第六章 高分子溶液

学习目的

1、熟悉高聚物的溶解过程

2、熟悉溶剂的选择原则

3、熟悉溶解度参数的概念和测定

4、熟悉Flory-Huggins晶格模型理论的基本假设和高分子溶液热力学相关的基本公式

5、熟悉Huggins相互作用参数（χ_1）和第二维里系数（A_2）的物理意义

6、熟悉θ溶液的含义和θ条件

7、熟悉交联网的溶胀效应

8、掌握凝胶与冻胶的概念

第一节　高分子的溶解

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，只是熵变要大得多
- 与小分子溶液一样，也是热力学平衡体系，但同时具有胶体溶液的若干性质
- 遵从相律，当温度降低时，溶致会自动析出，建立溶解平衡，但过程很缓慢
- 偏离理想溶液定律
- 柔性链高分子溶液的粘度比小分子溶液的粘度要大得多，5％的天然橡胶/苯溶液已是冻胶

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 ⟶ 稀溶液中一个个孤立的高分子链

溶剂的作用：克服高分子链间以及高分子链内的内聚力，以便把一个个高分子链拆开

- 高分子间的内聚力（相互吸引力）很大（无气态）

- 即使是良溶剂也不能一次完全克服高分子间的内聚力

一、高分子溶解的特点

- 高分子溶解之前都会发生溶胀（**swelling**），线型高分子溶胀后会进一步溶解，交联高分子则只能达到溶胀平衡；

（注：溶剂分子的单向渗透，整个高分子链并没有松动）

- 高聚物的相对分子质量越大，溶解越困难；

- 结晶高聚物一般都比较难溶解，非极性结晶高聚物往往要加热到接近其熔点才能溶解。

即：交联度越高，相对分子质量越大或结晶度越大，则溶解性越差。

高分子的良溶剂—高分子链单元间相互作用

（表现为）

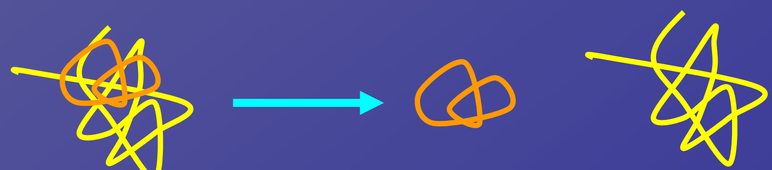
链单元间的排斥作用

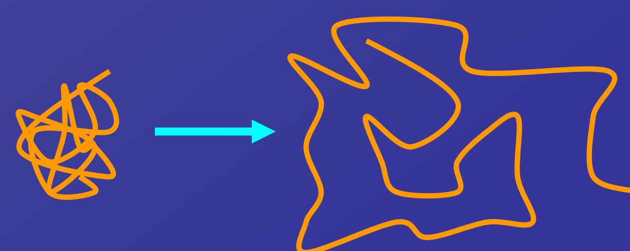
不同高分子链的链单元间排斥力

同一高分子链内链单元间排斥力

把凝聚在一起的不同高分子链拆散开
（溶解）

扩张每一个高分子线团





高分子与不同溶剂之间相互作用：

- 高分子/良溶剂体系：

良溶剂—链单元间相互作用力>链单元间内聚力，线团扩张，

$\overline{h^2}$ 大，线团对溶剂流动的扰乱大，$[\eta]$ 值很大。

- 高分子/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/θ溶剂体系：（T＝θ）

θ溶剂—链单元间相互作用力＝链单元间的内聚力，无扰高斯线团

总之，高分子的溶解是一个复杂的过程

影响因素主要包括

- 分子量
- 结晶度
- 极性
- 线型支化
- 交联（交联程度）

结构因素

外界因素：温度、剪切等

高分子溶液与胶体溶液和真溶液的比较：

比较项目	高分子溶液	胶体溶液	真溶液
分散质点的尺寸	大分子 $10^{-10}\sim10^{-8}m$	胶团 $10^{-10}\sim10^{-8}m$	低分子 $<10^{-10}m$
扩散与渗透性质	扩散慢，不能透过半透膜	扩散慢，不能透过半透膜	扩散快，可以透过半透膜
热力学性质	平衡，稳定体系，服从相律	不平衡，不稳定体系	平衡，稳定体系，服从相律
溶液依数性	有，但偏高	无规律	有，正常
光学效应	Tyndall（丁铎尔）效应微弱	Tyndall效应明显	无Tyndall效应
溶解度	有	无	有
溶液粘度	很大	小	很小

高分子溶液的分类：

极稀溶液 → 稀溶液、亚浓溶液 → 浓溶液 → 极浓溶液

良溶剂　Cs　C^*　C^e　C^+

～0.01%　~0.5-10%　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

单链凝聚态 → 多链凝聚态

极稀溶液（良溶剂）：孤立的溶胀线团（由于同一根高分子链上链单元间的排斥作用)

稀溶液：Cs（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），但是无法真正计算

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，还需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增加。

二、高聚物溶解过程的热力学解释

1、通过 ΔG_m 判断高分子溶解过程的自发性

溶解自发进行： $\Delta G_m<0$

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

溶解是熵增大的过程： $\Delta S_m>0$

$$\begin{cases} \text{极性高聚物溶解在极性溶剂中：} \Delta H_m<0 \\ \text{非极性高聚物：} \Delta H_m>0 \end{cases}$$

Hildebrand溶度公式：

$$\Delta H_M = V\phi_1\phi_2[(\Delta E_1/V_1)^{1/2} - (\Delta E_2/V_2)^{1/2}]^2$$

（条件：混合过程中无体积变化）

<u>溶度参数：　δ</u>

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

$$\Delta H_M / V\phi_1\phi_2 = (\delta_1 - \delta_2)^2$$

即：单位体积溶液的混合热依赖于溶质与溶剂的溶解度参数

$\delta_1 - \delta_2 \to 0$：易溶解!

溶度参数的几个组分值：

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

p: 极性力
d: 色散力
h：氢键或其它特殊相互作用力

三个组分值均应相接近

需要注意：

- 溶度参数理论是**Hildebrand**溶度公式在高分子溶液中的推广
- **Hildebrand**溶度公式只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

2、聚合物溶度参数的测定：

（1）粘度法：使高分子溶液有最大特性粘度的溶剂的 δ 对应于高分子的 δ

（2）溶胀度法：将高分子适度交联后，达到平衡溶胀时有最大溶胀度的溶剂的 δ 为高分子的 δ

（3）浊度滴定法：将聚合物溶于某一溶剂中，然后用沉淀剂来滴定，直至溶液开始出现混浊为终点，此时的混合溶剂的 δ 即为该聚合物的 δ

（4）基团加和法估算：

$$\delta=\frac{\sum n_i F_i}{\sum n_i \overline{V}_i}=\frac{\rho}{M_0}\sum n_i F_i$$

F_i：重复单元中各基团的摩尔引力常数

n_i：重复单元中该基团的数目

V：聚合物摩尔体积

M_0: 重复单元分子量

ρ：高聚物密度

三、聚合物溶剂的选择

1、δ相近原则：　适用于非极性高分子

溶剂与高聚物的δ相近

各组分值（ δ_p，δ_d，δ_h）也要相近

例如：天然橡胶 $\delta = 7.9$ —— 甲苯 $\delta = 8.9$

—— 四氯化碳 $\delta = 8.6$

（注意：对结晶的非极性高分子要加热到接近熔点才能溶解）

2、溶剂化原则：适用于极性高分子

极性高分子溶解在极性溶剂中的过程，是极性溶剂分子（含亲电或亲核基团）和高分子的（亲核或亲电）极性基团相互吸引产生溶剂化作用，使高分子溶解。溶剂化作用是放热的。因而对于有这些基团的聚合物，要选择相反基团的溶剂。

氢键作用

3、混合溶剂法

δ 是分子间相互作用的一种量度

$$\delta_{ms} = \phi_1\delta_{s1} + \phi_2\delta_{s2}$$

混合溶剂的溶解性能往往大于单一溶剂的溶解性能

4、改变高分子的结构

思考题：

1、橡皮能否溶解和熔化？为什么？

2、解释产生下列现象的原因：

（1）聚四氟乙烯至今找不到合适的溶剂？

（2）硝化纤维素难溶于乙醇或乙醚，却溶于乙醇和乙醚的混合溶剂中？

3、简述聚合物的溶解过程，并解释为什么大多数聚合物的溶解速度很慢。

3、指出下列结构的聚合物，其溶解过程各有何特征？
（1）非晶态聚合物；（2）非极性晶态聚合物；
（3）极性晶态聚合物；（4）低交联度的聚合物

4、根据溶剂选择的几个原则，试判断下列聚合物－溶剂体系在常温下哪些可以溶解？哪些容易溶解？哪些难溶或不溶？简述理由（括号内的数字为其溶度参数）。

（1）有机玻璃（18.8）－苯（18.8）；
（2）涤纶树脂（21.8）－二氧六环（20.8）；
（3）聚氯乙烯（19.4）－氯仿（19.2）；
（4）聚四氟乙烯（12.6）－正癸烷（13.1）；
（5）聚碳酸酯（19.4）－环己酮（20.2）；
（6）聚乙酸乙烯酯（19.2）－丙酮（20.2）

第二节 高分子稀溶液的热力学性质

理想溶液：

- 分子间相互作用能相等
- $\Delta V_M^i = 0$
- $\Delta H_M^i = 0$

高分子溶液与理想溶液偏差：

- $\Delta H_M^i \neq 0$
- 混合熵很大，即： $\Delta S_M > \Delta S_M^i$

一、Flory-Huggins高分子溶液理论

几个基本假定：

- 溶液中分子的排列也像晶体一样，是一种晶格的排列，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。
- 高分子链是柔性的，所有构象具有相同的能量
- 溶液中高分子链段是均匀分布的，即链段占有任一格子的几率相等

混合熵：

$$\Delta S_M = -R(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2)$$（只适合浓溶液）

混合热：

$$\Delta H_M = RT\chi_1 n_1 \phi_2$$

Huggins 参数： χ_1

$$\chi_1 \equiv \frac{(Z-2)\Delta\varepsilon_{12}}{kT}$$

——反映高分子与溶剂混合时相互作用能的变化
可用以表征溶剂分子与高分子相互作用程度大小的参数。

$\chi_1 kT$

——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

混合自由能：

$$\Delta G_M = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_1 n_1 \phi_2)$$

溶剂化学位变化：

$$\Delta \mu_1 = RT\left[\ln \phi_1 + (1 - \frac{1}{x})\phi_2 + \chi_1 \phi_2^2 \right]$$

溶质化学位变化：

$$\Delta \mu_2 = RT\left[\ln \phi_2 - (x-1)\phi_1 + x\chi_1 \phi_1^2 \right]$$

稀溶液中， $\phi_2 \ll 1$

$$\Delta\mu_1 = RT\left[-\frac{1}{x}\phi_2 + (\chi_1 - \frac{1}{2})\phi_2^2\right]$$

$\Delta\mu_1$
- 理想溶液中溶剂的化学位变化
- 非理想溶液中溶剂的化学位变化—— $\Delta\mu_1^E$

（过量化学位）

$$\Delta\mu_1^E = RT(\chi_1 - \frac{1}{2})\phi_2^2$$

- $\chi_1 = 1/2$ 时， $\Delta\mu_1^E = 0$ ——理想溶液
- $\chi_1 < 1/2$ $\Delta\mu_1^E < 0$ ——溶解过程的自发趋势更强

θ 温度的提出：

考虑稀溶液中高分子链段与溶剂分子间的相互作用，溶液过量化学位包含热和熵分别引起：

$$\Delta \overline{H}_1^E \equiv RTK_1\phi_2^2$$

$$\Delta \overline{S}_1^E \equiv R\psi_1\phi_2^2$$

$$\Delta\mu_1^E = \Delta \overline{H}_1^E - T\Delta \overline{S}_1^E = RT(K_1-\psi_1)\phi_2^2$$

定义 θ 参数： $\theta \equiv \dfrac{K_1 T}{\psi_1}$ “Flory 温度”

$$\Delta\mu_1^E = RT\psi_1\left(\frac{\theta}{T}-1\right)\phi_2^2$$

θ 温度：可用于衡量溶剂的溶解行为

T= θ， $\Delta\mu_1^E = 0$

即： θ状态（无扰状态，排斥体积等于零，高分子可以自由贯穿，热力学性质与理想溶液没有偏差；

T> θ， $\Delta\mu_1^E < 0$

高分子易溶解，链舒展，排斥体积增加；

T< θ， $\Delta\mu_1^E > 0$

高分子链收缩，高分子凝聚，不溶解

θ条件（ θ状态）　θ溶剂　θ温度

二、Flory-Krigbaum 稀溶液理论

几个假定：

◆ 高分子链段在稀溶液中分布不均匀，链段密度的径向分布符合高斯分布；

◆ 稀溶液中，高分子彼此之间很难相互贯穿，每个高分子都有一个**排斥体积u**

排斥体积u依赖于高分子相互接近时自由能的大小

三种情况

- **u=0**, 高分子处于无扰状态
- **u很大**，高分子被溶剂化而扩张
- **u<0**, 高分子凝聚

注意：

- 链单元间的排斥作用（排斥体积效应）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；

- 良溶剂可使其体积膨胀，而劣溶剂使其体积缩小；

- 完全可以通过选择合适的测量链尺寸的试验条件（溶剂、温度等）来避免排斥体积效应。

高分子由于溶剂化作用而扩张，可用扩张因子α（或溶胀因子）来表示高分子链扩张的程度：

$$\alpha \equiv \left(\frac{\overline{h^2}}{\overline{h_0^2}} \right)$$

理论上有：

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_m \psi_1 (1 - \frac{\theta}{T}) M^{1/2}$$

C_m 为常数，ψ_1 为熵参数

- T> θ 时，α >1，高分子在溶剂中扩张，该溶剂为高聚物的良溶剂
- T= θ 时，α ＝1，θ 状态
- T< θ 时，α <1，高分子在溶剂中凝聚，该溶剂为高分子的劣溶剂

需要注意的几个问题:

- α 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”不很恰当，没有考虑溶剂分子在这里所起的作用，即忽视了高分子与溶剂混合时会有体积的变化。

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；
- **T=** θ ；
- 排斥体积 **u=0;**
- 第二维利系数 ***A2*** **=0;**
- 过量化学位 $\Delta\mu_1^E = 0$
- $\chi_1 = 1/2$
- α **=1**

“无扰”高斯线团并非处于真正的无扰状态！

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，高分子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！

高分子"无扰"线团的尺寸往往受溶剂的影响：

链单元间相互作用
- 高分子内相互作用
  - 近程相互作用（≠0）
  - 远程相互作用（＝0）
- 高分子间相互作用（＝0）

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

影响因素：
- 键角
- 空间位阻 ← 受溶剂影响

高分子的θ溶液：

- 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。
- 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。
- 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。
- 同一高分子链的链单元间相互作用与不同高分子链的链单元间的相互作用，虽然是两种不同的情况，但是两者的本质是一样的，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。

第三节 高分子的其它溶液

一、高分子的亚浓溶液

亚浓溶液概念提出背景：

稀溶液中高分子线团彼此分离互不相关。然而当浓度增加时，高分子互相接近，溶液的热力学性质与分子尺寸均发生变化，有关稀溶液的理论不再适合。

C^* 接触浓度（或临界交叠浓度）

溶液浓度由稀向浓逐渐增大，原来在稀溶液中孤立的高分子线团则逐渐靠近，靠近到开始成为线团密堆积时的浓度，称为临界交叠浓度或接触浓度。

亚浓溶液中，高分子线团尺寸与其分子量和溶液的浓度有关，当$C \gg C^*$ 时，分子量的意义失去，所有的热力学性质与浓度有关。

二、高分子的浓溶液

一般将浓度大于5%的高分子溶液称为浓溶液。

- 增塑高分子 ← **增塑剂**：添加到线型高聚物中使其塑性增大的物质
- 纺丝液
- 涂料
- 黏合剂
- 凝胶和冻胶 ← 高分子溶液失去流动性

凝胶：通过化学键交联的聚合物的溶胀体

冻胶：通过范德华力交联形成，加热仍可熔融或溶解

增塑作用——外增塑作用

非极性增塑剂—非极性聚合物：主要靠增塑剂的“隔离作用”，像“滚珠轴承”那样减小高分子链的相互作用，玻璃化温度的降低与增塑剂的体积分数呈正比，即：

$$\Delta T_g = \alpha\varphi$$

极性增塑剂—极性聚合物：主要靠增塑剂的“极性替代作用”，部分破坏了原极性高分子链间的物理交联点，T_g 的降低与增塑剂的物质的量n呈正比，而与体积无关，即：

$$\Delta T_g = n\beta$$

增塑剂可同时降低聚合物的玻璃化温度和粘流温度，获得室温下柔软制品的同时改善聚合物的加工流动性。

增塑剂的选择原则：

- 互溶性
- 有效性
- 耐久性

增塑机理：

- 润滑理论
- 凝胶理论
- 自由体积理论

增塑作用——内增塑：

通过化学的方法在高分子主链上引入取代基或短链段，从而破坏聚合物链规整性，阻止结晶，分子链柔顺性增加，T_g 降低。

正增塑与反增塑

正增塑：

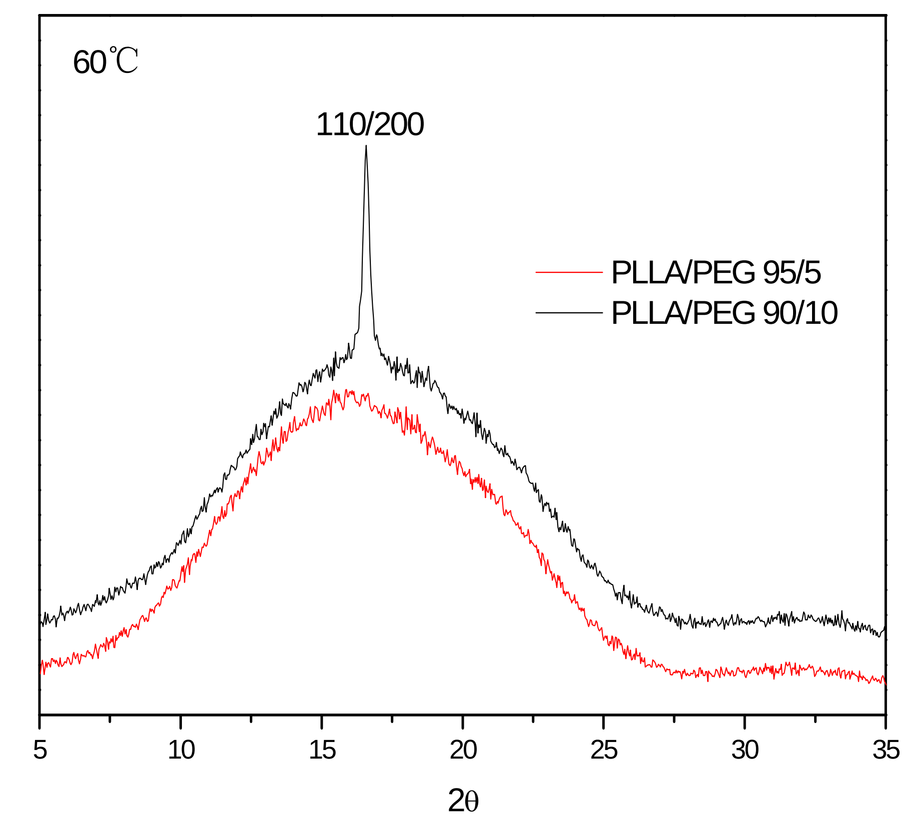
弹性模量下降、抗张强度下降、伸长率增加

反增塑：

硬度增加、伸长率下降

所有增塑剂都具有反增塑作用　（针对结晶性高分子而言）

分子链运动能力增强，促进结晶，从而导致模量和密度的增加，伸长率下降。



聚乳酸PLLA在不同含量的聚乙二醇PEG增塑作用下的结晶行为

三、聚电解质溶液

大分子的酸类（如聚丙烯酸）和碱类（如聚乙烯基吡啶）

特殊的粘度性质:

由于聚电解质链上的基团都带有相同的电荷，发生静电相斥作用，导致链伸展，因而聚电解质从非离解态转变到离解态时粘度大为增加

第四节　共混高聚物的溶混性——相容性*

（一）聚合物共混物相容性基本特点

1、二元体系的稳定条件

多元体系热力学平衡的条件
是其混合自由焓ΔG_m为极小值

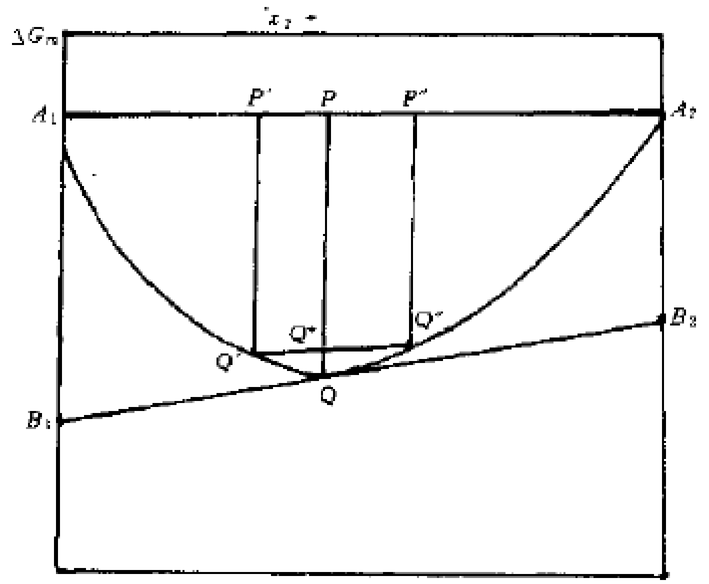


图 2－1　组分之间完全相容的二元体系混合自由焓ΔG_m与组成的关系。$PQ=\Delta G_m$；$A_1B_1=\Delta\mu_1$；$A_2B_2=\Delta\mu_2$

ΔG_m 曲线在整个组成范围内向上凹，该二元体系组分之间可以任意比例相容

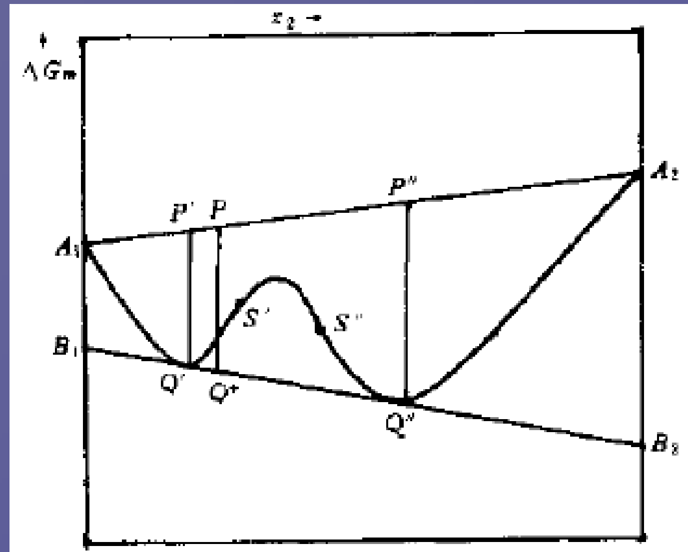


图 2－2 组分间具有部分相容性的二元体系混合自由焓与组成的关系曲线，S'及S''为曲线的两个拐点 $A_1B_1=\Delta\mu_1$；$A_2B_2=\Delta\mu_2$

临界点
临界温度
临界组成

组成在A_1P' 或A_2P''范围内：两相互熔，均相为热力学稳定状态

组成在P'和P''之间：分离为相邻组分而言，热力学稳定；分离为P'及P''的两相来说，热力学不稳定，处于介稳状态；

组成在曲线两拐点之间：共混体系自发分离成相互平衡的两相。

临界点：相互平衡共存的两相相互重合而形成均相的重合点

二元体系稳定性的判据：

A) $\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial^2 x_2^2} > 0$ 即ΔG_m—组成曲线是向上凹的组成范围内，均相状态是热力学稳定的或介稳定的。

B）$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial^2 x_2^2} < 0$ 即ΔG_m—组成曲线是向上凸的组成范围内，均相状态是热力学不稳定的。

C）上属两组成范围的边界由下式决定：

$$\frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial x_2} = \frac{\partial \Delta \mu_2}{\partial x_2} = 0$$

D）对大多数低分子物二元体系，温度升高时，不稳定区逐渐消失，在临界点满足：

2、聚合物—聚合物二元体系相图

聚合物共混物相容性：两种聚合物形成均相体系的能力

miscibility 热力学相容性，$\Delta G_m \leqslant 0$

分子链程度上的相互缠结

compatibility 混容性，获得比较均匀和稳定的形态结构为目标——工程相容性

immiscibility——热力学不相容，大多数聚合物共混物属于热力学不相容体系（如PE/PP）

incompatibility——混容性差，聚合物分散不均匀……

部分相容性？

表 2 1　室温下可以任意比例相容的聚合物对

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
聚氯乙烯	α-甲基苯乙烯-甲基丙烯腈-丙烯酸乙酯共聚物，重量比58：40：2
聚醋酸乙烯酯	聚硝酸乙烯酯
聚苯乙烯	聚2,6-二甲基-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2,6-二甲基-1,4-苯撑醚
聚2,6-二甲基-1,4-苯撑醚	聚2-甲基-6-苯基-1,4-苯撑醚
聚乙烯醇缩丁醛	苯乙烯-顺丁烯二酸共聚物

表 2-2　某些不相容的聚合物对

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

仅当聚合物之间存在很强的相互作用或者组分自身链段之间的斥力大于组分之间链段的斥力时，两种聚合物分子链才可能发生相互缠结，实现完全相容

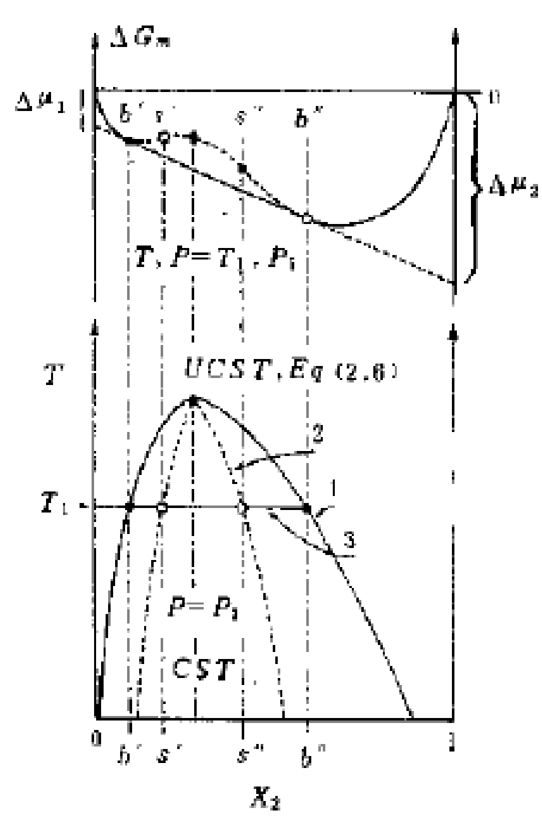


图 2－3　上部：恒温、恒压下二元聚合物体系混合自由焓ΔG_m与组成的关系；S'及S''为旋节点(即曲线的拐点)；下部：该二元聚合物体系的恒压相图

1—旋节线，由式(2－5)定义 2—双结线，由式(2－4)定义 3—连结线；UCST—最高临界相容温度，由式(2－7)定义。

i：s’与s”之间：共混物相分离自发进行，经过旋节线相分离产生两相交错的双连续相结构。

ii：b’和s’及b”和s”之间，共混体系为热力学介稳态，发生成核—增长相分离过程，形成海岛结构。

具有UCST的部分相容二元聚合物体系的混合自由焓ΔG_m与组成的关系

UCST（最高临界共溶温度）：超过此温度，体系完全相容，为热力学稳定的均相体系；低于此温度，为部分相容，在一定的组成范围内发生相分离

如：**NR-SBR**

LCST（最低临界共溶温度）：低于此温度，体系完全相容，高于此温度为部分相容

如：**SAN-PMMA**

聚合物相容性特点：大部分聚合物共混物属于**LCST**体系，而通常存在于低分子溶液中的**UCST**，在聚合物共混物中很少。

聚合物共混物等压相图的几种类型：

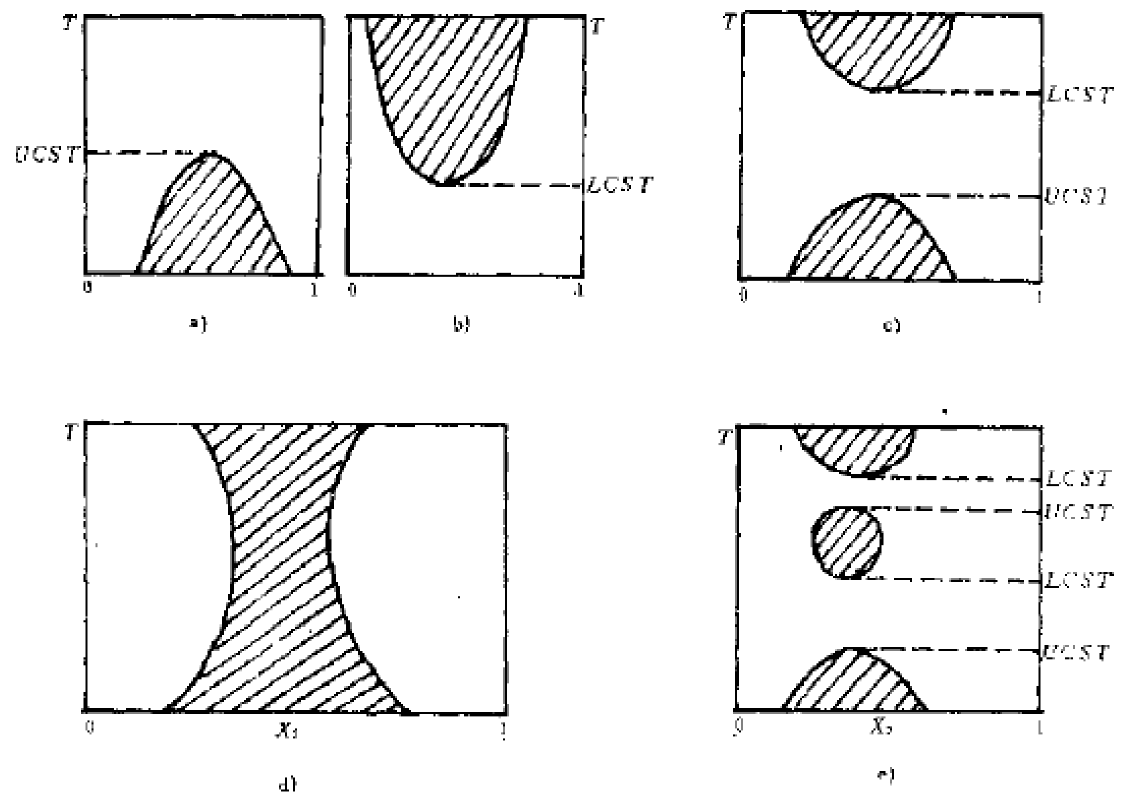


图 2·4 聚合物－聚合物体系等压相图的基本类型，阴影部分为两相区

3、影响聚合物共混物相容性的因素：

- 温度
- 剪切应力
- 分子量
- 极性（官能团）：氢键、离子键等的作用

旋节线相分离（spinodal decomposition)

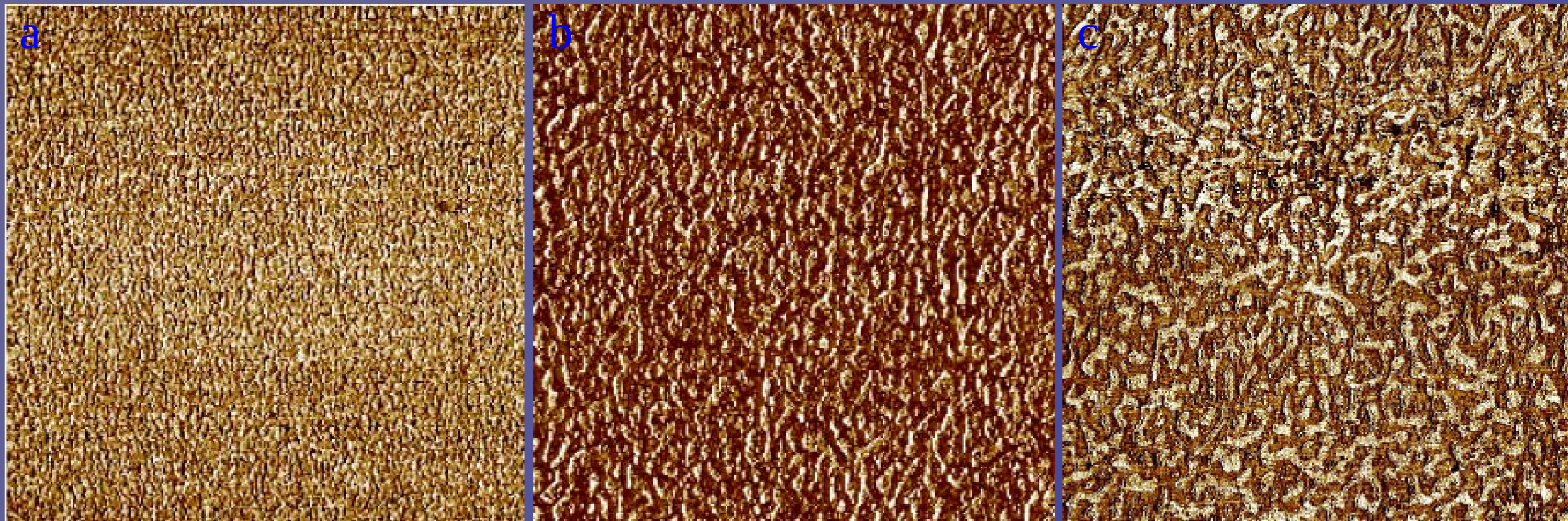


Figure 5-1: The AFM photographs of PP/LLDPE blends obtained via the conventional molding ways and high shear condition. (a) the skin, (b) the middle and (c) the core

高剪切应力有利于不相容共混物形成部分相容的体系

（二）聚合物共混物相容性理论

1、聚合物相容性理论 (略）

2、聚合物相容性判据

- 溶解度参数

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

ΔE_i：组分i的内聚能
V_i：组分i的摩尔体积

$|\delta_1 - \delta_2|$越小越有利于相容

聚合物/溶剂体系：

$$|\delta_1 - \delta_2| \le 1.5$$

聚合物/聚合物体系：

$$|\delta_1 - \delta_2| \le 0.5$$

溶解度参数的测定：

I：估算法：

即根据聚合物的结构单元来估算聚合物的溶解度参数：

$$\delta = \frac{d\sum G_i}{M}$$

d—密度；**M**—分子量；

G_i 组成分子的化学基团摩尔吸引常数

II：浊度测定法：

将聚合物溶于一种溶剂中，选择一种与该溶剂互溶的该聚合物的沉淀剂进行滴定，直到出现浑浊，该聚合物的溶解度参数满足：

$$\delta_p = \frac{1}{2}(\delta_s + \delta_m)$$ 其中：$$\delta_m = \phi_s\delta_s + \phi_g\delta_g$$

III：溶胀法：

原理：溶解度参数与聚合物溶解度参数最接近的溶剂对聚合物有最大的溶胀作用。

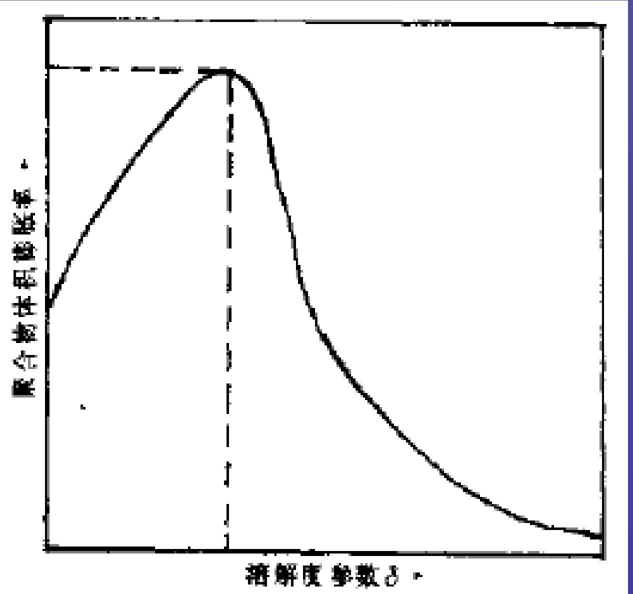


图 2－6 溶胀法测定聚合物溶解度参数

交联聚合物

- **Huggins-Flory作用参数：** $\chi_{1,2}$

两种聚合物相容的条件：$\chi_{1,2} \le (\chi_{1,2})_c$

根据聚合物二元体系偏摩尔混合自由焓求得共混物开始发生相分离时的$(\chi_{1,2})_c$

$$(\chi_{1,2})_c = \frac{1}{2}[(\frac{1}{m_1})^{1/2} + (\frac{1}{m_2})^{1/2}]$$

分子量越大，$(\chi_{1,2})_c$越小，越不容易相容

（三）聚合物相容性研究方法

1、玻璃化转变法研究聚合物相容性：

基于两种聚合物分子级水平的混合程度：

相容：分子级水平完全混合，体系为均相体系，共混物只有一个T_g。（如**LLDPE/LDPE**）

完全不相容：两组分在共混物中形成界面清晰的两相结构，此时共混物表现出两个T_g，分别为两种均聚物的T_g。（如：**PP/PS**）

部分相容：两种聚合物的分子链可相互扩散，形成一厚度的界面层，界面层在共混物中的作用不可忽略，共混物虽仍然表现出两个T_g，但两者相互靠近，某些情况下甚至出现第三个T_g，即界面层的T_g。

2、其它方法：

❖ 红外光谱法：

根据两种聚合物分子间是否存在强的相互作用及其在红外吸收光谱上谱带的偏移情况来判定聚合物共混物的相容性。只能作定性而不能定量的分析。

❖ 反气相色谱法

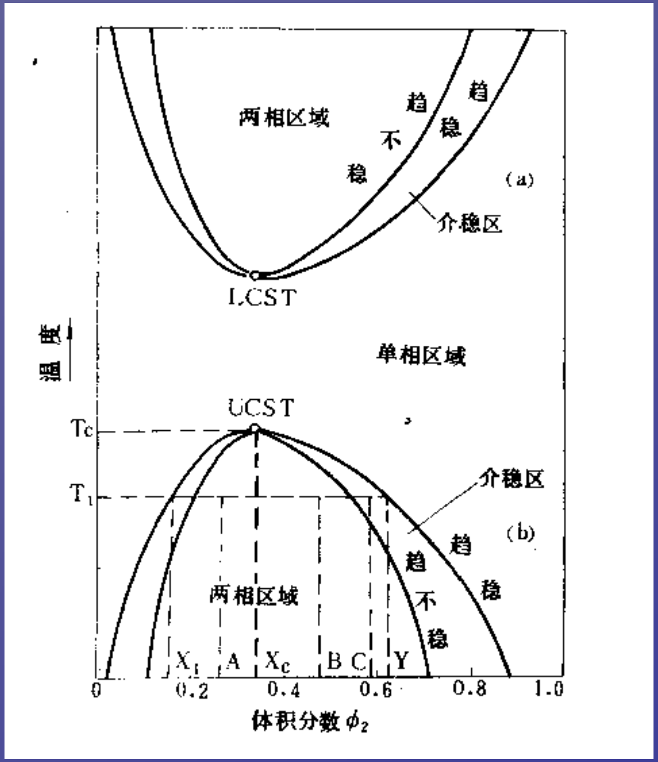
借助于流动相中的已知挥发性溶质来测定固定相的成分和性质。

❖ 粘度法

利用聚合物共混物的溶液粘度特性来判断共混物相容性。（稀溶液粘度法）

（四）聚合物共混物相分离机理

液－液相分离过程



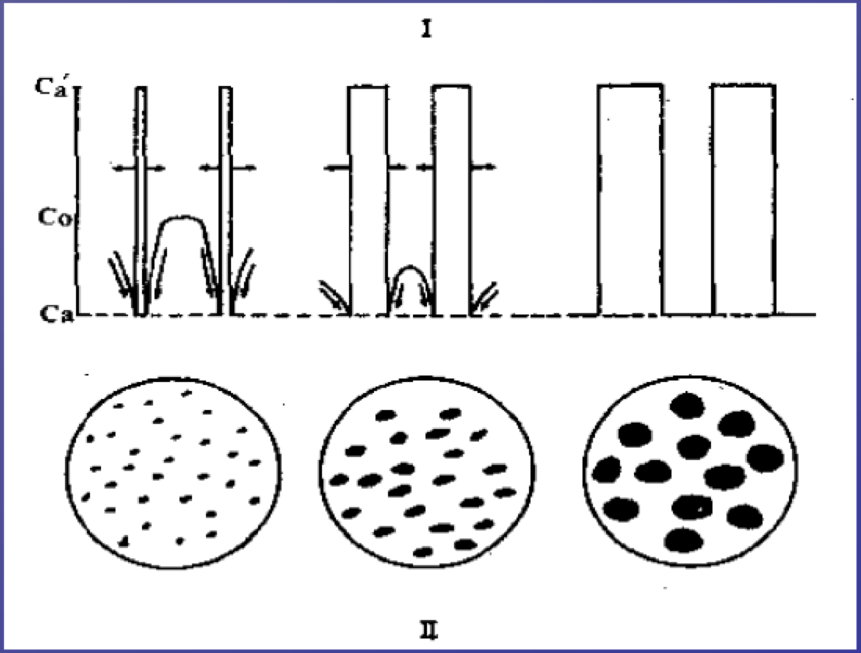
具有LCST和UCST二元共混体系的相图

相容区、亚稳区和不相容区

1、成核增长机理（NG）

成核由浓度的局部涨落引起，成核活化能与形成一个核所需的界面能有关，即依赖于界面张力系数和核的表面积。

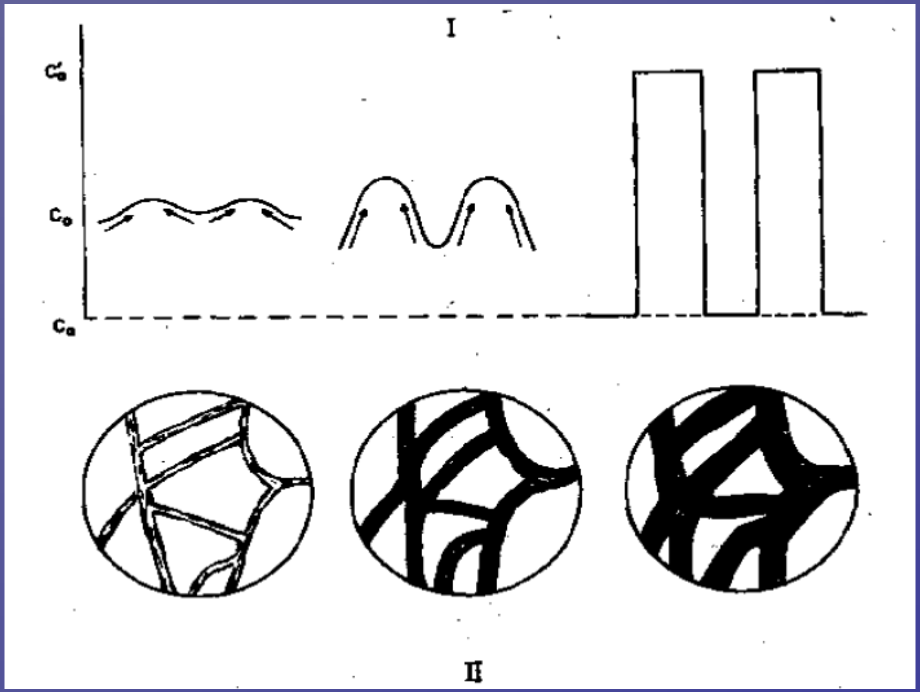
形态结构为：珠滴/基体型（海岛结构）



由成核和增长产生相分离的机理图解

（I）：浓度分布的一维演变图，（II）所形成相结构的二维图

2、旋节分离机理（SD）



按旋节分离机理的相分离图解
（I）：浓度分布的一维演变图
（II）：所形成相结构的二维图

相畴（即微区）尺寸的增长：

- 扩散
- 液体流动
- 粗化

三维共连续结构（**co-continuous phase morphology**)

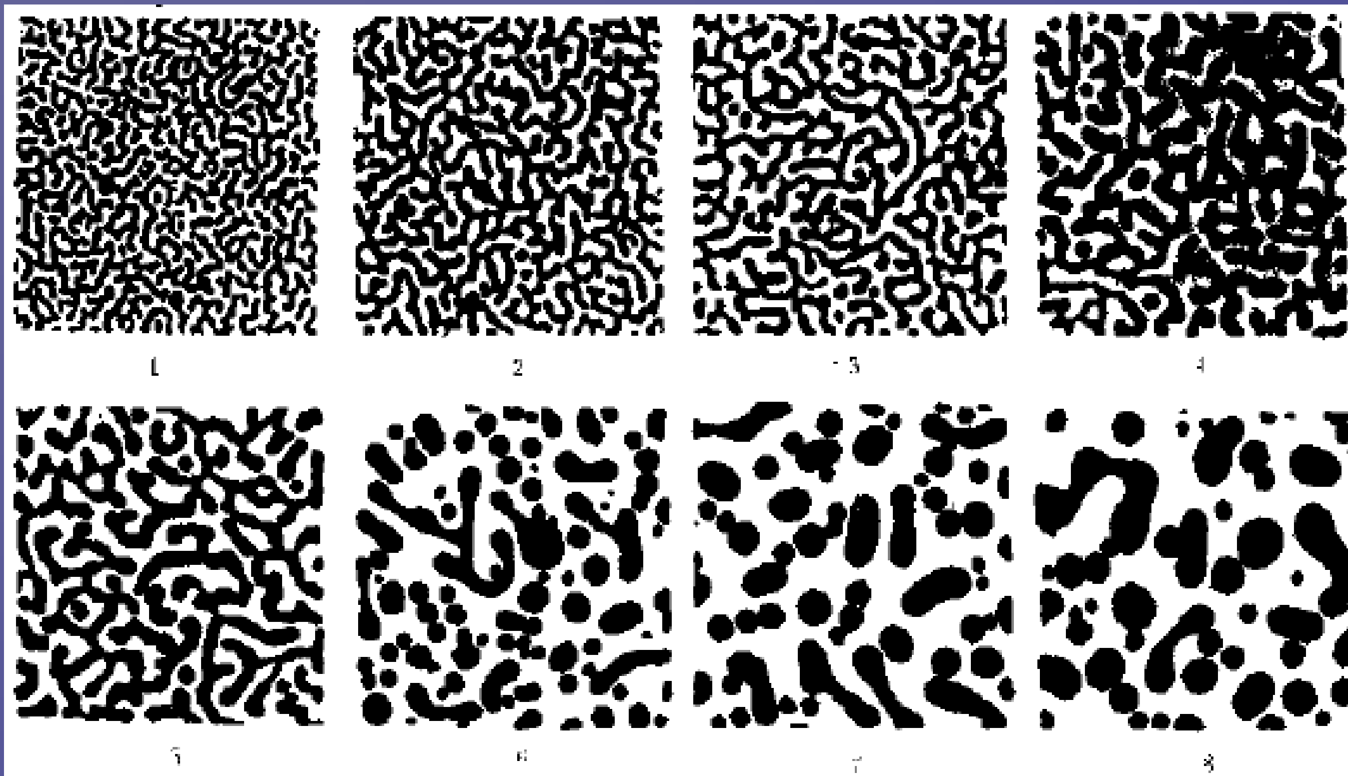
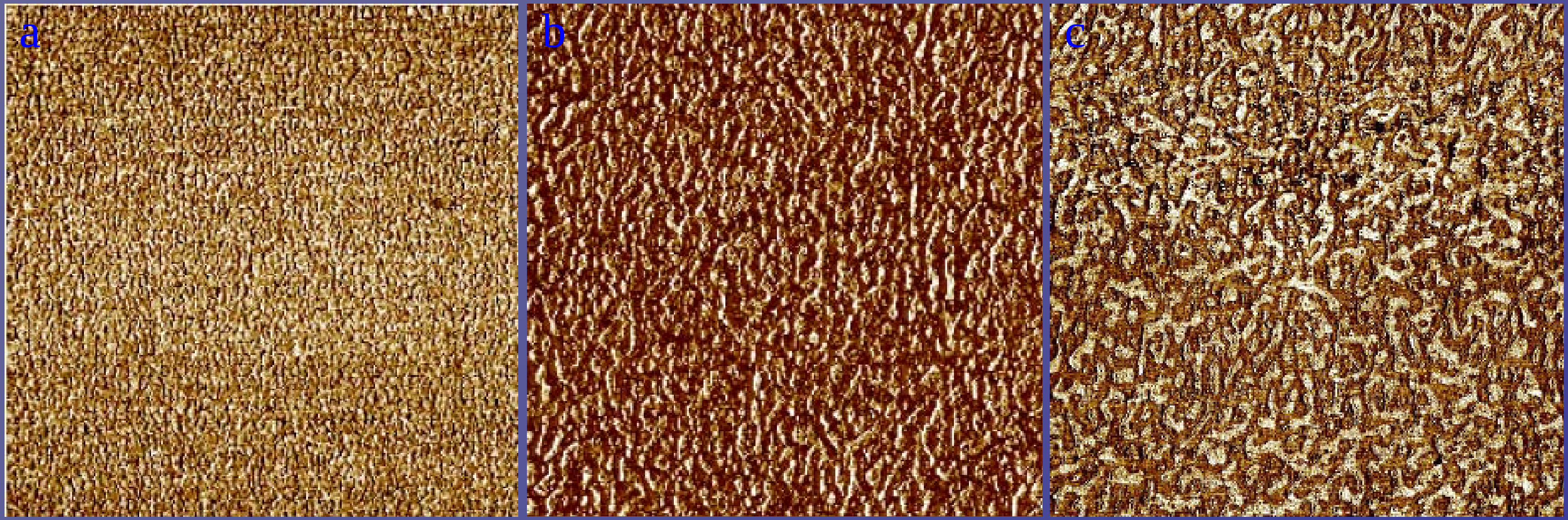


图 2－9 聚合物－聚合物体系按SD机理进行相分离时，形态结构的发展过程

聚合物—聚合物体系按SD机理进行相分离时，形态结构的发展过程

PP/LLDPE（50/50）



旋节线相分离（spinodal decomposition)

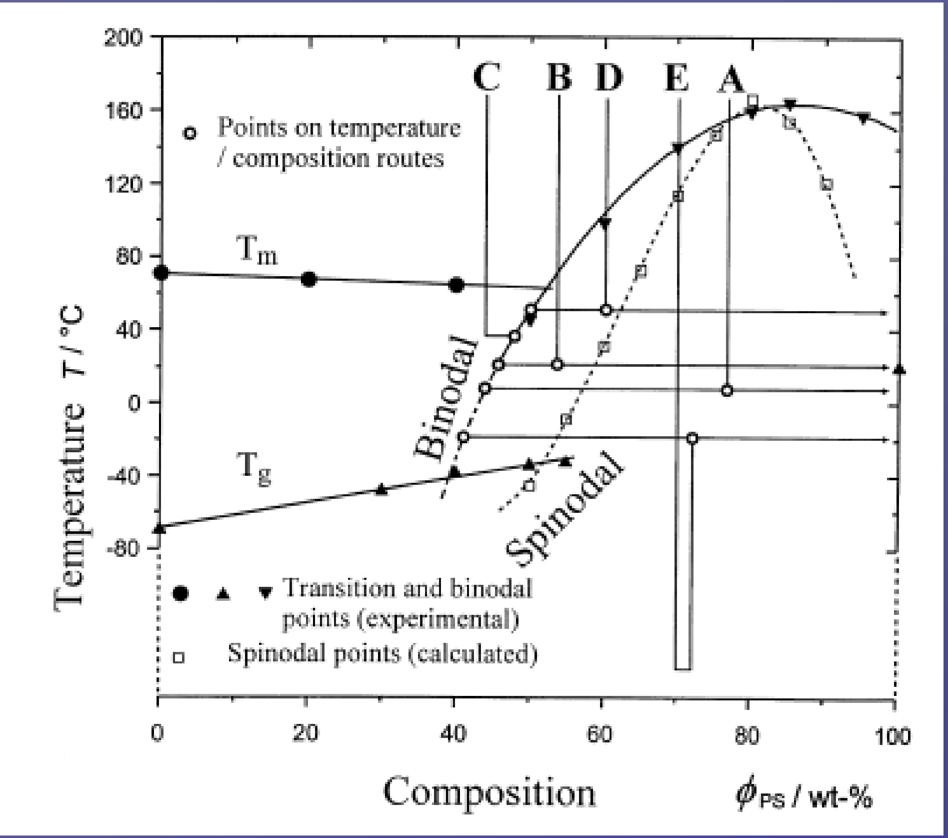
旋节相分离形成双连续结构与相逆转形成双连续结构的区别：

ⅰ：SD起始于均相的，混容的体系，经过冷却进入旋节区从而产生相分离；相逆转是在不混容共混物体系中形态结构的变化。

ⅱ：SD可发生于任意浓度，而相逆转仅限于较高的浓度范围。

ⅲ：SD产生的相畴尺寸微小，在最初阶段为纳米级，而相逆转导致较粗大的相畴，尺寸为0.1~10μm。

含结晶性聚合物共混物的相分离过程：



Phase diagram of Polycaproloactone/Polystyrene (PCL/PS, 聚己内酯/聚苯乙烯) blends

A：旋节相分离和结晶同时进行

B：双节线相分离和结晶同时进行

C：结晶诱导相分离

D：相分离诱导结晶

E：共混物淬冷到玻璃态，随后加热过程中发生旋节相分离，同时诱导聚合物结晶。

（五）不相容聚合物共混物增容技术

1、增容剂改善不相容聚合物共混物相容性

☞ 非反应性增容剂

嵌段或接枝共聚物的应用

增容作用：

降低两相之间界面能

在聚合物共混过程中促进相的分散

阻止分散相的凝聚

强化相间相互作用

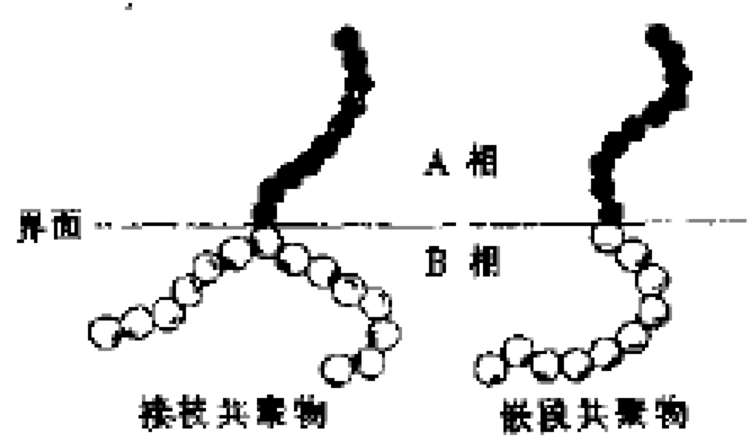


图 7－1 非反应型增容剂作用模型

增容原理：

——增容剂依靠在其大分子结构中同时含有与共混组分相同的聚合物分子链，因而可在两相界面处起到“乳化”作用或“偶联作用”，使两者相容性得到改善。

☞ 反应性增容剂

增容原理：

——这类增容剂与共混的聚合物组分之间形成新的化学键，故又称为化学增容，属于一种强迫性增容。

增容剂：含有可与共混组分起化学反应的官能团。

- 外加反应性增容剂与共混聚合物发生化学反应而增容
- 使共混聚合物组分官能化，并凭借相互反应而增容

A：“就地”反应形成增容剂

原位反应形成增容剂，通过强烈的机械剪切力作用在聚合物大分子链上形成具有增容作用的接枝或嵌段共聚物

如**HIPS**，在共混过程中，**PS**在**PB**上形成接枝共聚物，起到增容作用，显著改善共混物的冲击强度。（与**PS**相比，冲击强度提高**10**倍。）

B：外加反应型共聚物增容剂

与共混聚合物发生化学反应，形成键的结合。

共价键 、氢键、离子键

表 2　反应型共聚物增容剂实例[27]

体系	A 组分	B 组分	增　容　剂
2-1	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(三元共聚物)	尼龙-6/尼龙-6,6 共聚物	苯乙烯-丁二烯共聚物和马来酸酐共聚物
2-2	聚丙烯	尼龙-6	二元乙丙橡胶和马来酸酐共聚物
2-3	聚乙烯	尼龙-6/尼龙-6,6	离聚体;羧基聚乙烯
2-4	聚丙烯或聚乙烯	聚对苯二甲酸乙二酯	丙烯酸接枝的聚乙烯;羧基化的聚乙烯
2-5	尼龙-6,6	丙烯酸酯橡胶或二元乙丙橡胶	苯乙烯-马来酸酐;二元乙丙橡胶接枝的马来酸酐
2-6	聚苯基醚/聚苯乙烯	磺化二元乙丙橡胶或二元乙丙橡胶	磺化聚苯乙烯锌盐和硬脂酸锌

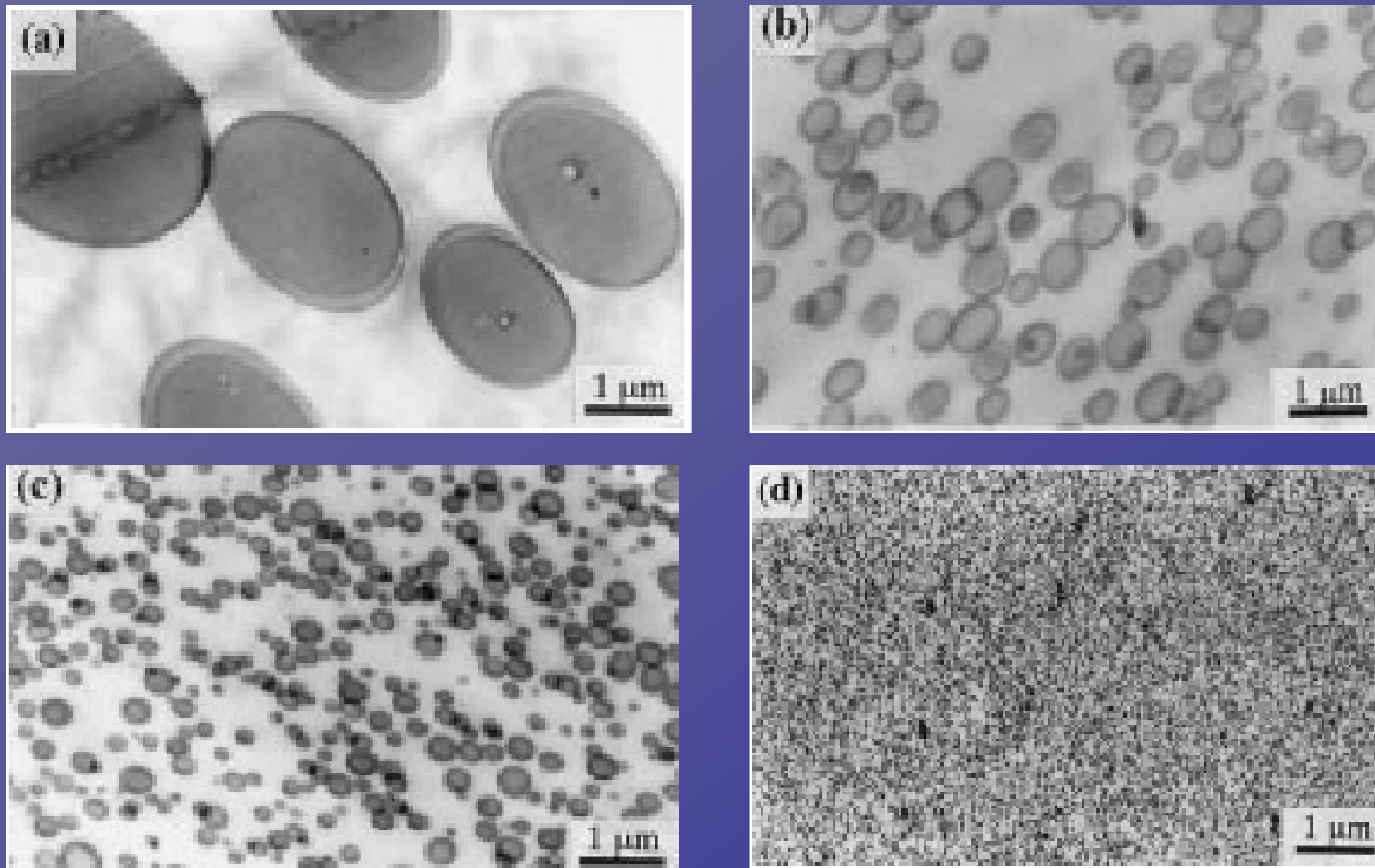


Fig. 4. TEM micrographs of 20/80 PSU/PA blends melt-mixed at 260°C for 8 min (rotor speed; 100 rpm): (a) nf-PSU/PA, (b) PSU-triazine/PA, (c) PSU-epoxy/PA, and (d) PSU-PhAH/PA.

表 7-1 反应型增容剂与非反应型增容剂的优缺点

	反应型增容剂	非反应型增容剂
优　点	1.用量少，效果好 2.成本低	1.无副作用 2.使用方便
缺　点	1.易因副反应造成物性下降 2.增容共混过程中混炼以及成型条件控制严格	1.用量较多，效果较低 2.成本较高

2、增容剂的类型：

- 增容剂
  - 高分子型
    - 非反应型
      - 无规共聚物
      - 均聚物
      - 接枝共聚物
      - 嵌段共聚物(A－B型、A－C型、A－B－C型、C－D型等)
    - 反应型(羧酸型、酸酐型、环氧型等)
  - 低分子型(均为反应型)

3、增容对不相容聚合物共混物形态和性能的影响

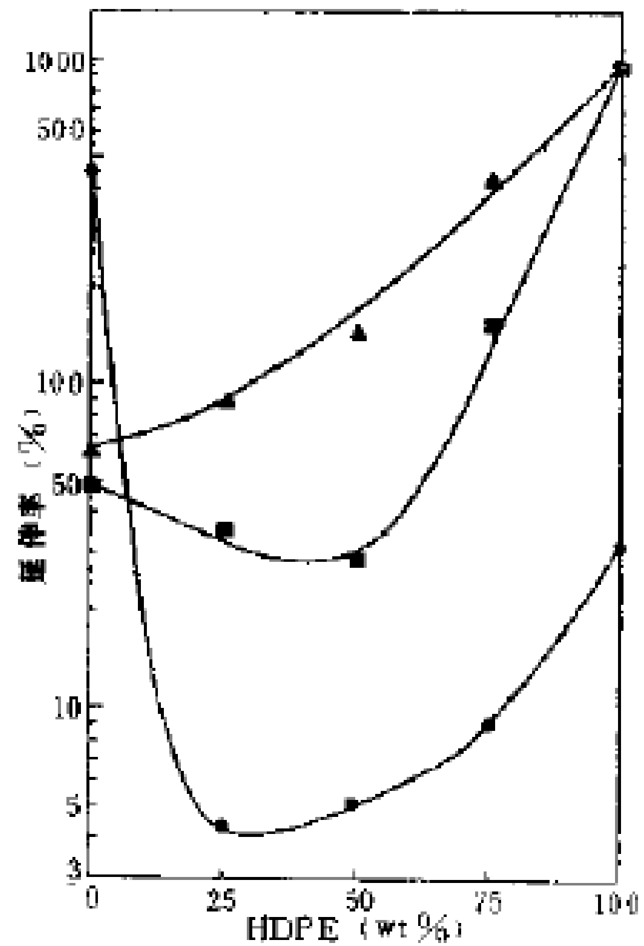


图 7－8 EPR在PP/HDPE共混物中的增容效果

EPR加入量:▲20%，□10%，●0%

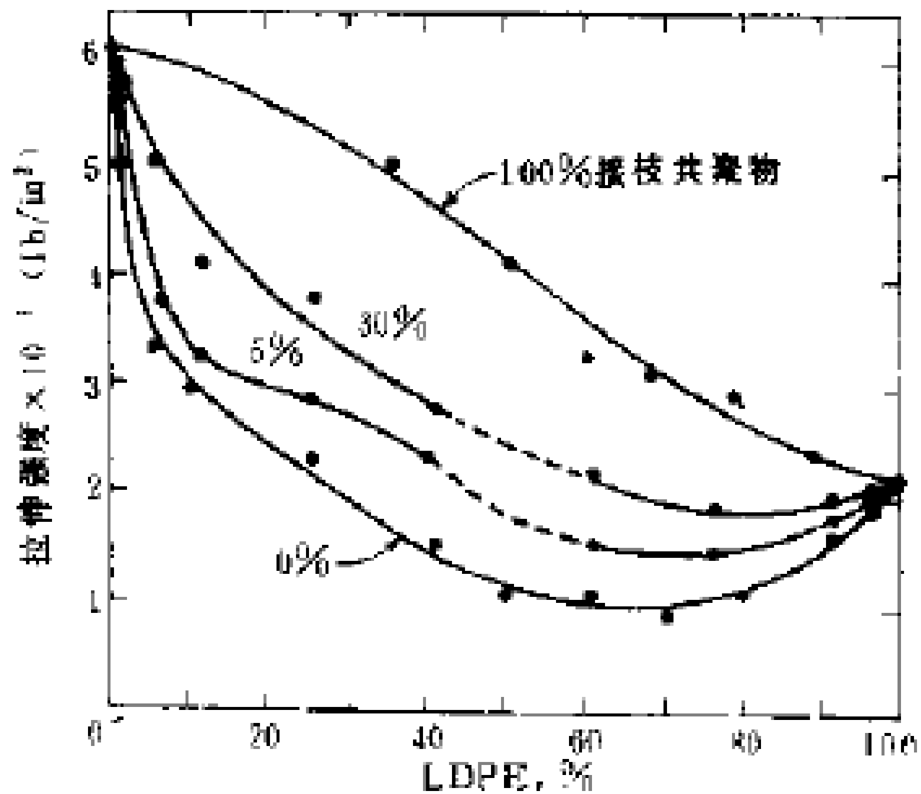


图 7-9 PS/LDPE共混物中加入PS-LDPE接枝共聚物对拉伸强度的影响

注：1 lb/in^2=6.895 kN/m^2

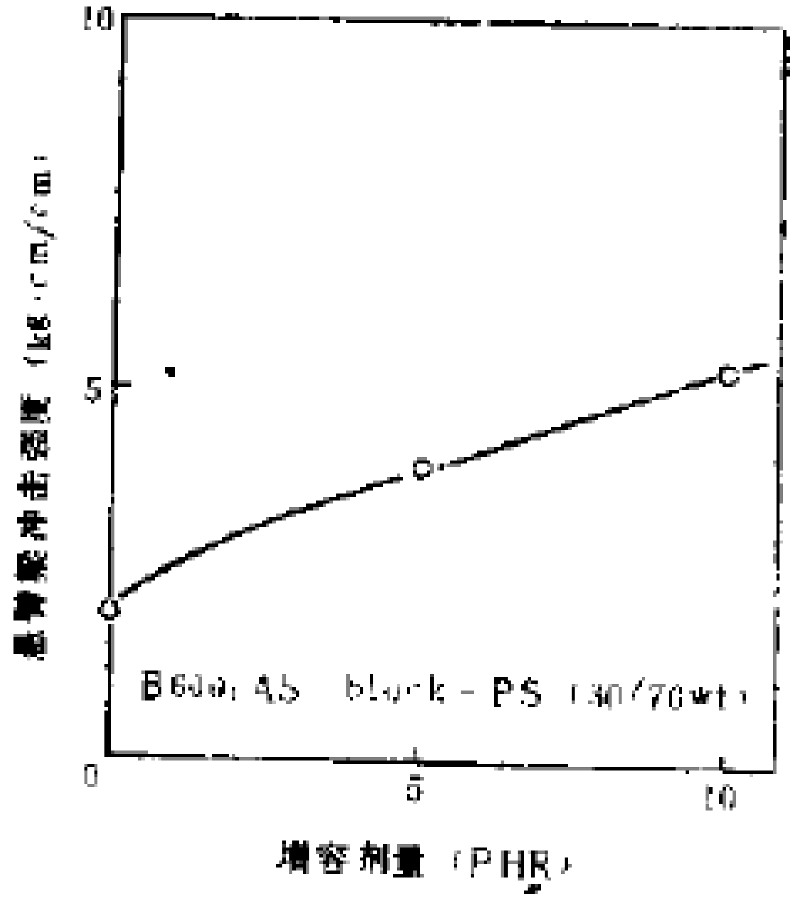


图 7－13 增容剂对ABS/PS(50/50)共混物冲击强度的影响

注:1kg·cm/cm=9.81 J/m

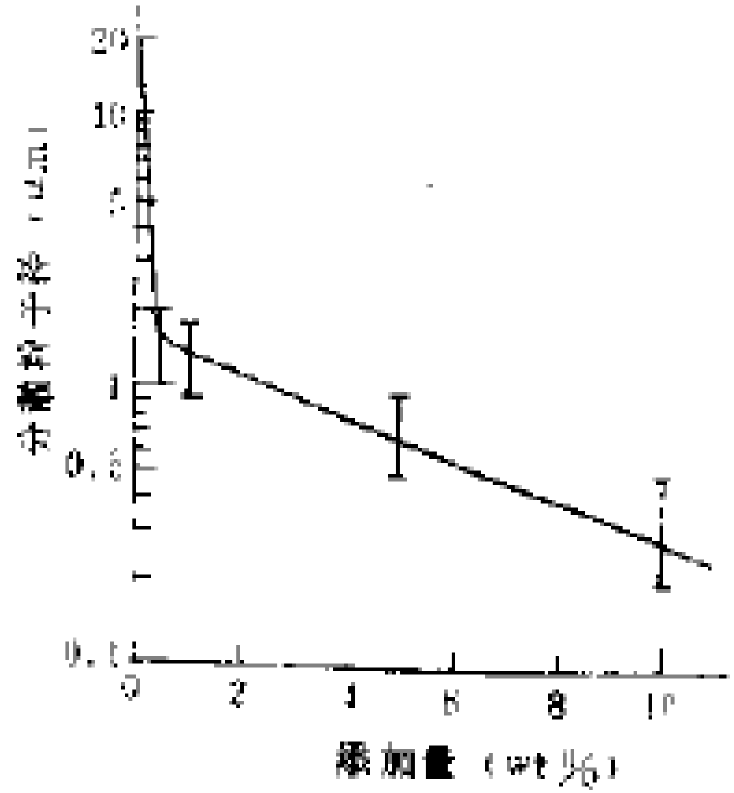


图 7-11 加氢(PB-b-PS)对
LDPE/PS(20/80)共混物
分散相粒径的影响