

文章编号:1671-6833(2004)02-0001-06

马来酸酐改性的丙烯-丁烯共聚物的溶度参数

刘大壮, 董雪茹

(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘要:在聚烯烃分子上接枝马来酸酐的主要目的是增加分子的极性.在比较了多种处理方法之后,提出了一种用缔合力参数和溶度参数表示的新的二维方法处理马来酸酐接枝改性的丙烯丁烯共聚物溶解度数据.溶剂的缔合力参数可以用 Hansen 的三维溶度参数计算出来.结果发现可溶区的形状是一个椭圆,这个椭圆可以用来表示聚合物溶度参数的范围.PPB-MAH 的缔合力参数可以用来量化表示其分子极性,椭圆方程可以用作溶剂的可溶性的预测.

关键词:马来酸酐;接枝;溶度参数;分子极性;聚烯烃

中图分类号:TQ 630.1

文献标识码:A

0 引言

聚烯烃如聚乙烯、聚丙烯等在塑料行业的产量中具有重要的地位,但它们的极性小,因而存在着对胶粘剂、涂料附着力差以及与其它树脂混溶性不好的困难.因此人们常常采用极性强并具有反应活性的马来酸酐接枝改性以增进其分子的极性.近年来,马来酸酐接枝改性聚烯烃的工作越来越受到重视,被 EI 收录的文献数目自 1983 年的 6 篇按指数关系增加,到 2003 年达到 100 篇,就是一个证据.虽然这方面的开发研究报道很多,但是对其基础研究还很不够.最近,Dun 以“用马来酸酐接枝,技术还是炼丹术?”为题作了评述^[1].马来酸酐接枝的基本目的是增加聚烯烃分子的极性,但是,关于如何表征其分子极性,还没有一种量化的方法.本文对 Funasaka 报道的马来酸酐改性的丙烯-丁烯共聚物 (PPB-MAH) 溶解度数据^[3]进行处理,提出了一种新的二维溶度参数法,以量化表达其分子极性的变化,对于聚烯烃接枝马来酸酐的研究具有直接的实用价值.

溶度参数是 Hildebrand 在研究正规溶液理论时提出的,它的定义是内聚能密度的平方根,一般用 δ 表示.小分子溶剂的溶度参数可以由蒸发能和摩尔体积算出.高聚物不能挥发,其溶度参数需要根据它在多种溶剂中的溶解情况推算出来^[3].

简单地用聚合物的溶度参数和溶剂溶度参数相近作为聚合物在溶剂中溶解的判据称为一维溶度参数法.由于这种方法预测的误差大,人们提出了二维溶度参数法,其中影响较大的是 Burrell 方法,他提出将溶剂分为弱氢键力、中等氢键力和强氢键力三类,要预测高聚物在哪些溶剂中能够溶解,除了溶度参数相近之外,还需要考虑聚合物和溶剂的氢键力.后来,Hansen 将溶度参数拆分为色散力(δ_d)、极性力(δ_p)和氢键力(δ_h) 3 个分量,提出了三维溶度参数法.由于求取三维溶度参数需要在三维空间作图,使用不便,近年来人们又在研究在 Hansen 三维溶度参数的基础上简化,建立新的二维溶度参数法.实际上,判断高聚物在溶剂中是否可以溶解,除了点估计值相近之外,还有一个溶解度范围的问题.在范围内的溶剂可以溶解这种高聚物,在范围以外的不能够溶解这种高聚物.不同聚合物溶解度范围不同,如何表示这个范围,至今还没有很好解决,还是目前研究的难点之一.本文对 PPB-MAH 溶度参数确定的同时,也对建立溶度参数范围的数学表达方法进行讨论,这些结果对于溶度参数基础研究具有一定价值.

1 Funasaka 的实验方法和溶解度数据

他们的实验方法^[3]是,将 0.02g 聚合物溶解在 0.98g 溶剂中,升温至 120 °C 保温 1h,然后降

收稿日期:2004-01-10;修订日期:2004-02-18

基金项目:河南省自然科学基金资助项目(0311022700)

作者简介:刘大壮(1934-),男,河南省太康县人,郑州大学教授,博士生导师,主要从事催化及高分子方面的研究.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

温,在 60 ℃和 25 ℃各保温 1h,分别观察溶解情况,并将结果分为可溶和不可溶两类.比较了 PPB (丙烯-丁烯共聚物) 和其接枝物 PPB-MAH(马来酸酐接枝率为 4.1%的 PPB) 在 27 种溶剂中的溶解度.结果发现,未接枝的 PPB 在室温下只能溶解在苯、甲苯、二甲苯 3 种溶剂中,但在接枝后,其可溶的溶剂扩大为 10 种.它们是:环己烷、二甲苯、甲苯、氯仿、四氯化碳、氯苯、三氯乙烯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、四氢呋喃.在室温不溶而 60 ℃可溶的溶剂有:环己醇和二氯苯.在室温不溶而 120 ℃可溶的溶剂有:正丁醇、二甲基甲酰胺、二氧六环、吡啶、甲乙酮、异丁醇.在以上各种温度下都不溶的溶剂有:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丙酮、二甲基亚砷、甲酸.应当说明,对于可溶的溶剂,该文给

出的和图示的个别名称有出入,现以文字叙述为准.由于溶度参数值一般都是指的室温下是否可溶,所以本文只以室温下是否可溶为判断标准.由于未接枝的 PPB 室温下可溶溶剂太少,不便进行溶度参数范围的研究.

按溶剂对 PPB-MAH 的溶解情况,将诸溶剂的溶度参数和三维溶度参数的数值列在表 1 中.表中数据取自文献 [4] 并与 Hansen 1967 年的数据 [3] 进行了核对.原表中给出溶解度参数及其分量的单位是 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$,现已换算为 $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$.表中: $\delta=\sqrt{\delta_d^2+\delta_p^2+\delta_h^2}$, $\delta_d=\sqrt{\delta_p^2+\delta_h^2}$.下文中溶度参数的单位都用 $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 表示,不再一一写出.

表 1 溶剂的溶度参数及其相关的数据

Tab. 1 The solubility parameters and related data of solvents

$(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$

参数	环己烷	二甲苯	甲苯	氯仿	四氯化碳	氯苯	三氯乙烯	乙酸丁酯	乙酸乙酯
δ_d	16.73	17.69	18.04	17.69	17.69	18.98	17.96	15.69	15.22
δ_p	0	1.02	1.43	3.07	0	4.30	3.07	3.68	5.32
δ_h	0	3.07	2.05	5.73	0	2.05	5.32	6.34	9.20
δ_a	0	3.23	2.50	6.50	0	4.83	6.14	7.32	10.65
δ	16.73	17.98	18.20	18.84	17.69	19.57	18.98	17.32	18.57
A	0.241	0.186	0.305	0.414	0.430	0.787	0.464	0.154	0.710

参数	四氢呋喃	环己醇	邻二氯苯	正丁醇	二甲基甲酰胺	二氧六环	吡啶	甲乙酮	异丁醇
δ_d	16.81	17.39	19.13	15.98	17.43	19.02	18.92	15.89	15.14
δ_p	5.73	4.09	6.34	5.73	13.70	1.84	8.80	9.00	5.73
δ_h	7.98	13.50	3.27	15.75	11.25	7.36	5.93	5.11	15.95
δ_a	9.82	14.11	7.14	16.75	17.73	7.59	10.62	10.35	16.96
δ	19.47	22.40	20.41	23.15	24.85	20.48	21.68	18.96	22.73
A	0.885	3.485	1.271	4.743	7.024	1.323	2.411	0.765	4.373

参数	甲醇	乙醇	正丙醇	异丙醇	丙酮	二甲基亚砷	甲酸	乙二醇	甘油
δ_d	15.18	15.81	15.85	15.75	15.50	19.27	14.32	16.88	17.30
δ_p	12.27	8.80	6.75	6.14	10.43	16.36	11.86	11.86	12.07
δ_h	22.30	19.43	17.39	16.36	6.95	10.23	16.57	26.69	29.25
δ_a	25.45	21.33	18.65	17.47	12.54	19.29	20.37	29.21	31.64
δ	29.64	26.55	24.48	23.52	19.94	27.27	24.91	33.73	36.06
A	17.722	10.488	6.739	5.306	1.485	11.287	7.761	29.666	38.026

2 数据处理结果及讨论

2.1 溶度参数范围和按氢键力划分的处理方法

从一维溶度参数的观点看,最低为 16.73(环己烷),最高为 19.57(氯苯).可溶溶剂的溶度参数都在 16.73~19.57 这个范围.但是室温下不可溶的甲乙酮,溶度参数(18.96),却正好在此范围之内,属于例外(但它在 120 ℃也是可溶的).失误溶剂数占溶剂总数 27 个的 3.7%,与 Hansen 球法

处理总失误率为 10%相比,是可以接受的.在实际使用中,因为接枝物不溶于丙酮,人们常用丙酮沉淀作为提纯方法;因为接枝物溶于四氢呋喃,常用作凝胶色谱和光散射法测定分子量的溶剂,对于这些有重要使用价值溶剂溶解性能的预测都没有失误,说明溶度参数范围确定是成功的.

从 Burrell 对溶剂的氢键力划分看,溶度参数在此范围内烃类和氯代烃类属于第 1 组弱氢键力溶剂,乙酸乙酯、丁酯和四氢呋喃属于第 2 组中等

氢键溶剂. 与接枝前只有苯、甲苯、二甲苯三种可溶溶剂对比, 可溶溶剂的增多, 说明接枝后聚合物的氢键力的确增加了. 属于第3组高氢键力的溶剂, 如醇、酸和水在接枝前后都是不可溶的溶剂. 说明尽管接枝马来酸酐增大分子极性, 但还没有达到强氢键力的程度. 但是, 这种处理方法的缺点是只能给出溶度参数一个大致的范围, 不能给出点估计值. 在这里, 氢键力实际上表示分子的极性力, 这种方法只能定性表示分子极性的变化, 还不能作出定量的描述.

Lieberman^[9]曾对Burrell的氢键力作了修正, 给出了修正的氢键数和其平方值 r . 用他的方法作 $\delta \sim \gamma$ 图, 可溶区如所预期的被一个封闭的曲线包围, 但是, 不溶的甲乙酮同样落在可溶区, 而且同样不能给出溶度参数的点估计值, 因此改进不大.

2.2 Hansen 三维溶度参数的二维简化处理方法

第一种简化方法是, 认为溶剂的色散力 δ_d 范围很窄(7.5~8.0), 聚合物的溶度参数可以不考虑 δ_d , 在极性力 δ_p 和氢键力 δ_h 的二维平面上作图, 聚合物的溶度参数在圆的中心, 圆的半径表示溶解范围^[3]. 由于这种方法没有 δ_d 标度, 无法得到溶度参数的点估计值. 我们用这种方法作图, 发现可溶溶剂的实验点并不能形成一个圆, 更无法估计圆心. 还有的作者指出, 将色散力分为两个部分, 高色散部分的 $\delta_d = 8.4 \sim 10.0$, 一般为芳香族溶剂; 低色散部分的 $\delta_d = 7.0 \sim 8.3$, 一般为脂肪族溶剂; 然后用高色散和低色散两个部分分别作图, 表示其溶解范围^[7]. 我们这样将上述一张图分为两张图后, 发现图形虽然有一定规律, 但仍无原则改进, 而且由于将 δ_d 粗略地分为两个部分, 也同样无法从图示的结果得到溶度参数的点估计值.

第二种简化方法是由Begley(1971)提出的, 他将色散和极性的贡献合并为 $\bar{\delta}$, $\bar{\delta} = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2}$, 再用 $\bar{\delta}$ 和 δ_h 在二维平面上作图, 所得到的圆表示溶解度范围^[8]. 我们用这一方法作图, 发现可溶实验点难于构成接近于圆的图形, 因而也无法得到溶度参数的点估计值.

第三种简化方法是由Wehe^[9]提出的, 他认为在一般情况下, 由于分子的热运动, 偶极-偶极作用相比于色散力作用可以忽略, 仅当分子间有缔合作用时才有意义. 根据这个原则, 他将Hansen的三维溶度参数变成二维, 同时提出用凸多边形表示溶解度区域. 我们用该文给出的参数作图, 发

现虽然可以用凸多边形表示溶解区, 但凸多边形不规则, 难以用数学式表达其溶解边界, 也难以求出量化的溶度参数点估计值.

第四种简化方法是由俞春芳等^[10]提出的, 他们根据刘国杰提出的新溶度参数, 将新溶度参数分解为物理溶解度参数分量和化学溶解度参数分量, 用平面上的椭圆表示溶度参数的范围, 椭圆的中心就是新溶度参数的点估计值. 我们用该文给出的溶剂的溶度参数分量作图, 可溶区的确可以按椭圆绘出. 这种方法的特点是修改了Hildebrand溶度参数的定义. 考虑到Hildebrand溶度参数应用已经很广, 工作重心仍然宜放在Hansen三维溶度参数的改进上. 但是, 他们提出的用椭圆作为表示溶度参数范围的数学模型给了我们很大的启发.

2.3 极性分数处理方法

文献^[10]在给出各种溶剂溶度参数的同时, 列出了各种溶剂的极性分数 P . 我们发现, 若用 $P \sim \delta$ 作图, 可溶区可以与不溶区分开, 可溶区可用圆或椭圆表示. 由于接枝马来酸酐本身的目的就是在无极性的PPB分子上引入极性的马来酸酐以增加分子的极性, 因此用溶剂的极性和溶度参数二维地表示溶解情况更合乎接枝的本意. 但是, 极性分数数据不全, 像四氢呋喃等重要溶剂的极性分数就没有列出, 因此进一步量化以预测溶剂的溶解情况目前还没有推广价值.

2.4 用缔合力和溶度参数的二维处理新方法

Hansen得到三维溶度参数的方法^[11]是, 用分子同相态(homomorph)的方法得到一种溶剂的色散蒸发能 ΔE_d , 再从该溶剂的蒸发能 ΔE 减去 ΔE_d , 进一步计算得到 δ_h 和 δ_p , 最后再将 δ_p 分解为 δ_p 和 δ_h . 因为 $\delta_a = \sqrt{\delta_p^2 + \delta_h^2}$ 表示了溶剂分子极性力和氢键力的总结果, 所以, Hansen将它称为缔合力(Association Interaction). 实际上, 通常马来酸酐接枝聚烯烃以增大聚烯烃分子的极性, 所谓的极性就是包括极性力和氢键力总和的缔合力. 用溶度参数分量表示, 正与 δ_a 相对应. 所以我们考虑用 δ_a 代替极性分数以作进一步的研究.

从Hansen^[11]给出的聚合物的缔合力参数的数据比较看, 也可以说明聚合物分子结构对 δ_a 的影响. 例如, 聚合物分子中全是碳氢饱和键的聚乙烯和聚异丁烯, δ_a 均等于0. 由于聚合物分子中带有双键或苯环, δ_a 值增大, 聚丁二烯为1.02, 聚苯乙烯为3.48. 如果聚合物分子中含有极性基团或

原子, 聚氯乙烯的 δ_a 值增大到 10.15; 聚乙酸乙烯酯为 10.97, 聚甲基丙烯酸甲酯为 10.54. 从 PPB 的结构和可溶溶剂估计可知, 接枝前的 δ_a 也应是 0 或是比 0 略大的很小的数值. 可以预测, 如果这种处理方法可行, 得到的 PPB-MAH 的 δ_a 值必将可以表示出其极性的增加情况.

将实验结果用 $\delta_a \sim \delta$ 作图, 结果见图 1. 从图中看到, 可溶区可用一个椭圆来表示. 只有不溶的甲乙酮落在溶解区内而出现偏差, 与按氢键力分类得到的结果相同.

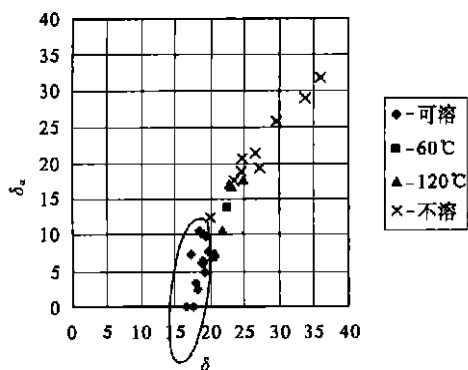


图 1 用缔合力和溶度参数表示 PPB-MAH 溶解情况

Fig. 1 Soluble properties of PPB-MAH denoted by association interaction and solubility parameter

描述平面上的一个椭圆, 需要 5 个参数: 椭圆的中心坐标 δ_{a0} 和 δ_0 , 椭圆在平面上的倾斜角度 α , 长轴和短轴的长度 l_1 和 l_2 . 自图中求出这 5 个参数, 长轴 8.58, 短轴 4.0, 旋转角 82° , $\delta_0 = 16.8$, $\delta_{a0} = 4.0$. 实际上, 椭圆的中心 δ_0 值就是溶度参数的点估计值. 这样, 我们就用这种方法同时得到了溶度参数的点估计值和溶解度范围的数学表达式. 按照椭圆方程写出溶度参数的数学表达式:

$$\frac{[(\delta - 16.8)\cos 82^\circ + (\delta_a - 4)\sin 82^\circ]^2}{3^2} + \frac{[-(\delta - 16.8)\sin 82^\circ + (\delta_a - 4)\cos 82^\circ]^2}{8.58^2} = A.$$

将各种溶剂的 δ 值和 δ_a 值代入方程式. 显然, 如果对应溶剂的 A 值等于 1, 表示该溶剂在图中的位置正好落在椭圆的线上; 如果计算结果小于 1, 将落在椭圆内的可溶区; 如果大于 1, 则落在椭圆外的不可溶区. 还可以根据距离 1 的大小, 表示可溶或不可溶的程度. 计算结果列在表 1 中. 由表中的数据可知, 可溶的 10 种溶剂 A 值均小于 1, 不可溶溶剂的 A 值都大于 1, 而且不可溶溶剂的 A 值, 大体上都要比 60°C 和 120°C 可溶的 A

值要大(虽然二甲基甲酰胺和丙酮比较特殊一些), 说明它们距离可溶区更远. 只有室温下不可溶的甲乙酮例外地落在可溶区. 这样, 上述方程式较好地定量描述了实验结果. 文献中对于溶度参数范围这样定量的分析还不多见. 事实上, 在三维空间表示一个球, 需要用球心的 3 个坐标和球半径 4 个参数, 而在平面上确定一个椭圆, 需要用 5 个参数. 因此, 用本文的方法量化描述溶度参数的范围, 精度并不比 Hansen 的圆球法低.

这样处理的结果, 得到 PPB-MAN 的溶度参数点估计值 $\delta_0 = 16.8$, 缔合力参数值 $\delta_{a0} = 4.0$. 和未接枝的 PPB 相比, 缔合力参数从 0 增大到 4. 这就是马来酸酐接枝率达到 4.1% 时, 分子极性增大的数字描述. 接枝后的总极性(缔合力)大于分子中带有双键的聚丁二烯而小于聚氯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯.

需要说明的是: ①对于聚合物的三维溶度参数, 不同文献给出的数值不同, 这里只以 Hansen^[1] 的原文为准. ②将 δ_a 定义为缔合力是 Hansen 提出的, 但是他并未推荐用 $\delta_a \sim \delta$ 的数据处理方法. 这种方法是本文首次提出的. 当然, 这种处理方法能否在其它高聚物中应用, 还需要广泛考察. 下面选用一个实例进行计算.

2.5 推广应用

从文献上看, 对于自溶解度判别可溶性的标准并不统一, Hansen 用的是每 10 mL 溶解 1g 聚合物, Leiberan 用的是 3%, Tadami Funasaka 用的是大约是 2%. 文献[12]曾经报道了 40% 氯化度氯化聚丙烯 CPP 的溶解度. 为了比较不同判别标准对结果的影响, 我们将可溶性的判别按两个标准划分. 标准 1 是以每 10 mL 溶剂中溶解 1g 为可溶, 把 $(0.25 \sim 0.9) \text{ g}/10 \text{ mL}$ 定义为部分溶. 标准 2 是把溶解度 $(0.25 \sim 0.9) \text{ g}/10 \text{ mL}$ 以上均定义为可溶. 按两个标准分别作图, 发现它们均可分别用椭圆表示可溶区. 其相关参数如下:

标准 1: $\delta_{a0} = 5.52$, $\delta_0 = 19.53$, 倾斜角 = 65.65° , 长轴长度为 6.14, 短轴长度为 2.33.

标准 2: $\delta_{a0} = 7.30$, $\delta_0 = 20.1$, 倾斜角 = 59.50° , 长轴长度为 9.23, 短轴长度为 2.93.

标准 1 用椭圆方程计算, 结果用 A 表示, 标准 2 计算结果用 A' 表示. 结果列在表 2 中. 自表 2 的 A 值可以看出, 可溶溶剂全部落在可溶区, 不溶溶剂及微溶溶剂落在不可溶区. 只有二氧六环虽属不溶(但它在 5% 的浓度下是可溶的), 但也落在可溶区内, 属于失误. 从 A' 值看出, 除部分可

溶的二甲基乙酰胺和乙酸乙酯之外,其余都落在圆内.因此,两种标准都可以较好地反映 CPP 的溶度参数溶解范围.

虽然两种判别标准得到的参数不同,但从处于中心位置求出的 CPP 溶度参数 δ_0 相差不大,一

个是 19.53,一个是 20.10,和一般溶度参数数据的精度相比,符合程度还算是较好的.对此聚合物用浊度法滴定得到的溶度参数是 18.65,反相色谱法得到的是 20.05^[1].

表 2 氯化聚丙烯在溶剂中的溶解情况									
Tab.2 Solubility properties of chlorinated polypropylene in variety of solvents									
(J cm ⁻³) ^{1/2}									
计算结果	苯	二甲苯	甲苯	氯仿	四氯化碳	氯苯	吡啶	四氢呋喃	二氯乙烷
A 值	0.327	0.216	0.284	0.173	0.964 5	0.046	0.827	0.968	0.095 9
A'值	0.452	0.252 2	0.377	0.071	0.957	0.147	0.168	0.410	0.026
计算结果	甲基吡咯烷酮	二甲基乙酰胺	乙酸丁酯	甲乙酮	乙酸乙酯	二氧六环	甲基异丁基酮	环己烷	
A 值	2.35	3.027	1.323	1.548	2.042	0.145	1.644	1.007	
A'值	0.776	1.170	0.666	0.761	1.065	0.006	0.841	0.822	
计算结果	二甲基亚砷	正己烷	二甲基甲酰胺	丙酮	乙醇	乙醚	甲醇		
A 值	6.998	1.964	4.735	2.245	7.975	2.513	13.487		
A'值	2.290	1.025	1.684	1.100	3.040	1.268	5.030		

两种处理方法得到的缔合力参数一个是 5.52,一个是 7.30,相差 1.78,也不算大.由此得出,不同判别标准得到的溶度参数虽有差别,但差别不大,这是不同判别标准至今可以共存和通用的原因.

有趣的是,聚氯乙烯氯化度为 56.77%,高于 40%氯化度的氯化聚丙烯,这也是前者在碳氢链上含极性的氯原子数多于后者的原因.因此聚氯乙烯分子的极性比氯化聚丙烯大,正好说明了两种标准得到的 δ_a 值都比聚氯乙烯的 δ_a 值 10.15 小的原因.这个比较,说明用二维的 $\delta_a \sim \delta$ 处理溶解度数据,得到的结果具有明确的物理意义.

3 结论

用缔合力参数和溶度参数在二维平面上点绘 PPB-MAH 溶解度数据,发现可溶区落在一个椭圆区域之内.自椭圆的中心可以求出该聚合物的溶度参数和缔合力参数.缔合力参数是包括极性力和氢键力的总极性力,用它可以描述马来酸酐接枝聚烯烃引起聚烯烃分子极性增加的程度.椭圆的边界表示该聚合物溶度参数的范围,可以根据椭圆方程量化计算出来,从而对可溶性溶剂进行预测.从计算的实例看,预测失误差率在 5%左右.

参考文献:

[1] DUN M-Y.Grafting of polyolefins with maleic anhydride ;

alchemy or gechnology ? [J] .Macromol Symp ,2003,202; 1~10.
[2] FUNASAKA T,ASHIHARA T,MAEKAWA S .Adhesive a-
bility and solvent solubility of propylene butene copolymers
modified with maleic anhydride[J] .International Journal of
Adhesion & Adhesives ,1999,19;367~371.
[3] 武利民 . 涂料技术基础[M] .北京:化学工业出版社,1999.
[4] 涅斯捷罗夫 A E . 聚合物物理化学手册(第一卷)
[M] .闫家宾,译.北京:中国石化出版社,1995.
[5] HANSEN C M .The universality of the solubility parameter
[J] .I & EC Product Research and Development ,1969,8
(1) ;1~11.
[6] LIEBERMAN E P .Quantification of the hydrogen bonding
parameter[J] .Official Digest ,1962,(1) ;30~51.
[7] 洪津啸,冯汉保 . 涂料化学[M] .北京:科学出版社,
1997.
[8] 杨 龙,黄 方,乐以伦 . 用基团贡献法估算聚砜、
聚醚砜及其磺化产物的溶度参数[J] .功能高分子学
报,2001,14(2) ;214~220.
[9] 俞春芳,黑恩成,刘国杰 . 聚合物的溶剂选择与新的
两维溶解度参数[J] .化工学报,2001,52(3) ;407~
413.
[10] 何曼君,陈维孝,董西侠 . 高分子物理(修订版)
[M] .上海:复旦大学出版社,1990.
[11] HANEN C M . The three d mensional solubility parameter -
key to paint component affinities :I solvent ,plasticizers ,
polymers ,and resins [J] .Journal of Paint Technology ,
1967,39 505 ,104~117.

[12] 范忠雷,刘大壮.氯化聚丙烯熔度参数的研究[J].中国胶粘剂,2003,12(3):10~13.

The Solubility Parameter of Propylene butene Copolymers Modified with Maleic anhydride

LIU Da -zhuang , DONG Xue -ru

(College of Chemical Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450002, China)

Abstract : The main purpose of grafting of maleic anhydride onto polyolefins is to increase the molecule polarity .In this paper , after comparing various methods a new two dimensional method is suggested , which is used to deal with the solubility data of propylene butene copolymers modified with maleic anhydride (PPB -MAH) by the association interaction parameter and the solubility parameter .The association interaction parameter of solvents can be calculated by Hansen 's three dimensions solubility parameter data .It is found that the shape of the soluble region is an ellipse , which can be applied to express the range of the solubility parameter of the polymer .The association interaction parameter of PPB -MAH can be used to express the molecule polarity quantitatively , and the ellipse equation can be used to estimate the solvability of solvents .

Key words : maleic anhydride ; graft ; solubility parameter ; molecule polarity ; polyolefins

郑州大学成为省部共建高校

2004 年 2 月 27 日,应邀正在郑州参加河南省高等教育工作会议的教育部部长周济,专程赶到郑州大学,与河南省省长李成玉分别代表共建双方在省部共建郑州大学协议书上签了字.周济说:“ 共建郑州大学协议是教育部签署的第一个共建地方高校的协议.”

由河南省副省长贾连朝宣读的《 河南省人民政府和教育部关于共建郑州大学的协议》指出,重点建设好郑州大学,是河南省和教育部的共同责任.实行以河南省为主管、教育部重点支持的省部共建,是新时期推进高等教育创新的又一重大举措.省部共建旨在促进郑州大学各项事业的改革与发展,不断提高教育质量和科研水平,使之成为我国高素质人才培养、高水平科学研究以及推进高新技术发展和成果转化的重要基地之一.

按照协议,教育部将对郑州大学给予大力支持,保证中央专项经费的落实到位,河南省将确保“ 十五”“ 211 程” 建设经费和正常事业费投入.在郑州人学今后的事业发展中,教育部将视条件和可能,给予经费投入支持.

河南省委书记李克强在讲话中指出,此次签字仪式标志着郑州大学在创建全国一流大学、高水平大学的进程中开始了第二次跨越,也标志着河南省结束了没有国家重点支持高等学校的历史.