



中国科学技术大学

UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA

# 高分子溶液的形成及特点

主讲:朱平平

➤ 高分子溶液是真溶液吗？

➤ 高分子溶液性能与小分子溶液性能相比，有何特点？

➤ 你对高分子溶液了解多少？

- 高分子溶液的特点
- 高分子溶液的分类
- 高聚物的溶解与溶胀
- 溶剂的选择

# 高分子溶液与胶体溶液:

## 相同性质

### 高分子溶液

- 分子大小 $10\sim 100\text{nm}$
- 扩散慢
- 不能透过半透膜
- 在高速力场中有沉降现象

### 胶体溶液

- 胶团大小 $10\sim 100\text{nm}$
- 扩散慢
- 不能透过半透膜
- 有沉降现象

# 高分子溶液与胶体溶液:

## 不同性质

### 高分子溶液

- 溶质与溶剂间有亲和力（自动溶解）
- 稳定体系
- 平衡体系，符合相律，有一定的溶解度
- 真溶液，均相体系，丁达尔效应微弱
- 可以长期存放
- 对电解质不很敏感

### 胶体溶液

- 分散相与分散介质间没有亲和力
- 不稳定体系
- 非平衡体系，不符合相律，没有一定的溶解度
- 多相体系，丁达尔效应明显
- 沉降现象
- 对电解质很敏感

# 对高分子溶液，时常碰到的现象：

## 现象

- 溶液粘度随时间延长而增大
- 放久了，高聚物从中析出
- 有些高聚物的溶解度与所取份量有关，份量越多，溶解度越大

## 主要原因

- 分子量不均一性
- 多种杂质
- 溶液达到平衡的过程相当缓慢
- 用尚未达到平衡的体系来做实验，便会观察到不稳定的情况

## 大量事实证明:

只要预先将高分子样品提纯、分级，并且让溶解有足够长的时间，那么高分子溶液（包括较浓溶液、凝胶、增塑高聚物等）都是热力学平衡体系，与小分子溶液一样都是真溶液。

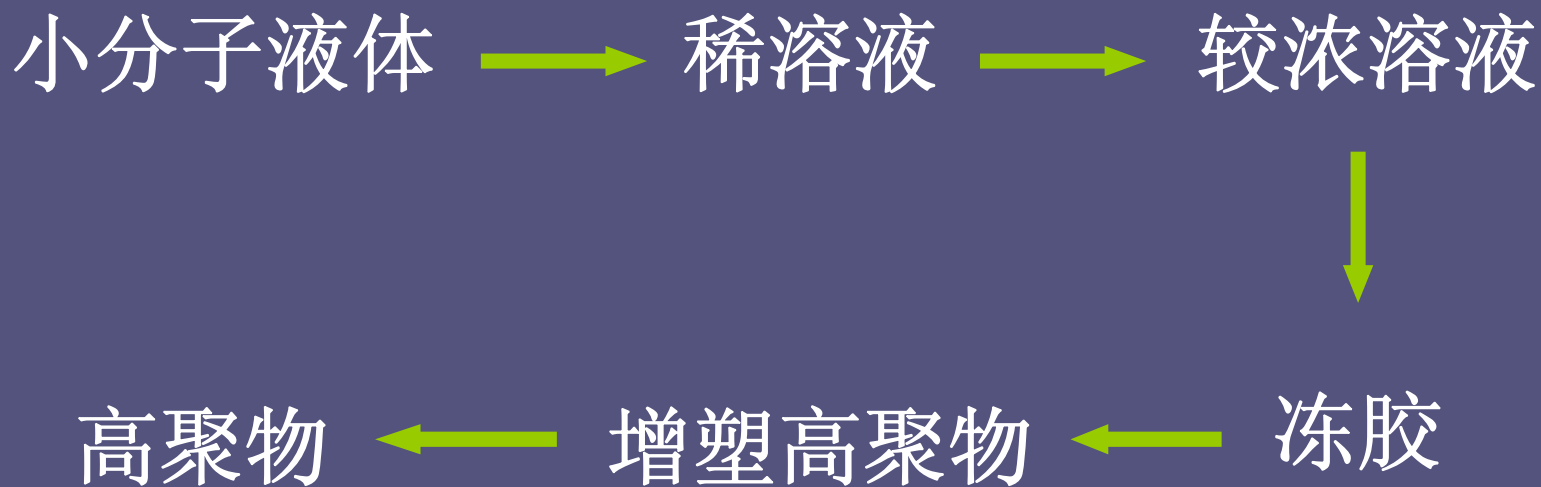
## 高分子溶液与小分子溶液性质的异同点:

- 溶解过程也是熵增过程，但是熵变要大得多
- 与小分子溶液一样是热力学平衡体系，但同时具有胶体溶液的若干性质
- 遵从相律，当温度降低时，溶质会自动析出，建立溶解平衡，但过程缓慢
- 偏离理想溶液定律
- 柔性链高分子溶液的粘度比小分子溶剂的粘度要大得多，5%的天然橡胶—苯溶液已是冻胶（失去流动性）。



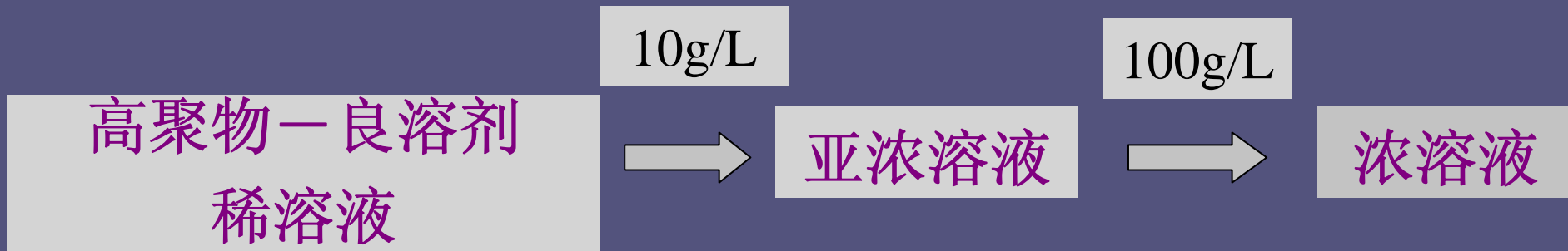
## 高分子溶液的分类:

(以高聚物与小分子液体的数量比例变化为依据)



# 分界浓度:

(随体系不同而不同, 并与聚合物分子量也有关)



极稀溶液 → 稀溶液、亚浓溶液 → 浓溶液 → 极浓溶液

(良溶剂)

$C_s$

~0.01%

$C^*$

$C_e$

~0.5-10%

$C^+$

10

孤立线团

链间相互作用

物理网

相互穿透高斯链



降温  
加非溶剂

线团收缩

链内凝聚

紧缩球粒



流动态



单链凝聚态

多链凝聚态

**极稀溶液 (良溶剂):** 孤立的溶胀线团(由于同一高分子链上链单元间的相斥作用)

**稀溶液:**  $C_s$  (动态接触浓度), 高分子链开始感受到其它链的相斥作用, 但并没有接触, 溶胀线团开始收缩, 尺寸减小

**亚浓溶液:**  $C^*$ (接触浓度), 但是无法计算 $C^*$  ( $C^* \propto N/R^3$ )

**浓溶液:**  $C_e$ (分子链的缠结浓度), 链开始相互穿透, 形成物理网, 分子量的意义失去, 链单元空间分布仍不均匀。除了溶剂的溶胀作用外, 还要考虑线团在交叠穿透时发生的屏蔽作用。

**极浓溶液:**  $C^+$ , 高分子链充分相互穿透, 链内作用被链间作用完全屏蔽, 呈高斯链形态。链单元空间密度达到一致, 随着浓度的增加, 分子链相互穿透的程度逐渐增加。**非晶态固体:** 高斯链。

# 高聚物的溶解与溶胀:

- 非晶态高聚物的溶解
- 交联高聚物的溶胀平衡（不能溶解）
- 结晶高聚物的溶解
  - 非极性高聚物
  - 极性高聚物

## 溶解前高聚物凝聚态结构的特点之一:

► 高分子非晶态的基本物理图像: 几十根链相互穿透在一起的多链凝聚态 (分子固体中非常独特的一种分子凝聚态)

$$v_{ip} = \rho_a / \rho_1$$

$$\rho_1 = (M / N_A) / (4\pi R_\theta^3 / 3) = 3M / 4\pi R_\theta^3 N_A$$

$$v_{ip} = 4\pi R_\theta^3 N_A \rho_a / 3M \quad R_\theta \propto M^{1/2}$$

$$v_{ip} \propto M^{1/2}$$

# 密集程度

PS:  $\rho_a = 1.05 \text{ g/cm}^3$

$\rho_1$  : 虚拟的单链密度

$M$	$R_\theta$ (nm)	$\rho_a / \rho_1$
$10^5$	8.7	17
$10^6$	27.4	54

## 溶解前高聚物凝聚态结构的特点之二:

- 一根链上相隔较远的链单元间相互作用力  
= 相邻链的链单元间相互作用力 (屏蔽)  
(链单元间无远程相互吸引或推拒的作用)
- 每一根链呈高斯链无规线团形态  
(仅取决于近程相互作用的大小)

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



# 高分子溶液的形成:

➤ 高分子溶液: 分子分散体系

凝聚在一起的高分子链 

稀溶液中的一个一个孤立的高分子

溶剂的作用: 必须把一个个高分子链拆开来

(克服高分子之间的内聚力)

## 注意:

➤ 高分子间的内聚力（相互吸引力）很大  
(无气态)

共价键键能: **100-900kJ/mol**

小分子间范德华力作用能: **0.8-21kJ/mol**

链单元数:  **$10^3 \sim 10^5$**

➤ 即使是良溶剂也不能一次完全克服高分子间的内聚力

# 高聚物溶解过程的特点:

## 先溶胀后溶解

➤ 溶剂分子渗透到高分子线团里，高聚物胀大，就好像链单元间作用着相斥力

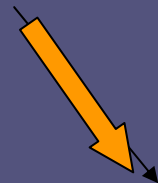
(溶剂分子的单向渗透，整个高分子链并没有松动)

➤ 溶剂分子—链单元间的作用逐步克服链单元间的吸引力，直至克服高分子间的吸引力，拆散高分子—如同揭下胶布

➤ 溶解度与链的柔性：聚乙烯醇+水 → 溶解  
纤维素+水 → 不溶解

良溶剂—链单元间的相互作用  $\longleftrightarrow$  (表现为)

链单元间的排斥作用



不同链的链单元间相斥力

链内链单元间相斥力



拆散一个个高分子链

扩张每一个线团

(溶解)

(扩张程度取决于溶剂性能)

# 溶剂不同，排除体积效应不同:

## 高聚物/良溶剂体系

良溶剂—链单元间的相互作用力 $>$ 链单元间的内聚力，线团扩张， $h^2$ 大，线团对溶剂流动的扰乱大， $[\eta]$ 值很大。

## 高聚物/劣溶剂体系

内聚力使线团收缩， $[\eta]$ 值较小。

当内聚力达到一定程度时，高分子聚集，甚至从溶剂中沉淀出来。

## 高聚物/ $\theta$ 溶剂体系 ( $T=\theta$ )

$\theta$  溶剂—链单元间的相互作用力 $=$ 链单元间的内聚力，无扰高斯线团。

# 交联高聚物的溶胀:

溶胀平衡:

溶剂的扩散力 = 分子网的弹性回缩力

溶胀程度与温度、溶剂以及交联度有关

注: 交联度高的样品甚至不能溶胀。

(强硬的分子网络和失去柔顺性的链, 溶剂分子难以钻入链单元之间。)

## 结晶高聚物的溶解:

原则上：先熔融，再溶解

120°C： HDPE—四氢萘

135°C： HDPE—十氢萘

130°C： iso-PP—十氢萘

注意：但并不是所有结晶高聚物都一定要在其熔点附近才能溶解

# 结晶高聚物的溶解:

室温下即可溶解:

聚酰胺类—间甲苯酚、甲酸、40%硫酸

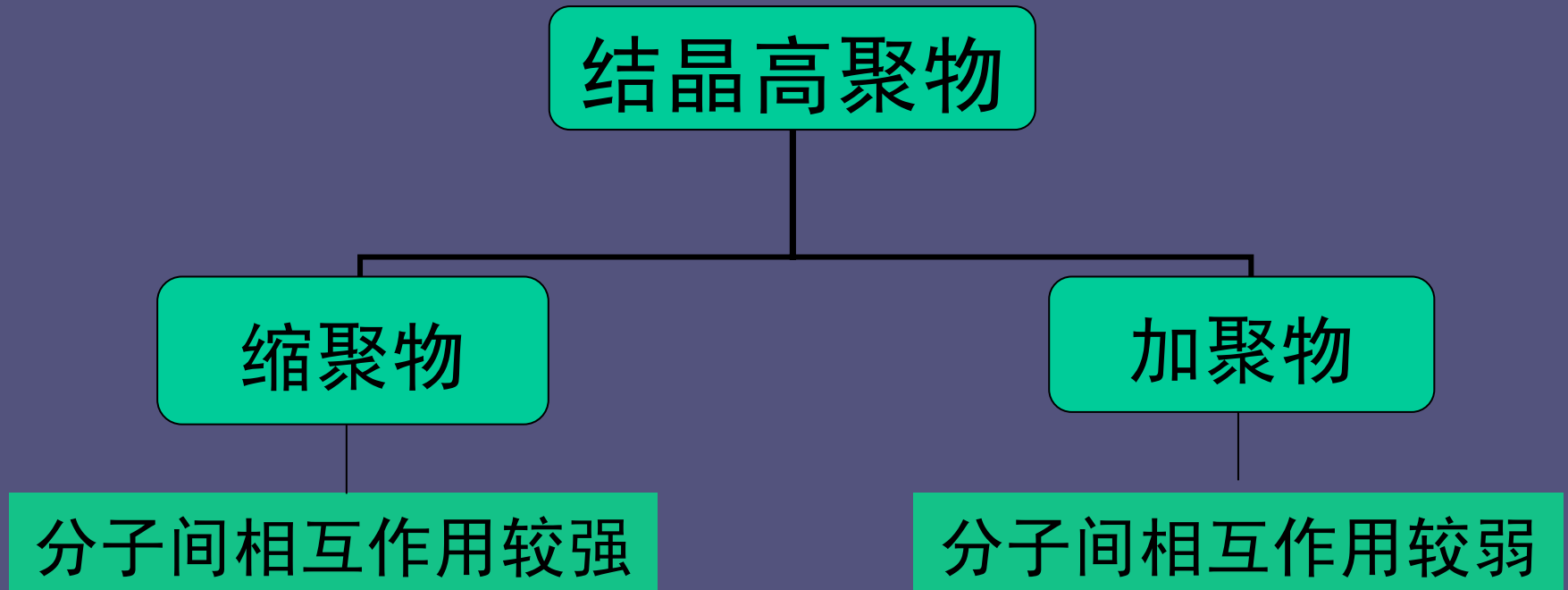
PET—间甲苯酚、苯酚+四氯化碳、邻氯苯酚

聚乙烯醇—水

强极性高聚物在极性溶剂中的溶解



# 结晶高聚物的溶解:



溶解度取决于：分子量、结晶度

# 高聚物的溶解:

(并不是一个简单现象)

取决于：分子量、结晶度、极性、线形支  
化或交联

# 溶剂的选择:

1. 极性相近原则
2. 内聚能密度相近原则  
(即, 溶度参数相近原则)
3. 溶剂化原则
4. 混合溶剂法
5. 改变高分子结构

## 1. 极性相近原则:

- 天然橡胶—苯、甲苯
- 聚苯乙烯—苯、甲苯、丁酮（弱极性）
- 聚乙烯醇—水、乙醇
- 聚丙烯腈—二甲基甲酰胺

虽有一定的指导意义，但比较笼统，在理论上缺乏严格的依据

## 2. 内聚能密度相近原则:

Hilderbrand公式:

$$\Delta H_M = \frac{n_1 n_2 V_1 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} \left[ \left( \frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{1/2} - \left( \frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2$$

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M < 0$$

修正后用于高分子溶液:

$$V_2 = x V_1$$

$$\Delta H_M = \frac{n_1 n_2 x V_1}{n_1 + x n_2} \left[ \left( \frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{1/2} - \left( \frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2$$

## 溶度参数相近原则:

定义: 溶度参数  $\delta = \left( \frac{\Delta E}{V} \right)^{1/2}$

$$\Delta H_M = \frac{n_1 n_2 x V_1}{n_1 + x n_2} [\delta_1 - \delta_2]^2 = n_1 V_1 v_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

其中:  $v_2 = \frac{x n_2}{n_1 + x n_2}$

大多数高分子溶液的形成符合上述规律:

$$|\delta_1 - \delta_2| < 1.3 \sim 1.8$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta H_M = n_1 V_1 \chi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \\ \Delta H_M = \chi_1 RT n_1 V_2 \end{array} \right. \longrightarrow \chi_1 = \frac{V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2}{RT}$$

临界溶解条件:  $\chi_{1c} = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1}{x^{1/2}} \right)^2$

$$(\delta_1 - \delta_2)_c^2 = \frac{RT}{2V_1} \left( 1 + \frac{1}{x^{1/2}} \right)^2$$

取:  $V_1 = 100ml$      $x = \infty$      $25^\circ C$

$$|\delta_1 - \delta_2|_c = 1.7$$

还取决于聚合物  
分子量、温度等

## 溶度参数相近原则:

- 天然橡胶  $\delta = 7.9$  — 甲苯  $\delta = 8.9$   
— 四氯化碳  $\delta = 8.6$
- 聚氯乙烯  $\delta = 9.7$  — 环己酮  $\delta = 9.9$

## 例外:

- 聚丙烯腈  $\delta = 15.4$  — 二甲基甲酰胺  $\delta = 12.0$   
不溶于甲醇  $\delta = 14.5$



## 需要注意的几点:

- 溶度参数理论是Hildebrand溶度公式在高分子溶液中的推广
- Hildebrand溶度公式仅适用于非极性溶质和溶剂的相互混合
- 溶度参数理论可适用于非极性或弱极性的无定形高聚物在极性相当的溶剂中的溶解

## 溶度参数的三个组分值:

$$\delta^2 = \delta_p^2 + \delta_d^2 + \delta_h^2$$

- **p**: 极性力
- **d**: 色散力
- **h**: 氢键或其他特殊相互作用

三组分值均应相近

## “溶度参数相近”原则:

- 溶剂与高聚物的  $\delta$  值相近
- 各组分值 (  $\delta_p, \delta_d, \delta_h$  ) 也要相近

### 3. 溶剂化原则:

- 高分子与溶剂分子间有一定的作用力，以致溶剂可把链单元间的作用分离
- 其作用相当于链单元间的斥力
- 但溶剂化并不是充分条件

## 举例：

PVC:  $\delta = 9.7$       PC:  $\delta = 9.5$

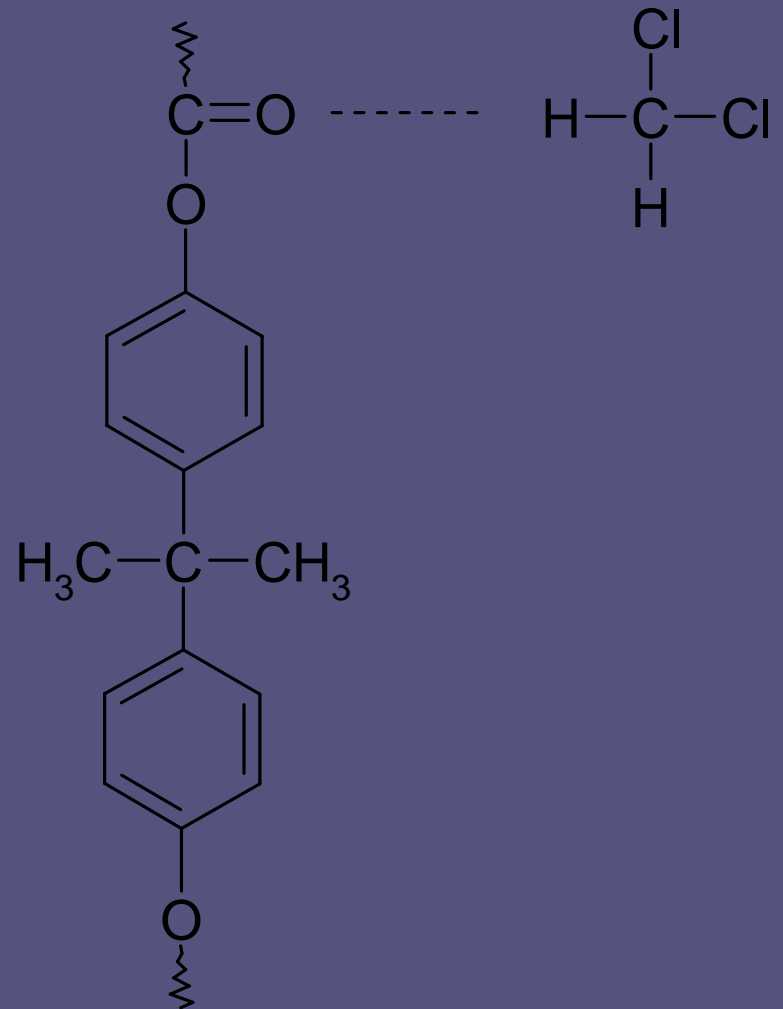
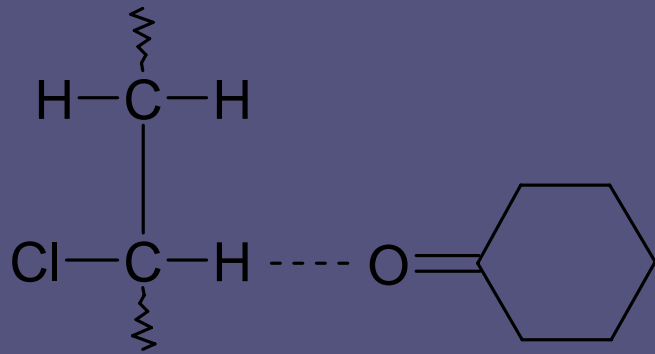
环己酮  $\delta = 9.9$       四氢呋喃  $\delta = 9.1$

二氯甲烷  $\delta = 9.7$       三氯甲烷  $\delta = 9.3$

问：四种小分子液体与两种聚合物的溶度参数都很接近，都是溶剂吗？

PVC—环己酮、四氢呋喃

PC—二氯甲烷、三氯甲烷



## 但溶剂化并不是充分条件:

- 纤维素与氢氧化钠  $\longrightarrow$  形成稳定晶格，阻碍溶解
- 纤维素与四乙基氢氧化胺  $\longrightarrow$  不能形成稳定晶格，纤维素溶解于四乙基氢氧化胺

## 4. 混合溶剂法:

➤  $\delta$ : 分子间相互作用的一种量度

➤ 混合溶剂  $\delta_{ms} = \phi_1\delta_{s1} + \phi_2\delta_{s2}$

混合溶剂的溶解性能往往大于单一溶剂的性能



## PMMA ( $\delta = 19.5 \text{ J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$ )

### ➤混合溶剂（对称共溶剂）

**BuOH** ( $\delta = 23.1$ ) + **BuCl** ( $\delta = 17.3$ )

**MeCN** ( $\delta = 24.3$ ) + **CCl<sub>4</sub>** ( $\delta = 17.7$ )

### ➤混合溶剂（非对称共溶剂）：

**EtOH** ( $\delta = 26.4$ ) + **FA** ( $\delta = 36.6$ )

**MeCN** ( $\delta = 24.3$ ) + 醇类 ( $\delta > 20$ )

The intrinsic viscosity  $[\eta]$  (dL/g) of PMMA in pure solvents and in mixed solvents at the composition of maximum  $[\eta]$  at 25 °C

$\overline{M}_w$ $\times 10^{-3}$	MeCN	PAc	ClBu	MeCN+PAc	MeCN+BuOH $\varphi_{MeCN} = 0.55$	PAc+ClBu $\varphi_{ClBu} = 0.50$	MeCN+ClBu $\varphi_{MeCN} = 0.40$
73.4	0.131	0.139	0.159	0.242	0.228	0.153	0.283
87.5	0.139	0.151	0.165	0.280	0.274	0.169	-
124	0.155	0.170	0.176	-	-	-	0.416
189	0.178	0.188	0.211	0.446	0.433	0.213	0.549
232	0.191	0.207	0.234	0.504	0.488	0.237	0.633
654	n.s.	n.s.	n.s.	-	0.851	n.s.	-

n.s.: not soluble

$\varphi$  : volume fraction of one component solvent

# PMMA的对称共溶剂(S)非对称共溶剂(NS)

	$\delta$	BuCl 17.3	CCl <sub>4</sub> 17.7	PMMA 19.5	MeCN 24.3	FA 36.6
iPAc	17.0				S	
PAc	17.4				S	
BuCl	17.3				S	
CCl <sub>4</sub>	17.7				S	
PMMA	19.5					
POH	21.6	S				NS
sBuOH	22.2	S				
BuOH	23.1	S	S			NS
iPrOH	23.6	S				NS
PrOH	24.4		S			
EtOH	26.4		S			NS
MeOH	29.2		S			

# 如何理解非对称共溶剂的性能:

- 溶度参数理论
- 高分子对某种溶剂的择优吸附
- 分子间相互作用

## 参考文献:

- 1.马德柱,何平笙,徐种德,周漪琴.高聚物的结构与性能.第二版,北京:科学出版社,1995:484~493.
- 2.何曼君,陈维孝,董西侠.高分子物理.修订版,上海:复旦大学出版社,1990:114~120.
- 3.冯新德,唐敖庆,钱人元,等.高分子化学与物理专论.广东:中山大学出版社,1984:139~152.
- 4.朱平平,任琳,杨海洋等.混合溶剂中高分子的尺寸,功能高分子学报,2003,16(2):261~268.
- 5.朱平平,杨海洋,何平笙.高分子间相互作用的特点及意义.高分子通报,2002,(5):73~78.
- 6.何平笙,朱平平,杨海洋.在“高聚物的结构与性能”课程中讲透高聚物的特点.高分子通报,2001,(5):74~79.