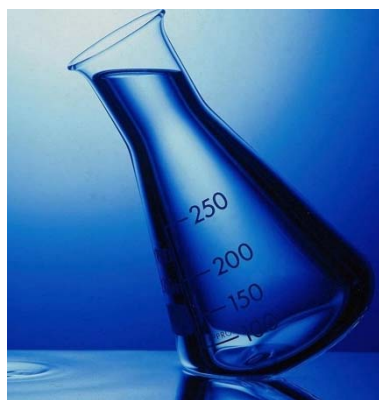




## 第三章

# 高分子的 溶液性质



## 二、Flory-Huggins 高分子溶液理论



### 1、高分子溶液与理想溶液之间的偏差

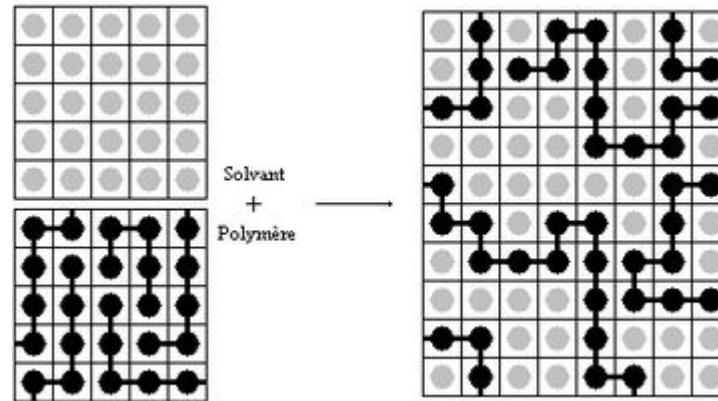
$$(1) \Delta H_m \neq 0$$

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

$$(2) \Delta S_m \neq \Delta S_m^i$$

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

## 2、热力学假定



## 似晶格 模型理论

- (1) 聚合物分子量均一，由 $x$ 个链段组成，链段体积与溶剂体积相等
- (2) 晶格排列（配位数是 $Z$ ）：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。
- (3) 高分子链是柔性的，所有构象具有相同能量，自由采取各种构象
- (4) 高分子链段在溶液中均匀分布，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。

$$V_1 = \frac{n_1}{n_1 + x n_2} \quad V_2 = \frac{x n_2}{n_1 + x n_2}$$

相互作用不同  $\rightarrow$  破坏混合过程的随机性  $\rightarrow$  熵值的减小  $\rightarrow$  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  $\rightarrow$  结果偏低。

对于多分散性的高聚物:

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



### 3、高分子溶液的热力学参数

#### (2) 混合热

仅考虑最邻近一对分子之间的相互作用

[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:  $W_{22}$

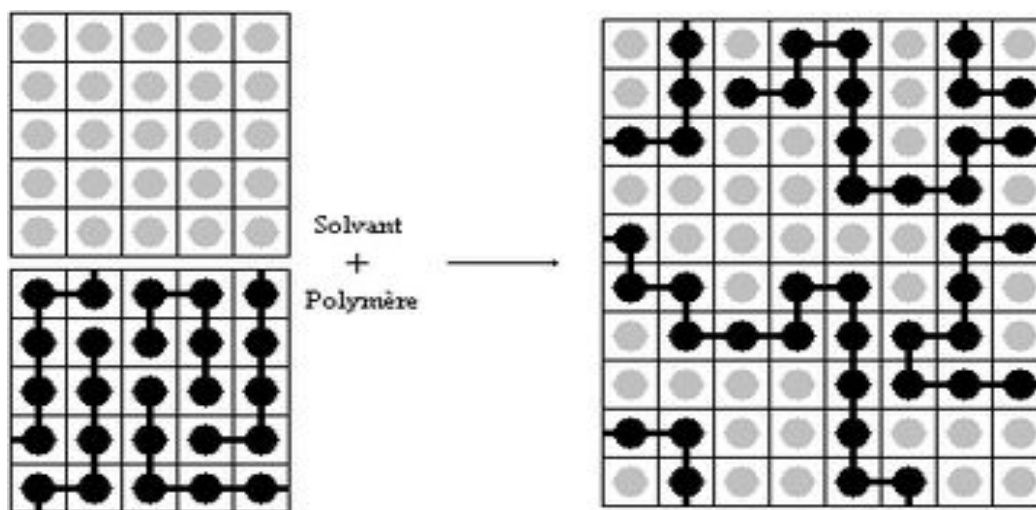
[1-2]: 相邻的一对链段; 相互作用能为:  $W_{12}$

(1: 溶剂 2: 高分子链段)

### 3、高分子溶液的热力学参数

混合过程可用下式表示：

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



### 3、高分子溶液的热力学参数

生成一对[1-2]的能量变化

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

假定溶液中生成P12对[1-2]，则

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





### 3、高分子溶液的热力学参数

一个高分子链周围空格数（溶剂或链段）  $(Z-2)x + 2$

一个高分子链周围能形成[1-2]数  $[(Z-2)x + 2]V_1$

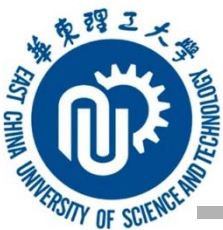
溶液中 $N_2$ 高分子链周围能形成[1-2]  $P_{12} = N_2[(Z-2)x + 2]V_1$

$$V_2 = \frac{V_2}{V_1 + V_2} = \frac{xV_0N_2}{V_1 + V_2} = \frac{xN_2}{N_1} \cdot \frac{V_0N_1}{V_1 + V_2} = \frac{N_2}{N_1} \cdot xV_1$$

$$\Rightarrow N_1V_2 = xN_2V_1$$

由 $x \gg 1$   $P_{12} = (Z-2)xV_1N_2 = (Z-2)N_1V_2$





### 3、高分子溶液的热力学参数

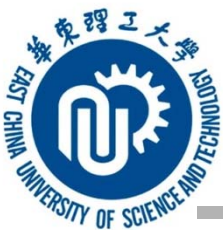
高分子溶液的混合热 $\Delta H_m$ 为:  $\Delta H_m = \Delta W_{12}(Z-2)N_1V_2$

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

$\Rightarrow \Delta H_m = \chi_1 kT N_1 V_2 = \chi_1 R T n_1 V_2$

$\chi_1$ : Flory-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,  $\chi_1 = 0$



### 3、高分子溶液的热力学参数

#### (3) 混合自由能

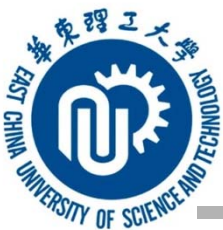
$$\Delta S_m = -R(n_1 \ln V_1 + n_2 \ln V_2)$$

$$\Delta H_m = \chi_1 R T n_1 V_2$$

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



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



### 3、高分子溶液的热力学参数

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

溶剂和溶质的化学位变化:

自由能分别对  $n_1$ ,  $n_2$  求偏导数

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

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

$\mu_1$   $\mu_2$  分别表示溶液中溶剂和溶质的化学位

$\mu_1^0$   $\mu_2^0$  分别表示纯溶剂和纯溶质的化学位

### 3、高分子溶液的热力学参数

高分子稀溶液:  $V_2 \ll 1$

对  $\ln V_1$  进行泰勒展开, 并略去高次项



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



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



### 3、高分子溶液的热力学参数

#### (5) 过量化学势

##### a. 溶液中溶剂化学位变化的表达式

对于很稀的理想溶液,  $\Delta S_m^i = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$

溶剂的化学位为:

$$\Delta \mu_1^i = \left[ \frac{\partial(\Delta G_m^i)}{\partial n_1} \right]_{T, P, n_2} = RT \ln x_1 = -RT x_2$$

对于理想溶液,  $x=1$ , 则有

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

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



### 3、高分子溶液的热力学参数

#### b. 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，是一个表示高分子溶液偏离理想溶液的参数，用  $\Delta\mu_1^E$  表示

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

$$\Delta\mu_1^i = -RT \frac{V_2}{x}$$

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



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

### 3、高分子溶液的热力学参数



高分子溶液即使浓度很稀也不能看作是理想溶液

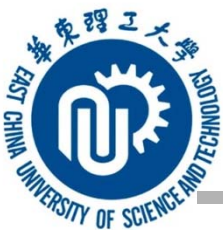
当 $\chi_1 = 1/2$ 时,  $\Delta\mu_1^E = 0$ : 高分子溶液符合理想溶液的条件

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



### 三、 Flory-Krigbaum稀溶液理论

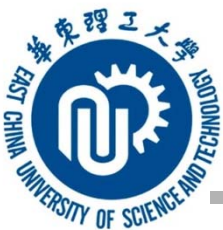
#### 1. 理论模型

(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  
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，每个高分子都有一个排斥体积 $u$   
一个高分子很难进入另一个高分子所占的区域





### 三、 Flory-Krigbaum稀溶液理论

#### 2. 混合自由能

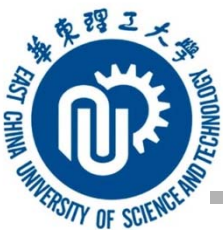
把高分子稀溶液看作为 $N_2$ 个刚性球分布在体积为 $V$ 的溶液中，体积为 $u$ 的刚性球为稀溶液中的一个高分子；假定高分子的稀溶液的混合热。

溶液的混合自由能

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

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



## 三、 Flory-Krigbaum稀溶液理论

### 3. 排斥体积

真实高分子在溶液中的排斥体积：

#### (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大于高分子链段与高分子链段之间的相互作用，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

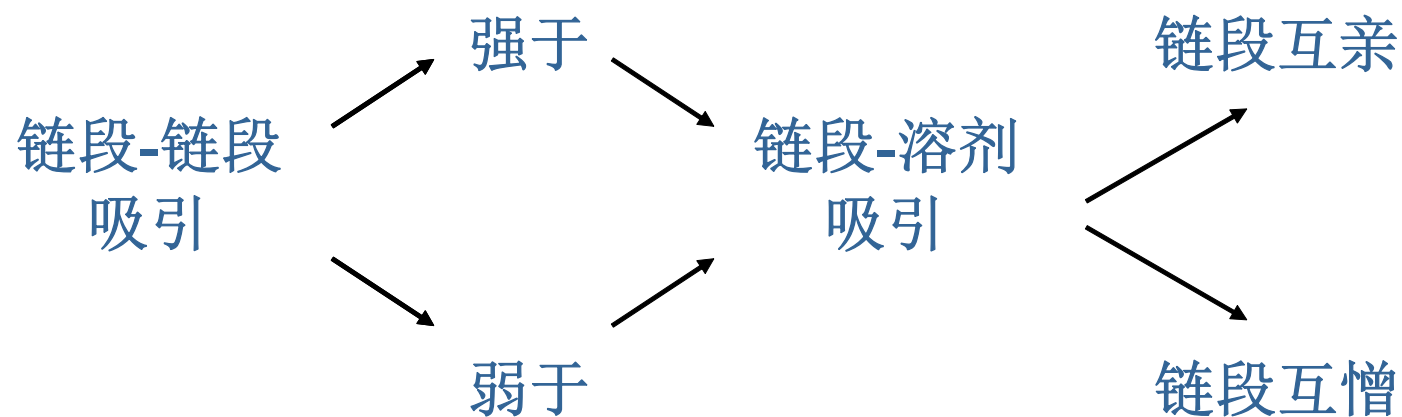
内排斥体积是由于分子有一定的粗细，链的一部分不能同时停留在已为链的另一部分所占有的空间所引起的

链段间两种基本作用：

(1) 排斥作用：物质的不可穿性（刚球排斥作用）

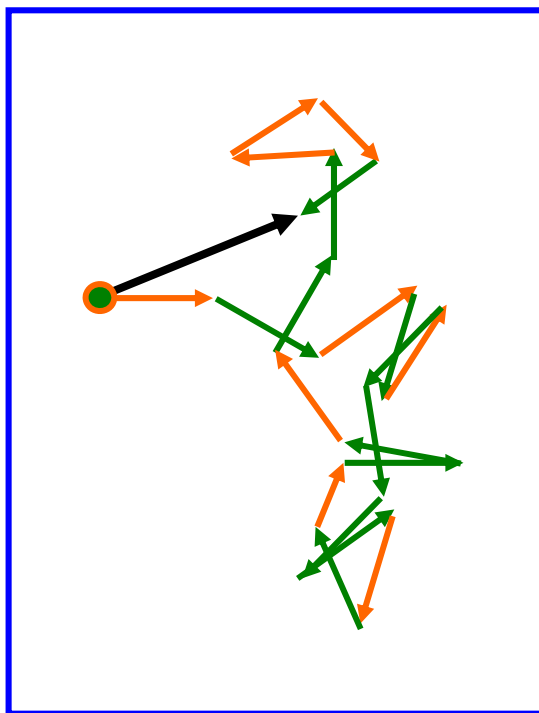
(2) 吸引作用：分子间力（范德华力）

排斥作用是绝对的，吸引作用是相对的，取决于链段-链段作用与链段-溶剂作用的相对性

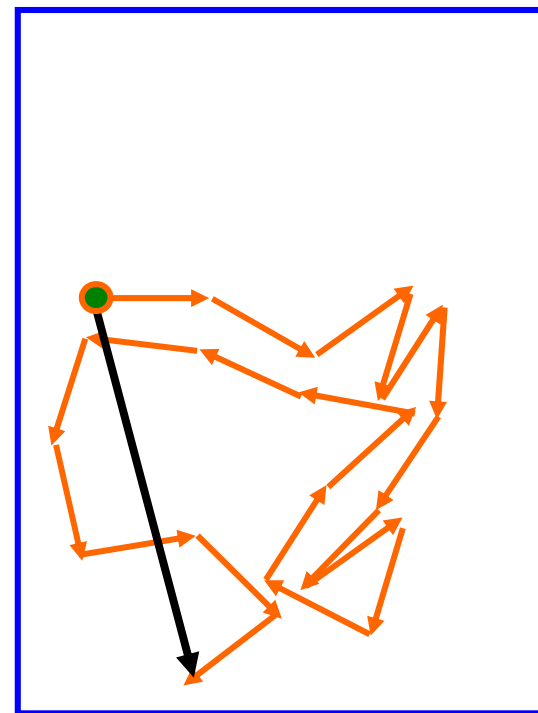


由于绝对排斥作用，构象统计中的无规行走应改为自避行走

无热溶剂：链段/链段作用等于链段/溶剂作用，链段间只有刚球排斥，无额外吸引或排斥，仅由自避行走造成线团膨胀



理想链：无规行走



真实链：自避行走

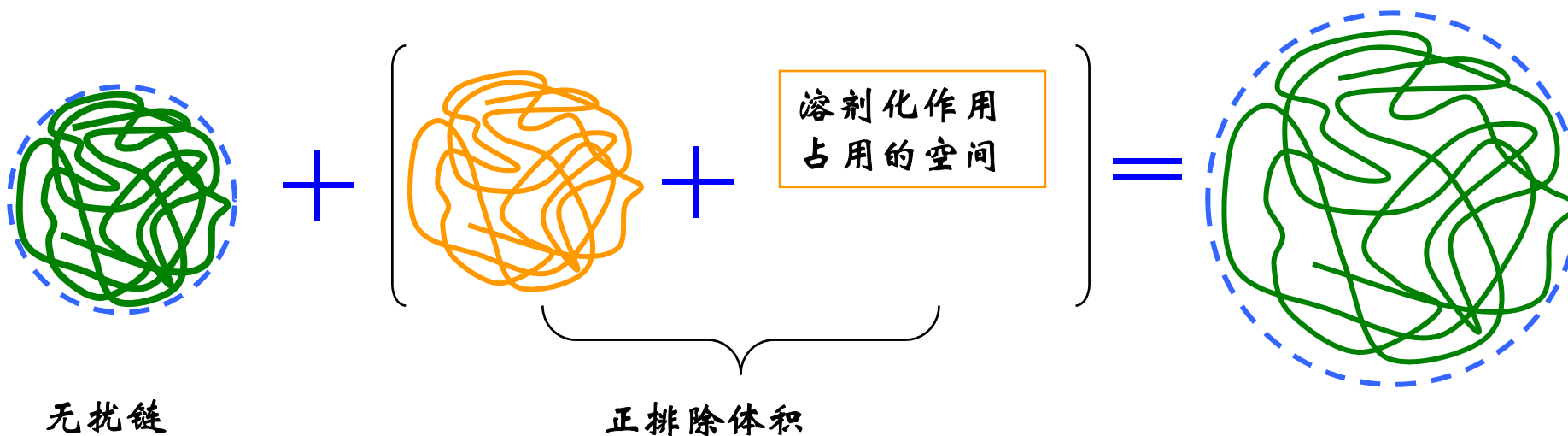
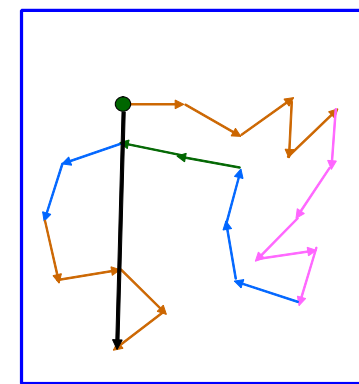
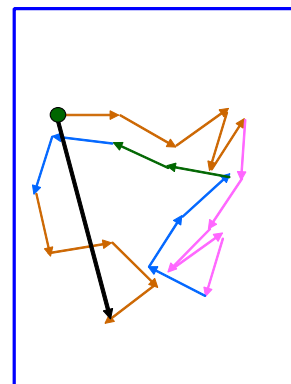
“自避”的后果是部分体积被排除在行走的范围之外，即链的一部分不能同时停留在已为链的另一部分所占有的空间内，由此所引起的排斥体积称作内排斥体积



无扰链线团体积 + 分子链体积 = 无热溶剂线团体积

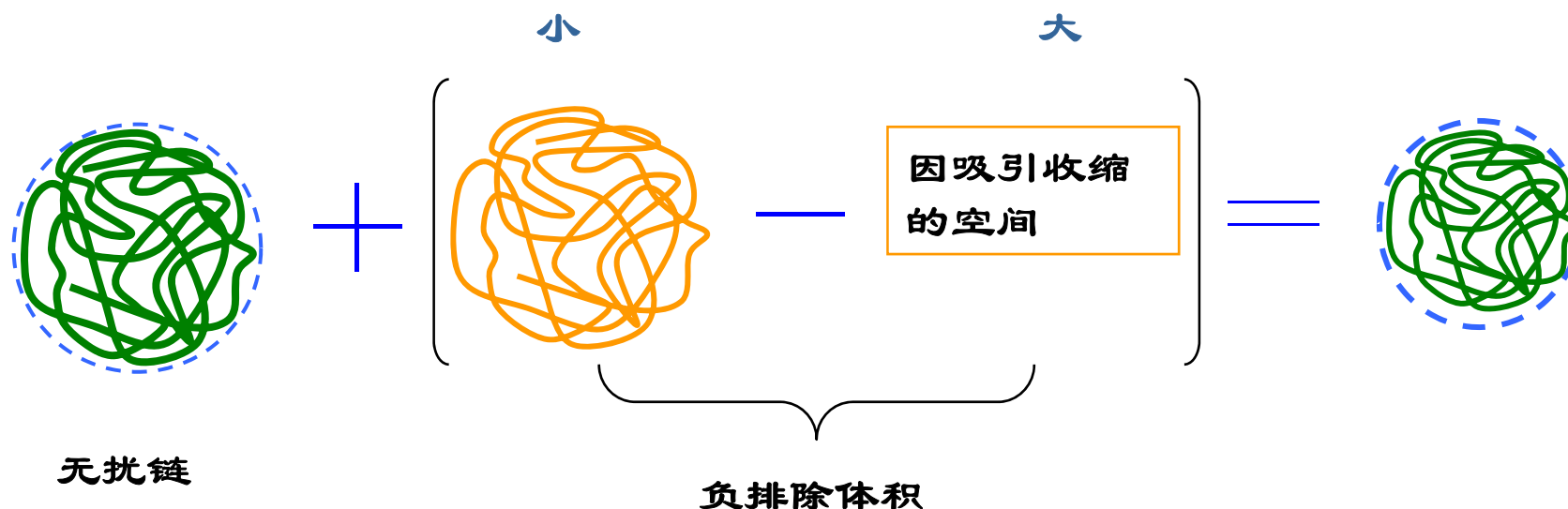
无热溶剂中：排斥体积 = 分子链体积

**良溶剂：**由于溶剂与链段的相互作用能大于链段之间的相互作用能，高分子被溶剂化而扩张，刚球作用外，再附加链段间的排斥作用。由此引起的排斥体积称**外排斥体积**。



排斥体积 = 分子链体积 + 排斥体积

**不良溶剂：**链段/链段吸引强于链段/溶剂吸引，链段强烈互亲，体积收缩超过刚球作用的排斥体积



可见，如果链段与溶剂的相互作用能大于链段间的相互作用能，使高分子不能彼此接近，高分子的排斥体积  $u$  就很大；

链段—链段

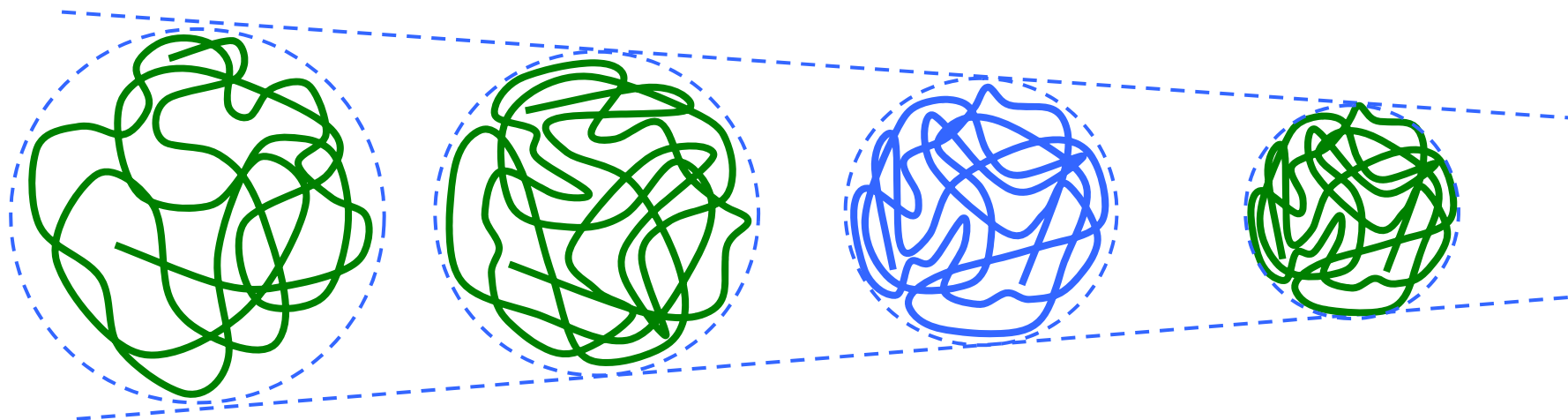
弱于

等于

强于

略强于

链段—溶剂



良溶剂

无热溶剂

$\theta$  溶剂

不良溶剂

良溶剂

$$u > 0$$

无扰链

$$u = 0$$

$$u < 0$$





### 三、 Flory-Krigbaum稀溶液理论

#### 【浓度】

溶液无限稀释：外排斥体积可趋于零，内排斥体积总是不等于零

#### 【刚性】

链段较刚性或链段间的排斥作用较大：内排斥体积为正  
链段较柔性或链段的吸引力较大：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

### 三、 Flory-Krigbaum稀溶液理论

#### 【特殊情况】

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



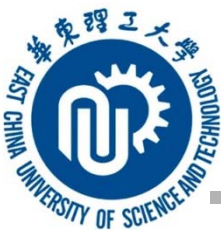
## 四、 $\theta$ 状态（无扰状态）

### 1. $\theta$ 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远远大于高分子链段之间的相互作用，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。

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





## 四、 $\theta$ 状态 (无扰状态)

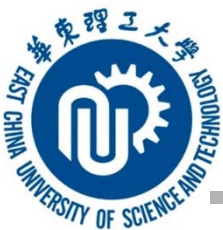
引入两个参数: 热参数 $K_1$ 和熵参数 $\psi_1$

由相互作用能不等而引起的

过量偏摩尔混合热  $\Delta\tilde{H}_1^E = RTK_1V_2^2$

过量偏摩尔混合熵  $\Delta\tilde{S}_1^E = R\psi_1V_2^2$

过量化学位的变化  $\Delta\mu_1^E = \Delta H_1^E - T\Delta S_1^E = RT(K_1 - \psi_1)V_2^2$



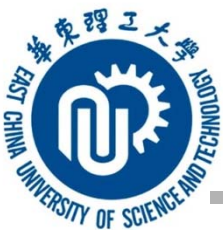
## 四、 $\theta$ 状态 (无扰状态)

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

$$\Delta\mu_1^E = \Delta H_1^E - T\Delta S_1^E = RT(K_1 - \psi_1)V_2^2$$



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



## 四、 $\theta$ 状态 (无扰状态)

Flory定义了一个新的参数 $\theta$  温度

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

$$\Delta \mu_1^E = RT\psi_1 \left( \frac{\theta}{T} - 1 \right) V_2^2$$

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,  $\chi_1<1/2$ ,  $\Delta \mu_1^E<0$ ,  $u>0$ : 良溶剂。

当  $T<\theta$  时,  $\chi_1>1/2$ ,  $\Delta \mu_1^E>0$ ,  $u<0$ : 不良 (劣) 溶剂



## 四、 $\theta$ 状态 (无扰状态)

### 2. $\theta$ 状态 (无扰状态)

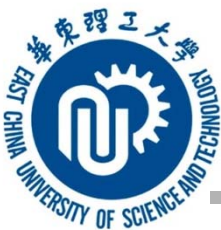
#### (1) 定义 (有多种叙述方式)

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 ( $\theta$  状态)

(当高分子溶液的过量化学位等于零时的状态)

#### (2) 达到状态的方法

- a. 固定溶剂，改变温度
- b. 固定温度，改变溶剂



## 四、 $\theta$ 状态（无扰状态）

### 3. $\theta$ 溶剂和 $\theta$ 温度

使高分子处在 $\theta$ 状态下的溶剂为 $\theta$ 溶剂

$\theta$ 状态下的温度为 $\theta$ 温度

### 4. $\theta$ 溶液与理想溶液

理想溶液在任何温度下都呈理想行为

$\theta$ 温度时的高分子稀溶液只是  $\Delta\mu_1^E = 0$  而已

$\theta$ 溶液是一种假的理想溶液





## 五、 扩张因子（溶胀因子）

### 1. 无扰尺寸

高分子链处在无扰状态（ $\theta$  状态）下的尺寸为无扰尺寸

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



## 五、 扩张因子（溶胀因子）

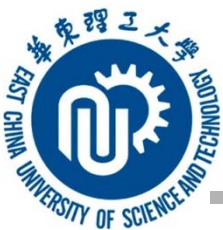
### 2. 扩张因子的定义 ( $\alpha$ )

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

用一个参数  $\alpha$  来表示高分子链扩张的程度

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



## 五、 扩张因子（溶胀因子）

define

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 $\theta$ 状态下的无扰根均方末端距（或无扰根均方旋转半径）之比

$\alpha$ 与温度、溶剂性质、高分子的分子量、溶液的浓度等有关

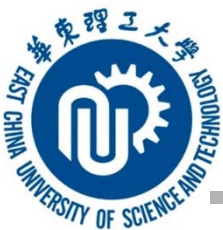
良溶剂： $T > \theta$ ,  $\alpha > 1$ , 高分子链处于伸展状态

劣溶剂： $T < \theta$ ,  $\alpha < 1$ , 高分子处在收缩状态

$\theta$  溶剂： $T = \theta$ ,  $\alpha = 1$ , 高分子处在无扰状态

## 课堂讨论





## 课堂讨论

1. Huggins 参数的物理意义？理想溶液的Huggins参数？
2. 过量化学势与溶剂性质之间的关系？
3. 什么是 $\theta$  状态， $\theta$  温度和 $\theta$  溶剂？
4. 什么是无扰尺寸和扩张因子？
5. 判断： $\theta$  溶液是理想溶液。
6. 如何达到 $\theta$  状态？
7. 在良、劣、 $\theta$  溶剂条件下，聚合物溶液的扩张因子、Huggins参数、过量化学式的取值。

