



中国科学技术大学

UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA

高分子的 θ 溶液

主讲:朱平平



The Nobel Prize in Chemistry 1974



Paul J. Flory

1910~1985

“For his fundamental achievements, both theoretical and experimental, in the physical chemistry of the macromolecules”

Flory温度: $\theta = \kappa_1 T / \psi_1$

θ 溶液—高分子的“理想溶液”

- θ 溶液中的高分子链是处于“无扰”状态的高斯线团；
- 排斥体积 $u = 0$ ；
- 第二维利系数 $A_2 = 0$ ；
- 过量化学位 $\Delta\mu_1^E = 0$ ；

理想的参比状态

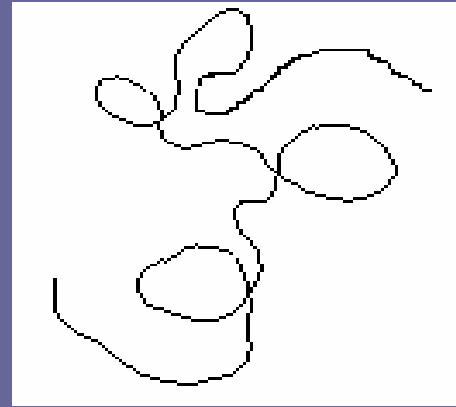
高斯链

无规行走模型 RW (random walk)

$$W(h) = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \exp(-\beta^2 h^2) \cdot 4\pi h^2$$

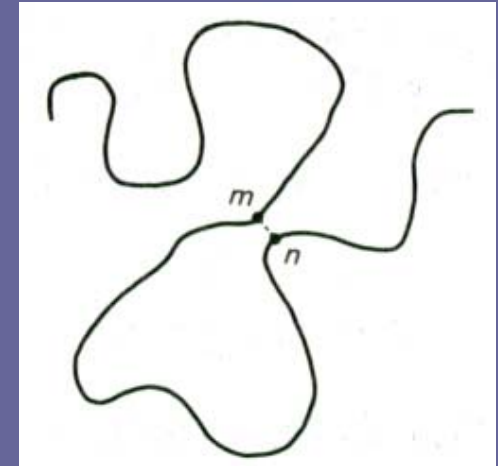
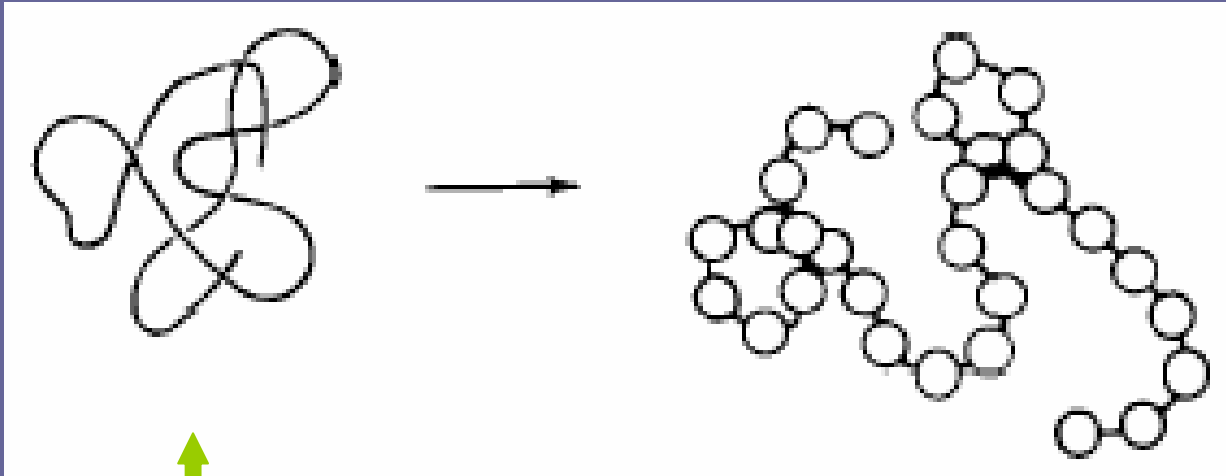
$$\overline{h_0^2} = N \cdot G_0 \left(l, \theta, \overline{\cos \varphi}, \overline{\sin \varphi} \right) \begin{cases} \overline{h_0^2} \propto M \\ G_0 \end{cases}$$

G_0 : 几何因子 (近程结构、柔性、近程相互作用)



没有考虑链单元的体积、链单元间的远程相互作用

Flory: The effect of excluded volume

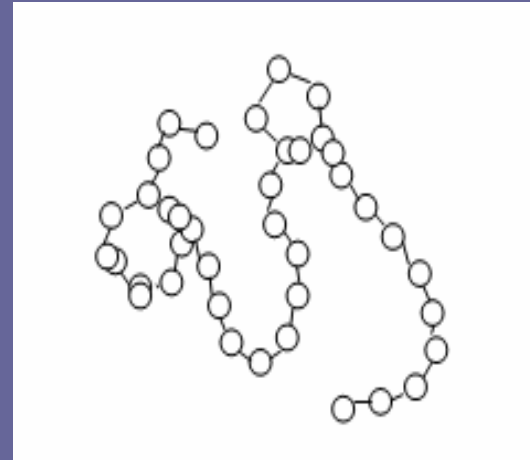


The configuration on the left represents the random coil in absence of volume exclusion, the chain being equivalent to a line in space.

In the sketch on the right, the units of the chain occupy finite domains from which other units are excluded, with the result that the average size of the configuration is increased.

真实的高分子链

- 链单元具有一定的体积，链单元间存在远程相互作用（排除体积效应）
- 链单元彼此不能重叠，链尺寸增大
- 自回避行走模型 SAW



(self avoiding walk) $\overline{h^2} \propto M^{1+\varepsilon} \quad (\varepsilon > 0)$

必须考虑链单元的体积、链单元间的远程相互作用

表征形态、尺寸：在溶液中进行

高分子溶液：分子分散体系

溶液的形成：

凝聚在一起
的高分子链



稀溶液中的一个
个孤立的高分子

溶剂的作用：

克服高分子之间的内聚力

把一个个高分子链拆开来

良溶剂—链单元间的相互作用



链单元间的排斥作用
(排除体积效应)



不同高分子的链单元间的排斥作用

同一高分子内的链单元间的排斥作用



拆散高分子链

扩张高分子线团

扩张因子: $\chi = \left(\overline{h^2} / \overline{h_0^2} \right)^{1/2}$

- χ 反映体积排除作用对分子链构象造成的线性扰动
- 好比: 链单元的占有体积所表现的链单元间的相推拒的力一样 (远程相互作用)
- “体积效应” 不很确当, 忽视了溶剂分子在这里所起的作用

溶液中的高分子链

$$\overline{h^2} = \chi^2 \overline{h_0^2} \begin{cases} \overline{h_0^2} \propto M \\ \chi^5 - \chi^3 = 2C_M \psi_1 (1 - \theta/T) M^{1/2} \end{cases}$$

通常： $\overline{h^2} \propto M^{1+\varepsilon} \quad (0 \leq \varepsilon \leq 0.2)$

但在劣溶剂中，线团塌缩

PMMA/MeCN, 25°C: $\chi = 0.87 < 1$

$$\overline{h^2} < \overline{h_0^2}$$

- 链单元间的排斥作用(排除体积效应) 不仅取决于链单元的真实体积
- 而且与链单元-溶剂分子间的相互作用有关
- 良溶剂能使其体积膨胀, 而劣溶剂可使其体积缩小
- 完全可以通过选择合适的测定链尺寸的实验条件(溶剂、温度)来避免排除体积效应

温度或溶剂组成的调整

温度



排除体积效应 SAW

$$\overline{h^2} \propto M^{1+\varepsilon}$$

溶剂



θ 温度



排除体积效应消失 RW

$$\overline{h_0^2} \propto M$$

θ 溶剂



θ 溶液中：无扰的高斯线团

$$\overline{h^2} = \chi^2 \overline{h_0^2} \begin{cases} \overline{h_0^2} \propto M & \text{高斯链 无规行走} \\ \chi^5 - \chi^3 = 2C_M \psi_1 (1 - \theta/T) M^{1/2} \end{cases}$$

当 $T = \theta$ 时, $\chi = 1$

$$\overline{h^2} = \overline{h_0^2} = N \cdot G_0 \left(l, \theta, \overline{\cos \varphi}, \overline{\sin \varphi} \right)$$

链构象恰好不受溶剂作用的干扰，
高斯链，用RW模型来描述。

θ 溶液中：排斥体积 $u = 0$

$$u = 2 \left(\bar{v}^2 / N v_1 \right) \psi_1 (1 - \theta/T) M^2 F \left(J \xi^3 \right)$$

排除了从链的结构单元的尺寸来计算排斥体积的所有可能性

当 $T = \theta$ 时， $u = 0$

- 排除体积效应并非链单元的几何体积产生的“硬”相互作用，而是由于溶剂分子-链单元间的相互作用造成的
- 选择 θ 条件可消除排除体积效应

θ 溶液中：第二维利系数 $A_2 = 0$

$$\pi/c = RT \left(A_1 + A_2 c + A_3 c^2 + \dots \right)$$

$$A_2 = \left(\bar{v}^2 / \nu_1 \right) \psi_1 (1 - \theta/T) F (J \xi^3)$$

当 $T = \theta$ 时, $A_2 = 0$

$$\pi/c = RT/M$$

θ 溶液的性质 \longrightarrow 理想溶液的性质

Flory温度 \longleftrightarrow Boyle温度

高分子溶液渗透压的维利展开式

$$\pi/c = RT(A_1 + A_2c + A_3c^2 + \dots)$$

当 $T = \theta$ 时 (Flory温度)

$$\pi/c = RT/M$$

θ 溶液的性质



理想溶液的性质

实际气体性质的维利展开式

$$PV = A + B'/V + B''/V^2 + \dots$$

在Boyle温度,

$$PV = nRT$$

实际气体的行为



理想气体的行为

θ 溶液中：过量稀释自由能 $\Delta\mu_1^E = 0$

$$\Delta\mu_1 = -RT(\phi_2/x) - RT\left[(1/2 - \chi_1)\phi_2^2 + \phi_2^3/3 + \dots\right]$$

$$\begin{cases} \Delta\mu_1^i = -RT(\phi_2/x) \\ \Delta\mu_1^E = -RT(1/2 - \chi_1)\phi_2^2 \end{cases}$$

又 $\Delta\mu_1^E = \overline{\Delta H_1^E} - T\overline{\Delta S_1^E} = RT(\kappa_1 - \psi_1)\phi_2^2$

定义： $\theta = \kappa_1 T / \psi_1$ $\Delta\mu_1^E = -RT\psi_1(1 - \theta/T)\phi_2^2$

当 $T = \theta$ 时， $\kappa_1 = \psi_1$ $\chi_1 = 1/2$

$$\Delta\mu_1^E = 0$$

θ 溶液—高分子的“理想溶液”

- θ 溶液中的高分子链是处于“无扰”状态的高斯线团；
- 排斥体积 $u = 0$ ；
- 第二维利系数 $A_2 = 0$ ；
- 过量化学位 $\Delta\mu_1^E = 0$ ；

理想的参比状态

值得探讨的一些问题:

- θ 溶液是真正的理想溶液?

$$\overline{\Delta H_1}^E = 0 ? \quad \overline{\Delta S_1}^E = 0 ?$$

- “无扰”高斯线团处于真正的无扰状态?
- 高分子内 θ 点和高分子间 θ 点一致?

θ 溶液是真正的理想溶液?

$$\Delta\mu_1^E = -RT(1/2 - \chi_1)\phi_2^2$$

$$\Delta\mu_1^E = RT(\kappa_1 - \psi_1)\phi_2^2$$

$$\Delta\mu_1^E = -RT\psi_1(1 - \theta/T)\phi_2^2$$

θ 溶剂中: $\chi_1 = 1/2 > 0$

→ θ 溶剂是特殊的劣溶剂

↑
溶剂良劣性
的划分标准

θ 溶液是真正的理想溶液?

劣溶剂中: $\kappa_1 > 0$

θ 溶剂中: $\kappa_1 > 0$ $\psi_1 = \kappa_1 > 0$

$$\Delta \overline{H}_1^E \neq 0$$

$$\Delta \overline{S}_1^E \neq 0$$

θ 溶液不是真正的理想溶液

“无扰”高斯线团处于真正的无扰状态？

$$\overline{h_0^2} = N \cdot G_0(l, \theta, \overline{\cos \varphi}, \overline{\sin \varphi}) \quad \overline{h_0^2} \propto M$$

$\left(\overline{h_0^2}/M\right)^{1/2}$ ：高分子的无扰尺寸，基本的分子参数



与溶剂的选择无关

由Stockmayer与Fixman方程：

$$[\eta]/M^{1/2} = K_\theta + 0.51\phi_0 BM^{1/2}$$

得：

$$K_\theta = \phi_0 \left(\overline{h_0^2}/M\right)^{3/2}$$

高分子的无扰尺寸：

- 非极性高聚物/非极性溶剂中，溶剂的影响很小
- 然而，在有些体系中，无扰尺寸却依赖于溶剂的性质

“无扰”高斯线团处于有扰状态

PMMA和P2VP在不同溶剂中的 K_{θ} 值

PMMA			P2VP		
溶剂	$T/^{\circ}\text{C}$	$K_{\theta} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	溶剂	$T/^{\circ}\text{C}$	$K_{\theta} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
苯	25	4.5	苯	31	5.3
对二甲苯	25	5.1	苯	60	6.15
对二甲苯	75	5.0	氯仿	0	8.8
氯仿	0	5.1	氯仿	25	8.75
氯仿	25	5.1	四氢呋喃	30	5.4
四氢呋喃	25	5.0	四氢呋喃	50	6.6
环己酮	77.6	3.1	2-丙醇	25	6.75
丙酮	20	4.9	2-丙醇	65	7.9
乙腈	30	3.9	环己酮	40	6.9
乙腈	45	4.2	环己酮	80	7.7
乙腈	65	4.7	乙醇	-1.5	8.1
硝基甲烷	1.5	3.3	乙醇	25	8.3
硝基甲烷	25	3.75	甲醇	0	6.0
硝基甲烷	59	4.3	甲醇	25	7.1
二甲基甲酰胺	25	7.0	甲醇	40	7.8

PMMA的 K_θ 值: $3.1 \times 10^{-2} \sim 7.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

P2VP的 K_θ 值: $5.3 \times 10^{-2} \sim 8.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

(1) 溶剂-侧基复合, 高分子链柔性减小, K_θ 值较大;

P2VP/氯仿, P2VP/乙醇

(2) 溶剂自缔合, K_θ 值较小;

PMMA/硝基甲烷

(3) 极性高聚物/非极性溶剂中, 高分子内偶极-偶极相互作用, 引起高分子链收缩, K_θ 值较小

P2VP/苯, PMMA/苯

PVP/H₂O+THF体系的 θ 温度和 θ 溶剂 以及无扰旋转半径 $\langle S \rangle$

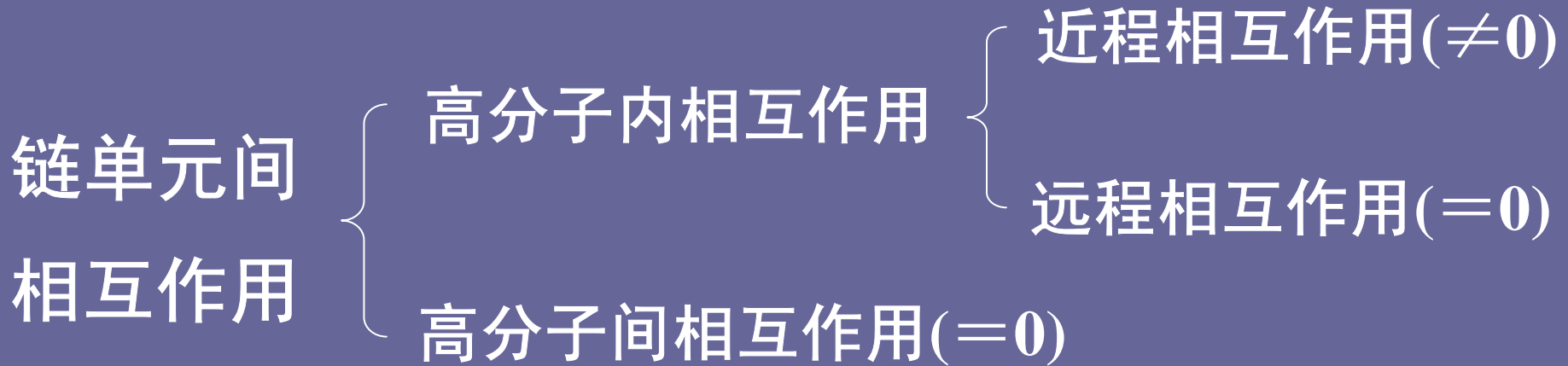
外推法			内插法		
w_{THF}	$\theta_{\text{外推}} / ^\circ\text{C}$	$\langle S_{\text{外推}} \rangle / \text{nm}$	$T / ^\circ\text{C}$	$w_{\theta, \text{内插}}$	$\langle S_{\text{内插}} \rangle / \text{nm}$
0	-21.4	34.9	10	0.564	26.1
0.10	-20.2	36.5	20	0.570	26.3
0.20	-21.0	37.0	30	0.576	26.1
0.30	-21.9	35.7	40	0.580	26.1
0.40	-22.9	32.3	50	0.582	26.3
0.50	-16.9	28.3			
0.55	-1.1	26.3			

P2VP和PS在混合溶剂中的无扰尺寸(25°C)

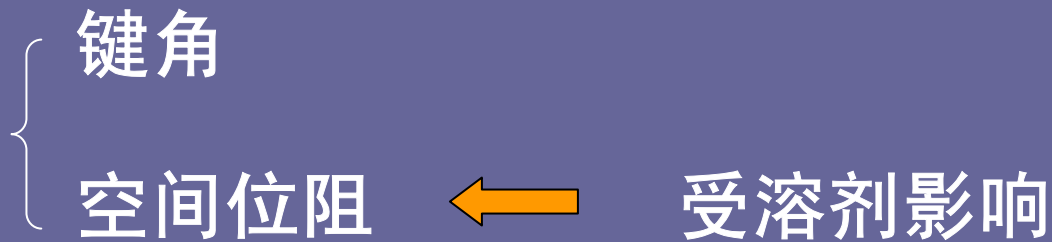
Polym.	Mixed solvents	$K_{\theta_1} \times 10^2$ /cm ³ ·g ⁻¹	$K_{\theta_2} \times 10^2$ /cm ³ ·g ⁻¹	$K_{\theta} \times 10^2$ /cm ³ ·g ⁻¹	100(X-1)	ΔG_E /kJmol ⁻¹
P2VP	CHCl ₃ +dioxane	8.75	7.1	6.4	-20	-0.67
P2VP	CHCl ₃ +benzene	8.75	7.1	7.05	-11	-0.19
P2VP	CHCl ₃ +ethanol	8.75	8.3	10.3	21	0.57
P2VP	Benzene+ethanol	7.1	8.3	10.7	39	0.92
P2VP	Benzene+methanol	7.1	7.1	10.1	42	1.08
P2VP	Benzene +propanol-2	7.1	6.7	9.2	32	0.84
PS	CHCl ₃ +dioxane	8.0	7.9	6.3	-21	-0.67
PS	Benzene+ cyclohexane	7.9	8.1	9.4	18	0.31

$$X = K_{\theta} / (K_{\theta_1}\varphi_1 + K_{\theta_2}\varphi_2)$$

“无扰”线团的形态尺寸往往受溶剂影响



只有近程相互作用时: $\overline{h_0^2} = N \cdot G_0 (l, \theta, \overline{\cos \varphi}, \overline{\sin \varphi})$



高分子内 θ 点和高分子间 θ 点

链单元间相互作用



同一高分子链的
链单元间相互作用

不同高分子链的
链单元间相互作用

θ 点



高分子内 θ 点

高分子间 θ 点

$$\theta_{intra}$$

$$\theta_{inter}$$

θ 条件的确定

$$\theta_{\text{intra}} \quad \chi_{\eta} = 1 \quad a = 0.5$$

稀溶液粘度法

$$[\eta] \propto (\overline{h^2})^{3/2} / M$$

$$\chi_{\eta}^3 = [\eta] / [\eta]_{\theta}$$

$$[\eta] = KM^a$$

$$\theta_{\text{inter}} \quad A_2 = 0$$

光散射法 { 外推法 (溶剂固定, 确定 θ 温度)
内插法 (温度固定, 确定 θ 溶剂)

膜渗透压法

高分子内 θ 点

良溶剂极稀溶液中

(不同高分子间相互作用忽略不计)

$$\Delta F = \sum_j \Delta F_{Mj} + \Delta F_{el}$$

$$\partial F / \partial \chi = 0$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_j \left(\partial \Delta F_{Mj} / \partial \chi \right) = -6C_M kT \psi_1 (1 - \theta/T) M^{1/2} / \chi^4 \\ \partial \Delta F_{el} / \partial \chi = 3kT (\chi - 1/\chi) \end{array} \right.$$

$$\chi^5 - \chi^3 = 2C_M \psi_1 (1 - \theta/T) M^{1/2}$$

高分子内 θ 点的确定

良溶剂 \longrightarrow 劣溶剂

扩张 \longrightarrow 无扰线团 \longrightarrow 蜷曲

例如：固定温度，改变溶剂混合比
(良溶剂/劣溶剂、劣溶剂/劣溶剂、等)

当 $T = \theta$ 时, $\chi_{\eta} = 1$ $a = 0.5$

$\chi_{\eta} > 1$ \longrightarrow $\chi_{\eta} = 1$ \longrightarrow $\chi_{\eta} < 1$
 $a > 0.5$ \longrightarrow $a = 0.5$ \longrightarrow $a < 0.5$

\uparrow
 $\theta_{\text{int ra}}$

蜷曲—无规线团—扩张—无规线团—蜷曲

25°C, PMMA / MeCN+ClBu

ϕ_{MeCN}	1	0.912	0.42	0.044	0
χ	0.87	1	1.23	1	0.91
a	0.33	0.5	0.70	0.5	0.38
溶剂性质	劣溶剂	θ 溶剂	良溶剂	θ 溶剂	劣溶剂
链的形态	蜷曲	无规线团	扩张	无规线团	蜷曲

两个等温 θ 点—高分子内 θ 点

θ_{intra}

高分子内 θ 点



同一高分子链的链单元间净相互作用力	排斥力	排斥力 = 吸引力	吸引力
链的形态	扩张	无规线团	蜷曲
扩张因子	$\chi > 1$	$\chi = 1$	$\chi < 1$
$[\eta] = KM^a$	$a > 0.5$	$a = 0.5$	$a < 0.5$
		θ_{intra}	

高分子间 θ 点的确定

$$A_2 = Nu/2M^2$$

$$u = 2\left(\bar{v}^2/Nv_1\right)\psi_1(1-\theta/T)M^2F(J\xi^3)$$

$$A_2 = \left(\bar{v}^2/v_1\right)\psi_1(1-\theta/T)F(J\xi^3)$$

当 $T = \theta$ 时, $A_2 = 0$

$$A_2 > 0 \quad \longrightarrow \quad A_2 = 0 \quad \longrightarrow \quad A_2 < 0$$

\uparrow
 θ_{inter}

蜷曲—无规线团—扩张—无规线团—蜷曲

25°C, PMMA / MeCN+ClBu

ϕ_{MeCN}	1	0.93	0.8	0.6
$A_2 \times 10^4$ /cm ³ g ⁻² mol	-1.00	0	1.86	3.16
ϕ_{MeCN}	0.4	0.2	0.04	0
$A_2 \times 10^4$ /cm ³ g ⁻² mol	3.48	2.42	0	-1.56

$A_2 < 0 \longrightarrow A_2 = 0 \longrightarrow A_2 > 0 \longrightarrow A_2 = 0 \longrightarrow A_2 < 0$

两个等温 θ 点—高分子间 θ 点

θ_{inter}

高分子间 θ 点



不同高分子链的链单元间净相互作用力	排斥力	排斥力 = 吸引力	吸引力
链的形态	扩张	无规线团	蜷曲
u	$u > 0$	$u = 0$	$u < 0$
A_2	$A_2 > 0$	$A_2 = 0$	$A_2 < 0$
		θ_{inter}	

链单元间相互作用

同一高分子链的
链单元间相互作用

不同高分子链的
链单元间相互作用

本质一样

$$\chi^5 - \chi^3 = 2C_M \psi_1 (1 - \theta/T) M^{1/2}$$

$$u = 2 \left(\bar{v}^2 / N v_1 \right) \psi_1 (1 - \theta/T) M^2 F(J \xi^3)$$

$$A_2 = \left(\bar{v}^2 / v_1 \right) \psi_1 (1 - \theta/T) F(J \xi^3)$$

25°C, PMMA / MeCN+ClBu

$$\theta_{\text{intra}} \left\{ \begin{array}{l} \phi_{\text{MeCN}} = 0.912 \\ \phi_{\text{MeCN}} = 0.044 \end{array} \right.$$

$$\theta_{\text{inter}} \left\{ \begin{array}{l} \phi_{\text{MeCN}} = 0.93 \\ \phi_{\text{MeCN}} = 0.04 \end{array} \right.$$

θ_{intra} 与 θ_{inter} 基本一致

聚合物/溶剂+非溶剂: 优先吸附现象

$$[\eta] = KM^a$$

$$\theta_{\text{intra}} : a = 0.5 \quad \text{但} \quad A_2 < 0$$

高分子链周围的混合溶剂是 θ 溶剂，但混合溶剂本体中的溶剂含量偏少。

$$\theta_{\text{inter}} : A_2 = 0 \quad \text{但} \quad a > 0.5$$

混合溶剂本体是 θ 溶剂，但高分子链周围的混合溶剂中溶剂含量偏多，线团处于有扰状态。

$$\text{PS / THF+ H}_2\text{O} : \theta_{\text{intra}} \quad 8.12\% \text{ H}_2\text{O}$$

$$\theta_{\text{inter}} \quad 7.7\% \text{ H}_2\text{O}$$

小结:

1. θ 溶液是一种特殊的溶液——高分子的“理想溶液”，然而， θ 溶液不是真正意义上的理想溶液；
2. θ 溶液中，高分子链的链单元间无远程相互作用，高分子链是处于“无扰”状态的高斯线团；
3. 而链单元间的近程相互作用总是存在的，往往受溶剂的影响，“无扰”高斯线团处于有扰状态，无扰尺寸不再是常数。
4. 同一高分子的链单元间相互作用与不同高分子的链单元间的相互作用，虽是两种不同的情况，但是作用的本质是一样的。然而在混合溶剂中，高分子内 θ 点和高分子间 θ 点往往不同。

参考文献:

1. 朱平平,杨海洋,何平笙. 高分子的 θ 溶液.化学通报, 2003,66(2):138~141.
2. P J Flory. Principle of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell University Press, 1953.
3. M.G.Prolongo, R.M.Masegosa, I.Hernandez-Fuentes and A.Horta, Macromolecules, 1981, 14: 1526~1531.
4. Nordmeier E. and Lechner M.D.,Macromolecules,1991,24: 2529.