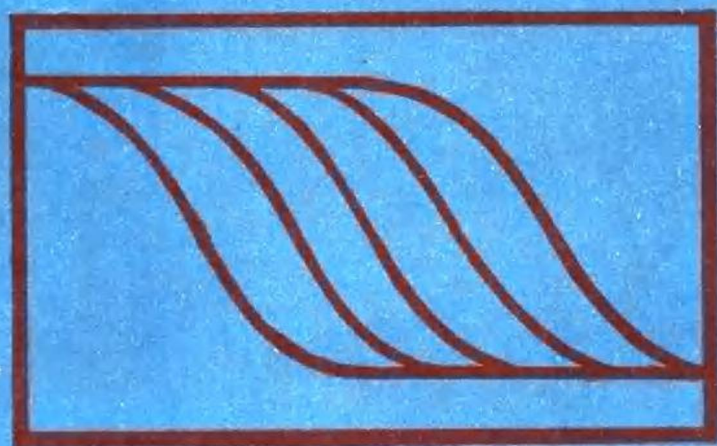


合成聚合物的 分级原理和应用

L. H. Tung (董履和) 主编
南京大学高分子教研室 译



上海科学技术出版社

合成聚合物的分级 ——原理和应用

L. H. Tung (董履和) 主编
南京大学高分子教研室 译

上海科学技术出版社

内 容 提 要

此书阐述了七十年代聚合物分级方法在原理及实践上的进展与当前这一领域的最新成就。全书共分七章, 主要包括聚合物溶液中的相平衡、分批分级、柱上分级、浊点和浊度滴定、共聚物的分级、凝胶渗透色谱法及薄层色谱法。

本书可作为高等院校化学化工系高分子或材料专业的教学参考书, 也可供从事高分子科研人员参考。

FRACTIONATION OF SYNTHETIC POLYMERS

PRINCIPLES AND PRACTICES

L. H. Tung

MARCEL DEKKER, INC. 1977

合成聚合物的分级

——原理和应用

L. H. Tung(董履和) 主编

南京大学高分子教研室 译

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

总发行所上海发行所发行 上海东方印刷厂印刷

开本787×1092 1/16 印张19.25 字数458,000

1984年11月第1版 1984年11月第1次印刷

印数1—5,000

统一书号: 13119·1150 定价: 3.00 元

译 序

翻译此书是为了教学与科研工作的需要。对高分子科研工作者来说,合成聚合物分级的知识是必不可少的。七十年代以来高聚物分级方法有了较大进展,原有的经典方法有的已被淘汰或加以更新。凝胶色谱法则被公认为是高聚物分级方法的一项突破。本书第六章凝胶色谱法由编者董履和博士及 J. C. Moore 博士合写,两人都对凝胶色谱法作出过重大贡献。董履和博士曾三次来我国讲学。

其他各章亦由各领域的著名学者撰写,如日本京都大学 H. Inagaki 教授、美国 Michigan 高分子学院 H. G. Elias 教授、法国 P. Callot 教授等。

由于原著每一章的作者不同,在笔调及讨论问题的深度上可能有所差异。但每一章均可自成体系,读者可系统地阅读,也可根据需要分别阅读有关章节。

本书第一章由王源身译、杨昌正校;第二章由蔡士德译、王源身校;第三章由杨昌正译、黄圆富校;第四章由黄圆富译、杨昌正校;第五章由顾庆超译、王源身校;第六章由曾绍基译、程镕时校;第七章由王源身译、顾庆超校。

由于译者水平有限,错误在所难免,深盼读者提出意见,以便进一步修改。

译 者

一九八一年八月

前言

这是近十年中出现的第二本有关聚合物分级题材的书。在十年之内，发生了相当大的变化。凝胶渗透色谱法当时是不成熟的，现在则是重要的聚合物分级技术之一。当时聚合物表征工作的大部分力量用在平均分子量的单点测定上，而分子量分布（一种一维多点测定）当时只用来测定特殊的样品。现在，一维分布分析已经作为常规分析，当需要平均分子量时可以从分布数据算出。测量各种不同共聚物的二维分子量分布及组分分布的方法，已有了显著的进展。因此，需要有一本关于聚合物分级的重要而实用的方法的新书，这种需要有希望能由本书来满足。

第二章至第五章所叙述的分级方法主要是根据聚合物溶液中的相分离。所以第一章致力于相平衡时适用的聚合物溶液的原理。两种色谱法（GPC 及 TLO）的理论分别在其相应的章节中讨论，所有方法都是针对合成聚合物的分级。在溶液中，合成聚合物是柔顺的链状分子，且通常是疏水性的。天然高聚物通常较为僵硬而亲水，且分析方法不同。本书不讨论天然聚合物。

我非常感谢所有特约作者的努力。完成本书比预期花了长得多的时间。我也感谢 Dow 化学公司的研究经理部允许我担任编辑并给予的方便，好友 Virginia Parsons 夫人的秘书工作给我的协助也是非常宝贵的。

L. H. Tung (董履和)

符 号 表

- a_i, a_1 ——组分 i 的活度、组分 1(溶剂)的活度; 相对于纯液体组分的标准状态。
 A_2 ——渗透压状态方程式中的第二维里系数(与溶质浓度以重量/体积为单位的一致)。公式(1-72)。
 $A_2^{(L)}$ ——根据格子理论得到的第二维里系数。公式(1-73)、(1-75)。
 A_3 ——第三维里系数。
 B ——对称溶液的非理想参数。公式(1-38)、(1-39)。
 C ——溶质浓度, 重量/体积。
 g ——非组合性混合自由能参数, 依赖于浓度和温度。公式(1-93)。
 $G, \Delta G, \Delta G_M$ ——Gibbs 自由能(自由焓); 自由能变化、混合自由能。
 $\Delta \bar{G}_i, \Delta \bar{G}_1$ ——组分 i 的偏摩尔溶解自由能; 偏摩尔稀释自由能。
 G_{ij} —— $\partial^2 \Delta G_m / \partial x_i \partial x_j$ 。
 $h(z)$ ——第二维里系数中的分子量依赖因子。公式(1-75)、(1-77)。
 $\Delta H_m, \Delta \bar{H}_i$ ——混合热(焓); 偏摩尔混合热。
 $\Delta H_{f1}, \Delta H_{f2}$ ——组分 i 的熔化热、溶剂的熔化热、聚合物的熔化热。
 k ——Boltzmann 常数。
 M, M_n, M_w, M_z ——分子量; 数均、重均及 z -均分子量。
 n, n_i ——摩尔数; 组分 i 的摩尔数。
 N, N_i ——分子数目; 组分 i 的分子数目。
 P ——压力。
 p ——几率。公式(1-98)。
 R ——气体常数。
 R ——相体积比 V''/V' 。公式(1-124)。
 $S, \Delta S_m, \Delta \bar{S}_i$ ——熵; 混合熵; 组分 i 的偏摩尔溶解熵。
 S ——均方根回转半径。公式(1-99)。
 T ——绝对温度(或注明时表示摄氏温度)。
 T_c, T_t ——临界溶解温度; 沉淀阈温度。
 $\bar{V}_i$ ——组分 i 在溶液中的(偏微)比容。
 V, V_i, V_u ——体积; 组分 i 的摩尔体积; 聚合物链中化学重复单元的摩尔体积。
 V', V'' ——平衡时稀相和浓相的体积。
 W ——每链的交换能。公式(1-48)。
 W_x ——未稀释非均匀聚合物中 x -聚体的重量分数。
 $W(M)$ ——分子量分布函数。
 x ——每聚合物分子的链段数, 也就是聚合物和溶剂的摩尔体积比 V_2/V_1 。
 $\bar{x}, x_w, x_z$ ——平均(数均) x 、重均 x 、 z -均 x 。

- w_i ——组分 i 的摩尔分数。
 z ——液体为格子的配位数。公式(1-48)。
 θ_i ——组分 i 的冰点降低: $T_i^0 - T_i$ 。公式(1-168)。
 Θ ——Theta 温度(Flory 温度), 即分子量为无穷大时的极限临界共溶温度。
 Θ_U, Θ_L ——上临界点和下临界点的 Theta 温度。
 κ_1 ——稀溶液混合焓参数。公式(1-66)。
 λ ——Koningsveld 等理论的分子尺寸参数。公式(1-99)。
 μ_i, μ_1, μ_2 ——组分 i 的化学势、溶剂的化学势、聚合物的化学势。
 μ_i^0 ——纯液体组分 i 在标准状态的化学势。
 μ_i^E, μ_1^E ——组分 i 的过量化学势、溶剂的过量化学势。
 Π ——渗透压。
 σ ——表征两相间 x -聚体分布的参数。公式(1-120)、(1-122)。
 ϕ_i, ϕ_1, ϕ_2 ——组分 i 、溶剂、聚合物的体积分数。
 ϕ_i', ϕ_i'' ——平衡时稀相和浓相中组分 i 的体积分数。
 ϕ_{2c}, ϕ_{2t} ——聚合物在临界点、沉淀阈的体积分数。
 $\phi_s, \phi_{sc}, \phi_{st}$ ——非均匀聚合物在溶液、临界点、沉淀阈的总体积分数。
 χ ——混合自由能参数。公式(1-94)。
 χ_H, χ_S ——热和熵对 χ 的贡献。公式(1-107)。
 χ_1 ——Flory-Huggins 理论中不依赖于浓度的聚合物-溶剂相互作用参数。公式(1-53)以及以后的公式中。
 χ_{ij} ——组分 i, j 在多组分混合物中的 Flory-Huggins 相互作用参数。
 ψ_1 ——稀溶液混合熵参数。公式(1-67)。

目 录

第一章 聚合物溶液中的相平衡

..... [Edward F. Casassa] (1)

- I. 绪言1
- II. 液体混合物的热力学1
- III. 溶液理论7
- IV. 双组分聚合物-溶剂体系中的
相平衡.....14
- V. 多组分体系中的相平衡.....24
- VI. 结晶相的分离.....38
- 参考文献.....41

第二章 分批分级

..... [Kenji Kamide] (45)

- I. 引言.....45
- II. 理论基础.....46
- III. 原始聚合物的分子特征对相分离
的影响.....50
- IV. 制备分级的操作条件.....67
- V. 分析分级00
- VI. 逐步再分级104
- VII. 逐步溶解法与逐步沉淀法的比较105
- 附录109
- 参考文献110

第三章 柱上分级

[Edward M. Barrall II,
Julian F. Johnson and
Anthony R. Cooper] (112)

- I. 引言112
- II. 实验技术和数据处理113
- III. 理论进展119
- IV. 分级效率的评价120
- V. 无定形聚合物的分级124
- VI. 结晶聚合物的分级130
- VII. 共聚物的柱上分级134
- VIII. 制备规模的分级137
- IX. 其他有关的研究140
- X. 总结142
- 参考文献143

第四章 浊点和浊度滴定

..... [H. G. Elias] (146)

- I. 序言146
- II. 热力学理论148
- III. 一般的实验步骤151
- IV. 浊点滴定153
- V. 浊度滴定168
- 最近的进展179
- 参考文献179

第五章 共聚物的分级

[Gérard Riess and Pierre
Callot] (186)

- I. 概论186
- II. 不均匀性平均参数的测定188
- III. 分子量和组成分布的同时测定200
- IV. 溶解度分级205
- V. 结论224
- 参考文献225

第六章 凝胶渗透色谱法

[L. H. Tung and John
C. Moore] (231)

- I. 导论231
- II. 测试设备231
- III. 理论236
- IV. 数据处理245
- V. GPC 中的异常现象259
- VI. 特殊应用262
- 参考文献268

第七章 薄层色谱法

..... [Hiroshi Inagaki] (273)

- I. 绪论273
- II. 历史及理论背景273
- III. 吸附剂及展开剂的基本原理274
- IV. 实验技术276
- V. 一般原理280
- VI. TLC 应用实例290
- 参考文献295

第一章 聚合物溶液中的相平衡

I. 绪 言

由于差不多所有的合成高聚物和许多天然高聚物的分子量都有某种程度的不均匀性, 将高分子量的化学上同系列的品种按分子大小分离, 一直是令人较为关心的问题。在高聚物科学定量阶段的早期, 利用溶解度差分级就已经成为确定分子量分布的基本方法, 且长期以来为了分离足够全部物理研究用的窄级分样品, 唯一实际方法只有利用溶解度差分级。仅在最近几年, 由于实验改进以及自动化仪器的商品供应, 才使一个新方法, 即凝胶渗透色谱法分享了溶解度分级的优越性。分级的重要性促进了人们对高聚物-溶剂混合物相平衡研究的更大兴趣, 而对它的任何真正的理解又需要有一个聚合物溶液的基本理论。两个题目都是复杂的, 尽管已逐渐产生了大量的文献, 但仍存在较大的困难。

因为这些问题几乎不能在一章里详尽地加以探讨, 因此, 这里我们想更多地对相平衡热力学作具引言性质的介绍, 而不作全面的综论; 而把更详细的和更实际的专门集中于分级的讨论, 留给本集的其他撰稿者。为了与这一观点一致, 所以对实验研究的处理仅仅是粗略的。我们必须有选择性地叙述许多一般的热力学结果, 而不加以充分证明, 并略去许多专门性质的材料, 对于这些材料我们试图通过列出参考文献而给读者有一些认识。对于一般的热力学结果, 似乎不需要老是注明其出处; 在这里读者可参考如 Lewis 和 Randall^[1]、Guggenheim^[2]、Kirkwood 和 Oppenheim^[3] 等人的经典热力学论文。对于相平衡的一般问题, Willard Gibbs^[4] 的伟大著作被认为是绝对规范的, 而相图的几何性质在 Van der Waals 和 Kohnstamm^[5a] 手下可能得到了最好的说明, Schreinemakers^[5b] 早在 1913 年就已预言了许多后来的工作, 甚至包括了最近的多组分体系的复杂相分离行为的研究, 高聚物的应用在大多数高聚物物理化学的书中都有讨论。在常见的作品中, Tompa 的书^[6], 由于其详尽的讨论而受人注意。

II. 液体混合物的热力学

A. 自由能和相分离

在除了标准大气压力之外没有外力存在下, 一个 r 组分的液体体系, 其热力学平衡的广延性质是 $r+2$ 个独立变量的函数。例如, Gibbs 自由能 (或自由焓) 可以用压力 P 、温度 T 和组分的数量 (如, 摩尔数) $n_1, n_2, \dots, n_r$ 以基本的 (在 Gibbs 所定义的意义) 上微分方程式来表示:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (1-1)$$

其中, 象通常那样, S 及 V 表示熵及体积, 而 $\mu_1, \dots, \mu_r$ 为化学势;

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n} \quad (1-2)$$

若 n_i 以摩尔表示, 则 $\mu_1 \cdots \mu_r$ 为偏摩尔自由能, $r+2$ 个变量完全决定了体系的状态, 包括广度, 但足以决定所有强度性质的变量数就少一个 (如 P 、 T 和 $r-1$ 个摩尔分数或摩尔比). 下面我们通常只对用其强度性质来说明一个体系的状态有兴趣.

显然, r 个化学势在固定 P 和 T 下不能都是独立的; 而通过利用偏微热力学量的加和性:

$$G = \sum \mu_i n_i \quad (1-3)$$

可简单地证明 μ_i 是通过 Gibbs-Duhem 方程式:

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad (1-4)$$

而相互联系的.

引入由于混合而引起的广延量的变化对混合物的讨论非常方便. 感兴趣的量是混合自由能而不是总自由能. 混合自由能是混合物的自由能和未混合的液体组分体系在相同温度及压力之下的自由能之差; 即:

$$\Delta G_M = G(P, T, n_1 \cdots n_r) - \sum \mu_i^0(P, T) n_i \quad (1-5)$$

其中 μ_i^0 是纯 i 在 P 和 T 时的化学势, 根据通常的定义公式:

$$\mu_i(P, T, n_1 \cdots n_r) - \mu_i^0(P, T) = RT \ln a_i(P, T, n_1 \cdots n_r) \quad (1-6)$$

表示了混合物中每摩尔组分 i 的化学势和它的活度 a_i 的关系. 公式 (1-6) 中的化学势之差是体系中组分 i 的偏摩尔溶解自由能 $\Delta \bar{G}_i$, 即将公式 (1-5) 在压力、温度及除 n_i 之外所有的 n 都固定下进行微分:

$$\Delta \bar{G}_i \equiv \left(\frac{\partial \Delta G_M}{\partial n_i} \right)_{P, T, n} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n} - \mu_i^0 = RT \ln a_i \quad (1-7)$$

若指定组分 i 作为溶剂, $\Delta \bar{G}_i$ 叫做偏摩尔稀释自由能.

将 ΔG_M 除以体系中总摩尔数 n , 得到每摩尔的混合自由能, 它是混合物的一个强度性质, 可以写成:

$$\frac{\Delta G_M}{n} = \sum x_i \Delta \bar{G}_i \quad (1-8)$$

其中 x_i 是第 i 组分的摩尔分数.

为了对观察到的混合物的热力学性质进行分析以及理论讨论, 将自由能分离为焓项和熵项特别重要:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M \quad (1-9)$$

一般热力学关系式指出如何由自由能的温度依赖性得到这一分离: 即, 自由能的基本公式, 公式 (1-1) 给出:

$$-\Delta S_M = \left(\frac{\partial \Delta G_M}{\partial T} \right)_{P, n} \quad (1-10)$$

且和公式 (1-9)* 一起, 得到:

$$-\Delta H_M = T^2 \left[\frac{\partial (\Delta G_M / T)}{\partial T} \right]_{P, n} \quad (1-11)$$

这就是 Gibbs-Helmholtz 关系式, 与此相似偏摩尔熵及偏摩尔溶解热是:

* 译者注: 此处应为公式 (1-9), 原文误作公式 (1-1).

$$\Delta \bar{S}_i = -R \left[\frac{\partial (T \ln a_i)}{\partial T} \right]_{P,n} \quad (1-12)$$

及

$$\Delta \bar{H}_i = -RT^2 \left[\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right]_{P,n} \quad (1-13)$$

如果一个除恒压外不受外力作用的封闭体系达到平衡, 则热力学第二定律要求所有对于邻近状态的内能 E 、体积和熵的实际变化要符合:

$$\delta E + P \delta V - T \delta S \geq 0 \quad (1-14)$$

利用附加的约束条件可得到这一般判据的特殊情况: 即, 在恒定 E 及 V 时 S 的变化:

$$(\delta S)_{E,V} \leq 0 \quad (1-15)$$

这表示一个封闭体系的平衡态是其体积及能量恒定时的最高熵值状态, 平衡态当然可能是一种存在不同组分的二相或多相的状态。在很久以前 Gibbs^[4] 已经阐明了在无外力和内束缚(如刚性间隔或半透膜)存在时判断多相共存的依据。它们大概是液体静力学平衡(整个体系压力均匀性)和热平衡(温度均匀性)的条件, 以及任何组分的化学势在该组分存在的每一相中都必须相同的条件。若规定温度和压力为均匀的, 用公式(1-14)及自由能的定义可得到实际变化的条件:

$$(\delta G)_{P,T} \geq 0 \quad (1-16)$$

因此, 在给定 P 和 T 时体系的平衡状态是自由能最低的状态。

B. 双组分混合物

对于一个双液体组分的体系一般关系式的某些推论可以容易地想象出来, 而且这些说明将用来引入可以用于更复杂体系的概念。

在特定压力及温度下, 体系的平衡状态(强度性质)由组分变量的数值(如: 组分 1 的摩尔分数 x_1 或组分 2 的摩尔分数 $x_2 = 1 - x_1$) 所决定, 因此平衡状态在 ΔG_M 对组成所作图上规定了一条曲线, 若二个组分在整个组分区域内都是可混溶的, 这一曲线如图 1-1 $AGLKF$ 所示, 在任何地方都将显示正曲率, 这与稳定性的准则要求 ΔG_M 为负值相一致, 在这种情况下, 曲线上没有哪二点能共切线。缺乏最后一个条件将意味着同一化学势能表征二个不同的状态。自由能曲线的任一切线的斜率为:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial (\Delta G_M/n)}{\partial x_2} \right]_{P,T} &= \Delta \bar{G}_2 - \Delta \bar{G}_1 \\ &= \mu_2 - \mu_1 - (\mu_2^0 - \mu_1^0) \end{aligned} \quad (1-17)$$

它可以容易地如已指出的那样, 通过微分加以检证, 并且在固定压力及温度下为如下形式的二组分 Gibbs-Duhem 关系式来检证:

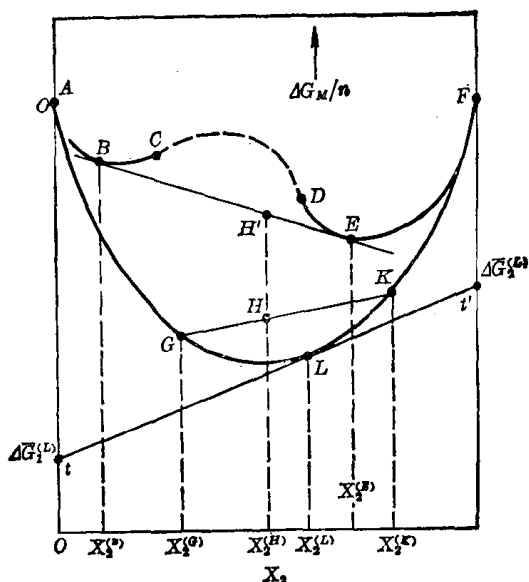


图 1-1 显示完全混溶(曲线 $AGLKF$)和不完全混溶(曲线 $ABCDEF$)的双组分液体体系混合自由能对摩尔分数作图

$$(1-x_2)d\mu_1+x_2d\mu_2=0 \quad (1-18)$$

考虑图 1-1 的几何图形,可以看出直线 tt' 在点 L 和上面的曲线相切,在 $\Delta\bar{G}_1^{(L)}$ 和 $\Delta\bar{G}_2^{(L)}$ 交纵坐标 $x_2=0$ 及 $x_2=1$,即在组成为 $x_2^{(L)}$ 时求得的偏摩尔量. 直线 GHK 是一“结线”连接在自由能曲线 $AGLKF$ 上的组分为 $x_2^{(G)}$ 和 $x_2^{(K)}$ 的二相. 如果组分为 $x_2^{(H)}$ 的体系能分离成组分为 $x_2^{(G)}$ 和 $x_2^{(K)}$ 的二相,通过此点将得到体系的自由能,而新相的摩尔数 n_G 和 n_K 将由人们所熟悉的杠杆定理所决定:

$$\frac{n_G}{n_K} = \frac{\overline{HK}}{\overline{GH}} \quad (1-19)$$

其中 $\overline{GH}$ 和 $\overline{HK}$ 为标示线段的长度. 然而,按照公式(1-16),二相状态 H 事实上不能存在(不存在能分离出二相的分配),因为它不是一个平衡状态.

上面曲线 $ABCDEF$ 说明了另外一种情况,这里单相体系在一部分组成区域内是不稳定的,自由能曲线有二个转折点(C 和 D 点),结线 $BH'E$ 在点 B 和 E 与曲线相切,表示 $x_2^{(B)}$ 和 $x_2^{(E)}$ 两个组成具有相同化学势: $\mu_1^{(B)}=\mu_1^{(E)}$; $\mu_2^{(B)}=\mu_2^{(E)}$,在 BE 线上各状态,如 H' 代表这些固定组成二相的不同比例. 因为沿曲线段 $BCDE$ 上的单相状态的自由能比二相线上的高,所以它们是不稳定的. 更确切地说,在曲率为正的 BC 和 DE 二段上的状态是亚稳态(相对于邻近状态稳定,但相对于分离为组成 $x_2^{(B)}$ 及 $x_2^{(E)}$ 的二相不稳定)有时可以实现;在曲率为负的线段 CD 上的状态是绝对不稳定的,且不可能被观察到.

将公式(1-18)重排得下列形式:

$$-\frac{d(\mu_2-\mu_1)}{dx_2} = \frac{1}{x_2} \frac{d\mu_1}{dx_2} \quad (1-20)$$

从普遍的经验可以断定,当 x_1 趋近于 1 时组分 1 必定遵守 Raoult 定律*,可以看出 $d\mu_1/dx_2$ 在这一极限是负值,且为有限值,因此 ΔG_M 对 x_2 作图总是以负无穷大的斜率趋近于 $x_2=0$,相似的论据指出在 $x_2=1$ 时,其斜率为正无穷大.

若在自由能图上加第三维以描述温度变化的影响(我们将不大关心以压力作变量),自由能的图变成一个曲面,其斜率及曲率在固定组成的截面上分别为 $-\Delta S_M$ 和 $-\partial[(\Delta S_M)/\partial T]_{P,n}$. 面的凹陷表明不稳定性,二相平衡状态处在“派生”向上的曲面上,它包含和“原来的”一相面**相切于二点,并且也平行于 ΔG_M 、 x 坐标平面的所有直线.

一般说来,当温度改变时,结线 BE 的长度要改变;且在某一温度,即临界溶解温度,当二相组成变得更相似时,结线可以完全消失而体系变成单相. 点 B 和 E 合并意味着在这时转折点 C 和 D 也同时合并. 在任何温度下

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial x_2^2}\right)_{P,T} = 0 \quad (1-21)$$

而不稳定区域 CD 的消失一定发生在临界点(温度及组成),这样就既可满足公式(1-21),又可满足:

$$\left(\frac{\partial^3 \Delta G_M}{\partial x_2^3}\right)_{P,T} = 0 \quad (1-22)$$

稳定性还要求四级微商为正值.

* 以上叙述对不带电不离解的组分是正确的. 它是当 $x_2 \rightarrow 0$ 时, $d\mu_1/dx_2$ 维持定值的充分条件,但非必要条件.

** 这一名词取自 Gibbs^[1] 的文献.

这些关系也同样可以用化学势来叙述, 显然, 根据 Gibbs-Duhem 公式, 除积分常数外, 一个化学势作为组分的函数可以决定另一个化学势: 斜率的符号相反, 且一个化学势的极大值和另一个的极小值重合. ΔG_M 对 x_2 (或 x_1) 所作的图在整个组成区域内的曲率都是正值, 则表明完全混溶, 这也意味着 μ_1 和 μ_2 分别是随 x_2 的变化而单调减少和单调增加的函数. 但如果存在不稳定区域, μ_1 对 x_2 所作的图将首先出现一个极小, 然后出现一个极大, 相当于 ΔG_M 对 x_2 图上的转折点. 在这二极端之间化学势必有一转折点, 在临界点这三个特征点相吻合, 使得

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2}\right)_{P,T} = 0 \quad (1-23)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x_2^2}\right)_{P,T} = 0 \quad (1-24)$$

相当于公式(1-21)和(1-22), 还有:

$$\left(\frac{\partial^3 \mu_1}{\partial x_2^3}\right)_{P,T} < 0 \quad (1-25)$$

很明显, 下标互换的关系式也是等同的.

一个更有用的表达双组分体系中二液相间平衡的表示法是惯用的相图, 它是由标绘同时存在的相的组成(通常在横坐标)对温度作图而得到; 即, 三维自由能图在 T 、 x 平面上的投影. 在图 1-2 的图解表示中, 画出的等温线 BE 相当于图 1-1 上的曲线; 因此在温度 T^1 时平衡的相组分为 $x_2^{(B)}$ 和 $x_2^{(E)}$, 在更高的温度可溶解间隙 BE 变窄, 并在 T_0 时消失. 假使在 $T > T_0$ 时具有将临界组分为 x_{20} 的单相体系冷却, 它在 T_0 分成只在组分上相差甚小的二相. 对另一组分, 譬如说 $x_2^{(B)}$, 单相体系可以冷却到 T_0 之下直到 T_1 , 这时出现极少量的组分为 $x_2^{(E)}$ 的相; 当体系进一步沿 EE' 冷却到 T_2 , 新的相增多, 同时二相的组成改变. 由于共存曲线是由许多联接二个相的水平结线上的端点(节点)所画成, 所以叫做稳相线(binodial). 根据杠杆定律可以从结线得到二相的相对量: 如, 在温度 T_2 时线段 ME' 和 $E'N$ 的长度分别正比于组成为 $x_2^{(N)}$ 和 $x_2^{(M)}$ 的二相的摩尔数. 若将组成画成质量分数, 则线段的比例给出二相质量之比.

图 1-2 中的虚线叫做亚稳相线(Spinodial), 是 ΔG_M 对 x 图上的转折点(如, 图 1-1 的 C 和 D) 在 T 、 x 坐标平面上投影的轨迹. 很明显, 所有这些点一定要在结线之内, 在临界温度时它们的踪迹一定要和二相界面的踪迹吻合. 如果自由能函数 $\Delta G_M(T, x)$ 已知, 那么用公式(1-21)和(1-22)计算转折点和临界点是一件简单的事情; 但一般不能用解析方法来找出这一函数的相界面(图 1-1 的双切线点).

在图 1-2 中所说明的相图类型, 随温度降低而由单一相分离成二相, 是在普通液体混合物中(例如, 正-己烷+硝基苯)最常遇到的一种, 也是在聚合物-溶剂体系中最常研究的一种. 而且临界点被描述为上临界共溶温度(UCST),

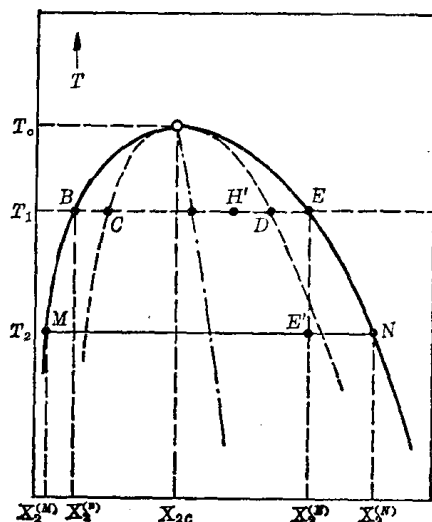


图 1-2 显示上临界共溶温度的双组分体系的 T - x 平面相图稳相线(—)及亚稳相线(---); BE 和 MN 是在温度 T_1 和 T_2 时的结线. 结线的平分线(---)表明可以产生相同量(摩尔)的二相的全部组成, 临界点在 T_0 、 x_{20}

尽管热力学定理并没有要求这种溶解度行为,但还是发现了这样的体系(三乙胺+水),即具有向下凸出的相图,这种情况下温度升高时发生相分离, T_c 叫做下临界共溶温度(LCST)。在某些体系中,包括高聚物溶液,在高温时的 LCST 和低温时的 UCST 都可以观察到,所以单相区域限制在这上面和下面,在著名的尼古丁+水体系中, UCST 在 LCST 上面使二相区域形成一闭合的,粗看象椭圆形的图象。

C. 三组分混合物

沿用上面的方法对多于二组分的体系进行讨论,但除了某些情况外,图解表示变得麻烦

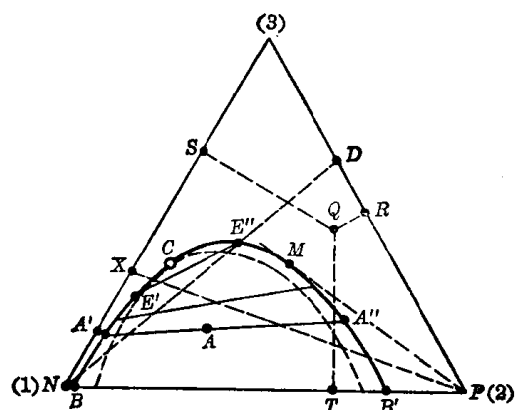


图 1-3 三组分液体体系在恒定温度下的相图。组分 1 和 2 部分混溶(如, 聚合物和不良溶剂); 组分 1、2 都和组分 3 全混溶(聚合物的良溶剂)。(—)是稳相线; (---)是亚稳相线; O 是临界点; AA' 和 EE' 是结线

例混溶, 且任何切面只能交曲面于一点。当垂直的截面显示“微凹”时(象图 1-1 中的上曲线), 表示不稳定性及相分离。为了要得到三角形相图, 我们可以设想, 将一带墨的平面滚过恒定温度的自由能曲面的下边, 同时保持二点接触, 并把轨迹投影到三角形格子坐标上, 曲线表示出的是二个共存相的结线的端点, 所以是一个稳相线。自由能曲面的转折点的投影(如, 图 1-1 的 O 和 D)是一个亚稳相线。

用图 1-3 为例, 可以说明这些显示相分离的三组分相图的特点, Q 点处在一单相区域内。在稳相线 BOB' 下的面积规定了一个二相区域, 由虚线表示的亚稳相联线在二相区域之内, 并且在临界点 O 和稳相线重合。总组成为 A 的体系, 由组成为 A' 和 A'' 的二相组成。 $A'A''$ 与临界点之间还可以有附加的多条结线。必须注意, 因为完整的三组分混合物的 T 、 x_1 、 x_2 相图, 是存在于一个三角形之内的一个曲面, 或几个曲面, 点 O 不象在图 1-2 中那样相当于二组分的温度极限, 在三度空间中临界点连接起来描出了一条曲线。

对常压下 r 组分的一般体系来说, 完整的稳相线或亚稳相线是一个在 r 维超空间中的曲面 $f(T, x_1 \cdots x_{r-1})$ 。

图 1-3 定性地说了一类与高聚物分级有关系的有兴趣的行为。这种体系包含一个不良溶剂(组分 1), 一个聚合物(组分 2), 和一个良溶剂(组分 3)。聚合物和组分 3 可按任何

* 几何学已经证明, 由等边三角形内任一点到三边的垂线之和等于其高。所以, 每个高可以被看作为一个以摩尔分数分度的坐标轴。

或不可能。三组分液体体系仍然是易于直接处理的一种体系。习惯上一个温度的相图表示描绘在一等边三角形上, 每个顶点代表一个纯组分, 对角的边代表另外二个组分的双组分体系的组成区域。三角形内任一点所代表的摩尔分数组成, 由三个从此点到三个边的三根垂线的长度给出*。因此, 图 1-3 相图中的 Q 点的组成为 $x_1:x_2:x_3 = \overline{RQ}:\overline{SQ}:\overline{TQ}$ 。

三维自由能图和二组分的图 1-1 相似, 可以在每个 x_1 、 x_2 、 x_3 点垂直于三角形平面的标度上画 ΔG_M 来描绘, 象图 1-1 不过是这样得到的曲面的一个截面——一个垂直于三角形平面并包含三角形一个边的截面。如果在垂直于三角形的所有截面上曲面的曲率是正值, 则该三组分可以任何比

比例互溶(三角形的 2-3 边); 聚合物和不良溶剂显示出一个大的可溶解间隙(1-2 边), 而二个溶剂是互溶的(1-3 边). 当在溶剂 3 中的起始组成为 D 的聚合物溶液中加入不良溶剂时, 总组成沿直线 $DE''N$ 改变. 在 E'' 开始相分离, 出现组成为 E' 的新相; 随着更多的不良溶剂加入, 新相的组成变成愈来愈不同. 在实际情况下, 顶点 1 附近的单相区域实际上可能是无限小的. 在三组分体系中可能有显现二个或三个临界点的更复杂的相图. Tompa^[6] 指出了若干这种可能性, 这些内容将在下一节中提到.

象双组分情况一样, 三组分体系的 $\Delta G_M(T_1, x_1, x_2)$ 的解析形式允许计算亚稳相线和临界点, 但更加没有简单的方法, 可以从共存相中每个化学势的均一条件来计算稳相线. 混溶的条件(自由能曲面上所有方向的曲率都是正值)可以写为^[6]:

$$G_{22} > 0 \quad (1-26)$$

$$G_{22}G_{33} > G_{23}^2 \quad (1-27)$$

其中 $G_{ij} = G_{ji}$ 表示 $(\partial^2 \Delta G_M / \partial x_i \partial x_j)_{P,T}$, 取 ΔG_M 为 x_2 和 x_3 的函数, 亚稳相线的条件是:

$$G_{22}G_{33} - G_{23}^2 = 0 \quad (1-28)$$

从偏导数的性质以及

$$\frac{1}{n} \left(\frac{\partial \Delta G_M}{\partial x_2} \right)_{x_1} = \Delta \bar{G}_2 - \Delta \bar{G}_1 \quad (1-29)$$

公式(1-28)给出^[6]:

$$\left(\frac{\partial x_3}{\partial x_2} \right)_{(\mu_1 - \mu_1)} = \left(\frac{\partial x_3}{\partial x_2} \right)_{(\mu_1 - \mu_1)} \quad (1-30)$$

所以亚稳相线由这样一些点所决定, 在这些点上 $\mu_2 - \mu_1$ 和 $\mu_3 - \mu_1$ 恒定时的等值线(对于亚稳的单相体系)互切. 此外, 这些等值线一定要在临界点和亚稳相线相切——在那里亚稳相线和稳相线相切, 而且恒定的 μ_1, μ_2, μ_3 的等值线也都要和稳相线相切. 即, 公式(1-30)中的导数等于沿亚稳相线求得的 $\frac{\partial x_3}{\partial x_2}$.

从公式(1-28)可以推测, 在任何组分数 r 的体系中亚稳相线的一般条件为^[4, 7~9]:

$$D \equiv |G_{ij}| = 0 \quad (1-31)$$

其中 D 表示独立的组成变量的 G_{ij} 的 $r-1$ 阶行列式. 临界点的附加条件为:

$$(D_{ik})_i = 0 \quad (1-32)$$

其中 $(D_{ik})_i$ 是用单元 $\partial D / \partial x_1, \dots, \partial D / \partial x_r$ 取代 D 中的 i 行而形成的行列式.

III. 溶液理论

A. 理想溶液和正规溶液

到目前为止, 这种讨论涉及到的是现象上的关系, 不能指望用这些关系来解释特定物理体系的行为. 超出对任何体系有效的观察数据之间的关系之外, 必须借助于一种特定性质的假设, 或者设计能够用来作统计力学计算基础的分子模型. 第二条途径是导致稳固的知识的途径, 这不需要在这里论证, 因为聚合物溶液热力学性质的统计力学推导是在高分子科学历史上较重要的篇章^[6, 10]. 虽然这是一种已写了许多而且可能还要写许多的理论, 我们这里需要的主要是它最早的、最简单的(和最不朽的)部分: Flory 和 Huggins 理论. 为了介绍这个理论, 简短地指明简单混合物模型和聚合物溶液模型之间的某些相似之点和差异将

是有用的。

理想溶液代表非电解质液体混合物热力学中的一级近似。尽管许多简单混合物很好地符合上述行为,而把这概念看成有意义的一个更基本的原因,即非电解质混合物的任一组分在所有其他组分无限稀释的极限时,一定表现出理想行为,理想溶液最好定义为一种每一组分的化学势由下式规定的溶液:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i \quad (1-33)$$

从这里可以推演出二个关于混合熵和混合焓的基本表达形式,二者在一起组成一个等效的定义:

$$\frac{\Delta S_M}{n} = -R \sum x_i \ln x_i \quad (1-34)$$

和

$$\Delta H_M = 0 \quad (1-35)$$

由此也得出在混合时没有体积变化:

$$\Delta V_M = 0 \quad (1-36)$$

且每一组分都服从 Raoult 定律。

下一步的推广是由 Hildebrand^[11] 最初描述的正规溶液,在这种溶液中混合熵由公式(1-34)给出,但混合热不是零。一类溶液,就是 Guggenheim^[12] 定义的对称的或严格正规溶液,其中我们只考虑双组分情况,如适用公式(1-34)以及混合热有以下形式,且 B 不依赖于温度。

$$\frac{\Delta H_M}{n} = Bx_1x_2 \quad (1-37)$$

很明显混合函数对于 $x_1 = x_2 = 0.5$ 是对称的。

相应于公式(1-34)和(1-37)的化学势为:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1 + Bx_2^2 \quad (1-38)$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln x_2 + Bx_1^2 \quad (1-39)$$

最后一项有时用过量化学势 μ_i^E 表示,即 μ_i 和理想值之差,活度系数 γ_i 由下式给出:

$$\gamma_i \equiv \frac{a_i}{x_i} = \exp\left(\frac{\mu_i^E}{RT}\right) = \exp\left[\frac{B(1-x_i)^2}{RT}\right] \quad (1-40)$$

按照公式(1-23)则亚稳相线必须满足:

$$\frac{1}{x_i} - 2(1-x_i) \frac{B}{RT} = 0 \quad (1-41)$$

同时满足公式(1-23)和(1-24)的临界点是在 $x_1 = x_2 = \frac{1}{2}$ 的地方,且 $B/RT_c = 2$ 。

按照公式(1-38)和(1-39),就象 $(\mu_2 - \mu_2^0)$ 是 x_2 的函数那样, $(\mu_1 - \mu_1^0)$ 是 x_1 的函数。这意味着二相共存的 $T-x$ 曲线对称于 $x_1 = x_2 = \frac{1}{2}$, 且一相中的 x_1 等于另一相中的 x_2 。利用这一性质,令二相中的化学势相等,且令每相的 $\Delta x = x_2 - x_1$ 得到:

$$\ln \frac{1+\Delta x}{1-\Delta x} = \frac{B}{RT} \Delta x \equiv 2y \quad (1-42)$$

或

$$\Delta x = \tanh \frac{B\Delta x}{2RT} = \tanh y \quad (1-43)$$

对这一特殊情况, 给定 B 的共存曲线可容易地通过公式(1-43)的图解来建立. 通过 $(2RT/B)y$ 对 y 图上的许多直线和 $\tanh y$ 对 y 图的交点决定结线. 与临界点的计算相符, 只有当 $B/RT > 2$ 时存在 $\Delta x \neq 0$ 的解.

在图 1-4 中, 表示了理想溶液和几个不同 B 值的对称溶液的混合自由能对组成的图. 随着混合热变得吸更多的热, 或温度降低时, 自由能曲线变得较平, 一直到出现临界点, 且当 B/RT 再增加时, 发展成溶解度间隙.

公式(1-34)和(1-37)意味着过量的混合自由能为:

$$\frac{\Delta G_M^E}{n} = Bx_1x_2 \quad (1-44)$$

受到限制较少的对称溶液的定义允许 B 有温度依赖性, 在这种情况下, 公式(1-38)至(1-40)以及公式(1-44)仍旧成立, 但混合熵得到非理想的贡献. 最后, 正规溶液的经验分类, 按照 Hildebrand 和 Scott 的习惯^[13, 14], 包括过量的混合自由能对于摩尔分数不对称的这些体系, 反而表示为简单的形式:

$$\Delta G_M^E = a_{12}V^0\phi_1\phi_2 \quad (1-45)$$

其中 ϕ_1 、 ϕ_2 是体积分数:

$$\phi_i = \frac{n_iV_i}{n_1V_1 + n_2V_2} \quad (1-46)$$

a_{12} 是常数, 且

$$V^0 = n_1V_1 + n_2V_2 \quad (1-47)$$

V^0 是由纯组分的摩尔体积 V_1 、 V_2 计算得到的体系的体积.

仅把大量不同混合物所观察的行为适当地分类这个观点考虑, 理想和正规溶液的概念是有些用处的; 但它们的真正意义在于和分子性质相联系, 以及这种联系提供的远见. 第一我们可以从很简单的模型导出理想溶液的混合熵, 不管这样做看来似乎有不少困难, 我们设想 1, 2, ..., r 种的 $N_1, N_2 \dots N_r$ 分子在混合物中排列在 $N = \sum N_i$ 点的格子中(或单元中), 且计算可以区别的排列数 $\Omega = N! / \prod_i N_i!$, 假定每种分子是不可能区别的. 再假设每种排列具有相同的能量, 即相同的可能性, 利用统计力学的基本假设, $S = k \ln \Omega$ (k 表示 Boltzmann 常数), 得到适用于任何宏观体系的公式(1-34). 不同品种的分子要容纳在同样格子中, 需要分子大小相似; 而能量不随构型而改变(因此组分混合后没有热效应)要求所有近邻对这格子的相互作用能都相同, 不管它们的个性如何, 这些要求使人们想起, 近似于理想热力学行为的真正混合物, 很可能是由化学结构和分子大小相似的品种组成——在这点上同位素的混合物大概是其极端, 实验充分肯定了这些预计.

为了得到严格正规的双组分溶液的性质, 通过引入一个在相似与不相似的分子间接触的能量差使格子模型有所改动. 对于组分 1 和 2 的虚构的格子仍是相似的, 配位数为 z , 且假定成对接触的能量有加和性. 当将种类 1 的一个分子由纯 1 体系的格子点中间取出, 并以一个从纯 2 体系中取出的种类 2 的分子换置时, z 个 1、1 键(或接触)和 z 个 2、2 键被打开,

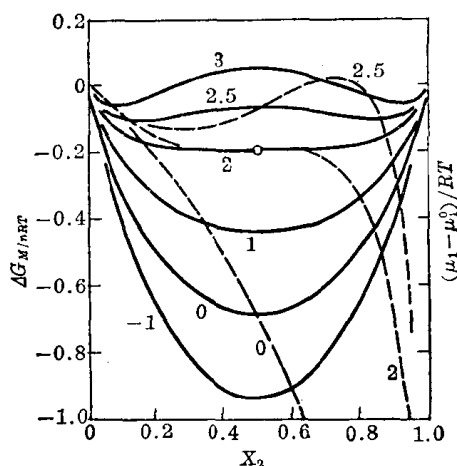


图 1-4 双组分对称溶液的混合自由能 (—), 其中 $B/RT = -1, 0$ (理想溶液), 1, 2, 2.5, 3; 组分 1 的化学势 (---), 其中 $B/RT = 0, 2, 2.5$. 圆圈号表示在 $(x_2 = 0.5, B/RT = 2)$ 时出现临界点