

如何理解混合溶剂的良、劣性

朱平平, 杨海洋, 何平笙

(中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

摘要: 对于高聚物, 混合溶剂的性能往往不能直接从相应的两种组分溶剂的性能来推演。本文从溶度参数理论、高分子对溶剂的择优吸附以及体系的分子特征, 尤其是基于分子间相互作用对混合溶剂的良劣性作了较为详细的讨论。

关键词: 混合溶剂; 溶度参数理论; 择优吸附; 分子间相互作用

在“高分子物理”(“高聚物的结构与性能”)课程教学中^[1,2], 一个较难理解的内容是混合溶剂性能。混合溶剂性能往往不是两种单一溶剂性能的简单平均, 在一些良溶剂/高聚物溶液中, 逐渐加入劣溶剂(或非溶剂), 混合溶剂并不是逐渐变弱, 而是先变得更良, 然后再减弱; 甚至两种非溶剂的混合物有可能表现出良溶剂的行为, 即所谓的共溶剂(cosolvent); 但也有两种溶剂混合后成为非溶剂的情况。这样, 混合溶剂性能就不能直接从相应的两种组分溶剂的性能来推演^[3]。要理解好这个问题, 应从分子间相互作用这一基本概念入手, 包括高分子-溶剂分子、高分子-高分子、同种溶剂分子以及不同种溶剂分子之间的各种相互作用。

溶剂性能是影响高分子溶液性质的重要因素之一^[4,5], 对高分子链的形态和尺寸、溶液中高分子链能否簇聚等都起着决定性的作用, 在用溶液浇膜制备聚合物混合物中, 溶剂是一个可能影响到混合物相容性以及混合物薄膜表面形貌的主要因素。良溶剂形成的高分子溶液粘度大, 高分子线团扩张, 排除体积效应较大, 就好像同一高分子链的链单元间作用着相斥的力, 这是由于良溶剂分子与高分子链单元间的相互作用克服了链单元间的吸引力(高分子间的内聚力); 由劣溶剂所形成的高分子溶液粘度较小, 线团收缩, 排除体积较小, 甚至在 θ 溶剂中为 0; 像沉淀剂那样的非溶剂与高分子链单元间缺乏作用或者作用很小, 不足以克服高分子间的内聚力。混合溶剂的情况比较复杂, 其溶解性能以及良、劣性与排除体积效应、两种溶剂分子间的相互作用、溶剂分子的自缔合、高分子在溶液中的聚集以及高分子对某一组分溶剂的优先吸附等多种因素都有关。在课堂教学中, 强调并阐明这些内容, 对理解和掌握高分子溶液尤其是三元高分子溶液(高聚物/混合溶剂)的性质、分子间相互作用的本质、高分子链形态尺寸的改变以及凝聚态结构的形成都是很有帮助的。下面从三个方面进行讨论。

1 溶度参数理论

混合溶剂对高聚物的溶解能力可粗略地从溶度参数 δ 来分析, 因为 δ 值本身就是分子间相互作用的一种量度。根据“溶度参数相近”原则, 溶剂的 δ 值(δ_s)与高聚物的 δ 值(δ_p)越接近, 溶剂对高聚物的溶解性能越好。因此当把一种溶度参数 $\delta_{s1} > \delta_p$ 的溶剂与另一种溶度参数 $\delta_{s2} < \delta_p$ 的

作者简介: 朱平平(1964—), 女, 中国科学技术大学高分子科学与工程系副教授, 主要从事高分子溶液、共混聚合物性能等方面的研究, 近年来同时开展了高分子物理的教学研究工作。

溶剂混合后,混合溶剂的 δ 值(δ_{ms})大致可以按下式进行调节: $\delta_{ms} = \phi_1 \delta_{s1} + \phi_2 \delta_{s2}$ ^[6], 其中 δ_{s1} 和 δ_{s2} 是两种纯溶剂的 δ_s 值, ϕ_1 和 ϕ_2 分别表示两种纯溶剂的体积分数, 这样选用一定的配比配置混合溶剂, 就可使其 δ_{ms} 与 δ_p 值非常接近, 从而对高聚物具有良好的溶解性能, 甚至与良溶剂行为相当。如: 1-氯丁烷 BuCl ($\delta_s = 17.3 J^{1/2} \cdot cm^{-3/2}$)、乙腈 AcN ($\delta_s = 24.3 J^{1/2} \cdot cm^{-3/2}$) 是聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA ($\delta_p = 19.5$) 的劣溶剂, 而 1-正丁醇 BuOH ($\delta_s = 23.1 J^{1/2} \cdot cm^{-3/2}$)、四氯化碳 CCl₄ ($\delta_s = 17.7 J^{1/2} \cdot cm^{-3/2}$) 是 PMMA 的非溶剂, 但是 BuOH 与 BuCl、AcN 与 CCl₄ 的混合物都是典型的 PMMA 的共溶剂, 这样的混合溶剂又被称为对称共溶剂(symmetric cosolvent)^[7]。而两种 δ_s 值均高于 PMMA 的溶剂混合后也有可能表现良溶剂行为, 这样的混合溶剂就是非对称的共溶剂(unsymmetric cosolvent), 如: 乙醇 EtOH ($\delta_s = 26.4 J^{1/2} \cdot cm^{-3/2}$) 与甲酰胺 FA ($\delta_s = 36.6 J^{1/2} \cdot cm^{-3/2}$) 的混合物以及 AcN ($\delta_s = 24.3 J^{1/2} \cdot cm^{-3/2}$) 与一些醇类 ($\delta_s > 20 J^{1/2} \cdot cm^{-3/2}$) 如: 异戊醇 POH ($\delta_s = 21.6 J^{1/2} \cdot cm^{-3/2}$)、1-丁醇 BuOH ($\delta_s = 23.1 J^{1/2} \cdot cm^{-3/2}$)、异丙醇 iPrOH ($\delta_s = 23.6 J^{1/2} \cdot cm^{-3/2}$) 都是 PMMA 的非对称共溶剂。为了清楚地分明对称与非对称共溶剂对, 以 PMMA 的 δ_p 值作为参照值, 按照 δ_s 值大小依次排列溶剂, 列于表 1 中。另外, 乙酸异戊酯 iPAc ($\delta_s = 17.0 J^{1/2} \cdot cm^{-3/2}$)、乙酸戊酯 PAc ($\delta_s = 17.4 J^{1/2} \cdot cm^{-3/2}$)、2-丁醇 sBuOH ($\delta_s = 22.2 J^{1/2} \cdot cm^{-3/2}$)、1-丙醇 PrOH ($\delta_s = 24.4 J^{1/2} \cdot cm^{-3/2}$)、甲醇 MeOH ($\delta_s = 29.2 J^{1/2} \cdot cm^{-3/2}$) 也列入表 1 中。

表 1 PMMA 的对称共溶剂对(S)和非对称共溶剂对(NS) ($\delta: J^{1/2} cm^{-3/2}$)
Table 1 Cosolvents of PMMA classified as symmetric (S) or nonsymmetric (NS), according to their solubility parameter values, δ 's in $J^{1/2} cm^{-3/2}$, at 25°C^[7]

	δ	BuCl	CCl ₄	PMMA	AcN	FA
		17.3	17.7	19.5	24.3	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			

这里提到的溶度参数理论是 Hildebrand 溶度公式在 高分子物理中的推广, 由于 Hildebrand 溶度公式仅适用于非极性溶质和溶剂的相互混合, 因此, 严格地说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^[1]。考虑到形成分子间作用力的主要因素有极性力、色散力和氢键或其他特殊相互作用^[1], 因此 δ 值可相应地分为三个组分 δ_p 、 δ_d 、 δ_h , 并且 $\delta^2 = \delta_p^2 + \delta_d^2 + \delta_h^2$, 下标 p 、 d 和 h 依次表示上述三种作用力对 δ 值的贡献。混合溶剂的三组分值 $\delta_{ms,p}$ 、 $\delta_{ms,d}$ 、 $\delta_{ms,h}$ 大致是两种溶

剂相应的组分值的平均值, $\delta_{ms,i} = \phi_1 \delta_{s1,i} + \phi_2 \delta_{s2,i}$, $i = p, d, h$ 。所谓“溶度参数相近”原则不仅要求溶剂与高聚物的 δ 值相近,而且还要求各组分值也应相近。这样仍然有可能用溶度参数理论理解非对称共溶剂的存在。

假如在三维空间中以 $(\delta_p, \delta_d, \delta_h)$ 作为坐标标出溶剂和高聚物的位置,则代表共溶剂的点应该要比两种单一溶剂更靠近高聚物的点。进一步按照 Froehling 提出的方法^[6],还可计算两个点间的间距——溶剂-聚合物间距 D (solvent-polymer distances),包括逐一计算不同组成混合溶剂-聚合物间隔 D_m (用 ϕ 表示第一种组分溶剂所占的体积分数)以及纯溶剂-聚合物间隔 D_1, D_2 , $D = [(\delta_{s,p} - \delta_{p,p})^2 + (\delta_{s,d} - \delta_{p,d})^2 + (\delta_{s,h} - \delta_{p,h})^2]^{1/2}$, δ_s 取 $\delta_{ms}, \delta_{s1}, \delta_{s2}$ 时,相应的 D 为 D_m, D_1, D_2 。表 2 中列出了混合溶剂-PMMA 最小间距 $D_{\min}$ (此时 $\phi = \phi_{\min}$) 以及 D_1, D_2 , 由此可见,除了非对称共溶剂 EtOH+FA 外,对于其他的非对称共溶剂(AcN+醇类)和所有的对称共溶剂都有 $D_m < D_1, D_m < D_2$ 。

表 2 三维空间 $(\delta_p, \delta_d, \delta_h)$ 中溶剂-PMMA 间距 D ($\delta: J^{1/2} cm^{-3/2}$)^[7]

Table 2 Solvent-PMMA distances D in three-dimensonal $(\delta_p, \delta_d, \delta_h)$ space (δ 's in $J^{1/2} cm^{-3/2}$) ^[7]						
单一溶剂	单一溶剂			共溶剂		
	D_1		D_2		$\phi_{\min}$	$D_{\min}$
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

另一种更为方便、直观而且同样有效的方法是只将 δ 值分为两个组分: $\delta^o = \delta_v^o + \delta_h^o$, 这里 $\delta_v^o = \delta_p^o + \delta_d^o$, 并以 δ_h 对 δ_v 作图,即在 (δ_v, δ_h) 空间中标出各种单一溶剂和高聚物的位置,而两个溶剂点连线上的各点可近似地代表不同混合比的混合溶剂。图 1 清楚地反映出乙醇等醇类的确能与 BuCl 或 CCl₄ 形成 PMMA 的共溶剂,因为两个溶剂点连线上的各点比任一种单一溶剂都要靠近 PMMA。再有,AcN 的 δ_h 值($6.1 J^{1/2} \cdot cm^{-3/2}$)与 PMMA 的 δ_h 值($7.0 J^{1/2} \cdot cm^{-3/2}$)相近,由于 AcN 的强极性,其 δ_v 值($23.6 J^{1/2} \cdot cm^{-3/2}$)要比 PMMA 的 δ_v 值($18.2 J^{1/2} \cdot cm^{-3/2}$)大得多,这样在 (δ_v, δ_h) 空间中 AcN 位于 PMMA 的右端,显然 AcN 与 δ_v 值较 PMMA 小的第二种溶剂混合而成的溶剂与 PMMA 在 δ_v 值上就可能非常接近,表现出共溶剂行为,当第二种溶剂的 δ_h 值低于 PMMA 的 δ_h 值时,可形成对称共溶剂,如:AcN+BuCl、AcN+CCl₄,而第二种溶剂的 δ_h 值高于 PMMA 的 δ_h 值时,则形成非对称共溶剂,如:AcN+BuOH 等。

非对称共溶剂 EtOH+FA 似乎是个例外。 $\delta_h(EtOH) \approx \delta_h(FA)$, 且远大于 $\delta_h(PMMA)$, 而 δ_v

(EtOH) $\approx \delta_v$ (PMMA), 在 (δ_v, δ_h) 空间中 EtOH 几乎位于 PMMA 的正上方, 这就表示 EtOH 与 FA 连线上任一点与 PMMA 之间的间距都要大于 EtOH-PMMA 间距, 这是用溶度参数理论不能得到妥善处理的问题。但是考虑到 EtOH、FA 都由于强烈的氢键相互作用极易自缔合, δ_h (EtOH) = $19.2 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$, δ_h (FA) = $19.0 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$, 而混合后自缔合结构被破坏, 这样混合溶剂的 δ_h 值就已不再近似为两种溶剂相应的 δ_h 值的简单平均, 也就是说 FA 与 EtOH 连线上的点已不能代表相应的混合溶剂。相反, 有些液体混合后则发生强烈的络合作用, 形成新的结构, 这种混合溶剂的 δ_h 值同样也不能近似为两个相应的 δ_h 值的简单平均, 对此 Chen 等提出 $\delta_{ms, h} = (\phi_1 \delta_{s1, h}^2 + \phi_2 \delta_{s2, h}^2)^{1/2} + K \phi_1 \phi_2 (\delta_{s1, h} \delta_{s2, h})^{1/2[8]}$, 这里 K 是结构形成常数。而对 EtOH+FA,

应有 $K < 0$, 对应于结构的破坏, 可以计算为了使 $\delta_{ms, h} \approx \delta_{p, h}$, 即 δ_h (EtOH+FA) 值接近 δ_h (PMMA), $K \approx -1.5$ 。

由于组分溶剂间的不利或有利相互作用, 溶剂混合后原有的有序结构被破坏或新的结构形成, 从而混合溶剂的 δ_h 值产生相应的变化(减小或增大), 也必将对混合溶剂的性能产生影响。

2 高分子对溶剂的择优吸附

通常高分子对混合溶剂中不同溶剂的吸附程度还存在差异, 某一组分会被优先吸附, 在一定混合比也可能出现选择性吸附参数的反转。有观点认为: 选择性吸附参数的反转为溶剂 1、溶剂 2、高分子 3 的充分接触提供了机会, 与混合溶剂对高分子链的最大溶剂化作用相对应, 与共溶剂化作用相关联^[9]。

根据热力学理论^[9], 选择性吸附由下列因素决定: (1) 两种溶剂摩尔体积的差异, 用 $(l-1)$ 表示, 其中 $l = V_1/V_2$, V_1 和 V_2 分别为溶剂 1 和溶剂 2 的摩尔体积; (2) 两种溶剂与高分子亲和力的差异, 用 $(\chi_{13} - l\chi_{23})$ 表示; (3) 溶剂间的相互作用参数 χ_{12} 。在 AcN + BuCl 混合溶剂中, $(l-1) = -0.497 < 0$, AcN 摩尔体积较 BuCl 小, AcN 更易被 PMMA 吸附, 但是 $(\chi_{13} - l\chi_{23}) = 0.244 > 0$ 部分抵消了这种趋势, 选择性吸附参数必然要发生反转, AcN 与 BuCl 间的强烈排斥作用(如: 在 AcN 重量分数 $w_1 = 0.5$ 时, $\chi_{12} = 1.3$)诱导吸附参数在 $w_1 = 0.5$ 附近反转, 这样确实能为溶剂 1、溶剂 2、高分子 3 的充分接触提供最大的机会, 又因为 $(l-1)$ 的作用超出了 $(\chi_{13} - l\chi_{23})$, 综合起来是选择性吸附参数在 $w_1 = 0.7$ (体积分数 $\phi_1 = 0.45$) 时发生反转。在 AcN + BuOH 中, BuOH 的摩尔体积与上述体系中的 BuCl 相似, 也比 AcN 大得多, 因此 AcN 更容易进入 PMMA 线团内, 又由于 BuOH 与 PMMA 的 χ_{23} , 要远大于 BuCl 与 PMMA 的 χ_{23} , $(\chi_{13} - l\chi_{23})$ 值较前一体系小, 因此不利于选择性吸附参数的反转, 事实上没有发生选择性吸附参数反转现象, AcN 被优先吸附。而在 AcN + MeOH 中, 由于 MeOH 中的一 OH 与 PMMA 中的 C=O 之间的作用, 以及 MeOH 较 AcN 小, $(l-1) > 0$, 因此 MeOH 优先被吸附, 并且不发生选择性吸附参数的反转, 但是 PMMA 择优吸附 MeOH 不应是影响混合溶剂性能的

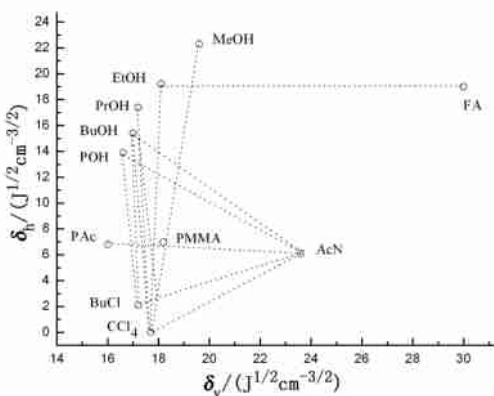


图 1 在 (δ_v, δ_h) 空间中的各种溶剂

Figure 1 Two-dimensional (δ_v, δ_h) representation of solubility parameters. The points represent individual solvents^[7].

主要因素,因为 MeOH 是 PMMA 的非溶剂。

上述三种混合溶剂都是 PMMA 的共溶剂,但是只有在 AcN+BuCl 混合溶剂中发生了选择性吸附参数的反转,在其它两种混合溶剂中都没有发生,在 AcN+BuOH 中,非溶剂 BuOH 不被吸附,劣溶剂 AcN 被优先吸附,而在 AcN+MeOH 中,劣溶剂 AcN 不被吸附,而非溶剂 MeOH 却被优先吸附。因此,在 高分子/混合溶剂体系中,高分子对混合溶剂中某一组分的择优吸附或选择性吸附参数的反转可能不是混合溶剂优劣性的主要原因,尤其是在高分子优先吸附非溶剂情况下,吸附在 高分子周围的非溶剂不可能对高聚物产生溶剂化。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。

3 分子间相互作用力

选择性吸附参数与溶剂分子-高分子间、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的量度,因此从分子间相互作用力的观点来理解混合溶剂性能应是非常有意义的。

AcN 是强极性液体^[10],可以与 PMMA 的酯基作用,BuOH 可以通过—OH 与 PMMA 的—CO 形成氢键,然而 AcN 只是 PMMA 的劣溶剂,BuOH 甚至是非溶剂,这是因为同种溶剂分子之间的作用力更大,事实上它们都是有序液体,AcN 由于分子取向、聚集而具有各向异性,BuOH 则通过氢键自缔合形成三维网状结构,也就是说,同种溶剂分子间的作用力超过了溶剂-高分子间的作用力,当然在这样的劣溶剂中,高分子之间也易发生聚集。AcN 与 BuOH 相互混合后,各自的有序结构被破坏,自缔合趋势明显减小,这样溶剂-高分子间作用相对增强,溶剂性能改善,从而表现出共溶剂行为。25℃下两种溶剂等摩尔混合的超额混合熵 $\Delta S^E > 0 (3.70 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$,这表明了溶剂混合过程是有序度减小的过程,超额混合自由能 $\Delta G^E > 0 (1044 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1})$ 则表明 AcN、BuOH 之间存在不利的相互作用,即—CN 与—CH₂—间的相斥作用,这种作用在 AcN+BuCl 中也存在, $\Delta G^E = 1032 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。而对于 AcN+PAC^[9],既存在—CN 与—CH₂—间的不利作用,也存在—CN 与酯基—COOC₅H₁₁间的有利作用,抵消了部分不同分子间的不利作用,因此 ΔG^E 偏低($646 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$)。当然在 AcN-PMMA 间也同样存在两种不同的作用,这是因为 PMMA 也含有—CH₂—与酯基—COOC₂H₅,因此决定 AcN 的性能(对 PMMA 而言)的主要因素就有 AcN-PMMA 间两种相反的作用以及 AcN 自身之间的自缔合作用。

在一些良溶剂/高聚物溶液中,逐渐加入劣溶剂(或非溶剂),混合溶剂并不是逐渐变弱,而是先变得更良,然后再减弱。如在 H₂O/PVP 中^[11],逐渐加入非溶剂 THF 后,混合溶剂 H₂O+THF 性能就是呈现这种变化趋势,这是因为 THF 的加入破坏了水分子因氢键相互作用而形成的网状结构,出现自由的水分子,溶剂性能先变良,另外 THF 与水还形成了一种特殊的结构——包合结构,而这种包合物的性能劣于水,这样混合溶剂性能随着包合物的不断形成以及 THF 含量的增加最后变劣。

上述是作者在“高分子物理”课程“溶液性能”章节教学中,与学生开展的一次讨论式教学的主要内容,学生对此表现出浓厚的兴趣,取得了较好的教学效果,对他们准确理解和把握混合溶剂行为的本质、高分子溶液性质以及相关章节的内容(如:高分子链空间构象、远程相互作用、形态尺寸、凝聚态结构的形成等)无疑是非常有帮助的。

参考文献:

[1] 马德柱,何平笙,徐种德,等.高聚物的结构与性能,第二版,北京,科学出版社,1995:487~493.

- [2] 何曼君,陈维孝,董西侠· 高分子物理· 修订版,上海:复旦大学出版社,1990;119~120.
- [3] 朱平平,任琳,杨海洋,等· 功能高分子学报,2003,16(2);261~268.
- [4] 冯新德,唐敖庆,钱人元,等· 高分子化学与物理专论· 广东:中山大学出版社,1984;139~152.
- [5] 胡文兵· 高分子通报,2000,(2);97~98.
- [6] Froehling P E, Koenhen D M, Bantjes A, et al· Polymer, 1976,17;835~836.
- [7] Fernandez-Pierola I, Horta A· Makromol Chem, 1981,182;1705~1714.
- [8] Chen S A, Lai W J· J Appl Polym Sci, 1979,23; 319~321.
- [9] Masegosa R M, Prolongo M G, Hernandez-Fuentes I, et al· Macromolecules, 1984,17;1181~1187.
- [10] Prolongo M G, Masegosa R M, Hernandez-Fuentes I, et al· Polymer, 1984,25;1307~1313.
- [11] 任琳,朱平平,杨海洋,等· Chin J Chem Phys, 2004, 17(4);508~512.

How to Understand the Goodness of Mixed Solvents

ZHU Ping-ping YANG Hai-yang HE Ping-sheng

(Department of Polymer Science and Engineering University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The power of mixed solvents in polymer solutions may not be the simple average of the power of individual components. The goodness of mixed solvents was discussed in terms of the solubility parameter theory, the occurrence of preferential adsorption and molecular characteristics of the system, especially in terms of intermolecular interactions.

Key words: Mixed solvents; Solubility parameter theory; Preferential adsorption; Intermolecular interactions

重 要 通 知

1 因为工作需要,我刊 2005 年发行工作将有重大变化,由原廊坊邮局改在北京邮局发行,邮发代号由原来的 **189-109** 改为 **80-294**,原邮发代号不再使用。请读者订阅时注意。

2 在我刊编辑部的努力下,在读者、作者的共同大力支持下,《高分子通报》有了很大的进步。刊物在国家科技部 2003 版中国科技期刊引证报告中,影响因子达到 0.812,同专业排名第二;在中国知识基础设施工程中国学术期刊综合引证年度报告中,影响因子为 0.9915。为了缩短发行周期,更好地为作者、读者服务,我刊拟在 2005 年扩版,由原 96 页增至 112 页,开本改为大 16 开。欢迎踊跃投稿、订阅。

《高分子通报》编辑部