_1 \Phi_1) + s_2 \Phi_2 \quad (8)$$

共混物的特征温度 $T^*$ 为:

$$1/T^* = (\Phi_1 p_1^* / T_1^* + \Phi_2 p_2^* / T_2^*) / p^* \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_M = RT (n_1 \ln \Phi_1 + n_2 \ln \Phi_2) + 3N \bar{r} V^* \{ \Phi_1 p_1^* \tilde{T}_1 \ln [(\tilde{V}_1^{1/3} - 1) / (\tilde{V}^{1/3} - 1)] + \Phi_2 p_2^* \tilde{T}_2 \ln [(\tilde{V}_2^{1/3} - 1) / (\tilde{V}^{1/3} - 1)] + \\ N \bar{r} V^* [\Phi_1 p_1^* (\tilde{V}_1^{-1} - \tilde{V}^{-1}) + \Phi_2 p_2^* (\tilde{V}_2^{-1} - \tilde{V}^{-1}) + \Phi_1 \theta X_{12} / \tilde{V}] \} \end{aligned} \quad (10)$$

式中,  $n_1$ 、 $n_2$ 是组分1、2的摩尔数,  $N$ 是共混物的分子总数,  $\bar{r}$ 是共混物的平均链段数目. 与F-H中的 $\Delta G_M$ 比较, 方程(10)中多了自由体积的贡献. 状态方程的贡献不能简单地解释为“自由体积”的变化, 因其还与 $X_{12}$ 有关, 如方程(6)和(9), 热力学函数也与 $X_{12}$ 有关, 如方程(7),  $X_{12}$ 可看成是在恒定的 $\tilde{V}$ 下, 表示分子间相互作用交换焓的贡献.

2.2.3 Patterson 关于聚合物溶液EOS理论的简化形式及其应用 将式(10)与F-H晶格模

型中聚合物溶液理论的  $\Delta G_M$  对比, 可得一个新的 F-H 相互作用参数,

$$\chi_{12} = p_1^* V_1^* / RT \Phi_2^2 \{ 3 \tilde{T}_1 \ln [ (\tilde{V}_1^{1/3} - 1) / (\tilde{V}_1^{1/3} - 1) ] + \tilde{V}_1^{1/3} - \tilde{V}_1^{1/3} + (V_1^* \chi_{12} / \tilde{V}_1) \Phi_2^2 \} \quad (11)$$

式中  $\chi_{12}$  可展开成  $\Phi_2$  的指数形式, 即 EOS 理论中的  $\chi_{12} = \chi_{12}^0 + \chi_{12}^1 \Phi_2 + \chi_{12}^2 \Phi_2^2$

当忽略浓度 ( $\Phi_2 \rightarrow 0$ ) 以及  $p_1^*$ 、 $p_2^*$  和  $p^*$  的差异, 则有:

$$\chi_{12}^0 = \frac{-U_1}{T} \cdot \frac{\chi_{12}}{p_1^*} + \frac{C_{p1}}{2R} \tau = r \left[ \frac{\tilde{V}_1^{1/3}}{\tilde{V}_1^{1/3} - 1} \frac{\chi_{12}}{p_1^*} + \frac{\tilde{V}_1^{1/3}}{2(4/3 - \tilde{V}_1^{1/3})} \right] \tau \quad (12)$$

式中,  $\tau = 1 - T_1^*/T_2^*$ ,  $U_1$  是溶剂的摩尔构型能,  $-U_1$  是溶剂的蒸发能,  $C_{p1}$  是溶剂的构型热容。这两个变量可通过 Flory 模型<sup>[1,2]</sup>所假定的 Van der Waals 液体, 用状态方程变量来表达。因此,  $\chi_{12}^0$  可通过状态方程数据求出。从上面的方程可以看出, 状态方程对  $\chi_{12}^0$  的贡献也不仅仅是自由体积项 ( $\tau$ ), 还应包括相互作用能项 ( $\chi_{12}$ ), Patterson<sup>[5,6]</sup> 认为

$$\chi_{12} = \chi(\text{相互作用能差异}) + \chi(\text{自由体积差异}) \quad (13)$$

Patterson 简化理论能成功地预测聚合物溶液的一些热力学现象, 如低临界共溶温度 (LCST) 和 UCST 的相分离行为, 半定量预测聚合物分子量对临界温度的影响<sup>[7]</sup>, 在常压下<sup>[7~9]</sup>或高压下<sup>[10,11]</sup>处理聚合物-溶剂体系的相图

## 2.3 Prigogine-Flory EOS 理论的推广及应用

2.3.1 状态方程用于二元聚合物共混体系 M d M aster<sup>[12]</sup> 最早将 P-F 的 EOS 理论用于二元聚合物共混物, 他对 EOS 理论进行了适当的补充和归纳, 加了一项 Flory 原始理论中没有考虑的经验参数  $Q_{12}$ ,  $Q_{12}$  是 Flory<sup>[11]</sup> 用来计算不相同链段间的相互作用熵参数。加入  $Q_{12}$  使理论和实验值更好地吻合, 并由此推导出一个完整的  $\Delta F_M$  表达式。将此式应用于聚合物二元体系, 认为大多数部分相容的二元聚合物体系所表现的低临界共溶温度现象是由自由体积贡献所致, 即随着温度升高, 不利于相容自由体积增加, 从而导致相分离。M d M aster<sup>[12]</sup> 的方法虽很严谨, 很完整, 但计算却十分繁杂, 如要计算 spinodal, binodal 方程及临界点则更加复杂。

Patterson<sup>[5]</sup> 认为, 对原始 P-F 理论作合理的近似是很必要的。近似处理主要考虑影响二元聚合物共混体系热力学的主要因素。其数值计算方法与 M d M aster 的基本相似, 但后者侧重点在于强调自由体积的贡献导致 LCST 现象, 而 Patterson 则认为温度升高有利于聚合物共混相容作用减小是导致 LCST 的主要原因。运用 Patterson 简化理论可定量预测温度、压力、 $\chi_{12}$  和  $Q_{12}$  对  $\chi_{12}$  的影响。显然, 这种方法绘出的相图如 spinodal 和 binodal 的范围会有误差, 因只考虑 P-F 理论中的  $\chi_{12}^0$ , 忽略了浓度对  $\chi_{12}$  的影响。但将 EOS 理论简单看成相互作用能和自由体积对  $\chi_{12}$  的影响, 为研究更加复杂的体系提供了一种解决问题的思路。柴志宽等<sup>[13]</sup> 用 P-F 的 EOS 理论预测了 CPE/PAAM 及其相应的低分子量齐聚物体系中的 spinodal 方程, 方程中共混物的特征参数  $P^*$ 、 $T^*$  和  $V^*$  可由纯组分的热膨胀系数  $\alpha$  和热压系数  $\gamma$  以及  $\chi_{12}$  和  $Q_{12}$  求得。两组分链段表面积之比  $s_2/s_1$  可通过 Flory 假定的分子模型从结晶数据求得<sup>[1]</sup>, 或通过 Bondi<sup>[14]</sup> 的基团贡献值估算, 其数值为 2.4。由于 Bondi 的方法有一定的误差, Olabisi<sup>[15]</sup> 提出了一个变动范围  $1.0/2.4 \sim s_1/s_2 \sim 2.4$ 。

由于传统的测量相界的方法如混合自由能和混合热等对聚合物共混体系十分困难, 因而柴志宽<sup>[13]</sup> 用相应的低分子量齐聚物体系通过测量其混合热  $\Delta H_M$  来计算高分子共混体系的  $\chi_{12}$  和  $Q_{12}$ 。结果表明, spinodal 曲线对分子量的依赖关系很小, 与实验结果吻合。 $\chi_{12}$  还可用熔点下降法和蒸气吸收法等测得<sup>[16]</sup>。Walsh<sup>[17]</sup> 认为对于非极性二元聚合物共混体系, 相互作用能参数可近似为  $\chi_{12} = p_1^* + p_2^* - 2(p_1^* \cdot p_2^*)^{1/2}$ 。目前二元相互作用能密度参数  $\chi_{12}$  的获得仍是运用 EOS 理论的主要难点。

Rostami 等<sup>[18]</sup>用 P-F 的 EOS 理论, 预测了不同压力下二元齐聚物和相应高分子共混体系的 spinodal 和 binodal 相图, 表明齐聚物共混物具有高临界共溶温度, 而高分子共混物具有低临界共溶温度. Walsh 等<sup>[19]</sup>研究了共混体系的相图, 所用原理及思路与柴志宽<sup>[13]</sup>的相同, 实验测得的浊点曲线与理论预测的 spinodal 曲线更接近(图 1). Maconnachie 等<sup>[20]</sup>也用上述方法讨论了 PS/PXE 共混体系中温度对  $X_{12}$  的影响

2.3.2 状态方程理论用于含有无规共聚物的二元共混体系 无规共聚物组成对共混体系相容性的影响已有很多学者用 F-H 的晶格模型理论来解释, 即随着共聚物组成的变化, F-H 方程中由不同链段间相互作用参数表示的分子间相互作用参数  $\chi_{12}$  的符号发生正 负或负 正 负的变化(出现相容窗口和不相容窗口). 传统的 F-H 理论不能解释 LCST 现象. ten Brinke 等<sup>[21]</sup>用 EOS 理论定性解释了共聚物共混体系的相行为. 按照 F-H 平均场理论, 均聚物 1 同无规共聚物 2 ( $C_yD_{1-y}$ ) 共混的分子间相互作用参数  $\chi$  是不同链段间相互作用参数  $\chi_{ij}$  的线性加和,

$$\chi = y\chi_{1C} + (1-y)\chi_{1D} - y(1-y)\chi_{CD} \quad (14)$$

式中,  $y$  是共聚物组成(体积分数). 当分子量  $\rightarrow \infty$  时,  $\chi_{crit} = 0$ , 因此, 当  $\chi < 0$ , 共聚物在任何组成范围内都相容. 当所有的链段间相互作用参数  $\chi_{ij} > 0$  时,  $\chi$  也可能是负值. 只要  $\chi_{ij}$  满足以下方程, 共聚物在一定的组成范围内是相容的

$$|\chi_{CD}| > (|\chi_{1C}|^{1/2} + |\chi_{1D}|^{1/2})^2 \quad (15)$$

方程(15)表明共聚物共混体系相容的驱动力来自不同单体单元的相互排斥作用( $\chi_{CD} > 0$ ).

Tomoo Shiom i 等<sup>[22]</sup>用 P-F 的 EOS 理论对共聚物共混体系的  $\chi$  进行了变换,

$$\chi = f(T) + \chi_{12}/g(T) \quad (16)$$

式中  $f(T)$  和  $g(T)$  是随着温度单值递增的函数;  $\chi_{12}$  是分子间相互作用能参数, 其符号不同,  $\chi$  对温度的依赖关系就不同. 要将均聚物共混体系 EOS 理论用于共聚体系须作变换

首先是相互作用能参数  $\chi_{12}$  类似于平均场理论, 即  $\chi_{12}$  具有线性加和性

$$\chi_{12} = \theta_C\chi_{1C} + \theta_D\chi_{1D} - \theta_C\theta_D(s_D/s_C)\chi_{CD} \quad (17)$$

式中,  $\theta_C$  和  $\theta_D$  分别是共聚物中 C 链段和 D 链段的位置分数

另一个变换是共聚物 2 的外自由度, 也应具有线性加和性, 即  $c_2 = y c_{2C} + (1-y)c_{2D}$ . 由于含有共聚物共混物的  $p^*$  和  $T^*$  与均聚物共混物的表达形式相同, 因此含有共聚物共混物的热力学函数表达形式也应与均聚物共混物一样. 为使问题简化, 将实验不易测得的参数作如下假设, 假定每个链段的接触位数相等, 则方程(17)变为

$$\chi_{12} = y\chi_{1C} + (1-y)\chi_{1D} - y(1-y)\chi_{CD} \quad (18)$$

由此便可讨论共聚物组成与  $\chi_{12}$  的关系以及绘出组成与温度的相图

Walsh 等<sup>[23,24]</sup>也用 EOS 理论预测了含共聚物共混物 EVA/CPE 的 spinodal 曲线, 并通过实验参数计算出不同链段间相互作用能密度参数  $\chi_{ij}$ .

Kammer 等<sup>[25]</sup>对 Patterson<sup>[6]</sup>的简化理论作了进一步推广. 假设共聚物 A 包含  $r_1$  个单体单元 1 和  $r_2$  个单体单元 2, 共聚物 B 包含  $r_3$  个单体单元 3 和  $r_4$  个单体单元 4. 将构型配分函

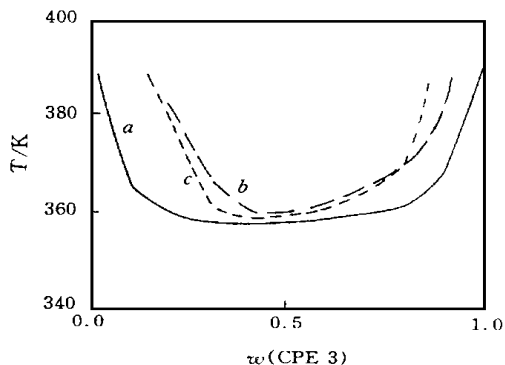


Fig 1 Simulated binodal (a) and spinodal (c) curves for blends of EVA45/CPE3 and the experimental cloud point curve (b)

数展开成  $1/\tilde{T}$  和  $\tilde{V}$  的指数形式, 得到 1 个易于表达的、考虑了浓度对  $X$  影响的完整  $\Delta G_M$  表达式。此式的一个特例是当 2 个均聚物共混, 并且忽略浓度对  $X$  的影响时, 这时  $\Delta G_M$  就与 Patterson 均聚物共混体系的简化方程一致。Kammer 等<sup>[26]</sup>用临界点的数据, 将上述原理用于含有 1 个相同链段的共聚物/共聚物体系中, 由 spinodal 方程绘出了 PSMM/SAN 和 PSMM/SMA 共聚物体系等温相容性相图, 与实验吻合较好。

Won 等<sup>[27]</sup>用 Patterson 的简化理论系统地研究了含无规共聚物二元共混体系的相行为, 预测了 PVME/SAN 及 PVME/SMMA 共混体系中, 共聚物组成对相互作用参数  $\chi_{blend}$  的影响 (图 2)。作者所在课题组运用完整的 EOS 理论, 对以上共混体系的相行为进行了预测 (图 3)。结果表明 2 种方法均能得到共聚物组成对体系相容性的影响, 完整的 EOS 能预测 LCST 与共聚物组成的关系, 简化理论却不能。

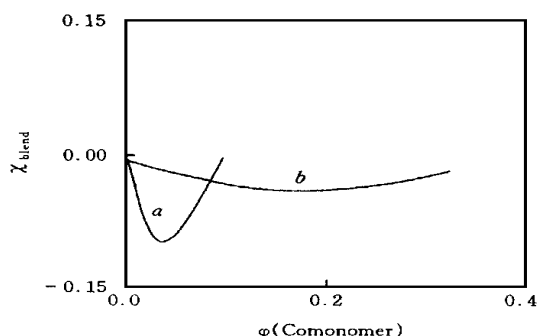


Fig 2  $\chi_{blend}$  parameter as a function of copolymer composition

a. PVME/SAN; b. PVME/SMMA.

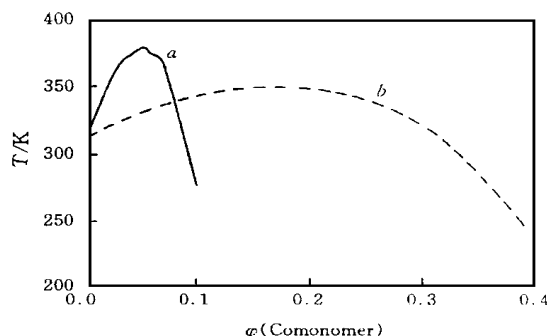


Fig 3 Theoretically calculated spinodal

a. PVME/SAN; b. PVME/SMMA.

2.3.3 状态方程理论用于均聚物三元共混体系 Klotz 等<sup>[28]</sup>将 EOS 理论进一步推广到三元体系, 为了获得多组分体系状态方程和热力学函数表达式, 须利用结合规则。首先, 相互作用能密度参数应满足:

$$\sum_{j=2}^n \sum_{i=1}^{j-1} (X_{ij}/\tilde{V} - T\tilde{V}Q_{ij}).$$

共混物的特征参数如下:

$$p^* = \Phi_1 p_1^* + \Phi_2 p_2^* + \Phi_3 p_3^* - (\Phi_1 \Phi_2 X_{12} + \Phi_1 \Phi_3 X_{13} + \Phi_2 \Phi_3 X_{23}) \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \tilde{T} &= (1/p^*) \cdot (p_1^* \tilde{T}_1 \Phi_1 + p_2^* \tilde{T}_2 \Phi_2 + p_3^* \tilde{T}_3 \Phi_3) = \\ &= \frac{p_1^* \tilde{T}_1 \Phi_1 + p_2^* \tilde{T}_2 \Phi_2 + p_3^* \tilde{T}_3 \Phi_3}{\Phi_1 p_1^* + \Phi_2 p_2^* + \Phi_3 p_3^* - (\Phi_1 \Phi_2 X_{12} + \Phi_1 \Phi_3 X_{13} + \Phi_2 \Phi_3 X_{23})} \end{aligned} \quad (20)$$

相应的 spinodal 方程为:

$$\partial \Delta G^m / \partial \Phi_1^2 \cdot \partial \Delta G^m / \partial \Phi_2^2 - \left( \partial \Delta G^m / (\partial \Phi_1 \cdot \partial \Phi_2) \right)^2 = 0 \quad (21)$$

Spinodal 相图的计算公式相当复杂, 只能求其数值解。Klotz 用已知二元结合对的  $X_{ij}$  和  $Q_{ij}$  预测了均聚物三元共混体系 PS/PVME/PPE 一系列温度范围内的等温相容性相图, 理论值与实验值吻合得很好。

2.3.4 状态方程理论用于共聚物三元共混体系 Shiom i 等<sup>[29]</sup>将 EOS 理论推广应用到无规共聚物三元溶液体系 EVA/VAVC/THF 中, 利用上述共聚物二元共混体系的结合规则 [ $X_{AB} = f(X_{ij})$ ,  $c_{AB} = f(c_{ij})$ ] 及处理均聚物三元共混体系的方法, 原则上仅是数量的变化, 但这种数量变化会带来更多实验不易测得的参数及计算求解难度。

## 参 考 文 献

- 1 Eichinger B. E., Flory P. J. . Trans Faraday Soc , 1968, **64**: 2 035
- 2 Flory P. J. . Discuss Faraday Soc , 1970, **49**: 7
- 3 Patterson D. . Polymer Eng and Sci , 1982, **22**(2): 64
- 4 Patterson D. . Macromolecules, 1969, **2**(6): 672
- 5 Patterson D. , Andree Robard Macromolecules, 1978, **11**(4): 690
- 6 Patterson D. . J. Polym. Sci , Part C, 1968, **16**: 3 379
- 7 Saeki S. , Kuwahara N. , Konno S. *et al.* . Macromolecules, 1973, **6**(2): 246
- 8 Siow K. S. , Delmas G. , Patterson D. *et al.* . Macromolecules, 1972, **5**: 29
- 9 Cowie J. M. G. , Ann Macconnachie, Ranson R. J. . Macromolecules, 1971, **4**: 57
- 10 Zeman L. , Biro J. , Delmas G. *et al.* . J. Phys Chem. , 1972, **76**(8): 1 206; 1 214
- 11 Saeki S. , Kuwahara N. , Nakata M. *et al.* . Polymer, 1975, **16**: 445
- 12 McMaster L. P. . Macromolecules, 1973, **6**: 760
- 13 Chai Zhikuan, Sun Ruona Polymer, 1983, **24**: 263
- 14 Bondi A. . J. Phys Chem. , 1964, **68**: 441
- 15 Olabisi O. , Robeson L. M. , Shaw M. T. ; Translated by XIANG Shang-Tian (项尚田). Polymer-Polymer Miscibility (高聚物的相容性), Beijing: Chemical Industry Press, 1987: 96
- 16 Pomposo J. A. , Calahorra E. , Eguiazabal I. *et al.* . Macromolecules, 1993, **26**: 2 104
- 17 Walsh D. J. . Macromolecules, 1992, **25**: 5 236
- 18 Rostami S. , Walsh D. J. . Macromolecules, 1985, **18**: 1 228
- 19 Walsh D. J. , Rostami S. . Polymer, 1985, **26**: 418
- 20 Ann Macconnachie, Kambour Roger P. , White Dwain M. *et al.* . Macromolecules, 1984, **17**: 2 645
- 21 Gerrit ten Brinke, Karasz Frank E. , MacKnight William J. . Macromolecules, 1983, **16**: 1 827
- 22 Tomoo Shiori, Kiyokazu Lmai Polymer, 1991, **32**: 73
- 23 Walsh D. J. , Higgins Julia S. , Shamsedin Rostami Macromolecules, a 1983, **16**: 391; b 1983, **16**: 388
- 24 Rostami S. , Walsh D. J. . Macromolecules, 1984, **17**: 315
- 25 Kammer H. W. . Acta Polymerica, 1986, **37**: 1
- 26 Kammer H. W. , Kressler J. , Kressler B. *et al.* . Acta Polymerica, 1989, **40**: 75
- 27 Won Ho Jo, Moo Sung Lee Macromolecules, 1992, **25**: 842
- 28 Klotz S. , Cantow H. J. . Polymer, 1990, **31**: 315
- 29 Shiori T. , Hirofumi Ishinatsu, Toshimasa Eguchi *et al.* . Macromolecules, 1990, **23**: 4 970; 1990, **23**: 4 978

## Development in the Thermodynamic Theories of Polymer-Polymer Miscibility

TANG Ping<sup>\*</sup> , LI Guang-Xian, HUANG Rui

(Plastics Engineering Department, Sichuan Union University, Chengdu, 610065)

**Abstract** The recent development of thermodynamic theories of polymer blend, including the F-H mean-field theory and the equation of state theory were reviewed in the paper, and the simplification of EOS as well as its application in the study of homopolymer and copolymer blend systems was discussed in detail

**Keywords** Polymer blends, Miscibility, Thermodynamics

(Ed : L, A)