

运用 Flory 状态方程理论预测三元均聚物共混体系的相行为^{*}

唐 萍 李光宪 黄 锐

(四川大学塑料工程系, 成都, 610065)

摘要 运用 Flory 现代状态方程理论(EOS), 对三元均聚物共混体系的热力学函数吉布斯共混自由能 ΔG^m 进行合理简化, 并求得其 spinodal 相图方程。该方程是一复杂的非线性方程, 不易求其解析解, 因此通过循环方法借助计算机得到 spinodal 方程的数值解, 并显示相应的 spinodal 三角形相图。将上述方法用于已知状态方程参数的三元均聚物共混物聚苯乙烯(PS)/聚甲基乙烯基醚(PVME)/聚 2, 6-二甲苯基 1, 4-苯撑氧(PPE)中, 得到一系列不同温度下的 spinodal 相图, 预测结果与文献报导吻合。在此基础上进一步研究了聚合物的分子量对体系相行为的影响。

关键词 Flory 状态方程理论, 相行为, spinodal 相图, 相容窗口

在 高 分 子 共 混 物 相 行 为 热 力 学 理 论 研 究 过 程 中, Flory-Huggins 晶格模型——平均场理论由于其计算简单和所需实验参数少的特点而广泛用于研究聚合物共混物的相行为。然而实验证明晶格模型过份简化, 存在着重大缺陷。主要表现在不能解释大多数聚合物共混物的普遍特点低临界共熔温度(LCST): 甚至不能定性解释相互作用参数 χ 的浓度依赖性的物理意义。为了更进一步从分子机理上解释聚合物共混物的相行为, Prigogine 在研究小分子溶液理论时, 通过引入自由体积概念, 从考虑液体本身的性质出发, 假设了一种全新的模型^[1]。Flory 在此基础上推导出状态方程及相应的各种热力学函数^[2, 3]。目前国外运用 EOS 理论, 成功地预测聚合物二元共混体系相行为已有较多报导^[4~10]。本文目的是试图将这一现代理论进一步推广应用到高分子三元共混体系中, 预测这类体系在不同条件(温度、分子量等)下的相行为。然而, 将 EOS 理论从二元体系扩展至三元体系, 难度很大, 主要原因是所需实验参数较多且数学表达式复杂, 求解困难。本文在二元共混体系的研究基础上, 运用结合规则, 通过合理简化近似, 考虑主要影响因素, 得出三元均聚物共混体系 spinodal 相图方程的数值解, 用于预测体系在不同温度和其他条件下的相行为, 取得了令人满意的结果。

1 理论基础

Flory 的状态方程是基于 Prigogine 假设^[1]: 每

个高分子链段的自由度分为外自由度和内自由度, N 个 r -聚分子有 $3cN$ ($0 < c < 1$) 个外自由度。每个高分子的性质可用特征温度 T^* 、特征体积 v^* 和特征压力 p^* 表示, 相应地对比变量为 $\tilde{T} = T/T^*$, $\tilde{v} = v/v^*$, $\tilde{p} = p/p^*$ 。Flory 借用 Prigogine 构型配分函数的形式推导出状态方程^[2, 3]:

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

此式既适用于单组分又适用于多组分体系。单组分的特征参数 T^* , v^* 和 p^* 可由单组分的热膨胀系数 α 热压系数 γ 和状态方程(1)计算得到^[7]。

为了获 0 得多组分体系的热力学函数和共混物的状态方程参数, 须利用结合规则^[11]。共混物的特征参数如下所示:

$$p^* = \Phi_1 p_1^* + \Phi_2 p_2^* + \Phi_3 p_3^* - (\Phi_1 \Phi_2 \chi_{12} + \Phi_1 \Phi_3 \chi_{13} + \Phi_2 \Phi_3 \chi_{23}) \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \tilde{T} &= (1/p^*) \cdot (p_1^* \tilde{T}_1 \Phi_1 + p_2^* \tilde{T}_2 \Phi_2 + p_3^* \tilde{T}_3 \Phi_3) \\ &= \frac{p_1^* \tilde{T}_1 \Phi_1 + p_2^* \tilde{T}_2 \Phi_2 + p_3^* \tilde{T}_3 \Phi_3}{\Phi_1 p_1^* + \Phi_2 p_2^* + \Phi_3 p_3^* - (\Phi_1 \Phi_2 \chi_{12} + \Phi_1 \Phi_3 \chi_{13} + \Phi_2 \Phi_3 \chi_{23})} \end{aligned} \quad (3)$$

常压下, $\tilde{p} \rightarrow 0$, 状态方程变为:

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

因此由方程(4)可得共混物的 \tilde{v} 。根据 EOS 理论, 三元共混体系的共混自由能 ΔG^m 为:

$$\frac{\Delta G^m}{N \Phi k T} = \left(\frac{\Phi_1}{r_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{r_2} \ln \Phi_2 + \frac{\Phi_3}{r_3} \ln \Phi_3 \right)$$

* 国家自然科学基金资助项目 收稿日期: 1998- 07- 23

联系人及第一作者: 唐 萍, 女, 28 岁, 博士

$$\begin{aligned}
& + 3\{c_1\Phi_1 \ln[(\tilde{v}_1^{1/3} - 1)/(\tilde{v}^{1/3} - 1)] \\
& + c_2\Phi_2 \ln[(\tilde{v}_2^{1/3} - 1)/(\tilde{v}^{1/3} - 1)] \\
& + c_3\Phi_3 \ln[(\tilde{v}_3^{1/3} - 1)/(\tilde{v}^{1/3} - 1)]\} \\
& + \frac{v^*}{kT} \{ [\Phi_1 p_1^* (\frac{1}{\tilde{v}_1} - \frac{1}{\tilde{v}}) + \Phi_1 \theta_1 (\frac{X_{12}}{\tilde{v}} - T\tilde{v}_1 Q_{12})] \\
& + [\Phi_2 p_2^* (\frac{1}{\tilde{v}_2} - \frac{1}{\tilde{v}}) + \Phi_2 \theta_2 (\frac{X_{23}}{\tilde{v}} - T\tilde{v}_2 Q_{23})] \\
& + [\Phi_3 p_3^* (\frac{1}{\tilde{v}_3} - \frac{1}{\tilde{v}}) + \Phi_3 \theta_3 (\frac{X_{13}}{\tilde{v}} - T\tilde{v}_3 Q_{13})] \} \quad (5)
\end{aligned}$$

式中, 带下标的量指每个聚合物, 不带下标的量指共混物。\$\Phi_i\$ 为共混物的组成(体积分数); \$r_i\$ 为聚合物组分 \$i\$ 中每个分子的链段数目; \$k\$ 为玻尔兹曼常数; \$\theta_i\$ 为组分 \$i\$ 中每个链段与其它组分的接触位置分数; \$c_i\$ 为组分 \$i\$ 中每个链段的外自由度; \$c\$ 为共混物中每个链段的平均外自由度:

$$c_1 = \frac{p_1^* v_1^*}{kT_1^*}, \quad c_2 = \frac{p_2^* v_2^*}{kT_2^*}, \quad c_3 = \frac{p_3^* v_3^*}{kT_3^*} \quad (6)$$

$$c = c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2 + c_3\Phi_3 \quad (7)$$

$$\theta_i = (s_i/s)\Phi \quad (8)$$

式中 \$s\$ 为分子间的接触对总数, \$s = s_1\Phi_1 + s_2\Phi_2 + s_3\Phi_3\$, \$s_i\$ 为组分 \$i\$ 中每个链段与其它组分的接触对数。当近似处理为 \$s_i = s = 1\$ 时, \$\theta_i = \Phi_i^{[8]}\$。\$v_i\$ 为组分 \$i\$ 中每个链段的不可压缩体积, 为简化计算, 假设:

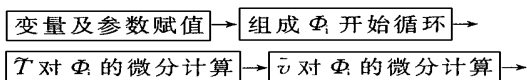
$$v_1^* = v_2^* = v_3^* = v^* \quad (9)$$

2 spinodal 方程的数学推导及计算机求解

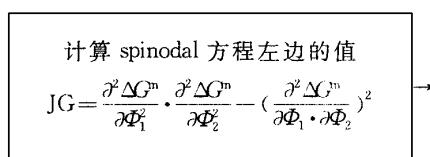
恒温恒压下三元均聚物共混体系的 spinodal 方程为:

$$\frac{\partial^2 \Delta G^m}{\partial \Phi_1^2} \cdot \frac{\partial^2 \Delta G^m}{\partial \Phi_2^2} - \left(\frac{\partial^2 \Delta G^m}{\partial \Phi_1 \partial \Phi_2} \right)^2 = 0 \quad (10)$$

由方程(5)可见, \$\Delta G^m\$ 是共混物组成 \$\Phi_i\$ 及对比体积 \$\tilde{v}\$ 又是共混物对比温度 \$\tilde{T}\$ 的函数(见方程 4), 由方程(3)可知, \$\tilde{T}\$ 是共混物组成 \$\Phi_i\$ 的函数, 即 \$\tilde{v}\$ 是 \$\Phi_i\$ 的函数。为求 \$\tilde{v}\$ 对 \$\Phi_i\$ 的二阶偏导数, 需求 \$\tilde{v}\$ 对 \$\tilde{T}\$ 的二阶偏导数。推导过程中, 为了使 \$\partial \tilde{v} / \partial \Phi_i\$ 易于求解, 将常压下 Flory 状态方程(方程 4)通过数值方法, 表示为 \$\tilde{v} = f(\tilde{T})\$ 的形式。由于 \$\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 = 1\$, 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 三角形相图。计算编程求解框图如下所示:



\$\Delta G^m\$ 对 \$\Phi_i\$ 的微分计算 \$\rightarrow\$



判定 JG 的正负 \$\rightarrow\$

求得 \$\Phi_i\$ 的值 \$\rightarrow\$

计算机图形显示相应的 spinodal 相图

3 结果与讨论

3.1 温度对体系相行为的影响

目前已知状态方程参数的聚合物共混体系很少, 我们选用已知状态方程参数的三元均聚物共混物聚苯乙烯(PS)/聚甲基乙烯基醚(PVME)/聚 2, 6-二甲苯 1, 4-苯撑氧(PPE)^[10], 运用上述方法对其相行为与温度的关系进行了研究与预测, 得到一系列温度下的 spinodal 相图如图 1 所示。由图可见, 温度较低时, 不相容区域很大, 随着温度的升高, 共混体系的相容性变好, 不相容区变小, 最后形成 1 个闭合不相容区域, 如图 1(c) 所示, 这是 PVME/PPE 的高临界共溶温度(UCST)所致, 其 UCST 约 300。随温度的继续升高, 由于 PS/PVME 和 PS/PPE 的低临界共溶温度导致相容性变差, 理论预测结果与文献报导吻合。

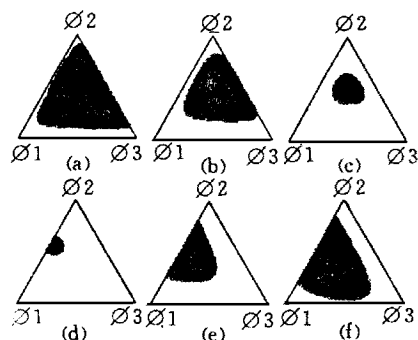


Fig 1 Calculated spinodals for the ternary blend PS/PVME/PPE based upon Flory's EOS (the enclosed area is immiscible)

\$r_1 = r_2 = r_3 = 400\$; (a) \$T = 100\$; (b) \$T = 200\$; (c) \$T = 300\$; (d) \$T = 400\$; (e) \$T = 500\$; (f) \$T = 600\$.

3.2 组分分子量对体系相行为的影响

比较 Fig 1 和 Fig 2, 当共混分子的链段数目从 400 增大到 600 时, 即随着共混组分分子量的增大 (\$r_1, r_2, r_3\$), 相同温度下曲线包围的不相容区域增大, 共混体系的相容性变差。这是因为随着分子量的增大, 对相容有利的结合熵(方程(6)中的第一项)的贡献减小所致。

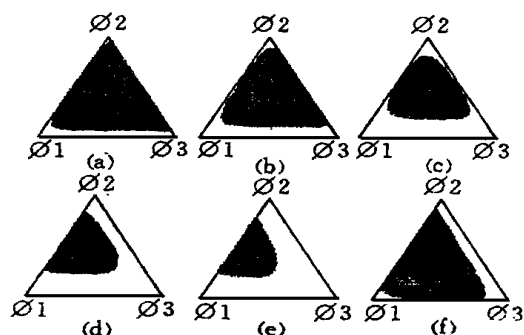


Fig 2 Calculated spinodals for the ternary blend PS/PVME/PPE based upon Flory's EOS (the enclosed area is immiscible)

$r_1 = r_2 = r_3 = 600$; (a) $T = 100$; (b) $T = 200$
; (c) $T = 300$; (d) $T = 400$; (e) $T = 500$
; (f) $T = 600$.

4 结论

通过合理简化计算,完全能将 EOS 理论推广应用到三元聚合物共混体系,用数值方法求解体系的 spinodal 相图,研究不同条件(温度、分子量等)对体

系相行为的影响规律。这一方法的建立为进一步研究含无规共聚物的三元高分子共混体系奠定了必要的基础,以后将陆续报导这方面的研究工作。值得一提的是状态方程参数(尤其是二元相互作用能密度参数)的获得成为 EOS 理论运用的主要难点之一。

参 考 文 献

- 1 Patterson D. *Macromolecules*, 1969, 2(6): 672
- 2 Eichinger B E, Flory P. J. *Trans Faraday Soc*, 1968, 64: 2035
- 3 Flory P J. *Discuss Faraday Soc*, 1970, 49: 7
- 4 McMaster L P. *Macromolecules*, 1973, 6: 760
- 5 Patterson D, Andree Robert. *Macromolecules*, 1978, 11(4): 690
- 6 Rostami S, Walsh D J. *Macromolecules*, 1985, 18: 1228
- 7 Walsh D J, Rostami S. *Polymer*, 1985, 26: 418
- 8 Chai Zhikuan, Sun Ruona. *Polymer*, 1983, 24: 263
- 9 Ten Brinke G, Karasz F E, MacKnight W J, et al. *Macromolecules*, 1983, 16: 1827
- 10 Walsh D J, Huggins J S, Rostami S. *Macromolecules*, 1983, 16: 388
- 11 Klotz S, Cnatow H J. *Polymer*, 1990, 31: 315

SMULATION OF PHASE BEHAVIOR IN TERNARY HOMOPOLYMER BLENDS BASED UPON FLORY'S EQUATION OF STATE THEORY

Tang Ping, Li Guangxian, Huang Rui

(Department of Plastics, Shichun University, Chengdu)

ABSTRACT The thermodynamic free energy on mixing ΔG^m and the spinodal equation in ternary homopolymer blends were obtained by making plausible approximation based on Flory's equation of state theory. Because of the non-linear behavior of the spinodal equation, a numerical solution approach was used and succeeded in solving the problem. Spinodals of polystyrene (PS)/poly(vinyl methyl ether) (PVME)/poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPE) were simulated over a wide temperature range and the calculated result was coincidence with that of the literature. Also the influence of the molecular weight of the component on the spinodal phase behavior was studied.

Keywords Flory's equation of state theory, phase behavior, spinodal phase diagram, miscibility window