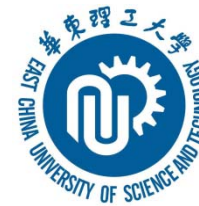
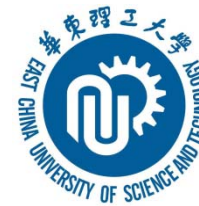


第10章 高分子的溶液性质



- ▶ 高聚物以分子状态分散在溶剂中形成的均相混合物称为高分子溶液，它是人们在生产实践和科学研究中经常碰到的对象。如涂料、油漆、纺丝液等。



10.1 聚合物的溶解

10.1.1 聚合物溶解的特点

- 1. 聚合物溶解的过程
- 溶解分两个阶段进行：先溶胀，后溶解。
- 2. 溶解度与分子量有关
- 分子量大的溶解度小，分子量小的溶解度大。

3. 溶解性与聚合物的结构有关

- ▶ 线形和支化聚合物可以溶解；
- ▶ 交联聚合物只能溶胀，不能溶解，交联度大的溶胀度小，交联度小的溶胀度大。

4. 溶解速度与聚集态结构有关

- ▶ 非晶态聚合物：溶剂分子容易渗入高聚物内部使之溶胀和溶解。
- ▶ 晶态高聚物：溶解困难。加热到熔点附近才能溶解；如果发生强烈的相互作用，例如形成氢键，则在室温下也可溶解。

10.1.2 聚合物溶解过程的热力学

1. 溶度参数

- ▶ 内聚能密度的平方根定义为溶度参数，用 δ 来表示：

$$\delta = \left(\frac{\Delta E}{V} \right)^{\frac{1}{2}}$$

- ▶ δ 的量纲是 $(\text{卡}/\text{厘米}^3)^{1/2}$ ，或者是 $(\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$ 。注意要与 ΔE 和 V 的量纲匹配。

2. 溶解过程的热力学解释

▶ 溶解过程的自由能变化为：

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

▶ $\Delta G_m < 0$ 时，溶解自发进行；

▶ $\Delta G_m > 0$ 时，则不能溶解。

▶ 在溶解过程中，分子的排列趋于紊乱，故 $\Delta S_m > 0$ ，因此，溶解与否取决于 ΔH_m 的大小与符号。

(1) 极性聚合物溶于极性溶剂

- ▶ 高分子与溶剂分子间的相互作用很强烈，溶解时放热， $\Delta H_m < 0$ ，因此， $\Delta G_m < 0$ ，溶解能够进行。

(2) 非极性聚合物的溶解

- ▶ 溶解过程一般是吸热的， $\Delta H_m > 0$ ，只有当 $\Delta H_m < T\Delta S_m$ 时，溶解才能自发进行，很显然，升高温度或减小 ΔH_m 能使 $\Delta G_m < 0$ ，有利于溶解。

- ▶ 假定混合过程没有体积变化，可沿用小分子的Hildebrand溶度公式来计算混合热 ΔH_m :

$$\Delta H_m = V_m \bar{v}_1 \bar{v}_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

- ▶ V_m 混合后溶液的总体积;
- ▶ \bar{v} : 体积分数; 1、2 分别表示溶剂和溶质。
- ▶ 因此只要当聚合物与溶剂的溶度参数相差足够小时，才能溶解。



- ▶ 注意：
- ▶ Hildbrand公式只适用于非极性的溶质和溶剂的混合，它是“相似相溶”经验规律的定量化，对于稍有极性的高聚物：

$$\Delta H_m = V_m V_1 V_2 [(\omega_1 - \omega_2)^2 + (\Omega_1 - \Omega_2)^2]$$

- ▶ ω ：极性部分的溶度参数；
- ▶ Ω ：非极性部分的溶度参数。

3. 溶度参数的测定方法

- ▶ 对高聚物来说，如果能找到某种溶剂，它与高聚物能以任何比例互溶，互相不发生缔和或反应，而且溶解过程没有体积和焓的变化（即 $\Delta H_m = 0$ ， $\Delta V_m = 0$ ），则根据上式，这种溶剂的 δ 值就可以作为该聚合物的溶度参数。

(1) 稀溶液粘度法

- ▶ 高分子稀溶液的粘度可以用极限粘数（即特性粘度）表征，其值与高分子线团在溶液中的流体力学体积成正比。因此可以想象，溶剂与高分子的溶度参数越接近，则 ΔH_m 越小，自发溶解的倾向越大，这时不仅可以使高分子一个一个地分散在溶剂中，而且每个分子链还能充分伸展。使流体力学体积增大，导致溶液粘度增大。如果我们用若干种溶度参数不同的液体作为溶剂，分别测定高聚物在这些溶剂中的极限粘数，从极限粘数与溶剂的溶度参数关系中可找到极限粘数极大值所对应的溶度参数，那么我们可以将此值看作高聚物的溶度参数。

(2) 平衡溶胀度法

- ▶ **溶胀度：**交联聚合物溶胀后的体积与溶胀前的体积之比称为交联聚合物的溶胀度。
- ▶ **平衡溶胀度：**达到溶胀平衡时的溶胀度。
- ▶ 交联聚合物的溶度参数与溶剂的溶度参数愈接近，交联聚合物的溶胀度愈大。分别测定交联聚合物的溶度参数在若干不同溶度参数的溶剂中的溶胀度，从中找出最大溶胀度所对应的溶度参数，此溶剂的溶度参数可作为该聚合物的溶度参数。

(3) 摩尔引力常数法

- ▶ 聚合物的溶度参数也可直接由重复单元中各个基团的摩尔吸引常数F直接计算得到：

$$\delta = \frac{\sum F_i}{\tilde{V}} = \rho \cdot \frac{\sum F_i}{M_0}$$

- ▶ 其中， ρ 为聚合物的密度； \tilde{V} 为重复单元的摩尔体积； M_0 为重复单元的分子量；F为重复单元中某基团的摩尔吸引常数，单位为 $(\text{Jcm}^3)^{1/2}/\text{mol}$ ，它可以从手册中查到。

10.1.3 溶剂的选择

► 总的原则是“极性相近”和“相似相溶”

1. 非晶聚合物

(1)若是非极性：选择溶度参数相近的溶剂，“相似相溶”

(2)若是极性：溶度参数与极性都要与聚合物相近。

2. 晶态聚合物

(1) 非极性结晶聚合物

- ▶ 它的溶解包括结晶部分的熔融和高分子与溶剂的混合，两者都是吸热过程。
- ▶ 溶度参数相近，加热

(2) 极性结晶聚合物

- ▶ 如能生成氢键，室温下就能溶解。

3. 混合溶剂

▶ 混合溶剂的溶度参数大致可以按下式进行计算：

$$\delta_m = V_1 \delta_1 + V_2 \delta_2$$

▶ 其中， V_1 、 V_2 分别表示两种纯溶剂的体积分数，

▶ δ_1 、 δ_2 分别是两种纯溶剂的溶度参数。

10.2 高分子溶液的热力学理论

一、理想溶液

1. 理想溶液的定义

- ▶ 理想溶液模型是最简单的溶液模型。
- ▶ 所谓理想溶液是指组成溶液的各种分子间的内聚能完全相同，即溶质分子间、溶剂分子间及溶质分子和溶剂分子间的相互作用能完全相同；在溶解过程中没有焓的变化；溶剂分子与溶质分子的摩尔体积相同；并且在溶解过程中也没有体积变化。
- ▶ 溶解过程中：

$$\Delta H_m^i = 0 \quad \Delta V_m^i = 0 \quad \tilde{V}_1 = \tilde{V}_2$$

2. 理想溶液的热力学参数

▶ (1) ΔH_m^i

$$\Delta H_m^i = 0$$

(2) ΔS_m^i

▶ $S = k \ln \Omega$

▶ 混合前:

▶ $\Omega_{\text{溶剂}} = 1; \Omega_{\text{溶质}} = 1; S_{\text{溶剂}} = 0; S_{\text{溶质}} = 0;$

▶ 混合后: $\Omega = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} \quad S_{\text{溶液}} = k \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$

$$\Delta S_m^i = S_{\text{溶液}} - S_{\text{溶质}} - S_{\text{溶剂}} = k \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$$

▶ 当N很大时, 有: $\ln N! = N \ln N - N$

▶ 得: $\Delta S_m^i = -k(N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2)$

(3) ΔG_m^i

$$\Delta G_m^i = \Delta H_m^i - T\Delta S_m^i = kT(N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2)$$

► 注意: $k = \frac{R}{\tilde{N}} = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J / K}$

二、实际溶液的分类

▶ 实际上，理想溶液并不存在，只有当溶剂分子和溶质分子极为相似，才可算做理想溶液。理想溶液可作为实际溶液的参比。实际溶液与理想溶液在热力学性质上存在差别，根据不同的偏差情况，实际溶液可归纳为四类

▶ 1. 理想溶液

▶ $\Delta H_m = \Delta H_m^i = 0$; $\Delta S_m = \Delta S_m^i$

2. 无热溶液

▶ $\Delta H_m = \Delta H_m^i = 0$; $\Delta S_m \neq \Delta S_m^i$

3. 规则溶液

▶ $\Delta H_m \neq \Delta H_m^i$; $\Delta S_m = \Delta S_m^i$

4. 不规则溶液 (一般溶液)

▶ $\Delta H_m \neq \Delta H_m^i$; $\Delta S_m \neq \Delta S_m^i$

10.2.1 Flory-Huggins 高分子溶液理论 (晶格模型理论)

1. 高分子溶液与理想溶液之间的偏差

(1) 溶剂分子之间、高分子重复单元之间以及溶剂与重复单元之间的相互作用能不等: $\Delta H_m \neq 0$

(2) 高分子链具有一定柔性, 每个分子本身可以采取许多构象, 因此高分子溶液中分子的排列方式数比同样分子数目的小分子溶液的排列方式来得多: $\Delta S_m > \Delta S_m^i$

2. Flory和Huggins晶格模型

► 运用统计热力学方法推导出高分子溶液的混合熵，在推导过程中，做了如下假定：

(1) 分子量均一，每个分子由 x 个链段组成，每个链段的体积与溶剂分子的体积相等。溶液中分子的排列是一种晶格排列，每个溶剂分子占一个格子，每个高分子占有 x 个相连的格子。

(2) 晶格的配位数是 Z 。

(3) 高分子链是柔性的，所有构象都具有相同的能量，可自由采取各种构象。

(4) 溶液中高分子链段是均匀分布的，即链段占有任一格子的几率相等。

(5) 不考虑溶解过程中相互作用变化引起的熵变，仅考虑高分子链段排列方式不同所引起的熵变（称为混合构象熵）；把高聚物的解取向态作为混合前高聚物的微观状态。

3. 高分子溶液的热力学参数

▶(1)混合熵

$$\Delta S_m = -kT(N_1 \ln V_1 + N_2 \ln V_2) = -R(n_1 \ln V_1 + n_2 \ln V_2)$$

▶1, 2分别表示溶剂和溶质高分子, N是分子数, n是摩尔数, V是体积分数。

$$V_1 = \frac{n_1}{n_1 + xn_2} \quad V_2 = \frac{xn_2}{n_1 + xn_2}$$

▶相互作用不同 → 破坏混合过程的随机性 → 熵值的减小 → 结果偏高。

▶解取向态有许多构象不能实现; 溶液中有可能表现出来 → 结果偏低。

▶对于多分散性的高聚物:

$$\Delta S_m = -k(N_1 \ln V_1 + \sum N_i \ln V_i) = -R[n_1 \ln V_1 + \sum n_i \ln V_i]$$

(2) 混合热

- ▶ 只考虑最邻近一对分子之间的相互作用。
- ▶ 用符号1、2表示溶剂分子和高分子的一个链段，
- ▶ [1-1]：相邻的一对溶剂分子；相互作用能为： W_{11}
- ▶ [2-2]：相邻的一个溶剂与链段对；相互作用能为： W_{22}
- ▶ [1-2]：相邻的一对链段；相互作用能为： W_{12}
- ▶ 混合过程可用下式表示：

$$\frac{1}{2}[1-1] + \frac{1}{2}[2-2] = [1-2]$$

- ▶ 生成一对[1-2]的能量变化为：

$$\Delta W_{12} = W_{12} - \frac{1}{2}(W_{11} + W_{22})$$

- ▶ 假定溶液中生成P12对[1-2]，则：



$$\Delta W = \Delta W_{12} P_{12}$$

- ▶ 据晶格模型，假定晶格的配位数为 Z ，则一个高分子链周围有 $(Z-2)x+2$ 个空格，空格里可能是溶剂，也可能是链段。若溶剂的体积分数为 V_1 ，则一个高分子链周围能形成 $[(Z-2)x+2]V_1$ 对[1-2]，在溶液中高分子链的数目为 N_2 ，则：

- ▶
$$P_{12} = N_2 [(Z-2)x+2] V_1$$

$$V_2 = \frac{V_2}{V_1 + V_2} = \frac{xV_0 N_2}{V_1 + V_2} = \frac{xN_2}{N_1} \cdot \frac{V_0 N_1}{V_1 + V_2} = \frac{N_2}{N_1} \cdot xV_1$$

- ▶ 即：

- ▶ 因为 $x \gg 1$ ，则： $N_1 V_2 = xN_2 V_1$

$$P_{12} = (Z-2)xV_1 N_2 = (Z-2)N_1 V_2$$

- ▶ 则高分子溶液的混合热 ΔH_m 为：

$$\Delta H_m = \Delta W_{12} (Z-2) N_1 \cancel{v_2}$$

- ▶ 定义：
$$\chi_1 = \frac{\Delta W_{12} (Z-2)}{kT}$$

- ▶ 则：
$$\Delta H_m = \chi_1 kT N_1 \cancel{v_2} = RT \chi_1 n_1 \cancel{v_2}$$

- ▶ χ_1 称为Huggins参数，它反映高分子与溶剂混合时相互作用能的变化。 $\chi_1 kT$ 的物理意义表示当一个溶剂分子放到高聚物中去时所引起的能量变化。

- ▶ 对于理想溶液， $\chi_1 = 0$

(1) 混合自由能:

$$\Delta G_m = RT(n_1 \ln V_1 + n_2 \ln V_2 + \chi_1 n_1 V_2)$$

(2) 化学位:

- ▶ 将自由能分别对 n_1 , n_2 求偏导数, 可分别得到溶剂和溶质的化学位变化

$$\Delta \mu_1 = \mu_1 - \mu_1^0 = \left[\frac{\partial(\Delta G_m)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} = RT \left[\ln V_1 + \left(1 - \frac{1}{x} \right) V_2 + \chi_1 V_2^2 \right]$$

$$\Delta \mu_2 = \mu_2 - \mu_2^0 = \left[\frac{\partial(\Delta G_m)}{\partial n_2} \right]_{T,P,n_1} = RT \left[\ln V_2 - (x-1)V_1 + x\chi_1 V_1^2 \right]$$

- ▶ μ_1 , μ_2 分别表示溶液中溶剂和溶质的化学位
- ▶ μ_1^0 , μ_2^0 分别表示纯溶剂和纯溶质的化学位。

- ▶ 对于高分子稀溶液， $V_2 \ll 1$ ， $\ln V_1$ 展开，并略去高次项得：

$$\ln V_1 = \ln(1 - V_2) = -V_2 - \frac{1}{2}V_2^2$$

- ▶ 则：

$$\Delta\mu_1 = RT \left[-\frac{V_2}{x} + \left(\chi_1 - \frac{1}{2} \right) V_2^2 \right]$$

四、过量化学位

1. 溶液中溶剂化学位变化的表达式

- ▶ 对于很稀的理想溶液，溶剂的化学位为：

$$\Delta\mu_1^i = \left[\frac{\partial(\Delta G_m^i)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} = RT \ln x_1 = -RTx_2$$

- ▶ 而对于理想溶液， $x=1$ 则有：

$$\frac{V_2}{x} = \frac{1}{x} \cdot \frac{xN_2}{N_1 + xN_2} = \frac{N_2}{N_1 + xN_2} = \frac{N_2}{N_1 + N_2} = x_2$$

- ▶ 因此，高分子溶液中的第一项相当于理想溶液中溶剂的化学位变化，而第二项相当于非理想部分。

2. 过量化学位的定义

- ▶ 高分子溶液的溶剂化学位变化中相当于非理想的部分，称为过量化学位，它是一个表示高分子溶液偏离理想溶液的参数，用 $\Delta\mu^E$ 表示：

$$\Delta\mu_1^E = RT\left(\chi_1 - \frac{1}{2}\right)V_2^2$$

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_1^i + \Delta\mu_1^E$$

- ▶ 高分子溶液即使浓度很稀也不能看作是理想溶液，必须
- ▶ 是 $\chi_1=1/2$ 时， $\Delta\mu_1^E = 0$ ，从而使高分子溶液符合理想溶液的条件。

- ▶ 当 $\chi_1<1/2$ 时， $\Delta\mu_1^E < 0$ ，聚合物的溶解过程趋于自发完成，相应的溶剂称为良溶剂。

- ▶ 当 $\chi_1>1/2$ 时， $\Delta\mu_1^E > 0$ ，聚合物的溶解过程趋于困难，相应的溶剂称为劣溶剂。

10.2.2 Flory-Krigbaum稀溶液理论

1. 理论模型

(1) 整个高分子溶液可看作被溶剂化了的高分子“链段云”一朵朵地分散在溶液中，在 高分子稀溶液中，高分子“链段云”的分布是不均匀。假定以链段云的质心为中心，链段的径向分布符合高斯分布。

(2) 在稀溶液中，一个高分子很难进入另一个高分子所占的区域，也就是说，每个高分子都有一个排斥体积 u 。

2. 混合自由能

- ▶ Flory和Krigbaum把稀溶液中的一个高分子看成体积为 u 的刚性球，把高分子稀溶液看作为 N_2 个刚性球分布在体积为 V 的溶液中，假定高分子的稀溶液的混合热；推导出溶液的混合自由能为：

$$\Delta G_m = -kT \left[N_2 \ln V - \frac{u}{2} \cdot \frac{N_2^2}{V} \right]$$

- ▶ 上式中第一项相当于理想溶液的混合自由能，第二项相当于非理想部分的混合自由能。

3. 排斥体积

- ▶ 真实高分子在溶液中的排斥体积可分为两部分：一部分是外排斥体积；另一部分是内排斥体积。

(1) 外排斥体积

- ▶ 外排斥体积是由于溶剂与高分子链段的相互作用能大于高分子链段与高分子链段之间的相互作用能，高分子被溶剂化而扩张，使两个高分子之间不能彼此靠近而引起的。

(2) 内排斥体积

- ▶ 内排斥体积是由于分子有一定的粗细，链的一部分不能同时停留在已为链的另一部分所占有的空间所引起的。

- ▶ 当溶液无限稀释时，外排斥体积可趋于零，而内排斥体积总是不等于零。如果链段比较刚性或链段与链段之间的排斥作用较大则内排斥体积为正值；如果链段比较柔性或链段与链段之间的吸引力较大，链的相互接触的两部分体积可以小于它们各自的体积之和，则内排斥体积为负值。在特殊情况下，正的外排斥体积和负的内排斥体积正好抵消，线团的行为正好像无限细（不占体积的）链一样，处于无干扰的状态，这种状态的尺寸称为无扰尺寸。这时的溶液可看作高分子的理想溶液。

4. θ 状态（无扰状态）

(1) θ 温度

- ▶ Flory认为，高聚物溶解在良溶剂中，高分子链段与溶剂分子之间的相互作用能远远大于高分子链段之间的相互作用能，使高分子链在溶液中扩张，这样高分子链的许多构象不能实现。因此除了由于相互作用能不等所引起的溶液性质的非理想部分外，还有构象数减少所引起的溶液性质的非理想部分。这样，溶液的过量化学位应该由两部分组成，一部分是由相互作用能不等（热）引起的，另一部分是熵引起的。由此引入了两个参数 K_1 和 ψ_1 ，分别称为热参数和熵参数。则由于相互作用能不等而引起的过量偏摩尔混合热、过量偏摩尔混合熵和过量化学位的变化为：

$$\Delta \tilde{H}_1^E = RTK_1\varphi_2^2$$

$$\Delta \tilde{S}_1^E = R\psi_1\varphi_2^2$$

$$\Delta \mu_1^E = \Delta \tilde{H}_1^E - T\Delta \tilde{S}_1^E = RT(K_1 - \psi_1)$$

► 与前式比较可知：

$$\chi_1 - \frac{1}{2} = K_1 - \psi_1$$

- ▶ 为了便于使用，Flory定义了一个新的参数 θ 温度，

$$\theta = \frac{K_1}{\psi_1} \cdot T = \frac{\Delta \tilde{H}_1^E}{\Delta S_1^E}$$

- ▶ 则

$$\Delta \mu_1^E = RT \psi_1 \left(\frac{\theta}{T} - 1 \right) \psi_2^2$$

- ▶ 当 $T = \theta$ 时， $\chi_1 = 1/2$ ， $\Delta \mu_1^E = 0$ ， $u = 0$ ，高分子溶液与理想溶液无偏差，符合理想溶液情况。
- ▶ 当 $T > \theta$ 时， $\chi_1 < 1/2$ ， $\Delta \mu_1^E < 0$ ， $u > 0$ ，此条件下，溶剂为聚合物良溶剂。
- ▶ 当 $T < \theta$ 时， $\chi_1 > 1/2$ ， $\Delta \mu_1^E > 0$ ， $u < 0$ ，此条件下，溶剂为聚合物不良（劣）溶剂。

(2) 第二维利系数

- ▶ 根据Flory-Huggins的晶格模型，可推导出：

$$A_2 = \frac{\left(\frac{1}{2} - \chi_1\right)}{\tilde{V}_1 \rho_2^2}$$

- ▶ 物理意义：可把它看作高分子链段与链段之间以及高分子与溶剂之间相互作用的一种量度，它与溶剂化作用和高分子在溶液里的形态有密切关系。

- ▶ 根据Flory 和Krigbaum的稀溶液理论:

$$\frac{1}{2} - \chi_1 = \psi_1 - K_1 = \psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right)$$

- ▶ 则第二维利系数也可表示为:

$$A_2 = \frac{\psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right)}{\tilde{V}_1 \rho_2^2}$$

- ▶ 在良溶剂中, $\chi_1 < 1/2$, $A_2 > 0$, $T > \theta$
- ▶ 在不良溶剂中, $\chi_1 > 1/2$, $A_2 < 0$, $T < \theta$
- ▶ 在 θ 溶剂中, $\chi_1 = 1/2$, $A_2 = 0$, $T = \theta$

(3) θ 状态 (无扰状态)

(a) 定义 (有多种叙述方式)

- ▶ 如果高分子链段与链段之间的相互作用等于高分子链段与溶剂之间的相互作用能，则高分子与高分子可以与溶剂分子一样彼此接近，互相贯穿，这时排斥体积为零，相当于高分子处于无扰状态。无扰状态又称 θ 状态。
- ▶ (当高分子溶液的过量化学位等于零时的状态)。

(b) 达到状态的方法

- ▶ 固定溶剂，改变温度；固定温度，改变溶剂。

(4) θ 溶剂和 θ 温度

- ▶ 使高分子处在 θ 状态下的溶剂为 θ 溶剂， θ 状态下的温度为 θ 温度。

(5) θ 溶液与理想溶液

- ▶ 理想溶液在任何温度下都呈理想行为，而 θ 温度时的高分子稀溶液只是 $\Delta\mu_1^E = 0$ 而已。 θ 溶液是一种假的理想溶液。

5. 扩张因子（溶胀因子）

(1) 无扰尺寸

- ▶ 高分子链处在无扰状态（ θ 状态）下的尺寸为无扰尺寸。定义无扰状态下，高分子的均方末端距（均方旋转半径）为无扰均方末端距（无扰均方旋转半径），
- ▶ 用 $\overline{r_0^2}$ ($\overline{S_0^2}$) 表示。

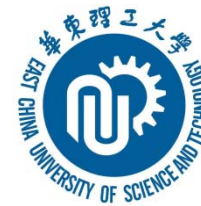
(2) 扩张因子的定义 (α)

- ▶ 当 $T > \theta$ 时，由于溶剂化作用，相当于在高分子链的外面套了一层由溶剂组成的套管，它使卷曲着的高分子链伸展。温度愈高，溶剂化作用愈强，相当于套管愈厚，链也愈伸展。可以用一个参数 α 来表示高分子链扩张的程度。
- ▶ α 定义：高分子链在温度 T 时的根均方末端距（或根均方旋转半径）与 θ 状态下的无扰根均方末端距（或无扰根均方旋转半径）之比。

$$\alpha = \sqrt{\frac{r^2}{r_0^2}} = \sqrt{\frac{S^2}{S_0^2}}$$

- ▶ α 与温度、溶剂性质、高分子的分子量、溶液的浓度等因素有关。

- ▶ 在良溶剂中, $T > \theta$, $\alpha > 1$, 高分子链处于伸展状态
- ▶ 在不良溶剂中, $T < \theta$, $\alpha < 1$, 高分子处在收缩状态
- ▶ 在 θ 溶剂中, $T = \theta$, $\alpha = 1$, 高分子处在无扰状态



第四节 聚合物的分子量分布

- ▶ 由于分子量具有多分散性，仅有平均分子量，还不足以表征聚合物分子的大小。因为平均分子量相同的试样，其分子量分布却可能有很大差别。许多实际工作和理论工作都需要高分子的分子量分布，因此分子量分布的研究具有相当重要的意义。

一、分子量分布的表示方法

▶ **分子量分布是指聚合物试样中各个级分的含量和分子量的关系。**

1. 图解表示:

(1) 离散型的分子量分布图: 以分子量为横坐标, 重量分数为纵坐标。

(2) 连续型的分子量分布图:

▶ **重量微分分布曲线:** 横坐标是分子量(M), 纵坐标是分子量为 M 的组分的重量分数。

数量微分分布曲线: 横坐标是分子量(M), 纵坐标是分子量为 M 的组分的摩尔分数。

▶ **重量积分分布曲线:**

▶ **数量积分分布曲线:**

2. 分布函数:

(1) Schulz函数:

(2) 董履和函数:

(3) 对数正态分布函数:

$$W(M) = \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{M} \cdot \exp\left(-\frac{1}{\beta^2} \ln^2 \frac{M}{M_p}\right)$$

- ▶ 两个可以调节的参数是 β 和 M_p , β 随着分布宽度的增加而增加, β 和 M_p 共同决定平均分子量, 它们之间的关系如下:

$$\overline{M}_n = M_p e^{-\beta^2/4}$$

$$\overline{M}_w = M_p e^{\beta^2/4}$$

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = e^{\beta^2/2}$$

$$\overline{M}_z = M_p e^{3\beta^2/4}$$

二、分子量分布的研究方法

1. 利用溶解度的分子量依赖性

▶ 如：沉淀分级、柱上溶解和剃度淋洗等。

2. 利用分子运动的分子量依赖性

▶ 如：超速离心沉降、动态光散射等。

3. 利用流体力学体积的分子量依赖性

▶ 如：凝胶渗透色谱法。

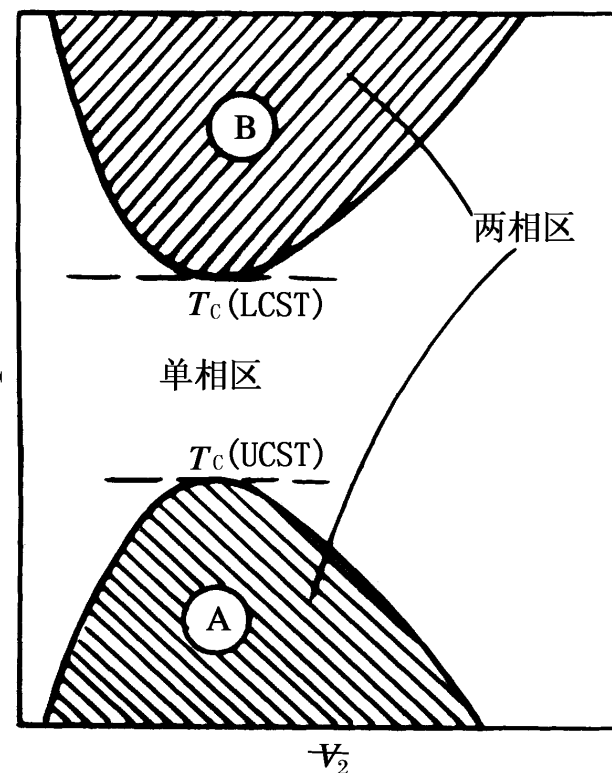
三、高分子溶液的相分离

1. 高分子溶液的相图

(1) 最高临界共溶温度: (UCST)

▶ 绝大多数的高分子溶液属于这种类型

(2) 最低临界共溶温度: (LCST)



2. 高分子溶液相分离的临界条件

- ▶ 溶剂的化学位变化与溶液浓度的关系为：

$$\Delta\mu_1 = RT \left[\ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2 \right]$$

- ▶ 在临界点，溶液的两个相的浓度相等，两个极值点重合称为拐点。因此，相分离的其实条件是：

$$\left(\frac{\partial(\Delta\mu_1)}{\partial\phi_2} \right)_{T,P} = 0 \qquad \left(\frac{\partial^2(\Delta\mu_1)}{\partial\phi_2^2} \right)_{T,P} = 0$$

► 得:

$$\frac{1}{1-\phi_2} - 1 + \frac{1}{x} - 2\chi_1\phi_2 = 0$$

$$\frac{1}{(1-\phi_2)^2} - 2\chi_1 = 0$$

► 最后得:

$$\phi_{2c} = \frac{1}{x^{\frac{1}{2}}} \qquad \chi_{1c} = \frac{1}{2} + x^{-\frac{1}{2}}$$

四、高分子的分级实验方法：

▶ 1. 逐步降温法

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{\theta} \left(1 + \frac{1}{\psi_1} \cdot \frac{1}{\sqrt{x}} \right)$$

- ▶ 也就是说， $1/T_c$ 与 $M^{-1/2}$ 成线性关系，分子量愈大， T_c 愈高。
- ▶ 方法是在较高的温度下将聚合物溶解在某种合适的溶剂中，逐渐降温，使溶液分相，把凝液相逐一取出，得到若干个级分，先得到的级分平均分子量最大，以后依次降低。这一方法称为逐步降温分级法。

2. 逐步沉淀分级法

$$\chi_{1c} = \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{x}}$$

- ▶ 也就是说，分子量越大， χ_{1c} 越小，就是越需要良溶剂。
- ▶ 将聚合物溶解在某种合适的溶剂中，在给定的温度下，把沉淀剂逐渐加到高分子-良溶剂体系中，分子量较大的高分子将首先沉淀出来。

3. 柱上溶解法

- ▶ 与逐步沉淀法操作正好相反。
- ▶ 将待分级的试样配成溶液，涂布在玻璃粉上，烘干之后装柱。然后用溶剂和沉淀剂所组成的混合溶剂抽提聚合物。开始时，沉淀剂的含量较高，混合溶剂的溶解能力很弱，只有最小的分子才能被溶解下来。取出第一级分（也就是分子量最小的级分）；增加混合溶剂中溶剂的含量，再抽提，得到分子量稍大的第二个级分。

4. 梯度淋洗法

- ▶ 柱子存在两个梯度：两者共同作用的结果使柱中的溶解能力自上而下由强变弱。
- ▶ 温度梯度：上部温度高，下部温度低。同样分子量的级分在上面溶解，在下部沉淀。
- ▶ 溶剂浓度梯度：淋洗剂中溶剂的含量从无到有，逐渐增多。在同一温度区域的级分，分子量小的级分先被淋洗出来，分子量大的后被淋洗出来。

四、数据处理

► Shulz-Dinliger法（习惯法）

1. 假定

(1) 每一级分的分子量分布对称于其平均分子量。也就是说，每个级分中分子量大于或小于这个级分的平均分子量的试样各占该级分重量的二分之一。

(2) 每一级分的分子量分布范围不超出其邻近两个级分的平均分子量。

2. 分布曲线

- ▶ 用 M_i 、 W_i 表示级分 i 的平均分子量和重量分数，则第 i 个级分的累计重量分数 I_i 为：

$$I_i = \frac{1}{2} W_i + \sum_{j=1}^{i-1} W_j$$

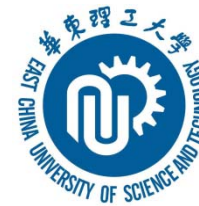
- ▶ 以 I_i 为纵坐标，以 M_i 为横坐标作图，即得级分重量分布曲线 [$I(M)$ – M 图]。
- ▶ 求出曲线各点的斜率 $dI(M)/dM$ ，对分子量作图即得微分重量分布曲线。

3. 平均分子量的计算

- ▶ 十点法
- ▶ 在 $I(M)$ 曲线上读出 $I = 0.05, 0.15, 0.25, \dots, 0.95$ 等十点的值（即把试样分成十个等重量的级分），就可由下式计算 M_w 和 M_n 。

$$\overline{M}_w = \sum_{i=1}^{10} W_i \overline{M}_i = 0.1 \sum_{i=1}^{10} \overline{M}_i$$

$$\overline{M}_n = \frac{W}{n} = \frac{W}{\sum_i n_i} = \frac{1}{\sum_i \frac{0.1}{\overline{M}_i}} = \frac{10}{\sum_i \frac{1}{\overline{M}_i}}$$



第五节 高分子浓溶液

一、高聚物的增塑

1. 增塑剂

- ▶ 添加到线形聚合物中使其塑性增大的物质。

2. 增塑的目的

(1) 改善加工性能

- ▶ 因为加入增塑剂可降低流动温度

(2) 改善使用性能：

- ▶ 增塑可导致 T_g 降低，可提高材料的耐寒性和抗冲击性能。

3. 增塑剂的种类

(1) 邻苯二甲酸酯类;

(2) 磷酸酯类;

(3) 乙二醇和甘油类;

(4) 己二酸和癸二酸酯类;

(5) 脂肪酸酯类;

(6) 环氧类;

(7) 聚酯类;

(8) 其它: 氯化石蜡、氯化联苯、丙烯腈-丁二烯共聚物等。

4. 增塑剂的作用机理

(1) 非极性增塑剂对非极性高聚物

- ▶ 高分子链之间的距离增大，链间的作用力减弱，相互运动的摩擦力也减弱，原来在本体中无法运动的链段能够运动，因而玻璃化温度降低。

$$\Delta T_g = \alpha \phi$$

- ▶ 增塑剂的体积越大，隔离作用越大。玻璃化温度的降低值，与增塑剂的体积分数成正比。
- ▶ ϕ 是增塑剂的体积分数； α 是比例常数。

(2) 极性增塑剂对极性高聚物

- ▶ 在极性高聚物中，由于极性基团或氢键的强烈相互作用，在分子量间形成物理交联点。增塑剂分子进入大分子链之间，破坏了高分子间的物理交联点。因此高聚物玻璃化温度降低值与增塑剂的摩尔数成正比，与其体积无关：

$$\Delta T_g = \beta n_1$$

- ▶ n_1 ：是增塑剂的摩尔分数； β ：是比例常数。
- ▶ 如果增塑剂分子中含有两个可以破坏高分子物理交联点的极性基团，则增塑效果更好。

5. 增塑剂的选择

(1) 互溶性

(2) 有效性

(3) 耐久性

(4) 其它要求

6. 内增塑与外增塑

- ▶ 内增塑：利用化学法，在高分子链上引入其它取代基或短的链段；或进行共聚。

二、 纺丝液

1. 溶液纺丝

- ▶ 将聚合物溶解在恰当的溶剂中配成浓溶液，然后由喷丝头喷成细流，经冷凝或凝固成为纤维。

2. 对溶剂的要求

(1) 聚合物的良溶剂。

(2) 适中的沸点。

(3) 不易燃，不易爆，无毒性。

(4) 来源丰富，价格低廉，回收容易。

三、凝胶和冻胶

- ▶ 高聚物溶液失去流动性时，即成为凝胶和冻胶。

1. 冻胶

- ▶ 冻胶是由范德华力交联形成的，加热可以拆散范德华力交联，使冻胶溶解。冻胶可分为两种：如果形成分子内的范德华力交联，成为分子内部交联的冻胶，对纺丝不利。如果形成分子间的范德华力交联，则得到伸展链结构的分子间交联的冻胶，粘度较大。

2. 凝胶

- ▶ 是高分子链之间以化学键形成的交联结构的溶胀体。

本章结束

