

共聚高分子混合物的分子热力学模型*

彭昌军 刘洪来** 胡英

(华东理工大学化学系 上海 200237)

摘 要 以硬球链流体的分子热力学模型为基础,引入方阱位能相互作用的贡献,建立了共聚高分子混合物的分子热力学模型.模型中具有物理意义的链节参数(链节数、链节直径和链节间的相互作用能)由纯物质的 pVT 关系拟合得到,而用来校正交叉作用能和交叉碰撞直径的可调参数需由液液平衡的实验数据回归得到.采用了相对简单的处理方法来确定这些可调参数.对所选共聚高分子混合物的共存曲线、互溶窗和互溶图等相行为的关联结果令人满意.

关键词 分子热力学模型, 共聚高分子, 液液平衡, 互溶窗, 互溶图

共聚高分子混合物常常表现出不同寻常的力学、热学、电学、光学和其它性能,但其相溶性等相行为往往是制约材料开发是否成功的关键因素.因此,理论研究共聚高分子混合物的相行为对高分子材料尤其是功能高分子材料的开发具有重要的指导意义.过去,人们通常用 Flory-Huggins 理论^[1,2]和格子流体理论^[3,4]等来研究高分子混合物的相容性.近年来,基于自由空间模型的柔性链流体的分子热力学模型因其更符合实际的分子模型和严格的统计力学基础而成为研究的热点^[5-9].文献中已报道了几个针对共聚高分子系统的分子热力学模型,如 Radosz 等的 SAFT 方程^[10]和 Prausnitz 等的 PHSC 方程^[11-13]等.后者已用来描述共聚高分子混合物的汽液平衡^[14]和液液平衡^[15-17].作者曾在化学缔合理论的基础上建立了链状流体的分子热力学模型^[18,19],并应用于高分子溶液的 pVT 关系和相平衡计算中^[20].最近,作者建立了纯共聚高分子系统的分子热力学模型,对 pVT 数据的计算结果令人满意^[21].本文在此基础上进一步建立共聚高分子混合物的分子热力学模型并应用于液液平衡的计算.

1 共聚高分子混合物的分子热力学模型

设系统由 M 种不同的链节和 K 个组分构成,其中 i 分子中 l 链节的数目为 $r_{li(i)}$,直径为 σ_i ;组分 i 的链节数为 $r_{(i)} = \sum_{l=1}^M r_{li(i)}$,其分子数为

N_i ,摩尔分数为 $x_i = N_i / \sum_{i=1}^K N_i$;组分 i 中, l 链节与 m 链节相邻的个数为 $r_{lm(i)}$, l, m, k 链节依次相邻的个数为 $r_{lmk(i)}$;链节之间的 van der Waals 相互作用可以用方阱位能函数表示,其阱深为 ϵ_{lm} ($l, m = 1, \dots, M$).则共聚高分子系统的亥氏函数和压缩因子可表示为作为参考系统的共聚硬球链流体的贡献 A^{ref} 和方阱位能引起的微扰项 A^{pert} 之和.

$$\beta A/N = \beta A^{\text{ref}}/N + \beta A^{\text{pert}}/N \quad (1)$$

$$Z = Z^{\text{ref}} + Z^{\text{pert}} \quad (2)$$

对于共聚硬球链流体的贡献,采用胡英等从分子缔合的统计力学理论出发建立的分子热力学模型^[18],其亥氏函数和压缩因子分别为

$$\begin{aligned} \beta A^{\text{ref}}/N = & \sum_{i=1}^K \ln(x_i k T \rho) + \bar{r} \left[\frac{3BE\eta/F - E^3/F^2}{(1-\eta)} + \right. \\ & \left. \frac{E^3/F^2}{(1-\eta)^2} + (E^3/F^2 - 1) \ln(1-\eta) \right] - \\ & \sum_{i=1}^K \sum_{l=1}^M \sum_{m=1}^M x_i r_{lm(i)} \ln y_{lm(i)}^{(2e)} - \\ & \sum_{i=1}^K \sum_{l=1}^M \sum_{m=1}^M \sum_{k=1}^M x_i r_{lmk(i)} \ln y_{lmk(i)}^{(2e)} \quad (3) \\ Z^{\text{ref}} = & 1 + \bar{r} \eta \left[\frac{1 + 3BE/F - E^3/F^2}{(1-\eta)} + \right. \\ & \left. \frac{3BE\eta/F - E^3/F^2}{(1-\eta)^2} + \frac{2E^3/F^2}{(1-\eta)^3} \right] - \end{aligned}$$

* 2001-07-06 收稿, 2001-09-03 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 29736170; 20025618); ** 通讯联系人

$$\sum_{i=1}^K \sum_{l=1}^M \sum_{m=1}^M x_i r_{lm(i)} \eta \frac{d \ln y_{lm(i)}^{(2e)}}{d \eta} - \sum_{i=1}^K \sum_{l=1}^M \sum_{m=1}^M x_i r_{lmk(i)} \eta \frac{d \ln y_{lmk(i)}^{(2e)}}{d \eta} \quad (4)$$

其中系统的平均链长 $\bar{r}$ 和对比密度 η 为

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^K x_i r_i \quad \eta = \frac{\pi}{6} \rho \sum_{i=1}^K \sum_{l=1}^M x_i r_{l(i)} \sigma_l^3 \quad (5)$$

参数 B 、 E 、 F 由下列各式计算

$$\begin{aligned} B &= \sum_{i=1}^K \sum_{l=1}^M x_i r_{l(i)} \sigma_l / \bar{r}; \\ E &= \sum_{i=1}^K \sum_{l=1}^M x_i r_{l(i)} \sigma_l^2 / \bar{r}; \\ F &= \sum_{i=1}^K \sum_{l=1}^M x_i r_{l(i)} \sigma_l^3 / \bar{r} \end{aligned} \quad (6)$$

相邻链节的空穴相关函数 $y_{lm(i)}^{(2e)}$ 和相间链节的空穴相关函数 $y_{lmk(i)}^{(2e)}$ 由下列方程计算

$$\ln y_{lm(i)}^{(2e)} = \frac{(3 + a_{20}) B_2 E_2 \eta / F^2 - (1 + b_{20}) E_2^3 / F_2^2}{2(1 - \eta)} + \frac{(1 + b_{20}) E_2^3 / F_2^2 - (1 + c_{20}) \frac{E_2^3}{F_2^2} \ln(1 - \eta)}{2(1 - \eta)^2} \quad (7)$$

$$\ln y_{lmk(i)}^{(2e)} = \frac{r_i - 1}{r_i} \left[\frac{a_{30} B_3 E_3 \eta / F_3 - b_{30} E_3^3 / F_3^2}{2(1 - \eta)} + \frac{b_{30} E_3^3 / F_3^2 - c_{30} \frac{E_3^3}{F_3^2} \ln(1 - \eta)}{2(1 - \eta)^2} \right] \quad (8)$$

其中

$$\begin{aligned} B_2 &= (\sigma_l + \sigma_m) / 2; \\ E_2 &= (\sigma_l^2 + \sigma_m^2) / 2; \\ F_2 &= (\sigma_l^3 + \sigma_m^3) / 2 \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} B_3 &= (\sigma_l + \sigma_m + \sigma_k) / 3; \\ E_3 &= (\sigma_l^2 + \sigma_m^2 + \sigma_k^2) / 3; \\ F_3 &= (\sigma_l^3 + \sigma_m^3 + \sigma_k^3) / 3 \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} a_{20} &= -a_2 + b_2 - 3c_2; \\ b_{20} &= -a_2 - b_2 + c_2; \\ c_{20} &= c_2 \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} a_{30} &= -a_3 + b_3 - 3c_3; \\ b_{30} &= -a_3 - b_3 + c_3; \\ c_{30} &= c_3 \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} a_2 &= 0.45696; \quad b_2 = 2.10386; \\ c_2 &= 1.75503 \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} a_3 &= -0.74745; \quad b_3 = 3.49695; \\ c_3 &= 4.83207 \end{aligned} \quad (14)$$

链节间的方阱位能相互作用引起的微扰贡献,用 Alder 等^[22] 的计算机模拟结果计算

$$\beta A^{\text{pert}} / N = \bar{r} \sum_{m=1}^9 \sum_{n=1}^4 A_{mn} (3\sqrt{2}/\pi)^m \eta^m \bar{T}^{-n} \quad (15)$$

其中

$$\begin{aligned} \bar{T}^{-1} &= \sum_i^K \sum_j^K \sum_l^M \sum_m^M x_i x_j r_{l(i)} r_{m(j)} (\epsilon_{lm} / kT) \sigma_{lm}^3 / \\ &\quad \sum_i^K \sum_j^K \sum_l^M \sum_m^M x_i x_j r_{l(i)} r_{m(j)} \sigma_{lm}^3 \quad (16) \\ \epsilon_{lm} &= (1 - \kappa_{lm}) (\epsilon_{ll} \epsilon_{mm})^{1/2}; \\ \sigma_{lm} &= (1 - l_{lm}) (\sigma_l + \sigma_m) / 2 \end{aligned} \quad (17)$$

κ_{lm} 和 l_{lm} 为可调参数,由实验数据回归得到.模型中的链节参数($r_i, \sigma_i, \epsilon_{ll}$)可以采用文献[19]的数据或用纯物质的 pVT 数据关联而得.

由上述各式不难求得混合物中各组分化学势的表达式.

2 实际共聚高分子混合物相行为的计算

液-液平衡中的一个最显著的性质是其具有临界会溶温度(临界点).根据稳定性理论,一定压力下二元混合物的临界点可由下列两式并结合上述分子热力学模型计算

$$A_{VV} A_{xx} - A_{Vx}^2 = 0 \quad (18)$$

$$A_{VV}^2 A_{xxx} - A_{VVV} A_{xx} A_{Vx} - 3 A_{Vxx} A_{VV} A_{Vx} + 3 A_{Vx} A_{Vx}^2 = 0 \quad (19)$$

式中下标 V 和 x 指亥氏函数对体积和组成的偏导数.

液液平衡时的两相组成则可通过求解下列平衡关系得到

$$\begin{aligned} p^{(I)}(T, x^{(I)}, V^{(I)}) &= p^{(II)}(T, x^{(II)}, V^{(II)}) \quad (20) \\ \mu_k^{(I)}(T, x^{(I)}, V^{(I)}) &= \mu_k^{(II)}(T, x^{(II)}, V^{(II)}) \\ k &= 1, \dots, K \end{aligned} \quad (21)$$

式中的上标 I 和 II 指平衡的两个液相.

当构成共聚高分子的单体种类确定后,链结构对相行为的影响主要体现在单体的相对组成和排列方式上.单体的相对组成对相行为的影响最终体现在模型中参数 r_i 的差别上;而单体的排列方式对相行为的影响可根据共聚高分子种类(交替、随机和嵌段)确定的相邻链节对数 $r_{lm(i)}$ 和相间链节对数 $r_{lmk(i)}$ 来体现^[18].本文研究的体系均为随机共聚物.

2.1 共存曲线 (Coexistence curves)

对于 $A_{r_1}/(C_xD_{1-x})_{r_2}$ 型的共聚高分子混合物 (A_{r_1} 为链长为 r_1 的均聚高分子, $(C_xD_{1-x})_{r_2}$ 为链长为 r_2 、单体 C 的含量为 x 的共聚高分子), 方程中涉及的可调参数共有六个 ($\kappa_{A-C}, \kappa_{A-D}, \kappa_{C-D}, l_{A-C}, l_{A-D}, l_{C-D}$), 它们可以利用液液平衡 (LLE) 数据来拟合, 也可以利用均聚高分子混合物 (如 $A_{r_1}/C_{r_2}, A_{r_1}/D_{r_2}$ 和 C_{r_1}/D_{r_2}) 的 LLE 数据或共聚高分子的 pVT 数据回归得到. 后者更能体现模型的外推性能, 但所用实验数据的分子量必须相匹配或相当, 因为高分子的分子量及其分布对液液平衡有很大影响, 因而也影响到可调参数的值^[20]. 这里, 我们采用一种简单的方法来确定可调参数: 共聚高分子中不同链节间的相互作用参数直接利用其 pVT 数据拟合得到; 假设 A-C 链节间和 A-D 链节间的相互作用参数相同. 这样由共聚高分子混合物的 LLE 数据仅需回归两个可调参数, 它们分别用来校正均聚高分子链节与共聚高分子链节的作用能和碰撞直径.

图 1 为计算得到的聚乙烯甲醚 (PVME)-29.2% 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)-*co*-苯乙烯 (S) 系统的共存曲线与实验结果^[23] 的比较, 由图可见, 计算结果相当满意. 图 2 是聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)- α -甲基苯乙烯 (α -MS)-*co*-丙烯腈 (AN) 在不同共聚物组成下共存曲线的计算结果与实验结果^[24] 的比较. 从图 2 可知, 可调参数与共聚物的组成有关, 这是采用简化计算方法的必然结果.

2.2 互溶窗 (Miscibility windows)

共聚高分子的商业用途之一是作为兼容剂掺

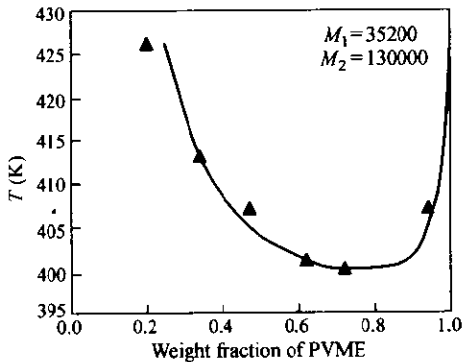


Fig. 1 Coexistence curves of PVME/(29.2% MMA-co-S) blend

Exp. data^[23], — This work

$$\kappa_{VME-MMA} = \kappa_{VME-S} = -0.0404678 + 17.2805/T,$$

$$l_{VME-MMA} = l_{VME-S} = 0.011816,$$

$$\kappa_{MMA-S} = 0.125425, l_{MMA-S} = 0$$

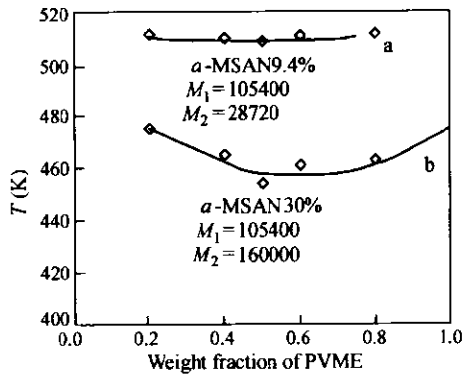


Fig. 2 Coexistence curves of PMMA/(α -MS-*co*-AN) blend
Exp. data^[24], — This work

$$\kappa_{AN-\alpha-MS} = 0.073075, l_{AN-\alpha-MS} = 0$$

$$a) \kappa_{MMA-\alpha-MS} = \kappa_{MMA-AN} = 0.001499,$$

$$l_{MMA-\alpha-MS} = l_{MMA-AN} = 0.033707;$$

$$b) \kappa_{MMA-\alpha-MS} = \kappa_{MMA-AN} = 0.0016144,$$

$$l_{MMA-\alpha-MS} = l_{MMA-AN} = 0.023368$$

杂到高分子材料中, 使本不相容的高分子变为相容或部分相容. 因此, 研究共聚高分子系统的互溶性问题 (即探索共聚高分子组成对液-液平衡的影响) 更有实用价值.

对于 $A_{r_1}/(C_xD_{1-x})_{r_2}$ 型共聚高分子混合物, 当 x 变化时, 系统的相分离温度 (包括临界点) 均要发生变化. 用图表示这种结果即为互溶窗 (Miscibility windows). 图 3 给出了共聚物组成对聚乙烯甲醚-甲基丙烯酸甲酯-*co*-苯乙烯下部临界会

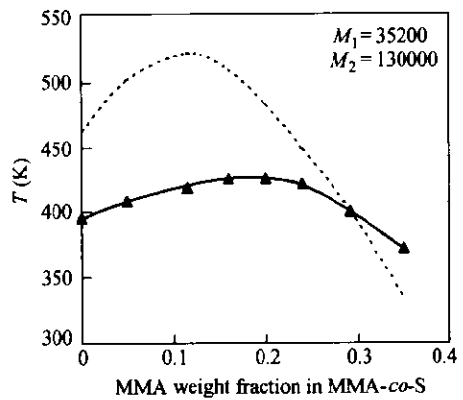


Fig. 3 Copolymer-composition dependence of LCST of PVME/(MMA-*co*-S) blend

Exp. data^[23],

$$\kappa_{MMA-S} = 0.125425, l_{MMA-S} = 0, l_{VME-MMA} = l_{VME-S} = 0.011816$$

$$- - - \kappa_{VME-MMA} = \kappa_{VME-S} = 0.002734$$

$$- \kappa_{VME-MMA} = \kappa_{VME-S} = 0.0407(MMA)^2 - 0.0147(MMA) + 0.003$$

溶温度(LCST)的影响.图中虚线是采用聚乙烯甲醚 29.2% 甲基丙烯酸甲酯-co- 苯乙烯的临界点所得可调参数值的计算结果.由于这是一个具有 LCST 的系统,因此,曲线以下为互溶区.由图可见,预测结果过高地估计了互溶区.如将可调参数 κ 处理成为共聚物组成的函数(表达式 κ 中括号内的物质代码为其在共聚物中的重量分数),则可得相当满意的关联结果(见图中的实线).尽管可调参数的值较小,但计算结果对它相当敏感.

如果混合物的组成确定,发生相分离的温度就不一定是临界温度了.理论计算在指定混合物浓度下的共聚物组成对相分离温度的影响相当复杂.Gan 等^[24]采用旋节线方程即式(18)进行表征.实际上,用旋节线方程确定的温度是均相稳定的极限温度或相分离的极限温度(用 T_{limit} 表示).对于具有 LCST 的系统, T_{limit} 将大于实际的相分离温度;而对具有上部临界会溶温度(UCST)的系统, T_{limit} 将小于实际的相分离温度.但高分子系统的 LLE 相图相当平坦(尤其在临界区域), T_{limit} 与实际相分离温度的差别很小.以下两个例子是用旋节线方程来评价指定混合物浓度下的共聚物组成对相分离温度的影响.图 4 为聚甲基丙烯酸甲酯- α -甲基苯乙烯-co-丙烯腈系统相分离温度的计算结果与文献结果^[24].图 5 是聚氯乙烯(PVC)-苯乙烯-co-丙烯腈系统相分离温度的计算结果与文献结果^[24]的比较.共聚高分子的分子量与其组成有关,这里我们对同一系统采用了相同的分子量.由图可知,将可调参数 κ 表示成共聚物组成的函

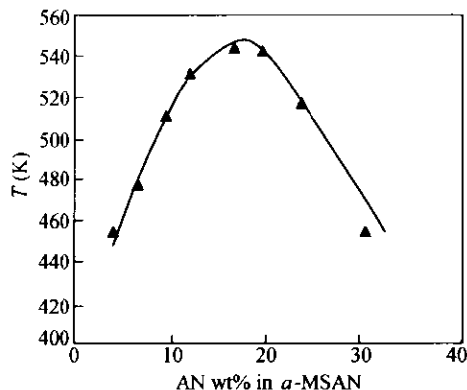


Fig. 4 Phase separation temperature of PMMA/(a-MS-co-AN) blend

Exp. data^[24], — This work

$$\kappa_{\text{AN-a-MS}} = 0.073075, l_{\text{AN-a-MS}} = 0$$

$$\kappa_{\text{MMA-a-MS}} = \kappa_{\text{MMA-AN}} = -0.0104(\text{AN})^2 + 0.0007(\text{AN}) + 0.0015,$$

$$l_{\text{MMA-a-MS}} = l_{\text{MMA-AN}} = -0.002531$$

数而将可调参数 l 设为定值得到与文献值相一致的关联结果.

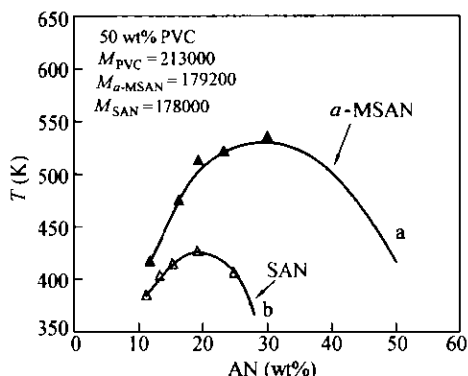


Fig. 5 Phase separation temperature of PVC/(S-co-AN) blend
Exp. data^[24], — This work

$$\text{a) } \kappa_{\text{VC-a-MS}} = \kappa_{\text{VC-AN}} = -0.0106(\text{AN})^2 + 0.0046(\text{AN}) - 0.0071,$$

$$l_{\text{VC-a-MS}} = l_{\text{VC-AN}} = -0.042435, \kappa_{\text{AN-a-MS}} = 0.073075, l_{\text{AN-a-MS}} = 0$$

$$\text{b) } \kappa_{\text{VC-S}} = \kappa_{\text{VC-AN}} = -0.0161(\text{AN})^2 + 0.0091(\text{AN}) - 0.0169,$$

$$l_{\text{VC-S}} = l_{\text{VC-AN}} = -0.058997, \kappa_{\text{AN-S}} = 0.073075, l_{\text{AN-S}} = 0$$

2.3 互溶图 (Miscibility maps)

共聚高分子混合物液液平衡的复杂性还在于,即使是两个相同链长但单体 A 和 B 组成不同的共聚物混合,也不能指望它们一定会互溶.因此,理论上研究诸如 $(A_x B_{1-x})_{r_1} / (C_y D_{1-y})_{r_2}$ 型共聚混合物的互溶性有其重要的实际意义.它们的相溶区可用互溶图 (Miscibility Maps) 表示. Hino 等^[15]指出,给定温度下的理论互溶图即为完全互溶与部分互溶的边界.因此,对于由 $(A_x B_{1-x})_{r_1}$ 与 $(C_y D_{1-y})_{r_2}$ 所组成的混合物且系统具有 LCST,若在指定 X 和 Y 下理论所计算的临界温度高于系统温度,则该混合物是互溶的,而不论混合物以何种比例混合;反之则相反.很明显,理论互溶图能告诉我们,当 X 和 Y 处在互溶区时,共聚物 $(A_x B_{1-x})_{r_1}$ 和 $(C_y D_{1-y})_{r_2}$ 以任何比例混合都将形成单一的均相.

图 6 比较了含丙烯腈/苯乙烯无规共聚物的理论互溶图和实验结果^[16]的比较.这是一个 $(A_x B_{1-x})_{r_1} / (A_y B_{1-y})_{r_2}$ 型的共聚混合物.丙烯腈 (AN) 与苯乙烯 (S) 链节间的两个可调参数 $\kappa_{\text{AN-S}}$ 和 $l_{\text{AN-S}}$ 由 443.15K 下互溶与不互溶的边界 $X = 0.24$ 和 $Y = 0.25$ 确定.可见,计算结果与实验结果相当吻合.

图 7 比较了含甲基苯乙烯共聚丙烯腈和苯

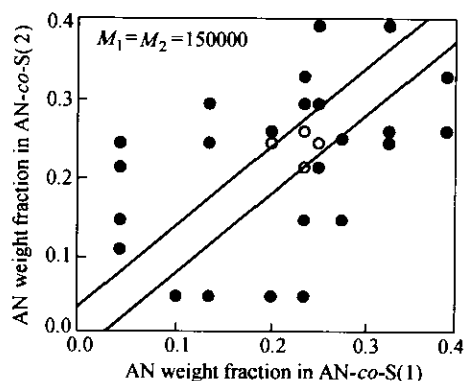


Fig. 6 Comparison of theoretical miscibility maps with experiment for AN-co-S type random copolymers

○ miscible; ● immiscible; — This work

$$\kappa_{\text{AN-S}} = -0.004774, l_{\text{AN-S}} = -0.117409$$

乙烯共聚丙烯腈的 $(A_x B_{1-x})_{r_1} / (C_y B_{1-y})_{r_2}$ 型混合物的理论互溶图和文献^[25]结果. 对于甲基苯乙烯与苯乙烯的可调参数, 我们直接利用文献[20]的结果. 苯乙烯与丙烯腈的可调参数采用图 6 的结果. 因此, 仅需由互溶图的实验值回归甲基苯乙烯与丙烯腈链节间的可调参数并由 298.15 K 下互溶边界 $X = 0.62$ 和 $Y = 0.63$ 确定. 由图可知, 理论互溶图过高地预计了互溶区. 图 8 比较了含苯乙烯共聚丙烯腈和丁二烯(BD)共聚丙烯腈的 $(A_x B_{1-x})_{r_1} / (C_y B_{1-y})_{r_2}$ 型混合物的理论互溶图和文献^[25]的结果. 可调参数的确定方法同图 7. 由图

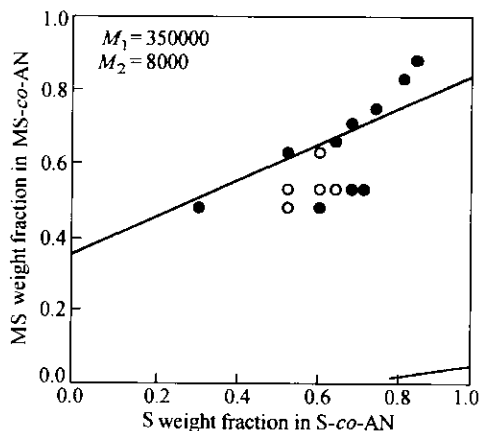


Fig. 7 Miscibility maps for the system (S-co-AN)/(MS-co-AN)

○ Miscible ● Immiscible

$$\kappa_{\text{AN-S}} = -0.004774, l_{\text{AN-S}} = -0.117409,$$

$$\kappa_{\text{MS-S}} = 0.007821^{[20]}, l_{\text{MS-S}} = -0.00345^{[20]}$$

$$\text{—: } \kappa_{\text{AN-MS}} = 0.014244, l_{\text{AN-MS}} = -0.798769$$

可知, 理论互溶区是一个相当狭小的区域. 图中虚线和点划线是 Hino 等利用 PHSC 方程采用不同的可调参数的计算结果^[17]. 与其它理论一样, 本模型对某些系统只能给出半定量的计算结果. 这说明, 对于具有复杂相行为的共聚高分子系统, 仅由一个实验数据来确定可调参数的大小并不能保证理论与实验完全吻合. 此外, 模型采用平均场理论和简单的单流体混合规则也会降低模型的计算精度.

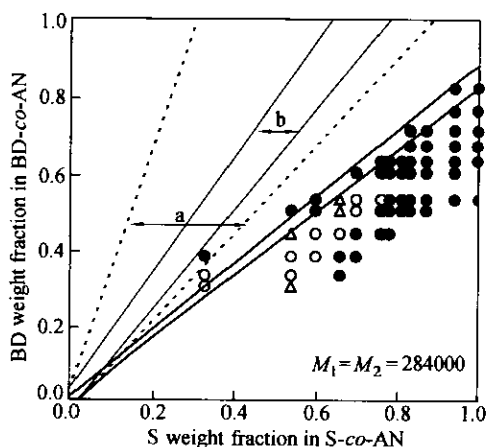


Fig. 8 Miscibility maps of (S-co-AN)/(BD-co-AN) blend

○ Miscible; △ Partially miscible; ● Immiscible

— This work

$$\kappa_{\text{AN-S}} = -0.004774, l_{\text{AN-S}} = -0.117409,$$

$$\kappa_{\text{AN-BD}} = -0.006129, l_{\text{AN-BD}} = -0.065987,$$

$$\kappa_{\text{S-BD}} = 0.025441, l_{\text{S-BD}} = -0.035773$$

(a), (b) PHSC equation^[17]

综上所述, 本文以硬球链流体为参考项, 通过引入方阱作用的贡献, 建立了共聚高分子混合物的分子热力学模型. 对于共存曲线和互溶窗, 采用较简单的方法确定可调参数可得到满意的关联结果. 而对互溶图, 利用实验数据回归可调参数并结合互溶窗所拟合的参数, 能较好地进行预测. 需要指出的是, 由于高分子混合物是一个相当复杂的系统, 一套能很好描述均聚物 pVT 性质的模型参数也不一定能保证在共混物 LLE 的计算中得到与实验结果相一致的结果^[16,20]. 对某些系统, 为了更好地关联实验数据, 共存曲线和互溶窗与互溶图的计算常常采用不一致的相互作用参数, 从热力学一致性的角度来说是有缺陷的, 解决的办法是用共存曲线、互溶窗和互溶图一起关联一套参数, 牺牲各自的关联精度而保证整体的关联精度.

REFERENCES

- 1 Flory P J. *J Chem Phys*, 1942, 10: 51 ~ 61
- 2 Huggins M L. *J Phys Chem*, 1942, 46: 151 ~ 158
- 3 Sanchez C, Lacombe R H. *J Phys Chem*, 1976, 80: 2568 ~ 2580
- 4 Sanchez C, Lacombe R H. *Macromolecules*, 1978, 11: 1145 ~ 1156
- 5 Chapman W G, Gubbins K E, Jackson G, Radosz M. *Fluid Phase Equilibria*, 1989, 52: 31 ~ 38
- 6 Song Y H, Lambert S M, Prausnitz J M. *Ind Eng Chem Res*, 1994, 33: 1047 ~ 1057
- 7 Chiew Y C, Ting S K H, Leong K K. *Fluid Phase Equilibria*, 2000, 168: 19 ~ 29
- 8 Feng W, Wang W C. *Ind Eng Chem Res*, 1999, 38: 4966 ~ 4974
- 9 Gross J, Sadowski G. *Fluid Phase Equilibria*, 2000, 168: 183 ~ 199
- 10 Banaszak M, Chen C K, Radosz M. *Macromolecules*, 1996, 29: 6481 ~ 6486
- 11 Song Y H, Lambert S M, Prausnitz J M. *Macromolecules*, 1994, 27: 441 ~ 448
- 12 Song Y H, Lambert S M, Prausnitz J M. *Chem Eng Sci*, 1994, 49: 2765 ~ 2775
- 13 Hino T, Song Y H, Prausnitz J M. *Macromolecules*, 1994, 27: 5681 ~ 5690
- 14 Gupta R B, Prausnitz J M. *J Chem Eng Data*, 1995, 40: 784 ~ 791
- 15 Hino T, Song Y H, Prausnitz J M. *Macromolecules*, 1995, 28: 5709 ~ 5716
- 16 Hino T, Song Y H, Prausnitz J M. *Macromolecules*, 1995, 28: 5717 ~ 5724
- 17 Hino T, Song Y H, Prausnitz J M. *Macromolecules*, 1995, 28: 5725 ~ 5733
- 18 Hu Y, Liu H, Prausnitz J M. *J Chem Phys*, 1996, 104: 396 ~ 404
- 19 Liu H L, Hu Y. *Fluid Phase Equilibria*, 1996, 122: 75 ~ 97
- 20 Ye Ruqiang(叶汝强), Liu Honglai(刘洪来), Hu Ying(胡英). *J Chem Ind Eng(化工学报)*, 1998, 49: 521 ~ 527
- 21 Peng Changjun(彭昌军), Liu Honglai(刘洪来), Hu Ying(胡英). *J Chem Eng of Chinese Universities(高校化学工程学报)*, 2000, 14(6): 511 ~ 516
- 22 Alder B J, Young D A, Mark M A. *J Chem Phys*, 1972, 56: 3013 ~ 3029
- 23 Chien Y Y, Pearce E M, Kwei T K. *Macromolecules*, 1988, 21: 1616 ~ 1619
- 24 Gan P P, Paul D R, Padwa A R. *Polymer*, 1994, 35: 1487 ~ 1502
- 25 Cowie J M G, Elexpuru E M, McEwen I J. *Polymer*, 1992, 33: 1993 ~ 1995

MOLECULAR THERMODYNAMIC MODEL FOR COPOLYMER MIXTURES

PENG Changjun, LIU Honglai, HU Ying

(Department of Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract A molecular thermodynamic model for copolymer mixtures has been established by combining a reference term for hetero-nuclear hard-sphere chain fluids with Alder *et al.*'s square-well attractive potential served as a perturbation term. The segment parameters of polymer (including segment number, segment diameter and interaction energy between segments) can be obtained by fitting pVT data of pure homopolymer. The adjustable interaction parameters between segments of polymers can be determined from liquid-liquid equilibrium data. This model can be used to correlate coexistence curves for homopolymer/copolymer systems. The effect of copolymer composition on lower critical solution temperature (LCST) and phase separation temperatures are investigated and compared with experiment results for $A_{r_1}/(C_X D_{1-X})_{r_2}$ copolymer mixtures. For $(A_X B_{1-X})_{r_1}/(A_Y B_{1-Y})_{r_2}$ copolymer mixtures, the interaction parameters between segments of polymers can be obtained from the boundary between miscible and immiscible regions. It was found that the model can satisfactorily be used to correlate phase behaviour including coexistence curves, miscibility windows and miscibility maps for $(A_X B_{1-X})_{r_1}/(C_Y B_{1-Y})_{r_2}$ copolymer mixtures, only a pair of adjustable interaction parameters need to be determined from the boundary between miscible and immiscible regions.

Key words Molecular thermodynamic model, Copolymer, Liquid-liquid equilibrium, Miscibility window, Miscibility map