

УДК 541.64:532.77

© 1989 Л. П. Разумовский, А. Л. Иорданский, Г. Е. Заиков

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ КРИТЕРИЙ ГИДРОФИЛЬНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

На основании анализа литературных данных по растворимости воды в полимерах предложен критерий оценки их гидрофильности. При выборе количественного критерия основывались на модели Флори – Хаггинаса. Согласно предлагаемой модели, к гидрофильным полимерам были отнесены полимеры, для которых $(\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_2^2 < 600$ Дж/см³, а к гидрофобным – полимеры с $(\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_2^2 > 800$ Дж/см³.

Понятие гидрофильный или гидрофобный полимер, несмотря на кажущуюся очевидность, остается не вполне определенным. Классификация существующих полимеров на гидрофильные, гидрофобные и промежуточные по величине влагопоглощения, предложенная в середине 70-х г. [1], сыграла большую положительную роль как практический критерий полярности полимера. Недостатком ее остается определенная эмпиричность и, главное, игнорирование особенностей структуры полимера. Действительно, критерий гидрофильности по количеству поглощенной 100 г полимера воды не учитывает ее нерастворимости в кристаллических и недоступных областях. Это приводит к тому, что один и тот же полимер в зависимости от способа получения может относиться к гидрофильным, промежуточным и даже гидрофобным.

Другой способ оценки гидрофильности полимеров основан на явлении смачивания водой полимерной поверхности, что количественно характеризуется углом растекания капли воды [2]. К сожалению, этот сравнительно несложный в экспериментальном осуществлении метод также имеет недостатки, прежде всего обусловленные особым состоянием поверхности по сравнению с объемом полимера [3].

Следует критически отнестись и к методу групповых вкладов, предложенному Ван-Кревеленом [4], поскольку в зависимости от микроокружения данной функциональной группы количество влаги, сорбированной на этой группе, может меняться довольно значительно. Особенно наглядно это наблюдается для алифатических ПА, где количество равновесно сорбированной воды на одну амидную группу от 1,0 (ПА-6) до 0,2 (ПА-12) [5]. Аналогично резко падает групповой вклад при переходе от ПВС (2,0) к сополимеру этилена и омыленного винилацетата (0,2) [6], т. е. когда происходит «разбавление» гидроксильных групп метиленовыми фрагментами.

Значительно больший прогресс в классификации полимеров на гидрофильные и гидрофобные был достигнут, когда взаимодействие полимер–вода стали описывать с использованием параметра растворимости δ [3]. Однако в работе [3] имеется ряд неточностей. Так, значения δ , приведенные авторами, не соответствуют значениям δ , представленным в работе [4], из которой они взяты. Кроме того, анализ литературных данных показывает, что авторы использовали завышенные значения растворимости воды в гидрофобных полимерах. Например, для ПЭ и ПС эти значения были взяты ~ 2 г/100 г аморфного полимера.

Цель настоящей работы – установление возможности классификации полимеров на гидрофильные и гидрофобные на основании термодинамических свойств системы полимер – вода.

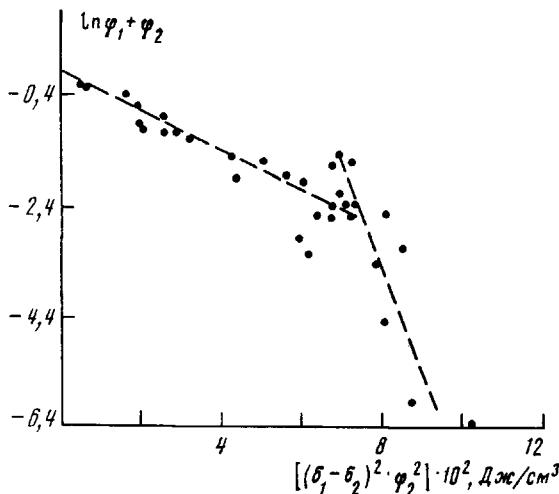
Если исходить из термодинамики растворов, то растворимость воды в полимере определяется уравнением для изобарно-изотермического потенциала смешения ΔG [7]

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, \quad (1)$$

где ΔH и ΔS – теплота и энтропия смешения.

Для регулярных растворов распределение смешиваемых компонентов такое же, как в идеальном растворе, и величина ΔH определяется как

$$\Delta H = \varphi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \bar{V}_1, \quad (2)$$



Литературные данные по растворимости воды в полимерах в координатах уравнения (3)

где \bar{V}_1 — парциальный мольный объем молекул воды; δ_1 и δ_2 — соответственно параметры растворимости воды и полимера; φ_2 — объемная доля полимера.

Из уравнений (1) и (2) видно, что чем меньше величина $|\delta_1 - \delta_2|$ (т. е. ΔH), тем легче происходит растворение, и в предельном случае, когда $\delta_1 - \delta_2 = 0$, растворение определяется изменением энтропии.

Согласно теории Флори — Хаггинса, растворимость воды в полимере связана с параметрами растворимости следующим образом ($p/p_0 = 1,0$):

$$\ln \varphi_1 + \varphi_2 + \chi \varphi_2^2 = 0, \quad (3)$$

где безразмерный параметр Флори — Хаггинса χ равен

$$\chi = \chi_H = \frac{\bar{V}_1(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \quad (4)$$

Параметр растворимости воды можно легко найти по известным уравнениям, зная теплоту испарения ($\delta_1 = 47,94 \cdot 10^3$ Дж^{0,5} · м^{-1,5}). Значения δ_2 найти экспериментально нельзя, поэтому в этом случае пользуются косвенными методами. Один из них основан на том, что каждой функциональной группе приписываются определенные значения энергии когезии E_k^i и V_i

$$\delta_2 = \left(\frac{\sum_i E_k^i}{\sum_i V_i} \right)^{0,5} \quad (5)$$

Из уравнения (3) видно, что зависимость $\ln \varphi_1 + \varphi_2$ от $(\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_2^2$ должна носить линейный характер. В настоящей работе был проведен анализ упомянутой выше зависимости. В расчетах δ_2 использовали значения E_k^i групп, предложенные Бан-Кревеленом и Хофицером в работе [4]. В тех случаях, когда эти значения отсутствовали, их рассчитывали из данных работы [8] по уравнению

$$E_k^i = \frac{F_i^2}{V_i}, \quad (6)$$

где F_i — мольная константа притяжения.

Для CON- и ряда других групп значения F_i и V_i находили следующим образом:

$$F_{CON} = F_{CONH} - F_H \quad (7)$$

$$V_{CON} = V_{CONH} - V_H \quad (8)$$

Таблица 1

Значения E_k^i и V_i для ряда функциональных групп

Структурная группа	E_k^i , кДж/моль	V_i , см ³ /моль	Структурная группа	E_i , кДж/моль	V_i , см ³ /моль
-CH ₃	9,62	23,9	-C ₆ H ₅ -	25,4	65,5
-CH ₂ -	4,18	15,85	CONH	60,6	24,9
-CH-	0,42	9,45	CON	54,7	21,6
-C-	-6,69	12,01	-O-	6,27	10,0
-C ₆ H ₅	28,4	72,7			

Таблица 2

Литературные данные по растворимости воды в полимерах и расчетные значения параметра растворимости

Полимер	Растворимость воды *, г/100 г	$\delta_{20,5}$, Дж ^{0,5} ·см ^{-1,5}	Литература	Полимер	Растворимость воды *, г/100 г	$\delta_{20,5}$, Дж ^{0,5} ·см ^{-1,5}	Литература
Гидроксиэтилметакрилат	52	27,3	[9]	Ацетат целлюлозы	22,0	27,17	[15]
Полиоксиметилен	2,5	20,1	[10]	Ацетат целлюлозы (43,8% ацетилированных групп)	7,4	25,27	[9]
ПВХ	0,9	19,7	[10]	Этилцеллюлоза (48,7% этилированных групп)	7,5	23,55	[19]
ПВС	80	33,5	[6]	ПС	0,09	18,4	[20]
Бисфенол А	0,36	19,5	[12]	ПА-6	16,5	27,98	[5]
Гидрин 100	6,0	19,86	[13]	ПА-610	5,8	25,73	[5]
ПВА	3,0	20,23	[12]	ПА-12	2,0	23,13	[5]
ПММА	7,5	18,7	[11]	ПА-13	1,5	22,7	[5]
Полиэтилметакрилат	1,5	18,3	[14]	ПУ-10	5,0	20,34	[21]
ТАЦ	8,0	20,47	[15]	N,N'-Дизогексаметиленсебацинамид	3,8	20,95	[22]
ПАН	10,0	27,2	[3]	N-Изобутилгексаметиленсебацинамид	6,4	21,95	[22]
ПЭТФ	2,0	21,23	[3]	N-Метилированный ПА-10,10 (55% метилированных групп)	3,1	21,86	[23]
Полиметилакрилат	2,5	20,23	[16]	Фенилон С-4	15,1	30,8	[24]
Полиизопропиленоксид	3,1	18,6	[6]	Номех	17,0	30,8	[13]
Целлюлоза	60	33,44	[17]	Витур Т-0533	6,0	22,65	[25]
Сополимер ПВС - ПЭ (0,7 : 0,3)	15	29,1	[18]	ПЭ	0,09	15,95	[26]

* В тех случаях, когда степень кристалличности известна или ее можно было оценить, значения растворимости приведены на аморфную фазу.

Использованные в работе значения E_k^i и V_i для некоторых групп представлены в табл. 1.

Из рисунка видно, что данные табл. 2 плохо спроямляются в координатах уравнения (3) (коэффициент корреляции 0,84). То, что имеющиеся результаты нельзя описать с использованием теории Флори - Хаггинса, вероятно, связано с тем, что при обработке данных с помощью уравнений (3) и (4) полагают аддитивное изменение объема системы полимер - вода при смешении. Это предположение справедливо, скорее всего, только для систем гидрофобный полимер - вода, в которых взаимодействие между молекулами сорбата и сорбента слабо. В системах же гидрофильный

Таблица 3

Экспериментальные и расчетные значения параметра Флори – Хаггинса для ряда ПА

Образец	$\chi_{\text{эксп}}$	$\chi = \chi_H + \chi_S$	χ_H^*	Образец	$\chi_{\text{эксп}}$	$\chi = \chi_H + \chi_S$	χ_H^*
ПА-6	1,57	1,73	1,74	ПА-11	3,20	3,12	3,16
ПА-69	2,28	2,26	2,28	ПА-12	3,36	3,30	3,36
ПА-610	2,40	2,42	2,43				

* Значения рассчитаны по уравнению (4) при $E_k^{\text{CONH}} = 85$ кДж/моль.

полимер – вода объем системы будет изменяться не по аддитивной схеме, а более сложным образом, поэтому для них наряду с комбинаториальной энтропией смешения необходимо учитывать некомбинаториальную, т. е. в уравнении (3) вместо $\chi = \chi_H$ должно стоять $\chi = \chi_H + \chi_S$. Тогда излом на кривой зависимости $\ln \phi_1 + \phi_2$ от $(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_2^2$ можно объяснить переходом от гидрофильных к гидрофобным полимерам.

Таким образом, проведя анализ имеющихся в литературе данных по растворимости воды в различных полимерах, хотелось бы предложить следующую классификацию полимеров в зависимости от величины $(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_2^2$: гидрофобными считать полимеры, для которых эта величина больше 800 Дж/см³, гидрофильными – если $(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_2^2$ меньше 600 Дж/см³, остальные же полимеры относить к разряду промежуточных.

В заключение остановимся на том, почему в расчетах δ_2 для полимеров, содержащих CONH-группы, использовали значение E_k^{CONH} , предложенное Ван-Кревеленом и Хофицером, а не нами в работе [5]. Дело в том, что для алифатических ПА удовлетворительное соответствие между χ , рассчитываемыми по уравнению (4) и получаемыми экспериментально, можно получить не только путем выбора нового значения E_k^{CONH} , но и вводом члена, учитывающего некомбинаториальную энтропию смешения χ_S . Среднее значение χ_S для всех алифатических ПА равно –1,17. Для иллюстрации в табл. 3 представлены расчетные и экспериментальные значения χ . Необходимостью учета χ_S обусловлено, вероятно, отличие экспериментальных и расчетных значений параметра Флори – Хаггинса и в случае других гидрофильных полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рейтлингер С. А. // Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. 269 с.
2. Притыкин Л. М. // Кожев.-обувная пром-сть. 1981. № 7. С. 40.
3. Чалых Т. И., Грицевцева Л. А., Чуйкова Л. Ф. // Кожев.-обувная пром-сть. 1979. № 9. С. 50.
4. Ван-Кревелен Д. В. // Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. 414 с.
5. Разумовский Л. П., Маркин В. С., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 675.
6. Заиков Г. Е., Иорданский А. Л., Маркин В. С. // Диффузия электролитов в полимерах. М., 1984. 237 с.
7. Тагер А. А. // Физикохимия полимеров. М., 1978. 544 с.
8. Small P. A. // J. Appl. Chem. 1953. V. 3. № 1. P. 71.
9. Yasuda H., Lamaze C. E., Peterlin A. // J. Polymer Sci. A-2. 1971. V. 9. № 5. P. 1117.
10. Williams J. L., Hopfenberg H. B., Stannett V. // J. Macromol. Sci. Phys. 1969. V. 3. № 4. P. 711.
11. Miyagi Z., Tanaka K. // Polymer. 1975. V. 16. № 6. P. 441.
12. Encyclopedia of Polymer Sci. and Technol. V. 12. N. Y.; L.; Sydney; Toronto, 1969.
13. Strathman H., Michaels A. S. // Desalination. 1977. V. 21. P. 195.
14. Stannett J., Williams J. // J. Polymer Sci. C. 1965. № 10. P. 45.
15. Krakov В. Э. // Дис... канд. физ.-мат. наук. М. ИФХ АН СССР, 1988. 168 с.
16. Thompson H. L. J., Fordyce D. B. // J. Polymer Sci. 1956. V. 22. P. 509.
17. Encyclopedia of Polymer Sci. and Technol. V. 3. N. Y.; L.; Sydney; Toronto, 1969. P. 162.
18. Paul D. R. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1973. V. 11. № 2. P. 289.
19. Wellons J. D., Stannett V. // J. Polymer Sci. A-1. 1966. № 4. P. 593.
20. Sumitomo H., Hashimoto K. // Advances Polymer Sci. 1985. V. 64. P. 64.
21. Липатников Н. А., Гриценко Т. М., Макаревич И. П., Усков И. А., Мужев В. В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 736.

22. Dole M., Faller C. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1950, V. 72, № 1, P. 444.
 23. Baker W. O., Faller C. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1943, V. 65, № 6, P. 1120.
 24. Разумовский Л. П., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А. 1987, Т. 29, № 7, С. 1420.
 25. Разумовский Л. П., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А. 1989, Т. 31, № 3, С. 533.
 26. McCall D. W., Douglass D. C., Blyler L. L., Johnson J. G. E., Jelinski L. W., Bair H. E. //
Macromolecules. 1984, V. 17, № 9, P. 1644.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23.06.88

L. P. Razumovskii, A. L. Iordanskii, G. Ye. Zaikov
QUANTITATIVE CRITERION OF HYDROPHILITy OF POLYMERS

S u m m a r y

On the basis of analysis of literature data on solubility of water in polymers a criterion of the evaluation of their hydrophilicity is proposed. The choice of the quantitative criterion is based on the Flory-Huggins model. According the proposed model the polymers having $(\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_2^2 < 600 \text{ J/cm}^3$ are considered as hydrophilic ones, while polymers having $(\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_2^2 > 800 \text{ J/cm}^3$ are considered as hydrophobic ones.