

УДК 541(64+8)

К РАСЧЕТУ ПАРАМЕТРА РАСТВОРИМОСТИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ЖИДКОСТЕЙ И СОПОЛИМЕРОВ

Мизеровский Л. Н., Белова О. В.

С использованием уравнения Брэвсского для зависимости теплоты испарения бинарной смеси жидкостей от состава получено соотношение для расчета параметра растворимости $\delta_{1,2}$ таких систем. На примере четырех смесей растворителей, различающихся полярностью и мольным объемом компонентов, теплотой смешения и степенью отклонения состава пара от состава жидкости, показано, что использование имеющихся в литературе уравнений приводит к ошибкам в расчете $\delta_{1,2}$, превышающим допустимые.

Параметр растворимости Гильдебранда широко используют для установления корреляций между химическим строением и физико-химическими свойствами систем, включающих как низко-, так и высокомолекулярные компоненты. Поэтому важно иметь возможность достаточно точно оценивать этот параметр. В частности, значительный практический интерес представляет определение параметра растворимости $\delta_{1,2}$ смесей органических жидкостей и статистических сополимеров.

Как правило, его рассчитывают [1–3] по уравнениям

$$\delta_{1,2} = \frac{\delta_1 V_1 x_1 + \delta_2 V_2 (1 - x_1)}{\sqrt{V_{1,2} [V_1 x_1 + V_2 (1 - x_1)]}} \quad (1)$$

$$\delta_{1,2} = \frac{\delta_1 V_1 x_1 + \delta_2 V_2 (1 - x_1)}{V_1 x_1 + V_2 (1 - x_1)} = \delta_1 \varphi_1 + \delta_2 (1 - \varphi_1) \quad (2)$$

$$\delta_{1,2} = \delta_1 x_1 + \delta_2 (1 - x_1) \quad (3)$$

(δ_1 , δ_2 , V_1 , V_2 – параметры растворимости и мольные объемы компонентов 1 и 2; $V_{1,2}$ – мольный объем смеси; x_i – мольная, а φ_i – объемная доли компонента 1), основанным на соотношении Скэтчарда для энергии когезии моля смеси неполярных жидкостей и отражающим различный уровень приближения в оценке мольного объема смеси: уравнение (2) предполагает его аддитивность, а уравнение (3), кроме того, равенство V_1 и V_2 .

Согласно работе [4], параметр растворимости бинарной смеси жидкостей и статистического сополимера может быть выражен через параметры растворимости компонентов и их собственные (ван-дер-ваальсовы) объемные доли

$$\delta_{1,2} = \sqrt{\delta_1^2 \varphi_1 + \delta_2^2 (1 - \varphi_1)} \quad (4)$$

Здесь

$$\varphi_1^* = \frac{x_1 (\sum_i \Delta V_i)_1}{x_1 (\sum_i \Delta V_i)_1 + (1 - x_1) (\sum_i \Delta V_i)_2}$$

Нетрудно показать, что при близости коэффициентов упаковки компонентов и их параметров растворимости значения $\delta_{1,2}$, вычисленные по уравнениям (2) и (4), практически равны, а в общем случае $(\delta_{1,2})_4 > (\delta_{1,2})_2$.

Для расчета параметра растворимости сополимеров предложено также [5] уравнение

$$\delta_{1,2} = \sqrt{x_1^2 \delta_1^2 + (1-x_1)^2 \delta_2^2 + x_1(1-x_1)\delta_1\delta_2}, \quad (5)$$

учитывающее взаимодействие разнородных звеньев в рамках упомянутых выше представлений Скэтчарда (согласно которым энергия контактов разнородных молекул равна среднему геометрическому из энергий контактов однородных) и приводящее к явно неаддитивным значениям $\delta_{1,2}$.

Поскольку предложенные уравнения приближенные, важно знать границы их применимости и, следовательно, уметь оценивать истинные значения $\delta_{1,2}$.

Если иметь в виду бинарные смеси жидкостей, то для этой цели можно воспользоваться результатами вполне строгого термодинамического анализа взаимосвязи теплоты испарения бинарной смеси с ее составом, выполненного Бревским [6] и приведшего к соотношению

$$\Delta H_{1,2} = x_1' \Delta H_1 + (1-x_1') \Delta H_2 + \frac{d\Delta h}{dx_1} (x_1' - x_1) - \Delta h, \quad (6)$$

в котором x_1 и x_1' — мольные доли компонента 1 в растворе и паре соответственно; $\Delta H_{1,2}$, ΔH_1 и ΔH_2 — скрытые мольные теплоты испарения смеси и чистых компонентов, а Δh — энталпия смешения x_1 моля жидкости 1 с $(1-x_1)$ моля жидкости 2.

Учитывая, что

$$\delta^2 = \frac{\Delta H - RT}{V},$$

после очевидных преобразований получаем

$$\delta_{1,2} = \sqrt{\frac{x_1' V_1 \delta_1^2 + (1-x_1') V_2 \delta_2^2 + \frac{d\Delta h}{dx_1} (x_1' - x_1) - \Delta h}{V_{1,2}}} \quad (7)$$

В этом уравнении все величины поддаются точному экспериментальному определению, и поэтому получаемое значение $\delta_{1,2}$ можно рассматривать как истинную величину параметра растворимости бинарной смеси жидкостей.

Очевидно, что при идентичности состава пара и жидкости ($x_1' = x_1$), атермичности процесса смешения компонентов ($\Delta h = 0$), подчинении мольного объема правилу аддитивности и равенстве коэффициентов упаковки молекул обоих компонентов уравнение (6) перейдет в уравнение (4), но не в уравнения¹ (1) и (5).

Анализ имеющихся в литературе данных по теплотам смешения органических жидкостей [7], их коэффициентам упаковки [4] и составу пара бинарных смесей [8] показывает, что упомянутые ограничения оправдываются в очень небольшом числе случаев и, следовательно, правомерно ожидать более или менее существенных различий между значениями $\delta_{1,2}$, рассчитанными по уравнению (7) и уравнениям (1), (4), (5).

В связи с вопросом о степени соответствия расчетных и экспериментальных значений $\delta_{1,2}$ уместно оценить максимально допустимую ошибку в величине параметра растворимости вообще и $\delta_{1,2}$ в частности.

Ввиду того что практически наиболее важным соотношением, в которое входит этот параметр, является уравнение

$$\chi_1 = \frac{V}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (8)$$

максимально допустимую погрешность в величинах δ_1 и δ_2 логично оценивать исходя из желаемой точности величины параметра взаимодействия Флори — Хаггинса χ_1 .

¹ Это означает, что уравнения (1) и (5) не могут быть выведены из термодинамического анализа системы и, следовательно, должны рассматриваться как эмпирические.

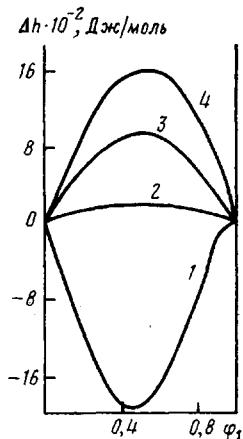


Рис. 1

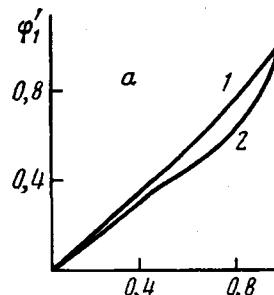


Рис. 2

Рис. 1. Влияние состава бинарных смесей ацетон – CHCl_3 (1), бензол – CCl_4 (2), гексан – бензол (3), гексан – ацетон (4) на их мольную теплоту смещения. По оси абсцисс представлена мольная доля первого компонента ϕ_1

Рис. 2. Зависимость состава пара в мольных долях первого компонента ϕ_1' – от состава жидкой фазы для смесей бензол – CCl_4 (1), бензол – гексан (2), ацетон – гексан (3), ацетон – хлороформ (4). Данные взяты из работы [8]

В частности, в связи с задачей прогнозирования взаимодействия эластомеров и их вулканизатов с физически агрессивными средами такая оценка может быть сделана путем следующих рассуждений.

Как показано в работе [9], применительно к набуханию вулканизатов в растворителях малой и средней активности справедливо простое соотношение

$$Q = \left(\frac{0,476}{\chi_1 - 0,3} \right)^2, \quad (9)$$

где Q – равновесная объемная степень набухания.

Из него вытекает, что для обеспечения точности прогноза Q порядка $\pm 10\%$ (уровень ошибки эксперимента) ошибка в величине χ_1 не должна превышать $\pm (0,02 - 0,10)$ для $\chi_1 = 0,70 - 2,5$.

При 298 К и $V = (100 - 300) \cdot 10^{-6}$ м³/моль необходимая для этого точность расчета разности ($\delta_1 - \delta_2$) составляет $\pm (0,04 - 0,08) \cdot 10^3$ (Дж/м³)^½, и, следовательно, параметр растворимости компонентов системы должен быть оценен с ошибкой², не превышающей $\pm 0,04 \cdot 10^3$ (Дж/м³)^½. Этую величину принимаем в качестве меры соответствия расчетных и экспериментальных значений $\delta_{1,2}$.

В литературе [7, 8] имеются значения теплот смещения и состава пара в широком интервале составов для очень небольшого числа бинарных систем. Нами рассмотрены четыре из них: бензол – CCl_4 , бензол – гексан, ацетон – гексан и ацетон – CHCl_3 , являющиеся примерами смесей неполярных жидкостей с близкими и существенно различными объемами компонентов, смесей полярных и неполярных жидкостей и смесей, компоненты которых способны к специфическому межмолекулярному взаимодействию.

Полученные результаты представлены в табл. 1 и на рис. 1 и 2. При составлении этой таблицы величина теплоты испарения ацетона рассчитана с использованием соотношения [10]

$$\Delta H = \frac{4,5767 T^2 B}{(T + C - 273,15)^2} \left[1 - \frac{T_k^3 P}{T^3 P_k} \right]^{1/2},$$

где B и C – постоянные уравнения Антуана; T_k и P_k – критические температура и давление; P – упругость паров жидкости при температуре T

² Средняя ошибка расчета δ по методике [4] составляет $(\pm 0,6) \cdot 10^3$ (Дж/м³)^½ для низкомолекулярных жидкостей и $(\pm 0,4) \cdot 10^3$ (Дж/м³)^½ для полимеров.

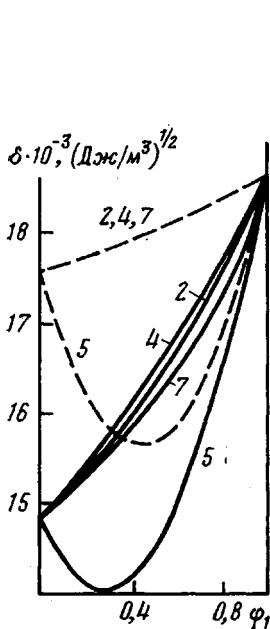


Рис. 3

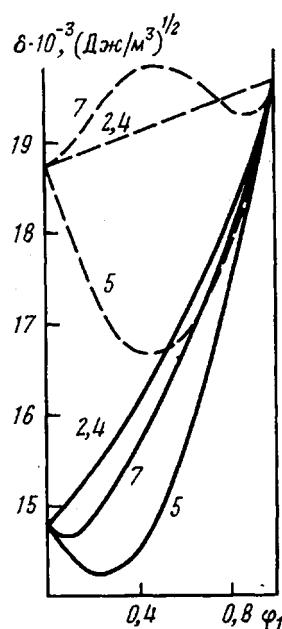


Рис. 4

Рис. 3. Результаты расчета $\delta_{1,2}$ по уравнениям (2), (4), (5), (7) для систем бензол – CCl_4 (штриховые линии), бензол – гексан (сплошные линии). Здесь и на рис. 4 цифры у кривых соответствуют номерам использованных для расчета уравнений

Рис. 4. Результаты расчета $\delta_{1,2}$ по уравнениям (2), (4), (5) и (7) для систем ацетон – хлороформ (штриховые линии) и ацетон – гексан (сплошные линии)

и экспериментальных значениях P , приведенных в работе [10]. Для остальных растворителей указаны экспериментальные значения $\Delta H_{\text{исп}}$ [10, 11], ван-дер-ваальсовы объемы даны по работе [4]. Анализ этих данных показывает, что для первой системы характерна близость состава пара и жидкости, малая ($\Delta h_{\text{макс}} = 115,1 \text{ Дж/моль}$) эндотермичность процесса смешения, но заметное различие в коэффициентах упаковки молекул; для второй – значительная эндотермичность процесса смешения ($\Delta h_{\text{макс}} = -945,6 \text{ Дж/моль}$) и обогащение пара во всей области составов вторым компонентом; для третьей – обогащение пара компонентом, находящимся в растворе в недостатке, очень значительный ($\Delta h_{\text{макс}} = 1575,7 \text{ Дж/моль}$) эндотермический эффект смешения, практическое равенство коэффициен-

Таблица 1

Некоторые физико-химические характеристики исследованных растворителей при 298 К

Растворитель	ρ , кг/м ³	$V \cdot 10^6$, м ³ /моль	$N_A \Sigma \Delta V_i \cdot 10^6$, м ³ /моль	$K = \frac{N_A \Sigma \Delta V_i}{V}$	ΔH , кДж/моль	$\delta \cdot 10^{-3}$, (Дж/м ³) ^{1/2}
Ацетон	784,6	74,03	39,5	0,533	31,200	19,70
Бензол	873,7	89,40	53,1	0,594	33,447	18,61
Гексан	654,8	131,60	69,5	0,528	31,456	14,83
CCl_4	1584,4	97,07	48,3	0,497	32,418	17,57
CHCl_3	1469,8	81,23	41,9	0,516	31,121	18,77

Таблица 2

Значения коэффициентов в уравнении (10)

Бинарная смесь	a	b	Бинарная смесь	a	b
Бензол – CCl_4	-1,09	0,01	Ацетон – гексан	-14,72	0,14
Бензол – гексан	-9,51	0,10	Ацетон – CHCl_3	20,43	-0,22

Таблица 3

Экспериментальные и расчетные значения параметров растворимости некоторых сополимеров

Сополимеры	Мольная доля второго компонента	$\delta_{1,2} \cdot 10^{-3}$ ($\text{Дж}/\text{м}^3$) $^{1/2}$		
		эксперимент [15]	расчет по уравнению	
			(4)	(5)
Бутадиен-акрилонитрил	0,18	17,8	$19,1 \pm 0,18$	$17,4 \pm 0,1$
	0,25	$19,2 \pm 0,25$	$19,8 \pm 0,35$	$17,7 \pm 0,3$
	0,30	$19,7 \pm 0,5$	$20,3 \pm 0,5$	$18,1 \pm 0,5$
	0,40	21,1	$21,4 \pm 0,8$	$18,9 \pm 0,8$
Бутадиен-стирол	0,04	16,6	$17,3 \pm 0,2$	$16,8 \pm 0,25$
	0,125	$17,0 \pm 0,6$	$17,5 \pm 0,12$	$16,0 \pm 0,14$
	0,15	17,4	$17,5 \pm 0,1$	$15,8 \pm 0,12$
	0,285	$17,0 \pm 0,5$	$17,6 \pm 0,06$	$15,3 \pm 0,05$
	0,40	17,7	$17,7 \pm 0,2$	$15,3 \pm 0,2$

Примечание. При расчетах принято, что параметры растворимости ПАН, ПС и ПВ равны [15] $28,8 \pm 2,7$; $18,1 \pm 0,6$ и $17,3 \pm 0,3$ ($\text{Дж}/\text{м}^3$) $^{1/2}$ соответственно.

тов упаковки и существенное различие в мольных объемах компонентов; для четвертой — ярко выраженная ($\Delta h_{\max} = -1931,8$ Дж/моль) экзотермичность смешения, обогащение пара компонентом, находящимся в избытке, близость мольных объемов и коэффициентов упаковки компонентов.

Как показывают десиметрические измерения [12, 13], для всех четырех систем мольный объем смеси является величиной, близкой к аддитивной³, и поэтому результаты расчетов по уравнению (7) сравнивали с результатом расчетов по уравнениям (2), а не (1), (4) и (5).

Производную $d\Delta h/dx_1$ находили дифференцированием уравнения вида

$$\Delta h = ax_1 + bx_1^2, \quad (10)$$

хорошо описывающего зависимость Δh от состава рассматриваемых бинарных смесей при значениях коэффициентов, указанных в табл. 2.

Как и следовало ожидать, исходя из проведенного выше анализа условий справедливости уравнений (1), (4), совпадение (рис. 3, 4) расчетных и экспериментальных значений $\delta_{1,2}$ с необходимой ($\pm 0,04 \cdot 10^3$ ($\text{Дж}/\text{м}^3$) $^{1/2}$) точностью имеется только в случае смеси бензол — CCl_4 . Даже в системе бензол — гексан это различие достигает $(0,35 - 0,47) \cdot 10^3$, а в системах ацетон — гексан и ацетон — CHCl_3 $(0,50 - 0,65) \cdot 10^3$ ($\text{Дж}/\text{м}^3$) $^{1/2}$. Для последних двух систем характерна также немонотонность функции $\delta_{1,2} = f(x_1)$, причем в точках экстремума значения параметра растворимости смеси больше большего и меньше меньшего значений δ компонентов.

Что же касается уравнения (5), то оно дает совершенно искаженное представление о характере зависимости $\delta_{1,2}$ от состава смеси.

Поскольку с термодинамической точки зрения статистический сополимер правомерно рассматривать как бинарную смесь жидкостей с повышенной плотностью упаковки молекул (коэффициент упаковки аморфных полимеров равен в среднем 0,681, а низкомолекулярных жидкостей ~0,583 [4]), следует полагать, что $\delta_{1,2}$ сополимера будет несколько выше $\delta_{1,2}$ бинарной смеси жидкостей аналогичного состава, и поэтому различие между результатами расчетов по уравнению (4) и экспериментом должно уменьшаться. Во всяком случае можно полагать, что, за исключением сополимеров, содержащих очень небольшие количества полярного компонента [14], это уравнение должно правильно отражать общий характер изменения $\delta_{1,2}$ с изменением их состава.

Ввиду малой точности имеющихся в литературе значений параметров растворимости гомо- и сополимеров строгая проверка применимости к ним уравнения (4) затруднена, хотя, как следует из данных, приведенных в табл. 3, вполне можно говорить о качественном соответствии теории и эксперимента.

³ Максимальное изменение объема (+0,52%) характерно для системы бензол — гексан [12] и ацетон — гексан [13].

Применение же уравнения (5) и в этом случае приводит к различиям между расчетными и экспериментальными значениями $\delta_{1,2}$, значительно превышающими ошибку опыта.

Таким образом, представляется правомерным утверждать, что в тех случаях, когда параметр растворимости жидкости (полимера) или бинарной смеси (сополимера) используется для количественных расчетов, применение значений параметра, рассчитанных по уравнениям (1)–(4), некорректно. Вместе с тем эти значения безусловно полезны в плане предварительной оценки плотности энергии когезии вещества при качественном описании взаимосвязи физико-химических свойств соединений близкой структуры с их строением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schneier B. // Polymer Letters. 1972. V. 10. № 4. P. 245.
2. Rebenfeld L., Makarevich P. J., Vaimann Ch.-D., Wilks G. L. // J. Macromolec. Sci. C. 1976. V. 15. № 2. P. 279.
3. Krause S., Smith A. L., Duden M. G. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43, № 6. P. 2144.
4. Аскадский А. А., Матвеев Ю. В. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. С. 228.
5. Притыкин Л. И., Зюзь В. Т., Опушко А. И. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 4. С. 271.
6. Wrewsky M. S. // Z. phys. Chem. A. 1929. В. 144. S. 359.
7. Белоусов В. П., Морачевский А. Г. Теплоты смешения жидкостей. Л., 1970. С. 90, 101, 144, 185.
8. Коган В. Б., Фридман В. М. Справочник по равновесию между жидкостью и паром. М., 1966. Т. 1. С. 404. 429; Т. 2. С. 657. 780.
9. Лыткина Н. И., Мизеровский Л. Н., Вансяцкая Л. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 4. С. 232.
10. Стапл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М., 1971. С. 580, 581.
11. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., 1972. С. 263, 342.
12. Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия. Т. 2. М., 1962. С. 718.
13. Русинов А. И., Левичев С. А., Тюшин В. Я. // Вестн. ЛГУ. Физика. Химия. 1966. № 22. С. 121.
14. Шилов Г. И., Овчинников Ю. В., Кронман А. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 3. С. 199.
15. Scheehan C. I., Bisio A. L. // Rubber Chem. and Technol. 1966. V. 30. № 1. P. 149.

Ивановский научно-исследовательский
институт пленочных материалов
и искусственной кожи
технического назначения

Поступила в редакцию
28.XII.1985

ON CALCULATION OF THE SOLUBILITY PARAMETER OF BINARY LIQUIDS AND COPOLYMERS

Mizerovskii L. N., Belova O. V.

Summary

Using the Vrevskii equation for the dependence of the evaporation heat of the binary mixture of liquids on composition the expression for the calculation of the solubility parameter $\delta_{1,2}$ of such systems has been derived. Use of available in literature equations is shown to result in errors in calculation of $\delta_{1,2}$ exceeding the allowable ones as it is shown for four solvents mixtures having different polarity and molar volume of components, heat of mixing and degree of deviation of the vapor composition from the liquid composition.