

## 第四章 高分子的溶液性质

### 序言

#### 高分子溶液的概念

高聚物以分子水平分散在溶剂中形成的均相混合物，热力学上稳定的二元或多元体系，称为高分子溶液。

传统：高分子+溶剂

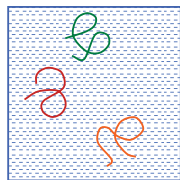
- (1) 未硫化NR+汽油，苯，甲苯
- (2) HDPE+四氢萘  $T_m=135^\circ\text{C}$
- (3) 聚乙烯醇+水，乙醇

广义：高分子+高分子

- (1) PVC+PMMA
- (2) PA+PET

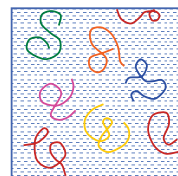
### 研究意义

高分子溶液是人们在生产实践和科学研究中经常碰到的对象。



极稀溶液 <1%

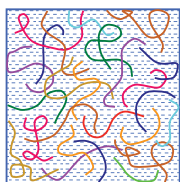
热力学稳定体系，性质不随时间变化，粘度小。分子量的测定一般用极稀溶液。



稀溶液 1%~5%

稀溶液理论研究比较成熟，具有重要理论意义，主要用于对结构、结构与性能基本规律的认识。主要包括：

- (1) 热力学性质的研究 ( $\Delta S_m$ 、 $\Delta H_m$ 、 $\Delta G_m$ )
- (2) 动力学性质的研究 (溶液的沉降，扩散，粘度等)
- (3) 研究高分子在溶液中的形态尺寸 (柔顺性，支化情况等) 研究其相互作用 (包括高分子链段间，链段与溶剂分子间的相互作用)
- (4) 测量分子量，分子量分布，测定内聚能密度，计算交联密度等。



浓溶液 >5%

稀溶液和浓溶液的本质区别在于稀溶液中单个大分子链线团是孤立存在的，相互之间没有交叠；而在浓厚体系中，大分子链之间发生聚集和缠结。

高分子溶液浓度增加，粘度增加，溶液稳定性降低。

高分子浓溶液和稀溶液之间并没有一个绝对的界线。判定一种高分子溶液属于稀溶液或浓溶液，应根据溶液性质，而不是溶液浓度高低。

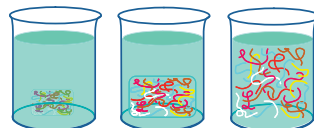
- (1) **热力学复杂**——由于高分子结构的多样性，热力学上每一条分子链的溶解能力都有所差别：  
分子量大小不一，分子链长短不一  
支化、交联程度不一  
既有结晶部分，又有非晶部分

- (2) **动力学缓慢**——溶解过程很缓慢，常需数分钟、几小时或更长时间。  
大分子链与溶剂小分子尺寸相差悬殊，扩散能力不同，  
大分子链相互缠结，分子间作用力大

### 1、聚合物溶解的过程

两个阶段

先溶胀，  
后溶解

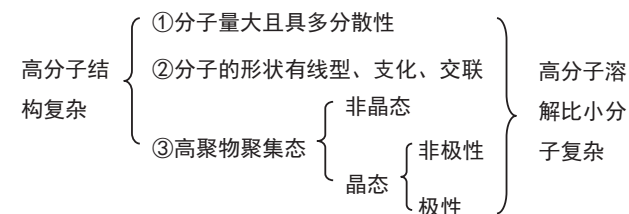


**溶胀**：由于聚合物链与溶剂分子大小相差悬殊，溶剂分子向聚合物渗透快，而聚合物分子向溶剂扩散慢，结果溶剂分子向聚合物分子链间的空隙渗入，削弱大分子间相互作用力，使之体积胀大，但整个分子链还不能做扩散运动。  
**单向扩散过程。**

## 第一节 聚合物的溶解

### 一、聚合物溶解过程的特点

溶解：溶质分子通过分子扩散与溶剂分子均匀混合成为分子水平分散的均相体系。

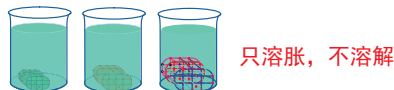


**溶解**：随着溶剂分子的不断渗入，聚合物分子链间的空隙增大，加之渗入的溶剂分子还能使高分子链溶剂化，从而削弱了高分子链间的相互作用，高分子链段和分子整链的运动加速，分子链松动、解缠结，**高分子均匀扩散到溶剂中**，形成完全溶解的分子分散的均相体系。  
**双向扩散过程。**



溶胀又分为两种：

- ①**无限溶胀**：线型聚合物溶于良溶剂中，能无限制吸收溶剂，直到溶解成均相溶液为止。**溶解也可看成是聚合物无限溶胀的结果。**
- ②**有限溶胀**：**交联聚合物**以及**不良溶剂中的线性聚合物**，溶胀只能进行到一定程度为止，以后无论与溶剂接触多久，吸入溶剂的量不再增加，聚合物的体积也不再增大，高分子**链段不能挣脱其他链段的束缚**，不能很好地向溶剂扩散，而达到平衡，体系始终保持两相状态。



2017/3/30

高分子课程教学 授课：陈涛

10

#### 4、溶解速度与聚集态结构有关

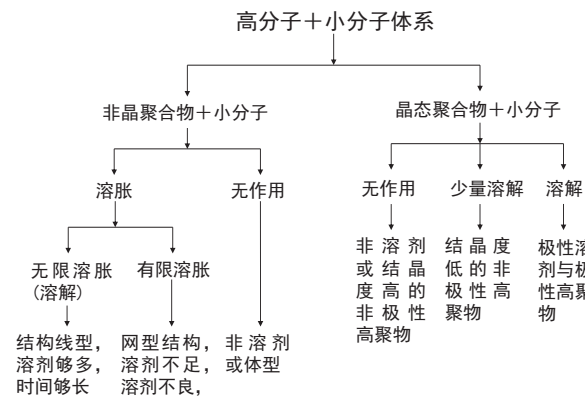
**非晶态聚合物**：分子堆砌较松散，分子间力较小，溶剂分子容易渗入高聚物内部使之溶胀和溶解。

**晶态高聚物**：晶区分子链排列规整，堆砌紧密，分子间作用力强，溶剂分子很难渗入其内部，**溶解比非晶态聚合物困难**。通常加热到 $T_m$ 附近，使晶区熔融，变为非晶态后才能溶解。如果能与溶剂分子发生强烈的相互作用，例如形成氢键，则在室温下也可溶解。

2017/3/30

高分子课程教学 授课：陈涛

13



2017/3/30

高分子课程教学 授课：陈涛

16

#### 温度与溶解

对于有些有限溶胀的聚合物，升温可促进分子链运动使之易分离而发生溶解。升温可促进溶解，增加溶解度。

交联聚合物由于交联的束缚(链与链之间形成化学键)，即使升高温度也不能使分子链挣脱化学键的束缚，因此不能溶解。但交联点之间的链段可发生弯曲和伸展，因此可发生溶胀。

#### 2、溶解度与分子量有关

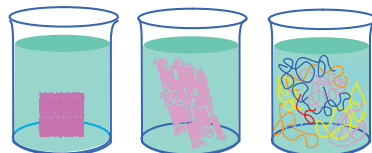
分子量大的溶解度小，分子量小的溶解度大。

2017/3/30

高分子课程教学 授课：陈涛

11

结晶聚合物  $\xrightarrow[\text{吸热}]{\text{①}}$  非晶态  $\xrightarrow[\text{与溶剂分子作用}]{\text{②}}$  溶胀  $\xrightarrow{\text{③}}$  溶解



先熔融，后溶解

对同种聚合物而言，结晶可降低聚合物的溶解度，**结晶度越高，溶解越困难，溶解度越小**。

2017/3/30

高分子课程教学 授课：陈涛

14

#### 二、聚合物溶解过程的热力学分析

溶解过程是溶质分子和溶剂分子相互混合的过程，溶解过程的自由能变化为：

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

$\Delta G_m < 0$  时，溶解自发进行；

$\Delta G_m > 0$  时，则不能溶解。

在**溶解**过程中，分子的排列趋于紊乱，是一个**熵增**过程，故  $\Delta S_m > 0$ ，因此，溶解与否**取决于 $\Delta H_m$ 的大小与正负**。

**交联聚合物溶胀后熵增加还是减小？**

交联聚合物体积膨胀后分子链由卷曲向三维空间伸展，**熵减小**

2017/3/30

高分子课程教学 授课：陈涛

17

#### 3、溶解性与聚合物的结构有关

线形和支化聚合物可以溶解；

交联聚合物分子链之间有化学键联结，形成三维网状结构，不能溶解。

但由于网链尺寸大，溶剂分子小，溶剂分子也能钻入其中，使网链间距增大，体积膨胀(**有限溶胀**)。

根据最大平衡溶胀度 $Q$ (即溶胀的倍数)，可**求出**交联高聚物的**交联密度**和**网链平均分子量**。

**交联度大的溶胀度小，交联度小的溶胀度大。**

2017/3/30

高分子课程教学 授课：陈涛

12

**晶态高聚物**

- 极性** 室温下可溶于强极性溶剂。溶剂先与非晶区发生溶剂化作用(如氢键)，放出热量使晶区部分熔融，然后溶解。  
PA室温可溶于60%的甲酸、4%的 $H_2SO_4$ 、间甲苯酚、苯酚-冰醋酸混合液中。  
PET可溶于邻氯苯酚、苯酚-四氯乙烷混合液。
- 非极性** 室温时几乎不溶解，需升高温度甚至到 $T_m$ 附近，使晶态转变成非晶态，进而溶胀溶解。  
HDPE ( $T_m = 135^\circ C$ ) 在四氢萘中加热到 $120^\circ C$ 才能溶解。  
有规PP ( $T_m = 134^\circ C$ ；全同PP,  $T_m = 180^\circ C$ ) 在四氢萘中加热到 $130^\circ C$ 以上才能很好地溶解

2017/3/30

高分子课程教学 授课：陈涛

15

- (1) 若溶解时 $\Delta H_m < 0$ ，即溶解时系统**放热**，必有 $\Delta G_m < 0$ ，溶解能自动进行。通常是**极性高分子溶解在极性溶剂中**，高分子与溶剂分子间的相互作用很强烈。
- (2) 若溶解时 $\Delta H_m = 0$ ，即溶解时**无热**交换，必有 $\Delta G_m < 0$ ，溶解能自动进行。通常是**非极性高分子溶解在与其结构相似的溶剂中**。
- (3) 若溶解时 $\Delta H_m > 0$ ，即溶解时系统**吸热**，通常是**非极性高分子与溶剂不存在强烈相互作用**。溶解过程能否自发进行取决于 $\Delta H_m$ 和 $T\Delta S_m$ 的相对大小。  
只有当  $\Delta H_m < T\Delta S_m$  时，溶解才能自发进行，很显然，**升高温度或减小 $\Delta H_m$ 能使  $\Delta G_m < 0$ ，有利于溶解**。

2017/3/30

高分子课程教学 授课：陈涛

18

## 如何计算 $\Delta H_m$ ?

### Hildebrand溶度公式

对于**非极性**聚合物溶解于**非极性**溶剂中(或极性很小的体系), 假定混合过程没有体积变化( $\Delta V_m=0$ ), 可沿用小分子的Hildebrand溶度公式来计算混合热 $\Delta H_m$ :

$$\Delta H_m = V_m \varphi_1 \varphi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

$V_m$  混合后溶液的总体积;

$\varphi$  体积分数; 1、2分别表示溶剂和溶质。

$\delta$  溶度参数, 单位:  $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$  或  $(\text{kcal}/\text{cm}^3)^{1/2}$

只有**聚合物与溶剂的溶度参数相差足够小**, 即 $\delta_1$ 和 $\delta_2$ 越接近,  $\Delta H_m$ 越小, 才能**溶解**。

2017/3/30

高分子课程教学 授课: 陈涛

19

## 三. 溶剂的选择

**良溶剂:** 与聚合物存在强相互作用, 能很好地将聚合物溶解。

**不良溶剂:** 热力学上可以溶解, 但实际不易溶解的溶剂。

**非溶剂:** 热力学上不能溶解。

**沉淀剂:** 能与溶液中的溶剂互溶的非溶剂。

PS的甲苯溶液, 水和庚烷都是非溶剂, 庚烷可为沉淀剂。

2017/3/30

高分子课程教学 授课: 陈涛

22

## 2. 溶解度参数(或内聚能密度)相近原则

根据Hildebrand溶度公式, 非极性聚合物与溶剂的 $\delta$ 越接近,  $\Delta H_m$ 越小, 越利于溶解过程自发进行。

$$CED = \frac{\Delta E}{\bar{V}} = \delta^2$$

内聚能密度相近与溶度参数相近是等价的。

内聚能密度是分子间聚集能力的反映。

若溶质与溶剂的内聚能密度相近, 两类分子的相互作用力彼此差不多, 则破坏高分子及溶剂分子各自的分子间相互作用、建立起高分子和溶剂分子之间的相互作用所需的能量就低, 聚合物就易于发生溶解。因此要选择同高分子内聚能密度相近的小分子做溶剂。

2017/3/30

高分子课程教学 授课: 陈涛

25

## 注意

Hildebrand公式只适用于**非极性**的溶质和溶剂的混合, 它是“相似相溶”经验规律的定量化,

一般说来如果  $|\delta_1 - \delta_2| < 3.5 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$  或  $|\delta_1 - \delta_2| < 1.7 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  则聚合物可溶

对于**极性高聚物**、**能形成分子间氢键的高聚物**, Hildebrand**不适用**! 有修正公式, 要求高聚物与溶剂的**非极性和极性部分参数均接近**。

$$\Delta H_m = V_m \varphi_1 \varphi_2 [(\omega_1 - \omega_2)^2 + (\Omega_1 - \Omega_2)^2]$$

$\omega$ : 极性部分的溶度参数;  $\Omega$ : 非极性部分的溶度参数。

2017/3/30

高分子课程教学 授课: 陈涛

20

溶剂选择有三个原则:

① 极性相似原则

② 溶度参数相近(相似相溶)原则  $\Delta H_m = V_m \varphi_1 \varphi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$

■ 对于**非极性非晶态**聚合物适用

■ 对于**非极性晶态**聚合物, 必须在**其熔点附近**才能使用本原则

■ 对于**极性**聚合物, 应加以**修正**, 考虑不同的分子间作用力情况

③ 溶剂化原则 (高分子-溶剂相互作用参数 $\chi_1 < 1/2$ )

★ 注意三者相结合进行溶剂的选择

2017/3/30

高分子课程教学 授课: 陈涛

23

定义内聚能密度(CED)的平方根为溶度参数, 用 $\delta$ 来表示:

$$\delta = \sqrt{CED} = \left( \frac{\Delta E}{\bar{V}} \right)^{1/2} = \left( \frac{\Delta H_v - RT}{\bar{V}} \right)^{1/2}$$

$\delta$ 的量纲是 $(\text{卡}/\text{厘米}^3)^{1/2}$ , 或者是 $(\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$ 。

注意要与 $\Delta E$ 和 $\bar{V}$ 的量纲匹配。

2017/3/30

高分子课程教学 授课: 陈涛

26

以下 $\delta$ 单位为  $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{-1/2}$

天然橡胶( $\delta=7.9$ ), 甲苯( $\delta=8.9$ ), 四氯化碳( $\delta=8.6$ ),

可溶

PAN( $\delta=12.7\sim 15.4$ ), 乙醇( $\delta=12.7$ ), 甲醇( $\delta=14.5$ )

不溶

PAN极性很强, 而乙醇、甲醇等溶剂极性太弱了。

可溶于二甲基甲酰胺( $\delta=12.0$ )。

PS( $\delta=8.7\sim 9.1$ ), 甲苯(8.9)、苯(9.15)、氯仿(9.3)

可溶

丙酮( $\delta=10.0$ )

不溶

因为PS弱极性, 而丙酮强极性

2017/3/30

高分子课程教学 授课: 陈涛

21

## 1. 极性相似原则

对于小分子  $\left\{ \begin{array}{l} \text{极性大的溶质溶于极性大的溶剂} \\ \text{极性小的溶质溶于极性小的溶剂} \\ \text{溶质和溶剂极性越近, 二者越易互溶} \end{array} \right.$

对于高分子: 在一定程度上也适用

天然橡胶(非极性): 溶于汽油, 苯, 己烷, 石油醚(非极性溶剂)

PS(弱极性): 溶于甲苯, 氯仿, 苯胺(弱极性)和苯(非极性)

PMMA(极性): 溶于丙酮(极性)

PVA(极性): 溶于水(极性)

PAN(强极性): 溶于DMF, 乙腈(强极性)

2017/3/30

高分子课程教学 授课: 陈涛

24

(1)小分子溶剂的溶度参数

由Clapeyron- Clausius公式计算:

①先求得  $\Delta H_v$  (摩尔蒸发热)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T(V_g - V_l)} \quad \begin{array}{ll} \Delta H_v & \text{—— 摩尔蒸发热} \\ V_g & \text{—— 溶剂气化后的体积} \\ V_l & \text{—— 溶剂气化前的体积} \end{array}$$

②再根据热力学第一定律换算成  $\Delta E$ :

$$\Delta E = \Delta H_v - RT = H_v - P(V_g - V_l)$$

③然后由  $\delta = \sqrt{\frac{\Delta E}{\bar{V}}}$  计算 $\delta$

2017/3/30

高分子课程教学 授课: 陈涛

27

## (2)混合溶剂的溶度参数的计算

选择溶剂时还可采用混合溶剂改善效果

混合溶剂的溶度参数大致可以按下式进行计算：

$$\delta_M = \varphi_1 \delta_1 + \varphi_2 \delta_2$$

其中,  $\varphi_1$ 、 $\varphi_2$ 分别表示两种纯溶剂的体积分数,  $\delta_1$ 、 $\delta_2$ 分别是两种纯溶剂的溶度参数。

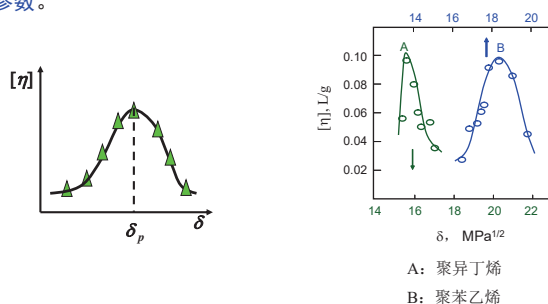
高分子没有气态, 如何测定CED或 $\delta$ ?

2017/3/30

高分子课程教学 授课: 陈涛

28

用若干种溶度参数不同的液体为溶剂, 分别测定聚合物在其中的极限粘数, 从极限粘数与溶剂的溶度参数关系中找到极限粘数极大值所对应的溶度参数, 将此值作为聚合物的溶度参数。



2017/3/30

高分子课程教学 授课: 陈涛

31

## B. 理论计算方法

聚合物的溶度参数也可直接由重复单元中各个基团的摩尔引力常数F直接计算得到：

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

$\bar{V}_i$  为重复单元中某基团的摩尔体积；

$n_i$  为重复单元中某基团摩尔数；

$\rho$  为聚合物的密度；

$M_0$  为重复单元的分子量；

$F_i$  为重复单元中某基团的摩尔引力常数, 可以从手册中查到, 单位为  $(\text{Jcm}^3)^{1/2}/\text{mol}$ 。

2017/3/30

高分子课程教学 授课: 陈涛

34

## (3) 聚合物的溶度参数的获得

### A. 实验测定方法

对高聚物来说, 如果能找到某种溶剂, 能与高聚物以任何比例互溶, 互不发生缔和或反应, 而且溶解过程没有体积和焓的变化 (即  $\Delta H_m = 0$ ,  $\Delta V_m = 0$ ), 则这种溶剂的 $\delta$ 值就可以作为该聚合物的溶度参数。

2017/3/30

高分子课程教学 授课: 陈涛

29

### b.平衡溶胀度法

溶胀度: 交联聚合物溶胀后与溶胀前的体积之比称为交联聚合物的溶胀度。

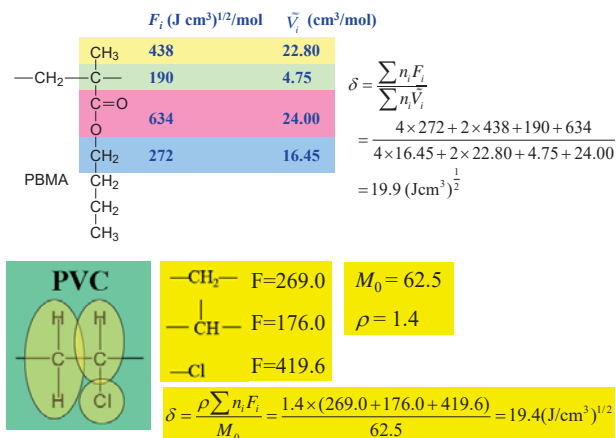
$$Q = \frac{V_1 + V_2}{V_2} = \frac{1}{\frac{W_2}{\rho_2}}$$

$W_1$  —— 溶胀体内溶剂的重量  
 $W_2$  —— 溶胀体内聚合物的重量  
 $\rho_1$  —— 溶剂的密度  
 $\rho_2$  —— 溶胀前聚合物的密度  
 $Q$  —— 溶胀度

2017/3/30

高分子课程教学 授课: 陈涛

32



2017/3/30

高分子课程教学 授课: 陈涛

35

### a. 稀溶液粘度法(特性粘数法)

高分子稀溶液的粘度可以用极限粘数(即特性粘度)表征, 其值与高分子线团在溶液中的流体力学体积成正比。

$$[\eta] = 2.5 \tilde{N} \cdot \frac{V_h}{M}$$

可以想象, 溶剂与高分子的溶度参数越接近, 则  $\Delta H_m$  越小, 自发溶解的倾向越大,  $\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m < 0$

这时不仅可以使高分子一个一个地分散在溶剂中, 而且每个分子链还能充分伸展, 使流体力学体积增大, 导致溶液粘度增大。

2017/3/30

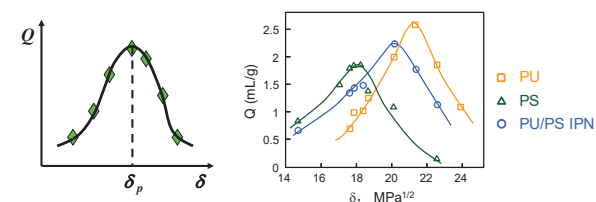
高分子课程教学 授课: 陈涛

30

平衡溶胀度: 达到溶胀平衡时的溶胀度。

交联聚合物的溶度参数与溶剂的溶度参数愈接近, 交联聚合物的溶胀度愈大。

分别测定交联聚合物在若干不同溶度参数的溶剂中的溶胀度, 找出最大溶胀度所对应溶剂的溶度参数, 作为该聚合物的溶度参数。

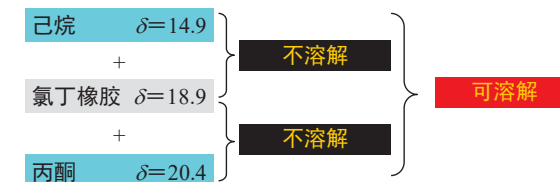


2017/3/30

高分子课程教学 授课: 陈涛

33

除了单独使用某种溶剂外, 还可选择两种或多种溶剂混合使用。有时在单一溶剂中不能溶解的聚合物可在混合溶剂中发生溶解。



2017/3/30

高分子课程教学 授课: 陈涛

36



一般来说，溶解度参数相近原则适用于判断非极性或弱极性非晶态聚合物的溶解性，若溶剂与高分子之间有强偶极作用或有生成氢键的情况则不适用。

例如：PAN:  $\delta=31.4$ ，DMF:  $\delta=24.7$

按溶解度参数相近原则二者不相溶，但实际上PAN室温下就可溶于DMF，因为二者分子间生成强氢键。

这种情况下，要考虑溶剂化原则（广义酸碱作用原则）。

### 3.溶剂化原则（广义酸碱作用原则）

**溶剂化作用：**是指溶质和溶剂分子之间的作用力大于溶质分子之间的作用力，以致使溶质分子彼此分离而溶解于溶剂中。

**广义的酸：**是指电子接受体（即亲电子体）

**广义的碱：**是电子给予体（即亲核体）

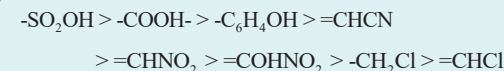
聚合物和溶剂的酸碱性取决于分子中所含的基团：

极性高分子的亲核基团与溶剂分子中的亲电基团相互作用，

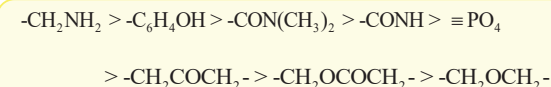
极性高分子的亲电基团与溶剂分子的亲核基团相互作用，

这种溶剂化作用促进聚合物的溶解。

下列基团为亲电子基团（按亲合力大小排序）：



下列基团为亲核基团（按亲合力大小排序）：



具有相异电性的两个基团，极性强弱越接近，彼此间的结合力越大，溶解性也就越好。

如硝酸纤维素含亲电基团硝基，故可溶于含亲核基团的丙酮、丁酮等溶剂中。

下列聚丙烯酸钠溶液中，聚丙烯酸钠分子链尺寸大小顺序为：

- (a)0.1%水溶液 (b)0.3%水溶液 (c)含NaCl的0.3%水溶液  
(a)>(b)>(c)

聚丙烯酸钠是聚电解质，水溶液中发生离解。低浓度时， $\text{Na}^+$ 离子远离高分子链，高分子链上阴离子相互排斥，使链的构象更舒展，尺寸更大。

浓度增加后，分子链相互靠近，不太舒展。钠离子浓度的增加，在聚阴离子链的外部与内部间扩散，使部分阴离子静电场得到平衡，排斥作用减弱，链发生蜷曲，尺寸减小。

加入强电解质，增加了抗衡离子的浓度，其中一部分渗入高分子离子中遮蔽有效电荷，聚阴离子链排斥作用减弱，强化蜷曲作用，链尺寸缩小。

### 4. 溶剂选择总结

#### 1)非晶聚合物

- (1)若是非极性：选择溶度参数相近的溶剂，“相似相溶”  
(2)若是极性：溶度参数与极性都要与聚合物相近。

#### 2)晶态聚合物

- (1)非极性结晶聚合物需加热  
(2)极性结晶聚合物如能与溶剂生成氢键，室温可溶解

3)满足上述条件下，考虑溶剂化原则；

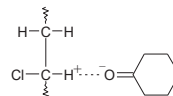
4)实际上溶剂的选择相当复杂，除以上原则外，还要考虑溶剂的挥发性、毒性、溶液的用途，以及溶剂对制品性能的影响和对环境的影响等。

### 8、苯(沸点80.1℃)与二甲苯(沸点138.4℃)的 $\delta$ 大致相同，哪个是全同PP更好的溶剂？

全同PP是非极性结晶聚合物，溶解包括晶区熔融、与溶剂混合2个吸热过程， $\Delta H_m$ 较大，在较高温度下才满足 $\Delta H_m < T\Delta S_m$ 。二甲苯沸点高于苯沸点，因此更适合做全同PP的溶剂。

### 9、PVC: $\delta=9.7(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ，环己酮: $\delta=9.9$ ；二氯甲烷: $\delta=9.7$ 两种小分子液体都是溶剂吗？

PVC是极性聚合物，要求极性相近。二氯甲烷为非极性，环己酮极性跟PVC更接近，且PVC是亲电子体，环己酮是亲核体，两者之间能产生类似氢键的作用，满足溶剂化原则，所以，PVC能很好地溶解于环己酮。



## 课堂讨论



1、什么是溶解？什么是溶胀？

2、简述聚合物溶解的一般过程。

3、试从分子运动的观点说明线型高分子和交联高分子溶胀最终状态的差别。

4、简述分子量和结晶度对溶解过程的影响。

5、什么是溶度参数？

6、如何用稀溶液粘度法测定聚合物的溶度参数？依据是什么？

7、简述溶胀度法测定聚合物溶度参数的原理和方法。

### 10、PTFE为什么没有合适的溶剂(塑料之王)？

PTFE是结晶性聚合物，溶度参数小( $6.2 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^3$ )，熔点高( $327^\circ\text{C}$ )，目前还没找到溶度参数与PTFE相近而又有高沸点的溶剂。

从热力学上，PTFE溶解包括结晶熔融和高分子与溶剂相混合两个吸热过程， $\Delta H_m$ 较大，因此即使 $\delta$ 与PTFE相近的溶剂也很难满足 $\Delta H_m < T\Delta S_m$ 的条件，所以PTFE难以找到合适的溶剂溶解。

### 11、用聚乙酸乙酯醇解制聚乙烯醇时，为何只有适当醇解度的聚乙烯醇的水溶性最好？

聚乙酸乙酯的醇解将酯基变为羟基，极性增大，可形成氢键。醇解度太高，羟基含量太大，分子间氢键密度大，链间相互作用大，水溶性降低；醇解度太低，酯基含量太高，链与水的相互作用弱，水溶性也差。只有当醇解度适当，使高分子链间相互作用小于与水分子的相互作用时，水溶性最好。