

УДК 541.64:532.77

(C) 1990 г. А. А. Аскадский, Ю. И. Матвеев, М. С. Матевосян

О ПРЕДСКАЗАНИИ РАСТВОРИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Разработан критерий растворимости полимеров, основанный на анализе сил межфазного натяжения и смачивания, возникающих при погружении полимера в растворитель. Критерий позволяет предсказать растворимость полимера в различных растворителях исходя из химического строения полимера и растворителя. Проанализировано около 300 пар полимер – растворитель и показано, что вероятность правильного предсказания растворимости с помощью предложенного критерия составляет ~85%.

Проблема предсказания растворимости полимеров является предметом постоянного обсуждения в литературе в течение многих лет. Один из способов предварительной оценки растворимости полимера – сопоставление величин параметра растворимости δ Гильдебранда для полимера δ_n и растворителя δ_p . Для оценки величин δ_n и δ_p разработаны расчетные схемы [1–4], позволяющие с хорошей точностью предсказать их величины, исходя из химического строения полимера и растворителя. При этом часто считается, что если соблюдается условие $\delta_n \approx \delta_p$, то можно ожидать растворения полимера в данном растворителе. Опыт показывает, однако, что с помощью такого сопоставления можно лишь уверенно «отбросить» те растворители, в которых растворение данного полимера происходить не будет. Это системы, для которых $\delta_n \gg \delta_p$ или $\delta_n \ll \delta_p$. С помощью такой оценки удается значительно сузить круг подлежащих проверке растворителей, в которых полимер может растворяться. Оценки и опыт показывают [1, 5], что, например, из 160 растворителей можно таким способом сразу же для каждого полимера исключить из рассмотрения 120–130 органических жидкостей, как явно непригодных для растворения. В оставшихся растворителях, подчиняющихся условию $\delta_n \approx \delta_p$, примерно в половине из них полимер будет растворим.

В связи с этим справедливо отмечалось [6], что соблюдение условия $\delta_n \approx \delta_p$ не может дать гарантию растворимости полимера. Желательно иметь более точный способ предварительной оценки растворимости полимера по отношению к тем растворителям, для которых соблюдается условие $\delta_n \approx \delta_p$. Настоящая работа посвящена дальнейшему анализу процесса растворимости и повышению предсказательной силы расчетной схемы.

Особенность проблемы растворения заключается в том, что здесь в отличие от определения некоторых простейших свойств необходимо учитывать не только химическое строение, но также конкретную надмолекулярную структуру (НМС) полимера.

Вопрос о НМС аморфных полимеров до сих пор является предметом дискуссии. На международной конференции в Лондоне в 1979 г. были представлены экспериментальные и теоретические данные об отсутствии «нодульной» структуры в аморфных полимерах, причем данные электронно-микроскопических исследований поверхности пленок и сколов были причислены к артефактам [7, 8]. Трудно, однозначно представить, что если поверхность пленки, полученной из раствора, и поверхность скола блочного образца, полученного из расплава, дают одну и ту же электронно-микроскопическую картину глобул, то эта картина является следствием артефактов.

Было отмечено, что только метод нейтронного рассеяния может дать прямую информацию по этому вопросу, хотя трактовка данных не является однозначной. Эта дискуссия продолжалась и далее. На основании результатов рентгеновского рассеяния утверждается [9], что имеется некоторый уровень упаковочной регулярности в аморфных полимерах.

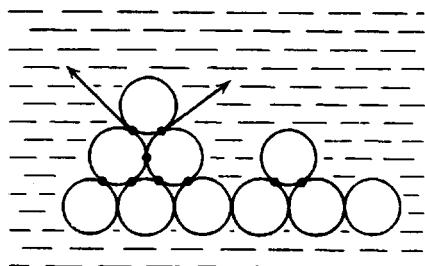


Рис. 1. Схематическое изображение поверхности полимера и элементарного акта растворения

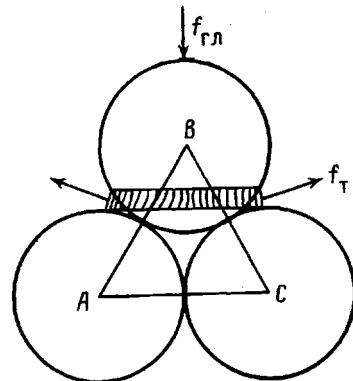


Рис. 2. Сечение глобулы и пояска связи глобулы с остальными глобулами НМС (схема)

При анализе проблемы растворимости мы будем исходить из модели НМС, развитой нами в работах [10, 11], в которых НМС аморфных полимеров моделируется в виде глобул, причем в этих работах сделана попытка обосновать отсутствие большого периода при малоугловом рентгеновском рассеянии. Примем также, что каждая глобула НМС состоит из глобул-макромолекул [12, 13]. Полагая, что те и другие глобулы связаны друг с другом поясками связи, рассмотрим наиболее характерный элементарный акт растворения, т. е. распада частиц до отдельных глобулярных макромолекул, который схематически изображен на рис. 1.

Здесь показан случай неровной поверхности (допустим, порошка или пленки с шероховатостями), когда сила со стороны растворителя приложена к пояску глобулы, по которому она связана с соседними глобулами, и отделение глобулы в растворитель происходит за счет разрыва пояска связи.

Следует заметить, что при оценке растворимости полимеров необходимо рассматривать изменение свободной энергии, т. е. учитывать как энергетический, так и энтропийный члены. В настоящей работе мы ограничиваемся случаем растворения аморфных полимеров, построенных из макромолекулярных глобул, сохраняющих свою форму в растворе. В этом конкретном случае конформационный набор практически сохраняется и изменение энтропии при переходе макромолекул в раствор будет немного отличаться от идеального случая только вследствие различия в размерах молекул растворителя и макромолекулярных глобул. Поэтому в первом приближении изменением энтропии при растворении можно пренебречь. При анализе растворимости кристаллических полимеров или аморфных неглобулярных полимеров с гибкими макромолекулами энтропийная составляющая свободной энергии может быть существенной, а предложенный нами энергетический критерий видоизменится. Следовательно, полученные в данной статье соотношения в этих случаях не должны применяться без учета сказанного выше.

Остановимся на тех физических допущениях, которые будут использованы при определении условий растворения. При погружении образца полимера в растворитель будут отрываться сначала те глобулы, которые находятся на поверхности образца. Рассмотрим силы, действующие на эти глобулы. На рис. 2 изображено сечение глобулы и пояска связи рассматриваемой глобулы с остальными глобулами НМС полимера. В момент погружения полимера в растворитель образуется граница раздела твердое тело (глобула) — жидкость. Образование единицы такой поверхности включает работу W_A , определяемую процессом адгезионного смачивания

$$W_A = \gamma_{\text{пл}} - (\gamma_a + \gamma_p),$$

где γ_a и γ_p — поверхностное натяжение соответственно полимера и растворителя, $\gamma_{\text{пл}}$ — межфазное натяжение. При этом $-W_A$ представляет собой

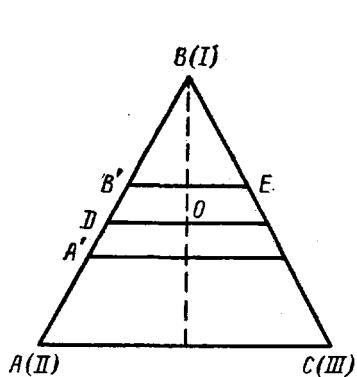


Рис. 3

Рис. 3. Характерные расстояния между глобулами

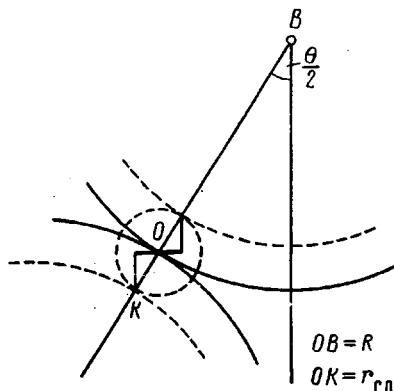


Рис. 4

Рис. 4. Площадка (жирная линия), на которую действует прижимающая сила в случае набухания полимера. Штриховыми линиями изображена глобула связи [10]

работу адгезии, т. е. работу, необходимую для разделения поверхностей (восстановления исходного состояния).

Наличие такой работы вызывает появление сил, действующих на глобулу НМС и зависящих от величины и знака кривизны поверхностей, образующих глобулу и поясок связи. Эти силы приводят к отрыву глобулы от остальной части образца полимера. Но как только такой отрыв происходит и глобула переходит в растворитель, возникает свежая поверхность другой, прежде закрытой глобулы. Она также претерпевает смачивание растворителем с возникновением тех же сил. При отрыве этой глобулы картина повторяется — возникают свежие поверхности ранее экранированных глобул, которые в результате действия сил смачивания последовательно переходят в растворитель.

Рассмотрим более подробно силы, действующие на глобулу и возникающие при ее адгезионном смачивании растворителем. Согласно изображению на рис. 2, на исходную глобулу НМС и поясок связи действуют две силы: сила, определяемая W_A , т. е. поверхностным натяжением растворителя и межфазным натяжением, приложенная к поверхности глобулы НМС, находящейся над пояском связи, и стремящаяся прижать глобулу НМС к полимеру, и сила, обусловленная теми же характеристиками, приложенная к внешней поверхности пояска связи и направленная внутрь растворителя, которая стремится вырвать глобулу из полимера (это происходит вследствие разного знака кривизны этих поверхностей). При определении второй силы будем исходить из допущения, что поверхность, к которой приложена отрывающая глобулу НМС сила, является поверхностью тора (заштрихована на рис. 2). При этом напряжение силы смачивания будет приложено к половине поверхности тора. Так как поперечные размеры пояска связи значительно меньше большого радиуса пояска, то в дальнейшем все расчеты будем проводить на характерных размерах пояска связи, поверхность которого также будет приниматься торoidalной.

Определим условия растворения полимера. На рис. 3 изображен треугольник, вершины которого находятся в центрах глобул НМС. При этом $A'D = DB' = r$, $AD = DB = R$, $DO = OE = R_t = R/2$, где r — малый радиус тора связи, R — радиус глобулы НМС, R_t — большой радиус тора связи.

На глобулу I будет действовать сила адгезионного смачивания, прижимающая глобулу к полимеру

$$f_{gl} = \pi R_t \frac{\gamma_p + \gamma_a - \gamma_{pt}}{R} = \pi R \frac{\gamma_p + \gamma_a - \gamma_{pt}}{2}$$

Кроме того, к поверхности пояска связи приложена сила f_t , стремя-

щаяся оторвать глобулу НМС от вещества

$$f_t = 2\pi Rr \sin \frac{\theta}{2} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R_t} \right) (\gamma_p + \gamma_n - \gamma_{pn})$$

Так как $R_t = R/2$, $\theta = \pi/6$, то

$$f_t = \pi Rr \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) (\gamma_p + \gamma_n - \gamma_{pn})$$

Чтобы произошел отрыв глобулы НМС, необходимо выполнение двух условий. Первое условие – сила, приложенная со стороны растворителя на отрыв f_t должна быть больше силы f_{gl} , вызывающей прижатие глобулы к веществу, т. е.

$$(\gamma_p + \gamma_n - \gamma_{pn}) \left(3 - \frac{8r}{R} \right) > 0 \quad (1)$$

Для глобул НМС $8r/3R \ll 1$ и поэтому условие (1) можно записать в виде

$$\gamma_p + \gamma_n > \gamma_{pn}$$

Второе условие формулируется так: работа совершаемая силами поверхностного натяжения растворителя A , должна превышать энергию разрыва межмолекулярных связей в пояске связи, т. е. необходимо, чтобы плотность энергии когезии полимера δ_p^2 была меньше или равна работе растворителя по разрыву тора связи, отнесенной к единице объема тора связи δ_p^{*2} . Величину A можно записать в виде

$$A = (f_t - f_{gl}) \epsilon_{max} r, \quad a$$

$$\delta_p^{*2} = \frac{A}{V_t} = (\gamma_p + \gamma_n - \gamma_{pn}) \left(3 - \frac{8r}{R} \right) \frac{\epsilon_{max}}{4\pi r} \quad (2)$$

Так как для глобул НМС $8r/3R \ll 1$, выражение (2) примет вид

$$\delta_p^{*2} = (\gamma_p + \gamma_n - \gamma_{pn}) \frac{3\epsilon_{max}}{4\pi r} \quad (3)$$

Итак, второе условие можно записать следующим образом:

$$\delta_n^2 \leq \delta_p^{*2} \quad (4)$$

Преобразуем выражение (3)

$$\delta_p^{*2} = \delta_p^2 \rho \frac{\gamma_p + \gamma_n - \gamma_{pn}}{\gamma_p},$$

где δ_p^2 – плотность энергии когезии растворителя, найденная ранее в работах [1–4]; $\delta_p^{*2} = 3\gamma\epsilon_{max}/4\pi r^2$, ϵ_{max} – максимальное расстояние между молекулами растворителя, при котором еще действуют силы взаимодействия, r^* – характерный размер связи френкелевских роев растворителя, $\rho = \epsilon_{max} r^*/\epsilon_{max} r$. Обозначив $\mu = \delta_n^2/\delta_p^2$ и учитывая, что, согласно работе [14],

$$\gamma_{pn} = \gamma_p + \gamma_n - 2\Phi(\gamma_p \gamma_n)^{1/2} \quad (5)$$

условие растворимости (4) можно записать следующим образом:

$$\mu \leq 2\rho \Phi \left(\frac{\gamma_n}{\gamma_p} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

где $\mu = \delta_n^2/\delta_p^2$, δ_n и δ_p – параметры Гильдебранда соответственно для полимера и растворителя, ρ – константа, γ_n и γ_p – поверхностное натяжение полимера и растворителя соответственно

$$\Phi = \frac{4(V_p V_n)^{1/2}}{(V_p^{1/2} + V_n^{1/2})^2} \quad (7)$$

Здесь $V_p - V_n$ – соответственно мольные объемы растворителя и полимера (в расчете на 1 звено). Заметим, что значения Φ порядка единицы.

Выражение (6) получено при условии, что набухания полимера не происходит. Рассмотрим другой случай, когда полимер набухает. Это означает, что в полость между глобулами A, B, C (рис. 2) проникает растворитель. В этом случае условие (6) формально можно записать в таком же виде, однако в качестве отношения $\gamma_p/\gamma_{p\alpha}$ будет фигурировать эффективное значение $(\gamma_p/\gamma_{p\alpha})_s$, которое по своей величине будет меньше истинного значения $\gamma_p/\gamma_{p\alpha}$, поскольку проникновение растворителя в полость между глобулами оказывает расклинивающее действие и снижает силу f_t , необходимую для отрыва глобулы B . Рассмотрим это явление более подробно.

Если происходит набухание полимера (растворитель проникает под глобулу НМС), то сила, прижимающая глобулу к поверхности полимера, будет действовать на площадку, обозначенную жирной линией на рис. 4. Эта сила

$$f_{rl} = \frac{2(\gamma_p + \gamma_n - \gamma_{pn})}{R} \pi [(R + r_{rl})^2 - (R - r_{rl})^2] \sin^2 \frac{\theta}{2} = \\ = 8(\gamma_p + \gamma_n - \gamma_{pn}) \pi r_{rl} \sin^2 \frac{\theta}{2},$$

где r_{rl} — радиус глобулы связи [10], равный малому радиусу тора.

Сила отрыва глобулы НМС, приложенная к пояску связи,

$$f_t = (\gamma_p + \gamma_n - \gamma_{pn}) \left(\frac{1}{r_{rl}} - \frac{1}{R_t} \right) 2\pi^2 r_{rl} (R_{t1} - R_{t2}),$$

где $R_{t1} = (R + r_{rl}) \sin \frac{\theta}{2}$, $R_{t2} = (R - r_{rl}) \sin \frac{\theta}{2}$, или

$$f_t = 4(\gamma_p + \gamma_n - \gamma_{pn}) \left(\frac{1}{r_{rl}} - \frac{1}{R_t} \right) \pi^2 r_{rl}^2 \sin \frac{\theta}{2}$$

Работа отрыва $A = (f_t - f_{rl}) \varepsilon_{\max} r_{rl} \simeq 4(\gamma_p + \gamma_n - \gamma_{pn}) \pi r_{rl} \sin \frac{\theta}{2} \left(\pi - 2 \sin \frac{\theta}{2} \right) \varepsilon_{\max} r_{rl}$, а

$$\delta_p^{**} = \frac{A}{V_t} = 2(\gamma_p + \gamma_n - \gamma_{pn}) \sin \frac{\theta}{2} \left(\pi - 2 \sin \frac{\theta}{2} \right) \frac{\varepsilon_{\max}}{\pi R_t}$$

При $\theta = \pi/3$, плотность энергии когезии растворителя с учетом набухания

$$(\delta_p^{**})_s = 2(\gamma_p + \gamma_n - \gamma_{pn}) (\pi - 1) \frac{\varepsilon_{\max}}{\pi R}$$

При отсутствии набухания

$$f_{rl} = \pi R \frac{\gamma_p + \gamma_n - \gamma_{pn}}{2}$$

$$f_t = \left(\frac{1}{r_{rl}} - \frac{1}{R_t} \right) (\gamma_p + \gamma_n - \gamma_{pn}) 2\pi^2 R_t r_{rl} \simeq (\gamma_p + \gamma_n - \gamma_{pn}) \pi^2 R$$

$$A = (\gamma_p + \gamma_n - \gamma_{pn}) \left(\pi - \frac{1}{2} \right) \pi R \varepsilon_{\max} r_{rl}$$

и плотность энергии когезии без набухания

$$(\delta_p^{**})_0 = (\gamma_p + \gamma_n - \gamma_{pn}) \left(\pi - \frac{1}{2} \right) \frac{\varepsilon_{\max}}{\pi r_{rl}}$$

Откуда

$$\frac{(\delta_p^{**})_s}{(\delta_p^{**})_0} = \frac{2(\pi - 1)}{\left(\pi - \frac{1}{2} \right)} \frac{r_{rl}}{R} \simeq 1,62 \frac{r_{rl}}{R}$$

Так как физический смысл ρ в случае набухания и без набухания одинаков, набухание приводит к изменению эффективного значения отношения $(\gamma_{\text{п}}/\gamma_{\text{p}})_0$.

Реально реализуется какой-то промежуточный случай с соответствующим значением $(\gamma_{\text{п}}/\gamma_{\text{p}})_a$. Учтем влияние набухания на $(\gamma_{\text{п}}/\gamma_{\text{p}})_a$ следующим образом. Найдем из выражения (5) $x=(\gamma_{\text{п}}/\gamma_{\text{p}})^{1/2}$ как функцию $a=\gamma_{\text{пн}}/\gamma_{\text{п}}$

$$x=\Phi \pm \sqrt{\Phi^2 - 1 + a} \quad (8)$$

При отсутствии набухания необходимо взять знак плюс.

Тогда с учетом набухания выражение для x можно записать двумя способами:

$$x_1 = \xi_1 (\Phi + \sqrt{\Phi^2 - 1 + a})$$

или

$$x_2 = \Phi + \xi_2 \sqrt{\Phi^2 - 1 + a}$$

Предпочтение той или иной форме записи x может быть отдано только после обработки экспериментальных данных. Обработка показывает, что наилучшее совпадение с экспериментом дает вторая формула при $\xi_2 = -1$.

Однако этот результат можно получить непосредственно из формулы Джирифалко, взяв корень со знаком минус в выражении (8) в соответствии с принципом наименьшего действия. Таким образом, при рассмотрении процесса растворения полимера наиболее фундаментальными величинами являются межфазное натяжение и поверхностное натяжение жидкости.

Поскольку $\Phi \sim 1$, можно ориентировочно оценить изменение поверхностного натяжения полимера в процессе растворения из-за набухания

$$\gamma_{\text{пн}}/\gamma_{\text{пк}} \approx (1 + \sqrt{a}) / (1 - \sqrt{a}),$$

где $\gamma_{\text{пн}}$ — поверхностное натяжение полимера в момент соприкосновения с растворителем, $\gamma_{\text{пк}}$ — поверхностное натяжение полимера в момент отрыва глобул НМС от вещества.

Оценки $\gamma_{\text{пн}}/\gamma_{\text{пк}}$ в зависимости от a показывают, что $1 < \gamma_{\text{пн}}/\gamma_{\text{пк}} < 3$, т. е. при определении $\gamma_{\text{п}}$ по углу смачивания существенную роль может сыграть временной фактор (набухание самой подложки) на точность измерения $\gamma_{\text{п}}$. С ростом a погрешность определения $\gamma_{\text{п}}$ возрастает.

Теперь запишем условие растворимости (6) с учетом (8) в виде

$$\mu < 2\rho\Phi(\Phi \pm \sqrt{\Phi^2 - 1 + a}) \quad (9)$$

Как показала проведенная нами обработка экспериментальных данных, в выражении (9) следует взять знак минус, что согласно изложенному выше, соответствует предварительному набуханию полимера¹. Тогда

$$\mu < 2\rho\Phi(\Phi - \sqrt{\Phi^2 - 1 + a}) \quad (10)$$

Из выражения (10), следует, что существует величина a $a_{\text{мин}} = 1 - \Phi^2$, при которой возможна растворимость (например, при $\Phi \approx 0,95$, $a_{\text{мин}} = 0,1$). Поскольку μ всегда положительно, растворимость возможна при $a_{\text{мин}} < a < 1$. Максимальное значение μ будет

$$\mu_{\text{макс}} = 2\rho\Phi^2$$

Экспериментальная проверка критерия растворимости (6) была проведена нами на примере ~ 300 систем полимер — растворитель. В качестве полимерных объектов исследования были выбраны как традиционные аморфные полимеры (полиметилметакрилат, полистирол, поливинилацетат, полизобутилен, бутадиеновый и изопреновый каучуки и т. д.), так и ряд теплостойких полимеров карбового строения (полиарилаты, аромати-

¹ Речь идет лишь о небольшом набухании вследствие проникновения растворителя только в опушки глобул НМС. Если же набухание интенсивное, с проникновением растворителя внутрь глобул, условие растворимости существенно изменится.

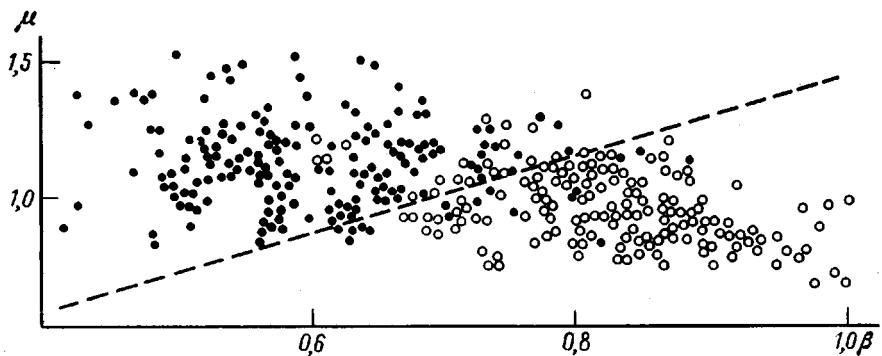


Рис. 5. Зависимость μ от β . Пояснения в тексте

ческие полиамиды и полиимиды, полифенилхиноксалин); в качестве растворителей были использованы около 50 органических жидкостей.

Согласно критерию (6), растворимость должна наблюдаться в том случае, если расчетные значения $2\rho\Phi$ ($\Phi - \sqrt{\Phi^2 - 1 + a}$) оказываются большими или равными значению $\mu = \delta_n^2 / \delta_p^2$; при этом величины δ_n и δ_p могут браться как экспериментальные, так и расчетные.

Введенная выше величина ρ прямо не определяется. Однако, если величина ρ является почти постоянной, то вводя обозначение

$$\beta = \Phi(\Phi - \sqrt{\Phi^2 - 1 + a}), \quad (11)$$

имеем $\mu < 2\rho\beta$, т. е. в координатах (μ, β) зависимость $\mu = 2\rho\beta$ представляет собой прямую, выходящую из начала координат. Выше ее должны располагаться точки, соответствующие отсутствию растворимости, а ниже – ее наличию. Приведенные нами расчеты для упомянутого количества пар показали (рис. 5), что точки, соответствующие случаю нерастворимости (темные точки), располагаются, как правило, выше упомянутой прямой, а точки, соответствующие случаю растворимости (светлые точки), располагаются ниже ее. Таким образом, массив значений μ делится на два поля, одно из которых является полем нерастворимости, а другое – полем растворимости. Однако в каждое из этих полей попадает небольшое количество «инородных» точек, доля которых составляет 15 %. В целом количество темных и светлых точек приблизительно одинаково, а величина $\mu = \delta_n^2 / \delta_p^2$ колеблется около единицы.

Таким образом, из рис. 5 сразу видно, что если соблюдается только условие $\delta_p \approx \delta_n$, то растворение будет наблюдаться лишь в 50 % случаев, в полном соответствии с тем, как это отмечено в работе [5].

Следовательно, для систем, для которых соблюдается условие $\delta_n \approx \delta_p$, согласно нашему критерию (6) или (10), можно предсказать растворимость с более высокой точностью, равной 85 %. Учитывая, что предварительно уже отброшены явные нерастворители, для которых $\delta_p \gg \delta_n$ и $\delta_p \ll \delta_n$, предсказательную силу критерия можно считать очень высокой.

Как правило, растворимость наблюдается в тех случаях, когда поверхностное натяжение растворителя близко к поверхностному натяжению полимера; тогда межфазное натяжение мало и величина a также приобретает малые значения. Если же при соблюдении равенства $\delta_p \approx \delta_n$ поверхностное натяжение растворителя существенно меньше поверхностного натяжения полимера, отношение межфазного натяжения к поверхностному натяжению растворителя велико, а приобретает большие значения, а величина β – малые. Точки на диаграмме (рис. 5) попадают в левое верхнее поле. Таким образом, возрастанию величины β способствуют два фактора: равенство мольных объемов растворителя и повторяющегося звена полимера и равенство поверхностного натяжения растворителя и полимера. В свою очередь, согласно рис. 5, повышенное значение β способствует растворимости полимера. Как отмечено в работе [6], издавна считалось, что подобное должно растворяться в подобном, однако приемлемого определения

подобных веществ пока не дано. С точки зрения предложенного нами критерия растворимости (6) или (10) подобными веществами можно считать такие, которые имеют близкие плотности энергии когезии (параметр растворимости Гильдебранда δ), мольные объемы и коэффициенты поверхностного натяжения. В этом случае растворимость и совместимость, как правило, наблюдаются.

Из рис. 5 видно, что существуют и отдельные исключения. Так, в случае полиарилата, согласно критерию (10), растворение в хлороформе происходит не должно, а циклогексанол должен растворять полимер. На практике наблюдается обратная картина — хлороформ хорошо растворяет многие теплостойкие полимеры, а циклогексанол — нет. Именно эти исключения и составляют основную часть нарушения критерия (10). Видимо, в случае хлороформа растворение происходит практически без набухания, что подтверждают предварительные эксперименты.

В заключение приведем конкретный пример использования критерия (6) или (10) для оценки растворимости. Предварительно заметим, что величина ρ , определенная по графику на рис. 5, составляет 0,687. С таким значением ρ критерий (10) приобретает вид

$$\mu < 1,374 \Phi (\Phi - \sqrt{\Phi^2 - 1 + a}) \quad (13)$$

Процедура оценки растворимости полимера заданного химического строения в том или ином растворителе, согласно изложенным выше представлениям, заключается в следующем. Для данного полимера и растворителя рассчитывается величина параметра растворимости δ_{pr} по формуле [1, 2]:

$$\delta^2 = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum_i \Delta V_i}, \quad (14)$$

где ΔE_i^* — инкременты, характеризующие энергию когезии; ΔV_i — инкременты вандерваальсова объема (суммирование производится для молекул растворителя или повторяющегося звена полимера); N_A — число Авогадро.

Затем для полимера рассчитывается величина поверхностного натяжения $\gamma_{\text{п}}$ с помощью парахора P

$$\gamma = (P/V)^4 \quad (15)$$

(V — мольный объем повторяющегося звена полимера);

$$V_{\text{п}} = \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{k_{\text{cp}}},$$

где $k_{\text{cp}}=0,681$. Если известно значение плотности полимера $d_{\text{п}}$, то $V_{\text{п}}=M/d_{\text{п}}$, где M — молекулярная масса повторяющегося звена. Для удобства расчета $\gamma_{\text{п}}$ приводим значения [15] парахоров P .

Атом	C	H	O	O ₂	N	S	F	Cl	Br	I
P	4,8	17,1	20,0	60,0	12,5	48,2	27,5	54,3	68,0	91,0

(O₂ — кислород в сложноэфирной связи)

Инкремент	Двойная связь	Тройная связь	Трехчленное кольцо	Четырехчленное кольцо	Пятичленное кольцо	Шестичленное кольцо
P	23,2	46,4	16,7	11,6	8,5	6,1

Значение поверхностного натяжения для растворителя $\gamma_{\text{р}}$ можно взять как экспериментальное, так и рассчитанное по формуле (15). Величина Φ рассчитывается по формуле (7). Необходимые для этого значения V_p и $V_{\text{п}}$ определяются из соотношений $V_p=M/d_p$ и $V_{\text{п}}=M/d_{\text{п}}$, где d_p и $d_{\text{п}}$ — плотности растворителей и полимера. Затем определяется величина межфазного натяжения $\gamma_{\text{рп}}$ по формуле (5), а далее величина $a=\gamma_{\text{рп}}/\gamma_{\text{р}}$. После этого рассчитывается величина критерия (10), равного 1,374 $\Phi(\Phi - \sqrt{\Phi^2 - 1 + a})$. Полученное значение критерия сравнивается с величиной $\mu=\delta_{\text{п}}^2/\delta_{\text{р}}^2$; если величина меньше или равна значению критерия, то с вероятностью 85% можно ожидать растворения полимера в данном растворителе.

Пример расчета системы ПММА+бензол. По формуле (9) рассчитываем δ_n^2 и δ_p^2 ; согласно работам [1, 2],

$$\left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_n = 5\Delta E_C^* + 8\Delta E_H^* + 2\Delta E_0^* + \Delta E_d^* =$$

$$= (5 \cdot 550,7 + 8 \cdot 47,7 + 2 \cdot 142,6 + 1623) \cdot 4,18 = 21\ 080 \text{ Дж/моль.}$$

Согласно работе [1, с. 104], $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_n = \Delta V_{C,10} + \Delta V_{C,13} + \Delta V_{C,1} + \Delta V_{C,47} + \Delta V_{C,40} +$
 $+ 8\Delta V_{H,120} + \Delta V_{O,135} + \Delta V_{O,125} = 13,1 + 17,2 + 5,0 + 15,9 + 20,3 + 8 \cdot 2,0 + 5,85 + 3,4 = 96,75 \text{ \AA}^3.$

$$\delta_n^2 = \frac{21\ 080}{0,6023 \cdot 96,75} = 362 \text{ Дж/см}^3; \quad \delta_n = 19,0 \text{ (Дж/см}^3)^{1/2}.$$

Экспериментальные значения δ_n для ПММА составляют 18,6; 19,4 и 19,2 (Дж/см³)^{1/2}.

$$\left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_p = 6\Delta E_C^* + 6\Delta E_H^* + \Delta E_{\text{benzene}}^* = (6 \cdot 550,7 + 6 \cdot 47,7 + 713) \cdot 4,18 =$$

$$= 17\ 988 \text{ Дж/моль.}$$

$$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_p = 6\Delta V_{C,18} + 6\Delta V_{H,120} = 6 \cdot 12,7 + 6 \cdot 2,0 = 88,2 \text{ \AA}^3.$$

$$\delta_p^2 = \frac{17\ 988}{0,6023 \cdot 88,2} = 338,6 \text{ Дж/см}^3; \quad \delta_p = 18,4 \text{ (Дж/см}^3)^{1/2}.$$

Экспериментальное значение составляет 18,7 (Дж/см³)^{1/2}.

Поверхностное натяжение бензола при 25° $\gamma_p = 30$ дин/см. Мольный объем бензола $V_p = 89 \text{ см}^3/\text{моль}$, мольный объем ПММА определяется по формуле (16)

$$V_n = \frac{0,6028 \cdot 96,75}{0,681} = 85,6 \text{ см}^3/\text{моль}$$

Значение Φ вычисляется по формуле (7)

$$\Phi = \frac{4(89 \cdot 85,6)^{1/2}}{(89^{1/2} + 85,6^{1/2})^2} = 1$$

Величину γ_n находим по соотношению (15):

$$P = 5 \cdot 4,8 + 8 \cdot 17,1 + 1 \cdot 60 = 220,8; \quad \gamma_n = \left(\frac{220,8}{85,6} \right)^4 = 44,3 \text{ дин/см.}$$

Экспериментальное значение $\gamma_n = 40,2$ дин/см [15]; для дальнейших расчетов примем экспериментальное значение γ_n . Вычислим величину γ_{np} по формуле (5): $\gamma_{np} = 30 + 42 - 2 \cdot 1(30 \cdot 42)^{1/2} = 0,8$ дин/см. Значение $a = \gamma_{np}/\gamma_p = 0,8/30 = 0,0267$; Критерий (10) равен $1,374 \cdot 1,0(1,0 - \sqrt{1,0 - 1 + 0,0267}) = 1,149$. Величина $\mu = \delta_n^2/\delta_p^2 = \frac{86,5}{86,5} = 1$. Таким образом, величина μ меньше значения критерия (10), т. е. полимер должен растворяться, что и наблюдается на практике.

Таким образом, приведенный нами анализ растворимости полимера в органических растворителях позволил сформулировать принцип подбора подобных веществ для растворения и предложить критерий растворимости, который с хорошей точностью может предсказать растворители, пригодные для растворения полимера заданного химического строения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. // Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 с.
- Аскадский А. А., Колмакова Л. К., Тагер А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1004.
- Small P. A. // J. Appl. Chem. 1953. V. 3. № 2. P. 71.

4. *Fedors R. F.* // *Polymer Engng Sci.* 1974. V. 14. P. 147.
5. *Аскадский А. А.* // Структура и свойства теплостойких полимеров. М., 1981. 320 с.
6. *Тагер А. А., Колмакова Л. К.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 483.
7. *Flory P. J.* // *Faraday Disc. Chem. Soc.* 1979. № 68. P. 14.
8. *Geil P. H.* // *Faraday Disc. Chem. Soc.* 1979. № 68. P. 141.
9. *Miller R. L., Boyer R. F.* // *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.* 1984. V. 22. P. 2043.
10. *Матвеев Ю. И., Аскадский А. А.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1365.
11. *Матвеев Ю. И., Аскадский А. А.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 617.
12. *Слонимский Г. Л., Коршак В. В., Виноградова С. В., Китайгородский А. И., Аскадский А. А., Салазкин С. Н., Белавцева Е. М.* // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 1. С. 402.
13. *Аскадский А. А.* // Физикохимия полиарилатов. М., 1968. 214 с.
14. *Girifalco L. A., Good R. J.* // *J. Phys. Chem.* 1957. V. 61. № 7. P. 904; 1958. V. 62. № 11. P. 1418; 1960. V. 64. № 5. P. 561.
15. *Van-Krevelen D. B.* // Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. 415 с.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
26.09.89

A. A. Askadskii, Yu. I. Matveev, M. S. Matevosyan

ON PREDICTION OF SOLUBILITY OF POLYMERS

S u m m a r y

The criterion of solubility of polymers is proposed basing on the analysis of interphase tension and wetting forces arising when immersing of a polymer into a solvent. This criterion permits to predict the solubility of a polymer in various solvents basing on chemical structure of a polymer and of a solvent. About 300 polymer-solvent pairs have been analysed. The probability of the correct prediction of the solubility with the aid of proposed criterion is shown to be $\sim 85\%$.