

聚氧化乙烯和聚醋酸乙烯酯共混热力学 参数的理论估算*

殷敬华 张宏放 庞德仁 阎春珍 杨宝泉

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理联合开放研究实验室, 长春, 130022)

摘 要

实验测定了聚氧化乙烯(PEO)和聚醋酸乙烯酯(PVAc)的共混热 以及共混组分的热压系数和热膨胀系数, 并由上述实测值计算了状态方程参数. 用 Hamada^[1-2]等改进的 Flory 状态方程理论估算了 PEO/PVAc 共混体系的交换能参数(X_{12})、相互作用参数(x_{12}/r_1)和剩余混合体积(V^E/V^0).

关键词 共混热焓、相互作用参数、剩余混合体积、聚氧化乙烯、聚醋酸乙烯酯

前篇论文^[3]报道了用精密量热法测定了不同摩尔比和不同分子量的 PEO/PVA₀ 共混体系的混合热焓. 发现当 PVAc 分子量较低时, PEO 和 PVAc 共混体系的混和热焓小于零, 具有互容性. 提出互容性可能是由不同分子链间的氢键或偶极-偶极相互作用引起的. 并用简单的 Patterson 理论^[4]对该体系的共混热力学进行了初步处理. 由于该理论忽略相互作用参数与组成的关系及交换能参数随温度的变化, 得到的结果往往和实验值有一定偏差. 八十年代以来, Hamada 等^[1-2]在 Flory 高分子溶液理论^[5]的基础上提出了新的改进理论, 并成功的用于几种高分子溶液体系^[6-8]. 本工作用 Hamada 等改进后的理论来处理 PEO/PVAc 体系, 研究该体系的热力学相互作用参数、交换能参数和剩余混合体积与共混组成间的关系.

理 论 部 分

Hamada 等^[1-2]提出, 二元共混物每个链段的硬芯体积 v^* 和外部自由度 C 可用下列结合规则表示:

$$v^* = \varphi_1^2 v_1^* + 2\varphi_1 \varphi_2 v_{12}^* + \varphi_2^2 v_2^* \quad (1)$$

$$C = \varphi_1 C_1 + \varphi_2 C_2 - \varphi_1 \theta_2 C_{12} \quad (2)$$

$$v_{12}^* = [(v_1^*)^{1/3} + v_2^{*1/3}) / 2]^3 \quad (3)$$

* 1992 年 10 月 12 日收到; 国家自然科学基金资助课题

φ_i 和 θ_i ($i=1, 2$) 是组分 i 的链段分数和场分数, v_i^* 是组分 i 每个链段的硬芯体积, C_{12} 是表征自由度加和性偏差的参数.

用 Flory 提出的 Nr- 模配分函数, 并结合式(1)、(2)、(3)可推导出互容性共混物在液态的各种热力学函数. 其中组分 1 的残余化学势为

$$\begin{aligned} (\mu_1 - \mu_1^0)^R &= (\mu_1 - \mu_1^0) - RT[\ln(1 - \varphi_2) + (1 - r_1/r_2)\varphi_2] \\ &= -\frac{3}{2} r_1 P_1^* v^* \tilde{T}_1 \ln(m/m_1) + 3r_1 RTC_{12}\theta_2^2 \ln K \\ &\quad - \frac{3}{2} [(m_1 - m_2)/m] P^* r_1 v^* \tilde{T} \varphi_2 \\ &\quad + 3P_1^* r_1 v^* \tilde{T}_1 \ln[(\tilde{v}_1^{1/3} - 1)/(\tilde{v}^{1/3} - 1)] \\ &\quad + 3r_1 RTC_{12}\theta_2^2 \ln(\tilde{v}^{1/3} - 1) + P_1^* r_1 v^* (1/\tilde{v}_1 - 1/\tilde{v}) \\ &\quad + r_1 v^* X_{12} \theta_2^2 / \tilde{v} \end{aligned} \quad (4)$$

式(4)中 K 和 m 分别为:

$$K = (2\pi mkT/h^2)^{1/2} (gv^* e^3)^{1/3} \quad (5)$$

$$m = \varphi_1 m_1 + \varphi_2 m_2 \quad (6)$$

上列各式中 r_i 是组分 i 的链段数, m_i 是组分 i 每个链段的质量, X_{12} 是交换能参数, $\tilde{P}$, $\tilde{v}$ 和 $\tilde{T}$ 分别为对比压力、对比体积和对比温度, 相应的特征参数 P^* , v^* 和 T^* 定义为:

$$\tilde{P} = P/P^* \quad \tilde{v} = v/v^* \quad \tilde{T} = T/T^* \quad (7)$$

$\tilde{v}$ 、 $\tilde{T}$ 和 P^* 三个参数可由实验测定的体膨胀系数 α 和热压系数 γ 计算:

$$\tilde{v}^{1/3} = 1 + \alpha T / 3(1 + \alpha T) \quad (8)$$

$$\tilde{T} = (\tilde{v}^{1/3} - 1) / \tilde{v}^{1/3} \quad (9)$$

$$P^* = \gamma T \tilde{v}^2 \quad (10)$$

式(5)中的 g 为几何因子, 若假设配位数 $Z=12$, 则 g 取值为 $\left(\frac{4}{3}\right) 2^{1/2}\pi$.

两共混组分间的相互作用参数为:

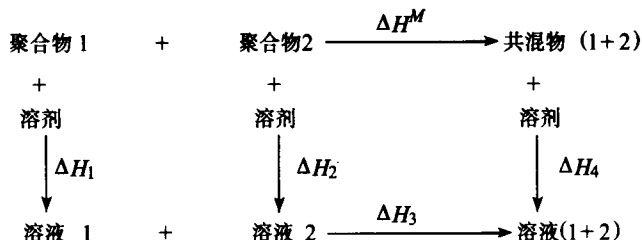
$$\chi = (\mu_1 - \mu_1^0)^R / (RT\varphi_2^2) \quad (11)$$

共混体系每个链段的混合热焓为:

$$\Delta H^u / \bar{r} N = -RT [C / \tilde{v} \tilde{T} - \varphi_1 C_1 / \tilde{v}_1 \tilde{T}_1 - \varphi_2 C_2 / \tilde{v}_2 \tilde{T}_2] - \frac{3}{2} RTC_{12}\varphi_1 \theta_2$$

$$= v^* \left[\varphi_1 P_1^* \left(\frac{1}{\tilde{v}_1} - \frac{1}{\tilde{v}} \right) + \varphi_2 P_2^* \left(\frac{1}{\tilde{v}_2} - \frac{1}{\tilde{v}} \right) + \varphi_1 \theta_2 X_{12} / \tilde{v} \right] - \frac{3}{2} R T C_{12} \varphi_1 \theta_2 \quad (12)$$

显然, 要通过(11)式计算相互作用参数 x , 首先必须由式(4)求得 $(\mu_1 - \mu_1^0)^R$. 计算 $(\mu_1 - \mu_1^0)^R$ 所需要的参数 C_{12} 和 X_{12} , 则由式(12)提供. 方程式(12)中的混合热焓 $\Delta H^M / rN$ 通过实验测定. 由于聚合物间的相互扩散极慢, 直接测定 ΔH^M 是非常困难和费时的. 采用以 Hess 定律^[9]为基础的间接方法可测定 ΔH^M :



混合热焓 ΔH^M 则由下式给出:

$$\Delta H^M = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta H_4 \quad (13)$$

剩余混合体积 V^E 对纯组分体积之和 V^0 的比值为:

$$V^E / V^0 = \tilde{v} / \tilde{v}_0 - 1 \quad (14)$$

上式中 $\tilde{v}_0$ 的定义为:

$$\tilde{v}_0 = \varphi_1 \tilde{v}_1 + \varphi_2 \tilde{v}_2 \quad (15)$$

实 验 部 分

1. 材料及样品制备

PVAc 为 Aldrich-Chemie 产品, 使用前用丙酮溶解和精制并进行沉淀分级. PEO 的商品名为 Fluka AG. 用 GPC 表征的 PVAc 和 PEO 的分子量参数列于表 1.

共混样品用溶液浇铸法制备, 溶剂为氯仿. 溶液浓度为 $2\text{g}/100\text{ml}$. 用玻璃板作模板, 溶剂挥发后, 将样品置于真空烘箱中干燥 72 小时.

Tab.1 Molecular Parameters of PEO and PVAc

	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
PEO	2.48×10^4	1.36×10^4	1.82
PVAc	4.18×10^4	2.08×10^4	2.01

2. 溶解热的测定

纯组分和共混物的溶解热用 SETARAM C80 量热计测定. 测定温度为 70 ℃ (高于 PVAc 的 T_g 和 PEO 的 T_m). 采用旋转式测量池, 固体样品放在测量池的上室, 溶剂在下室, 两室之间用水银隔开. 测量池旋转时, 样品和溶剂接触开始溶解, 产生热效应. 生成溶液的最后浓度 <0.2%. 溶解热的测定误差小于 5%. 每个试验重复四次, 取平均值作为测定的溶解热.

3. 热压系数的测定

PEO 和 PVAc 的热压系数用自制的仪器测定. 测定装置和压力天平连通. 装置放在油浴中, 温度控制误差在 $\pm 0.005\text{ }^{\circ}\text{C}$. 被测样品封在玻璃管内, 抽真空后充满水银. 热压系数 γ 由压力对温度作图所得直线的斜率计算.

4. 膨胀系数的测定

共混组分的密度和热膨胀系数用膨胀计测定.

结 果 和 讨 论

用量热法测定的不同组成比的 PEO/PVAc 共混体系的混合热数据见表 2. 该表中最后一行的 ΔH^M 为共混体系中每摩尔链段的混合热. 两组分的混合热焓在研究的组成范围内均为负值, 表明 PEO 和 PVAc 是相容的.

Tab. 2 Heats of mixing for the PEO/PVAc system at 70 ℃

PEO / PVAc (wt%)	$W_1 \Delta H_1 + W_2 \Delta H_2 + \Delta H_3$ (mJ / mg)	ΔH_4 (mJ / mg)	ΔH^M (mJ / mg)	ΔH^M (J / mol)
20 / 80	16.9	21.4	-4.5	-324.6
39 / 61	16.8	20.1	-3.3	-206.2
66 / 34	16.0	18.4	-2.4	-125.8

如理论部分所述, 共混组分相容的程度用相互作用参数来表征, 其值由式(11)计算. 利用状态方程理论计算相互作用参数所需要的相关参数列于表 3.

Tab. 3 Equation-of-State parameters for PEO and PVAc

Parameter	PEO	PVA ₀
$\alpha \times 10^{-4} (\text{K}^{-1})$	7.2252	6.7000
$\gamma (\text{J} / \text{cm}^3 \cdot \text{K})$	1.4400	0.7800
$v (\text{cm}^3 / \text{g})$	0.9212	0.8662
$\tilde{v}^* (\text{cm}^3 / \text{g})$	0.7600	0.7226
$\tilde{v}$	1.2120	1.1987
V^*	33.4413	62.2155
$T^* (\text{K})$	6696	7014
$P^* (\text{J} / \text{cm}^3)$	726	384

由实验测定的 ΔH^M 通过式(12)计算得到的交换能参数 X_{12} , 由式(11)计算的 x / r_1 , 计算的共混物的折合体积 $\tilde{v}$ 以及由式(14)计算的剩余混合体积 V^E / V^0 等参数分别列于表 4 中.

Tab. 4 Contact energy term (X_{12}), interaction parameter (χ/r_1), excess volume (V^E/V^0) and reduced volume ($\tilde{v}$) of PEO/PVAc blends

PEO/PVAc (WT%)	X_{12} (J/cm ³)	χ/r_1	V^E/V^0	$\tilde{v}$
20/80	-33.7	-2.2	-3.1×10^{-3}	1.1995
39/61	-17.0	-1.9	-2.1×10^{-3}	1.2037
66/34	-12.6	-1.7	-1.0×10^{-3}	1.2078

如表 4 所示, X_{12} 均为负值. 这表明 PEO/PVAc 共混体系中存在着一一定的由氢键或偶极等引起的特殊相互作用. 严格说来, 由 Flory 等建立的状态方程理论仅适用于体系中只存在范德华力的场合. 对于具有特殊相互作用的体系, 氢键或偶极等相互作用会诱导分子或链段局部取向, 使体系不再是无规混合. 这里值得注意的是由 Hamada 等建立的改进的 Flory 状态方程理论对于像 PEO/PVAc 这样的具有弱特殊相互作用的共混体系, 也能给出有意义的结果.

相互作用参数 χ/r_1 随体系中 PEO 含量的增加而增大, 说明其相容的程度随 PEO 含量的增加而减小. 该结果和 Martuscelli^[12] 等用 SAXS、DSC 和 OM 得出的结论相一致. 剩余混合体积 V^E/E^0 也为负值, 表明共混物的密度大于按其组成计算的简单加和值, 共混以后体积发生收缩, 自由体积减小. 减小的幅度与相互作用参数变化的趋势相一致, PEO 含量增大, V^E/E^0 值也增大.

参 考 文 献

- [1] Hamada, F., Shiomi, T., Fujisawa, K., Nakajima, A., *Macromolecules*, **1980**, 13, 729
- [2] Shiomi, T., Fujisawa, K., Hamada, F., Nakajima, A., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1980**, 76, 885
- [3] 殷敬华, Alfonso, G.C., Turturro, A., Pedemonte, E., 高分子学术论文报告预印集, 长春, **1992**, P. 711; *Polymer*, **1993**, 34, 1465
- [4] Patterson, D., Robard, A., *Macromolecules*, **1978**, 11(4), 690
- [5] Flory, P. J., *Discuss. Faraday Soc.*, **1970**, 49, 7
- [6] Shiomi, T., Hamada, F., Nasako, T., Yoneda, K., Imai, K., Nakajima, A., *Macromolecules*, **1990**, 23, 329
- [7] Shiomi, T., Ishimatsu, H., Eguchi, T., Imai, K., *Macromolecules*, **1990**, 23, 4970
- [8] Shiomi, T., Imai K., *Polymer*, **1991**, 32 (1), 73
- [9] Karasz, F. E., MacKnight, W. J., *Pure Appl. Chem.*, **1980**, 52, 409
- [10] Guggenheim, E. A., *Proc. R. Soc. London, A* 1935, A148304
- [11] Balazs, A. C., Sanchez, I. C., *Polym. Prepr.* **1988**, 29—1, 456
- [12] Martuscelli, E., Silvestre, C., Gismondi, C., *Makromol. Chem.*, **1985**, 186, 2161

APPLICATION OF EQUATION – OF – STATE THEORY TO POLY(ETHYLENE OXIDE) AND POLY(VINYL ACETATE) BLENDING SYSTEM

YIN Jinghua, ZHANG Hongfang, PANG Deren,
YAN Chunzhen, YANG Baoquan

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, 130022)

ABSTRACT

Flory's equation – of – state theory with modified combinatory rules was applied to estimate the thermodynamic parameters of poly(ethylene oxide) and poly(vinyl acetate) blending system. For this purpose, heats of mixing, densities, thermal expansion coefficients and thermal pressure coefficients for this system were measured. The heats of mixing of blends in all the range of compositions by application of Hess's law were negative. And the interaction parameters, the exchange enthalpy and the excess volumes were negative too. These results supported strongly from the experimental and the theoretical point of view that this blending system are miscible.

Key words Combinatorial enthalpy of mixing, Interaction parameter, Excess volume, Poly(ethylene oxide), Poly(vinyl acetate)