

聚苯乙烯/反式十氢化萘溶液在绝对负压下的相转变*

蒙延峰^{1,2} 蒋世春^{2**} 安立佳² 姜炳政²

(¹烟台师范学院化学系 烟台 264025)

(²中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

摘 要 用自制的高压光散射设备,测试了高压下聚苯乙烯(PS)/反式十氢化萘(TD)溶液的相转变温度受系统压力的影响情况,得到了不同组成的高分子溶液的相转变温度随高分子溶液压力的变化,不同压力下在组成-温度平面内的高分子溶液相图以及不同温度下在组成-压力平面内的高分子溶液相图.结果表明在组成-压力平面内和较低的温度下,正压范围内不能得到完整的相图;此时,只有把压力外推到负压下才可能得到完整的相图,即在较低的温度下,某些组成的高分子溶液只有在负压范围内才能观察到高分子溶液的相转变.

关键词 TD/PS 高分子溶液, 负压, 相转变

很多物理量是不能为负的,没有负体积、负质量;在 Kelvin 温度(绝对温度)中,温度也不能为负.物理学家和工程师经常用负压来描述压力低于大气压的情况(实际上压力仍高于 0),所以对于大多数人来说负压只是用来描述真空度的.在教科书中压力是通过分子动力学理论来定义的,该理论中的压力是通过计算粒子对容器器壁的碰撞而引起的单位面积上力的变化.从这种定义来说压力自然为正.这种思想对于气体来说是正确的,从而把这种概念应用到固体和液体,这就是为什么大多数人认为压力总是为正.然而这并不完全正确,压力有时也可以为负.例如,对一个物体可以施加推力,即对物体施加压力,同样也可以对一个物体施加拉力,使得物体减压.如果拉力足够大,相当于把物体放在张力场中,这时可以用负压力来描述物体的受力情况^[1-3].

负压状态可以经常在自然界中发现,它在植物木质部的传输功能中起着重要作用^[4-6],矿物包含物中也存在着负压状态^[7].迄今为止,已经有一些这方面的专著和综述文章^[3,8-12].

我们在这里要报道的不是如何在负压条件下进行试验,而是在研究压力作用下的高分子溶液相图时发现:只有把体系的压力外推到负压条件下才能得到完整的相图.

1 实验部分

1.1 原料与仪器

1.1.1 原料 聚苯乙烯(PS)为 Vostyvom 公司产品,分子量 $M_w = 270$ kg/mol;反式十氢化萘(*trans*-Decahydronaphthalin (TD))为 Fluka 公司产品,纯度 > 99% (GC), bp = 185 ~ 186 °C, $M = 138.26$ g/mol.

1.1.2 仪器 高压光散射仪是德国 Mainz 大学物理化学研究所 Wolf 组自制设备,图 1 为测试高分子溶液和高分子共混物在压力作用下相分离的仪器示意图.仪器由压力池、入射光纤、散射光纤、光源、散射光探测器、恒温水浴(油浴)、压力计、阀门、油-样品分离阀、压力产生器等组成.仪器的主要部分是压力池,剖面如图 1 下部所示.主要由两个中空的螺母、两个石英窗、两个 O 型圈和样品池组成.设备所能承受的压力为:石英窗 0 ~ 1000 × 10⁵ Pa,其余部分所能承受的最大压力为 4000 × 10⁵ Pa.该仪器可以用来测试液体样品,如高分子溶液和熔融高分子在高压下发生相分离时,样品的光散射强度的变化.仪器结构简单,操作方便,可以用来从正空间检测所测试样品的相分离.不足之处无法对样品进行小角散射实验,不能了解样品发生相分离时,样品结构变化.只能用来进行

* 2003-02-24 收稿,2003-05-28 修稿;国家自然科学基金、杰出青年基金和国家重点基础研究通用高分子高性能化(项目号 G1999064800)资助项目; ** 通讯联系人

热力学实验,而不能进行动力学测试.

1.2 高分子溶液的制备

聚苯乙烯颗粒在 80℃ 真空干燥箱中真空干燥 24 h 备用.按一定比例准确称量干燥后的聚苯乙烯颗粒和反式十氢化萘液体,在 50 mL 的烧瓶中,室温下,电磁搅拌 10 h,配成高分子溶液.实验测试所用高分子溶液,都是现配现测.

1.3 样品的测试

利用图 1 所示的仪器,测试高分子溶液在压力作用下相分离(本文中的高压实验在德国完成).仪器连接好检查整个仪器系统的气密性之后,把样品保持在均相状态,通过仪器示意图的 E 处加入到仪器中.关紧阀门后,固定样品池的温度,改变系统的压力,观察被测试的样品是压力诱导相分离还是诱导相容.如果测试的体系为压力诱导相分离,则实验过程要从低压到高压,否则要从高压到低压,目的是为了测试样品的相分离临界温度和压力.测试过程中,每改变一次压力至少间隔 5 min 以保证测试样品处于平衡态.

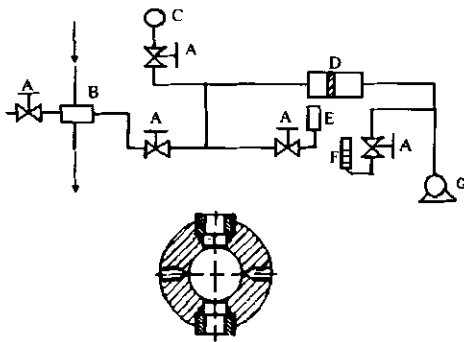


Fig. 1 Schematic representation of the pressure apparatus
A: Valve; B: Pressure cell; C: Pressure gauge; D: Pressure separator; E: Sample intake; F: Oil; G: Pressure generator;
The under is the structure of pressure cell including two O-rings, two quartz windows, two hollow fixing screw bolts.

图 2 为固定组成、固定温度下,样品的透射光强度随高分子溶液压力的变化情况.通过对图 2 中一定温度下的光散射强度随体系压力的变化曲线作如图所示的两条虚直线,取该直线的交点 A 为样品在该温度、压力和组成下的相转变温度.然后改变体系的温度,这样就可以得到恒组成体系的相转变温度和系统压力的关系.更换不同组成的样品,最后可以得到所测试样品在不同压力下的相图.

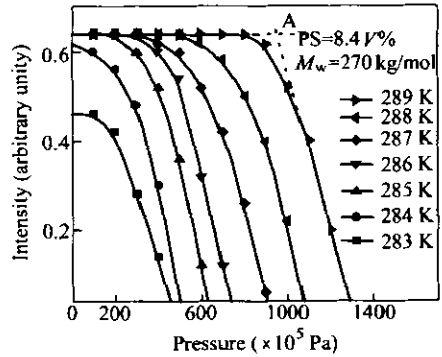


Fig. 2 Pressure dependences light transition of TD/PS polymer solution at indicated temperatures and the fixed composition

2 结果与讨论

2.1 高分子溶液的相分离温度随压力的变化

图 3 为通过实验得到的不同组成的高分子溶液的相转变温度随系统压力的变化.图中空心点是从高分子溶液的高压散射结果得到的数据点,直线是对数据点的拟合.图中短斜线所示直线下方为两相区,上方为均相区.

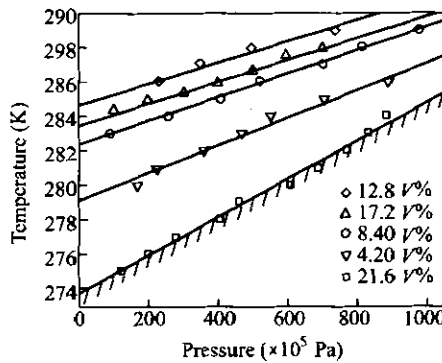


Fig. 3 Pressure dependence of T for the system TD/PS

从图中可以看出各种组成的该高分子溶液体系的相转变温度均随体系的压力增加而升高,并且这种变化呈很好的线性关系;虽然各组成的高分子溶液相转变温度和压力都表现为线性关系,变化趋势也趋于一致,但各条线的斜率并不完全相同,这就意味着压力对不同浓度的高分子溶液的相转变温度的影响是不同的.可能由于实验上的难度,很多有关压力对高分子相行为影响的实验大都集中在临界点附近,从而以该点的结果来讨论压力对各种组成的影响;基于实验方面的理论也是通过临界点的计算来说明这个问题.这

样做对于有些高分子溶液体系也许可以,但是从图 3 中可以看出,对聚苯乙烯和反式十氢化萘高分子溶液体系的相分离仅仅考虑临界点附近压力影响从而代表各种组成的高分子溶液会带来一定偏差.

2.2 不同压力下高分子溶液的相图

通过图 3,我们对压力作用下聚苯乙烯/反式十氢化萘高分子溶液的相分离和临界温度随压力的变化有了初步了解. TD/PS 高分子溶液的相分离温度是随体系压力增加而升高的. 这一点与已经研究过的绝大多数压力下的高分子溶液和混合物是一致的^[13-19].

根据图 3 中高分子溶液的相分离温度随压力变化的关系,可以直接得到该高分子溶液在不同压力下的云点曲线,结果如图 4 所示. 图中空心数据点是从图 3 中得到的,曲线是根据数据点而作出的拟合线,其中 1×10^5 Pa 压力即常压下的数据也是根据图 3 外推得到的. 之所以这么做是因为本实验所用的激光散射设备在低于 15°C 时(常压),空气中的水蒸气会凝结在设备上,严重影响激光散射,几乎得不到散射数据. 图 4 中曲线上方为均相区,下方为两相区,实验压力范围如图中所示. 图中的结果说明在所测试的压力范围内,该高分子溶液表现为具有上临界共溶温度(UCST),并且压力越高时,高分子溶液的相分离温度也会随之升高,这一点图 3 中表现的更直接;再就是从图 4 中可以看出该高分子溶液在压力下的相分离行为在高浓度时比在低浓度时相分离温度受压力的影响更大一些. 这可能是因为高浓度的高分子溶液中存在更多的自由体积,较稀的高分子溶液中存在相对较少的自由体积;在压力作用下,溶液中的自由体积比高分子和溶剂更容易受影响,这样就使得该高分子溶液表现为高浓度时比低浓度时受压力的影响更大. 换句话说,就是高分子的自由体积或热力学膨胀性要大于小分子溶剂. 在压力作用下,高分子和溶剂之间的自由体积差就会增大,对于 UCST 体系的高分子溶液来说就降低了高分子-溶剂之间的相容性,从而导致体系的两相区增大,均相区减小,相分离温度升高.

2.3 不同温度下高分子溶液的相图

为了更好地研究压力对聚苯乙烯/反式十氢化萘高分子溶液相分离行为的影响,我们考察了等温下各种组成的高分子溶液相转变压强,数据也是同样从图 3 中得到的,结果如图 5 所示. 图中

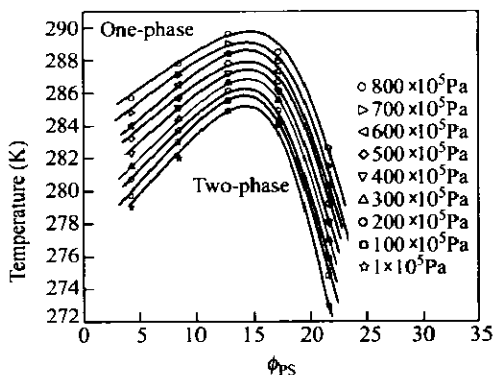


Fig. 4 Coexistence curves of TD/PS system under various pressures on a T - ϕ plane

各条曲线为如图所示的不同温度下的等温线,它们表示的是聚苯乙烯/反式十氢化萘高分子溶液在恒定温度下不同组成的高分子溶液发生相分离时的压力. 曲线上方为两相区,曲线下方为均相区. 从该图可以知道聚苯乙烯/反式十氢化萘高分子溶液在压力作用下表现为具有低临界共溶压力(Low critical solution pressure, LCSP). 从该图中可以清楚地了解不同温度下聚苯乙烯/反式十氢化萘高分子溶液的相转变压力随溶液组成的变化. 在较高温度下如图中 286、285 K 时,可以得到完整的高分子溶液均相和两相共存的共存线,可以得到它们的临界共溶压力. 较低的温度下如 284、283、282 K 时,从图 5 中只能得到这些不同温度下在分子溶液的浓度较低的情况下随高分子的浓度增加时,溶液的相转变压力逐渐降低;当高分子溶液的浓度较高时随高分子的浓度增加,溶液的相转变压力逐渐升高. 从图 5 中不能得到这些较低温度下的最低相转变压力.

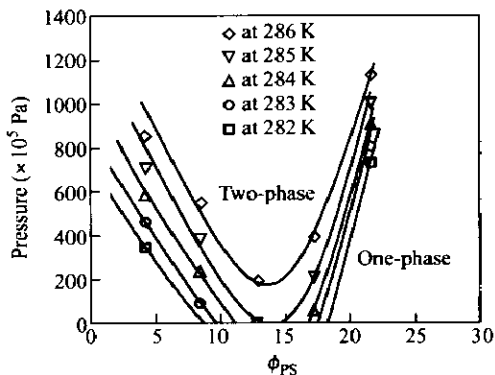


Fig. 5 Coexistence curves of TD/PS system at various temperatures on a P - ϕ plane

但是如果把图 5 中的纵坐标即压力外推到 -6×10^7 Pa, 同样把图 3 中的横坐标压力也外推到 -6×10^7 Pa, 我们就可以得到如图 6 所示的有最低相转变压力的完整相图。

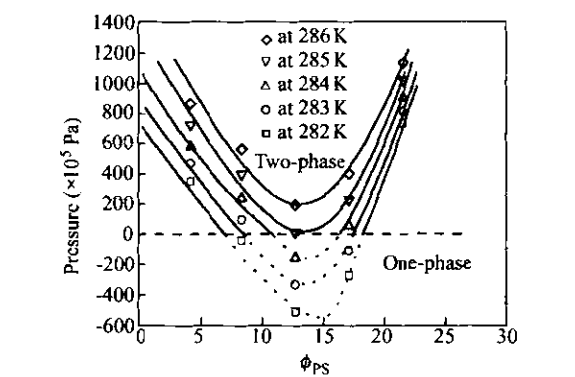


Fig. 6 Coexistence curves of TD/PS system at various temperatures on a P - ϕ plane with pressure extrapolated to the negative range

如果了解了负压力的情况后,再来研究图 6. 从图 5 中可以了解到在压力等于零或压力大于零的情况下,当温度为 284、283、282 K 时,是观察不到这些温度下高分子溶液的相转变压力的. 图 6 中压力小于零的数据都是外推得到的,但是通过这些外推的数据可以得到这些温度下该高分子溶液体系的最低相转变压力,即临界压力,这些转变点称之为过临界点(Hypercritical point). 20 多年以前 Wolf 教授就观察到这种现象^[13],并推测这样两条线在更低的压力下可能会连接在一起,但是并没有直接的实验数据说明;最近压力和负压下的实验结果表明这种推测是完全正确的^[1,2].

2.4 压力作用下的热力学

众所周知,在 Sanchez-Lacombe 格子流体理论中的 Gibbs 自由能可以分成焓和熵两部分^[20,21]. 每个格子的混合焓 $\Delta \bar{H}_M$ 可用下式表示:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_M &= \frac{\Delta \bar{H}_M}{rN} = \bar{H}_M - \phi_1 \bar{H}_1 - \phi_2 \bar{H}_2 \\ &= \epsilon^* (-\bar{\rho} + \bar{P}\bar{v}) - \phi_1 \epsilon_{11}^* (-\bar{\rho}_1 + \bar{P}_1 \bar{v}_1) \\ &\quad - \phi_2 \epsilon_{22}^* (-\bar{\rho}_2 + \bar{P}_2 \bar{v}_2) \end{aligned} \tag{1}$$

这里, $\bar{H}_M$ 和 $\bar{H}_i$ 分别是共混物和组分 i 每个格子的混合焓. 图 7 为 TD/PS 高分子溶液在温度为 280 K, 溶液浓度为 15% 时的 $\Delta \bar{H}_M$ 随高分子溶液压力的变化的关系图. 图中的结果是应用式(1)计算得到的,具体计算方法和公式中各种参数的确定见参考文献[22]. 从图 7 可以看出,在一定温度

下,浓度一定的 TD/PS 高分子溶液的混合焓随体系压力的增加而增加.

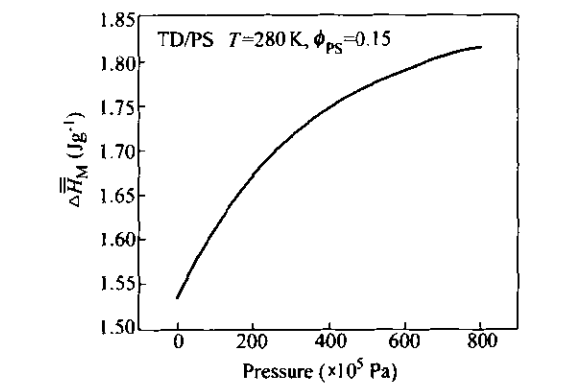


Fig. 7 Pressure dependences of the enthalpy of the mixing, $\Delta \bar{H}_M$, for the TD/PS system at the indicated temperature and composition

在 Sanchez-Lacombe 格子流体理论中,Gibbs 自由的熵部分能够进一步分成组合熵和晶格空位熵^[23]. 每个格子的混合组合熵 $\Delta \bar{S}_{M,comb}$ 和每个格子的混合空位熵 $\Delta \bar{S}_{M,vac}$ 可分别表示如下:

$$\Delta \bar{S}_{M,comb} = \frac{\Delta S_{M,comb}}{rN} = \bar{S}_{M,comb} - \phi_1 \bar{S}_{1,comb} - \phi_2 \bar{S}_{2,comb} \tag{2}$$

$$\Delta \bar{S}_{M,vac} = \frac{\Delta S_{M,vac}}{rN} = \bar{S}_{M,vac} - \phi_1 \bar{S}_{1,vac} - \phi_2 \bar{S}_{2,vac} \tag{3}$$

其中, $\Delta \bar{S}_{M,comb}$, $\Delta \bar{S}_{1,comb}$ 和 $\Delta \bar{S}_{M,vac}$, $\Delta \bar{S}_{1,vac}$ 分别为共混物和组分 i 每个格子的组合熵和空位熵. 根据 Sanchez-Lacombe 格子流体理论,每个格子的混合组合熵和混合空位熵对每个格子 Gibbs 自由能的贡献可用下面两式来计算.

$$\begin{aligned} -T \Delta \bar{S}_{M,comb} &= \epsilon^* \bar{T} \left(\frac{\phi_1}{r_1} \ln \frac{\phi_1}{\omega_1} + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \frac{\phi_2}{\omega_2} \right) \\ &\quad - \epsilon_{11}^* \bar{T}_1 \frac{\phi_1}{r_1} \ln \frac{1}{\omega_1^0} - \epsilon_{22}^* \bar{T}_2 \frac{\phi_2}{r_2} \ln \frac{1}{\omega_2^0} \end{aligned} \tag{4}$$

$$\begin{aligned} -T \Delta \bar{S}_{M,vac} &= \epsilon^* \bar{T} \left[(\bar{v} - 1) \ln(1 - \bar{\rho}) + \frac{1}{r} \ln \bar{\rho} \right] \\ &\quad - \phi_1 \epsilon_{11}^* \bar{T}_1 \left[(\bar{v}_1 - 1) \ln(1 - \bar{\rho}_1) + \frac{1}{r_1} \ln \bar{\rho}_1 \right] \\ &\quad - \phi_2 \epsilon_{22}^* \bar{T}_2 \left[(\bar{v}_2 - 1) \ln(1 - \bar{\rho}_2) + \frac{1}{r_2} \ln \bar{\rho}_2 \right] \end{aligned} \tag{5}$$

图 8 为 TD/PS 高分子溶液在温度为 280 K, 溶液浓度为 15% 时的 $-T \Delta S_{M,comb}$ 随高分子溶液压力的变化的关系图. 图中的结果是应用式4计算

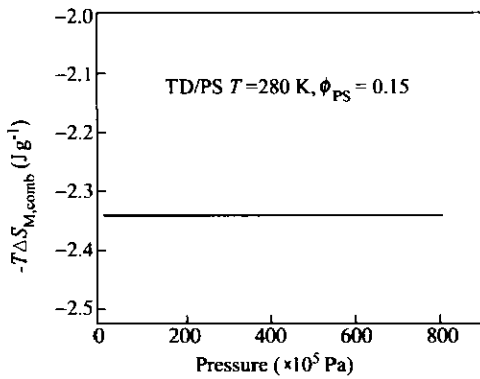


Fig. 8 Pressure dependences of $-T\Delta S_{M,comb}$ for the TD/PS polymer solution at the indicated temperature and composition

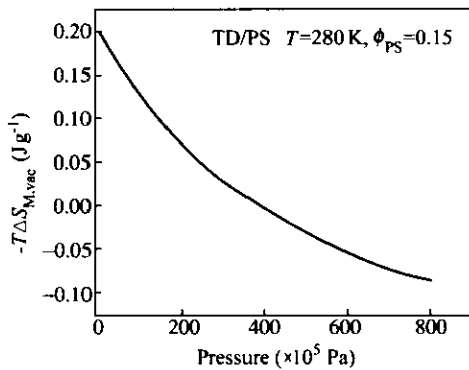


Fig. 9 Pressure dependences of $-T\Delta S_{M,vac}$ for the TD/PS polymer solution at the indicated temperature and composition

得到的.从图 8 可以看出,在一定温度下,浓度一定的 TD/PS 高分子溶液的混合组合熵不受体系压

力的影响.图 9 是 TD/PS 高分子溶液在温度为 280 K,溶液浓度为 15% 时的 $-T\Delta S_{M,vac}$ 随高分子溶液压力的变化的关系图.图中的结果是应用式 5 计算得到的.从图 9 可以看出,在一定温度下,浓度一定的 TD/PS 高分子溶液的混合空位熵随体系压力的增加而减小.

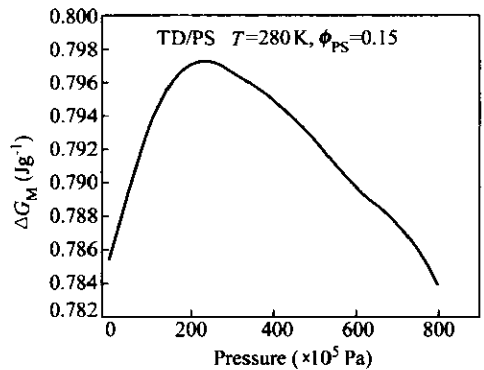


Fig. 10 Pressure dependences of ΔG_M for the TD/PS polymer solution at the indicated temperature and composition

根据热力学公式 $\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$ 和方程 1,4 和 5 可以计算 TD/PS 高分子溶液在发生相分离时的 Gibbs 自由能变化,计算结果如图 10 所示.从图 10 中的结果可以知道,在所计算的压力、温度和组成范围内,TD/PS 高分子溶液在发生相分离时的 Gibbs 自由能变化总是大于 0,说明该高分子溶液体系在压力的作用下不利于形成均相溶液,这与实验结果符合得很好.

REFERENCES

- Imre A, Van Hook W A. *J Polym Sci B*, 1994, 32: 2283 ~ 2287
- Imre A, Van Hook W A. *J Polym Sci B*, 1997, 35: 1251 ~ 1259
- Imre A, Van Hook W A. *Chem Soc Rev*, 1998, 27: 117 ~ 123
- Steudle E. *Nature*, 1995, 378: 663 ~ 664
- Holbrook N M, Burns M J, Field C B. *Science*, 1995, 270: 1193 ~ 1194
- Pockman W T, Sperry J S, O'Leary J W. *Nature*, 1995, 378: 715 ~ 716
- Roedder E. *Science*, 1967, 155: 1413 ~ 1415
- Trevena D H. *Cavitation and Tension in Liquids*. Bristol and Philadelphia: Adam Hilger, 1987. 1 ~ 36
- Skripov V P. *Metastable liquids*. New York: Wiley, 1974. 56 ~ 79
- Skripov V P. *Thermophysical Properties of Liquids in the Metastable (Superheated) State*. New York: Gordon and Breach, 1988. 227 ~ 280
- Debenedetti P G. *Metastable liquids: Concepts and Principles*. Princeton N J: Princeton University Press, 1996
- Maris H, Balibar S. *Phys Today*, 2000, 53: 29 ~ 34
- Wolf B A, Blaum G. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposium*, 1977, 61: 251 ~ 270
- Lefebvre A A, Lee J H, Balsara N P, Hammouda B. *Macromolecules*, 2000, 33: 7977 ~ 7989
- Walsh D J, Higgins J S, Rostami S. *Macromolecules*, 1983, 16: 388 ~ 391
- Walsh D J, Rostami S. *Macromolecules*, 1985, 18: 216 ~ 219
- Jassen S, Schwahn D, Mortensen K, Springer T. *Macromolecules*, 1993, 26: 5587 ~ 5591

- 18 Jassen S, Schwahn D, Springer T, Mortensen K. *Macromolecules*, 1995, 28: 2555 ~ 2560
- 19 Rabeony M, Lohse D J, Garner R T, Han J, Graessley W W, Migler K B. *Macromolecules*, 1998, 31: 6511 ~ 6514
- 20 Sanchez I C, Lacombe R H. *Macromolecules*, 1978, 11: 1145 ~ 1156
- 21 Lacombe R H, Sanchez I C. *J Phys Chem*, 1976, 80: 2568 ~ 2580
- 22 Jiang S C, An L J, Jiang B Z, Wolf B A. *Macromol Chem Phys*, 2003, 204: 692 ~ 703
- 23 Sanchez I C, Balazs A C. *Macromolecules*, 1989, 22: 2325 ~ 2331

PHASE TRANSITION OF POLYSTYRENE *trans*-DECALIN SOLUTIONS UNDER ABSOLUTE NEGATIVE PRESSURE

MENG Yanfeng^{1,2}, JIANG Shichun², AN Lijia², JIANG Bingzheng²

(¹ Department of Chemistry, Yantai Normal University, Yantai 264025) (² State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract The phase transition behavior of polystyrene/*trans*-decalin polymer solutions was observed under pressure with a hand-made high-pressure light scattering apparatus. The relationship between the phase transition temperature and the pressure was found, *i. e.*, the results show that the transition temperature increases with pressure. We also obtained phase diagrams in the T - ϕ plane and P - ϕ plane, but we could not get the critical pressure of the phase diagram in P - ϕ plane at low temperature under normal pressure. In these cases critical pressures can be obtained by extrapolation to the negative pressure range.

Key words TD/PS polymer solution, Negative pressure, Phase transition