

一种新的判断高分子相容性的粘度判据*

潘 雁¹ 程镨时^{1,2} 薛 锋¹ 傅伟文¹

(¹ 华南理工大学材料科学与工程学院 广州 510640)

(² 南京大学化学化工学院 南京 210093)

摘 要 依据最近提出的高分子稀溶液粘度的浓度-依赖性的团簇理论,对高分子‘理想混合物’的定义进行了更新的理论分析.在此基础上提出了一个新的判定高分子相容性的粘度判据.从现有的大量实验数据看,该判据是和事实相符合的.

关键词 溶液粘度,相容性,相互作用

与单一高分子相似,高分子混合物稀溶液的比浓粘度($\eta_{sp,m}/c$)与浓度通常呈线性依赖关系:

$$\eta_{sp,m}/c = [\eta]_m + b_m c \tag{1}$$

其中第一项 $[\eta]_m$ 为混合物的特性粘数,它表征单个高分子链的形态尺寸;第二项 b_m 则表征了高分子链间的相互作用.稀溶液中两种高分子的相互作用与其在本体中的混溶性密切相关,所以可从高分子混合物的稀溶液粘度研究混合体系的相容性.过去的研究^[1,2]主要从第二项 b_m 着手.假定 b_m 可表示为:

$$b_m = (b_{11} w_1^2 + b_{22} w_2^2 + 2 b_{12} w_1 w_2) \tag{2}$$

w_i 是组分高分子*i*的重量分率; b_{11} 和 b_{22} 表示同种高分子链之间的相互作用, b_{12} 表示不同种高分子链之间的相互作用. b_{11} (或 b_{22})可从单一高分子1(或高分子2)的比浓粘度-浓度依赖关系中很容易的求得.而 b_{12} 则很难直接求得.于是,人为地假定在“理想混合”的混合物中,高分子之间没有特殊相互作用而只有流体力学作用.此时表征不同高分子链间相互作用的参数 b_{12} 应该等于 b_{11} 和 b_{22} 的几何平均^[1]或数学平均^[2],即:

$$b_{12} = (b_{11} b_{22})^{1/2} \tag{3}$$

或
$$b_{12} = (b_{11} + b_{22}) / 2 \tag{4}$$

在此基础上,Chee^[3]首先利用式(4)定义一个参数 ΔB :

$$\alpha = k_{H,m} - \frac{k_{H,1} w_1^2 [\eta]_1^2 + 2 \sqrt{k_{H,1} k_{H,2}} w_1 w_2 [\eta]_1 [\eta]_2 + k_{H,2} w_2^2 [\eta]_2^2}{(w_1 [\eta]_1 + w_2 [\eta]_2)^2} \tag{10}$$

$$\Delta B = b_{12} - \frac{(b_{11} + b_{22})}{2} \tag{5}$$

如果 $\Delta B \geq 0$,表明混合体系实测的 b_{12} 比从式(4)算得的“理想混合”的理论值大,说明不同高分子之间有吸引的相互作用,所以是相容体系; $\Delta B < 0$,说明不同高分子之间有排斥的相互作用,是不相容体系.朱萍萍^[4]则利用式(3)定义一个参数 Δb :

$$\Delta b = b_{12} - \sqrt{b_{11} b_{22}} \tag{6}$$

$\Delta b \geq 0$,表示混合体系是相容的; $\Delta b < 0$ 则为不相容.

如果用 Huggins 方程的形式描述混合物稀溶液的比浓粘度 $\eta_{sp,m}$

$$\eta_{sp,m} = [\eta]_m c + k_{H,m} [\eta]_m^2 c^2 \tag{7}$$

$$k_{H,m} = \frac{k_{H,1} w_1^2 [\eta]_1^2 + 2 k_{H,12} w_1 w_2 [\eta]_1 [\eta]_2 + k_{H,2} w_2^2 [\eta]_2^2}{(w_1 [\eta]_1 + w_2 [\eta]_2)^2} \tag{8}$$

其中 $k_{H,m}$ 为混合物稀溶液的表观 Huggins 斜率常数; $k_{H,i}$ 为高分子*i*溶液的 Huggins 斜率常数; $k_{H,12}$ 是表征高分子1和高分子2之间的相互作用的参数.Cragg等^[5]指出如果混合体系是“理想混合”的,则有

$$k_{H,12} = (k_{H,1} k_{H,2})^{1/2} \tag{9}$$

同理,孙振华等^[6]利用式(9)定义一个参数 α

* 2001-12-17 收稿,2002-04-02 修稿;广东省自然科学基金资助项目(基金号 990627)和国家教委博士点基金资助项目(基金号 95076118)

如果 $\alpha \geq 0$, 表明混合体系实测的 $k_{H,12}$ 比从式(9)算得的“理想混合”的理论值大, 说明不同高分子之间有吸引的相互作用, 是相容体系; $\alpha < 0$, 则是不相容体系。

尽管上述粘度判据被广泛用来研究不同高分子间的相互作用及相容性^[7-12], 并获得了一定的成功, 但它在理论上是存在缺陷的。因为过去对“理想混合物”的定义隐藏着一个假定, 即假定稀溶液中同种高分子链间只有流体力学相互作用。而实际上, 后来的研究已证实高分子在稀溶液中仍有链间的接触、碰撞甚至形成缔合体。本文将依据最近提出的高分子稀溶液粘度的浓度依赖性的团簇理论^[13-15], 对高分子“理想混合物”的定义进行更新的理论分析, 然后在此基础上提出一个新的判定高分子相容性的粘度判据。

1 实验部分

聚苯乙烯(PS)为汕头海洋聚苯树脂厂产品。用甲苯作溶剂、乙醇作沉淀剂, 对聚苯乙烯进行沉淀分级, 得到两个不同的级份: PS-1 和 PS-2。这两个级份的粘均分子量分别为 1.8×10^5 和 2.5×10^5 ; 它们的多分散系数约为 1.3。甲苯溶剂使用前经洗涤、干燥、蒸馏等过程纯化制备。溶液粘度用 Ubbelohde 型粘度计进行测量, 温度为 25 °C。

2 结果与讨论

最近, 作者等^[13-15]对高分子稀溶液粘度的浓度依赖性作了更新的理论处理, 提出一个新的团簇理论。把高分子链在溶液中发生自缔合反应进而形成团簇看成是各种相互作用、特别是高分子链间吸引作用的具体体现。而团簇的形成正是高分子在稀溶液区即有显著的浓度依赖性的原因。用一系列化学平衡反应描述高分子链间缔合, 缔合倾向的大小用摩尔缔合平衡常数 K_s 作定量描述。由此推导出一个新的粘度方程:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + 6 K_m [\eta] c \quad (11)$$

$$K_m = K_s / M$$

K_m 称为表观缔合常数, M 是单个高分子链的分子量。方程(11)与 Huggins 方程形式相似, 两者的斜率常数在数值上可以互换:

$$K_m = k_H [\eta] / 6 \quad (12)$$

但各自的斜率常数的物理含义完全不同。

从团簇理论的基本概念出发, 我们将高分子

“理想混合物”的定义更新为: 如果高分子混合物溶液是理想混合的, 则其中的不同种高分子间没有相互作用, 即不产生异种高分子链间的缔合或团簇。此时, 溶液中只产生同种高分子间的缔合, 所以混合物溶液的增比粘度应该是各组分高分子的增比粘度的加和:

$$\langle \eta_{sp} \rangle_{id} = \sum_i \eta_{sp,i} = \sum_i ([\eta]_i c_i + 6 K_{m,i} [\eta]_i c_i^2) \quad (13)$$

其中 $\langle \eta_{sp} \rangle_{id}$ 表示高分子理想混合物溶液的增比粘度; c_i 、 $[\eta]_i$ 和 $K_{m,i}$ 分别是组分高分子 i 的浓度、特性粘数和表观缔合常数。把混合溶质总的视为单一溶质, 可将式(13)改写成式(11)的形式:

$$\langle \frac{\eta_{sp}}{c} \rangle_{id} = \langle [\eta] \rangle_{id} + 6 \langle K_m \rangle_{id} \langle [\eta] \rangle_{id} c \quad (14)$$

c 是溶液的总浓度。从而可得到高分子理想混合物溶液的特性粘数 $\langle [\eta] \rangle_{id}$ 及总表观缔合常数 $\langle K_m \rangle_{id}$ 的表达式:

$$\langle [\eta] \rangle_{id} = \sum_i w_i [\eta]_i \quad (15)$$

$$\langle K_m \rangle_{id} = \frac{\sum_i K_{m,i} [\eta]_i w_i^2}{\sum_i [\eta]_i w_i} \quad (16)$$

如果一个混合物的实测总表观缔合常数 $\langle K_m \rangle_{exp}$ 服从式(16), 说明它是理想混合物; 否则就表明其中的异种高分子间存在相互作用、有异种高分子链间的缔合。所以, 可从混合物溶液的总表观缔合常数是否偏离式(16)来判定异种高分子间是否存在相互作用。但是, 对一个共混体系, 异种高分子间有相互作用并不意味着该体系就是相容的。这种相互作用还必须达到一定强度才能实现相容。依据团簇理论, 高分子链间缔合平衡常数的大小就是高分子链间相互作用强弱的具体体现, 所以, 我们可以从研究异种高分子链间的缔合平衡常数的角度来研究相容性。那么, 究竟 $\langle K_m \rangle_{exp}$ 要偏离式(16)多少、即异种高分子间的相互作用要多强才能实现相容。

为此, 我们首先来分析一下多分散高分子。多分散高分子是一种最简单的高分子混合物, 同时它又是绝对相容的。所以从多分散高分子的缔合平衡常数的研究中, 应该可以找到一种判断高分子共混物相容性的参比标准。我们对单分散高分子的缔合平衡常数的研究表明^[10], 它的大小主

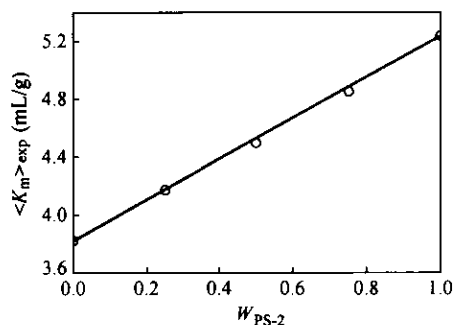


Fig. 1 Variation of overall apparent association constant with composition for PS-1/PS-2 mixtures in toluene at 25°C

要取决于高分子链所占有的实效流体力学体积及高分子的化学结构. 表观缔合平衡常数 K_m 可定量描述为:

$$K_m = AB + B[\eta] \quad (17)$$

其中参数 A 和 B 分别表征溶液中高分子链偏离球形的影响和高分子与溶剂的相互作用. 对于一个多分散高分子, 由于各组分的化学结构一样, 所以第 i 种组分的 B 值与第 j 种组分的 B 值相同; 而且, 只要各组分的分子量不是非常小, 则它们的 A 值也都基本相同. 此外, 在多分散高分子溶液

中, 由单个组分自缔合形成的团簇与不同组分间缔合所形成的团簇两者的性质没有本质的差别. 所以, 多分散高分子溶液的总表观缔合平衡常数 ($\langle K_m \rangle_{\text{poly}}$) 应该为:

$$\begin{aligned} \langle K_m \rangle_{\text{poly}} &= AB + B \sum w_i [\eta]_i \\ &= AB + B \langle [\eta] \rangle_{\text{poly}} \end{aligned} \quad (18)$$

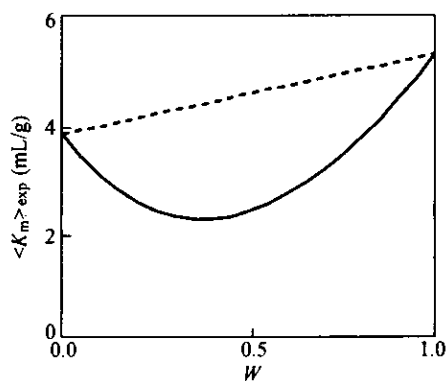


Fig. 2 Sketch map for variation of overall apparent association constant with composition

Dot represents polydisperse polymer; Solid line represents ideal polymer mixture

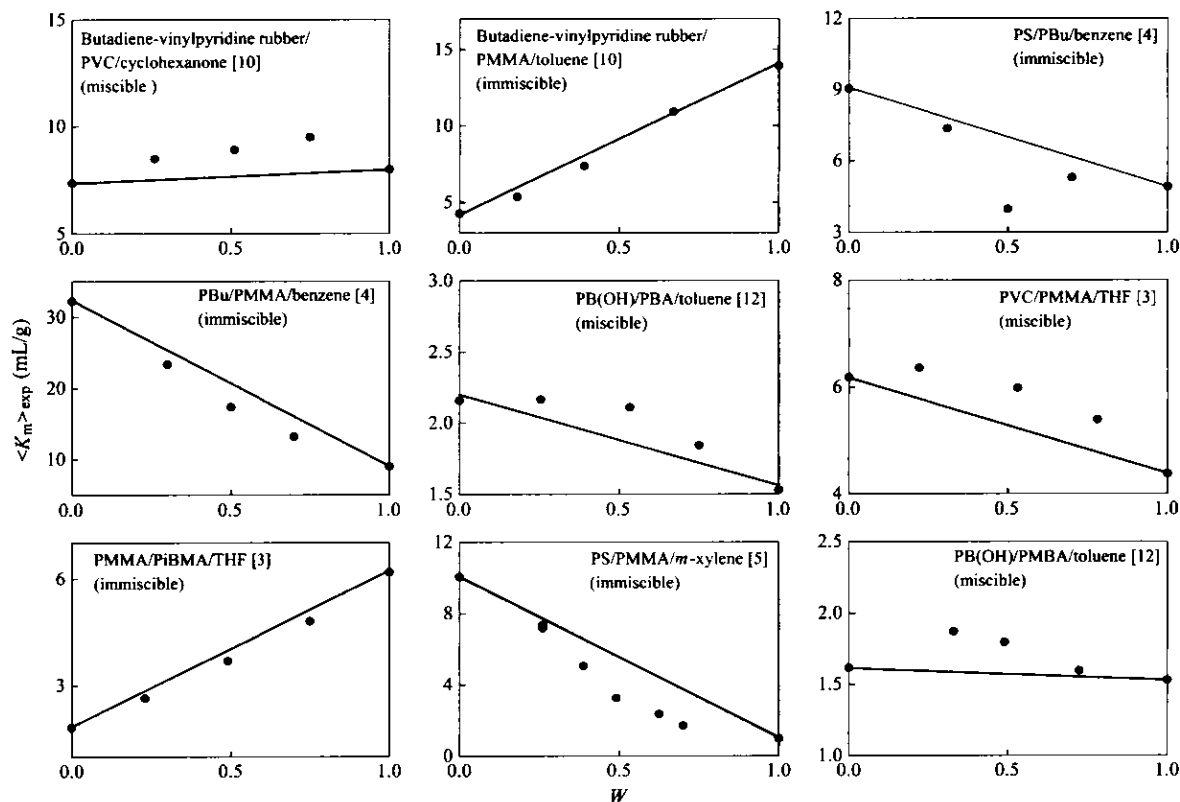


Fig. 3 Variation of overall apparent association constant $\langle K_m \rangle_{\text{exp}}$ obtained experimentally with composition for some polymer mixtures^[3,4,5,10,12]
Solid circles represent experimental data

分析文献中大量的聚苯乙烯/甲苯溶液的粘度数据^[8],利用方程(12)将该体系已知的 Huggins 系数转化为它的表观缔合平衡常数.结果发现,聚苯乙烯/甲苯溶液的总表观缔合平衡常数与其平均特性粘数的确呈很好的线性关系,即满足方程(18).用线性回归的方法可求得聚苯乙烯在甲苯中参数 A 和 B 的值分别为 5.543 和 0.0533.有了这两个参数,对于任意一个单分散或多分散的聚苯乙烯/甲苯溶液,应该都可以用方程(18)定量描述其总表观缔合平衡常数($\langle K_m \rangle_{\text{poly}}$)与平均特性粘数(或组成)的关系.我们仔细测量了一组由两个窄分布聚苯乙烯组分以人工混合而得的多分散试样的粘度数据,求取它的特性粘数和总表观缔合常数.图 1 画出该多分散 PS 的总表观缔合常数与组成的关系,其中实线是方程(18)的计算值.结果显示实验数据的确可以很好的符合方程(18).即多分散高分子的总表观缔合平衡常数是满足重量加和性的.

如果把一个二元高分子混合物看成是两组分的多分散高分子,则它总表观缔合常数与组成的关系如图 2 中的虚线所示.图中的实线是理想混

合的二元高分子混合物的总表观缔合常数与组成的关系.某一混合物的 $\langle K_m \rangle_{\text{exp}}$ 值如果正偏离于实线,就表明两组分间有相互作用.偏离的程度越大、意味着异种高分子间的作用越强.当 $\langle K_m \rangle_{\text{exp}}$ 到达虚线上,就表明这两种高分子间的缔合作用已经强到与多分散高分子的情况相似.由于多分散高分子总是相容的.由此我们认为,如果混合物的 $\langle K_m \rangle_{\text{exp}}$ 处于虚线以上,即混合物的 $\langle K_m \rangle_{\text{exp}}$ 正偏离于其两组分高分子的表观缔合常数的重均值,就表明异种高分子间的相互作用已经强到可以实现相容了.

用上述判据,我们考察了许多文献报道的共混高分子体系,从文献所给的表观 Huggins 系数和特性粘数,算出各组分的表观自缔合常数 K_m 及混合物的实测 $\langle K_m \rangle_{\text{exp}}$,图 3 画出了各共混体系的 $\langle K_m \rangle_{\text{exp}}$ 值与组成的关系,同时标出了相应的固体共混物是否相容.从已有的实验数据看,该判据是和事实相符合的.而且,重要的是该判据是有理论基础的.

REFERENCES

- 1 Krighbaum W R, Wall F T. J Polym Sci, 1950, 5: 505 ~ 514
- 2 Catsiff E H, Hewett W A. J Appl Polym Sci, 1962, 6(23): S30 ~ S32
- 3 Chee K K. Eur Polym J, 1990, 26(3): 423 ~ 426
- 4 Zhu P. Eur Polym J, 1997, 33(3): 411 ~ 413
- 5 Cragg L H, Bigelow C C. J Polym Sci, 1955, 16: 177 ~ 191
- 6 Sun Z, Wang W, Feng Z. Eur Polym J, 1992, 28(11): 1259 ~ 1261
- 7 Opalicki M, Mencer H J. Eur Polym J, 1992, 28(1): 5 ~ 7
- 8 Zhang L, Zhou D. Eur Polym J, 1998, 34(3): 381 ~ 385
- 9 Jiang W H, Han S J. Eur Polym J, 1998, 34(11): 1579 ~ 1584
- 10 Qin Wen(秦汶). J Appl Chem (应用化学), 1964, 11: 69 ~ 73
- 11 Wang W(王伟), Sun Z H(孙振华), Zhang P(张平). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1992, (6): 748 ~ 751
- 12 He M J(何曼君), He X X(何肖雄), Cai L Y(蔡陆壹), Liu Y M(刘永明). J Functional Polymer (功能高分子学报), 1991, 4(4): 247 ~ 253
- 13 Cheng R. In: Shi L, Zhu D. Polymers and Organic Solids. Beijing: Science Press, 1997. 69 ~ 78
- 14 Cheng R. Macromol Symp, 1997, 124: 27 ~ 33
- 15 Pan Y, Cheng R. Chin J Polym Sci, 2000, 18: 57 ~ 67

A NEW VISCOMETRIC CRITERION FOR POLYMER-POLYMER MISCIBILITY

PAN Yan¹, CHENG Rongshi^{1,2}, XUE Feng¹, FU Weiwen¹

(¹ College of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

(² College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract According to a new cluster theory for the concentration-dependence of polymer solution viscosity proposed recently, the concept ‘ideal polymer mixture’ was re-investigated and defined as one in which there does not exist any net attractive interaction between unlike polymers which could result in inter-chain association between unlike polymers. Based on the new definition, a new viscometric criterion for polymer-polymer miscibility was suggested. Namely, if the overall apparent association constant obtained experimentally ($\langle K_m \rangle_{\text{exp}}$) of a mixture solution deviates positively from the weight-averaged value of the two components’ apparent association constants, the mixture could be judged as miscible. It was found that the new criterion agrees well with experimental data.

Key words Solution viscosity, Miscibility, Interaction