

Flory 状态方程理论与聚合物混合物的热力学*

柴志宽

(中国科学院化学研究所)

摘 要

由 Flory 状态方程理论的化学位公式推导了二元混合物的亚稳单相极限线, 同时导出了状态方程参数的温度、压力依赖性。计算表明 Flory 理论是可以像 McMaster 修正理论一样描述聚合物的相溶性行为的。

指出前人的工作由于假定相互作用能和熵参数均为 0, 分子量和状态方程参数对相界的影响被夸大了, 相分离也只发生在很窄的浓度范围内。如果考虑了实际体系中相互作用能和熵参数均不为 0, 上述因素对相界的影响以及相界的形状将趋于合理。

应用状态方程理论于聚合物相溶性的研究已有一些报道^[1-5], 其中比较重要的是 McMaster 的工作。他修改了 Flory 理论, 在把一条高分子链等效为 rc 个独立粒子之后 (r 为链节数, c 为外自由度, $c < 1$), 考虑等效独立粒子平移运动对混合自由能的贡献。但由于假设混合物中两组分具有相同的 $\bar{c}$ 值, 而假定了混合后两组分链的柔性相同。外自由度是和链的柔性相联系的^[6]。他引用了 Flory 理论关于配分函数 Q_i 的计算, 但忽略了 m_1 和 m_2 不能同时假定为单体链节分子量的要求。在 Flory Q_i 的计算中 m_i 应有如下关系:

$$v_1^* = m_1 v_{rP,1}^* = m_2 v_{rP,2}^* = v_2^* \quad (1)$$

式中 $v_{rP,i}^*$ 是组分 i 在紧密堆积时的比容。还有人指出 McMaster 在计算化学位时错把 $(\partial \bar{v} / \partial N_i)_{T,P,N_2}$ 当成了 $(\partial \bar{v} / \partial N_i)_{T,V,N_2}$ ^[7]。由于他的计算假定了相互作用能参数 X_{12} 和相互作用熵参数 Q_{12} 都为 0, 混溶性的讨论强调了状态方程的贡献。

本文的目的,是想较深入地讨论有关聚合物相溶性的热力学问题。我们仍回到 Flory 状态方程理论,由完整的化学位公式出发,推出二元混合物的亚稳单相极限线和 McMaster 的公式相比较,并把计算扩大到 X_{12} 和 Q_{12} 均不为 0 的情况。

相平衡的计算公式

按文献[8]作者所用符号, Flory 状态方程理论的化学位公式为:

* 1983年7月11日收到。

$$\Delta\mu_1 = RT[\ln\phi_1 + (1 - r_1/r_2)\phi_2] + P_1^*V_1^*\{3\bar{T}_1\ln[(\bar{v}_1^{1/3} - 1)/(\bar{v}^{1/3} - 1)] + 1/\bar{v}_1 - 1/\bar{v} + \bar{P}_1(\bar{v} - \bar{v}_1)\} + (X_{12} - TQ_{12}\bar{v})V_1^*\theta_2^2/\bar{v} \quad (2)$$

式中

$$\phi_2 = 1 - \phi_1 = r_2N_2/\bar{r}N \quad (3)$$

$$\theta_2 = 1 - \theta_1 = s_2\phi_2/(s_1\phi_1 + s_2\phi_2) \quad (4)$$

对于二元混合物, 稳定单相极限线的定义是

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu'_1, \quad \Delta\mu_2 = \Delta\mu'_2 \quad (5)$$

把化学位公式代入(5)式, 就可求解, 其计算是较复杂的^[2]. 我们感兴趣的是亚稳单相极限线, 它易于计算, 且对分子量分布不敏感, 其定义是

$$\partial(\Delta\mu_1/RT)/\partial\phi_2|_{T,P} = 0 \quad (6)$$

代入化学位公式就可得到

$$\begin{aligned} & -1/\phi_1 + (1 - r_1/r_2) - (P_1^*V_1^*/RT_1^*)(\partial\bar{v}/\partial\phi_2)/[(\bar{v}^{2/3}(\bar{v}^{1/3} - 1))] \\ & + (P_1^*V_1^*/RT)(1/\bar{v}^2 + \bar{P}_1)\partial\bar{v}/\partial\phi_2 + (V_1^*X_{12}/RT)[2\theta_1\theta_2^2/\bar{v}\phi_1\phi_2 \\ & - (\theta_2^2/\bar{v}^2)\partial\bar{v}/\partial\phi_1] - (V_1^*Q_{12}/R)2\theta_1\theta_2^2/\phi_1\phi_2 = 0 \end{aligned} \quad (7)$$

式中

$$\partial\bar{v}/\partial\phi_2 = [\partial\bar{P}/\partial\phi_2 - 1/\bar{T}(\bar{P} + 1/\bar{v}^2)\partial\bar{T}/\partial\phi_2]/\{2/\bar{v}^3 - \bar{T}(\bar{v}^{1/3} - 2/3)/[\bar{v}^{5/3}(\bar{v}^{1/3} - 1)^2]\} \quad (8)$$

$$\partial\bar{P}/\partial\phi_2 = [P_1^* - P_2^* + X_{12}\theta_2(\theta_1/\phi_2 - 1)]P/P^{*2} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \partial\bar{T}/\partial\phi_2 = & (P_2^*/T_2^* - P_1^*/T_1^*)T/P^* + [P_1^* - P_2^* \\ & + X_{12}\theta_{12}(\theta_1/\phi_2 - 1)]\bar{T}/P^* \end{aligned} \quad (10)$$

而临界点则由(11)式推出:

$$\partial^2(\Delta\mu_1/RT)/\partial\phi_2^2|_{T,P} = 0 \quad (11)$$

其 Flory 理论的具体公式非常复杂, 且用途不大, 这里从略. 但由 Flory-Huggins 理论我们知道临界点相互作用参数 χ_c ,

$$\chi_c/V_1^* = (1/V_1^{*1/2} + 1/V_2^{*1/2})^2/2 \quad (12)$$

而 Flory 理论给出的相互作用参数 χ 的公式为:

$$\begin{aligned} \chi = & (P_1^*V_1^*/RT\phi_1^2)\{3\bar{T}_1\ln[(\bar{v}_1^{1/3} - 1)/(\bar{v}^{1/3} - 1)] + 1/\bar{v}_1 - 1/\bar{v} + \bar{P}_1(\bar{v} - \bar{v}_1)\} \\ & + (X_{12} - TQ_{12}\bar{v})V_1^*\theta_2^2/RT\bar{v}\phi_1^2 \end{aligned} \quad (13)$$

因此由 χ 的温度依赖性和 χ_c 值, 我们还是可以知道临界点的温度的.

应用上述公式进行计算时, 首先要知道的是纯组份的三个状态方程参数: 密度 d , 热膨胀系数 α 和热压缩系数 γ 或等温压缩系数 κ , 由此按 14—22 式先得到纯组分的对比参数 $\bar{P}_i$, $\bar{T}_i$ 和 $\bar{v}_i$ (以及特征参数 P_i^* 和 T_i^*), 然后再根据 X_{12} 由 23 和 24 式计算出混合物的 P^* 和 T^* (以及 $\bar{P}$ 和 $\bar{T}$). 最后由状态方程式计算出混合物的 $\bar{v}$. 状态方程式为

$$\bar{P}\bar{v}/\bar{T} = \bar{v}^{1/3}/(\bar{v}^{1/3} - 1) - 1/(\bar{v}\bar{T}) \quad (14)$$

由 14 式按 α , κ 和 γ 的定义可以得到

$$(\alpha T)^{-1} = 1/3(\bar{v}^{1/3} - 1) - 1 + 2\bar{P}\bar{v}^2/(\bar{P}\bar{v}^2 + 1) \quad (15)$$

$$(\kappa P)^{-1} = [1/3(\bar{v}^{1/3} - 1) - 1](1 + 1/\bar{P}\bar{v}^2) + 2 \quad (16)$$

$$\gamma T/P = 1 - 1/\bar{P}\bar{v}^2 \quad (17)$$

在大气压为常压时可假定 $P = 0$, 上述关系式简化为:

$$1/\bar{T} = \bar{v}^{1/3}/(\bar{v}^{1/3} - 1) \quad (18)$$

$$\alpha T = 3(\bar{v}^{1/3} - 1)/[1 - 3(\bar{v}^{1/3} - 1)] \quad (19)$$

或

$$\bar{v}^{1/3} - 1 = \alpha T/3(1 + \alpha T) \quad (20)$$

$$\kappa = 3(\bar{v}^{1/3} - 1)\bar{v}^2/[1 - 3(\bar{v}^{1/3} - 1)]P^* = \alpha T\bar{v}^2/P^* \quad (21)$$

$$\gamma = P^*/T\bar{v}^2 \quad (22)$$

混合物的 P^* 和 T^* 公式是

$$P^* = \phi_1 P_1^* + \phi_2 P_2^* - \phi_1 \theta_2 X_{12} \quad (23)$$

$$1/T^* = (\phi_1 P_1^*/T_1^* + \phi_2 P_2^*/T_2^*)/P^* \quad (24)$$

在计算相界时 d 、 α 、 γ 或 κ 的温度、压力依赖性必须考虑。

$$v = 1/d \quad (25)$$

$$dv(T, P) = (\partial v/\partial T)_P dT + (\partial v/\partial P)_T dP \quad (26)$$

$$d\alpha(T, P) = (\partial \alpha/\partial T)_P dT + (\partial \alpha/\partial P)_T dP \quad (27)$$

$$d\gamma(T, P) = (\partial \gamma/\partial T)_P dT + (\partial \gamma/\partial P)_T dP \quad (28)$$

式中

$$(\partial v/\partial T)_P = \alpha v \quad (29)$$

$$(\partial v/\partial P)_T = -\kappa v \quad (30)$$

$$(\partial \alpha/\partial T)_P = \bar{v}^{1/3} \alpha^3 T/9(\bar{v}^{1/3} - 1)^2 - \alpha/T - 4\bar{P} \alpha^3 T \bar{v}^2/(\bar{P} \bar{v}^2 + 1)^2 \quad (31)$$

$$= \alpha^2(7 + 4\alpha T)/3 \quad (P = 0) \quad (32)$$

$$(\partial \alpha/\partial P)_T = -\bar{v}^{1/3} \kappa \alpha^2 T/9(\bar{v}^{1/3} - 1)^2 - (1/P^* - 2\bar{P} \kappa) 2\bar{v} \alpha^2 T/(\bar{P} \bar{v}^2 + 1)^2 \quad (33)$$

$$= \kappa(1 + \alpha T)(3 + 4\alpha T)/3T \quad (P = 0) \quad (34)$$

$$(\partial \gamma/\partial T)_P = -\gamma(1 + 2\alpha T)/T + 2\alpha P/T \quad (35)$$

$$= -\gamma(1 + 2\alpha T)/T \quad (P = 0) \quad (36)$$

$$(\partial \gamma/\partial P)_T = 1/T + 2\gamma \kappa - 2\kappa P/T \quad (37)$$

$$= 1/T + 2\gamma \kappa \quad (P = 0) \quad (38)$$

与 McMaster 计算的比较

利用 McMaster 建议的一些参量(表 1), 由(7)式计算了亚稳单相极限线, 并和 McMaster 的计算相比较, 其主要结论如下:

1. 分子量对相界的影响

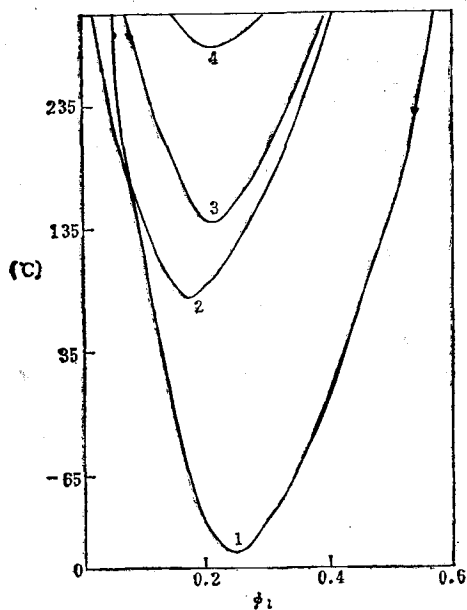
图 1 反映了分子量对亚稳单相极限线的影响, 可以看出公式 7 提高了相溶性极限: 一些在 McMaster 的计算中为不相溶的高分子量混合物, 现在变得有可能是相溶的。但是两个计算都预言了很大的分子量依赖性。

2. 热膨胀系数对相界的影响

图 2 不像 McMaster 预言的那样大。例如对于分子量为 2×10^5 的一对聚合物, α 差

表 1 McMaster 建议的两个模型混合物

组 分	M	d (g/ml)	$\alpha \times 10^4$ (K ⁻¹)	r (atm/K)	T (°C)
(a) 纯组分性质					
1	50000	1.005	5.80	8.47	135
2	4000	1.055	7.23	7.24	135
混合物性质 $X_{12} = 0, Q_{12} = 0, s_1/s_2 = 1.56$					
(b) 纯组分性质					
1	100000	1.005	5.80	8.47	135
2	100000	1.005	6.15	8.47	135
混合物性质 $X_{12} = 0, \theta_{12} = 0, s_1/s_2 = 1.00$					

图 1 分子量对亚稳单相极限线的影响
(模型混合物 a)

分子量: 1—50000/6000; 2—80000/4000;
3—50000/4000; 4—30000/4000.

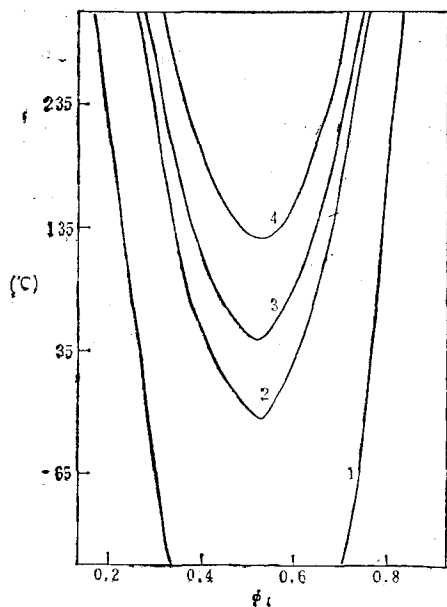


图 2 分子量和热膨胀系数对亚稳单相极限线的影响(模型混合物 b)

分子量和 $\alpha \times 10^3/\text{K}^\circ$: 1—100000/100000 和 0.580/0.630; 2—200000/200000 和 0.580/0.610; 3—50000/50000 和 0.580/0.640; 4—100000/100000 和 0.580/0.620.

异在 5% 时仍能相容。而分子量为 5×10^4 的一对聚合物, α 差异为 10% 时并未影响其室温的相容性。这样两对聚合物在 McMaster 计算中均为不相溶体系。

3. 热压缩系数对相界的影响

图 3 结果表明,就这一组模型混合物来看,改变 r_1 或 r_2 数值,相界朝相反于 McMaster 理论预言的方向移动。不管 $\alpha_1 < \alpha_2$ 或 $\alpha_1 > \alpha_2$ (两个 α 数值分别为 5.80×10^{-4} 和 7.23×10^{-4}), r_2 值增大将增加相容性。这是和 McMaster 的计算相反的。他认为由于

$\alpha_1 < \alpha_2$ 引起的两个组分间状态方程性质的差异可以由减小 γ_2 的数值来抵消。

和热压缩系数相比, 热膨胀系数对于决定物质的状态方程性质是决定性的。当 $\alpha_1 = \alpha_2$ 时, 尽管它们的热压缩系数和密度不一样, 所讨论的模型混合物都是相溶的。

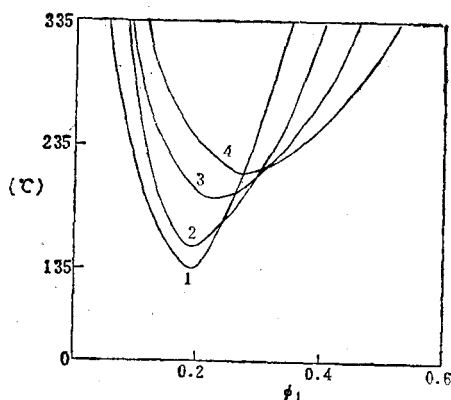


图3 热压缩系数对亚稳单相极限线的影响
(模型混合物 a)

$\gamma_{\text{atm}}/\text{K}$: 1—8.47/6.50; 2—8.47/7.24;
3—8.47/8.47; 4—8.47/10.00.

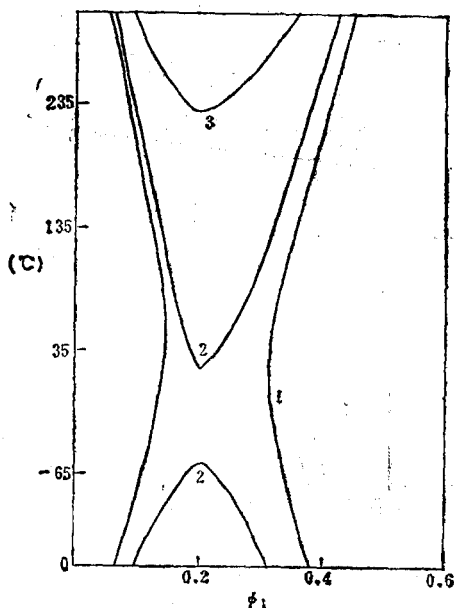


图4 相互作用能参数对亚稳单相极限线的影响
(模型混合物 a)

X_{12}/atm : 1—1.5; 2—1.0; 3—0; 4—-1.0.

4. 相互作用能参数 X_{12} 对相界的影响

图4反映了相互作用能参数对相界的影响, Flory 理论预言了这种影响是非常大的, 并大过 McMaster 预言的影响。譬如, 当 X_{12} 由0减小为 -1atm (-0.025cal/ml) 时, 亚稳相极限将上移 100°C , 而不是 McMaster 所给出的 15°C 。计算还表明, 当 X_{12} 为很小的正值时, 有可能在聚合物混合物中发现上、下临界溶解温度共存现象。

通过比较我们可以看到, 本文中由 Flory 理论所导出的相界公式可以像 McMaster 理论一样给出相分离行为的定性描述。计算表明了下临界溶解温度对聚合物混合物是普遍存在的现象。分子量对相界有较大的影响, 对于低聚体则更是如此。两组分状态方程性质的差异(不同的热膨胀系数)可能成为混合物具有下临界溶解温度的一个原因。而热压缩系数的作用则是复杂的, 和热膨胀系数相比是不重要的。如混合为放热过程, 即 $X_{12} < 0$, 体系将变得更加相溶。若体系内存在很小的正的相互作用, 则混合物在可测的温度范围内有可能同时存在上、下临界溶解温度; 或具有“沙漏状”相图, 即除了两个极端, 中间浓度部分两组分互不相溶, 不相溶区域在一适中温度趋于极小。

因此, 看来 McMaster 后来的引进的等价独立粒子平移运动自由度并不必要。Flory 状态方程理论能够同样地描述聚合物间的相溶性。

相互作用能参数和相互作用熵参数不为0的情况

上面的讨论是建立在相互作用能参数 X_{12} 和相互作用熵参数 Q_{12} 等于0的基本假

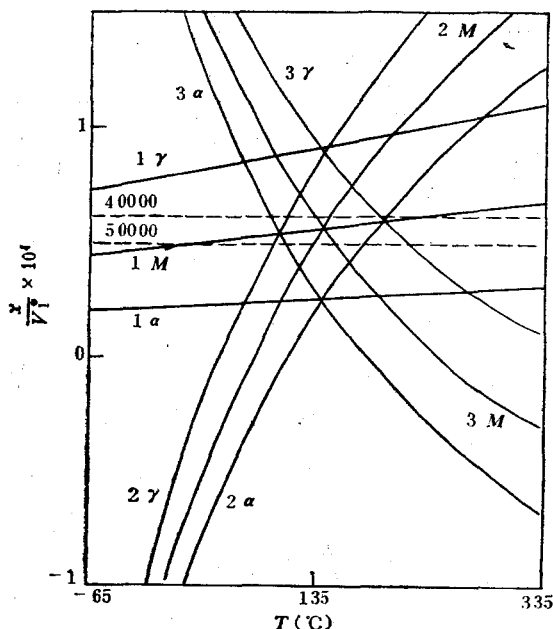


图5 相互作用参数 χ 对温度的依赖性
(模型混合物b)

$X_{12}(\text{atm})$ 和 $Q_{12}(\text{atm/K})$: 1—0.0; 2—-10, -0.02; 3—10, 0.02 M、 α 、 γ 曲线分别说明 M、 α 、 γ 的影响; 虚线上分子量表明聚合物均在该分子量时的临界参数 χ_c 值。

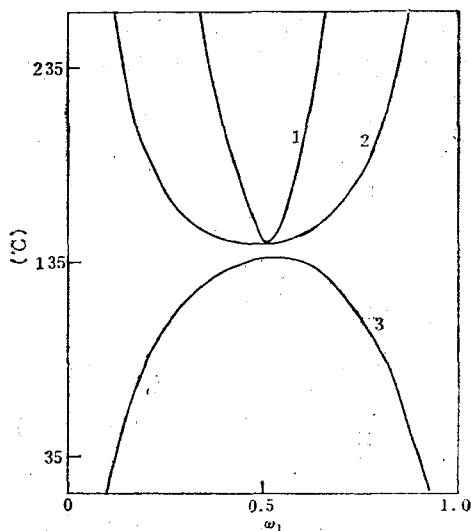


图6 相互作用能和熵参数不为0时的
亚稳单相极限线(模型混合物b)

分子量 45000/45000, 1、2、3 标号见图5

定上的。实际上遇到的体系中往往 $X_{12} \approx 0$ 和 $Q_{12} \approx 0$ 。我们仅用图5来说明这时聚合物相溶性行为的差异。在图5中用公式13计算了重量分数0.5时模型混合物的相互作用参数 χ 对温度的依赖性。由于模型混合物中两组分的分子量相等,可以估计临界点时混合物的组成应接近于重量分数0.5。 χ 与由式12计算出的 χ_c 相交处,应反映了临点的温度。当 $\chi > \chi_c$ 时体系是不稳定的,要分为不相混溶的两相。

由图5可以看出在 $X_{12} = 0$ 和 $Q_{12} = 0$ 时,分子量和组分的状态方程性质确实对相溶性有很大的影响。如1M曲线反映了分子量由 5×10^4 降低为 4×10^4 ,下临界溶解温度将提高约200°C。1 α 曲线表明对于分子量均为 5×10^4 的一对聚合物,若热膨胀系数差仅由10%减小为7%,则体系在很高的温度下也是相溶的。1 γ 曲线说明若这时两组分的热压缩系数有50%的差异,将大大不利于混溶。标号2的一组曲线反映了当 $X_{12} < 0$ 和 $Q_{12} < 0$ 时, χ 仍然是随温度而递增的函数,因为 $\chi > \chi_c$ 的部分在临界温度的右侧,分相将在高温下进行,体系具有下临界溶解温度。这时分子量和状态方程性质将对相溶性的影响大大减小。如,同样地减小分子量只提高临界温度约20°C,而同样地变化热膨胀系数和热压缩系数也只提高或降低临界温度约40°C。 $Q_{12} < 0$ 反映了混合物中两组分分子呈某种有序结构,因而熵减小。它们常是体系内存在特殊相互作用的结果。有趣的是 $X_{12} > 0$ 和 $Q_{12} > 0$ 时, χ 是随温度增高而递减的函数,因此混合物将会有上临界溶解温度。 $Q_{12} > 0$ 表明比起纯组分来,混合物中分子有更加无规的排列。

图6是这三种不同情况下的相图。可以看出当 $X_{12} = 0$ 和 $Q_{12} = 0$ 时,两相区域只

是在一个很窄的浓度范围内,亚稳单相极限线成很尖锐的楔形。当 $X_{12} \approx 0$ 和 $Q_{12} \approx 0$ 时,相分离发生在一个很宽广的浓度范围内,相界成较大的弧形。

我们曾用 Flory 理论讨论了聚甲基丙烯酸甲酯/氯化聚乙烯^[9]、聚丙烯酸丁酯/氯化聚乙烯^[10]、不同氯化度的氯化聚乙烯之间^[11] 和甲氧基化聚乙二醇/甲氧基化聚丙烯二醇^[12] 的相溶性问题,除了对 $X_{12} > 0$ 和 $Q_{12} > 0$ 时高分子量混合物,如不同的氯化聚乙烯之间,是否存在上临界溶解温度尚需观察外,其余各点均已得到实验的证实。

参 考 文 献

- [1] Flory, P. J., Eichinger, B. E. and Orwoll, R. A., *Macromolecules*, **1968**, *1*, 287.
- [2] McMaster, L. P., *ibid*, **1973**, *6*, 760.
- [3] Olabisi, O., *ibid*, **1975**, *8*, 316.
- [4] Patterson, D. and Robard, A., *ibid*, **1978**, *11*, 690.
- [5] tenBrinke, G., Eshuis, A., Roerdink, E. and Challa, G., *ibid*, **1981**, *14*, 867.
- [6] Beret, S. and Prausnitz, J. M., *ibid*, **1974**, *7*, 536.
- [7] Sanchez, I. C., "Polymer Blends", Paul, D. R. and Newman, S. ed., Academic Press, **1978**, vol. 1, chapter 3.
- [8] Eichinger, B. E. and Flory, P. J., *Trans. Faraday Soc.*, **1968**, *64*, 2035, 2053, 2061, 2066.
- [9] Chai, Z., Sun, R., Walsh, D. J. and Higgins, J. S., *Polymer*, **1983**, *24*, 263.
- [10] Chai, Z. and Walsh, D. J., *Makromol. Chem.*, **1983**, *184*, 1459.
- [11] Chai, Z. and Sun, R., *Polymer*, **1983**, *24*, 1279.
- [12] Allen, G., Chai, Z., Chong, C. L. and Higgins, J. S., *ibid*, **1984**, *25*, 239.

THE FLORY EQUATION OF STATE THEORY AND MISCIBILITY OF POLYMER MIXTURES

CHAI Zhikuan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

Spinodal has been derived from the chemical potential of the Flory equation of state theory. Also given are the temperature and pressure dependences of the equation of state parameters. Calculations show that the Flory theory describes the compatibility behaviour of polymer mixtures as well as McMaster's modified treatment did.

It is pointed out that previous work exaggerated the influence of molecular weight and the equation of state parameters upon phase diagram and predicted a narrow concentration region for phase separation on the assumption that $X_{12}=0$ and $Q_{12}=0$, where X_{12} and Q_{12} are interaction energy and entropy parameters, respectively. For practical systems $X_{12} \approx 0$ and $Q_{12} \approx 0$, the influence of these factors upon phase diagram and the shape of phase diagram will be predicted to be reasonable as compared with experiment.