

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1980

УДК 541(64+8)

### ПАРАМЕТР РАСТВОРИМОСТИ, МЕТОДЫ ЕГО ОЦЕНКИ, СВЯЗЬ С РАСТВОРИМОСТЬЮ ПОЛИМЕРОВ

Tager A. A., Колмакова Л. К.

(Обзор)

Рассмотрены генезис понятия параметра растворимости, методы его определения и связь с растворимостью полимеров. Показано, что равенства параметров растворимости полимера и жидкости еще недостаточно для их взаимного смещения.

Одним из наиболее сложных вопросов физической химии на всех этапах ее развития является вопрос о механизме растворения и о возможности предсказания растворимости веществ. С точки зрения термодинамики речь идет о термодинамическом сродстве между компонентами раствора, которое можно количественно оценить. Однако, как отмечается в некоторых работах, экспериментальное определение термодинамических параметров взаимодействия часто бывает сложнее, чем определение самой растворимости. Поэтому естественно желание исследователей найти связь между взаимной растворимостью веществ и параметрами, характеризующими их свойства.

Одним из таких параметров, отражающим межмолекулярное взаимодействие, является параметр растворимости, который был введен в теории регулярных растворов. Несмотря на многочисленные факты, свидетельствующие о применимости этой теории только к растворам самых простейших жидкостей, в литературе существует представление о том, что вещества лучше всего смешиваются, если их параметры растворимости равны. Именно поэтому продолжает неуклонно расти поток работ по определению параметров растворимости веществ, в особенности высокомолекулярных. В этой связи нам представляется своевременным обобщить эти работы и рассмотреть вопрос о том, насколько концепция параметра растворимости прогрессивна, имеет ли она предсказательную силу в отношении растворимости веществ, в частности полимерных. Чтобы правильно подойти к решению этого вопроса, необходимо рассмотреть генезис представлений о параметре растворимости и методы его определения.

Параметром растворимости называется корень квадратный из плотности энергии когезии, которая есть отношение энергии межмолекулярного взаимодействия жидкостей  $\Delta E_i$  к ее мольному объему  $V_i$ .

$$\delta = (\text{ПЭК}^*)^{1/2} = (\Delta E_i / V_i)^{1/2}, \quad (1)$$

численно равное и обратное по знаку потенциальной энергии единицы объема жидкости. Это характеристика межмолекулярного взаимодействия индивидуальной жидкости, и поэтому исследователи пытаются установить связь между энергией смешения жидкостей  $\Delta U^m$  и их плотностью энергии

\* ПЭК – плотность энергии когезии.

когезии. Первая попытка принадлежит Гильдебранду [1, 2] и Скатчарду [3]. Эта связь выражается уравнением

$$\Delta U^m = (x_1 V_1 + x_2 V_2) [(\Delta E_1/V_1)^{1/2} - (\Delta E_2/V_2)^{1/2}]^2 \Phi_1 \Phi_2, \quad (2)$$

где  $\Delta U^m$  — внутренняя энергия смешения, т. е. разность между энергией раствора и компонентов,  $x_1$  и  $x_2$  — мольные и  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  — объемные доли компонентов,  $V_1$  и  $V_2$  — их мольные объемы.

Уравнение (2), называемое уравнением Скатчарда — Гильдебранда, легло в основу теории регулярных растворов, развитой Гильдебрандом [1]. Под регулярным он понимал раствор, образование которого сопровождается идеальной энтропией смешения и изменением внутренней энергии. При этом предполагалось отсутствие изменения объема, вследствие чего  $\Delta U^m$  равно энтальпии или теплоте смешения  $\Delta H^m$ , которая приравнивается правой части уравнения (2). Следовательно, это уравнение позволяет рассчитать теплоту смешения двух жидкостей, и нетрудно видеть, что эти теплоты могут быть только положительными. При равенстве плотности энергии когезии компонентов  $\Delta H^m = 0$ .

Теория регулярных растворов была сразу же подвергнута справедливой критике Киреевым [4], который указывал, что идеальная энтропия смешения может быть только при совершенно беспорядочном расположении молекул, а это соответствует нулевому тепловому эффекту, так как любой тепловой эффект предполагает какие-то преимущественные расположения молекул. Сам Гильдебранд также понимал противоречивость такой формулировки, которая поэтому много раз изменялась. Последняя формулировка автора гласит: «Регулярный раствор — это раствор, образующийся без изменения энтропии, когда небольшие количества одного из компонентов перемещаются из идеального раствора в реальный того же состава, при этом общий объем остается неизменным» [5].

Однако какие бы формулировки не давались, основное допущение теории об идеальной энтропии смешения остается в силе и поэтому свободная энергия смешения вычисляется по уравнению

$$\Delta G^m = (x_1 V_1 + x_2 V_2) [(\Delta E_1/V_1)^{1/2} - (\Delta E_2/V_2)^{1/2}]^2 \Phi_1 \Phi_2 - T \Delta S_{\text{ид}} \quad (3)$$

$\Delta S_{\text{ид}}$  рассчитывается по уравнению Гиббса, которое выведено для смешения идеальных газов

$$\Delta S_{\text{ид}} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (4)$$

и она также всегда положительна.

Учитывая знаки, с которыми параметры  $\Delta S_{\text{ид}}$  и  $\Delta H^m$  входят в уравнение (3), необходимо сказать, что идеальная энтропия смешения способствует отрицательному значению  $\Delta G^m$ , т. е. растворению, а величина  $\Delta H^m$  уменьшает это значение. Очевидно, наиболее отрицательным  $\Delta G^m$  будет при условии  $\Delta H^m = 0$ , т. е. при равенстве плотности энергии когезии компонентов  $(\Delta E_1/V_1)^{1/2} = (\Delta E_2/V_2)^{1/2}$ . Отсюда и был сделан вывод, что наилучшим образом взаимно растворяются компоненты с близкими значениями плотности энергии когезии. Параметр (ПЭК)<sup>1/2</sup> был назван параметром растворимости

$$\delta_i = (\Delta E_i/V_i)^{1/2}, \quad (5)$$

и уравнение (3) начали записывать в виде

$$\Delta G^m = V(\delta_1 - \delta_2)^2 \Phi_1 \Phi_2 - T \Delta S_{\text{ид}} \quad (6)$$

Против теории регулярных растворов можно выдвигнуть очень много возражений.

1. Уравнение (2) выведено на основании допущения о наличии между компонентами центральных аддитивных сил взаимодействия, что правильно только для дисперсионных сил. Только в этом случае можно принять,

как это было сделано Скатчардом [3] и Гильдебрандом [1], что энергия контактов между разнородными молекулами является среднегеометрической величиной энергии контактов между однородными молекулами, т. е.  $\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}}$ . Это допущение не оправдывается при наличии диполь-дипольных, а тем более специфических взаимодействий. Поэтому теория регулярных растворов не описывает поведение растворов полярных веществ.

2. Теория пренебрегает изменением объема при растворении. В действительности теплоты растворения определяют при постоянном давлении, при этом объемы всегда изменяются [6, 7]. Это приводит к отличию (и иногда очень сильному) величины  $\Delta H^m$ , измеренной при  $p=\text{const}$ , от величины  $(\Delta U^m)_V$ , которая рассматривается в теории и по существу является теплотой растворения, измеренной при  $V=\text{const}$ . Связь между этими величинами описывается уравнением

$$(\Delta H^m)_p = (\Delta U^m)_V + T(\partial p / \partial T)_V (\Delta V^m)_p, \quad (7)$$

где  $(\partial p / \partial T)_V$  — термический коэффициент давления, который для жидкостей и растворов имеет величину порядка 10–14 атм/град. Поэтому даже при небольших изменениях объема второй член очень велик и вносит большой вклад в величину  $(\Delta H^m)_p$ . Например, для системы бензол — циклогексан, содержащей по 0,5 моля каждого компонента,  $\Delta V^m = 0,65 \text{ см}^3$ ,  $(\Delta H^m)_p = 182 \text{ кал}$ ,  $(\Delta U^m)_V = 131 \text{ кал}$ . Экспериментальные данные по теплотам растворения, определенным при постоянном объеме, практически отсутствуют, поэтому расчеты, сделанные по уравнению (2), нельзя проверить, но сам факт, что они приводят только к  $\Delta H^m > 0$ , не отвечает действительности, так как существует экзотермическое смешение, не предсказываемое теорией регулярных растворов.

3. Теория предполагает, что идеальная энтропия смешения возможна и для систем, где  $\Delta H^m \neq 0$ . Это допущение неправильно, так как изменения в энергии взаимодействия, происходящие при растворении, неминуемо должны вызвать изменения в расположении молекул, т. е. в энтропии. И это хорошо известно. В последующие годы вклад в энтропию смешения, обусловленный энергией взаимодействия, получил название некомбинаториальной энтропии смешения  $\Delta S_{\text{некомб}}$ , которая может быть разной по знаку и может приводить к отрицательному значению общей энтропии смешения [8–10].

Игнорирование всех этих фактов приводит к тому, что теория регулярных растворов в состоянии описать поведение только самых простейших систем, например растворов  $\text{SiCl}_4 - \text{CCl}_4$  [11].

Ограниченностю теории регулярных растворов явилась одной из причин ограниченности теории Флори — Хаггинса [10]. На основании этой теории была рассчитана комбинаториальная энтропия смешения, т. е. энтропия, обусловленная перестановками молекул, для раствора, в котором молекулы смешиваемых компонентов очень сильно отличаются по размерам. Полученные величины значительно отличаются от идеальной энтропии смешения. Но все остальные допущения теории те же, что и в теории Гильдебранда, т. е. предполагается, что  $\Delta V^m = 0$  и энталпия смешения не влияет на величину  $\Delta S^m$ . Эти допущения привели к тому, что, как указывал сам Флори, теория блестяще подтвердилась только для некоторых систем [12].

Впоследствии было показано, что параметр  $\chi_1$ , отражающий взаимодействие между компонентами, является суммой двух параметров  $\chi_n$  и  $\chi_s$ , первый из которых учитывает энталпию смешения, а второй — некомбинаториальную энтропию смешения. Только  $\chi_n$  связан с разностью параметров взаимодействия полимера и растворителя

$$\chi_n = \frac{V_1(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \quad (8)$$

## Методы определения параметров растворимости полимеров

Энергия межмолекулярного притяжения жидкости, или энергия когезии  $-\Delta E$  — это избыток потенциальной энергии жидкости над потенциальной энергией идеального пара при той же температуре. Предполагается, что внутримолекулярные свойства газа и жидкости идентичны. Это приближение для сложных молекул может и не оправдываться.  $-\Delta E$  можно представить как сумму внутренней энергии перехода жидкости в насыщенный пар и энергии, требуемой для изотермического расширения насыщенного пара до бесконечного объема (до полного отделения молекул друг от друга)

$$-\Delta E = \Delta U_{исп} + \int_v \left( \frac{\partial U_n}{\partial V} \right)_T dV, \quad (9)$$

где  $\Delta U_{исп}$  — внутренняя энергия испарения. При температурах значительно ниже т. кип. вторым членом уравнения можно пренебречь. Тогда

$$-\Delta E = \Delta U_{исп} = \Delta H_{исп} - p\Delta V_{исп}, \quad (10)$$

где  $\Delta H_{исп}$  — теплота испарения и  $\Delta V_{исп} = V_n - V_ж$  — разность мольных объемов пара и жидкости.  $V_n \gg V_ж$ , и если принять, что пар подчиняется законам идеальных газов, т. е.  $pV_n = RT$ , то

$$-\Delta E = \Delta H_{исп} - RT \quad (11)$$

Следовательно, энергию когезии можно рассчитать на основании данных по теплотам испарения, которые определяют экспериментально непосредственно калориметрически или на основании температурной зависимости давления пара по уравнению Клаузиуса — Клайперона, либо рассчитывают по эмпирическому уравнению Гильдебранда [13], зная температуры кипения жидкости  $T(^{\circ}\text{K})$

$$\Delta H = -2950 + 23,7T + 0,02T^2 \quad (12)$$

Все перечисленные методы непригодны для определения плотности энергии когезии полимеров, так как последние при высоких температурах разлагаются раньше, чем перейти в парообразное состояние. Поэтому для определения параметров растворимости полимера  $\delta_2$  применяют ряд методов, которые можно разделить на экспериментальные и расчетные.

В основе всех экспериментальных методов лежит положение теории регулярных растворов, согласно которому наилучшее взаимное растворение веществ наблюдается при одинаковых значениях параметров растворимости. Следовательно, прежде чем убедиться в правильности этой концепции, ее справедливость заранее постулируется. Поэтому изучают различные свойства растворов полимеров, связанные с взаимодействием полимера с растворителем, в серии растворителей с разными параметрами растворимости  $\delta_1$ . Значение  $\delta_1$ , отвечающее максимальному значению изучаемого свойства, приравнивают  $\delta_2$  полимера.

Наибольшее распространение получили методы определения степени набухания и характеристической вязкости.

Согласно Джки [14], зависимость равновесной степени набухания полимера в низкомолекулярных жидкостях от значения их  $\delta_1$  выражается кривой с максимумом, абсцисса которого равна  $\delta_2$  полимера (рис. 1). Для более точного определения  $\delta_2$  степень набухания  $Q$  представляют в виде уравнения

$$Q = Q_{\max} e^{-v_1(\delta_1 - \delta_2)^2}, \quad (13)$$

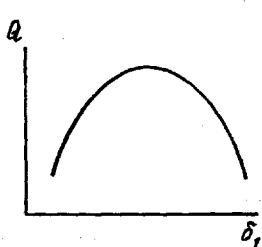


Рис. 1. Зависимость равновесной степени набухания  $Q$  от параметра растворимости жидкости  $\delta_1$  для спицтого каучука

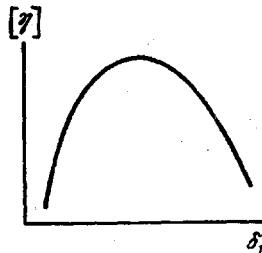


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости от  $\delta_1$  для линейного полимера

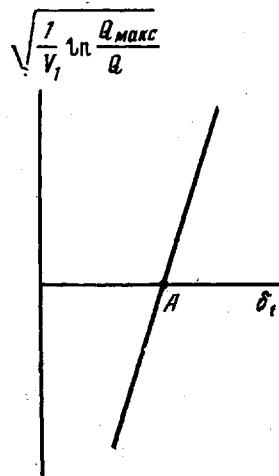


Рис. 2. Зависимость величины  $\sqrt{(1/V_1) \ln (Q_{\max}/Q)}$  от  $\delta_1$  для спицтого каучука. Здесь и на рис. 4  $A : \delta_1 = \delta_2$

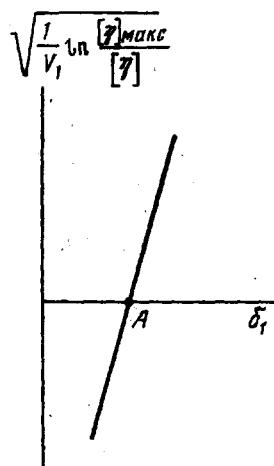


Рис. 4. Зависимость величины  $\sqrt{(1/V_1) \ln ([\eta]_{\max}/[\eta])}$  от  $\delta_1$  для линейного полимера

где  $Q_{\max}$  — степень набухания, отвечающая максимуму кривой рис. 1,  $a$ ,  $V_1$  — мольный объем растворителя. Отсюда

$$\delta_2 = \delta_1 \pm \sqrt{\frac{1}{V_1} \ln \frac{Q_{\max}}{Q}} \quad (14)$$

Согласно уравнению (14), зависимость  $\sqrt{(1/V_1) \ln (Q_{\max}/Q)} = f(\delta_1)$  выражается прямой линией, пересекающей ось абсцисс при  $\delta_1$ , равном  $\delta_2$  полимера (рис. 2).

Этим методом были рассчитаны  $\delta_2$  слегка вулканизованных каучуков [15], кристаллического ПЭ [16], слегка спицтого сополимера стирола с дивинилбензолом [17]. Модификация этого метода описывается в работах [18–20], в которых рассчитаны  $\delta_2$  для натурального и ряда синтетических каучуков.

Во всех работах отмечается, что для многих (даже малополярных) полимеров экспериментальные точки равновесных степеней набухания для различных классов жидкостей ложатся на разные кривые, положение максимума которых может совпадать и не совпадать. Для некоторых жидкостей, в особенности полярных, точки вообще выпадают из кривых. Джи указывал, что наблюдающиеся отклонения от закономерности обусловлены несовершенством теории регулярных растворов, которая не учитывает

специфических взаимодействий. Эти несовершенства проявляются значительно для полиуретанов. Так, в работе [21] было показано, что при изучении набухания сшитых полиуретанов в жидкостях различной химической природы вообще не удается получить единой кривой  $Q=f(\delta_1)$ . Она была получена для полизэфируретанов на основе сложных полизэфиров при их набухании в сложных эфирах, а для полиалкиленуретанов при их набухании в простых эфирах.

Впервые на связь характеристической вязкости  $[\eta]$  с растворяющей способностью растворителя указали Элфри и Марк [22]. Впоследствии Флори связал  $[\eta]$  с размерами молекулярного клубка и коэффициентом набухания в данном растворителе [12], Кригбаум — со вторым вириальным коэффициентом [23], Стокмейер и Фиксман — с параметром  $\chi_1$  [24].

В ряде работ были сопоставлены величины  $[\eta]$  с характеристиками термодинамического сродства растворителей по отношению к разнообразным полимерам [25–30]. В настоящее время принято считать, что чем лучше растворитель, тем больше  $[\eta]$ . Это положение оправдывается лучше для гибкоцепных полимеров [31–34].

В работе [35] была сделана попытка связать  $[\eta]$  с параметрами растворимости смешиваемых веществ и предложен метод определения  $\delta_2$  полимера на основании зависимости  $[\eta]=f(\delta_1)$ . Авторы полагали, что максимальное значение  $[\eta]$  должно быть в жидкости, где  $\delta_1$  равно  $\delta_2$  полимера, а меньшие значения — в среде растворителей с меньшими и большими значениями  $\delta_1$  (рис. 3). Однако, изучая  $[\eta]$  полиметилметакрилата в четырнадцати различных жидкостях, авторы обнаружили большой разброс экспериментальных точек, через которые они провели кривую с размытым максимумом. Поэтому значение  $\delta_2$  лежало в пределах 8,94–9,49 ( $\text{кал}/\text{см}^3$ )<sup>1/2</sup>.

Этот метод был широко использован Мангараэм с сотр. [36–38]. По аналогии с работой [15] авторы представили  $[\eta]$  в виде гауссовой функции от  $(\delta_1-\delta_2)^2$ . Следовательно, зависимость  $V(1/V_i)\ln([\eta]_{\max}/[\eta])=f(\delta_1)$  выражается прямой линией, пересекающей ось абсцисс в точке, для которой  $\delta_1=\delta_2$  (рис. 4). Приведенные на рис. 3 и 4 зависимости соблюдались, однако, только при соответствующем подборе растворителей. Так, для НК и ПИБ были взяты парафиновые растворители и эфиры, содержащие алкильные радикалы большой молекулярной массы [36]. Для ПС использовали ароматические углеводороды, для полиакрилатов [37] и полиметакрилатов [38] — сложные эфиры (ацетаты, пропионаты, бутираты). При соответствующем подборе растворителей этим методом были определены  $\delta_2$  хлорированного поливинилхлорида [39], ПИБ [40] и многих других полимеров [41–43]. Во всех случаях авторы наблюдали экстремальную зависимость  $[\eta]=f(\delta_1)$ , и полученные значения  $\delta_2$  хорошо совпадали со значениями  $\delta_2$ , определенными другими методами.

Экстремальная зависимость  $[\eta]=f(\delta_1)$  была показана и для некоторых полиарилатов [44], однако экспериментальные точки для растворителей, вступающих в специфические взаимодействия с полиарилатами, например для хлороформа, выпадают из кривых. Для ароматических полимидов вообще не удается получить экстремальной зависимости  $[\eta]=f(\delta_1)$  [44].

По мере усложнения строения макромолекул круг растворителей резко сужается. Поэтому заслуживает внимания метод определения  $[\eta]$  в одном растворителе при разных температурах, предложенный в работе [45] для ПИБ и использованный для определения  $\delta_2$  полиуретанов [46].

В литературе описаны более сложные расчеты  $\delta_2$ , основанные на определении  $[\eta]$ . Так, рассчитывают коэффициент набухания молекулярного клубка  $\alpha$  и строят зависимость  $\alpha^3=f(\delta_1)$ , которая имеет экстремальный характер [47]. В работе [48] предлагают на основании значений  $[\eta]$  рассчитывать параметр  $\chi_1$ , строить график зависимости сложной функции  $\chi_1$  от  $\delta_1$  из которого определяют  $\delta_2$ . Фокс обнаружил корреляцию между  $\theta$ -температурой и разностью параметров растворителя и полимера [49], причем

$\Theta$ -температуру он определяет по уравнению Флори, а коэффициент набухания клубков рассчитывает на основании экспериментальных данных [ $\eta$ ]. Все эти разновидности метода определения [ $\eta$ ] очень сложны и ничего нового не дают.

Кроме изложенных методов  $\delta_2$  полимера определяют по порогу осаждения [50], по критической опалесценции [51]. В последние годы для определения  $\delta_2$  полимеров начали применять метод обращенной газожидкостной хроматографии [52, 53], а также использовать некоторые эмпирические соотношения, связывающие свойства жидкостей и полимеров с их параметрами растворимости. Так, для жидкостей было установлено соотношение, связывающее  $\delta_1$  с величиной их поверхностного натяжения  $\sigma$  [54].

$$\delta_1 = 2,42 \left( \frac{\sigma}{V_1^{1/3}} \right)^{0,545} \quad (15)$$

В работе [55] приведено эмпирическое соотношение между поверхностным натяжением и плотностью энергии когезии, применимое к полимерам:

$$\sigma = \delta^{1/2} \quad (16)$$

Аллен с сотр. [56] установил соотношение между параметром растворимости полимеров и их внутренним давлением

$$p_i/\delta_2^2 = 1,1 + 0,1 \quad (17)$$

В работе [57] было показано, что плотность энергии когезии некоторых полимеров связана количественным соотношением с температурой стеклования  $T_c$

$$\delta^{1/2} = 0,5nRT_c - 25n, \quad (18)$$

где  $V_2$  — мольный объем полимера;  $n$  — коэффициент, определяющий числовые степени свободы.

Имеются попытки связать параметр растворимости и с другими физическими характеристиками веществ, например с дипольным моментом, диэлектрической проницаемостью, показателем преломления [55, 58, 59].

Все вышеизложенное свидетельствует о том, что в настоящее время существуют много экспериментальных методов определения плотности энергии когезии полимеров. Однако эти методы более или менее длительны и трудоемки. Поэтому исследователи все больше и больше обращаются к расчетным методам оценки  $\delta_2$ .

Методы расчета параметров растворимости веществ основаны на предположении существования аддитивности энергии межмолекулярного притяжения, или энергии когезии. Это означает, что величина межмолекулярного притяжения может быть рассчитана суммированием инкрементов энергии когезии атомов или групп атомов, входящих в состав данной молекулы. При этом различные авторы в качестве вкладов отдельных атомов или групп атомов используют разные физические параметры.

Так, Дункель [60] в качестве аддитивной величины, характеризующей межмолекулярное взаимодействие, предложил использовать мольную теплоту испарения  $\Delta H_{исп}$  и представлять ее в виде суммы вкладов теплот испарения  $i$ -х атомов или групп атомов  $\Delta h_i$ .

Наибольшее распространение получил метод Смолла [61]. Автор исходил из данных Скатчарда [3], показавшего, что квадратный корень из произведения энергии когезии вещества на его объем  $(EV)^{1/2}$  является линейной функцией числа атомов углерода в молекуле вещества. Смолл высказал предположение, что можно найти аддитивные константы для различных групп органических молекул, которые позволили бы рассчитать величину  $(EV)^{1/2}$ . Эти константы им были названы мольными константами

притяжения и обозначены символом  $f_i$

$$(EV)^{\frac{1}{2}} = \sum_i f_i \quad (19)$$

Отсюда мольная энергия когезии  $E$  и параметр растворимости вещества рассчитываются следующим образом:

$$E = \frac{\left( \sum_i f_i \right)^2}{V}; \quad \delta = \frac{\sum_i f_i}{V} \quad (20)$$

Мольные константы притяжения были рассчитаны Смоллом на основании литературных данных по давлению пара и теплотам испарения жидкостей и табулированы [61]. Зная мольные константы притяжения отдельных групп атомов и химическую формулу звена полимера, а также экспериментальные значения его плотности, Смолл определил параметр растворимости ряда полимеров. Метод Смолла впоследствии был использован многими исследователями. Эти данные обобщены Гардоном [62].

Поскольку уравнение Скатчарда справедливо только для неполярных веществ, между молекулами которых наблюдается дисперсионное взаимодействие, то Смолл исключил из рассмотрения вещества, содержащие гидроксильные, карбоксильные, амидные и другие группировки, способные к образованию водородной связи.

Федор попытался распространить расчетные методы определения параметров растворимости и на полярные вещества [63]. При этом он предложил представлять в виде аддитивной суммы не только энергию притяжения, но и мольные объемы.

Аскадским и др. [64, 65] было показано, что предположение, высказанное Федорсом относительно аддитивного сложения инкрементов объема атомов и атомных групп, не вполне корректно, так как в действительности один и тот же атом, находящийся в окружении различных атомов, занимает разный объем. Кроме этого, молекула находится в окружении других молекул, и большую роль при этом играет коэффициент упаковки их, который должен быть учтен при расчленении энергии когезии на составляющие инкременты, так как одни и те же пары взаимодействующих атомов могут находиться на разных расстояниях друг от друга. В связи с этим была разработана новая схема расчета параметра растворимости, учитывающая природу окружения каждого атома в молекуле, коэффициент упаковки молекул, а также тип межмолекулярного взаимодействия [64, 65].

Расчетные методы определения  $\delta_2$  полимеров, как нам представляется, имеют преимущества перед экспериментальными, так как они не содержат никаких априорных предположений о взаимодействии полимеров с растворителями. Тот факт, что рассчитанные по инкрементам значения  $\delta$  жидкостей очень хорошо совпадают с экспериментальными значениями [65], является доказательством аддитивности энергии межмолекулярного взаимодействия.

Из табл. 1 следует, что и для полимеров рассчитанные значения  $\delta$  совпадают с экспериментальными, а значения  $\delta_2$ , определенные разными методами, совпадают друг с другом.

**Параметр растворимости и растворимость полимеров.** Еще в средние века существовало представление о том, что подобное растворяется в подобном, однако неясно было, что следует понимать под словом подобный. Впоследствии подобными начали считать вещества близкие по полярности, которую оценивали величиной дипольного момента. Однако хорошо известно, что дипольный момент не является эффективной мерой полярности и во всяком случае не может характеризовать межмолекулярное взаимодействие. Дипольный момент отражает полярность определенной связи,

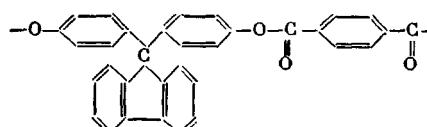
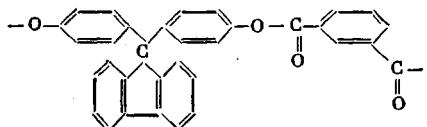
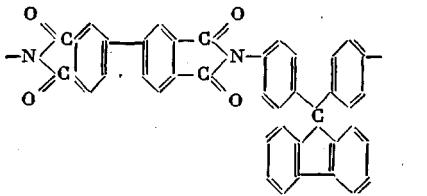
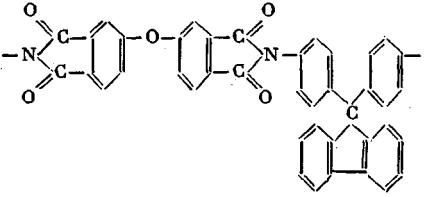
Таблица 1

Значения параметров растворимости  $\delta$  ( $\text{кал}/\text{см}^3)^{1/2}$  некоторых полимеров, полученные различными методами

Полимер	Значения $\delta$ ( $\text{кал}/\text{см}^3)^{1/2}$ , полученные				
	экспериментальными методами		расчетными методами		
	по набуханию	по характеристической вязкости	по Смоллу [61]	по Федорчуку [63]	новая схема [65]
Полизобутилен	7,8–8,1 [36]; 7,8 [20]	7,9 [36]; 7,8 [48]; 7,7 – 8,3 [40]; 7,5 [49]	7,7	8,2	7,9
Полистирол	9,1 [36]	9,10 [36]; 8,6 [48]; 9,3 [49]	9,1	10,3	9,1
Полиметилметакрилат	9,5 [37]	9,4 [37]; 8,9 – 9,4 [35]; 9,1 [48]; 9,4 [49]	9,4	10,6	9,3
Полиарилат фенолфталеина и терефталевой кислоты	–	10,7 [65]	–	11,2	10,7
Полимицид анилинфлуоруор и 3,3', 4,4'-дифениллоксидтетракарбоновой кислоты	–	10,5 [65]	–	14,1	10,9

Таблица 2

Растворимость некоторых карбовых полимеров в растворителях с различными параметрами растворимости

Химическая формула звена полимера	$\delta_2, \text{кал}/\text{см}^{1,5}/$ $\kappa_{1,4} 0,5/\kappa_{1,6}$	TГФ ( $\delta=9,9$ )	Диоксан	Нитробензол	ДМАА ( $\delta=11,1$ )	DMSO ( $\delta=13,0$ )
	10,5	p	p	p	p	Набухает
	10,5	Набухает	Набухает	н. р	н. р	н. р
	11,05	н. р	»	p	»	н. р
	10,9	»	p	»	p	p

П р и м е ч а н и е. p — растворяется, н. р — не растворяется. Все полимеры растворяются в тетрахлорэтане ( $\delta=10,4$ ) и *m*-крезоле ( $\delta=11,0$ ), не растворяются в изобутиловом спирте ( $\delta=10,7$ ) и ацетоне ( $\delta=10,0$ ).

а не полярность молекулы. Например, у всех членов гомологического ряда одинаковый дипольный момент, а межмолекулярное взаимодействие и поведение их как растворителей очень отличается.

Параметр растворимости, прямо связанный с энергией когезии, является эффективной характеристикой межмолекулярного взаимодействия и изменяется от значений  $\delta=5,5$ , характерных для неполярных веществ, до значений  $\delta=23$  ( $\text{кал}/\text{см}^3$ ) $^{1/2}$  для воды. Зная  $\delta$  полимера и жидкостей, мы можем четко сказать, в каких из них данный полимер не будет растворяться: в тех, где  $\delta$  много меньше, или много больше  $\delta$  полимера. Например, полибутадиен или полизобутилен, где  $\delta$  лежат в пределах от 7 до 8, не будут растворяться в жидкостях с  $\delta=12$  ( $\text{кал}/\text{см}^3$ ) $^{1/2}$ . Ароматический полимер с  $\delta=11$  ( $\text{кал}/\text{см}^3$ ) $^{1/2}$  не будет растворяться в жидкостях с  $\delta < 9$  и с  $\delta > 13$  и т. д. Этот вывод существует, так как значение  $\delta$  полимера и жидкостей позволяет сразу ограничить круг соединений, среди которых следует выбирать растворители для данного полимера. Но это отнюдь не означает, что можно предсказать, что во всех жидкостях с  $\delta$ , лежащими в пределах от 9 до 13 ( $\text{кал}/\text{см}^3$ ) $^{1/2}$ , данный полимер должен хорошо растворяться. К сожалению, это не так, и это видно из табл. 2. Жидкости с одинаковыми  $\delta$  также могут не смешиваться друг с другом, полимеры, имеющие равные или близкие  $\delta$ , часто не совмещаются друг с другом [66]. Следовательно, условия равенства параметров растворимости недостаточно для того, чтобы вещества смешивались друг с другом. В этом смысле концепция параметра растворимости не имеет предсказательной силы, что очень важно понять.

Одной из причин невозможности смешения близких по параметру растворимости веществ является тот факт, что  $\delta$  представляет собою интегральную характеристику межмолекулярного взаимодействия, а растворимость зависит от наличия в молекулах компонентов функциональных групп, вступающих или невступающих во взаимодействие друг с другом. Поэтому дальнейшее развитие концепции параметра растворимостишло по пути учета влияния групп, способных к специальному взаимодействию, на взаимное смешение веществ. Работы, имеющиеся в этом направлении, можно разделить на две группы.

В основе первой группы лежит предположение о том, что энергия когезии может быть разделена на неполярную и полярную части, обусловленные соответственно дисперсионными  $\varepsilon_d$  и так называемыми «ассоциативными» силами  $\varepsilon_a$ .

$$\varepsilon = \varepsilon_d + \varepsilon_a \quad (21)$$

Поделив обе части уравнения на мольный объем компонента получим уравнение

$$\varepsilon/V = \varepsilon_d/V + \varepsilon_a/V; \quad \delta^2 = \delta_d^2 + \delta_a^2 \quad (22)$$

Следовательно, параметр растворимости расчленяется на два параметра, что отвечает двумерной модели описания растворимости веществ [67, 68]. Хансеном была использована так называемая трехмерная модель расчленения энергии когезии и параметра растворимости на три составляющих вклада [69]

$$\varepsilon = \varepsilon_d + \varepsilon_p + \varepsilon_h, \quad (23)$$

где  $\varepsilon_d$  — энергия когезии дисперсионного взаимодействия;  $\varepsilon_p$  — энергия когезии, обусловленная диполь-дипольным взаимодействием;  $\varepsilon_h$  — энергия когезии, связанная с образованием водородной связи. В соответствии с этим ассоциативная энергия определяется уравнением

$$\varepsilon_a = \varepsilon_p + \varepsilon_h \quad (24)$$

Поделив обе части уравнений на мольный объем, получим выражение для параметра растворимости

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (25)$$

Во второй группе работ экспериментально определенный параметр растворимости вещества не расчленяют на составляющие, а к нему добавляют другие параметры, например  $\gamma$ , учитывающий водородную связь (двумерная модель) [70] или  $\gamma + \mu_0$ , учитывающий диполь-дипольное взаимодействие (трехмерная модель) [71].

Впервые разделение энергии когезии на две составляющие было предложено Ван-Аркелом [67], затем этот метод был усовершенствован Бланксом и Праузницом [68]. С этой целью была использована идея Брауна о гомоморфе [72].

Гомоморфом полярной молекулы является неполярная молекула, имеющая близкие, или те же самые размеры и форму. Например, гомоморфом хлорбензола является толул, гомоморфом полярной молекулы, имеющей неразветвленную цепочечную структуру, — нормальный углеводород равного мольного объема. Энергия когезии соответствующего гомоморфа равняется дисперсионному вкладу  $\epsilon_d$ , а  $\epsilon_a$  определяется как разность между  $\epsilon$  полярной молекулы, определенной экспериментально, и значением  $\epsilon_d$  [73]. Таким путем были рассчитаны значения  $\delta_d$  и  $\delta_a$  для ряда полярных жидкостей [68].

Хансен также определяет  $\delta_d$  для гомоморфа, а расчленение  $\delta_a$  на составляющие производит очень сложным образом, определяя экспериментально растворимость каждого полимера в 90–100 жидкостях. Краули с сотр. [71] также предложил трехмерную модель, описывающую растворимость полимера в координатах  $\delta - \gamma - \mu_0$ . Имеются указания [74], что метод Хансена лучше описывает поведение полимерных систем, однако сам Хансен показывает, что имеются несоответствия полученных данных с опытом. Так, в сферическую область, которой должны отвечать жидкости, растворяющие полимер, попадают 2,5% нерастворителей этого полимера. Но основным недостатком метода Хансена является чрезвычайная его трудоемкость, связанная с определением растворимости каждого полимера в 100 жидкостях. Это уже само по себе отвечает на поставленный вопрос о возможности растворения. Значение же отдельных вкладов  $\delta_d$ ,  $\delta_p$  и  $\delta_h$  не позволяет предсказать взаимную смешиваемость компонентов, так как при очень больших различиях  $\delta_i$  (где  $i=d, p, h$ ) для отдельных компонентов, последние хорошо смешиваются друг с другом [69].

Это понятно, так как функциональные группы макромолекулы полимера взаимодействуют с такими же функциональными группами соседних макромолекул (например, группы OH) и с функциональными группами молекул растворителя, и растворимость зависит от соотношения энергий этого взаимодействия. Поэтому при одинаковых значениях  $\delta$  полимера и растворителя теплота растворения, или энталпия смешения  $\Delta H^\infty$ , может быть равна нулю, а может быть очень большой отрицательной величиной, что очень характерно, например, для растворения ароматических полимеров [75, 76] или эфиров целлюлозы [10].

Концепция параметра растворимости может работать только в предположении справедливости допущения о том, что энергия взаимодействия разнородных молекул является средним геометрическим из энергии взаимодействия между однородными молекулами, допущения, приближенно справедливого только для дисперсионного взаимодействия, т. е. для веществ с  $\delta < 7,5$  (кал/см<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>. Для всех остальных случаев это несправедливо.

Второе допущение теории регулярных растворов относительно идеальной энтропии смешения для реальных полимерных систем тоже не оправдывается. Работами Мейера, Флори и Хаггинса было убедительно показано, что комбинаторная энтропия смешения при растворении полимеров в ряде случаев в сотни раз превышает идеальное значение [10].

Она зависит от формы и размеров молекул и при одних и тех же значениях разности  $\delta_1 - \delta_2$  величина  $T\Delta S^m$  для различных систем может быть разной. Следовательно, разными будут значения свободной энергии смешения, которая реально отражает термодинамическое сродство между компонентами.

Огромную роль играет некомбинаториальный вклад в энтропию смешения, который в особенности велик при сильных энергетических взаимодействиях между компонентами. В этом случае теплота выделяется ( $\Delta H^m < 0$ ), но именно благодаря сильным энергетическим взаимодействиям молекулы компонентов взаимно ориентируются, в растворах самопроизвольно возникают структуры, процесс сопровождается уменьшением энтропии ( $\Delta S^m < 0$ ). Растворимость, т. е. сродство между компонентами, зависит от соотношения членов  $\Delta H^m$  и  $T\Delta S^m$ . Первое благоприятствует, а второе — не благоприятствует растворению [10].

Все это указывает на чрезвычайно сложный характер растворения, который может осложниться самоупорядочением полимера: кристаллизацией его в присутствии растворителя [75, 77] или образованием жидкокристаллического порядка [78]. Поэтому концепция параметра растворимости является очень упрощенной. Она может дать указание только на то, в каких жидкостях полимер безусловно не растворяется и не имеет предсказательной силы в отношении растворимости полимеров. Равенство параметров растворимости полимера и низкомолекулярной жидкости еще ничего не говорит об их хорошем смешении, которое возможно при определенном оптимальном соотношении величин  $\Delta H^m$  и  $T\Delta S^m$ , обеспечивающем отрицательное значение  $\Delta G^m$ . Если это имеет место, то полимер полностью в данных жидкостях растворяется. Среди этих жидкостей наилучшим растворителем будет действительно та, значение  $\delta$  которой наиболее близко к  $\delta$  полимера. Поэтому при изучении зависимости различных свойств растворов полимеров от параметра растворимости специально подобранных для него жидкостей наблюдаются кривые с максимумами, расположенные по оси свойств. Этот несомненный экспериментальный факт можно объяснить, разложив энталпию смешения реальной системы на две составляющие, одна из которых отражает дисперсионное взаимодействие  $\Delta H_{\text{дисп}}$ , а другая — все остальные виды его  $\Delta H_{\text{спец}}$ . Энтропию смешения для полимерных систем можно разложить на комбинаториальную, рассчитанную по уравнению Флори — Хаггинса  $\Delta S_{\text{комб}}$  и некомбинаториальную  $\Delta S_{\text{некомб}}$ . При этом

$$\Delta G = \Delta H_{\text{дисп}} + \Delta H_{\text{спец}} - T\Delta S_{\text{комб}} - T\Delta S_{\text{некомб}}$$

Если  $\Delta H_{\text{спец}} < 0$ , то и  $T\Delta S_{\text{некомб}} < 0$ . Если эти величины компенсируют друг друга, то  $\Delta H_{\text{спец}} - T\Delta S_{\text{некомб}} = 0$ . Тогда  $\Delta G = \Delta H_{\text{дисп}} - T\Delta S_{\text{комб}} \cdot \Delta S_{\text{комб}} > 0$ . Поэтому наилучшее смешение будет наблюдаться при  $\Delta H = 0$ , т. е. при  $\delta_1 = \delta_2$ . Но это частный случай компенсации  $T\Delta S_{\text{некомб}}$  и  $\Delta H$ , обусловленных взаимодействием, и наблюдается он среди специально подобранных для данного полимера жидкостей, полностью его растворяющих.

Уральский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию:  
20 VIII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. I. H. Hildebrand, S. E. Wood., J. Chem. Phys., 1, 817, 1933.
2. I. H. Hildebrand. J. Amer. Chem. Soc., 58, 1452, 1936.
3. G. Scatchard, Chem. Rev., 8, 321, 1931; J. Amer. Chem. Soc., 56, 995, 1934.
4. B. A. Куриев, Ж. физ. химии, 14, 1456, 1940.
5. I. H. Hildebrand, I. M. Prausnitz, R. L. Scott, Regular and Related Solutions, Princeton, 1970, N. 4, ch. 1, 6.
6. R. Battino, J. Phys. Chem., 72, 4503, 1968.
7. А. А. Тагер, Л. В. Адамова, Успехи химии 49, № 4, 1980.
8. O. Hagger, I. A. Van der Wyk, Helv. Chim. Acta, 24, 484, 1970.
9. I. S. Rowlinson, Liquids and Liquid Mixtures, London, 1953.
10. А. А. Тагер, Физикохимия полимеров, «Химия», 1978, стр. 324.

11. М. И. Шахпаронов, Введение в молекулярную теорию растворов, Гос. науч.-техн. изд-во, 1956, стр. 314.
12. P. I. Flory, J. Chem. Phys., 9, 660, 1941; J. Chem. Phys., 10, 51, 1942.
13. A. F. Barton, Chem. Rev., 75, 731, 1975.
14. G. Gee, Trans. Faraday Soc., 38, 269, 1942.
15. Д. Джи, В сб. Химия больших молекул, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 137.
16. R. B. Richards, Trans. Faraday Soc., 42, 20, 1946.
17. R. F. Boyer, R. S. Spencer, J. Polymer Sci., 3, 97, 1948.
18. R. L. Scott, M. Magat, J. Polymer Sci., 4, 555, 1949.
19. P. I. Flory, I. Rehner, J. Chem. Phys., 11, 521, 1943.
20. G. M. Bristow, W. F. Watson, Trans. Faraday Soc., 54, 1731, 1959.
21. Н. П. Анухтина, Е. Г. Эренбург, Л. Я. Паннопорт, Высокомолек. соед., А8, 1057, 1966.
22. T. Alfrey, J. Amer. Chem. Soc., 64, 1557, 1942.
23. W. R. Krigbaum, J. Polymer Sci., 28, 213, 1958.
24. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
25. G. V. Shulz, H. Doll, Z. Electrochem., 56, 248, 1952; 57, 841, 1953.
26. D. I. Streeter, R. F. Boyer, Industr. and Engng Chem., 43, 1790, 1951.
27. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, М. Курбаналиев, М. С. Луцкий, Н. Е. Беркович, И. М. Грановская, Т. А. Чарикова, Высокомолек. соед., А10, 2044, 1968.
28. W. Kuwahara, T. Okazawa, M. Kaneko, J. Polymer Sci., C23, 543, 1968.
29. G. C. Berry, H. Nomura, H. G. Mayhan, J. Polymer Sci., 5, A-2, 1, 1967.
30. Z. Csürös, I. Géczy, M. Gara, I. Gyurkovics, Period. Polytechn. Chem. Engng, 5, 101, 1961.
31. E. M. Frith, Trans. Faraday Soc., 41, 17, 1945.
32. А. Шарплес, Структура волокон, «Химия», 1969, стр. 22.
33. W. R. Moore, I. A. Epstein, A. M. Brown, B. M. Tidswell, J. Polymer Sci, 7, 175, 1951; 23, 23, 1957.
34. M. Bohdanecky, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 34, 2065, 1969.
35. T. Alfrey, A. I. Goldberg, I. A. Price, J. Colloid. Sci., 5, 251, 1950.
36. D. Mangaray, S. K. Bhatnagar, S. B. Rath, Makromolek. Chem., 67, 75, 1963.
37. D. Mangaray, S. Patra, S. B. Rath, Makromolek. Chem., 67, 84, 1963.
38. D. Mangaray, S. Patra, P. C. Roy, Makromolek. Chem., 81, 173, 1965.
39. С. А. Ташмухамедов, Х. Хасанханова, Ш. Фузайлов, Р. С. Тиллаев, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., А15, 699, 1973.
40. В. Е. Эскин, У. Жураев, Т. Н. Некрасова, Высокомолек. соед., А18, 653, 1976.
41. Э. Ф. Губанов, С. В. Шулындина, В. Ш. Гурская, Н. А. Палихов, Б. М. Зуев, Е. Е. Иванов, Высокомолек. соед., А18, 653, 1976.
42. B. Sandholm, Suomen-Kemistiseurum tiedonantoja, 79, 14, 1970.
43. C. I. Scheehan, A. L. Bisio, Rubber Chem. and Technol., 39, 149, 1966.
44. А. А. Тагер, Л. К. Колмакова, Г. Я. Шемякина, Я. С. Выгодский, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., Б18, 569, 1976.
45. W. R. Song, D. W. Brownawell, Polymer Engng Sci., 10, 222, 1970.
46. Ю. Н. Хакимуллин, Ю. О. Аверко-Антонович, П. А. Кирпичников, М. А. Гасников, Высокомолек. соед., Б17, 287, 1975.
47. F. P. Price, S. G. Martin, I. P. Bianchi, J. Polymer Sci., 22, 49, 1956.
48. G. M. Bristow, W. F. Watson, Trans. Faraday Soc., 54, 1731, 1742, 1958.
49. T. G. Fox, Polymer, 3, 11, 1962.
50. K. W. Suh, D. H. Clarke, J. Polymer Sci, 4, A-1, 1671, 1967.
51. В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., А8, 1051, 1966.
52. S. K. Ghosh, Dic Makromolek. Chem., 143, 181, 1971.
53. А. Г. Гроэдов, Б. Н. Степанов, Высокомолек. соед., Б17, 907, 1975.
54. А. А. Берлин, В. Е. Васин, Основы адгезии полимеров, «Химия», 1974, стр. 60.
55. С. М. Янютская, С. С. Вуюцкий, Л. Я. Каплунова, Коллоидн. ж., 34, 132, 1972.
56. G. Allen, G. Gee, G. I. Wilson, Polymer, 1, 467, 1960.
57. R. A. Hayes, J. Appl. Polymer Sci., 5, 318, 1961.
58. R. Bonn, I. I. van Aartsen, Europ. Polymer J., 8, 1055, 1972.
59. K. Marcincin, A. Romanov, Polymer, 19, 1163, 1975.
60. M. Dunkel, Z. Phys. Chem., A138, 42, 1928.
61. P. A. Small, J. Appl. Chem., 3, 71, 1953.
62. I. L. Gardon, In Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 3, N. Y., 1965, p. 853.
63. R. F. Fedors, Polymer Engng Sci., 14, 147, 1974.
64. А. А. Аскадский, Л. К. Колмакова, А. А. Тагер, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 226, 857, 1976.
65. А. А. Аскадский, Л. К. Колмакова, А. А. Тагер, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А19, 1004, 1977.
66. M. T. Shay, J. Appl. Polymer Sci., 18, 449, 1974.
67. A. E. van Arkel, Trans. Faraday Soc., 42, 81, 1946.
68. R. F. Blanks, I. M. Prausnitz, Industr. and Engng Chem., Fundam., 3, 1, 1964.
69. C. M. Hansen, Paint Technol., 39, 104, 1967; Industr. and Engng Chem., Prod. Res. Devel., 8, 2, 1969.

70. E. P. Lieberman, Offic. Digest, 34, 30, 1962.
  71. I. D. Crowley, G. S. Teague, I. W. Lowe, Paint Technol., 38, 269, 1966.
  72. H. C. Brown, I. K. Barbaras, H. L. Bereise, W. H. Bonner, R. B. Iohannesen, M. Grayson, K. LeRoy Nelson, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1, 1953.
  73. A. Bondi, D. I. Simkin, Amer. Inst. Chem. Engng J., 3, 473, 1957.
  74. Y. Izumi, Y. Miyake, Polymer J., 3, 647, 1972.
  75. А. А. Тагер, Л. К. Колмакова, В. А. Ануфриев, Ю. Б. Бессонов, О. А. Жигунова, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, М. В. Цилипогкина, Высокомолек. соед., A19, 2367, 1977.
  76. Л. В. Соколов, В. Д. Герасимов, В. М. Савинов, В. К. Беляков, Термостойкие ароматические полиамиды, «Химия», 1975, стр. 256.
  77. С. Я. Френкель, Дополнение к книге Ф. Х. Джейла Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968, стр. 496.
  78. С. П. Папков, В. К. Куличихин, Жидкокристаллическое состояние полимеров, «Химия», 1977, стр. 240.
- 

## THE SOLUBILITY PARAMETER, METHODS OF ITS ESTIMATION, A RELATION WITH A POLYMER SOLUBILITY

*Tager A. A., Kolmakova L. K.*

### Summary

The genesis of the «solubility parameter» conception has been considered as well as methods of its determination and a relation with a polymer solubility. It was shown that the equality of the solubility parameters of a polymer and of a liquid is not sufficient yet to their mutual mixing.

---