

共聚物混溶性热力学 —分子内排斥作用与附加共聚焓

朱新生*, 闻荻江

(苏州大学材料工程学院, 苏州 215021)

张 鹰, 郑安呐

(华东理工大学材料学院, 上海 200237)

摘 要: 基于聚合物分子间物理相互作用和统计平均场理论, 引入附加共聚焓定义, 使聚合物分子间的作用得到量化, 同时推导出二元共混体系相互作用参数和三元共混体系混合焓关系式。利用所导出的公式解释一些常见聚合物共混体系和增溶体系。导出的关系式很好地解释了聚合物的热力学混溶性, 但不能解释聚合物共混增溶作用。

关键词: 聚合物混溶性; 分子内排斥作用; 附加共聚焓

中图分类号: O631.4

文献标识码: A

1 引 言

通常单一均聚物材料很难具有优异的综合性能, 所以, 高分子材料学家和工程专家设法开发了一些综合性能良好聚合物材料比如聚氨酯(PU)、聚碳酸酯(PC)、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(ABS)等。但是, 无论是技术上还是经济上都不宜无限开发各种共聚物, 因此, 高分子合金得到迅速的发展。热力学稳定的聚合物合金具有尺寸稳定性和抗疲劳性等优点。

获得热力学相溶的聚合物合金主要手段是借助氢键和其它物理化学等特殊相互作用实现的。对于那些聚合物分子间无氢键或其它化学作用的体系, 比如聚氯乙烯(PVC)和苯乙烯-丙烯腈(SAN)无规共聚物体系, 其热力学混溶性基于溶度参数加和性理论, 尚未从分子间相互作用等角度进行详细地解释说明^[1]。

根据 Flory 理论, 对于 n 元均聚物共混体系, 其混合 Gibbs 自由能为^[2]:

$$\Delta G_m = RT \left[\sum_i \frac{\varphi_i}{N_i} \ln \varphi_i + \sum_i \sum_j \chi_{ij} \varphi_i \varphi_j \right] \quad (1)$$

式中, φ 、 χ 、 R 、 T 、 N 分别为聚合物的体积分数、相互作用常数、气体常数、温度和聚合度。不难看出, 混合焓部分即含有自然对数部分, 其值小于零, 但无限接近于零。因此, 如果聚合物混合过程放热时, 该混合体系则为热力学相溶体系。显然, 氢键作用是一种放热化学反应过程, 故含有氢键相互作用共混体系通常是热力学相溶体系。而对于聚合物分子间无氢键相互作用时, Brinke 等人早在 1983 年提出了分子内排斥作用观点^[2,3], 并对这类体系给出了解释。但他们并未明确说明如何表示和计算这种分子内排斥作用。本文将分子内相互作用定义为附加

* 通讯联系人, Email: xzhu8888@sina.com

收稿日期: 2000-04-03; 修回日期: 2000-12-26。

共聚焓,给出分子内排斥作用大小及计算方法,并从聚合物分子间物理作用和统计平均场角度,推导出二元共混体系相互作用参数和三元共混体系混合焓。此外,进一步解释增溶共混体系和共聚体系热力学混溶性问题。

2 分子内排斥作用与附加共聚焓

在共聚物中,共聚反应将两个或多个单体通过化学键的方式连接起来,由这些单体生成链段之间可能具有很强的排斥或吸引作用,这种作用影响聚合物共混特性。假定这种排斥或吸引作用与共聚单体相遇几率和它们之间的作用参数成比例。将此作用定义为附加共聚焓。所谓附加共聚焓是由于这部分能量不是共聚化学反应热,而是由于分子间物理作用形成的。因分子间作用性质不同,它可以增加或者减少共聚物的内能,即对共聚物内能有影响。只有当这共聚物与其它聚合物共混时,由于分子间物理作用发生变化,这部分能量将会释放出来或从其它共混聚合物中获得。对于体积为 φ_{AB} 的 A_xB_y , 附加共聚焓则为:

$$\Delta H_{AB, \text{copoly}} = xy^* \varphi_{AB}^* \chi_{AB} \quad (2)$$

类似地,对于体积为 φ_{ABC} 的 $A_xB_yC_z$, 附加共聚焓则为:

$$\Delta H_{ABC, \text{copoly}} = (xy^* \chi_{AB} + yz^* \chi_{BC} + xz^* \chi_{AC})^* \varphi_{ABC} \quad (3)$$

式中, x 、 y 、 z 分别为单体 A、B、C 的体积分数。

3 附加共聚焓概念的应用

3.1 二元共聚物的混合焓及相互作用参数推导

现有两种 $A_xB_{(1-x)}$ 和 $C_yD_{(1-y)}$ 共聚物,将它们均匀地分子级地混合在一起,各自所占的体积分数分别为 φ_{AB} 、 φ_{CD} 。各单体组分相互作用参数分别为 χ_{AB} 、 χ_{AC} 、 χ_{AD} 、 χ_{BC} 、 χ_{BD} 、 χ_{CD} 。按照平均场理论,各单体之间相遇几率与其体积分数成正比。此时,单体 A、B、C、D 在整个共混体系中各自所占体积分数则为:

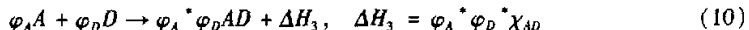
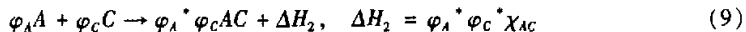
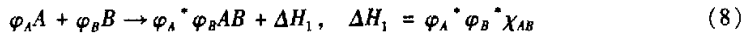
$$\varphi_A = x^* \varphi_{AB} \quad (4)$$

$$\varphi_B = (1-x)^* \varphi_{AB} \quad (5)$$

$$\varphi_C = y^* \varphi_{CD} \quad (6)$$

$$\varphi_D = (1-y)^* \varphi_{CD} \quad (7)$$

各单体之间物理相互作用及其数值可用如下化学反应示意式表示:



混合过程引起的体系焓的变化则为:

$$\Delta H_m = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 - \Delta H_{AB, \text{copoly}} - \Delta H_{CD, \text{copoly}} \quad (14)$$

将 φ_A 、 φ_B 、 φ_C 、 φ_D 分别用 φ_{AB} 、 φ_{CD} 、 x 、 y 代入式(8)~(13),式(14)则变成:

$$\Delta H_m = [xy\chi_{AC} + x(1-y)\chi_{AD} + (1-x)y\chi_{BC} + (1-x)(1-y)\chi_{BD} - x(1-x)\chi_{BC} - y(1-y)\chi_{CD}]^* \varphi_{AB}^* \varphi_{CD} \quad (15)$$

又由于

$$\Delta H_m = \chi_{\text{blend}} \cdot \varphi_{AB} \cdot \varphi_{CD} \quad (16)$$

则得:

$$\chi_{\text{blend}} = x\gamma\chi_{AC} + x(1-\gamma)\chi_{AD} + (1-x)\gamma\chi_{BC} + (1-x)(1-\gamma)\chi_{BD} - x(1-x)\chi_{BC} - \gamma(1-\gamma)\chi_{CD} \quad (17)$$

该推导结果与 Brinke 的结果完全相同。下面对三种实际情况进行讨论。

3.2 二元共聚物共混相互作用参数应用实例

3.2.1 均聚物 B 和 $A_xC_{(1-x)}$ 共混体系 在式(17)中, 当 $x=0$ 时, 即为此情形。故

$$\begin{aligned} \chi_{\text{blend}} &= \gamma\chi_{AB} + (1-\gamma)\chi_{BC} - \gamma(1-\gamma)\chi_{AC} \\ &= \chi_{AC}\gamma^2 + (\chi_{AB} - \chi_{BC} - \chi_{AC})\gamma + \chi_{BC} \end{aligned} \quad (18)$$

如果把 χ_{blend} 看作组成 γ 的函数, 只有 $\Delta = b^2 - 4ac > 0$ 时, χ_{blend} 将会表现出有意义的组成依赖性变化。

$$\Delta = \chi_{AB}^2 + \chi_{AC}^2 + \chi_{BC}^2 - 2\chi_{AC}\chi_{AB} - 2\chi_{AC}\chi_{BC} - 2\chi_{AB}\chi_{BC} \quad (19)$$

由于式(19)比较复杂, 很难直接判断取值情况。比如, $\chi_{AB} < 0$, 但 $\chi_{BC} > 0$, $\chi_{AC} > 0$, 则 Δ 值必然大于零, 故 χ_{blend} 有可能小于零。或 $\chi_{AC} < 0$, $\chi_{BC} > 0$, $\chi_{AB} > 0$, 且 $\chi_{BC} > \chi_{AB} - \chi_{AC}$, χ_{blend} 也有可能大于零。这两例意味着: 如果均聚物与共聚物的一个组分有好的相溶性或者共聚物本身具有很好的相溶性, 但共聚物单体与均聚物均无相溶性, 尤其与 C 单体链段相溶性更差, 此时都有可能形成热力学混溶体系。当然, 如果 χ_{AB} 、 χ_{AC} 、 χ_{BC} 同时大于零或同时小于零, 如果它们取值合适, 也可能得到热力学相溶体系。这类共混体系的典型实例为 PVC 和 SAN、BAN、EVA 等, 该理论都能给出满意的解释。

3.2.2 $A_xB_{(1-x)}$ 和 $B_yC_{(1-y)}$ 共混体系 在式(17)中, 令 $C=B$, $D=C$, 则有:

$$\chi_{\text{blend}} = \chi_{AB}x^2 + (\chi_{AC} - \chi_{AB} - \chi_{BC})xy + y^2\chi_{BC} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \Delta &= [y(\chi_{AC} - \chi_{AB} - \chi_{BC})]^2 - 4\chi_{AB}\chi_{BC}y^2 \\ &= y^2(\chi_{AB}^2 + \chi_{AC}^2 + \chi_{BC}^2 - 2\chi_{AC}\chi_{AB} - 2\chi_{AC}\chi_{BC} - 2\chi_{AB}\chi_{BC}) \end{aligned} \quad (21)$$

不难发现, 式(21)与式(19)基本相同。该混合体系与上述体系类似。

3.2.3 $A_xB_{(1-x)}$ 和 $A_yB_{(1-y)}$ 共混体系 如果 $C=A$, $D=B$, 则式(17)变成: $\chi_{\text{blend}} = (x-y)^2\chi_{AB}$, 当 $x=y$ 时, χ_{blend} 为零。这意味着无论 A 和 B 链段间是否热力学相溶, 只要共聚物的组成相同, 所形成的共聚物将是热力学相溶体系。Cowie 等人利用此关系式测出了一些共聚单体间相互作用参数^[4,5]。

3.3 AB 增溶的三元共混体系

对于 A、 $A_xB_{(1-x)}$ 、B 三元共混体系, 相应的体积分数分别为 φ_A 、 φ_{AB} 、 φ_B , 利用类似上述化学反应示意式可推导得混合焓为:

$$\begin{aligned} \Delta H_m &= [\varphi_A \cdot \varphi_B + (1-x)\varphi_A \cdot \varphi_{AB} + x\varphi_A \cdot \varphi_{AB} \\ &\quad + x(1-x) \cdot \varphi_{AB}^2 - x(1-x) \cdot \varphi_{AB}] \chi_{AB} \end{aligned} \quad (22)$$

经进一步整理得:

$$\Delta H_m = [(\varphi_A + \varphi_B) \cdot \varphi_{AB}x^2 - 2\varphi_A \cdot \varphi_{AB}x + \varphi_A \cdot \varphi_B + \varphi_A \cdot \varphi_{AB}] \chi_{AB} \quad (23)$$

通常 $\chi_{AB} > 0$, 由于 ΔH_m 是关于共聚物组成 x 、开口向上二次函数, $\Delta = b^2 - 4ac$ 正负大小决定 ΔH_m 的取值。

$$\begin{aligned} \Delta &= b^2 - 4ac \\ &= (-2\varphi_A\varphi_{AB})^2 - 4\varphi_{AB}(\varphi_A + \varphi_B)(\varphi_A\varphi_B + \varphi_A\varphi_{AB}) \\ &= -4\varphi_{AB}\varphi_A^2\varphi_B - 4\varphi_{AB}\varphi_A\varphi_B^2 - 4\varphi_{AB}^2\varphi_A\varphi_B < 0 \end{aligned} \quad (24)$$

由于 Δ 值恒小于零,则 ΔH_m 恒大于零。即从热力学角度来看,该混合体系不是热力学相容的体系。可见,人们习惯认为 AB 共聚物能增溶 A、B 均聚物,该增溶体系或者宏观相容的体系达不到分子级统计相容体系,故只能起增溶作用,但不可能获得热力学混溶体系。

3.4 A、B、C 三元共混体系与三元无规共聚物各自混溶性

设有 A、B、C 三元共混体系,各自所占体积分数分别为 x 、 y 、 z ,共混体系的混合焓为:

$$\Delta H_m = xy\chi_{AB} + xz\chi_{AC} + yz\chi_{BC} \quad (25)$$

如果这三种单体各自之间都有好的混溶性时,此时混合焓则小于零。理论上,将得到热力学相容的三元共混体系。而对于具有相同组成三元无规共聚物 A₁B₁C₁而言,它的附加共聚焓(见式(3))与式(25)完全相同,即具有完全相同组成的共聚物混合焓为: $\Delta H_m = 0$ 。这与二元共聚物情形一样。也就是说,如果两种或多种单体形成的聚合物之间混溶性差,可以通过共聚合的方法解决它们之间的热力学混溶性问题。

4 结 论

附加共聚焓概念进一步完善了分子内排斥作用的意义,使得分子内排斥或吸引作用有更具体说明和数学量化。采用化学反应示意式和平均场理论推导出二元共混体系相互作用参数,其表达式与 ten Brinke 关系式相同。利用类似方法证明了 AB 增溶体系只能是宏观相容体系,而不是热力学相容体系。改善多元共混体系热力学相容性一个重要有效途径为共聚合。

参 考 文 献

- [1] Cowie J M G. *Macromol. Symp.*, 1994, 78: 15
- [2] Ten Brinke G, Karasz E F, MacKnight J W. *Macromolecules*, 1983, 16: 1827
- [3] Kambour P R, Bendler T J, Bopp C R. *Macromolecules*, 1983, 16: 753
- [4] Cowie J M G. *Polymer*, 1990, 31: 486
- [5] Cowie J M G, Reid V M C. *Polymer*, 1990, 31: 905

Copolymer Miscibility — The Intramolecular Repulsion and the Excess Copolymerization Enthalpy

Zhu Xincheng, Wen Dijiang,

(Faculty of Materials Engineering, University of Suzhou, Suzhou 215021)

Zhang Ying, Zheng Anna

(Institute of Materials Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract The excess copolymerization enthalpy was defined to describe the intramolecular interaction within random copolymers, based on statistic physical interaction and the mean field theory. The interaction parameter χ_{blend} of the two-component polymer blends and the mixing enthalpy of the three-component polymer blends were derived. The miscibility of commonly used binary polymer blends and the compatibility of the three component polymer blends were discussed in brief. The interaction parameter χ_{blend} could well explain the miscible behavior, not the compatible behavior in polymer blends.

Key words Polymer miscibility, Intramolecular repulsion, Excess copolymerization enthalpy