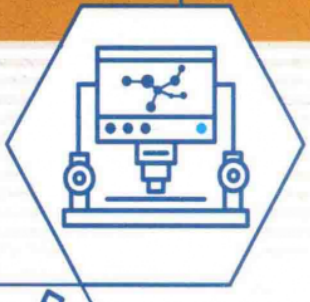
高等院校应用型特色规划教材

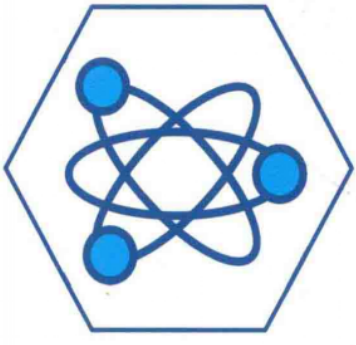
高分子物理实验

GAOFENZI WULI SHIYAN

朱　江　倪海涛　曾建兵　主编







西南交通大学出版社

需要全本请访问 www.ertongbook.com

图书在版编目（CIP）数据

高分子物理实验 / 朱江，倪海涛，曾建兵主编. —
成都：西南交通大学出版社，2019.3
高等院校应用型特色规划教材
ISBN 978-7-5643-6789-3

Ⅰ. ①高… Ⅱ. ①朱… ②倪… ③曾… Ⅲ. ①高聚物
物理学－实验－高等学校－教材 Ⅳ. ①O631.2-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2019）第 045384 号

高等院校应用型特色规划教材

高分子物理实验

朱 江　倪海涛　曾建兵 / 主　编

责任编辑 / 牛　君
助理编辑 / 赵永铭
封面设计 / 墨创文化

西南交通大学出版社出版发行
（四川省成都市二环路北一段 111 号西南交通大学创新大厦 21 楼　610031）
发行部电话：028-87600564　028-87600533
网址：http://www.xnjdcbs.com
印刷：四川森林印务有限责任公司

成品尺寸　185 mm × 260 mm
印张　7　　字数　172 千
版次　2019 年 3 月第 1 版　　印次　2019 年 3 月第 1 次

书号　ISBN 978-7-5643-6789-3
定价　21.00 元

课件咨询电话：028-87600533
图书如有印装质量问题　本社负责退换
版权所有　盗版必究　举报电话：028-87600562

前　言

高分子物理实验是高分子材料与工程专业本科学生必修的专业实验课程。高分子物理实验的教学目的和目标，是让学生了解高分子材料常用测试方法的测试原理以及仪器结构，掌握高分子材料的研究方法，提高学生的动手能力，扩大学生的知识面，培养学生获取知识、提出问题、分析问题的能力，并使学生具有一定的创新意识和创新能力。

本书的内容主要涉及聚合物的形态结构、高分子溶液的性质、聚合物的力学性能、聚合物的热性能、聚合物的加工性能以及聚合物的电性能等方面，共精选了20个实验，都是高分子材料性能测试及加工过程中需要掌握的常规测试方法和手段。书中对每一个实验的目的、基本原理都做了较详细的叙述；对实验技术的关键问题，实验过程中需特别注意的事项等均注以详细的说明和图解。每个实验后面均列有思考题，便于读者加深对实验的理解和掌握。

本书主要根据应用型教材教学大纲和对学生实验的要求进行编写。在实验水平上，既介绍高分子科学的传统实验方法，也尽可能介绍一些有关的新技术。对近年来高分子科学，特别是高分子物理领域涌现的许多新方法、新技术，我们也有相应的引进。本书可作为本科院校高分子专业学生及老师的参考书，也可供从事高分子科学和材料研制、开发、测试的科技人员阅读。

由于作者水平有限，书中难免存在不足之处，敬请读者批评指正

编　者

2018年9月

目 录

第一单元 聚合物的溶液性质……1
实验一 聚合物的逐步沉淀分级法……1
实验二 黏度法测定聚合物分子量……6
实验三 聚合物的溶解……10
实验四 聚合物表面的接触角测定……14
第二单元 聚合物的结构分析……17
实验五 溶胀平衡法测定聚合物的交联度……17
实验六 偏光显微镜法观察聚合物球晶……22
实验七 结晶速率仪测定聚合物的结晶速率……25
实验八 红外光谱法鉴定聚合物……29
实验九 偏光显微镜法观察聚合物球晶形态……32
第三单元 聚合物的热性能……38
实验十 转矩流变仪测聚氯乙烯热稳定性……38
实验十一 差示扫描量热法（DSC）测定聚合物的热性能……43
实验十二 热重法（TG）测定聚合物热降解反应动力学参数……47
实验十三 聚合物耐热性能的测试……54
第四单元 聚合物的力学性能……58
实验十四 聚合物冲击性能的测试……58
实验十五 聚合物拉伸性能的测试……62
实验十六 聚合物硬度的测试……65
第五单元 聚合物的加工性能……68
实验十七 热塑性塑料聚氯乙烯的塑化、力学性能试样压制、成型实验……68
实验十八 热塑性塑料的挤出造粒与注塑成型……73
第六单元 聚合物熔体的其他性质（熔体流动特性、电性能）……83
实验十九 高聚物熔体流动特性的测试……83
实验二十 高阻仪测定聚合物的电阻……87
附 表……94
主要参考文献……105

第一单元　聚合物的溶液性质

实验一　聚合物的逐步沉淀分级法

一、实验目的

（1）用逐步沉淀法对聚甲基丙烯酸甲酯进行分级，得到分子量分布的信息。
（2）掌握沉淀分级法的基本原理和操作方法。

二、实验原理

聚合物是具有不同分子量的同系物的混合物，由于聚合物的性能具有明显的分子量依赖性，所以在研究多分散聚合物的性质时，需先把试样中分子量相同或相近的部分从混合物中分离出来，这一分离过程就是分级，它是利用聚合物溶解度的分子量依赖性将试样分成若干个分子量不同的级分样品，再经过数据处理，得到原始样品的分子量分布。

聚合物凝聚态是许多分子依靠高分子之间的相互作用（内聚力）凝聚在一起而形成的，存在于高分子之间每个作用点的作用力（范德华力）尽管与化学键相比要小得多，但是由于聚合物的分子量大，每一个高分子链与邻近链之间的次价力作用点的数目却很大，作用力的总和远远超过了高分子主链上每一个单键的强度。要使链单元间相互吸引而凝聚在一起的高分子在溶剂中溶解，必须把各个高分子链相互分开，变成稀溶液中一个个孤立的高分子。溶剂的作用是把一个个高分子拆开来，实际过程是高分子固体吸收溶剂胀大，然后溶解。胀大就是溶胀，所以当良溶剂跑到高分子线团型面以后，就好像高分子链单元之间作用有相斥的力，该斥力把一个个高分子链拆开了。这种斥力实际是溶剂分子与高分子链单元间的相互作用，也使良溶剂里高分子表现为线团的扩张。当溶剂变劣，线团的扩张程度要变小，甚至不扩张，这是由于溶剂分子与高分子链单元间的相互作用（相当于链单元间的相斥力）减小，而高分子闭的内聚力逐渐显得重要，同一高分子链的链单元之间的相互作用使得线团收缩，而不同高分子链的链单元之间的相互作用使线团相互吸引，最后链单元间相互作用变成吸引的，使高分子链凝聚起来，溶液就发生了分相。

沉淀分级法就是通过改变溶液条件（逐步降温或逐步加入沉淀剂）来逐渐减小溶剂分子与高分子链单元间的相互作用，当这种作用不能克服高分子间的相互作用时，高分子链将凝聚起来，直至形成沉淀从溶液中分离出来。又因为高分子间的相互作用取决于分子量，所以分子量大的分子由于分子间的凝聚力大，首先从溶液中分离出来。然后是高分子按照分子量

需要全本请访问 www.ertongbook.com

由大到小的次序从溶液中逐渐分离出来。本实验采用后一种改变溶液条件的方法，即在恒定温度下向高分子溶液中逐滴加入能与溶剂互溶的沉淀剂，使溶剂与沉淀剂形成的混合溶剂对高分子的溶解能力逐步减小，到不足以克服高分子间的内聚力时，高分子将凝聚到一起，致使溶液分相。其中随着沉淀剂的加入，首先是分子量较大的组分依靠较大的分子间的相互作用凝聚在一起从溶液中析出，随后是分子量较小的组分析出，从而达到分级的目的。当高分子溶液分为两相时，一相为浓相或凝液相，另一相为稀相，高分子在两相中的分配服从如下关系：

$$f_x' = \frac{1}{1+R\cdot e^{\sigma x}}$$

$$f_x'' = \frac{R\cdot e^{\sigma x}}{1+R\cdot e^{\sigma x}}$$

$$\frac{V_x''}{V_x'} = e^{\sigma x}$$

其中

$$R = \frac{V''}{V'}$$

$$\sigma = V_2'(1-\frac{1}{x_n'}) - V_2''(1-\frac{1}{x_n''}) + x_1\left[(1-V_2') - (1-V_2'')^2\right]$$

V' 和 V'' 分别为两相平衡时稀相和浓相的体积比；f_x' 和 f_x'' 为聚合度，为 V 的组分在稀相和浓相中所占的质量分数；V_x' 和 V_x'' 为这种组分在稀溶液中所占的体积分数。上面的公式得自高分子-溶剂体系，并已经证明在高分子-溶剂-沉淀剂三元体系中仍然适用。显然 $\frac{V_x'}{V_x''}$ 是随 x 按照指数函数增长而增加的。例如：某组分在浓相的体积分数是稀相的 2 倍时，即 $\frac{V_x'}{V_x''} = e^{\sigma x} = 2$，那么，聚合度为 $10x$ 的组分在浓相和稀相中所占的体积分数比值则为：

$$\frac{Q_x''}{Q_x'} = e^{10\sigma x} = (e^{\sigma x})^{10} = 2^{10} = 1024$$

由此可见，分子量大的组分集中在浓相内，而在稀相中分子量小的占多数，这就是分级的基础。但是依靠分级法要达到理想分级是不可能的。所谓理想分级是指分子量大于 M_x 的分子都在浓相，分子量小于 M_x 的都在稀相，如图 1-1 中的虚线所示。

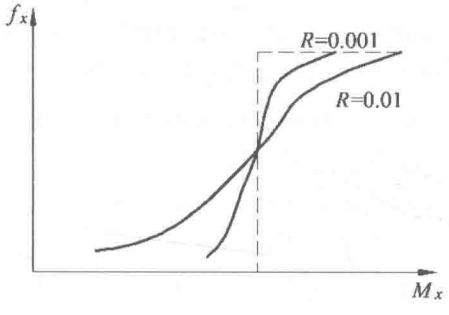


图 1-1　分级效率

实际上分子量小于 M_x 的分子在浓相中还是存在的。根据上式，当 $x \to \infty$ 时，$f_x' = 0$，表明分子量很大的组分几乎不留在稀；但当 $X \to \infty$ 时，$f_x'' = \frac{R}{1+R}$，表明分子量即使很小，它在浓相中还占有一定的比例。但是减少浓稀相体积比 R，即降低体系的浓度，可减小 $f_x''(x \to 0)$ 提高分级效率。所以分级的起始浓度要尽量低一些，但溶液不能太稀，否则使操作发生困难。通常溶液的起始浓度控制在 1%左右。

三、实验仪器和材料

1. 实验仪器

恒温水槽一套（包括水槽搅拌器、加热器、控温仪、温度计等）、250 mL 三预烧瓶两只、50 mL 滴液漏斗、搅拌器、量筒、锥形瓶、布氏漏斗、吸滤瓶、水锅等。

2. 实验材料

聚甲基丙烯酸甲酯、蒸馏水、丙酮。

四、实验步骤

（1）溶解试样。

称取 1 g 聚甲基丙烯酸甲酯于锥形瓶中，加入 50 mL 丙酮，由于聚合物的溶解过程须经过溶胀阶段，速度很慢，可置于 50 ℃水浴中使其溶解。待聚合物全部溶解后，用布氏漏斗将溶液过滤到 250 mL 的三颈烧瓶中，锥形瓶中的残留液用丙酮清洗，清洗后的溶液也并入三颈烧瓶中，再往烧瓶中补加溶剂至溶液总体积为 100 mL，将溶液充分混合均匀。

（2）滴加沉淀剂。

将三颈烧瓶放入 30 ℃恒温水槽，中间的颈中装入配有玻璃搅拌棒的搅拌器，另一颈中装入 50 mL 的滴液漏斗，开动搅拌马达搅拌溶液，搅拌速度不宜太快，以防止溶液中的高分子受强烈的机械摩擦而降解。自滴管慢慢地滴加蒸馏水，调节搅拌速度和滴液速度以避免产生沉淀；当加至 200 mL 左右时，接近沉淀点，改用丙酮-水（体积比 1∶1）的混合液，并降低滴入速度。当溶液出现微弱浑浊时，停止加沉淀剂，将三颈烧瓶取出放到 50 ℃水浴中摇晃使沉淀重新溶解，澄清后再将三领烧瓶放问 30 ℃恒温水槽静置。

（3）制取第一级分。

上述溶液静置 24~48 h 后，沉淀在瓶底沉积成较紧密的固体，将上层清液倾倒至另一个三颈烧瓶作为母液。往留有沉淀的三劲烧瓶中加人适量丙酮，使沉淀溶解，将沉淀溶解后形成的溶液倒入大量蒸馏水中，并不断搅拌使成棉絮状沉淀、过滤，并用蒸馏水洗涤沉淀，滤液并入母液，把得到的沉淀放到通风橱中晾干，然后再放到 50 ℃真空烘箱中烘至恒重，这就制备了第一级分称出其重量。

（4）制取其他级分。

再将盛有母液的三颈烧瓶放入 30 ℃恒温水槽，重复上面的滴加沉淀剂和制取级分的操

作，这样依次得到分子量由大到小的各个级分（有时可能次序颠倒，尤其是第一级分）。

注意：对结晶性高聚物，需在其熔点以上进行分级，或者选择合适的分级体系，使其浓相成为凝固相，以避免结晶的影响。

五、数据处理

（1）将各个级分称重。并测定它们的特性黏数，计算分子量。

（2）原始样品的特性黏数。

$$[\eta]=\sum_i W_i[\eta]_i$$

其中：W_i为各个级分的质量分数；$[\eta]$为各个级分的特性黏数。此式可以用来检验分级过程中有无降解。各级分质量之和与原样品质量的差为分级损耗，计算质量分数时将分级损耗按百分数平均分摊到各个级分上。

（3）测出各个级分的平均分子量和质量后，以各级分的质量分数对分子量作图，得阶梯形的曲线，这是由于进行分级时分成的级分只是有限的，这样级分分子量之间显然不可能连续，所以得到的曲线是阶梯形的。

（4）再从阶梯形分布曲线得到分子量分布曲线。可采用的方法有两种：习惯法和中点连线近似法，分述如下：

① 习惯法。

这是一种作图法，基于两个基本假定：每一级分的分子过分布对应于它的平均分子量；相邻级分的分子量分布没有交叠。根据这两个假定，通过阶梯形分级曲线各个梯级高度的中点，连成一光滑曲线，即得聚合物分子量的累计质量分布曲线。

累积质量分数可写为

$$l_i=\frac{1}{2}w_j+\sum_{i=1}^{j-1}W_i$$

从该曲线上各点斜率可得聚合物分子量的质量微分分布曲线。

但是实际分级中，级分仍有相当宽的分子量分布，而且各级分的分子量分布又相互交叠着，所以习惯法处理得不甚合理，得到的曲线只能大体上反映试样中分子量分布的宽度、分布的对称性和分子量集中的范围。

② 中点连线近似法。

这一方法也有两个其本假定：一是每一级分的分子量分布都能用董履和函数来表示。

$$W_{(M)}=abM^{b-1}\mathrm{e}^{-a}M^b$$

$$I_{(M)}=1-\mathrm{e}^{-a}M^b$$

另一假定是在各级分累积质量分数$I_{(M)}=0.5$处的分子量为此级分的重均或黏均分子量。由于从董履和函数计算的每一级分的累积分布曲线接近对应于级分平均分子量$\bar{M}_i$的一条直线，因此，近似地把$\frac{\bar{M}_i}{2}$与级分的累积质量分数$I_{(M)}=0.5$处的连线，作为级分的分子量累积分

布曲线，然后加和求得原聚合物试样的分子量分布曲线。由于此法考虑到级分分子量的交叠，因此能得到比习惯法更好的结果。

六、讨论和思考题

沉淀分级是一个操作时间冗长，需要特别仔细操作的耗时实验，但由它得到的分级结果具有经典性，此外，沉淀分级也是制备大量窄分布级分的有效方法，在高分子实验科学中具有不可替代的作用。

（1）应用分级的方法测定聚合物的分子量分布时，能否直接用实验所得的各个级分的质量分数对每个级分的平均分子量作图得到该聚合物的分子量分布曲线?为什么?

（2）在进行结晶聚合物的逐步沉淀分级时，在沉淀剂比例小的混合溶剂中或较高温度下析出的级分肯定是分子量大的组分吗?为什么?

（3）为什么在滴加沉淀剂使溶液出现微弱浑浊后，要再在 50 ℃水浴中使溶液重新变清（沉淀溶解）后再放回原温度下静置?

实验二　黏度法测定聚合物分子量

一、实验目的

（1）掌握用乌氏黏度计测定高分子溶液黏度的方法。
（2）了解稀释黏度法测定高聚物分子量的基本原理。
（3）学会外推法作图求[η]并计算粘均分子量 M_η。

二、实验原理

高聚物的分子量是反映高聚物特性的重要指标，是高分子材料最基本的结构参数之一。其测定方法有：端基测定法、渗透压法、光散射法、超速离心法以及黏度法等。其中黏度法测试仪器比较简单、操作方便，并有较好的精确度，应用普遍。

高分子溶液具有比纯溶剂高得多的黏度，其黏度大小与高聚物分子的大小、形状、溶剂性质以及溶液运动时大分子的取向等因素有关。因此，利用高分子黏度法测定高聚物的分子量基于以下经验式。

Mark 经验式：

$$[\eta] = KM^{\alpha} \tag{1-1}$$

式中　[η]——特性黏数；
　　M——黏均分子量；
　　K——比例常数；
　　α——与分子形状有关的经验参数。

K 和 α 值与温度、聚合物、溶剂性质有关，也和分子量大小有关。K 值受温度的影响较明显，而 α 值主要取决于高分子线团在某温度下，某溶剂中舒展的程度，其数值介于 0.5~1 之间。K 与 α 的数值可通过其他绝对方法确定，例如渗透压法、光散射法等，从黏度法只能测得[η]。

黏度除与分子量有密切关系外，对溶液浓度也有很大的依赖性，故实验中首先要消除浓度对黏度的影响，常以如下两个经验公式表达黏度对浓度的依赖关系：

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K[\eta]^2 c \tag{1-2}$$

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - \beta[\eta]^2 c \tag{1-3}$$

式中　η_r——相对黏度；
　　η_{sp}——增比黏度；
　　c——溶液浓度；

η_{sp}/c——比浓黏度；

K, β——均为常数。

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1$$

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

式中　t——溶液流出时间；

t_0——纯溶剂流出时间。

显然

$$[\eta] = \lim_{c\to 0}\frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c\to 0}\frac{\ln \eta_r}{c}$$

$[\eta]$即是聚合物溶液的特性黏数和浓度无关，由此可知，若以η_{sp}/c和$\ln\eta_{sp}/c$分别对c作图，则它们外推到$c\to 0$的截距应重合于一点，其值等于$[\eta]$（见图 1-2）。

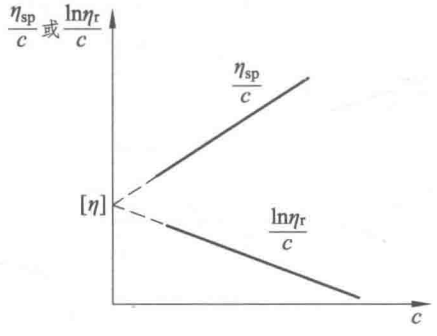


图 1-2　特性黏度图

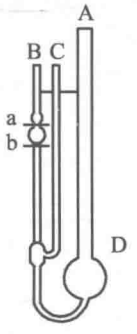


图 1-3　乌氏黏度计

三、实验仪器和材料

（1）仪器：乌氏黏度计（见图 1-3）。

（2）材料：PVA、水。

四、实验步骤

（1）玻璃仪器的洗涤。

黏度计先用经砂芯漏斗滤过的水洗涤，把黏度计毛细管上端小球存在的中沙粒等杂质冲掉。抽气下，将黏度计吹干，再用新鲜温热的洗液滤入黏度计，满后用小烧杯盖好，防止尘粒落入。浸泡约 2 h 后倒出，用自来水（滤过）洗净，经蒸馏水（滤过）冲洗几次，倒挂干燥后待用。其他如容量瓶等也须经无尘洗净干燥。

（2）测定溶剂流出时间。

将恒温槽调节至[25(或 30)±0.1] ℃。在黏度计 B、C 管上小心地接上医用橡皮管，用铁夹夹好黏度计，放入恒温水槽，使毛细管垂直于水面，使水面浸没 a 线上方的球。用移液管从 A

需要全本请访问 www.ertongbook.com

管注入 10 mL 溶剂（滤过）恒温 10 min 后，用夹子夹住 C 管橡皮管使不通气，而将接在 B 管的橡皮管用注射器抽气，使溶剂吸至 a 线上方的球一半时停止抽气。先把注射器拔下，而后放开 C 管的夹子，空气进入 b 球下面的小球，使毛细管内溶剂和 A 管下端的球分开。这时水平地注视液面的下降，用停表记下液面流经 a 线和经 b 线的时间，此即为 t_0。重复 3 次以上，误差不超过 0.2 s。取其平均值作为 t_0。然后将溶剂倒出，黏度计烘干。

（3）溶液的配制。

称取 PVA 0.2~0.3 g（准确至 0.1 mg），小心倒入 25 mL 容量瓶中，加入约 20 mL 水，使其全部溶解。溶解后稍稍摇动，置恒温温水槽中恒温，用甲苯稀释到刻度，再经砂芯漏斗滤入另一支 25 mL 无尘干净的容量瓶中，它和无尘的纯甲苯（100 mL 容量瓶）同时放入恒温水槽，待用。

（4）溶液流出时间的测定。

用移液管吸取 10 mL 溶液注入黏度计，黏度测定如前。测得溶液流出时间 t_1。然后再移入 5 mL 溶，这时黏度计内的溶液浓度是原来的 2/3，将它混合均匀，并把溶液吸至 a 线上方的球一半，洗两次，再用同法测定 t_2。同样操作，再加入 5 mL、10 mL、10 mL 溶剂，分别测定 t_3、t_4、t_5，填入表 1-1。

表 1-1　实验数据记录

试样_____；溶剂_____；浓度_____；

黏度计号码_____；恒温_____

$c/(\mathrm{g\cdot cm^{-3}})$	t_1/s	t_2/s	t_3/s	$\bar{t}$/s	η_r	$\ln\eta_r$	η_{sp}	η_{sp}/c	$\ln\eta_r/c$
c_0									
c_1									
c_2									
c_3									
c_4									
c_5									

25 ℃时，$K(10^3)=59.5,\ a=0.63$；$K(10^3)=20,\ a=0.76$；$K(10^3)=30,\ a=0.5$。

五、数据处理

为作图方便，设溶液初始浓度为 c_0，真实浓度 $c=c'c_0$，依次加入 5 mL、5 mL、10 mL、10 mL 溶剂稀释后的相对浓度各为 2/3、1/2、1/3、1/4（以 c'表示）计算 η_r、$\ln\eta_r$、η_{sp}/c'、η_r/c'、填入表 1-1 内。对 $\ln[\eta_r/(c-c_0)]$作图，外推得到截距 A，那么特性黏数 η_{sp}=截距 A/初始浓度 c_0。已知式中 α 和 K 值，查高聚物的特性黏数-分子量关系参数表可得，那么可求出 M_η。

六、注意事项

（1）在溶液配制和量取时应尽量减少误差。

（2）在把不同溶液放入黏度计之前，应用少量该溶液荡洗 1~2 次。

（3）安装黏度计时，应注意使黏度计保持垂直状态并使水面高过上刻度 1 cm 左右。

（4）实验完毕，整理并洗净仪器，特别是黏度计一定要用溶剂清洗干净，否则毛细管被堵塞，以后实验就无法进行。

七、讨论和思考题

（1）式（1-1）中 K，α 在何种条件下是常数？如何求得 K，α 值？

（2）测定某一聚合物黏度时，一般挑选黏度计以溶剂流出时间在 100 s 左右为宜，为什么？

（3）外推 $[\eta]$ 时两条直线的张角与什么有关？

实验三　聚合物的溶解

一、实验目的

（1）了解聚合物的溶解过程的特点。
（2）掌握选择聚合物溶剂的原则。

二、实验原理

聚合物的溶解过程与低分子周体的溶解过程相比，具有许多特点：
（1）溶解过程一般都比较缓慢。
（2）在溶解之前通常要经过“溶胀”阶段。

葡萄糖放入水中迅速被济解，而一块聚苯乙烯置于苯中，则溶解很慢。首先看到其外层慢慢胀大起来，随着时间的增加溶剂分子渗入试样的内部，使聚合物体积膨胀，这种过程称为溶胀。随后溶胀的聚合物试样逐渐变小，以致消失最后形成均一的溶液。因此溶解过程必须经历两个阶段：先溶胀、后溶解。溶胀实际上是溶剂分子单方面地和高分子链的链段混合的过程，因为高分子和溶剂分子的大小相差悬殊，溶剂分子的扩散速率远比高分子大，所以聚合物与溶剂分子接触时，首先是溶剂小分子扩散到聚合物中，把相邻高分子链上的链段撑开，分子间的距离逐渐增加，宏观上表现为试样体积胀大，这时只有链段运动而没有整个大分子链的扩散运动。显然，只有溶胀进行到高分子链上所有的链段都能扩散运动时，才能形成分子分散的均相体系。因此溶胀是溶解的必经阶段，也是聚合物溶解性的独特之处。

1. 非晶聚合物的溶解

非晶聚合物中的大分子间的堆砌比较松散，分子间相互作用较弱。因此溶解过程中溶剂分子比较容易渗入聚合物内部使之溶胀和溶解。根据高分子的结构和溶胀的程度可分为无限溶胀和有限溶胀。线形非晶聚合物溶于它的良溶剂时，能无限制地吸收溶剂直至溶解而成均相溶液，属于无限溶胀。例如天然橡胶在汽油中，聚氯乙烯在四氢呋喃中都能无限溶胀而成为高分子溶液。对于交联的聚合物，溶胀到一定程度以后，因交联的化学键束缚，只能停留在两相的溶胀平衡阶段不会发生溶解，这种现象称为有限溶胀。例如硫化后的橡胶、固化的酚醛树脂等交联网状聚合物在溶剂中都只能溶胀而不溶解。对一般的线形聚合物，如果溶剂选择不当，因溶剂化作用小，不足以使大分子链完全分离，也只能有限溶胀而不溶解。溶解度与聚合物的分子量有关，分子量大的溶解度小。对交联聚合物来说，溶胀度与交联度有关，交联度小的溶胀度大。

2. 结晶聚合物的溶解

结晶聚合物与低分子晶体有类似的特点，其晶体内部都是由空间排列得很有规律的微粒

组成。但是，由于聚合物结晶的不完全性，总是夹杂有一部分非晶结构。结晶聚合物处于热力学的稳定相态，其分子排列紧密、规整，分子间的作用力大，它们的溶解要比非晶聚合物困难得多。

结晶聚合物有两类：一类是由缩聚反应生成的极性结晶聚合物，如聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯等，分子间有强的相互作用力；另一类是由加聚反应生成的非极性结晶聚合物，如高密度聚乙烯。全同立构和间同立构的聚丙烯等，它们是纯的碳氧化合物，分子间虽然没有极性基团的相互作用力，但由于分子链结构很规整也能形成结晶。

结晶聚合物中结晶部分的溶解要经过两个过程。首先是晶相的破坏，需要吸热：然后是被破坏了晶格的聚合物与溶剂的混合。因而非极性的晶态聚合物，需要加热到接近其熔点时晶格被破坏，变成非晶态后小分子溶剂才能扩散到聚合物内部而逐渐溶解。例如高密度聚乙烯的熔点是 135 ℃，它在四氢萘中要 135 ℃才能很好地溶解。全同立构聚丙烯在四氢泰中也要 135 ℃才能溶解，然而极性的晶态聚合物在室温下能溶解在极性的溶剂中。例如聚酰胺在室温下能容于甲酚、40%的硫酸、苯酚-冰醋酸的混合溶剂中；聚对苯二甲酸乙二醇酯可溶于邻氯苯酚和质量比为 1∶1 的苯酚-四氯乙烷的混合剂中；聚乙烯醇可溶于水、乙醇等。这是因为结晶聚合物中无定形部分与溶剂混合时，二者强烈的相互作用放出大量的热使结晶部分熔融，因而结晶过程能在常温下进行。

结晶聚合物的溶解度不但与分子量有关，还与结晶度有关，结晶度高的溶解度小。从实际应用来看，结晶聚合物的抗溶剂性较大，则有利于扩大聚合物的用途，但是，太难溶解又会给聚合物的某些成型工艺带来困难。

3. 交联聚合物的溶胀

具有交联结构的聚合物不能为溶剂所溶解，因为各个分子链不能完全分离，但是可以吸收大量的溶剂而溶胀到一定程度。这种因交联、结晶或链的缠结而形成的网状结构，处于溶胀状态时称为凝胶。由于凝胶具有网状结构，所以具有橡胶弹性。溶胀的凝胶实际上是聚合物的浓溶液。

交联聚合物的溶胀过程中，一方面溶剂力图渗入聚合物内使其体积膨胀，另一方面由于交联聚合物体积膨胀导致网状分子链向三维空间伸展，交联点之间分子链的伸展降低了它的构象熵值，引起分子网的弹性收缩力，力图使分子网收缩，阻止溶剂分子的继续渗入。当这两种相反的倾向相互抵消时，便达到了溶胀平衡。

三、实验仪器和材料

1. 实验仪器

试剂瓶、玻璃棒、烧杯等。

2. 实验材料

（1）药品：聚丙烯、尼龙、聚氯乙烯，聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、硫化天然橡胶、聚乙烯醇、ABS 树脂等。

（2）溶剂：水、乙醇、四氢呋喃、丁酮、环己烷、甲苯、丙酮、苯酚、冰醋酸、环氧氯

丙烷等。

四、实验步骤

选择洁净的试剂瓶，加入少许实验药品，自行选择不同的溶剂或混合溶剂，在静止和振荡的情况下，不同时间时观察聚合物的溶解过程。

五、数据处理（见表 1-2）

表 1-2　实验数据记录

温度：

药品	溶剂	实验记录	
		时间/min	现　象
		0	静置： 振荡：
		10	静置： 振荡：
		20	静置： 振荡：
		30	静置： 振荡：
		40	静置： 振荡：
		60	静置： 振荡：
		80	静置： 振荡：
		100	静置： 振荡：
		120	静置： 振荡：

六、注意事项

（1）严禁将实验废液倒入水池。

（2）实验中注意有毒试剂的安全使用。

（3）实验完成后务必清理仪器和打扫桌面。

七、讨论和思考题

（1）聚合物溶解过程中有何特点？

（2）聚合物的溶解规则是什么？

需要全本请访问 www.ertongbook.com