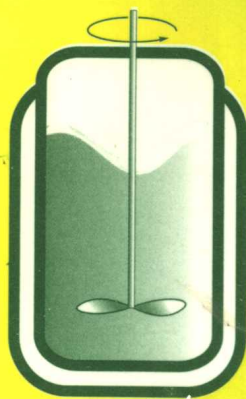


聚合工程中的质量传递

潘勤敏 著



浙江大学出版社

聚合工程中的质量传递

潘勤敏 著

内容简介

本书是一本关于聚合物系、聚合反应过程质量传递现象的专著。主要包括聚合物浓溶液汽液平衡、聚合物系扩散理论、聚合物系表面更新型传质、聚合物系脱挥理论、聚合反应与质量传递耦合现象等,并对聚合反应过程中常见的传质设备和传质参数测试技术作了介绍。

本书在力求论述简明、概念清晰的同时,尽量在概念上沟通理论与工业应用。本书包含了较多最新研究成果,提出了一些关于聚合物系质量传递理论研究中的新的观点和理论。

本书可供从事聚合物工程、化学反应工程的研究人员及高等院校师生参考。

聚合工程中的质量传递

潘勤敏 著

责任编辑 贾吉柱

*

浙江大学出版社出版

(杭州玉古路 20 号 邮政编码 310027)

浙江大学出版社电脑排版中心排版

杭州金融管理干部学院印刷厂印刷

浙江省新华书店发行

*

787×1092 16 开 14.5 印张 368 千字

1998 年 4 月第 1 版 1998 年 4 月第 1 次印刷

印数 0001—1000

ISBN 7-308-02000-2/TQ·019 定价: 15.00 元

前 言

“聚合工程中的质量传递”听来非常生疏而拗口,或许目前尚无书籍以此命名。本书是关于小分子物质在聚合物系中的质量传递问题,这类问题普遍地存在于聚合反应过程和聚合物加工过程中,如多相聚合反应、聚合物后处理过程、加工助剂在聚合物中的分散、聚合物的溶胀和溶解等都涉及小分子物质在聚合物系中的质量传递这一主题。从内容上讲,该主题当属聚合反应工程(Polymer Reaction Engineering)范畴,但可能是由于该主题理论上的不完备或欠系统,至今以“聚合反应工程”命名的书(除了 Biesenberger 等人的《Principles of Polymerization Engineering》一书涉及聚合物系脱挥内容外)基本上未触及该主题。为此笔者所在系为硕士研究生安排了该主题的讲授。笔者在多年开课的基础上萌发了将这些内容整理出来的想法,这是撰写本稿的一个原因。但使本稿得以写成的更重要的原因是笔者在该领域的研究工作一直得到有关部门的支持,一直得到笔者的老师、同行的鼓励支持和帮助。为此:

笔者要感谢国家自然科学基金、国家教委优秀年轻教师基金、国家教委留学回国人员基金、浙江省基金、中国石化总公司和浙江大学基金对笔者从事这一领域科研工作的资助。

笔者要感谢多年来在科研工作,在本稿的写作中一直给予指导、支持和鼓励,并逐字帮助修改本文稿的潘祖仁教授,更蒙潘祖仁先生作序,使文稿增色不少;要感谢王凯、顾培韵、唐福瑞教授多年来在科研工作中的指导和帮助,本稿涉及的许多科研成果也包含了他们的心血;还要感谢曾对笔者的科研思路启示良多的陈维纽教授和范西俊教授;要感谢宋秋安高工、孙建中副教授在科研工作中的长期合作和博士研究生谢建军、硕士研究生陈剑霞、杜勇、刘波等同学的密切配合。

笔者还要特别感谢浙江大学出版社的有关先生,本稿在时间上拖延了许久,没有他们的忍耐、宽容和关怀,本稿或许难以成书。

限于水平,本书谬误之处想必在所难免,敬请读者赐教。

笔 者

1995 年秋

序

质量传递、动量传递和热量传递加上化学反应,即所谓三传一反,构成了化学工程学科的主要内容。有关传质的专著和教材很多,以“单元操作和传递现象”、“传递现象”、“传热和传质”、“质量传递”为书名的都有。但这些专著的研究对象主要是低分子物系,低分子物系的传递有较好的规律性,容易作数学化定量处理。

化学工程是应用技术学科,与(化学)工业的发展密切相关,在历史上不乏与工业相互促进推动的例子。四五十年代以来,石油化工兴起,其下游产品是三大高分子(聚合物)材料,其产值占石油化工产品总产值60%以上。目前高分子材料的体积产量已经超过钢铁金属产量,可见聚合物在材料结构和国民经济中的重要地位。一方面,高分子工业离不开化学工程学科的指导;另一方面,高分子工业给化学工程学科提出新的要求,赋予新的内容,“聚合反应工程”分支学科就是在这一背景下逐步形成的。

聚合反应工程系以聚合动力学和聚合物系传递为基础,并且将两者结合起来,研究聚合过程和反应器的设计放大、操作规划、优化控制等,数学模型化和仿真是其重要手段。

与低分子物系相比,聚合动力学和聚合物系的传递行为有特异性,例如高分子物系的流动行为呈非牛顿性,高分子/低分子物系的汽液平衡通常不服从拉乌尔定律,扩散不符合费克定律。这类问题的研究成果进一步丰富了化学工程的内容。

60年代中期,国际上开始兴起聚合反应工程分支学科。70年代初,在国内浙江大学开始部署这一方向;80年代为研究生开出一系列新课程,“聚合过程中的传质”就是其中之一。作者经教学和科研两方面多年的积累、深思熟虑,写成本书。目前国内外还没有一本聚合物系质量传递之类的专著出版,本书起了补缺的作用。

第二、第三章,聚合物系汽液平衡、分子扩散和扩散系数对聚合物/小分子体系特有的相平衡和扩散理论的研究成果作了总结性的叙述;第四至第六章,对流传质、聚合物系脱挥、化学反应与相际传质这三章为本书的重点;传质行为的优劣取决于传质设备,特在第七章中分析;最后辅以聚合物系传质参数的测量技术。这样的章节安排富有逻辑、层次分明。

本书的一个显著特点是内容新,且各章都蕴含了作者多年来的研究心得和新思想、新发现。如在第四章中作者提出了表面更新的有效性的新概念;第五章中对脱挥过程的表征、脱挥理论的描述方面都含有作者的新见解;第六章中作者提出传质/反应耦合理论的整体概念和处理方法,并发现在传统理论中假设本体浓度为零所带来的谬误;第七章对传质设备的强化和新技术的开发,作者提出了其多年研究总结出来的很有价值的见解;第八章所描述的测试技术中不少是作者自己建立的新方法,这里不一一列举。相信从事该领域研究的读者会从中有所收益和启示的。

阅读书稿,欣喜中青年教师的成长,乐作此序。

潘祖仁

1995年9月15日

· 1 ·

目 录

第一章 绪论	1
第二章 聚合物系相平衡理论	3
2.1 聚合物溶解度参数	4
2.2 溶剂的溶解性	8
2.3 聚合物溶液蒸汽压和活度	10
2.3.1 Flory-Huggins 方法	11
2.3.2 UNIFAC-FV 方法	11
2.4 聚合物溶剂蒸汽的溶解度(Henry 系数)	17
2.4.1 扩张正规溶液模型	18
2.4.2 UNIFAC-FV 模型	18
2.5 经验方程	18
2.6 聚合物系汽液平衡数据文献索引	21
符号说明	24
参考文献	25
第三章 分子扩散和扩散系数	29
3.1 分子扩散基本理论	29
3.1.1 流体中的二元扩散	29
3.1.2 微分质量守恒方程	31
3.2 聚合物系中的扩散理论	33
3.2.1 德伯勒(DEBORAH)数图	33
3.2.2 非费克扩散	35
3.2.3 互扩散系数与自扩散系数	39
3.3 扩散系数计算式	39
3.3.1 气体中的扩散系数	40
3.3.2 液体中的扩散系数	46
3.3.3 聚合物系中的扩散系数	49
3.3.4 固体中的扩散系数	60
符号说明	61
参考文献	62
第四章 对流传质和传质系数	65
4.1 传质系数定义	65
4.2 湍流传质模型	66
4.3 表面更新型传质模型	71
4.3.1 无规表面更新和选择性表面更新	71

4.3.2 表面更新模型的扩展	73
4.4 传质系数经验式	76
符号说明	77
参考文献	78
第五章 聚合物系的脱挥原理	80
5.1 问题的性质	80
5.2 脱挥特性的表征	82
5.3 脱挥基本理论	84
5.3.1 起泡脱挥	84
5.3.2 扩散脱挥	94
5.4 过程模型	97
5.4.1 连续过程模型	97
5.4.2 连续过程模型的数学处理	101
5.4.3 间歇过程模型	102
5.5 脱挥过程的强化方法	104
符号说明	111
参考文献	114
第六章 化学反应和相际传质	115
6.1 伴有化学反应的传质	115
6.1.1 化学增强因子	115
6.1.2 化学反应对传质的增强	115
6.2 伴有相际传质的化学(聚合)反应	119
6.2.1 传质强度因子	121
6.2.2 传质对化学反应的影响	122
6.3 伴有相际传质的加成聚合反应	128
6.3.1 经典自由基聚合动力学	128
6.3.2 聚合物质量评估	129
6.3.3 相际传质/聚合反应耦合	130
6.3.4 四氟乙烯分散聚合例	131
6.4 表面温升	139
6.5 多相阻力	141
符号说明	142
参考文献	144
第七章 聚合物系气液传质设备分析	145
7.1 气液聚合反应器	145
7.1.1 立式自吸式搅拌釜	145
7.1.2 卧式气液搅拌釜	147
7.1.3 四氟乙烯聚合反应器分析	151
7.1.4 表面更新型反应器	154
7.2 聚合物系分离设备	160

7.2.1 非潜热依赖型分离装置	161
7.2.2 潜热依赖型分离装置	162
7.2.3 脱挥挤出机	168
7.2.4 HIPS 引进技术中的脱挥器	175
7.2.5 聚合物系分离新方法	177
符号说明	178
参考文献	180
第八章 聚合物系传递参数测量技术	182
8.1 物性参数	182
8.1.1 密度	182
8.1.2 粘弹性参数	183
8.1.3 表面张力	183
8.1.4 汽液平衡数据	184
8.1.5 扩散系数	186
8.2 工程参数	189
8.2.1 气含率	189
8.2.2 比表面积	190
8.2.3 容积传质系数	192
8.2.4 表面更新频率	197
8.2.5 脱挥效率	197
符号说明	198
参考文献	200
附录 A. 容积传质系数氧电极法计算式推导	202
附录 B. 本体浓度不为零时 m 级反应与传质相伴时的速率计算式推导	206
附录 C. 气泡法测扩散系数时的计算式推导	208
附录 D. 膜池法测扩散系数时的计算式推导	210
附录 E. 复杂流动模型停留时间分布函数算法	211

第一章 绪论

目前,世界上聚合物种类很多、产量很大,从单体到聚合物制品,往往要经过聚合、处理和加工三个阶段。聚合一般不完全,其初产物含有未反应的单体和/或稀释剂,这就要求有后处理工序,将低分子物脱除,聚合、后处理、加工三工序的示意图如图 1-1,这三工序的聚合物都伴有低分子物。小分子与大分子之间的质量传递,贯穿整个聚合物生产过程。在反应器中(S1)

工序,将低分子物脱除;聚合、后处理、加工三工序的示意图如图 1-1,这三工序的聚合物都伴

度的统一计算方法的建立带来了希望。近年,国内外学者对非费克扩散的研究热情空前高涨,也为非费克扩散机理和规律的建立带来了希望。在聚合物系扩散理论的研究方面,Vrentas 和 Duda 等人的充满智慧性的研究工作,使人们有可能对浓聚合物系的扩散系数进行计算。在聚合物系脱挥方面,Denson、Biesenberger 和 Latinen 等人的工作在脱挥基础理论和实验研究方面都做出了开创性的工作。本书的内容正是结合他们卓著的贡献和笔者及笔者所在的集体多年来的科研积累写成的。

本书共八章,围绕前面所述的三个方面展开。主要内容如下:

第一章:绪论。

第二章:聚合物系汽液平衡。主要介绍 Flory-Huggins 方法与 UNIFAC-FV 方法。

第三章:分子扩散和扩散系数。在介绍基本理论的基础上着重介绍小分子物质在聚合物系中的非费克扩散现象和德伯勒数图的概念。

第四章:对流传质。介绍湍流传质模型与聚合物系脱挥过程常涉及的表面更新模型,并提出工程传质强化的思路。

第五章:聚合物系脱挥。介绍了聚合物系脱挥过程的表征及存在的问题,对起泡脱挥、扩散脱挥的基本理论进行了介绍,并对脱挥过程的强化进行了讨论。

第六章:化学反应和相际传质。在介绍伴有化学反应的传质理论的基础上,从另一角度讨论反应与传质相伴体系的计算问题,即伴有传质的化学反应,尤其强调了在伴有传质现象的聚合反应体系的建模中本体浓度不可假设为零的观点,并建立了相应的计算式,提出了体转换因子和传质强度因子(或传质弱化因子)。在此基础上导出了加成聚合反应与相际传质耦合计算模型,并以四氟乙烯聚合过程为例进行了分析。

第七章:聚合物系传质设备分析。分析了气液聚合反应器及聚合物系后处理设备,尤其是聚合物脱挥设备的传递特性,进一步讨论了传质设备的强化问题,并对值得研究和开发的脱挥新技术作了预测。

第八章:聚合物系传质参数测量技术。介绍了适用于聚合物系在传质过程涉及的基本物性和传质参数(包括密度、粘度、粘弹性参数、表面张力、汽液平衡数据、扩散系数、传质系数、气含率、传质比表面积、脱挥效率等)的测量技术。

对于正文中所涉及的一些复杂的数学推导或讨论,则放在附录内。如复杂流动模型的停留时间分布函数的简便算法的讨论;本体浓度不为零时传质与 m 级反应相伴时的速率和有关参数的计算公式的推导;氧电极测量技术计算公式的推导;扩散系数测定的数学处理等。

第二章 聚合物系相平衡理论

聚合物系中小分子物质的溶解度及汽液平衡数据是聚合物脱挥、聚合物发泡加工等过程分析和设计的重要基础数据。其混合熵比较小,该体系通常是高度非理想性的。除了在非常稀的浓度下有时可以用拉乌尔定律计算外,一般情况下,总是要求特殊的理论来处理。本章介绍常用的处理原则和计算方法。

在进入正文讨论之前,简短地回顾一下常用的浓度表示法。三传理论中最常用的表示浓度的量是摩尔浓度(C_i),而在热力学理论中最常用的是摩尔分率(x_i),但是值得指出的是,在大分子和小分子尺寸相差悬殊的体系中,最常用的则是体积分率(ϕ_i 和重量分率(w_i)。这些量之间的关系如下:

$$\text{摩尔分率 } x_s = \frac{N_s}{N_s + N_P} \quad (2-1)$$

$$\text{重量分率 } w_s = \frac{N_s M_s}{N_s M_s + N_P M_0 n} \quad (2-2)$$

$$\text{体积分率 } \phi_s = \frac{N_s v_s}{N_s v_s + N_P v_P} \quad (2-3)$$

$$\text{摩尔浓度 } C_s = \frac{N_s}{N_s v_s + N_P v_P} \quad (2-4)$$

式中 v_s 、 v_P 分别是溶液中小分子溶剂与聚合物的摩尔体积, N_s 、 N_P 分别是两者的摩尔数, M_s 、 M_0 分别是小分子与大分子重复单元的分子量;下标 s 表示小分子,下标 P 表示聚合物(也常约定:1 表示小分子,2 表示大分子); $n = v_P/v_1$ 是重复单元数, v_1 是大分子中的重复单元的摩尔体积。习惯上还常用

$$r = v_P/v_s \quad (2-5)$$

来量度大分子与小分子尺寸的差异, r 是聚合物分子在体积上相当于小分子的倍数。结合式(2-3)和式(2-1)、(2-5),即得体积分率和摩尔分率、摩尔数之间的关系:

$$\phi_s = \frac{x_s}{x_s + r x_P} = \frac{N_s}{N_s + r N_P} = C_s v_s \quad (2-6)$$

$$\text{也即 } \phi_s = \frac{N_s M_s}{N_s M_s + \frac{\rho_s}{\rho_P} n M_0 N_P} \quad (2-7)$$

$$\text{显然,当 } \rho_s = \rho_P \text{ 时 } \phi_s = w_s \quad (2-8)$$

当溶液关于小分子物质(稀释剂或单体)为稀溶液(聚合物系脱挥时经常如此)时,

$$\phi_s \approx \frac{\rho_P}{\rho_s} w_s \quad (2-9)$$

由于 ρ_P 与 ρ_s 通常不至于相差太大,因此 ϕ_s 和 w_s 用于描述聚合物溶液的浓度效应时具有相似的结果,而 x_s 与 ϕ_s 相比,对聚合物溶液的描述效果相差甚远。图 2-1、图 2-2 是分别用 x_s 和 ϕ_s 描述浓度时的结果。

因此,对于聚合物系浓度的描述通常用 ϕ_s 而不是 x_s ,在聚合物脱挥中常用 w_s 。

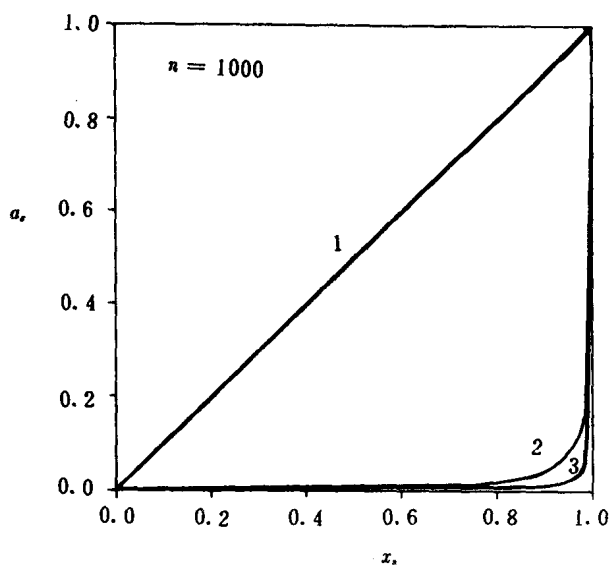


图 2-1 溶质活度 a_s 随摩尔分率 x_s 的变化

1. 理想小分子溶液 ($a_s = x_s$);
2. 理想聚合物溶液 ($a_s = \phi_s, n=1000$);
3. 实际聚合物溶液

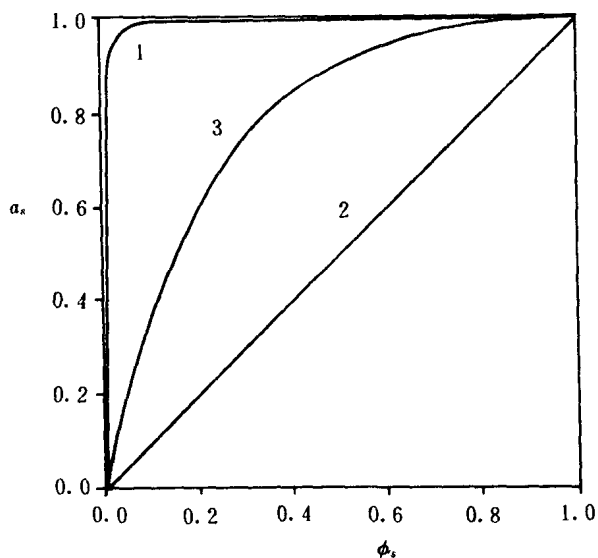


图 2-2 溶质活度 a_s 随体积分率 ϕ_s 的变化

1. 理想小分子溶液 ($a_s = x_s$);
2. 理想聚合物溶液 ($a_s = \phi_s, n=1000$);
3. 实际聚合物溶液

2.1 聚合物溶解度参数

在选择聚合体系溶剂和选择聚合物脱挥方法时,都需要知道聚合物与小分子物之间的溶解性。但要定量地推算溶剂对聚合物的溶解度目前仍有困难。一般只能粗略地考虑为“溶解良好”(良溶剂)、“溶解不好”(劣溶剂)。这里对溶剂溶解能力的表征所用的一般原则加以介绍。

通常用溶解度参数即内聚能密度的平方根来确定聚合物与小分子体系的相溶性。对于低分子体系已有一系列关于溶解度参数和基本物理性质之间的良好的数学关系[1,20]。但这些方程对聚合物系的计算仍是无能为力的,因为这些计算式所需要的基础参数(如沸点、表面张力、范德华常数、蒸发热、压缩因子等)对于聚合物通常是不知道或难以确定的。目前也没有直接的方法可以测定聚合物的溶解度参数,一般都是间接地通过其良溶剂的溶解度参数计算。文献上比较常用的是基团贡献法[2],即通过化学基团、原子、键的摩尔内聚能和摩尔体积对整体分子吸引力贡献的加和来计算溶解度参数:

$$F = (Ev)^{1/2} \tag{2-10}$$

或 $\delta = F/v = (E/v)^{1/2} \tag{2-11}$

式中 δ 是溶解度参数, F 、 E 、 v 分别是摩尔吸引常数、摩尔内聚能和摩尔体积,可由基团加和法计算:

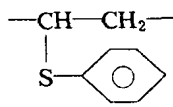
$$F = \sum F_i$$

$$E = \sum E_i$$

$$v = \sum v_i$$

F_i 、 E_i 、 v_i 可以由有关文献[4,5,10]得到。各研究者的结果有一定的差别,选取数据时要注意比较。

例 2-1 计算 poly(vinyl phenyl sulphide)



的溶解度参数。

解 各基团的摩尔体积如下[2]

原子和键	摩尔体积 (cm ³ /mol)
8C	14.80
8H	52.72
1S	18.57
3=	26.82
1	2.35
聚合物重复单元(PRU)	2.97

$$v = 118.23 \text{ cm}^3/\text{mol} (25^\circ\text{C})$$

溶解度参数根据各研究者的结果有所不同,见下表:

例 2-1 中的计算结果:

基团	$F[(\text{cal} \cdot \text{cm}^3)^{1/2}/\text{mol} = 2.04(\text{J} \cdot \text{cm}^3)^{1/2}/\text{mol}]$			内聚能 E [10] (cal/mol = 4.18J/mol)
	Small 值[4]	Hoy 值[8]	Hoftyzer & Krevelen 值[9]	
-CH ₂ -	133	131.5	137.0	1000
-CH-	28	86.0	68.0	100
-S-	225	209.4	225.0	1500
	735	683.5	741.5	6800
总计	1121	1110.4	1171.5	9400
$\delta((\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2} = 2.04(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2})$	9.48	9.39	9.91	8.92

表 2-1、表 2-2、表 2-3 列出了一些聚合物的溶解度参数,其中 δ_s 、 δ_H 、 δ_{HK} 分别是 Small[4]、Hay[8]、Hoftyzer 和 Van Krevelen[9]报道的值, δ_{coh} 是由基团贡献法经由内聚能密度计算得到的[2]。

表 2-1 聚酯的溶解度参数($\sqrt{\text{cal/cm}^3}=2.04\sqrt{\text{J/cm}^3}$)[2]

聚合物名称	摩尔体积 v (cm^3/mol)	溶解度参数			
		δ_s	δ_H	δ_{HK}	δ_{coh}
1. poly vinyl acetate	74.25	9.22	9.32	8.90	9.42
2. poly allyl acetate	89.28	9.16	9.22	8.93	9.22
3. poly methyl acrylate	74.25	9.22	9.32	8.90	9.42
4. poly ethyl acrylate	89.28	9.16	9.22	8.93	9.22
5. poly allyl acrylate	100.07	9.04	9.22	8.77	—
6. poly butyl acrylate	119.34	9.08	9.10	9.98	8.96
7. poly isobutyl acrylate	119.34	8.88	8.86	8.98	9.15
8. poly-2,ethylhexyl acrylate	179.46	8.87	8.82	9.02	8.83
9. poly-2,cyanoethyl acrylate	89.36	15.55	12.99	15.53	12.10
10. poly benzyl acrylate	140.86	9.50	9.65	9.47	9.60
11. poly vinyl butyrate	104.31	9.11	9.15	8.96	9.07
12. poly dimethyl citraconate	130.50	9.17	9.31	9.08	9.50
13. poly diethyl citraconate	160.56	9.11	9.21	9.08	9.27
14. poly vinyl crotonate	100.07	9.85	9.34	8.77	9.26
15. poly methyl dimethyl fumarate	130.50	9.17	9.31	9.08	9.50
16. poly methyl diethyl fumarate	160.56	9.11	9.21	9.08	9.27
17. poly dimethy fumarate	115.47	9.56	9.71	9.07	9.84
18. poly diethyl fumarate	145.53	9.41	9.51	9.08	9.52
19. poly dipropyl fumarate	165.58	9.88	9.95	9.64	9.58
20. poly di-n-butyl fumarate	205.65	9.24	9.29	9.09	9.14
21. poly di-n-amyl fumarate	235.71	9.19	9.22	9.09	9.02
22. poly di-isopropyl fumarate	165.58	9.88	9.95	9.64	9.58
23. poly di-isobutyl fumarate	205.65	8.62	8.65	9.09	9.95
24. poly di-isoamyl fumarate	235.71	8.65	8.65	9.09	9.74
25. poly dinitrile fumarate	46.32	18.91	19.02	23.68	17.26
26. poly diphenyl fumarate	217.67	9.85	10.07	9.73	9.63
27. poly vinyl-2,ethylhexoate	157.83	9.24	9.20	9.39	9.02
28. poly dimethyl maleate	115.47	9.56	9.71	9.07	9.84
29. poly diethyl maleate	145.53	9.41	9.51	9.08	9.52
30. poly di-n-propyl maleate	165.58	9.88	9.95	9.63	9.58
31. poly di-n-butyl maleate	205.65	9.24	9.29	9.09	9.14
32. poly di-n-amyl maleate	235.71	9.19	9.22	9.09	9.02
33. poly di-isobutyl maleate	205.65	8.62	8.65	9.09	9.14
34. poly di-isoamyl maleate	235.71	8.65	8.66	9.09	9.02
35. poly diphenyl maleate	217.67	9.85	10.07	9.73	9.63
36. poly methyl methacrylate	89.28	8.71	8.81	8.93	10.03
37. poly ethyl methacrylate	110.90	8.21	8.27	8.43	8.59
38. poly propyl methacrylate	119.34	8.74	8.74	8.98	9.60
39. poly butyl methacrylate	134.37	8.68	8.79	9.00	8.71
40. poly hexyl methacrylate	191.91	7.51	7.52	7.72	7.97
41. poly allyl methacrylate	115.10	8.67	8.56	—	—
42. poly isopropyl methacrylate	119.34	8.54	8.55	8.99	8.96
43. poly isobutyl methacrylate	134.37	8.27	8.33	8.99	9.52
44. poly vinyl propionate	89.32	9.15	9.22	8.93	9.22

表 2-2 聚醚的溶解度参数 ($\sqrt{\text{cal/cm}^3}=2.04 \sqrt{\text{J/cm}^3}$)[2]

聚合物名称	摩尔体积 v (cm^3/mol)	溶解度参数			
		δ_s	δ_H	δ_{HK}	δ_{cA}
1. poly allyl methyl ether	70.79	8.16	8.64	9.50	9.12
2. poly allyl ethyl ether	85.82	8.28	8.66	9.43	8.96
3. poly allyl propyl ether	100.85	8.36	8.67	9.39	8.85
4. poly allyl isopropyl ether	100.85	8.36	8.67	9.39	8.85
5. poly allyl phenyl ether	122.39	8.97	9.37	9.87	9.21
6. poly allyl 2,tolyl ether	137.41	8.99	9.58	9.79	9.30
7. poly allyl 3,tolyl ether	137.41	8.99	9.58	9.79	9.30
8. poly allyl 4,tolyl ether	137.41	8.99	9.58	9.79	9.30
9. poly diallyl ether	96.61	8.26	8.73	9.21	—
10. poly vinyl methyl ether	55.76	8.15	8.62	9.61	9.37
11. poly vinyl ethyl ether	70.79	8.16	8.64	9.50	9.12
12. poly vinyl propyl ether	85.82	8.28	8.66	9.43	8.96
13. poly vinyl butyl ether	100.85	8.36	8.67	9.39	8.85
14. poly vinyl isopropyl ether	85.82	8.00	8.33	9.43	9.22
15. poly vinyl isobutyl ether	100.85	8.13	8.39	9.39	9.07
16. poly vinyl isoamyl ether	115.88	8.22	8.44	9.35	8.02
17. poly vinyl-1,amylmethyl ether	119.91	8.92	9.18	10.18	8.90
18. poly vinyl-2,ethylhexyl ether	160.96	8.39	8.52	9.28	8.74
19. poly vinyl-2,methoxyethyl ether	93.52	8.35	9.18	9.99	9.47
20. poly vinyl phenyl ether	107.36	8.99	9.46	9.97	9.35
21. poly vinyl-1,phenyl methyl ether	122.39	8.65	9.07	9.87	9.03
22. poly vinyl-1,methyl phenyl ether	122.39	8.65	9.07	9.87	9.03
23. poly vinyl-1,phenyl phenyl ether	174.01	9.07	8.42	10.02	9.12
24. poly-1,methyl vinyl ethyl ether	85.82	7.81	8.23	9.43	8.70
25. poly-1,ethyl vinylethyl ether	100.85	7.97	8.31	9.39	8.62
26. poly1,phenyl vinylethyl ether	137.41	8.60	9.03	9.79	8.94
27. poly divinyl ether	66.55	7.99	8.72	9.25	—

表 2-3 其它聚合物的溶解度参数($\sqrt{\text{cal/cm}^3}=2.04\sqrt{\text{J/cm}^3}$)[2]

聚合物名称	摩尔体积 v (cm^3/mol)	溶解度参数			
		δ_s	δ_H	δ_{HK}	δ_{coh}
1. poly-1,2 butadiene	58.85	8.10	8.25	8.34	7.92
2. poly-3,methyl 1,2 butadiene	73.8	7.90	7.80	8.50	—
3. poly-1,3 butadiene	58.85	8.29	8.59	8.34	—
4. poly-2,3 dimethyl 1,3 butadiene	88.91	8.23	8.19	8.60	7.79
5. poly-2,3 dimethyl 1,butene	93.15	7.62	7.45	8.82	8.28
6. poly-3,3 dimethyl 1,butene	93.15	7.62	7.45	8.82	8.28
7. poly-3,dimethyl 1,butene	78.12	8.05	7.88	8.68	8.35
8. poly-2,dimethyl 1,butene	78.12	7.69	7.57	8.76	8.00
9. poly-2,dimethyl 2,butene	78.12	7.38	7.20	8.64	8.31
10. polyethylene	33.03	8.05	7.96	8.29	7.78
11. polypropylene	48.06	7.80	7.61	8.55	8.41
12. poly-2,methyl propene	63.09	7.41	7.29	8.66	7.96
13. poly-1,1 diphenyl ethylene	166.29	9.08	9.20	9.74	8.84
14. poly-o-methyl styrene	114.69	9.00	9.33	9.45	9.05
15. poly-m-methyl styrene	114.69	9.00	9.33	9.45	9.05
16. poly-p-methyl styrene	114.69	9.00	9.33	9.45	9.05
17. poly-1,methyl styrene	114.69	8.62	8.67	9.45	8.60
18. polymethoxy styrene	122.39	9.01	9.68	9.87	9.43
19. polycynao styrene	124.28	10.69	10.27	10.93	10.57
20. polynitro styrene	113.29	11.10	—	—	—
21. poly-2,nitro styrene	113.29	10.85	—	—	—
22. polyallyl acetoneitrile	81.13	10.31	10.29	11.82	11.04
23. poly-1,methyl acrylonitrile	66.09	10.28	10.21	12.44	11.86
24. poly-2,methyl acrylonitrile	66.09	10.04	10.08	12.44	11.35
25. polyallyl cyanide	66.09	10.65	10.64	12.44	11.60
26. polyallyl isocyanide	66.09	10.65	10.64	12.44	11.60
27. polyvinyl methyl ketone	66.59	9.76	9.44	11.20	—
28. polyvinyl ethyl ketone	81.58	9.59	9.31	10.82	—
29. polyvinylmethyl sulphide	66.63	9.00	10.13	9.54	8.57
30. polyvinylphenyl sulphide	118.35	9.48	9.39	9.91	8.91

2.2 溶剂的溶解性

根据 Flory-Huggins 式, 高分子溶液的偏摩尔 Gibbs 自由能可写为:

$$\Delta \bar{g}_1 = RT(\ln \phi_1 + \phi_2(1 - \frac{1}{r}) + \frac{Bv_1}{RT} \phi_2^2) \quad (2-12)$$

式中 ϕ 为体积分率, r 是聚合物分子体积与溶剂分子体积的比值, $B = (\delta_1 - \delta_2)^2$ 。下标 1 表示溶剂, 下标 2 表示聚合物。图 2-3 是 $\Delta \bar{g}_1$ 与 ϕ_2 的计算图, 其中 $\chi = \frac{Bv_1}{RT}$, 并假定 $r=100$ 。由图可见,

当 $\chi > 0.605$ 后, 曲线出现极大极小值, 即发生相分离, 当 $\chi \leq 0.605$ 时体系完全溶解。若设 $\chi = 0.605$ 相互溶解的温度为 T_c , 此时由

$$\partial \Delta \bar{g}_1 / \partial \phi_1 = 0$$

$$\partial^2 \Delta \bar{g}_1 / \partial \phi_1^2 = 0$$

即得
$$Bv_1 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{r^{1/2}} \right)^2 RT_c \quad (2-13)$$

此处 $\chi = 0.605$ 的值是由 $r = 100$ 得到的, 如果 $r \rightarrow \infty$, 可得 $\chi = 0.5$ 。因此一般认为, $\chi < 0.5$ 时两相不分离, 相溶性良好。即

$$\frac{v_1(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} < 0.5 \quad (2-14)$$

时, 相溶性良好。25℃时上式可写成:

$$|\delta_1 - \delta_2| < 17.2 / v_1^{1/2} \quad (2-15)$$

理论上 $\delta_1 = \delta_2$ 时相溶性最好。实际使用时都是挑选两者的溶解度参数相近的体系。表 2-4 是聚合物的溶解性与 δ 值的关系。

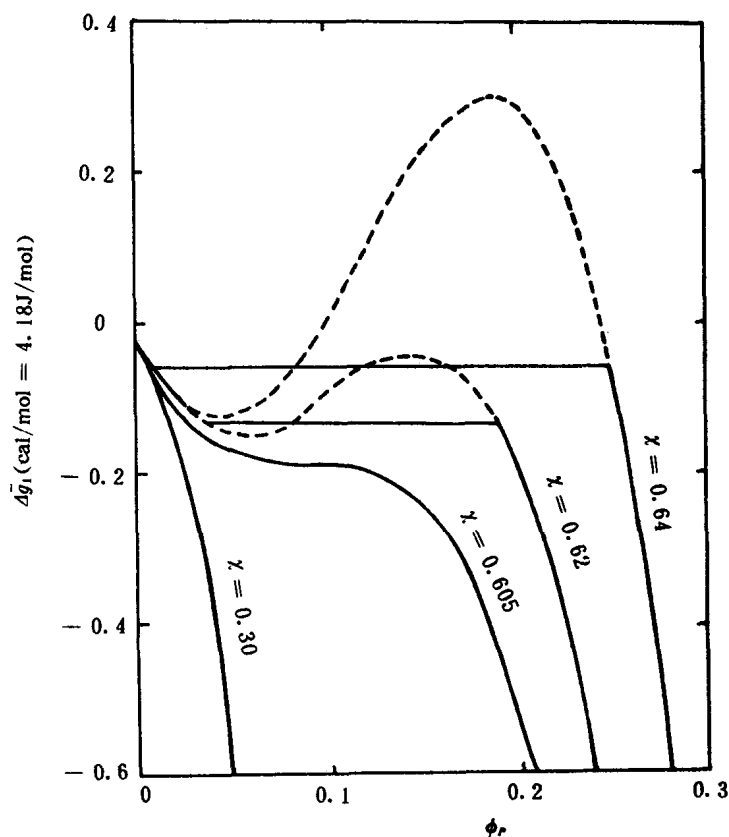


图 2-3 高分子溶液吉布斯自由能与聚合物浓度的关系