

高分子的良溶剂和不良溶剂的两种定义辨析

胡文兵

(复旦大学高分子科学系, 上海 200433)

摘要:介绍了目前国际学术界存在的对高分子溶液体系的溶剂优劣性的两种判断标准, 即相互作用参数 $\chi=1/2$ 和 $\chi=0$, 前者基于混合自由能, 后者基于混合热。作者阐明了其倾向于采用后者的观点, 而后者在目前国内所有高分子物理学教科书中均未被介绍。

关键词:高分子溶液; 良溶剂; 不良溶剂

判断溶剂对某种高分子溶质的作用是研究高分子溶液的重要内容之一, 这种作用主要表现在两个概念层面上, 一个是可溶性问题(solubility), 这主要从高分子及溶剂的溶解度参数的相近程度上来判断^[1], 也即所谓的'相似相容'原则; 另一个是亲和性问题(affinity), 对此普遍采用良溶剂(good solvent)和不良溶剂(poor solvent)的说法来区分溶剂的优劣性, 但是目前国际学术界对良溶剂和不良溶剂的划分标准却存在两种定义, 有必要在有关高分子溶液的教学和科研中加以澄清。

第一种定义是目前国内所有高分子物理学教科书中所介绍的, 它考察溶剂分子与整个高分子之间混合时相互作用的变化大小, 也就是从热力学混合自由能的角度, 来判断溶剂的优劣。例如, Flory-Krigbaum 稀溶液理论^[2], 假定单链线团内链单元沿径向满足高斯分布, 以 Flory-Huggins 溶液平均场理论为基础, 将其外推到稀溶液渗透压展开式中, 算出使第二维利系数 $A_2=0$ 的结果, 即相互作用参数 $\chi=1/2$, 这正好是 Flory-Huggins 理论预测当链长无穷大时相分离的临界点, 此时的溶剂称为 theta 溶剂, 作为判断溶剂优劣性的分界点, 当 $\chi<1/2$ 时, 称良溶剂, 当 $\chi>1/2$ 时, 则称不良溶剂。theta 溶剂对稀溶液中的单链高分子线团而言, 意味着线团的链单元之间相互吸引作用与体积排斥作用对线团的宏观性质的贡献正好抵消, 线团尺寸 R 满足标度律 $R \propto n^{1/2}$, n 是链单元数。按照这种定义, $\chi=0$ 时的无热溶剂只是良溶剂的一种特例。

在渗透压展开式中, 第二维利系数反映的是溶液体系中同时存在的两个单体单元相互作用的大小, 浓度的平方表示同时找到两个单体单元的几率, 但是作为独立事件的高斯分布的假定只适用于找到第一个单体单元, 并不适用于找到同时存在的第二个单体单元, 这是因为找第二个单体单元已经不再是一个独立事件, 而链单元在同一个单链线团内的分布是不连续的^[3], 因此 Flory-Krigbaum 理论并没有从平均场理论中走出太远。

按照 Flory-Huggins 理论的定义, 相互作用参数 χ 反映了溶剂分子 S 与其体积相近的高分子链单元 M 之间混合时相互作用的变化大小, 它不包括混合过程中整链构象熵变化的贡献。以似化学近似为基础, 有 $\chi = \chi_{1S} - (\chi_{1M} + \chi_{S})/2$ 。对于非极性高分子溶液体系, 链单元和溶剂分子间以 van der Waals 相互作用为主, 其中的主要贡献为色散力, 它正比于每个作用单元的电极化率 α 的乘积, 即 $\chi_{1M} = -k\alpha_1^2$, $\chi_{1S} = -k\alpha_1\alpha_s$, $\chi_S = -k\alpha_s^2$, k 为大于零的常数, 于是有 $\chi = k(\alpha - \alpha_s)^2/2 \geq 0$ 。

作者简介:胡文兵(1966—), 男, 浙江人, 复旦大学高分子科学系讲师, 博士, 1998 年赴德国符赖堡大学物理系从事博士后研究, 现主要从事高分子物理的教学和科研工作, 研究方向集中于高分子凝聚态物理的基本问题。

对这种 χ 非负的分子体系, 以 $\chi = 1/2$ 划分溶剂的优劣就显得特别有实际意义。因此, 以 deGennes^[4] 为代表的法国高分子科学家以及 Doi^[5] 均主张这一定义。

然而高分子溶液并不仅限于非极性分子体系, 更多的是极性分子体系, 甚至在生命科学中主要的大分子溶液均是极性分子体系。这时, 第二种定义就显得更有实际意义, 它考察溶剂分子与其体积相近的高分子链单元之间混合时相互作用的变化大小, 也就是从热力学混合热的角度, 以 $\chi = 0$ 的无热溶剂作为溶剂优劣性的分界点, $\chi > 0$ 时溶剂分子和链单元之间的相互作用不如溶剂分子和链单元自身的相互作用强, 有相互分离的倾向, 此时的溶剂就称为不良溶剂, 这种分离倾向进一步抵消链单元之间体积排斥作用导致的混合倾向, 即处于 θ 状态。按照这种定义, θ 溶剂只是不良溶剂的一种特例。以 $\chi = 0$ 作为溶剂优劣性的分界点对聚电解质溶液、存在氢键相互作用的高分子溶液等极性分子体系显得特别有实际意义。

从时间上看第二种定义较为经典一些。Flory^[6] 在其经典著作 'Principles of Polymer Chemistry' (聚合物化学原理) 中明确指出, 贡献于混合热的二体相互作用变化大于零代表体系处于不良溶剂之中。Freed^[7] 和 Fujita^[8] 在各自的有关高分子溶液的专著中则明确提到 θ 溶剂作为不良溶剂的一种特例。

笔者基于以下原因倾向于采用上述第二种定义。

(1) $\chi = 1/2$ 接近实际的相分离曲线, 实际上是可溶性的分界点, 由于高分子和溶剂小分子的体积不对称性, 导致相分离曲线的极端不对称, 使第一种定义的不良溶剂多表现为象沉淀剂那样的非溶剂行为, 失去了判断溶剂优劣性的前提。也就是说, 良溶剂和不良溶剂的概念不应当与溶剂和非溶剂的概念在同一个层面上, 亲和性不等于可溶性, 而是在可溶性基础之上对溶剂的进一步描述。

(2) 第二种定义背景简单, 可操作性强。我们已经发现相互作用参数的大小不仅与溶质的分子量有关, 也与溶液浓度有关, 采用第二种定义, 就不需要事先计算相互作用参数 χ 的确切数值以便与 $1/2$ 去比较, 只要看是否存在有利于溶解的分子间特殊相互作用如氢键和离子化基团等, 或者溶剂极性是否与高分子相近, 就可大致判断 χ 的符号, 从而得知溶剂的优劣。

(3) 从单链线团尺寸的角度来看, 一是 $\chi > 0$, 线团尺寸即偏离良溶剂中特有的标度律特征, 开始倾向塌缩, 塌缩转变是单链线团在不良溶剂中的行为, θ 点则是这一转变行为的临界点^[3]。

对于高分子溶液中溶剂的优劣判据, 不仅要知其一, 也要知其二。第一种定义把可溶性作为亲和性的标准, 有利于描述非极性高分子溶液体系, 特别是研究其在相分离临界点附近的标度律特征; 而第二种定义注意到溶剂对溶质的亲和性与可溶性之间可能存在的概念差别, 丰富了对普遍性的高分子溶剂行为的描述语言, 有利于准确把握其行为本质。

致谢 作者感谢董西侠女士的指点和讨论!

参考文献:

- [1] 何曼君, 陈维孝, 董西侠, 编. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 1990. 114.
- [2] 马德柱, 何平笙, 徐种德, 等. 高聚物的结构与性能. 北京: 科学出版社, 1995. 507.
- [3] Hu W B. J Chem Phys, 1998, 109, 3686.
- [4] deGennes P-G. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca and London: Cornell University Press, 1979, 72; 114.
- [5] Doi M. Introduction to Polymer Physics. Oxford: Clarendon Press, 1996, 15.
- [6] Flory P J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell University Press, 1953, 525.
- [7] Freed K F. Renormalization Group Theory of Macromolecules. New York: John Wiley & Sons, 1987, 99.
- [8] Fujita H. Polymer Solution. Amsterdam: Elsevier, 1990, 8.

Two Kinds of Judgement for Good Solvent and Poor Solvent of Polymers

HU Wen-bing

(*Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

Abstract: There are two kinds of judgement to goodness of the solvent in polymer solutions. One is $\chi=1/2$, from the free energy of Flory-Huggins mean-field calculation and the second Virial coefficient in the expansion of the osmotic pressure for dilution solution; another is $\chi=0$, from the mixing heat. The former occurs in the current textbooks about polymer physics in China, but the author prefers the latter and gives his reasons.

Key words: Polymer solution; Good solvent; Poor solvent

(上接第 68 页)

- [13] Herbert R, Maufred S Joachim L · DE, 3403880. 1985.
- [14] Motoi K, Toru I, Hiroshi W, et al · EP, 341716. 1989.
- [15] Daikin Industries · Ltd, Japan · JP, 09, 165490. 1997.
- [16] Kenjiro M, Yasuci K, Iakashi T, et al · JP, 62, 100511. 1987.
- [17] Nobuhiko T, Ryujv I, Yasushi Y, et al · JP, 08, 259773. 1996.
- [18] George Y S, Chritopher P J · EP, 320156. 1989.
- [19] Tetsuo A · JP, 63, 314202. 1988.
- [20] Tetsuo A · JP, 63, 314222. 1988.
- [21] Hiroo T, Shinichi K, Fumio Y, JP, 06, 56994. 1994.
- [22] Kazuo I · JP, 02, 191654. 1990.
- [23] Katsuji I, Takashi K · JP, 06, 17034. 1994.
- [24] Ciardelli F, Aglietto M, di Mirabello L M, et al · Progress in Organic Coatings, 1997, 32; 43.
- [25] Shinichi K, Hidetoshi T · JP, 10, 25446. 1998.
- [26] Kuwamura S, Hibi T · Surface Coatings International, 1997, (11) : 525.
- [27] Dainippon Inks, Chemicals · Through Siber Hegner Ltd, Journal of Oil and Colour Chemist Association, 1993, (3) : 122.
- [28] Carlhans S, Jutta R, Henning B, et al · EP, 345552. 1989.
- [29] Chursin V I, Soloveva V Yu, Tekhnol · Legk Promsti, 1986, 29(6) : 34.
- [30] Daria L, Tiziana P, Luciano M · EP, 635535. 1995.
- [31] Yujiro M, Katsushi S · JP, 04, 320837. 1992.
- [32] Daria L, Mario V · EP, 337312. 1989.
- [33] Yoshinobu D, Shinichi K, Tokio G, et al · JP, 04, 248821. 1992.

Research and Application of the Fluoropolymer Latex Used for Coatings

YU Zhang-qing

(*Department of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006, China*)

Abstract: Fluoropolymer latex may acquire extensively use in coating because of its excellent surface property and weatherability. The paper with 33 references reviewed the preparation, property, applications, and the relationship between the composition and the properties of the fluoropolymer latex.

Key words: Fluoropolymer latex; Latex coating; Weatherability