

文章编号: 1671-6833(2005)02-0001-05

温度对马来酸酐改性的丙烯-丁烯共聚物的 Hansen 三维溶度参数的影响

刘大壮, 常 静, 孙培勤

(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘要: 通常溶度参数是在室温下测定的, 由于一般认为温度对溶度参数影响不大, 因而对于温度对溶度参数的影响并没有给予足够的重视. 使用 Funasaka 的数据, 计算了丙烯-丁烯共聚物由马来酸酐接枝改性后 120 °C 的溶度参数, 并和室温下溶度参数作了对比. 发现总溶度参数虽然变化不算大, 但 Hansen 球半径和缔合力参数都有增加, 因而可溶溶剂数目明显增加, 由此认为温度对溶度参数的影响值得人们注意. 所用的优化法计算方法, 对于计算三维溶度参数也具有一定参考价值.

关键词: 溶度参数; 优化计算; 马来酸酐; 分子极性

中图分类号: TQ 630.1 **文献标识码:** A

0 引言

通常溶度参数是在室温下测定的, 对常温下配制高聚物溶液起着重要的指导作用^[1]. 由于一般认为温度对溶度参数影响不大, 因而对于温度对溶度参数的影响并没有给予足够的重视. 但是溶液聚合、溶剂型涂料的烘烤都是在高于室温下进行的, 实际上温度的影响如何, 是一个有必要进一步考察的问题. 文献[2]曾经根据 Funasaka^[3]的室温下溶解度数据提出用缔合力和溶度参数的关系来表征丙烯-丁烯共聚物(PPM)接枝马来酸酐量为 4.1% 后极性增加的情况. 本文作者利用文献[2] 120 °C 下的溶解度数据进行溶度参数的计算, 并和室温下的结果对比, 进一步进行讨论.

文献[2]对溶度参数的计算是用缔合力和总溶度参数在二维平面图直接得到的, 没有给出极性力和氢键力的具体数据. 作者则改进了计算方法, 直接得出三维溶度参数, 再按定义自氢键力和极性力算出缔合力, 因此在计算方法上也比文献[2]前进一步. 由于三维溶度参数是在三维空间表示的, 不像二维平面图那样方便, 因此许多研究者在给出溶剂对某种高聚物的溶解情况后, 就没有再进一步推求该高聚物的三维溶度参数, 从而使

三维溶度参数的推广受到了很大的限制. Funasaka 的研究就是一个例子, 他只是用极性力对氢键力作图, 给出了形状不规则的溶解区域, 没有得到溶度参数的具体数据. 作者提出了一种方便的优化计算方法, 不仅可以用于丙烯-丁烯共聚物接枝马来酸酐后三维溶度参数的求取, 还可以推广到其它聚合物三维溶度参数的计算, 因而文中作者对计算方法写得较为详细, 以便相关工作者计算时参考. 本文中溶度参数的单位统一使用 $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$, 为了简化, 对单位不再一一注明.

1 Funasaka 的实验数据

Funasaka 实验方法是, 将 0.02 g 聚合物溶解在 0.98 g 溶剂中, 加热到 120 °C, 保温 1 h, 将结果分为可溶和不可溶两类. 然后降温到 60 °C, 保温 1 小时, 观察结果. 再降温到 25 °C, 再保温 1 h, 观察结果. 文献[2]指出, Funasaka 的数据中接枝物的可溶溶剂种类图中和文中不尽相同, 为了全面计算, 这次将图中和文中的溶剂都作为可溶溶剂, 这样可溶溶剂数目比文献[2]多了 3 种. 可溶溶剂和不可溶溶剂的种类和其三维溶度参数见表 1~3.

收稿日期: 2005-01-10; 修订日期: 2005-02-25

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.

表1 室温下可溶解接枝物的溶剂的溶解度参数

Tab.1 The solubility parameters for soluble solvents of PPB at room temperature $(J/cm^3)^{1/2}$

可溶溶剂	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	四氯乙烷	二氯甲烷	环己酮
δ_d	16.73	17.69	18.04	17.69	17.69	18.98	17.96	15.69	15.22	16.81	18.71	18.22	17.69
δ_p	0	1.02	1.43	3.07	0	4.3	3.07	3.68	5.32	5.73	5.11	6.34	8.39
δ_h	0	3.07	2.05	5.73	0	2.05	5.32	6.34	9.2	7.98	5.42	6.14	5.11

表2 接枝物在室温下不可溶但 120 °C 可溶溶剂的溶解度参数

Tab.2 The solubility parameters for solvents which can not dissolve PPB at room temperature but can at 120 °C $(J/cm^3)^{1/2}$

不可溶溶剂	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	17.39	19.13	15.98	17.43	19.02	18.92	15.89	15.14
δ_p	4.09	6.34	5.73	13.7	1.84	8.8	9	5.73
δ_h	13.5	3.27	15.75	11.25	7.36	5.93	5.11	15.95

表3 在各种温度下都不可溶的溶剂的溶解度参数

Tab.3 The solubility parameters for insoluble solvents at neither temperature $(J/cm^3)^{1/2}$

不可溶溶剂	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	15.5	19.27	14.32	16.88	17.3
δ_p	12.27	8.8	6.75	6.14	10.43	16.36	11.86	11.86	12.07
δ_h	22.3	19.43	17.39	16.36	6.95	10.23	16.57	26.69	29.25

2 数据处理的优化原则

Hansen 的三维溶解度参数^[4,3]是将溶解度参数 δ 分解为色散力 δ_d , 极性力 δ_p 和氢键力 δ_h 三维溶解度参数分量, 它们的关系是:

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (1)$$

为了区别, 用下标 0 表示溶剂, p 表示聚合物. 每一种溶剂或聚合物按照其三维溶解度参数分量构成了 δ_d , δ_p , δ_h 在三维空间的一个点. Hansen 指出, 以聚合物的三维溶解度参数 δ_{dp} , δ_{pp} , δ_{hp} 为中心, R 为半径画出一个球体, 可溶溶剂的点落在此球体内, 不可溶溶剂的点则落在此球体之外. 半径 R 的计算方法是:

$$R = \sqrt{4(\delta_{d0} - \delta_{dp})^2 + (\delta_{p0} - \delta_{pp})^2 + (\delta_{h0} - \delta_{hp})^2} \quad (2)$$

溶剂的三维溶解度参数 δ_{d0} , δ_{p0} , δ_{h0} 可以从参数表中查出, 是已知的; 而聚合物的溶解度参数 δ_{dp} , δ_{pp} , δ_{hp} 是未知待求的, 需要通过优化计算才能得到, 所以这是一个三维优化问题.

具体优化计算的原则是: 指定一组 δ_{dp} , δ_{pp} , δ_{hp} 值, 按式 (2) 计算每一种溶剂的 R 值, 可溶溶剂的 R 值标为 R_k , 找出其中的最大值 R_{kmax} . 不可溶溶剂的 R 值标为 R_b , 找出其中的最小值 R_{bmin} . 只有满足 $R_{bmin} > R_{kmax}$ 这个要求, 方能满足可溶溶剂落在球内, 不可溶溶剂落在球外的原则. 然后,

在 R_{bmin} 及 R_{kmax} 之间选取一个 R_{opt} 值, 使 $R_{bmin} > R_{opt} > R_{kmax}$. 这个 R_{opt} 就是可溶球的半径, 它所对应的 δ_{dp} , δ_{pp} , δ_{hp} 就是最接近该聚合物的三维溶解度参数的最优数组.

实际上, Hansen 的方法并不能概括所有聚合物-溶剂的溶解情况, 得到的结果总有例外, 就是应该落在球内的落在了球外, 而应该落在球外的反而落在了球内. 这种例外溶剂个数总和称为失误数. Hansen 作了 32 种树脂在 87 种溶剂中溶解情况实验, 总共 2 774 个实验点, 用三维溶解度参数处理, 失误数为 289 个, 准确度为 89.58%, 所以满足 $R_{bmin} > R_{kmax}$ 的要求只是一种理想情况. 一般化的优化总目标应当是失误总数达到最小, 就是选取一个适宜的 R_{opt} 值, 使 $R_k < R_{opt}$ 及 $R_b > R_{opt}$ 的总个数最小. 这是优化计算需要明确的第一原则, 我们称为失误数最小原则. 实际操作时, 开始就选定 R_{opt} 值有一定困难, 可以采用以 R_{kmax} 为基准, 统计 R_b 中小于 R_{kmax} 的个数作为失误数. 也可以以 R_{bmin} 为基准, 统计 R_k 中大于 R_{bmin} 作为失误数. 在本文计算中, 采用前一种方法, 即将 $R_b < R_{kmax}$ 的个数作为失误数.

优化计算时需要首先确定目标函数. 选用的第一种目标函数就是失误数最小, 情况最好时失误数为 0. 尽管几种结果都是 0 或某一相同数值, 在 $R_b < R_{kmax}$ 中还存在着 R_{kmax} 与 R_b 差值大小的

问题. 因此定义 $Q = \sum(R_{max} - R_b)$, Q 值越小越好, 它表示失误溶剂越靠近球体外部边沿.

初值的选定: 按照溶度参数的一般原则, 聚合物和溶剂的溶度参数相同溶解最好. 人们常采用这种方法用特性粘数法求定溶度参数的点估计值. 因此我们选定可溶溶剂三维溶度参数的平均值作为初值.

优化方法: 从原则上说, 适用于数值计算优化的各种方法都可以使用, 比如, 格栅取点法、单纯形法; 也可以将用于试验设计的正交试验法、均匀设计法用作一种优化计算的方法. 相比较之下, 均匀设计法^{6,7}可以给出的位级数多, 计算次数少, 所以我们选用了它作为第一步优化值的初估方法, 然后根据结果再进一步精算. 这种方法的优点是不需要编制计算机程序, 只用现成的表格进行次数不多的计算就可以实现选优计算.

3 均匀设计法求取室温下三维溶度参数

选用 3 因素最简单的 $U_3(5^3)$ 表⁹. 由表 1 算出室温下可溶溶剂的平均值为: $\delta_i = 17.47$, $\delta_p = 3.65$, $\delta_h = 4.49$. 以这个平均值为中心, 在 $\delta_i = 15 \sim 19$, $\delta_p = 1 \sim 5$, $\delta_h = 2 \sim 6$ 的范围内得出表 4.

表 4 用 $U_3(5^3)$ 表计算室温下溶度参数的结果

Tab. 4 The results of solubility parameters at room temperature according to $U_3(5^3)$

计算序号	δ_i	δ_p	δ_h	失误数	Q
1	15	2	5	3	2.07
2	16	4	4	1	1.46
3	17	1	3	2	3.87
4	18	3	2	4	12.26
5	19	5	6	6	19.34

按照给定的 5 组计算, 用式(2)算出表 1、表 2、表 3 中各溶剂的 R 值, 再按照失误数和 Q 值的定义统计或算出它们的值, 列在表 4 中. 发现序号 2 的计算最好, 失误数最小, Q 值也最小. 为了寻找规律, 用失误数分别对三维溶度参数作图, 结果见图 1. 由图 1 可以看出, δ_i 和 δ_h 点分布规律是具有最低点的抛物线, 用抛物线方程拟合相关系数 R^2 分别为 0.938 2 和 0.984 6. 但 δ_p 的点分布不规律, 难以拟合. 这说明, 对于 δ_i 和 δ_h 最佳点大约是 16 和 4, 而 δ_p 的最佳点尚需进一步确定. 在此基础上, 进一步计算了 δ_i 和 δ_h 分别是 16 和 4 而 δ_p 在 2~5 间变化的结果(见表 5). 为了便于比较, 也计算了三维溶度参数分别等于 16, 4, 3 的

结果. 比较可知, 当失误数都是 1 时, 目标函数 Q 起到了比较的作用, 只有 16, 3, 4 时, 失误点最靠近球体的边沿, 是最佳的结果. 用其它优化计算方法进行了核对, 发现结果相同. 数据见表 5.

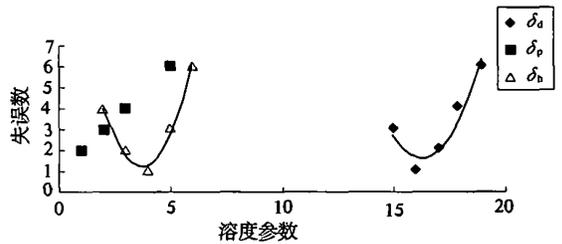


图 1 溶度参数和失误数的关系

Fig. 1 Solubility parameter vs. number of errors

表 5 $\delta_i = 16$ 时的优化计算结果

Tab. 5 The results of optimal computation when $\delta_i = 16$

δ_p	δ_h	失误数	Q
5	4	3	4.86
4	4	1	1.46
3	4	1	0.35
2	4	2	0.62
4	3	1	1.10

为了便于比较, 将三维溶度参数依次为 16, 3, 4 在各种溶剂中计算得到的可溶球半径 R 列在表 1, 2, 3 中最后一行. 从表中看到, 这个应该落在球外而落入球内的溶剂是甲乙酮, 结果与报道结果完全相同. 计算得到的总溶度参数是 16.76, 缩合力参数是 $\delta_s = 5.00$, 与前文的结果 $\delta = 16.8$ 和 $\delta_s = 4.0$ 十分接近, 说明计算方法是成功的. 由于直接得到了极性力参数和氢键力参数, 在计算方法上也比文献[2]前进了一步.

4 120 °C 下接枝物的溶度参数

自表 1 和表 2 求出可溶溶剂的平均值, 其值依次为 17.43, 4.89, 6.50. 仍然用这组数据为中心用 $U_3(5^3)$ 表, 排出计算表见表 6.

表 6 用 $U_3(5^3)$ 表计算 120 °C 下溶度参数的结果

Tab. 6 The results of solubility parameter at 120 °C according to $U_3(5^3)$

序号	δ_i	δ_p	δ_h	失误数	Q	δ	δ_s	R
1	15	4	7	3	7.85	17.03	8.06	11.65
2	16	6	6	1	5.46	18.11	8.48	10.10
3	17	3	5	2	4.55	17.97	5.83	12.42
4	18	5	4	3	5.45	19.10	6.40	13.27
5	19	7	8	4	6.80	21.77	10.63	11.56

从计算结果看, 失误数和 Q 值两个指标出现矛盾, 序号为 2 的失误数最小, 但 Q 值最小的却是 3. 再观察它们对应的三维溶度参数, 发现这两个最小值对应的是 $\delta_1=16, 17$; $\delta_2=5$ 和 6; 它们都是中间值, 比较有规律, 但 δ_2 对应的是 3 和 6, 靠近计算区间的边沿, 难以确定. 为了详细考察, 选用了 $L_{12}(6^1 \times 2^2)$ 正交表. 将 δ_1 确定为两个位级, 16, 17; 将 δ_2 确定为两个位级, 5, 6. 而将 δ_3 的位级扩大为 1~6. 排出的计算表见表 7.

从计算结果看出, 第 9~12 号的失误数都是 1 (丙酮), 因为 11 号 Q 值最小, 表示用该组溶度参数计算不可溶溶剂落在球内的位置最靠近球体外部, 因而是最优值. 用其他计算方法核对, 失误溶剂为丙酮是不可避免的. 从而得到了比较满意的结果.

5 温度对溶度参数的影响

为了便于比较, 将室温下和 120 °C 下各种溶剂的半径值列在表 8 中.

表 8 诸溶剂在最优值下的半径值

Tab. 8 The radii of all soluble solvents at optimal result

溶剂	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
16, 3, 4	5.209	4.026	4.787	3.798	6.035	6.404	4.137	2.514	5.904	5.091
17, 5, 6	7.829	5.131	5.716	2.388	7.931	5.637	2.806	2.953	4.797	2.144
溶剂	四氯乙烷	二氯甲烷	环己酮	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
16, 3, 4	5.987	5.954	6.458	9.958	7.133	12.063	13.238	7.008	8.454	6.106
17, 5, 6	3.471	2.787	3.767	7.595	5.234	9.988	10.198	5.306	5.403	4.661
溶剂	异丁醇	甲醇	乙醇	正丙醇	异丙醇	丙酮	二甲基亚砷	甲酸	乙二醇	甘油
16, 3, 4	12.378	20.579	16.488	13.908	12.762	8.057	16.127	15.741	24.422	26.955
17, 5, 6	10.648	18.215	14.159	11.751	10.718	6.276	12.944	13.694	21.799	24.309

表 9 室温下和 120 °C 下 3 个参数比较

Tab. 9 Comparison of three parameters at room temperature with at 120 °C

参数	室温下	120 °C 下	增大百分率/%
δ	16.76	18.71	12
δ_1	5.00	7.81	56
R	6.46	10.65	65

可以看出, 总溶度参数增加不大, 但缔合力参数和半径增加明显. 由此可知, 通常说溶度参数随温度增加不明显指的是总溶度参数, 但溶解球半径增大很显著, 于是可溶溶剂的数目显著增加. 因此, 溶度参数随温度的变化这在实际应用中是不可忽视的, 它对选择溶剂具有重要意义. 球半径的

比较室温下的溶度参数和 120 °C 下的总溶度参数、缔合力参数和半径值, 结果见表 9.

表 7 用 $L_{12}(6^1 \times 2^2)$ 表计算 120 °C 下的溶度参数

Tab. 7 The results of solubility parameter at 120 °C according to $L_{12}(6^1 \times 2^2)$

序号	δ_1	δ_2	δ_3	失误数	Q	δ	δ_1	R
1	16	1	5	3	7.50	16.79	5.10	14.44
2	16	2	6	3	7.36	17.20	6.32	13.14
3	17	1	6	3	6.57	18.06	6.08	13.77
4	17	2	5	2	5.08	17.83	5.38	13.29
5	16	3	6	3	6.38	17.35	6.71	12.26
6	16	4	5	2	5.41	17.23	6.40	11.89
7	17	3	5	2	4.55	17.97	5.83	12.42
8	17	4	6	2	4.10	18.47	7.21	11.06
9	16	5	5	1	5.25	17.49	7.07	11.11
10	16	6	6	1	5.46	18.11	8.48	10.10
11	17	5	6	1	4.37	18.71	7.81	10.65
12	17	6	5	1	5.87	18.71	7.81	11.57

增大主要是缔合力增大带来的. 当我们用三维溶度参数时, 才能看出明显的效果. 这个结果虽然只是从马来酸酐接枝丙烯-丁烯共聚物这一个实例得到的, 但是对其普遍意义也值得重视.

6 结论

采用均匀设计作为三维溶度参数值初估结合正交表和其他计算方法, 得到了马来酸酐改性的丙烯-丁烯共聚物的三维溶度参数在室温和 120 °C 下的溶度参数, 发现在 120 °C 下可溶溶剂数目增加可以用球半径和缔合力参数增大定量表示. 由此作者认为溶度参数随温度的变化是一个值得重视的问题, 对实际应用具有一定的重要意义.

参考文献:

- [1] 洪津啸,冯汉保.涂料化学[M].北京:科学出版社,1997.
- [2] 刘大壮,董雪茹.马来酸酐改性的丙烯-丁烯共聚物的溶度参数[J].郑州大学学报(工学版),2004,25(2):1~6.
- [3] FUNASAKAT T, ASH HARA T, MAEKAWA S. Adhesive ability and solvent solubility of propylene-butene copolymers modified with maleic anhydride[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 1999, 19, 367~371.
- [4] 武利民.涂料技术基础[M].北京:化学工业出版社,1999.
- [5] HANSEN C M. The universal of the solubility parameter [J]. I & EC Product Research and Development, 1969, 8(1):1~11.
- [6] 方开泰.均匀设计与均匀设计表[M].北京:科学出版社,1994.
- [7] 方开泰,马长兴.正交与均匀试验设计[R].香港:香港浸会大学,2000.
- [8] 汪树清,朱子珍,伍学龙.对甲苯胺合成的均匀设计方法[J].茂名学院学报,1994,3(1):30~34.

Effect of Temperature on the Hansen Three Dimensional Solubility Parameter of Propylene butene Copolymers Modified with Anleic Anhydred

LIU Da-zhuang, CHANG Jing, SUN Pei-qin

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

Abstract: The solubility parameter is usually determined at room temperature. It was believed that the effect of temperature on solubility parameter can be neglected, so researchers did not attach importance to it. Using the data of Funasaka, we calculate the solubility parameter of propylene-butene copolymer modified with maleic anhydride at 120 °C, and compare it with the solubility parameter at room temperature. Discovering that the variation of total solubility parameter is little, but the Hansen radius of solubility parameter sphere and association interaction parameter increase considerably. It concludes that the effect of temperature on solubility parameter should be paid attention. The optimization method used in this article can provide some reference for the calculation of the three dimensional solubility parameter.

Key words: solubility parameter; optimization; maleic anhydride; molecule polarity