

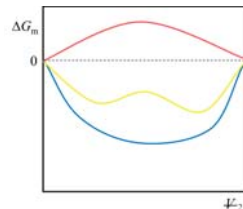
第三节 高分子溶液的相分离和分级

一. 高分子溶液的相分离

假定溶质是单分散性的，每个分子的链段数为 x ，溶解在一种溶剂中所形成的溶液可看成是二组分体系。这种体系是否分相，要视 ΔG_m 与溶液浓度 Ψ_2 的关系如何而定。

$$\Delta G_m = RT[n_1 \ln(1-\Psi_2) + n_2 \ln \Psi_2 + \chi_1 n_1 \Psi_2]$$

$\Delta G_m < 0$ 是混溶的必要条件
不是充分条件

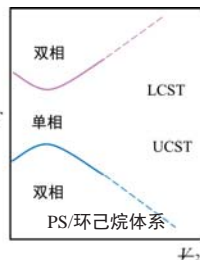
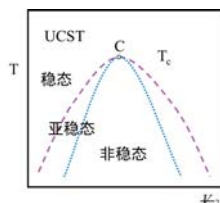


2017/4/15

高分子课程教学 授课：陈涛

1

两条曲线就是溶液的相图



临界点C处：

$$\frac{\partial \Delta G_m}{\partial \Psi_2} = \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Psi_2^2} = \frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial \Psi_2^3} = 0$$

对于上临界互溶体系

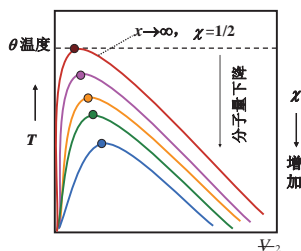
结果1: $\Psi_{2c} \approx \frac{1}{\sqrt{x}}$

Ψ_{2c} 越小，曲线越不对称， x 越大，C点越偏向低 Ψ_{2c}

结果2: $\chi_c \approx \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{x}}$

χ_c 为发生分相的 χ 值，越大， T_c 越低，越利混合

➢ $x \rightarrow \infty$, $\chi_c = 1/2$ ，低于 θ 温度即发生分相；



2017/4/15

高分子课程教学 授课：陈涛

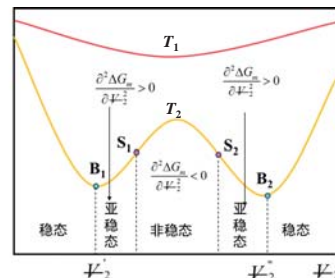
7

➢ 假如随着 Ψ_2 的增加， $\Delta G_m - \Psi_2$ 曲线纯下凹， $\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial \Psi_2^2} > 0$
聚合物与溶剂将在全部浓度范围内互溶；

➢ 假如随着溶液浓度的增加， $\Delta G_m - \Psi_2$ 曲线出现两个极小值说明发生相分离，出现了稀、浓两相。

极小值称Binodal点 $\frac{\partial \Delta G}{\partial \Psi_2} = 0$

拐点称Spinodal点 $\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial \Psi_2^2} = 0$



2017/4/15

高分子课程教学 授课：陈涛

2

因 $\frac{\partial \Delta G_m}{\partial n_1} = \mu_1$, $\Psi_1 = 1 - \Psi_2$

$$\frac{\partial \Delta G_m}{\partial \Psi_2} = \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Psi_2^2} = \frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial \Psi_2^3} = 0 \rightarrow \begin{cases} \left(\frac{\partial(\Delta \mu_1)}{\partial \Psi_2} \right)_{T,P} = 0 \\ \left(\frac{\partial^2(\Delta \mu_1)}{\partial \Psi_2^2} \right)_{T,P} = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial \Psi_2} = kT \left[\frac{-1}{1-\Psi_2} + \left(1 - \frac{1}{x} \right) + 2\chi \Psi_2 \right] = 0 \\ \frac{\partial^2 \Delta \mu_1}{\partial \Psi_2^2} = kT \left[\frac{-1}{(1-\Psi_2)^2} + 2\chi \right] = 0 \end{cases}$$

2017/4/15

高分子课程教学 授课：陈涛

5

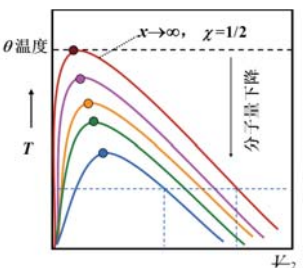
➢ x 有限时

分子量越低， χ_c 越高， T_c 离 θ 温度越远，越在低温分相；

当温度降至 T_c 以下某一定值，分子量的组分在浓相中所占比例较大，这就是相分离的分子量依赖性。

聚合物的分级依据

1. 降温 ($\chi \uparrow$)
2. 添加非溶剂 ($\chi \uparrow$)
3. 淋洗 ($\chi \downarrow$)

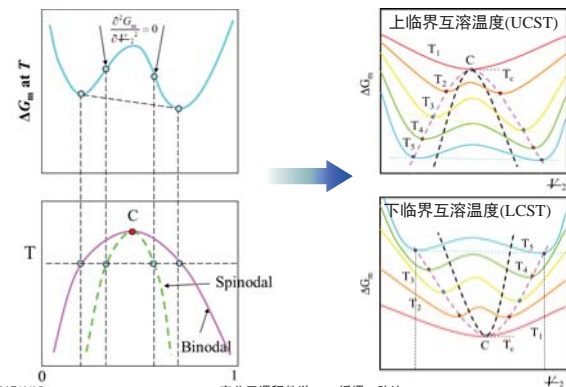


2017/4/15

高分子课程教学 授课：陈涛

8

将极小值和拐点的组成对温度作图，分别得到双节线 binodal 和旋节线 spinodal



2017/4/15

高分子课程教学 授课：陈涛

3

解联立方程，得发生相分离的临界点条件：

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

$$\chi_c = \frac{1}{2(1 - x^{-1/2})^2} = \frac{(1 + x^{-1/2})^2}{2(1 - x^{-1/2})^2} = \frac{x^2(1 + x^{-1/2})^2}{2(x - 1)^2}$$

当 $x \gg 1$ 时， $x - 1 \approx x$ ，则

$$\Psi_{2c} \approx \frac{1}{\sqrt{x}} \quad \chi_c \approx \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{x}} \quad \frac{1}{T_c} = \frac{1}{\theta} \left(1 + \frac{1}{\Psi_1} \cdot \frac{1}{\sqrt{x}} \right)$$

P:307公式有错

2017/4/15

高分子课程教学 授课：陈涛

6

二. 高分子的分级

不同分子量的溶质，其溶解度、沉降速度、吸附或挥发度都不相等，据此可以采用逐步降温或添加沉淀剂、或挥发溶剂等方法，达到逐级分离。

⇨ 利用溶解度的分子量依赖性

如：沉淀分级、柱上溶解和梯度淋洗等。

⇨ 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。

⇨ 利用流体力学体积的分子量依赖性

如：凝胶渗透色谱法。

2017/4/15

高分子课程教学 授课：陈涛

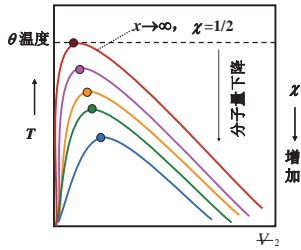
9

1、逐步降温法

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

分子量越大， T_c 越大

在较高温度下将聚合物溶解在某种溶剂中，逐渐降温，溶液分相，逐一取出沉淀相，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。



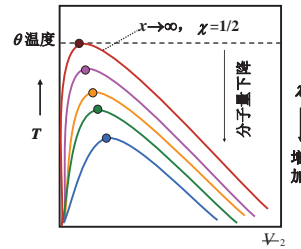
仅适用于上临界互溶体系，不适用于下临界互溶体系。

2、逐步沉淀分级法

$$\chi_c = \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{x}}$$

分子量越大， χ_c 越小，只能溶于良溶剂。

给定温度下，把沉淀剂逐渐加到高分子-良溶剂体系中，溶剂分子对高分子的溶解能力减小，不足以克服高分子间的内聚能，分子量较大的高分子将首先沉淀出来。



3、溶解分级法(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。

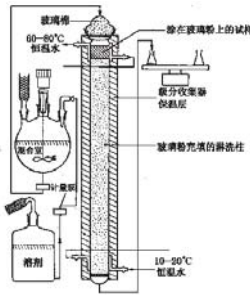
开始时，沉淀剂的含量较高，混合溶剂的溶解能力很弱，只有最小的分子才能被溶解下来。取出第一级分（也就是分子量最小的级分）；增加混合溶剂中溶剂的含量，再抽提，得到分子量稍大的第二个级分。

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，分子量大的后级分先被淋洗出来，分子量大的后被淋洗出来。



三. 数据处理

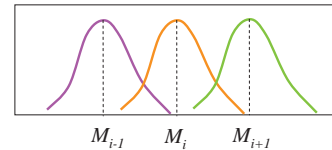
分级实验得到的每个级分的质量和相对分子量必须通过数据处理才能得到分布曲线和各种平均相对分子量。

Shulz-Dinliger法（习惯法）

(1)假定

a. 假定分布曲线对称于平均分子量，大于、小于平均分子量的样品重量各一半

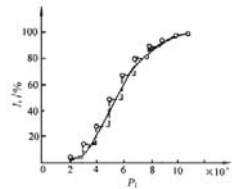
b. 前一级分中所有样品分子量均小于等于后一级分平均分子量



(2)分布曲线

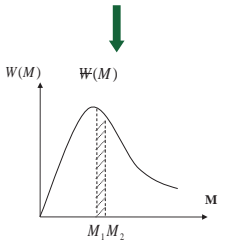
用 M_i 、 W_i 表示级分 i 的平均分子量和重量分数，则第 i 个级分的累计重量分数 I_i 为：

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



以 I_i 为纵坐标，以 M_i 为横坐标作图，即得**积分重量分布曲线** $[I(M)-M]$ 图。

求出曲线各点的斜率 $dM/dI(M)$ 对分子量作图即得**微分重量分布曲线**。



2017/4/15

高分子课程教学 授课：陈涛

10

2017/4/15

高分子课程教学 授课：陈涛

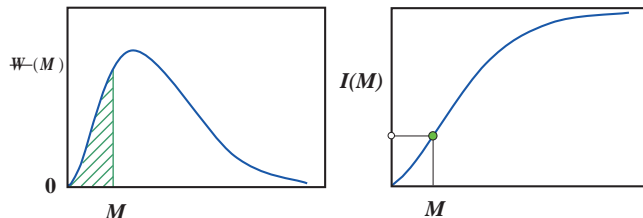
11

2017/4/15

高分子课程教学 授课：陈涛

12

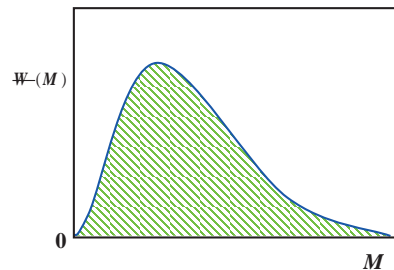
微分与积分重量分布的关系



分子量从0到 M 的累积重量分布是多少？

$$I(M) = \int_0^M W(M) dM$$

右图的纵坐标等于左图的积分面积



$$I(\infty) = \int_0^{\infty} W(M) dM = 1$$

全部样品的积分重量分布为1

2017/4/15

高分子课程教学 授课：陈涛

16

2017/4/15

高分子课程教学 授课：陈涛

17

2017/4/15

高分子课程教学 授课：陈涛

15

(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 \overline{M}_w 和 \overline{M}_n 。

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

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

2017/4/15

高分子课程教学 授课：陈涛

18

课堂讨论



2017/4/15

高分子课程教学 授课:陈涛

19

(1) 高分子-增塑剂体系 (增塑高聚物)

增塑剂能降低加工温度, 特别对于加工温度接近于 T_g 的高聚物, 通过调节增塑剂用量可以获得一系列由软到硬的产品。从聚集态结构来看, 该体系一般可看作是高分子与增塑剂互溶的浓溶液, 是均相体系。

(2) 高分子-填充剂体系 (增强高聚物或复合材料)

碳墨补强橡胶的成功, 标志着复合材料的开始。50年代以后复合材料的领域突飞猛进。60年代后又出现高级复合材料。以高分子树脂、金属等为基体, 加进去玻璃纤维、碳纤维、硼纤维等 获得具有优异性能的复合材料。这种体系是非均相的。

2017/4/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

22

4. 共混物的相容性

均相体系: 二组分在分子水平上互相混合 $\Delta G_m < 0$

非均相体系: 二组分不能达到分子水平混合, 各自成一相, 形成非均相体系

高分子-高分子的混合:

一般吸热 (破坏分子间力), $\Delta H_m > 0$

$\Delta S_m > 0$ (分子量大) 但数值很小

$\Delta G_m < 0$ 很困难

绝大多数高分子-高分子混合物达不到分子水平的混合, 热力学不相容。

2017/4/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

25

- 1、简述逐步沉淀分级法的操作过程。
- 2、简述逐步降温分级法的操作过程。
- 3、简述柱上溶解分级法的操作过程。
- 4、简述梯度淋洗分级法的原理和过程。

2017/4/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

20

(3) 高分子-高分子体系 (共混高聚物, blend)

类似于冶金工业的合金, 所以又叫高分子合金 (polymer alloy)。高分子合金在60年代达到高潮, 通过物理或化学的方式将已有的高分子材料进行剪裁加工, 制成两种或多种高分子的复合体系, 这是极为丰富多系的领域。不仅有着丰富的理论, 也有丰富的实践内容。

2017/4/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

23

动力学冻结 (粘度大, 分子或链段运动极慢), 使热力学上的不稳定状态相对稳定下来, 形成宏观均相、亚微观非均相体系, 为二相体系或多相体系。

材料的性能取决于各相的性能、两相之间织态结构及界面特征。

相容性好: 二相分散得小且均匀, 呈微观或亚微观相分离, 实用价值大。

相容性太差时: 宏观相分离, 分层, 无使用价值。

2017/4/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

26

第四节 聚合物多组分混合体系

一. 织态结构的形态

1. 织态结构的概念

就是两种或两种以上的高分子, 或者高分子与其它物质间堆砌形成的结构。

2. 常见的织态结构类型

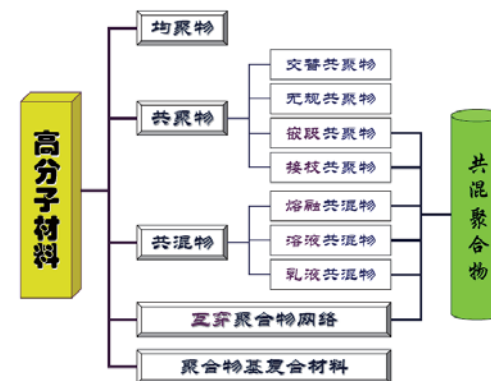
- 高分子—增塑剂混合体系
- 高分子—填充剂混合体系 —— 即复合材料, 包括炭黑补强橡胶、纤维增强树脂
- 高分子—高分子混合体系 —— 高分子合金

2017/4/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

21

3. 共混聚合物的制备方法



2017/4/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

24

室温下可以任意比例互溶的聚合物对

| 聚合物 1 | 聚合物 2 |
|-------------------|---|
| 硝基纤维素 | 聚醋酸乙烯酯 |
| 硝基纤维素 | 聚甲基丙烯酸甲酯 |
| 硝基纤维素 | 聚丙烯酸甲酯 |
| 聚氯乙稀 | α -甲基苯乙烯-甲基丙烯酸-丙烯酸乙酯共聚物, 重量比 58:40:2 |
| 聚醋酸乙稀 | 聚醋酸乙稀 |
| 聚苯乙烯 | 聚 2,6-二甲苯-1,4-苯撑醚 |
| 聚苯乙烯 | 聚 2,6-二乙基-1,4-苯撑醚 |
| 聚苯乙烯 | 聚 2-甲基-6-乙基-1,4-苯撑醚 |
| 聚苯乙烯 | 聚 2,6-二丙基-1,4-苯撑醚 |
| 聚丙烯酸异丙酯 | 聚甲基丙烯酸异丙酯 |
| 聚 α -甲基苯乙烯 | 聚 2,6-二甲苯-1,4-苯撑醚 |
| 聚 2,6-二甲苯-1,4-苯撑醚 | 聚 2-甲基-6-乙基-1,4-苯撑醚 |
| 聚乙烯醇缩丁醛 | 苯乙烯-顺丁烯二酸共聚物 |

2017/4/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

27

某些不互溶的聚合物对

| 聚合物 1 | 聚合物 2 |
|----------|------------|
| 聚苯乙烯 | 聚异丁烯 |
| 聚甲基丙烯酸甲酯 | 聚醋酸乙烯酯 |
| 天然橡胶 | 丁苯橡胶 |
| 聚苯乙烯 | 聚丁二烯 |
| 聚甲基丙烯酸甲酯 | 聚苯乙烯 |
| 聚甲基丙烯酸甲酯 | 纤维素三醋酸酯 |
| 尼龙 6 | 聚甲基丙烯酸甲酯 |
| 尼龙 6,6 | 聚对苯二甲酸乙二醇酯 |
| 聚苯乙烯 | 聚丙烯酸乙酯 |
| 聚苯乙烯 | 聚异戊二烯 |
| 聚氨酯 | 聚甲基丙烯酸甲酯 |

2017/4/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

28



橡胶粒子 塑料基体



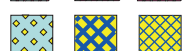
橡胶棒 塑料基体



橡胶网络 塑料基体



交替片层



塑料网络 橡胶基体



塑料棒 橡胶基体



塑料粒子橡胶基体

嵌段共聚物

5.相容性的判别与表征

常用溶度参数判断 $\delta = \sqrt{CED}$

两种高分子的 δ 值越接近, ΔH 值就越小,所以 ΔG 值就越小,相容性就越好。

但这一原则不是总是有效,有时要用实践来选择更可靠:

- (1) 观察共混物的透光性
- (2) TEM 和SEM 观察分散相粒子大小和分布
- (3) 测量共混物的 T_g 变化

改善相容性,加入第三组份增容剂是有效途径。增容剂可以是与A、B两种高分子化学组成相同的嵌段或接枝共聚物。

2017/4/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

29

根据二相“软”、“硬”情况可以分四类:

| 连续相 | 分散相 | 作用 | 实例 |
|-----|-----|---------------------|--------------------------|
| 硬 | 软 | 橡胶增韧塑料 | ABS、HIPS |
| 硬 | 硬 | 增加熔体流速,提高抗冲强度,减小收缩率 | PE/PC, PPO/HIPS, PVC/ABS |
| 软 | 软 | 提高耐磨性 | 天然橡胶/合成橡胶 |
| 软 | 硬 | 塑料增强橡胶,降低磨蚀,终止裂缝增长 | 热塑性弹性体SBS |

2017/4/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

32

6.共混聚合物的织态结构

非均相共混聚合物织态结构与各组份的含量有关,按紧密堆积原理提出了共混聚合物织态结构的理想模型,随分散相含量的逐渐增加,分散相从球状分散变成棒状分散和层状分散。



实际上的结构更复杂,也没有如此规则,可能有过渡态或几种形态共存。

如果其中一个组分能结晶,则结构中又增加晶相、非晶相的织态结构,情况更为复杂。

2017/4/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

30

7. 共混聚合物的性能

(1)力学性能获得改善

橡胶增韧塑料,塑料增强橡胶

(2)光学性能

因为二相的密度不同,大多数非均相共混高聚物是不透明的。

➢ SBS塑性弹性体: PS分散在PB中,因分散相尺寸很小,不影响光线通过,因而是透明的。

(3)热性能

使用温度变化不大是共混高聚物的突出优点之一。

➢ HIPS: 橡胶分散相对于PS连续相的 T_g 影响不大,不影响使用温度。

2017/4/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

33

课堂讨论



2017/4/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

34