

[研究简报]

含无规共聚物三元共混体系 SMMA-
PMMA-SAN 相行为

李光宪, 唐 萍

(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)

关键词 共聚物; 三元共混物; 相容性; Spinodal 相图

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2002)06-1207-03

含无规共聚物共混体系的相容性研究正在成为近年来的研究热点, 因为相容的驱动力来自共聚物分子内不同单体链段间的排斥性相互作用^[1~3]。目前研究这类体系还主要采用过份简化的 F-H 平均场理论, 用旨在克服平均场理论缺陷的 Flory 状态方程 (EOS) 理论仅局限于研究二元共聚物共混体系^[4~8]。与三元共混体系相比, 用 EOS 理论预测含两个无规共聚物三元体系相行为尚需确定共聚物-共聚物间的二元参数 s_{ij}/s_i , X_{ij} 和 Q_{ij} 。若用 A_xB_{1-x} 和 C_yD_{1-y} 分别代表共聚物 1 和 2, 则 A, B, C, D 代表相应共聚物中的单体单元, x, y 分别是 1 和 2 的共聚组成体积分数。设共聚单体的接触面积 s_i 与对应均聚物 A, B, C 和 D 相等, 均聚物 s_A, s_B, s_C 和 s_D 可根据 Bondi 方法计算得到^[11]。结合 Flory 结合规则^[1~4]:

$$\frac{s_1}{s_2} = \frac{x s_A + (1-x) s_B}{y s_C + (1-y) s_D} = \frac{x + (1-x) s_B/s_A}{y s_C/s_A + (1-y) s_D/s_A} \quad (1)$$

$$X_{12} = x \theta_A X_{AC} + x \theta_B X_{AD} + (1-x) \theta_C X_{BC} + (1-x) \theta_D X_{BD} - x \theta_A X_{AB} - (s_1/s_2) y \theta_C X_{CD} \quad (2)$$

式中, X_{ij} 为链段间相互接触能参数; $\theta_A, \theta_B, \theta_C$ 和 θ_D 分别是共聚物 1 和 2 中共聚单体 A, B, C 和 D 的位置分数, 可由共聚物组成分数及接触面积 s_i 求得^[9,10]。EOS 理论假设组分间不存在强的特殊相互作用, 故对组分间存在特殊相互作用的体系, 运用该理论预测的相行为与实验有误差。为弥补此缺陷, 引入相互作用熵参数 Q_{12} , 使理论模拟 spinodal 曲线的极小值与实验所得浊点曲线的极小值吻合^[12,13]。因此, 如固定共聚物的状态方程参数及均聚物-共聚物、共聚物-共聚物间的二元参数, 其 spinodal 相界方程的数学表达形式与三元均聚物共混体系完全相同。我们在已有研究基础上^[9,10], 通过合理简化及数值求解方法, 进一步将该理论推广用于含两个共聚物的三元共混体系的相界预测并用实验结果加以验证, 为开展含多个共聚物的共混体系相行为研究奠定了基础。

1 实验部分

用偶氮二异丁腈作引发剂, 苯作溶剂, 通过自由基溶液聚合反应合成均聚物 PMMA 及无规共聚物 SMMA 和 SAN, 反应温度 70℃, 反应时间 4~5 h。将产物溶液缓慢滴入过量甲醇中, 减压过滤得固体产物, 于 65℃ 真空干燥至恒重。以 PS 为基准, 用凝胶渗透层析法 (GPC) 测定聚合物分子量。用元素分析法测定各共聚物组成。合成聚合物的基本性能参数如表 1。将一定组成的聚合物各组分共溶于 THF, 再缓慢滴入过量甲醇中沉淀, 减压过滤得产物, 于 60℃ 真空干燥至恒重。本实验中共混各组分 T_g 相差不大, 需用建立在焓差基础上的物理老

Table 1 Characteristics of PMMA, SMMA and SAN

Polymer	S Volume fraction of copolymer (%)	M_w	M_w/M_n	T_g/K
PMMA		25 600	1.8	370
SMMA	35	24 400	2.1	380
SAN	81	17 400	1.9	386

收稿日期: 2001-02-27

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 29874024, 29934070) 资助

联系人简介: 李光宪 (1955 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 从事高分子化学研究 E-mail: nic8601@scu.edu.cn

化技术^[12]对共混试样进行处理,再用DSC法测定其 T_g ,以判定共混物相容性^[12].

2 结果与讨论

选择 SMMA-PMMA-SAN 共混物是因这些聚合物易于实验室合成,且有文献报道计算所需状态方程参数及链段间相互接触能参数^[7,8], $X_{PS-PMMA}$, $X_{PMMA-PAN}$ 和 X_{PS-PAN} 均大于零,意味着由单体单元 S, MMA 和 AN 形成的相应均聚物之间存在“排斥性相互作用”,当分子量较大时彼此互不相容.在 SMMA (1)-PMMA (2)-SAN (3) 中有3个二元聚合物(SMMA-PMMA, SMMA-SAN 和 PMMA-SAN). 对于含有无规共聚物的二元共混物,即使分子内不同链段间无特殊相互作用,根据方程(2)也可能在某一个共聚物组成范围内 $X_{blend} < 0$. 各二元聚合物对共聚物组成相容窗口范围计算结果如图1和图2所示.

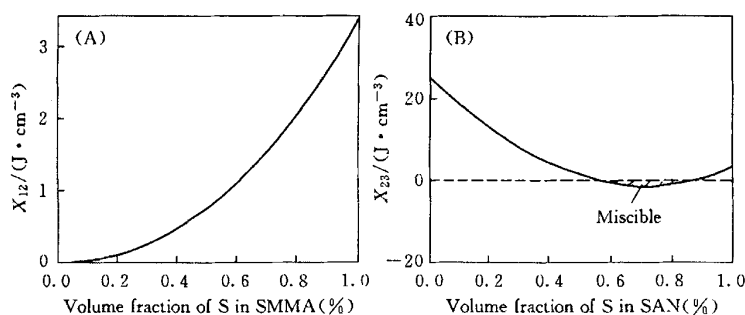


Fig 1 X_{ij} plotted against volume fraction of S calculated from equation 2

(A) $X_{SMMA-PMMA}$; (B) $X_{PMMA-SAN}$.

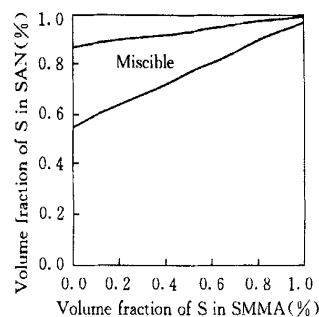


Fig 2 Miscible map for blends of SMMA and SAN calculated from equation 2

从图1和图2看出,当聚合物分子量足够大时,表征相互作用的临界接触能参数 $X_{crit} = 0$. 图1(A)在所有共聚物组成范围内其 $X_{blend} > 0$,没有相容窗口,即 SMMA-PMMA 在任何共聚物组成范围内都不相容.图2及图1(B)中当共聚物组成在图中相容窗口内的任意一点时,其 $X_{blend} < 0$,即 SMMA-SAN 和 PMMA-SAN 在某些共聚物组成范围内相容.但是图1和图2中的相容窗口仅仅是由相互作用 X_{blend} 的正负判定的,未涉及温度和共混组成对相容性的影响.事实上,相互作用项还随温度和浓度等变化而改变.为研究温度对相容性的影响,根据图1(B)和图2取相容窗口内任意一点,其共聚物组成见表1,相应的 $X_{12} = 0.416 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$, $X_{13} = -0.817 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$, $X_{23} = -1.044 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$.按 Flory EOS 理论所建立的 spinodal 方程预测 SMMA-PMMA-SAN 体系相容性随温度和共混组成的变化关系.计算中取用实验所测相容性拟合对应二元共混体系 spinodal 相图得到的 $Q_{12} = 0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$, $Q_{23} = -0.001 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$, $Q_{13} = -0.00058 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$,SMMA-PMMA-SAN 在不同温度时 spinodal 相界及各实

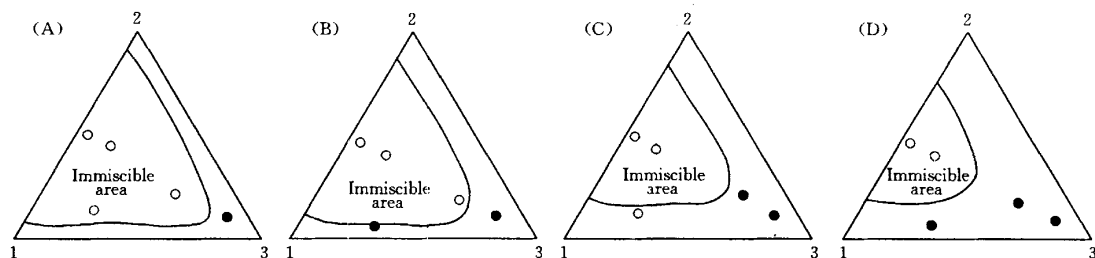


Fig 3 Calculated spinodals of SMMA-PMMA-SAN experimental points: miscible (○) and immiscible (●)

1. SMMA; 2. PMMA; 3. SAN. T/K: (A) 298; (B) 368; (C) 423; (D) 473

验点如图3.分析图3, SMMA-PMMA-SAN 共混体系在某些共混组成范围内相容, SAN 能改善 PMMA-SMMA 的相容性,且不相容范围随温度升高而变小,体系表现为 UCST 行为.实验所测相容性与预测的 spinodal 相行为吻合,表明建立在严格、完整模型基础上的 EOS 理论可用于预测这类体系的相行为.但本实验所取共聚物组成范围使得 SAN 对1-2间的相容性改善有限,因为1-3间存在强的特

殊相互作用(χ_{13} 负得很多);而2-3间的特殊相互作用相对较弱,这种相互作用的不对称性会对体系相行为产生很大影响^[14]。以上分析表明:影响 Flory EOS 理论推广应用的重要原因是共混体系 spinodal 相界公式的计算相当繁琐,在处理三元共混体系时尤为突出,本文通过加入 Q_{ij} , 并采用相对简单的 Flory 结合规则处理共聚物,使理论计算简化,有利于将该理论进一步扩展用于研究含 3 个以上共聚物共混体系的相行为

参 考 文 献

- [1] Kambour R. P., Bendler J. T., Bopp R. C. *Macromolecules*[J], 1983, **16**: 753—757
- [2] Brinke G., Karasz F. E., MacKnight W. J. *Macromolecules*[J], 1983, **16**: 1 827—1 832
- [3] Paul D. R., Barlow J. W. *Polymer* [J], 1984, **25**: 487—494
- [4] Shiom i T., Inai K. *Polymer* [J], 1991, **32**(1): 73—78
- [5] TANG Ping(唐 萍), L I Guang-Xian(李光宪). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 1998, **19**(3): 477—482
- [6] Yin J. *Polymer* [J], 1993, **34**(7): 1 465—1 470
- [7] Won H. J., Lee M. S. *Macromolecules* [J], 1992, **25**: 842—848
- [8] Shinom ai K., Higushida N., Ougizawa T. *et al.* *Macromolecules*[J], 1996, **37**(26): 5 877—5 882
- [9] TANG Ping(唐 萍), L I Guang-Xian(李光宪). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2000, **19**(1): 136—139
- [10] TANG Ping(唐 萍), L I 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
- [11] Bondi A. *J. Phys. Chem.* [J], 1964, **68**: 441—451
- [12] Walsh D. J., Higgins J. S., Rostami S. *Macromolecules*[J], 1983, **16**: 388—391, 391—396
- [13] Rostami S., Walsh D. J. *Macromolecules*[J], 1984, **17**: 315—320
- [14] Li G., Tang P. *Polymers for Advanced Technologies*[J], **8**: 261—264

Studies on the Phase Behavior of Ternary Random Copolymer Blends

L I Guang-Xian, TANG Ping

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

Abstract A spinodal equation based on the modified Prigogine-Flory's equation of state theory was derived and applied to predicting the phase behavior of a ternary polymer blend comprising styrene-methyl methacrylate copolymer (SMMA), styrene-acrylonitrile copolymer (SAN) and poly methyl methacrylate (PMMA). According to Flory's combining rules, the parameters of state equation for copolymers were evaluated from those of the constituent monomer segments, and binary segmental contact energy parameters χ_{ij} between copolymer and copolymer were computed. The numerical solution of spinodals of SMMA-PMMA-SAN at various temperatures was derived by computer programming, and confirmed by the corresponding experimental results. It was found that Flory's equation of state theory could be successfully extended to predict the phase behavior of ternary copolymer blends by adding the term of interaction entropy parameters Q_{ij} evaluated from the phase diagrams of the corresponding binary blends.

Keywords Copolymer; Ternary blends; Miscibility; Spinodal phase diagram

(Ed: Y, X)