

# 高分子的溶度参数理论

吉 青 乔宝福 赵得禄<sup>†</sup>

(中国科学院化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室 北京 100080)

(2006 年 7 月 10 日收到 2006 年 8 月 16 日收到修改稿)

采用统计物理学方法,在 Flory-Huggins 高分子溶液理论中引入 Gibbs 分布,从而合理描述了高分子内聚能的温度依赖性.将此理论应用于求解高分子的溶度参数.采用此方法得到的溶度参数比以往的理论更加接近实验结果.这表明所推导的聚合物溶液热力学理论是合理的,可以更精确地求解高分子的溶度参数.

关键词:高分子,溶度参数,Gibbs 分布

PACC:8120S,8200

## 1. 引言

溶度参数是物质的重要物理性质.在实际工作中,我们通常应用“相似相溶”<sup>[1]</sup>的原理来为高分子选择合适的溶剂.这里的“相似”指的就是相近的溶度参数.“相似相溶”原理就是当溶剂与高分子有相近的溶度参数时,它们往往是可以互溶的.此外,溶度参数还可以进一步应用于预测表征色素的表面<sup>[2]</sup>、表面张力<sup>[3]</sup>、润湿<sup>[4]</sup>、热膨胀系数与压缩比的比率<sup>[5]</sup>、非极性液体的沸点<sup>[5]</sup>、材料的强度<sup>[6]</sup>以及聚合物的玻璃化转变温度<sup>[7]</sup>等.

早在 1916 年,Hildebrand 提出溶质在一系列溶剂中的溶解能力取决于溶剂的内压力<sup>[8]</sup>.后来 Scatchard 和 Scott<sup>[9]</sup>发展了他的理论提出用内聚能密度的概念来表征物质内分子间的吸引力即溶度参数  $\delta$ .其定义式如下:

$$\delta = \left( \frac{\Delta E_v}{V} \right)^{0.5}, \quad (1)$$

式中  $\Delta E_v$  为内聚能, $V$  为体积.实验上内聚能可以等价于小分子的气化热.理论上它主要与分子的键长键角变化相关联.而人们对键长键角的认识已经相对清楚,因此小分子的溶度参数可以方便的得到.

高分子作为人们日常生活中不可或缺的材料越来越受到关注<sup>[10-15]</sup>.然而由于高分子的内聚能不能通过高分子气化得到,人们发展了很多间接测量法来获得高分子的溶度参数.如溶胀法<sup>[16]</sup>、特性黏数

法<sup>[17]</sup>、渗透压法<sup>[18]</sup>等.其中溶胀法较为简单.其具体操作是将高分子溶解在一系列的溶剂中,能使高分子的溶胀度最大的溶剂的溶度参数就是该高分子的溶度参数.

从微观角度来说,高分子的内聚能除了与键长键角变化相关联,还受到长链自由体积的影响(尤其在温度高于玻璃化转变温度的条件下).例如在格子模型当中,小分子的内聚能反映在格子变长的改变以及格子间的相互作用上,高分子还反映在格子空位(类似于缺陷)上.所以高分子与小分子的内聚能是有差别的,需要另做研究.

现有的从理论上计算得到高分子的溶度参数有三个主要的方法:1) Dunkel, Small 及 Hoftzyer 等发展的原子与基团贡献法<sup>[19]</sup>. 2) Simha-Somcynsky 理论<sup>[20]</sup>. 3) Gujrati 的回归格子理论<sup>[21]</sup>. 理论 1) 的基本思想是认为高分子的内聚能可以认为是一系列同源小分子内聚能的加和.但是 Rheinech 和 Lin<sup>[19]</sup>发现就甲基基团而言,它对不同高分子的内聚能贡献不是一个常数.这就给原子与基团贡献法预测高分子溶度参数带来了难度.理论 2) 考虑到溶度参数体积依赖性和温度依赖性.但是 Ultracki 和 Simha 计算了 poly(vinyl acetate), polystyrene, poly(ethyl acrylate) 等的高分子在常温下的溶度参数.其结果与实验值相差有  $4(\text{MPa})^{0.5}$  左右.理论 3) 基于体系总的相互作用能是链段-链段微观相互作用能的加和的假设,提出了溶度参数的计算式.遗憾的是该理论引入的概念太多,现在还未曾用来直接计算高分子的溶度参数.

<sup>†</sup> E-mail: zhaodl@iccas.ac.cn

同时,现有的这些理论,包括研究高分子的经典理论 Flory-Huggins (以下简称 FH 理论)<sup>[21]</sup>都粗糙的处理了内聚能的温度依赖性.他们或是根本不考虑内聚能的温度依赖性,如 FH 理论,或是仅对内聚能的温度依赖性进行经验处理,如理论 2).要正确表述体系温度依赖性最简单的办法就是引入 Gibbs 分布<sup>[23]</sup>.故而本组不久前采用统计物理学方法<sup>[24]</sup>将高分子溶液的自由能和熵分三部分进行了计算.它们是无热平动部分,无热构象部分和构象有热部分.无热平动自由能和无热构象自由能分别等于 Flory-Huggins 混合自由能公式的前两项,构象有热部分引入了 Gibbs 分布,考虑了链段-溶剂分子相互作用对高分子构象的影响.由于引入了 Gibbs 分布,我们的理论合理描述了高分子内聚能温度依赖性.

本文应用此新理论,按照溶度参数的定义(1)计算了聚甲基丙烯酸甲酯,聚苯乙烯等的高分子的溶度参数.与理论 2)相比,采用此方法得到的溶度参数更加接近实验结果.这表明我们的聚合物溶液的热力学理论是合理的,可以更精确的求解高分子的溶度参数.

## 2. 理论基础

根据统计物理学 Gibbs 分布,体系的配分函数定义为

$$Z = \sum_i \exp(-e_i/kT), \quad (2)$$

其中  $i$  是体系构象的编号,  $e_i$  是第  $i$  个构象的能量,  $k$  是 Boltzmann 常数,  $T$  是热力学温度.在聚合物溶液中,体系的总熵由三部分组成:无热平动熵,无热构象熵和熵的热修正项.无热平动熵对应的是热力学平动自由度,无热构象熵对应的是热力学构象自由度.故而自由能可以分为对应的三部分,即无热平

动部分  $F_{AT}$ , 无热构象部分  $F_{AC}$  和热修正项部分  $F_T$ .

$$F_{AT} = -TS_{AT} \\ = kT \frac{\phi}{N} \ln \phi - kT \frac{\phi}{N} \ln N, \quad (3)$$

$$F_{AC} = -TS_{AC} \\ = -kT\phi(\ln(z-1)-1) \\ + kT(1-\phi)\ln(1-\phi), \quad (4)$$

$$F_T = -kT(z-2)\phi \ln\{\phi(1-\phi)\} \\ \times \exp(-\Delta\epsilon/kT) + \phi. \quad (5)$$

由以上三式可得到聚合物的自由能为

$$\Delta F = kT \frac{\phi}{N} \ln \phi + kT(1-\phi)\ln(1-\phi) \\ - kT(z-2)\phi \ln\{\phi(1-\phi)\} \\ \times \exp(-\Delta\epsilon/kT) + \phi. \quad (6)$$

求解高分子体系的内聚能是求解溶度参数的必要条件.在聚合物的液体体系中内聚能数值上与体系总的相互作用能  $U$  相等.  $U$  为

$$U = F - T(\partial F/\partial T)_v, \quad (7)$$

最后结合溶度参数的定义(1)式,我们得到了溶度参数的计算式

$$\delta^2 = \left(z-2 + \frac{2}{N}\right) \frac{P^*}{z} \frac{\phi^2 e^{1/z T_r}}{\phi e^{1/z T_r} + 1}, \quad (8)$$

其中  $T_r = T/T^*$ ,  $T^* = -z\epsilon/2k$ ,  $P_r = P/P^*$ ,  $P^* = kT^*/a^*$ ,  $\phi = 1/V_r = V^*/V$ ,  $V^* = nNa^*$ , 下标  $r$  和上标  $*$  分别表示该性质为约化量和特征量,  $z$  是格子体系的配位数,  $N$  和  $\phi$  分别为聚合物的链长和体积分数.

## 3. 结果与分析

按照本工作得到的溶度参数计算式(8),可以计算高分子的溶度参数.在此之前需要计算各个高分子的三个特征参量值即特征温度( $T^*$ ),特征压力( $P^*$ )和特征体积( $V^*$ ).根据 Zoller 的高分子标准压

表 1 一些聚合物常压下的特征参量的值.  $N \rightarrow \infty$ ,  $z = 6$

聚合物	$T^*/K$	$P^*/MPa$	$\rho^*(kg/m^3)$	$T/K$	$T_g/K$
Poly(vinyl acetate) (PVAc)	983	489	1311	335—394	305
Poly(methyl methacrylate) (PMMA)	1169	369	1296	404—473	378
Polystyrene (PS)	1171	386	1139	393—463	373
Polyisobutylene (PIB)	1131	466	980	303—388	205
Poly(propylene) (atactic) (PP)	964	378	945	295—368	266
Poly(vinyl chloride) (PVC)	1102	654	1532	385—439	366
Polyethylen (HDPE)	1177	483	1020	303—353	
Polyethylen (LDPE)	852	778	1046	297—352	148
Poly(methyl acrylate) (PMA)	996	528	1341	303—342	283
Poly(ethyl acrylate) (PEA)	1017	654	1226	303—352	249

力体积温度数据,按照状态方程用最小二乘法拟合就可以得到  $T^*$ ,  $P^*$  及特征密度( $\rho^*$ ). 由于  $V^*$  等于  $\rho^*$  的倒数,因而  $V^*$  也可以得到. 其结果列于表 1 中. 这里我们选取体系的配位数  $z = 6$ , 而体系中高分子的分子数为无穷.

由表 1 中的特征参量根据本工作得到的溶度参

数计算式可以计算得到一系列高分子的溶度参数,如表 2 所示. 为了保证高分子处于流体状态,以减少温度带来的误差,本工作首先计算了当温度高于玻璃化转变温度时,高分子的溶度参数(见表 2 列 1). 随后计算了一系列温度下高分子的溶度参数,并将其外推到 298 K 以便和理论 2) 及实验值对比.

表 2 常压下一些聚合物的溶度参数的计算值同实验值的比较

聚合物	Present theory <sup>a)</sup>		Present theory <sup>b)</sup> 298 K		S-S theory <sup>c)</sup>		Experimental <sup>d)</sup>	
	$\xi$ (MPa) <sup>1/2</sup>	$T$ /K	$\xi$ (MPa) <sup>1/2</sup>	$T$ /K	$\xi$ (MPa) <sup>1/2</sup>	$T$ /K	$\xi$ (MPa) <sup>1/2</sup>	$T$ /K
PVAc	16.1	360.4	16.7	298	24.732	298	19.1—22.6	293
PMMA	14	423.2	14.8	298	25.282	298	18.6—26.2	293
PS	14.4	412.5	15.2	298	23.513	298	17.4—19.0	293
PIB	16.4	327.4	16.6	298	21.585	298	16.0—16.6	293
PP	14.4	316.4	14.6	298	20.355	298	16.8—18.8	293
PVC	18.5	412.7	19.6	298	23.485	298	19.2—22.1	293
HDPE	16.8	323.3	17	298	/	298	15.8—17.1	293
LDPE	20.3	310	20.5	298	/	298	19.9—21.3	293
PMA	17.2	318.1	17.4	298	23.647	298	18.8—19.2	293
PEA	19.2	316.5	19.4	298	21.961	298	19.1—22.6	293

a) 高于玻璃化转变温度时的溶度参数.  $N \rightarrow \infty$ ,  $z = 6$ . b) 298 K 下的计算结果.  $N \rightarrow \infty$ ,  $z = 6$ . c) 文献 [20] 罗列的在 298 K 温度下的理论 2) 的计算结果. d) 文献 [25] 中罗列的在 293 K 温度下的数据的范围值.

从表 2 可以看出,大部分高分子的实验值波动范围都比较大,如 PMMA 溶度参数的波动达到了  $\pm 17\%$ . 同时对比列 1 与列 2 的数据,可以发现当温度从高于玻璃化转变温度降低到 298 K 时,溶度参数大都有微量增加. 这表明随着温度的降低,高分子链段间的相互作用回有所增加.

作为本工作的主要目的之一,我们对比由理论 2) 得到的溶度参数与新理论得到的溶度参数可以发现新理论得到的溶度参数比理论 2) 得到的溶度参数要更加接近实验值. 理论 2) 的最大误差为 4.985 而新理论的最大误差为 3.8. 并且与理论 2) 不同,由新理论求得的溶度参数大多都在实验测量范围之内. 这表明我们的聚合物溶液的热力学理论是合理的,可以更精确的求解高分子的溶度参数. 其原因在于我们的理论在自由能的构象有热部分引入了 Gibbs 分布,从而合理的描述了内聚能的温度依赖

性,可以得到高分子更加接近实验值的溶度参数值.

但是对于一些高分子我们的计算结果的偏差也是较大的. 如 PMMA 和 PS. 我们认为可能的原因有:

1) 在作 PVT 实验时,高分子可能处于亚稳态. 由此计算得到的三个特征参量值即特征温度( $T^*$ ), 特征压力( $P^*$ )和特征体积( $V^*$ )的值就不够准确.

2) 本文的理论仍然包含了平均场假设,这就可能使我们的新理论不尽完善.

## 4. 结 论

本文提出的聚合物溶液的新理论应用于求解高分子的溶度参数. 采用此方法得到的溶度参数比以往的理论更加接近实验结果. 这表明我们的聚合物溶液的热力学理论是合理的,可以更精确的求解高分子的溶度参数.

[1] Miller-Chou B A, Koenig J L 2003 *Prog. Polym. Sci.* **28** 1223

[2] Hansen C M 2004 *Progress in Organic Coating* **51** 77

[3] Gardon J L 1963 *J. Phys. Chem.* **67** 1935

[4] Girifalco L A, Good R J 1957 *J. Phys. Chem.* **61** 904

[5] Hilbrand J H, Scott R L 1964 *The Solubility of Nonelectrolytes* (New York: Dover Publication)

- [ 6 ] Gardon J L 1967 *Variables and Interpretation of some Destructive Cohesion and Adhesion tests* ( New York : Marcel Dekker )
- [ 7 ] Hayes R A 1961 *J. Appl. Polym. Sci.* **5** 318
- [ 8 ] Hilbrand J H , Bowers W G 1916 *J. Am. Chem. Soc.* **38** 785
- [ 9 ] Scatchard G 1949 *Chem. Rev.* **44** 7
- [ 10 ] Guo K K , Qiu F , Zhang H D , Ying Y L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 155 ( in Chinese ) [ 郭坤琨、邱 枫、张红东、杨玉良 2006 物理学报 **55** 155 ]
- [ 11 ] Li R J , Meng J , Qiao Y F 2006 *Acta Phys. Sin.* **51** 1 ( in Chinese ) [ 李仁杰、孟 军、乔永芬 2002 物理学报 **51** 1 ]
- [ 12 ] Guo Y Y , Chen X S 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5755 ( in Chinese ) [ 郭媛媛、陈晓松 2005 物理学报 **54** 5755 ]
- [ 13 ] Chen B , Xia Q Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2821 ( in Chinese ) [ 陈波、夏庆中 2005 物理学报 **54** 2821 ]
- [ 14 ] Xie G , Wen J Z , Wang G P , Wang J P 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 242 ( in Chinese ) [ 谢 耕、温建忠、汪国平、王建波 2005 物理学报 **54** 242 ]
- [ 15 ] Zhao H , Guo M F , Dong B Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **53** 275 ( in Chinese ) [ 赵 辉、郭梅芳、董宝中 2004 物理学报 **53** 275 ]
- [ 16 ] Erdded L A 1986 *Macromolecules* **19** 1522
- [ 17 ] Managaraj D , Rath S B 1963 *Makromol. Chem.* **67** 75
- [ 18 ] Fedors R F 1974 *Polym. Eng. Sci.* **14** 147
- [ 19 ] Dunkel M Z 1938 *Phys. Chem.* **138** 42
- [ 20 ] Simha R , Somcynsky T 1969 *Macromolecules* **2** 342
- [ 21 ] Gujrati P D 2003 *Recent. Res. Devel. Maceomol* **7** 127
- [ 22 ] Flory P J 1953 *Principles of Polymer Chemistry* ( Ithaca , NY : Cornell University Press )
- [ 23 ] Landau L D , Lifshitz E M 1999 *Statistical Physics , Part 1 , Third Edition ,* ( Butterworth-Heinemann : Beijing World Publishing Corporation Press ) **5** 79
- [ 24 ] Li X Y , Zhao D L 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 6803
- [ 25 ] Van Krevelen D W 1990 *Properties of polymers* ( New York : Elsevier ).

## A theory of polymer solubility parameter

Ji Qing Qiao Bao-Fu Zhao De-Lu<sup>†</sup>

( State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry , Institute of Chemistry ,  
Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China )

( Received 10 July 2006 ; revised manuscript received 16 August 2006 )

### Abstract

Recently , our group introduced Gibbs distribution into Flory—Huggins polymer solution theory . It reasonably describes the polymer cohesion energy . In the present study , we applied the said theory to calculate the polymer solubility parameter and a more accurate value has been found . It indicates that the present theory is reliable and can be used to compute polymer solution parameters .

**Keywords :** polymer , solution parameter , Gibbs distribution

**PACC :** 8120S , 8200

<sup>†</sup> E-mail : zhaodl@iccas.ac.cn