



中国科学技术大学

UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA

混合溶剂的良劣性

主讲:朱平平

➤ 如何理解混合溶剂的良、劣性？

➤ 混合溶剂性能能直接从相应的两种组分溶剂的性能来推演吗？

溶剂影响高分子溶液的性质:

- 高分子链的形态、尺寸
- 溶液中高分子链能否聚集
- 用溶液浇膜制备共混物时，溶剂可能影响到混合物相容性、薄膜表面形貌

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)

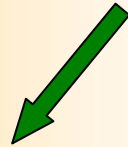
➤ 溶剂分子—链单元间的作用逐步克服链单元间的吸引力，直至克服高分子间的吸引力，拆散高分子 — 如同揭下胶布

➤ 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



链单元间的排斥作用



不同链的
链单元间相斥力



同一链的
链单元间相斥力



拆散一个个高分子链
(溶解)



扩张每一个高分子链

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，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。高分子线团塌缩。

➤ 高聚物/ θ 溶剂体系 ($T = \theta$)

θ 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。

良溶剂中:

- 高分子溶液的粘度大
- 高分子线团扩张
- 排除体积效应较大
- 好像同一高分子链的链单元间作用着相斥的力

劣溶剂中:

- 高分子溶液的粘度较小
- 高分子线团紧缩
- 排除体积效应较小
- θ 溶剂中，排除体积为**0**

混合溶剂:

- 良溶剂 + 劣溶剂（或非溶剂）
- 劣（非）溶剂 + 劣（非）溶剂
- 良溶剂 + 良溶剂

混合溶剂性能往往不是两种单一溶剂性能的简单平均

PS/toluene+cyclohexane

甲苯:良溶剂 环己烷:劣溶剂

φ_{CH}	0.50	0.57	0.70	0.87
$[\eta]$ (dL/g)	0.758	0.675	0.549	0.464
k_H	0.320	0.384	0.421	0.576

φ_{CH} : volume fraction of cyclohexane

Radius of gyration (nm) for PVP ($\overline{M}_w = 7.5 \times 10^5$) in various mixed solvents at 20 °C

Mass fraction of non-solvent	0	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60
H ₂ O + THF	43.9	44.7	45.1	44.1	40.7	33.8	22.3
H ₂ O + Acetone	43.9	45.4	47.3	48.8	49.2	47.6	43.5
Ethanol + n-Hexane	44.9	46.0	47.4	48.4	48.0	47.3	43.9

水、乙醇：良溶剂，其它为非溶剂

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 solubl

φ : volume fraction of one component solvent

- 良溶剂 + 劣溶剂（或非溶剂）
- 劣（非）溶剂 + 劣（非）溶剂
- 良溶剂 + 良溶剂

混合溶剂性能不能直接从相应的两种组分溶剂的性能来推演

讨论:

- 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

溶度参数理论:

➤ δ : 分子间相互作用的一种量度

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

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

➤劣溶剂: **1-氯丁烷BuCl** ($\delta = 17.3$)

乙腈**AcN** ($\delta = 24.3$)

➤非溶剂: **1-正丁醇BuOH** ($\delta = 23.1$)

四氯化碳**CCl₄** ($\delta = 17.7$)

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** ($\delta = 17.3$)

AcN ($\delta = 24.3$) + **CCl4** ($\delta = 17.7$)

➤ 混合溶剂（非对称共溶剂）：

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

AcN ($\delta = 24.3$) + 醇类 ($\delta > 20$)

PMMA (非对称) 溶剂(S)

	δ	BuCl 17.3	CCl ₄ 17.7	PMMA 19.5	AcN 24.3	FA 36.6
iPAc	17.0				S	
PAc	17.4				S	
BuCl	17.3				S	
CCl ₄	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:

- 溶度参数理论是Hildebrand溶度公式在分子物理中的推广
- 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的溶解

溶度参数的三个组分值:

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

$$\delta_{m,i} = \phi_1 \delta_{1,i} + \phi_2 \delta_{2,i}$$

$$(i = p, d, h)$$

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

“溶度参数相近”原则:

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

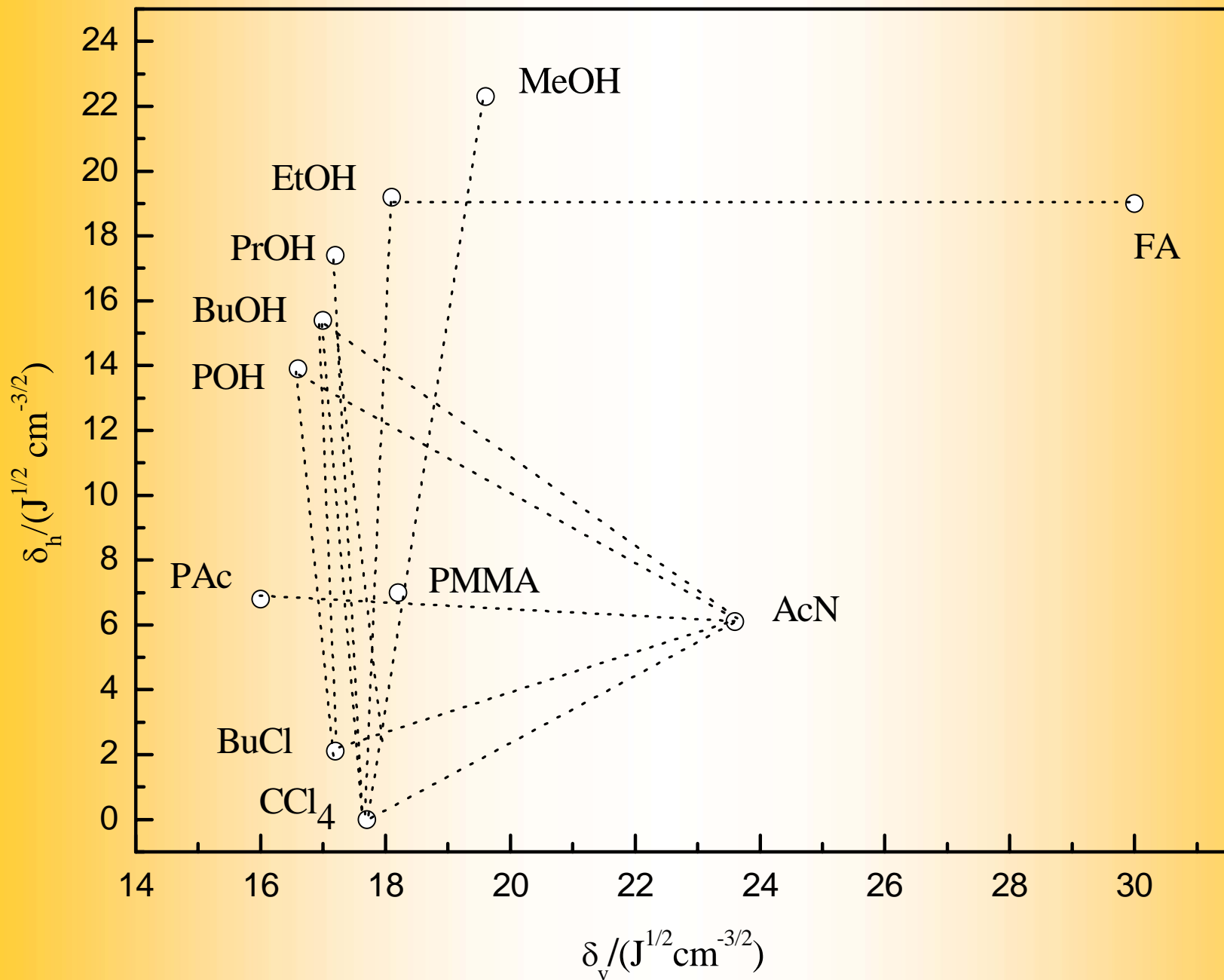
三维空间 $(\delta_p, \delta_d, \delta_h)$ 中:

- “溶度参数相近”原则：共溶剂的点要比两种单一溶剂更靠近高聚物的点
- 溶剂—高聚物间距**D**:

$$D = \left[(\delta_{s,p} - \delta_{p,p})^2 + (\delta_{s,d} - \delta_{p,d})^2 + (\delta_{s,h} - \delta_{p,h})^2 \right]^{1/2}$$

单一溶剂				共溶剂		
	D_1		D_2		ϕ_{\min}	D_{\min}
AcN	9.78	PAc	5.03	AcN+PAc	0.34	0.77
AcN	9.78	BuCl	5.64	AcN+BuCl	0.32	3.82
AcN	9.78	CCl ₄	10.96	AcN+CCl ₄	0.53	3.97
AcN	9.78	POH	7.88	AcN+POH	0.43	4.10
POH	7.88	BuCl	5.64	POH+BuCl	0.39	3.20
BuOH	8.83	BuCl	5.64	BuOH+BuCl	0.39	2.76
BuOH	8.83	CCl ₄	10.96	BuOH+CCl ₄	0.58	5.43
AcN	9.78	BuOH	8.83	AcN+BuOH	0.46	5.13
PrOH	10.53	CCl ₄	10.96	PrOH+CCl ₄	0.51	5.26
EtOH	12.22	CCl ₄	10.96	EtOH+CCl ₄	0.47	4.67
MeOH	15.85	CCl ₄	10.96	MeOH+CCl ₄	0.40	3.92
EtOH	12.22	FA	21.6	EtOH+FA	1.00	12.22

(δ_v, δ_h) 空间中标出溶剂和高聚物的位置: ($\delta: J^{1/2} cm^{-3/2}$)



EtOH+FA 是个例外:

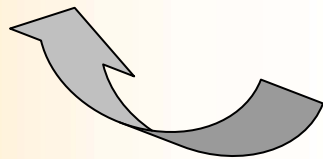
➤ EtOH与FA连线上任一点与PMMA的间距 > EtOH与PMMA的间距

➤ EtOH和FA都由于强烈的氢键作用极易自缔合

$$\delta_{m,h} \neq \phi_1 \delta_{1,h} + \phi_2 \delta_{2,h}$$

$$\delta_{m,h} = \left(\phi_1 \delta_{1,h}^2 + \phi_2 \delta_{2,h}^2 \right)^{1/2} + K \phi_1 \phi_2 \left(\delta_{1,h} \delta_{2,h} \right)^{1/2}$$

$$K \approx -1.5 < 0$$



对应于结构的破坏

➤ 组分溶剂间存在不利或有利相互作用

➤ 混合后原有的有序结构被破坏或新的结构形成

➤ 混合溶剂的溶度参数发生相应的变化

➤ 混合溶剂性能变化

高分子对溶剂的择优吸附:

- 高分子对混合溶剂中不同溶剂的吸附程度存在差异
- 某一组分溶剂被优先吸附
- 还可能出现吸附常数的反转
- 吸附常数的反转为溶剂**1**、溶剂**2**、高分子**3**的充分接触提供了机会——混合溶剂对高分子的最大溶剂化

影响选择性吸附的因素:

➤ 两种溶剂摩尔体积的差异

$$(l - 1 = V_1/V_2 - 1)$$

➤ 两种溶剂与高分子亲和力的差异

$$(\chi_{13} - l\chi_{23})$$

➤ 溶剂间的相互作用参数

$$(\chi_{12})$$

AcN+BuCl:

$l - 1 = -0.497 < 0$ **AcN**更易被**PMMA**吸附

$\chi_{13} - l\chi_{23} = 0.244 > 0$ 抵消了这种趋势

选择性吸附常数必然要发生反转

AcN+BuOH:

$V_1 < V_2$ **AcN更易被PMMA吸附**

$\chi_{13} - l\chi_{23}$ 小于前一体系，不利于吸附常数的反转

没有发生选择性吸附的反转

AcN+MeOH:

MeOH中的**-OH**与**PMMA**中的**C=O**间的
作用

$$l-1 > 0$$

MeOH优先被吸附

不发生选择性吸附常数的反转

- 只有在**AcN+BuCl**中发生了吸附常数的反转
- 在**AcN+BuOH**中，非溶剂**BuOH**不被吸附，劣溶剂**AcN**被吸附
- 在**AcN+MeOH**中，劣溶剂**AcN**不被吸附，而非溶剂**MeOH**被优先吸附
- **PMMA**择优吸附非溶剂不应是影响混合溶剂性能的主要因素，因为非溶剂不可能对高聚物产生溶剂化

小结:

- 高分子对某一组分溶剂的择优吸附或吸附常数的反转可能不是影响混合溶剂良劣性的主要因素
- 共溶剂化与选择性吸附参数反转经常有关联，但是并不一定同时发生

分子间相互作用力:

- 选择性吸附参数与高分子—溶剂分子间、不同溶剂分子间的相互作用有关
- 溶度参数则是对同种分子间相互作用力的一种近似量度

AcN+BuOH:

AcN:强极性溶剂,可以与**PMMA**的酯基作用

BuOH:-OH与**PMMA**的-CO形成氢键

但是:

AcN只是**PMMA**的劣溶剂, **BuOH**甚至是非溶剂

AcN+BuOH:

- **AcN**和**BuOH**都是有序液体
- **AcN**由于分子取向、聚集而具有各向异性
- **BuOH**通过氢键自缔合
- 同种溶剂间的作用力很强
- 相互混合后，各自的有序结构被破坏，自缔合趋势减小
- 溶剂-高分子间的相互作用相对增强，溶剂性能明显改善，表现出共溶剂行为

AcN+BuOH:

$$\Delta S^E > 0 \text{ (25}^\circ\text{C下, 等摩尔混合, } 3.70\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\text{)}$$

表明：有序度减小

$$\Delta G^E > 0 \text{ (25}^\circ\text{C下, 等摩尔混合, } 1044\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$$

表明：AcN与BuOH间存在不利的相互作用，即-CN与-CH₂-的相斥作用

如何理解混合溶剂的良劣性:

- 高分子—溶剂分子间相互作用
- 高分子—高分子间相互作用
- 同种溶剂间相互作用
- 不同种溶剂间相互作用

理解：从分子间相互作用的概念入手

参考文献:

- 1.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.
- 2.Masegosa R M, Prolongo M G, Hernandez-Fuentes I, et al. Macromolecules, 1984,17:1181~1187.
- 3.Fernandez-Pierola I, Horta A. Makromol Chem, 981,182:1705~1714
- 4.胡文兵. 高分子通报, 2000,(2):97~98.
5. 朱平平,杨海洋,何平笙.如何理解混合溶剂的良、劣性.高分子通报, 2004,(5):93~98.