

研究论文

# 聚合物的溶剂选择与新的两维溶解度参数

俞春芳 黑恩成 刘国杰

(华东理工大学化学系, 上海 200237)

**摘 要** 按照溶解度参数的新定义, 建立了一个两维溶解度参数体系, 它由物理和化学两个溶解度参数分量构成, 这两个分量的拆分借鉴了 Wiehe 新近提出的原则. 对每一种聚合物在不同液体中的溶解度实验数据作图表明, 所有溶剂几乎都聚集在溶解度参数图的某一区域内, 这个区域可用一椭圆表示. 通过一个简单的加和规则, 它能用来满意地预测混合溶剂的溶解能力, 为聚合物选择溶剂提供了重要的依据. 广泛的检验表明, 新的两维溶解度参数要比 Hansen 三维溶解度参数更加可靠.

**关键词** 聚合物 溶剂选择 两维溶解度参数 内压

**中图分类号** TQ 013.1

**文献标识码** A

**文章编号** 0438-1157(2001)04-0288-07

## 引 言

在油漆和涂料工业中, 溶剂的选择具有重要的作用. 迄今, 溶解度参数仍然是选择的重要依据, 它最早出自正规溶液理论<sup>[1,2]</sup>, 被定义为液体内聚能密度的平方根, 即

$$\delta = (\Delta_{\text{vap}} U_m / V_m)^{1/2} \quad (1)$$

为使这个概念能够适用于极性和缔合溶剂, Hansen<sup>[3]</sup>将内聚能拆分成色散、偶极-偶极和缔合作用三部分贡献之和, 从而建立了一个三维溶解度参数体系

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (2)$$

在这个体系中, 每种聚合物的溶剂聚集在三维空间中的某一区域, 称为溶解区域. 但是要在三维空间中表示溶解区域, 即使在计算机中亦非容易. 为便于溶剂的选择, Hansen 将色散贡献  $\delta_d$  乘以 2, 然后将溶解区域近似地视为一个球. 这样表示虽然容易, 但却是以显著地增大预测误差作为代价. 因此, 随后的研究是如何使溶解度参数二维化.

1971 年, Chen<sup>[4]</sup>和 Bagley 等<sup>[5]</sup>都曾试图用两维溶解度参数来替代 Hansen 的三维体系, 特别是 Bagley 等提出了用液体的内压来表示色散和极性贡献, 从而得到

$$\delta^2 = \delta_c^2 + \delta_e^2 \quad (3)$$

式中  $\delta_c^2 = (\partial U / \partial V)_T$ ,  $\delta_e^2$  是内聚能密度的剩余部

分. 但这样的拆分与实验的一致性并不很满意, 特别是强缔合液体.

近来, Wiehe<sup>[6]</sup>亦提出了一个两维溶解度参数, 它可表示为

$$\delta^2 = \delta_f^2 + \delta_c^2 \quad (4)$$

式中  $\delta_f$  称为场力溶解度参数, 它包括分子间的色散和偶极作用.  $\delta_c$  称为配位溶解度参数, 它包括分子间特殊的定向作用. 不过, Wiehe 认为, 在一般情况下, 由于分子的热运动, 偶极-偶极作用相比于色散作用可以忽略, 仅当分子间有缔合作用时才有意义. 根据这个原则, 他将 Hansen 三维溶解度参数改变成了两维. 同时还提出了用凸多边形表示溶解区域, 使预测准确性有了显著的提高. 可是, 这种多边形是无规则的, 不可能用数学函数来描写, 以致聚合物的溶解区域难以明确划定和表达, 这给溶剂的预测带来了困难. 本文试图在作者先前工作的基础上, 建立一个新的两维溶解度参数体系, 并提出用椭圆来表示溶解区域, 使溶剂的选择既方便又准确.

## 1 新的两维溶解度参数

在文献[7]和[8]中, 作者已由液体混合的通用 Gibbs 自由能模型得到一个新的溶解度参数定义

$$\Delta = \lambda / m = \delta^2 / \lambda \quad (5)$$

式中  $\delta^2$  为液体的内聚能密度,  $m = (\lambda / \delta)^2$ , 又称 Hildebrand 参数, 是液体的特性常数. 不难看出, 当  $m = 1$  时,  $\Delta = \delta$ , 换句话说, 式(1)定义的传统溶解度参数是新溶解度参数的一个特例. 事实上, 液体的  $m$  值并非都等于或接近 1, 有的甚至偏离十

1999-10-16 收到初稿, 1999-12-24 收到修改稿.

联系人: 刘国杰. 第一作者: 俞春芳, 女, 32 岁, 博士.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 29676011).

分显著. 溶解度参数的这个新定义比式(1)有了显著的改进, 它不仅改善了模型对汽液平衡预测的准确性, 而且适用范围亦有了进一步扩展. 可是对缔合和极性很强的系统依然不能适用, 为此, 在定义式(5)的基础上, 建立一个新的多维溶解度参数体系是必不可少的.

液体的内聚能可以看成是由分子间的物理和化学作用能两部分构成. 其中物理作用包括分子间色散, 诱导和偶极作用, 即 van der Waals 作用力, 化学作用则包括分子间的缔合和电子授受等特殊作用. 因此, 液体的内聚能密度可表示如下

$$\delta^2 = \delta_{\text{phys}}^2 + \delta_{\text{chem}}^2 \quad (6)$$

将式(6)代入式(5), 可得

$$\Delta = \delta_{\text{phys}}^2/\lambda + \delta_{\text{chem}}^2/\lambda = \Delta_p + \Delta_c \quad (7)$$

式中  $\Delta_p = \delta_{\text{phys}}^2/\lambda$ , 称物理溶解度参数分量;  $\Delta_c = \delta_{\text{chem}}^2/\lambda$ , 称化学溶解度参数分量. 式(7)便是一个新的两维溶解度参数. 不难看出, 它有两个特点: 一是它以新的溶解度参数定义式(5)为基础, 而不象其他两维溶解度参数是建立在式(1)的基础上. 二是它的总溶解度参数  $\Delta$  值是两个分量的简单加和, 而不象其他两维溶解度参数是分量的平方加和.

## 2 溶解度参数分量的确定

任何两维溶解度参数的分量拆分有相同的指导思想, 尽管对分量的称谓各不相同, 但目的却基本

相同, 其中一个分量代表了分子间的物理作用, 另一个分量则代表了分子间的化学作用或化学作用的能力, 因此, 拆分的原则是可以借鉴的. 本文以 Hansen<sup>[9]</sup>在 1971 年修正的三维溶解度参数值作为基础. 类似于文献 [6], 对于醇类等强缔合液体, 令

$$\Delta_c = \delta_{\text{H}}^2/\lambda$$

则

$$\Delta_p = (\delta^2 - \delta_{\text{H}}^2)/\lambda \quad (8)$$

对于一般的非极性和极性液体, 令

$$\Delta_p = \delta_{\text{D}}^2/\lambda$$

则

$$\Delta_c = (\delta^2 - \delta_{\text{D}}^2)/\lambda \quad (9)$$

这意味着对于一般的有电负性原子的极性分子, 它不仅具有偶极, 而且还具有与其他分子进行电子授受的能力. 由于分子的热运动, 偶极-偶极作用很小, 因此, Hansen 三维溶解度参数中的  $\delta_p$  原则上应归属于化学作用或化学作用能力. 但强缔合液体例外, 由于缔合使分子定向排列, 偶极-偶极作用不可忽略,  $\delta_p$  原则上应归属于物理作用.

不过, 式(8)和式(9)只是一个原则, 拆分的最终结果还必须由众多聚合物在各种液体(或溶剂)中的溶解度实验数据来调试. 在计算机上这种调试很容易进行. 表 1 是据此得到的 91 种液体(或溶剂)的新两维溶解度参数值. 所需液体内压数据均取自前文<sup>[10]</sup>, 该文报道了内压的预测方法和 170 种液体在 298.15K 时的  $\lambda$  值.

Table 1 Values of new two-dimensional solubility parameter for liquids at 298.15 K

No.	Liquid	$\Delta/\text{MPa}^{1/2}$	$\Delta_p/\text{MPa}^{1/2}$	$\Delta_c/\text{MPa}^{1/2}$	No.	Liquid	$\Delta/\text{MPa}^{1/2}$	$\Delta_p/\text{MPa}^{1/2}$	$\Delta_c/\text{MPa}^{1/2}$
1	acetone	21.84	11.29	10.55	17	<i>o</i> -dichlorobenzene	20.96	19.62	1.34
2	acetonitrile	30.37	11.90	18.47	18	diethylamine	15.84	12.74	3.09
3	acetophenone	22.15	14.90	7.25	19	diethyl ether	15.20	13.03	2.16
4	aniline	21.56	12.11	9.45	20	<i>N,N</i> -dimethylacetamide	21.22	13.18	8.04
5	benzene	17.75	17.31	0.44	21	<i>N,N</i> -dimethylformamide	28.62	13.69	14.93
6	1-bromonaphthalene	21.93	20.98	0.96	22	dimethyl sulfoxide	31.35	14.14	17.21
7	<i>n</i> -butanol	30.93	21.25	9.67	23	1,4-dioxane	19.86	12.46	7.40
8	<i>n</i> -butyl acetate	16.93	12.46	4.47	24	diprogylamine	15.23	12.46	2.77
9	carbon disulfide	21.91	21.90	0.00	25	ethanol	42.12	20.98	21.15
10	carbon tetrachloride	17.33	17.31	0.03	26	ethyl acetate	17.53	12.32	5.21
11	chlorobenzene	19.27	18.66	0.61	27	ethylbenzene	16.98	16.73	0.25
12	chloroform	18.79	16.32	2.47	28	ethylene dichloride	21.41	18.23	3.18
13	cyclohexane	15.86	15.84	0.00	29	furan	20.01	19.18	0.83
14	cyclohexanol	24.84	20.34	4.50	30	<i>n</i> -heptane	14.71	14.71	0.00
15	dibromomethane	20.95	16.56	4.39	31	<i>n</i> -hexane	14.32	14.32	0.00
16	cyclohexanone	18.57	14.44	4.13	32	isophorone	20.81	14.44	6.37

Table 1 (continued)

No.	Liquid	$\Delta/\text{MPa}^{1/2}$	$\Delta_p/\text{MPa}^{1/2}$	$\Delta_c/\text{MPa}^{1/2}$	No.	Liquid	$\Delta/\text{MPa}^{1/2}$	$\Delta_p/\text{MPa}^{1/2}$	$\Delta_c/\text{MPa}^{1/2}$
33	methanol	51.56	20.25	31.31	63	dipropylene glycol	50.33	21.44	28.90
34	methylcyclohexane	14.80	14.80	0.00	64	2-butoxyethanol	23.55	18.92	4.63
35	methylene chloride	21.04	18.23	2.82	65	methyl dioxitol	23.99	16.24	7.75
36	methyl ethyl ketone	19.62	12.46	7.16	66	butyl dioxitol	24.62	18.49	6.13
37	nitrobenzene	22.41	17.47	4.94	67	oxitol(cellosolve)	29.18	16.81	12.37
38	nitroethane	23.80	10.76	13.04	68	diacetone alcohol	22.58	12.74	9.83
39	nitromethane	28.86	10.96	17.90	69	cellosolve acetate	20.77	11.70	9.07
40	2-nitropropane	20.76	11.09	9.68	70	methyl cellosolve	31.11	13.40	17.72
41	n-pentanol	25.94	20.07	5.87	71	methylal	16.59	11.83	4.75
42	n-propanol	35.17	21.25	13.92	72	diethyl sulfide	16.74	16.48	0.26
43	propylene carbonate	35.45	14.21	21.23	73	$\gamma$ -butyrolactone	27.43	11.90	15.53
44	pyridine	22.64	17.22	5.42	74	methyl isobutyl ketone	16.85	13.84	3.01
45	styrene	18.95	18.40	0.54	75	methyl isoamyl ketone	16.87	13.84	3.03
46	tetrahydrofuran	19.93	14.59	5.34	76	diisobutyl ketone	16.85	15.68	1.17
47	tetralin	20.34	19.89	0.45	77	mesityl oxide	17.26	12.53	4.72
48	toluene	17.55	17.22	0.33	78	isoamyl acetate	16.44	14.06	2.38
49	1,1,1-trichloroethane	17.62	17.31	0.32	79	isobutyl isobutyrate	16.54	16.24	0.30
50	trichloroethylene	17.91	17.39	0.52	80	butyronitrile	20.11	10.89	9.22
51	p-xylene	17.70	17.56	0.14	81	ethanolamine	37.90	15.21	22.69
52	2-ethyl butanol	23.83	21.25	2.58	82	morpholine	22.00	14.44	7.56
53	2-ethyl hexanol	22.82	20.98	1.84	83	cyclohexylamine	18.83	15.84	2.99
54	methyl isobutyl carbinol	31.05	20.79	10.26	84	1-chlorobutane	16.87	16.48	0.38
55	propylene glycol	41.33	14.29	27.05	85	2,2-dichlorodiethyl ether	21.39	18.15	3.24
56	ethylene glycol	48.27	15.76	32.51	86	cyclohexyl chloride	18.34	18.06	0.28
57	1,3-butanediol	37.91	15.44	22.47	87	acetic acid	20.38	10.63	9.75
58	glycerol	49.53	15.60	33.93	88	formic acid (90%)	32.63	11.56	21.07
59	m-cresol	25.95	19.80	6.15	89	butyric acid	16.49	11.56	4.93
60	ethyl lactate	25.00	12.25	12.75	90	benzaldehyde	21.87	13.32	8.54
61	n-butyl lactate	22.12	12.25	9.87	91	acetic anhydride	23.55	10.89	12.66
62	diethylene glycol	39.42	22.56	16.86					

### 3 聚合物溶解度的图示

在利用多维溶解度参数选择聚合物溶剂时, 图示是一个十分有效的方法. 由于式(7)亦可表示为

$$(\sqrt{\Delta})^2 = (\sqrt{\Delta_p})^2 + (\sqrt{\Delta_c})^2 \quad (10)$$

即 $\sqrt{\Delta}$ 是两个分量平方根的向量之和, 故若以 $\sqrt{\Delta_p}$ 为横坐标,  $\sqrt{\Delta_c}$ 为纵坐标, 则每种液体的 $\sqrt{\Delta}$ 在这个二维空间中都是一个确定的向量, 亦即它们都有一个确定的点.

如果用实验测定某聚合物在若干液体中的溶解度, 便可发现, 该聚合物的溶剂将聚集在两维空间的某一区域内, 这个区域便是该聚合物的溶解区域. 显而易见, 若能用函数或图示的方法确定这个区域的边界是很有意义的, 它可用作溶剂选择的依

据. 如果某种未知液体或液体混合物的 $\sqrt{\Delta}$ 在这个区域之内, 那么它就是该聚合物的溶剂; 反之, 在这个区域之外, 就是非溶剂或只能部分溶解的液体.

不同的多维溶解度参数有不同的确定溶解区域边界的方法, 就象本文引言中提到的, 作者认为, 将溶解区域表示成椭圆能兼顾溶剂选择的方便和正确性. 图1和图2是2个示例, 分别为 poly(ethyl methacrylate)和 modified pentacrythritol ester of rosin 在表1所列液体中的溶解区域. 各种液体在图中的位置由表1所示 $\Delta_p$ 和 $\Delta_c$ 值确定, 并以序号表明. 由图可见, 用椭圆表示溶解区域是可行的. 只要指明椭圆的两个焦点坐标, 以及它的长半轴 $a$ , 溶解区域的边界就被确定了.

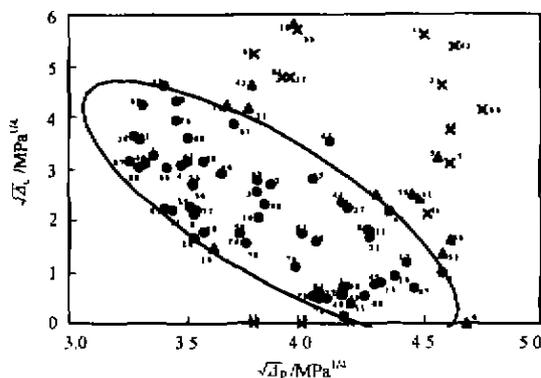


Fig.1 New two - dimensional solubility parameter diagram for poly(ethyl methacrylate)  
● soluble; ▲ partially soluble; × insoluble

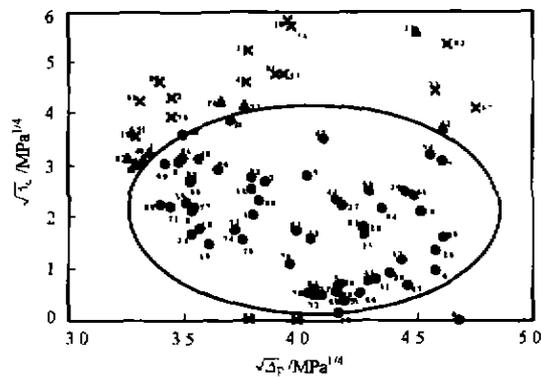


Fig.2 New two - dimensional solubility parameter diagram for modified pentacrythritol ester of rosin  
● soluble; ▲ partially soluble; × insoluble

Hansen<sup>[11]</sup>已实验测定了 32 种聚合物在 87 种液体中的溶解度，而 Wiehe<sup>[6]</sup>测定了 35 种聚合物和 3 种染料在 32 种液体中的溶解度。图 1 和图 2 的溶解度数据即取自它们的工作。表 2 则是对 67 种聚

合物和 3 种染料作图所得结果。表中聚合物的新两维溶解度参数分量由椭圆中心对应的坐标读得。两个焦点的坐标和长半轴  $a$  即可用来确定溶解区域的边界。

Table 2 Values of new two - dimensional solubility parameter of polymers and parameters of ellipse

Polymer or dye	Source of polymer	$\Delta_p / \text{MPa}^{1/2}$	$\Delta_s / \text{MPa}^{1/2}$	$\Delta / \text{MPa}^{1/2}$	Coordinates of foci/ $\text{MPa}^{1/4}$	$a / \text{MPa}^{1/4}$
poly(ethyl methacrylate)	Du Pont	14.82	4.93	19.75	(4.54, 0.23) (3.16, 4.21)	2.38
poly(methyl methacrylate)	Rohm and Haas	14.90	5.86	20.76	(4.37, 1.21) (3.35, 3.62)	1.61
epoxy 环氧树脂	Shell	15.44	8.29	23.74	(3.99, 4.17) (3.87, 1.59)	1.62
66% oil length alkyl	Polyplex	16.32	3.31	19.63	(4.14, 3.24) (3.94, 0.40)	2.06
alcohol soluble rosin resin	Hercules	16.97	6.71	23.68	(4.16, 4.36) (4.08, 0.82)	2.01
poly(vinyl butyral)	Shawngigan	16.97	7.18	24.16	(4.10, 0.85) (4.14, 4.51)	2.00
polystyrene LG	BASF	16.00	1.90	17.90	(4.55, 0.08) (3.45, 2.68)	1.81
poly(vinyl acetate)	Hoechst	14.98	7.78	22.76	(4.02, 2.41) (3.72, 3.17)	1.67
urea formaldehyde resin	BASF	17.39	7.84	25.23	(4.21, 3.96) (4.13, 1.64)	1.52
1/2 s nitrocellulose - H 23	Hagedorn	14.59	9.80	24.39	(3.77, 1.74) (3.87, 4.52)	1.59
chlorinated poly(propylene)	Hercules	16.32	3.24	19.56	(4.54, 0.15) (3.54, 3.45)	2.11
cellulose acetate	Bayer	13.69	11.09	24.78	(3.98, 2.71) (3.42, 3.95)	1.11
pure Phenolic resin 酚醛树脂	Reichhold	16.73	5.66	22.39	(4.16, 4.98) (4.02, -0.22)	2.80
phenol - resol resin 甲阶酚醛树脂	Chemische Werke Albert	16.89	14.36	31.26	(4.19, 2.28) (4.03, 5.30)	1.96
modified pentacrythritol ester of rosin	Hercules	16.24	4.49	20.74	(4.03, 3.93) (4.03, 0.31)	1.96
alcohol soluble resin	Hercules	16.81	13.54	30.35	(4.03, 4.90) (4.17, 2.46)	1.76
blocked isocyanate(phenol)	ICI	15.29	9.92	25.21	(3.95, 4.40) (3.87, 1.90)	1.42
coconut oil 34% phthalic anhydride alkyl	Polyplex	15.29	4.12	19.41	(4.15, 1.43) (3.67, 2.63)	1.73
polyester - farben fabriken Bayer AG	Bayer	15.21	9.00	24.21	(3.97, 3.82) (3.83, 2.18)	1.82
styrene - butadiene(SBR) raw elastomer	Polymer Corp	16.89	1.32	18.21	(4.08, 0.69) (4.14, 1.61)	1.21
acrylonitrile - butadiene raw elastomer	B. F. Goodrich	15.29	5.02	20.31	(4.44, 0.92) (3.38, 3.56)	1.84
isoprene raw elastomer	Shell	16.73	0.81	17.54	(4.13, 1.64) (4.05, 0.16)	1.34
poly(isobutylene)	BASF	16.73	4.04	20.77	(4.18, 0.58) (4.00, 3.44)	1.85
cis - polybutadiene raw elastomer	Chemische Werke Albert	16.73	0.86	17.59	(4.14, 1.75) (4.04, 0.11)	1.41
polyamide	General Mills	20.34	6.71	27.05	(4.47, 1.13) (4.55, 4.05)	1.47
ester gum BL	Hercules	15.68	3.61	19.29	(3.96, 3.45) (3.96, 0.35)	1.78
hexamethoxy melamine	American Cyanamid	16.48	8.53	25.01	(4.14, 0.43) (3.98, 5.41)	2.75
terpene resin	Pennsylv. Ind. Chem.	16.89	0.53	17.43	(4.39, 0.13) (3.83, 1.33)	1.44
furfuryl alcohol resin	Hooker Chemical	15.60	9.61	25.21	(3.92, 1.83) (3.98, 4.37)	1.50
petroleum hydrocarbon resin	Pennsylv. Ind. Chem.	16.89	0.77	17.67	(4.45, 0.23) (3.77, 1.53)	1.26

Table 2 (continued)

Polymer or dye	Source of polymer	$\Delta_p/\text{MPa}^{1/2}$	$\Delta_s/\text{MPa}^{1/2}$	$\Delta/\text{MPa}^{1/2}$	Coordinates of		$a/\text{MPa}^{1/4}$
					foci/ $\text{MPa}^{1/4}$		
poly(vinyl chloride)	Montecatini	13.99	5.76	19.75	(3.76, 2.56)	(3.72, 2.24)	0.41
cumaron - indene resin	Pearnsylv. Ind. Chem.	15.92	3.03	18.95	(4.50, 0.41)	(3.48, 3.07)	1.91
65%/35% styrene - butyl methacrylate copolymer	synthesis	16.08	2.37	18.45	(4.45, 0.23)	(3.57, 2.85)	1.98
propylene oxide adduct of bisphenol A with fumaric acid	Atlas	15.21	5.02	20.23	(4.26, 1.32)	(3.54, 3.16)	1.47
branched of polymer B	Atlas	14.90	5.34	20.24	(4.30, 1.15)	(3.42, 3.47)	1.59
polystyrene	Dow	16.24	2.19	18.43	(4.46, 0.13)	(3.60, 2.83)	2.01
rosin modified phenol - formaldehyde	synthesis	16.40	2.96	19.36	(4.57, 0.13)	(3.53, 3.31)	1.99
rosin modified phenol - formaldehyde	synthesis	16.40	3.46	19.86	(4.56, 0.40)	(3.54, 3.32)	1.89
poly(1,2 - propylene terephthalate)	synthesis	14.90	5.38	20.28	(4.33, 1.64)	(3.39, 4.00)	2.06
branched of polymer G	synthesis	15.60	5.29	20.89	(4.30, 1.33)	(3.60, 3.27)	1.39
poly(hexamethylene sebacate)	synthesis	17.02	2.62	19.64	(4.12, 1.57)	(4.13, 1.67)	0.78
block copolymer of HMS and 2-methyl-2-ethyl-1,1-propylidene sebacate	synthesis	16.89	2.31	19.20	(4.32, 0.46)	(3.90, 2.58)	1.41
block copolymer of HMS and 2-methyl-2-ethyl-1,1-propylidene sebacate	synthesis	15.84	3.03	18.87	(4.31, 0.72)	(3.65, 2.76)	1.46
polyamide	Emery	16.24	2.40	18.54	(4.20, 1.17)	(3.86, 1.93)	0.68
polyester	Dow	15.13	4.67	19.80	(4.29, 0.79)	(3.49, 3.53)	1.88
poly(hexylene cyclohexanedicarboxylate)	synthesis	15.76	3.20	18.97	(4.31, 0.73)	(3.63, 2.85)	1.47
poly(hexylene terephthalate)	synthesis	17.31	2.66	19.96	(4.04, 1.57)	(4.27, 1.68)	0.13
poly(hexamethylene isophthalate)	synthesis	17.06	2.79	19.85	(4.16, 2.05)	(4.10, 1.29)	0.80
poly(2,2-dimethyl-1,3-propylene isophthalate)	synthesis	16.97	2.56	19.53	(3.91, 2.09)	(4.33, 1.11)	0.74
poly(hexylene isophthalate)	synthesis	17.22	2.31	19.53	(4.37, 0.91)	(3.93, 2.13)	0.95
segmented polyurethane, polyester based	B. F. Goodrich	13.62	12.11	25.73	(3.76, 4.09)	(3.62, 2.87)	0.66
segmented polyurethane, polyester based	B. F. Goodrich	13.99	9.30	23.29	(3.75, 4.13)	(3.73, 1.97)	1.09
poly(vinylidene fluoride)	Pennwalt	14.36	9.49	23.85	(3.51, 3.77)	(4.07, 2.39)	0.91
polyacetal copolymer	Celanese				no solvent		
poly(phenylene oxide) copolymer	General Electric	18.84	0.71	19.54	(4.06, 1.35)	(4.62, 0.33)	0.77
poly(phenylene oxide)	General Electric	18.75	0.55	19.30	(3.99, 1.41)	(4.67, 0.07)	0.85
poly(undecanamide) - Nylon 11	Aquitaine				no solvent		
polycarbonate	General Electric	17.22	2.79	20.01	(4.13, 1.38)	(4.17, 1.96)	0.40
poly(N-vinylcarbazole)	BASF	16.97	4.08	21.05	(3.57, 3.45)	(4.67, 0.59)	1.82
copolymer of poly(ethylene and terephthalate) and poly(ethylene isophthalate)	Goodyear	15.21	6.50	21.71	(3.72, 2.96)	(4.08, 2.14)	1.03
polyester copolymer	Du Pont	17.06	2.53	19.59	(4.13, 1.94)	(4.13, 1.24)	0.39
polyester	Du Pont	14.98	7.29	22.27	(4.17, 2.01)	(3.57, 3.39)	1.09
polycarbonate	General Electric	16.40	3.42	19.83	(4.06, 1.98)	(4.04, 1.72)	0.53
polysulfone	Union Carbide	15.76	5.62	21.38	(3.54, 3.45)	(4.40, 1.29)	1.43
poly(ether sulfone)	ICI, USA	14.06	11.56	25.62	(3.75, 4.17)	(3.75, 2.63)	0.80
polystyrene - polybutadiene block copolymer	Shell	16.48	1.14	17.63	(4.48, 0.13)	(3.64, 2.01)	1.53
85%/15% methyl methacrylate/styrene copolymer	synthesis	14.90	4.93	19.83	(3.33, 3.88)	(4.39, 0.56)	1.97
Oil Soluble Red dye	-	15.76	4.08	19.84	(4.56, 0.02)	(3.38, 4.02)	2.38
Heliogen Blue dye	-	16.65	3.20	19.85	(4.53, 0.21)	(3.63, 3.37)	2.09
2,4,7-trinitro-fluorenone	Eastman	14.75	7.08	21.82	(3.41, 3.95)	(4.27, 1.37)	1.68

但应指出,用椭圆作为溶解区域的边界是一种可行的近似方法,它不可能划分得准确无误,亦即

不可避免地将某些非溶剂划入椭圆内,或将某些溶剂划在椭圆外.在70张图总计3966个点中,失

误点为 174 个, 准确度为 95.6%。对于 Hansen<sup>[11]</sup> 报道的 32 种聚合物, 总计 2774 个点中, 本文失误点为 161 个, 而用 Hansen 三维溶解度参数的失误点为 289 个, 要比本文多得多。

#### 4 混合溶剂的预测

表 2 将为这些聚合物选择溶剂提供重要的依据。凡是某种液体或液体混合物的新两维溶解度参数分量在  $\sqrt{\Delta_c} \sim \sqrt{\Delta_p}$  图中的位置是在椭圆边界之内, 它便是这种聚合物的溶剂, 反之则为非溶剂。因此, 它可用来预测聚合物的溶剂, 特别是混合溶剂。

对由  $N$  种纯液体组成的液体混合物, 它们的新两维溶解度参数分量假定可由下列混合规则得到

$$\sqrt{\Delta_{p,M}} = \sum_{i=1}^N \phi_i \sqrt{\Delta_{p,i}}, \quad \sqrt{\Delta_{c,M}} = \sum_{i=1}^N \phi_i \sqrt{\Delta_{c,i}} \quad (11)$$

式(11)表明, 对于一个二元液体混合物, 它在  $\sqrt{\Delta_c} \sim \sqrt{\Delta_p}$  图中的位置必定是在两个纯组分液体的连线上, 并可由杠杆规则来确定。这就提供了这样一种可能性, 由两种非溶剂的纯液体混合而成的液体混合物, 有可能会变成溶剂, 事实亦正是如此。图 3 和图 4 是本文对 2 个聚合物混合溶剂的预

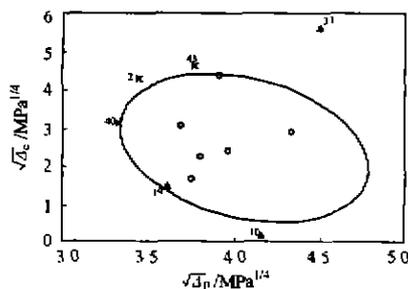


Fig. 3 Prediction of mixing solvents for alcohol soluble resin resin

▲ partially soluble; × insoluble; ○ mixing solvent

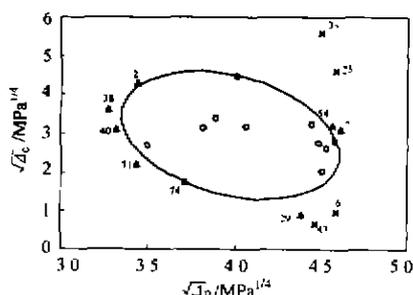


Fig. 4 Prediction of mixing solvents for furfuryl alcohol

▲ partially soluble; × insoluble; ○ mixing solvent

测示例。图中的椭圆边界即按表 2 提供的数据绘得, 它们已得到了文献[6]和[11]实验证实, 构成这些混合溶剂的纯组液体都是相应聚合物的非溶剂。由图可见, 预测结果令人满意。对 116 个混合溶剂进行类似的预测, 结果表明准确度为 95.7%。而 Hansen 三维溶解度参数的预测准确度仅为 82.8%。

#### 5 结 论

(1) 建立了一个新的两维溶解度参数体系, 这个体系有两个特点: 一是它的溶解度参数定义不再是内聚能密度的平方根, 而是内聚能密度与内压平方根之比, 这个定义式得自一个更加严格的溶液模型。

(2) 采用椭圆来表示溶解区域, 使溶解区域有明确的边界, 为聚合物预测溶剂提供了既方便又准确的方法。

(3) 检验表明, 新的两维溶解度参数优于 Hansen 三维溶解度参数。

#### 符 号 说 明

- $a$ ——椭圆长半轴,  $\text{MPa}^{1/4}$
  - $b$ ——椭圆短半轴,  $\text{MPa}^{1/4}$
  - $c$ ——半焦距,  $\text{MPa}^{1/4}$
  - $m$ ——Hildebrand 参数
  - $N$ ——组分数
  - $\Delta_{\text{vap}} U_m$ ——摩尔蒸发能,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
  - $V_m$ ——摩尔体积,  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
  - $\Delta$ ——新溶解度参数,  $\text{MPa}^{1/2}$
  - $\Delta_c, \Delta_p$ ——新两维溶解度参数分量,  $\text{MPa}^{1/2}$
  - $\delta$ ——Hildebrand 溶解度参数,  $\text{MPa}^{1/2}$
  - $\delta_c, \delta_p$ ——Wiehe 两维溶解度参数分量,  $\text{MPa}^{1/2}$
  - $\delta_d, \delta_p, \delta_h$ ——Hansen 三维溶解度参数分量,  $\text{MPa}^{1/2}$
  - $\delta_s, \delta_c$ ——Bagley 两维溶解度参数分量,  $\text{MPa}^{1/2}$
  - $\lambda$ ——内压平方根,  $\text{MPa}^{1/2}$
  - $\phi$ ——体积分数
- 下角标
- $i$ ——组分
  - $M$ ——混合物

#### References

- 1 Scatchard G. *Chem. Rev.*, 1931, 8: 321
- 2 Hildebrand J H, Wood S E. *J. Chem. Phys.*, 1933, 1: 817
- 3 Hansen C M. *The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient*. Copenhagen: Danish Technical Press, 1967

- 4 Chen S A. *J. Appl. Polym.*, 1971, **15**: 1247; 1972, **16**: 1603
- 5 Bagley E B, Nelson T P, Scigliano J M. *J. Paint Technol.*, 1971, **43**: 35
- 6 Wiehe I A. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, **34**: 661
- 7 Liu Guojie(刘国杰), Hei Encheng(黑恩成), Shi Jibin(史济斌). *J. Chem. Ind. & Eng. (China)*(化工学报), 1994, **45**(6): 665
- 8 Yu Chunfang(俞春芳), Liu Guojie(刘国杰). *J. Chem. Ind. & Eng. (China)*(化工学报), 2000, **51**(2): 181—186
- 9 Hansen C M, Beerbower A. Solubility Parameters, in *Encyclopedia of Chemical Technology*, Suppl. Vol, 2nd ed. New York: Wiley, 1971
- 10 Xu Yunlei(徐云蕾), Yu Chunfang(俞春芳), Liu Guojie(刘国杰). *J. Chem. Ind. & Eng. (China)*(化工学报), 2000, **51**(3): 407—413
- 11 Hansen C M. *J. Paint Technol.*, 1967, **39**: 104

## SELECTION OF POLYMER SOLVENTS AND NEW TWO - DIMENSIONAL SOLUBILITY PARAMETER

YU Chunfang, HEI Encheng and LIU Guojie

(Department of Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract** Based on the new definition of solubility parameter obtained by our previous work, a new two - dimensional solubility parameter consisted of the physical and chemical (solubility parameter) components has been established. The method proposed by Wiehe is used as a reference to divide the two components. From the profile of solubility data, it can be seen that all solvents are almost located within some area of solubility parameter diagram for every polymer. This area can be expressed by an ellipse, which provides an important basis for the selection of polymer solvents. Using a simple adding rule, it can be satisfactorily used to predict the solvency of mixing solvents. The results of extensive testing show that the new two - dimensional solubility parameter is more reliable than Hansen's three - dimensional solubility parameter for the selection of polymer solvents.

**Keywords** polymer, solvent selection, two - dimensional solubility parameter, internal pressure

Received date: 1999 - 10 - 16.

Corresponding author: LIU Guojie.

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (No.29676011).