

Hansen 从分子间的相互作用力出发，将内聚能 \mathbf{DE} 分解为三部分^[30]：色散力（ \mathbf{DE}_d ）、偶极力 \mathbf{DE}_p ）和氢键力 \mathbf{DE}_h ，即

$$\mathbf{DE}/V = \mathbf{DE}_d/V + \mathbf{DE}_p/V + \mathbf{DE}_h/V \quad (2-6)$$

或

$$\mathbf{d}_{sp} = \mathbf{d}_d^2 + \mathbf{d}_p^2 + \mathbf{d}_h^2 \quad (2-7)$$

式中 $\mathbf{d} = (\mathbf{DE}_i/V)^{\frac{1}{2}}, i = d, p, h$ ，分别表示总溶解度参数的色散分量、偶极分量和氢键分量。可以用加和的原则计算高分子材料的链节或任何分子结构单元的总溶解度参数和它的分量^[31]。

$$\mathbf{d}_{sp} = \sqrt{\frac{\dot{\mathbf{a}} E_{coh,i}}{\dot{\mathbf{a}} V_i}} \quad (2-8)$$

$$\mathbf{d}_d = \dot{\mathbf{a}} F_{d,i} / \dot{\mathbf{a}} V_{g,i} \quad (2-9a)$$

$$\mathbf{d}_p = \sqrt{\dot{\mathbf{a}} F_{p,i}^2} / \dot{\mathbf{a}} V_{g,i} \quad (2-9b)$$

$$\mathbf{d}_h = \sqrt{\dot{\mathbf{a}} E_{h,i}} / \dot{\mathbf{a}} V_{g,i} \quad (2-9c)$$

式中 $E_{coh,i}$ 、 V_i 、 $F_{d,i}$ 、 $F_{p,i}$ 、 $E_{h,i}$ 和 $V_{g,i}$ 分别是结构单元 i 的分量。常见一些结构单元的分量值见表 2-9 和表 2-10。根据结构单元的分量值可直接由式 (2-8) 或把式 (2-7) 和式 (2-9) 结合起来很容易求得聚合物或溶剂的溶解度参数值。

表 2-9 结构单元对 $E_{coh,i}$ 和 V_i 的贡献

结构单元	$E_{coh,i}$ cal.mol ⁻¹	V_i cm ³ .mol ⁻¹	结构单元	$E_{coh,i}$ cal.mol ⁻¹	V_i cm ³ .mol ⁻¹
-CH ₃	1125	33.5	-CO ₂ CO ₂ - (草酸类)	6400	37.8
-CH ₂ -	1180	16.7	-HCO ₂	3090	18.0
>CH-	620	-1.0	-COF	3290	29.0
 -C- 	350	-19.2	-COCl	4290	38.1
H ₂ C=	1030	28.5	-COBr	5770	41.6
-CH=	1030	18.5	COI	7090	49.7
-CH ₂ =	1030	-5.5	-NH ₂	3000	19.2
HC=	920	27.4	-NH-	2000	4.5
-C≡	1590	6.5	-N<	1000	-9.0
氨基	7530	71.4	-N=	2800	5.0
苯基(o, m, p)	7530	52.4	-NHNH ₂	5250	-
苯基(三取代)	7630	33.4	-NMI ₂	4000	16.0
苯基(四取代)	7630	14.4	-N ₂ (重氮基)	2000	23.0
苯基(五取代)	7630	-4.6	-N=N-	1000	-
苯基(六取代)	7030	-23.6	>C=N-N=C<	4800	0
环状五元以上	251	16	-N=C=N-	2740	-
环状三或四原子	750	18	-NC	4500	23.1
环中每个双键类型	400	-2.2	-NF ₂	1830	33.1
卤素联在双键碳原子上	0.8 × E _{coh,i} 卤素	1.0	-NF-	1210	24.5
-F	1000	15.0	-CONH ₂	2000	17.5
-F (双取代)	850	20.0	-CONH-	8000	9.5
-F (三取代)	500	25.0	-CON<	7050	-7.7
-CF ₂ (在全氟化物中)	1020	23.8	HCON<	6600	11.3
-CF ₃ (在全氟化物中)	1020	57.3	HCONH-	3050	27.0
-Cl	2700	24.0	-NHCO-	6300	18.5
-Cl (双取代)	2000	26.0	-N ₂ CONH-	12000	-
-Cl (三取代)	1800	27.3	-CONHNHCO-	11200	19.0
-Br	5700	30.0	-NHCON<	10000	-
-Br (双取代)	2850	31.0	>NCON<	5900	-14.5
-Br (三取代)	2550	32.4	NH ₂ CO-	8840	-
-I	4550	31.5	-NCO-	6800	35.0
-I (双取代)	4000	33.5	-ONH ₂	4550	20.0
-I (三取代)	3000	37.0	>C=NOH	6300	11.3
-CN	6100	24.0	-OH-NOH	4000	24.0
-OH	7120	19.0	-NO ₂ (脂肪族)	7000	24.0
-OH (双取代或在邻位碳原子上)	5220	13.0	-NO ₂ (芳香族)	8670	32.0
-O-	800	3.8	-NO ₂	5000	33.5
-ClO (酯)	5100	22.3	-NO ₂ (亚硝酸酯)	3000	33.5
-CO-	4150	10.8	-NINO ₂	9500	28.7
-CONH ₂	6600	38.5	-NNO-	6500	10.0
-CO ₂ -	4300	18.0	-SH	3450	28.0
-CO ₂ - (碳酸盐)	4200	22.0	-S-	3380	12.0
-C ₂ O ₂ (酯)	2500	30.0			
HONO- (甲酸酯)	4300	32.5			








结构单元	$F_{d,i}$ (cal/mol)	V_i (cm ³ /mol)	结构单元	$F_{d,i}$ (cal/mol)	V_i (cm ³ /mol)
-S ₂ -	5700	23.0	Fl	3310	-2.0
-S ₈ -	8200	47.2	Ge	1230	-3.5
-SO ₂ -	9350	23.6	Sn	2700	1.5
	9350	-	Pb	3100	2.5
SO ₃	4500	27.6	As	3100	7.0
SO ₄	6800	31.6	Sb	3900	8.9
-SO ₂ Cl	8800	45.5	Bi	5100	7.5
-SCN	4800	37.6	Se	4100	15.0
NCS	6000	49.8	Te	4800	17.4
P	2250	-1.6	Zn	3400	2.5
PO ₃	5000	22.7	Cd	4250	6.5
PO ₄	5000	28.8	Hg	5450	7.5
PO ₃ (OH)	7600	32.7			
Si	510	0			
SiO ₂	5200	20.0			
B	3300	2.0			
BO ₂	0	20.4			
Al	4100	-2.0			
Ca	3300	-2.0			
In	3500	-2.0			

表 2-10 结构单元对溶解度参数分量值的贡献

结构单元	$F_{d,i}$ cal ^{0.5} ·cm ^{1.5} ·mol ⁻¹	$F_{p,i}$ cal ^{0.5} ·cm ^{1.5} ·mol ⁻¹	$E_{h,i}$ cal ^{0.5} ·mol ⁻¹	$V_{g,i}$ cm ³ ·mol ⁻¹
-CH ₃	205	0	0	23.9
-CH ₂ -	132	0	0	15.9
	39	0	0	9.5
	-34	0	0	4.6
=CH ₂	196	0	0	-
=CH-	98	0	0	13.1
	34	0	0	-
	792	0	0	90.7
	699	54	0	72.7
 (o, m, p)	621	54	0	65.5
-F	108	-	-	10.9
-Cl	220	269	96	19.9
-Br	269	-	-	-

-CN	210	533	590	19.5
-OH	103	244	4777	9.7
-O-	49	196	717	10.0
-CHO	230	392	1075	-
-CO-	142	376	478	13.4
-COOH	259	205	2388	23.1
-COO-	191	239	1672	23.0, 18.25(丙烯基)
HCOO-	259	-	-	-
-NH ₂	137	-	2006	-
-NH-	78	103	740	12.5
-N<	10	391	1194	6.7
-CONH-(脂肪族)	220	-	4657	24.9
-CONH-(芳香族)	220	479	7762	24.9
-CONHNHCO-(芳香族)	440	-	10629	49.8
-NO ₂	244	523	358	-
-S-	215	-	-	17.8
-SO ₂ -	289	-	3224	31.8
=PO ₄ -	362	924	3105	-
环	93	-	-	-
同平面对称环	-	0.5×	-	-
二象对称环	-	0.25×	-	-
多象对称环	-	0×	0×	-
