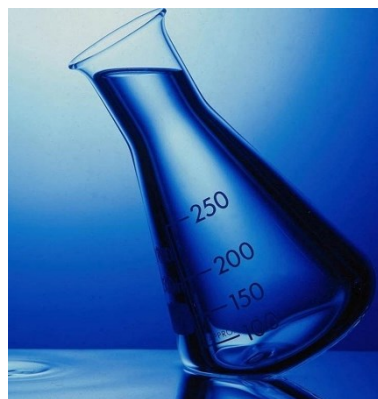


第三章

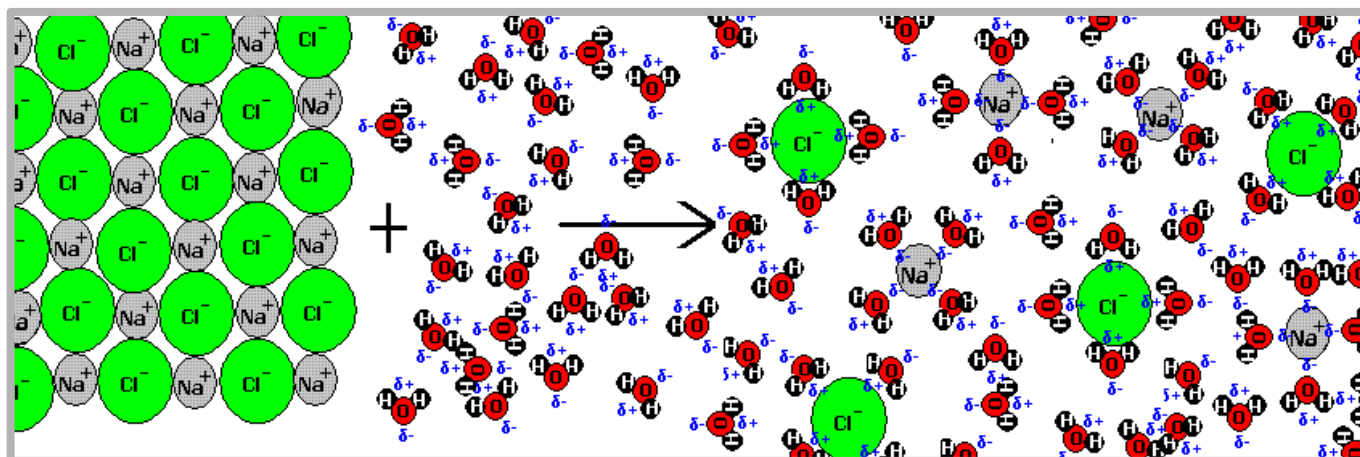
高分子的 溶液性质



第一节 聚合物的溶解

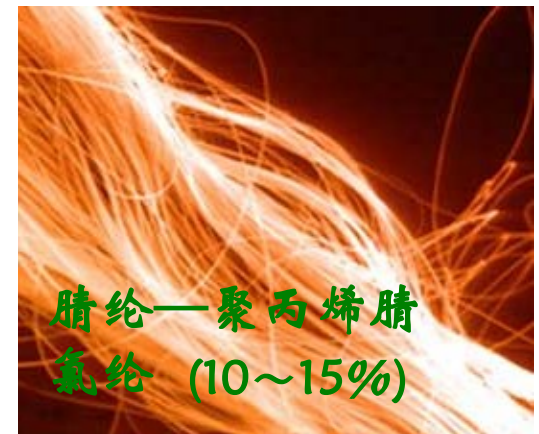
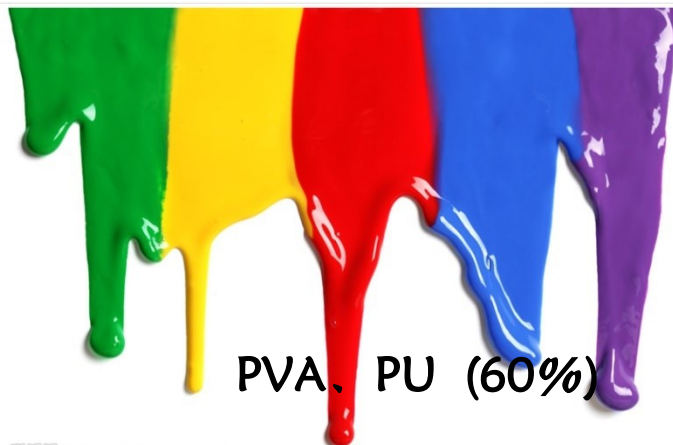


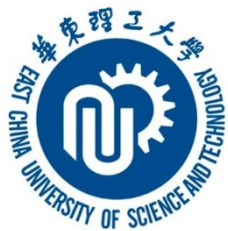
小分子物质的溶解



高分子溶液

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。





高分子溶液的概念

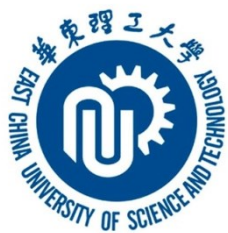
高聚物以分子水平分散在溶剂中形成的均相混合物，热力学上稳定的二元或多元体系

传统：高分子+溶剂

- (1) 未硫化NR+汽油，苯，甲苯
- (2) HDPE+四氢萘，加热 $T_m=135\text{ }^{\circ}\text{C}$
- (3) 聚乙烯醇+水，乙醇

广义：高分子+高分子

- (1) PVC+PMMA
- (2) PA+PET



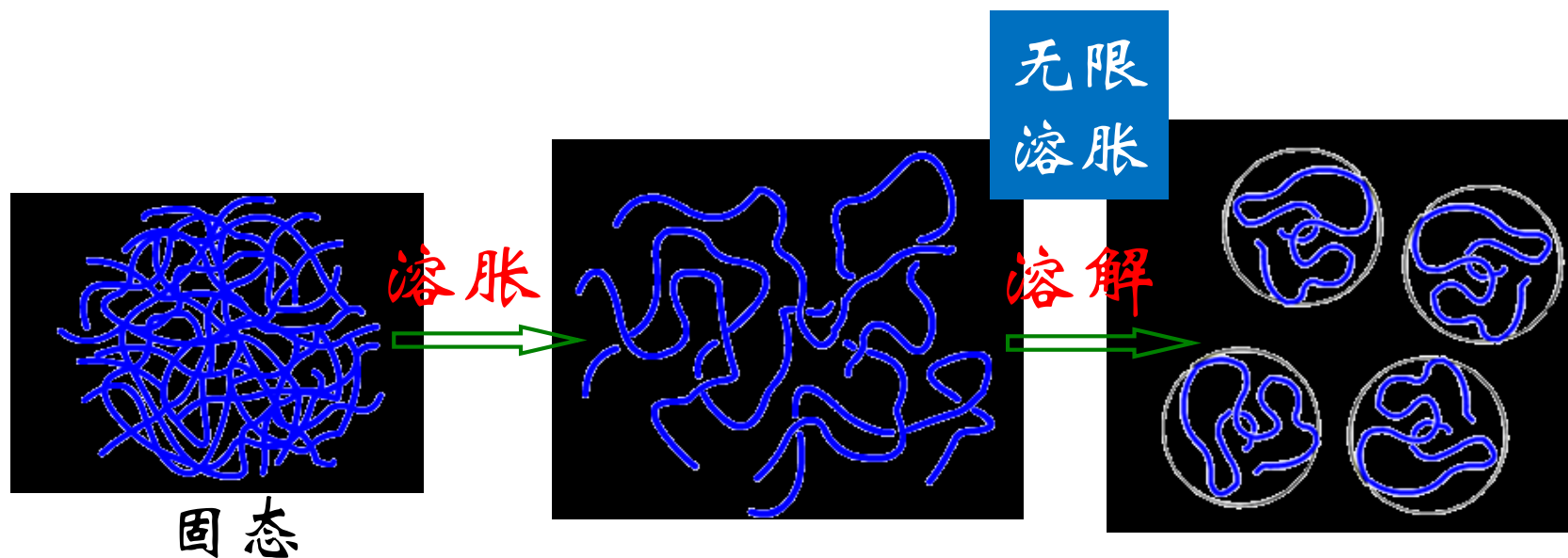
高分子稀溶液理论研究

稀溶液理论研究比较成熟，具有重要理论意义，主要用于对结构、结构与性能基本规律的认识。

- (1) 热力学性质的研究 (ΔS_m 、 ΔH_m 、 ΔG_m)
- (2) 动力学性质的研究 (溶液的沉降，扩散，粘度等)
- (3) 研究高分子在溶液中的形态尺寸 (柔顺性，支化情况等) 与相互作用 (包括高分子链段间，链段与溶剂分子间的相互作用)
- (4) 测量分子量及其分布，测定内聚能密度，计算硫化胶的交联密度等。

聚合物溶解的特点

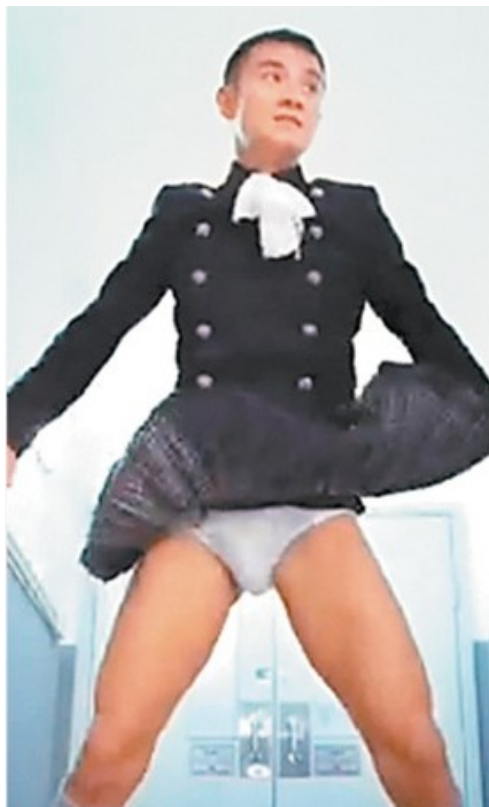
1、聚合物溶解的过程



溶解分两个阶段进行

聚合物溶解的特点

2、影响聚合物溶解的因素（聚合物）

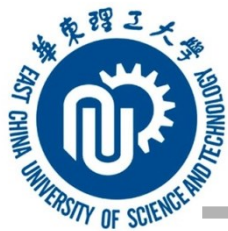


身高体重 分子量

相貌 分子结构

生活方式 聚集态结构

人品 化学成分 (δ)



影响聚合物溶解的因素

溶解度与分子量有关：

(同一聚合物)

分子量大的溶解度小

分子量小的溶解度大

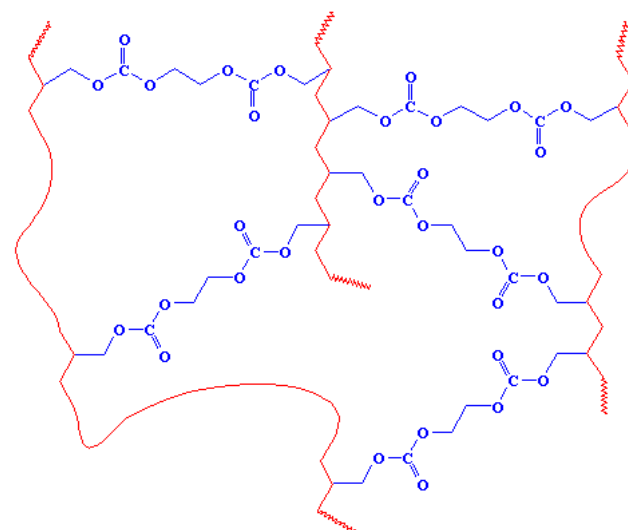
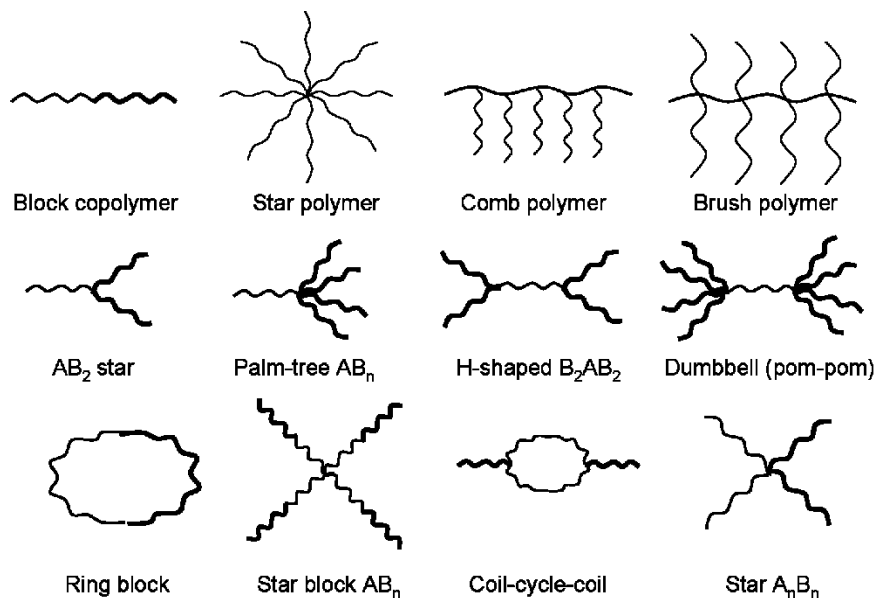
影响聚合物溶解的因素

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



影响聚合物溶解的因素

溶解速度与聚集态结构有关

非晶态聚合物

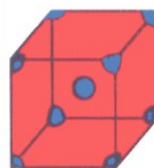
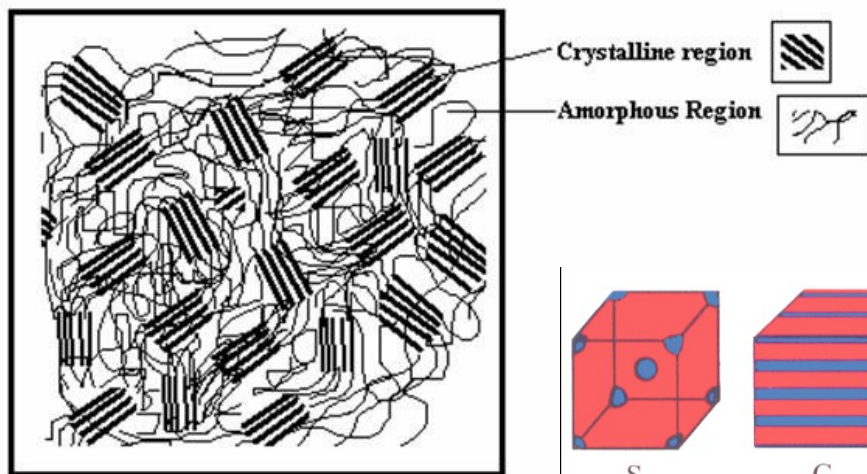
溶剂分子容易渗入高聚物内部使之溶胀和溶解

晶态聚合物

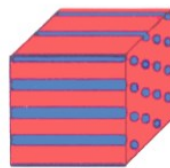
(非极性)加热到熔点附近才能溶解

溶解困难

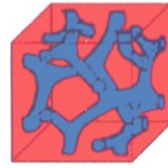
(极性)如形成氢键,则在室温下也可溶解



S



C



G



L

共聚物



影响聚合物溶解的因素



PA (聚酰胺) 室温可溶于60%的甲酸、4%的
 H_2SO_4 、间甲苯酚、苯酚-冰醋酸混合液中
PET可溶于邻氯苯酚、苯酚-四氯乙烷混合液

HDPE ($T_m = 135^\circ\text{C}$) 在四氢萘中加热到 120°C 才能溶解

有规PP ($T_m = 134^\circ\text{C}$; 全同PP, $T_m = 180^\circ\text{C}$) 在四氢萘中
加热到 130°C 以上才能很好地溶解

高分子 + 小分子体系

非晶聚合物 + 小分子

溶胀

无作用

无限溶胀 (溶解)

有限溶胀

结构线型，
溶剂够多，
时间够长

网型结构，
溶剂不足，
溶剂不良，

非溶剂
或体型

晶态聚合物 + 小分子

无作用

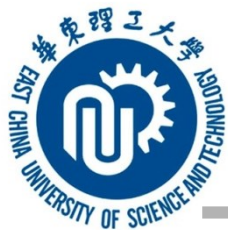
少量溶解

溶解

非溶剂
或结晶
度极高
非极性
高聚物

结晶度
低非高
极性
聚物

极性溶
剂与极
性高聚
物



二、聚合物溶解过程的热力学

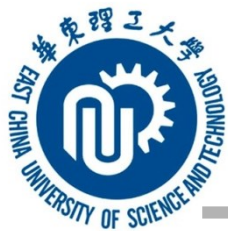
1、溶度参数

内聚能密度的平方根，用 δ 表示

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

δ 的量纲： (cal/cm^3) 或 (J/m^3)

注意要与 ΔE 和 V 的量纲匹配



二、 聚合物溶解过程的热力学

2. 溶解过程的热力学解释

溶解过程的自由能变化：

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

$\Delta G_m < 0$ 溶解自发进行

$\Delta G_m > 0$ 不能溶解

在溶解过程中，分子的排列趋于紊乱，故 $\Delta S_m > 0$

溶解与否取决于 ΔH_m 的大小与符号

二、 聚合物溶解过程的热力学

□ 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 $\Delta H_m < 0$

⇒ $\Delta G_m < 0$ 溶解能够进行

□ 非极性聚合物的溶解

溶解过程一般吸热 $\Delta H_m > 0$

只有当 $\Delta H_m < T\Delta S_m$ 时，溶解才能自发进行

⇒ 升高温度或减小 ΔH_m 能使 $\Delta G_m < 0$ ，有利于溶解

二、聚合物溶解过程的热力学

混合热 ΔH_m 的计算

小分子 Hildebrand溶度公式 (假定混合过程没有体积变化)

$$\Delta H_m = V_m \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

V_m 混合后溶液的总体积

ϕ_x 体积分数 ($x=1, 2$, 分别表示溶剂和溶质)。



只要当聚合物与溶剂的溶度参数
相差足够小时，才能溶解

一般说来，如果

$$|\delta_1 - \delta_2| < 3.5 (J/cm^3)^{1/2}$$

或

$$|\delta_1 - \delta_2| < 1.7 (cal/cm^3)^{1/2}$$

则 聚合物可溶



Hildebrand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：

$$\Delta H_m = V_m \phi_1 \phi_2 \left[(\omega_1 - \omega_2)^2 + (\Omega_1 - \Omega_2)^2 \right]$$

ω ：极性部分的溶度参数

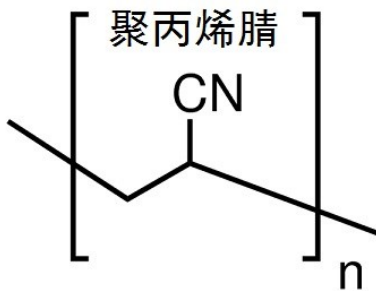
Ω ：非极性部分的溶度参数

δ 单位: $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{-1/2}$

天然橡胶 ($\delta = 7.9$)

甲苯 ($\delta = 8.9$), 四氯化碳 ($\delta = 8.6$)

可溶



PAN ($\delta = 12.7 \sim 15.4$)

乙醇 ($\delta = 12.7$)、甲醇 ($\delta = 14.5$)

不溶

PAN 极性很强, 而乙醇、甲醇等
溶剂极性太弱了

可溶于二甲基甲酰胺 ($\delta = 12.0$)

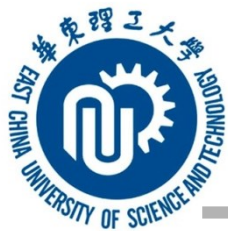
PS ($\delta = 8.7 \sim 9.1$)

可溶：甲苯(8.9)、苯(9.15)、氯仿(9.3)

不溶：丙酮($\delta = 10.0$)

因为PS弱极性，而丙酮强极性





二、 聚合物溶解过程的热力学

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：

- 与高聚物能以任何比例互溶
- 互相不发生缔和或反应
- 溶解过程没有体积和焓的变化 ($\Delta H_m = 0, \Delta V_m = 0$)

该溶剂的 δ 值就可以作为该聚合物的溶度参数

(1) 稀溶液粘度法

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。

A thought bubble graphic with a blue outline and a small circle at the bottom, containing the text "imagine if...".

"imagine if..."

使流体力学体积增大，导致溶液粘度增大

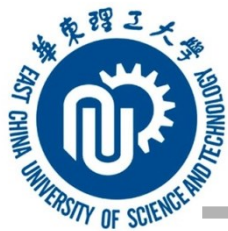
高分子稀溶液的粘度：

可用极限粘度（特性粘度）表征

(1) 稀溶液粘度法

- 用若干种溶度参数不同的液体作为溶剂
- 分别测定高聚物各溶剂中的极限粘数
- 从极限粘数与溶剂的溶度参数关系中找到极限粘数极大值所对应的溶度参数，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

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

(2) 平衡溶胀度法

- 用若干种溶度参数不同的液体作为溶剂
- 分别测定交联聚合物的溶度参数在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

由重复单元中各个基团的摩尔吸引常数 F 计算得到

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

ρ : 聚合物的密度

\hat{V} : 重复单元的摩尔体积

M_0 : 重复单元的分子量

F : 重复单元中某基团的摩尔吸引常数

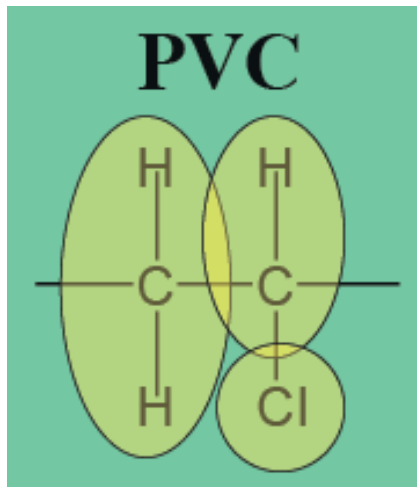
单位为 $(\text{Jcm}^3)^{1/2}/\text{mol}$, 它可以从手册中查到

	$F_i (\text{J cm}^3)^{1/2}/\text{mol}$	$\tilde{V}_i (\text{cm}^3/\text{mol})$
CH ₃	438	22.80
—CH ₂ —C—	190	4.75
C=O	634	24.00
O		
CH ₂	272	16.45
PBMA		
CH ₂		
CH ₂		
CH ₃		

$$\delta = \frac{\sum n_i F_i}{\sum n_i \tilde{V}_i}$$

$$= \frac{4 \times 272 + 2 \times 438 + 190 + 634}{4 \times 16.45 + 2 \times 22.80 + 4.75 + 24.00}$$

$$= 19.9 (\text{J cm}^3)^{\frac{1}{2}}$$



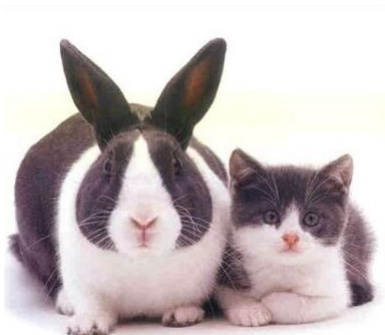
—CH ₂ —	F=269.0
—CH—	F=176.0
—Cl	F=419.6

$$M_0 = 62.5$$

$$\rho = 1.4$$

$$\delta = \frac{\rho \sum n_i F_i}{M_0} = \frac{1.4 \times (269.0 + 176.0 + 419.6)}{62.5} = 19.4 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$$

三、溶剂的选择



总原则

“极性相近”
“相似相溶”

1. 非晶聚合物

- (1) 非极性：选择溶度参数相近的溶剂，“相似相溶”
- (2) 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

结晶部分的熔融，**吸热**

高分子与溶剂的混合，**吸热**



(2) 极性结晶聚合物

如能生成氢键，**室温**下就能溶解

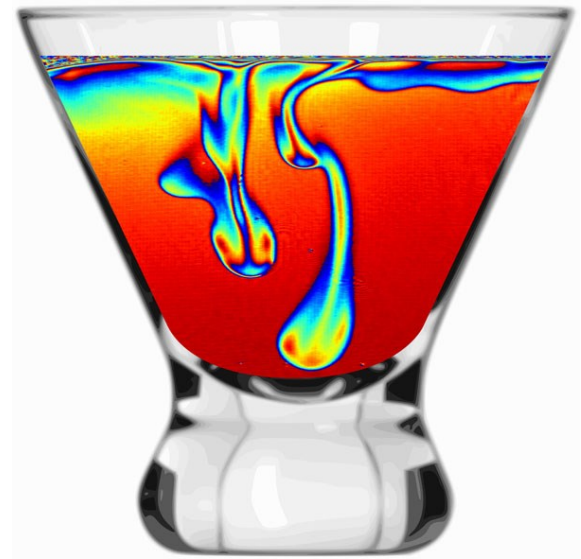
3、混合溶剂

混合溶剂的溶度参数大致可以按下式进行计算

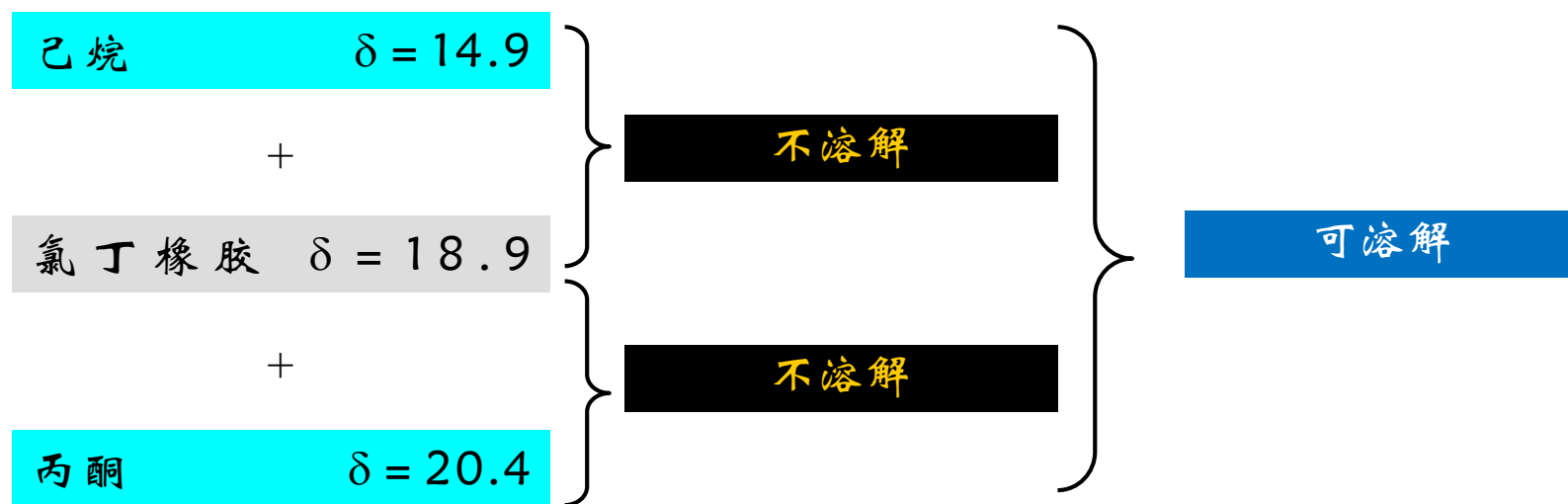
$$\delta_m = \phi_1 \delta_1 + \phi_2 \delta_2$$

ϕ_1, ϕ_2 : 两种纯溶剂的体积分数

δ_1, δ_2 : 两种纯溶剂的溶度参数



除了单独使用某种溶剂外，还可选择两种或多种溶剂混合使用。有时在单一溶剂中不能溶解的聚合物可在混合溶剂中发生溶解。



思考1

苯与二甲苯的 δ 大致相同，
哪个是全同PP更好的溶剂？

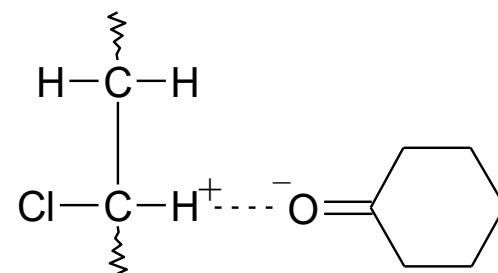


全同PP是非极性结晶聚合物，溶解包括晶区熔融、与溶剂混合2个吸热过程， ΔH_m 较大，在较高温度下才满足 $\Delta H_m < T\Delta S_m$ 。二甲苯的沸点(138.4°C)高于苯的沸点(80.1°C)，因此更适合做全同PP的溶剂。

思考2

PVC: $\delta = 9.7(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$, 环己酮: $\delta = 9.9$; 二氯甲烷: $\delta = 9.7$ 。两种小分子液体都是溶剂吗?

PVC是极性聚合物，除溶度参数相近外，还要求极性相近。二氯甲烷为非极性，环己酮极性与PVC更接近，且能与PVC形成氢键相互作用，满足溶剂化原则，所以，PVC能很好地溶解于环己酮。



思考3

PTFE为什么没有合适的溶剂(塑料之王)?

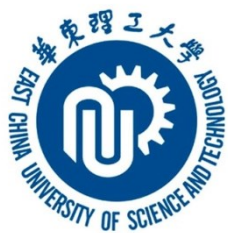
PTFE是结晶性聚合物，溶度参数小($6.2 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$)，熔点高(327°C)，目前还没找到溶度参数与PTFE相近而又有高沸点的溶剂。

从热力学上，PTFE溶解包括结晶熔融和高分子与溶剂相混合两个吸热过程， ΔH_m 较大，因此即使 δ 与PTFE相近的溶剂也很难满足 $\Delta H_m < T\Delta S_m$ 的条件，所以PTFE难以找到合适的溶剂溶解。

思考4

用聚乙酸乙酯醇解制聚乙烯醇时，为何只有适当醇解度的聚乙烯醇的水溶性最好？

聚乙酸乙酯的醇解是将酯基变为羟基，极性增大，可形成氢键。醇解度太高，羟基含量太大，分子间氢键密度大，链间相互作用大，水溶性降低；醇解度太低，酯基含量太高，链与水的相互作用弱，水溶性也差。只有当醇解度适当，使高分子链间相互作用小于与水分子的相互作用时，水溶性最好。



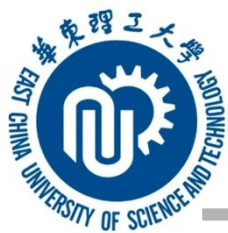
第二节 高分子溶液的热力学性质

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

- 组成溶液的各种分子间的内聚能完全相同
(溶质间、溶剂间及溶质/溶剂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
- 在溶解过程中也没有体积变化



二、理想溶液

溶解过程中: $\Delta H_m^i = 0$

$$\Delta V_m^i = 0$$

$$\hat{V}_1 = \hat{V}_2$$

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: $\Omega_1 = 1 \quad \Omega_2 = 1 \quad S_1 = 0 \quad S_2 = 0$

混合后: $S = k \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$

$$\Delta S = S - S_1 - S_2 = k \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$$

当N很大时: $\ln N! = N \ln N - N$

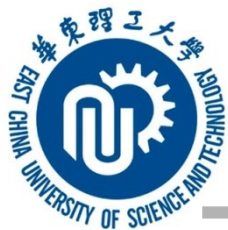
$\Rightarrow \Delta S_m^i = -k (N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2)$

(3) ΔG_m^i

$$\begin{aligned}\Delta G_m^i &= \Delta H_m^i - T \Delta S_m^i \\ &= kT (N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2)\end{aligned}$$



$$k = \frac{R}{N_A} = 1.381 \times 10^{-23} J/K$$



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

$$\Delta H_m = \Delta H_m^i = 0 \quad \Delta S_m = \Delta S_m^i$$

2、无热溶液

$$\Delta H_m = \Delta H_m^i = 0 \quad \Delta S_m \neq \Delta S_m^i$$

3、规则溶液

$$\Delta H_m \neq \Delta H_m^i \quad \Delta S_m = \Delta S_m^i$$

4、不规则溶液

一般溶液

$$\Delta H_m \neq \Delta H_m^i \quad \Delta S_m \neq \Delta S_m^i$$