

УДК 541(64+18)

© 1991 г. А. А. Аскадский, Т. Р. Размадзе

**УНИВЕРСАЛЬНАЯ РАСЧЕТНАЯ СХЕМА ДЛЯ ОЦЕНКИ
ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ
И ПОЛИМЕРОВ**

Разработана расчетная схема для оценки поверхностного натяжения органических жидкостей и полимеров, исходя из их химического строения. В отличие от ранее развитой расчетной схемы предложены соотношения, которые содержат минимальное число параметров и не требуют отнесения жидкости или полимера к какому-либо классу органических соединений. Это позволяет проводить расчеты поверхностного натяжения не только для простых, но и для сложных молекул, содержащих полярные группы различных типов.

В работе [1] развита расчетная схема для оценки поверхностного натяжения органических жидкостей и полимеров. Эта схема основана на рассмотрении сил межмолекулярного взаимодействия, которые различны для молекул, находящихся в объеме или на поверхности. В результате для оценки поверхностного натяжения жидкостей было получено соотношение

$$\gamma_p = A_j \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{\left(\sum_i \Delta V_i \right)^{1/3}}, \quad (1)$$

где $\sum_i \Delta E_i^*$ — эффективная энергия когезии жидкости, которая складывается из эффективных усредненных энергий когезии ΔE_i^* , присущих каждому атому и типу специфического межмолекулярного взаимодействия; $\sum_i \Delta V_i$ — ван-дер-ваальсов объем молекул жидкости, складывающийся из ван-дер-ваальсовых объемов отдельных атомов (способы определения ван-дер-ваальсовых объемов и их табулированные значения даны в работах [2, 3]).

Величина A_j связана с коэффициентом молекулярной упаковки на поверхности жидкости и в ее объеме и является константой для отдельных рядов жидкостей. Так, для углеводородов, перфторсоединений, галогенсодержащих соединений, сложных эфиров, альдегидов, кетонов и нитросоединений величина $A_1=0,0287$; для спиртов и кислот $A_2=0,0181$; для нитрилов $A_3=0,0229$. При этом, если величина $\sum_i \Delta E_i^*$ выражается в Джоулях, а $\sum_i \Delta V_i$ в A^3 , то получаемая величина γ_p (со значениями коэффициентов A , приведенными выше) выражается в дин/см.

Для расчета поверхностной энергии полимеров γ_p в работе [1] полу-

чено соотношение

$$\gamma_a = C_j \frac{\sum_i \Delta E_i}{\left(\sum_i \Delta V_i \right)^{\eta_3} m^{\eta_3}}, \quad (2)$$

где $\sum_i \Delta E_i$ — эффективная энергия когезии в расчете на повторяющееся звено полимера; $\sum_i \Delta V_i$ — ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена; m — число атомов в повторяющемся звене; C_j — константа для полимеров, принадлежащих к одной и той же группе, например для неполярных полимеров (типа углеводородных, перфторполимеров, простых полиэфиров) $C_{1n}=0,1277$. Для полярных полимеров, например сложных полиэфиров, полiamидов, полимеров, содержащих нитрогруппу и т. д., $C_{1n}=0,0751$. Для полимеров, содержащих нитрильные группы, $C_2=0,0476$; для полимеров, содержащих кислотные и спиртовые группы, $C_3=0,0751$.

С помощью соотношений (1), (2) можно с хорошей точностью определить поверхностное натяжение органических жидкостей и полимеров, а также решить ряд других задач. Можно оценить вклад водородного связывания в поверхностное натяжение, связать поверхностную энергию с параметром растворимости органической жидкости или полимера. Все это позволяет также прогнозировать растворимость полимеров в органических жидкостях по новому критерию, предложенному в работах [4, 5]. Недостаток развитой в работе [1] расчетной схемы и соотношений (1) и (2) заключается в том, что переход от одного ряда жидкостей к другому или от одной группы полимеров к другой требует применения своего коэффициента A_j или C_j . Трудности, которые здесь возникают, связаны с тем, что молекулы жидкости или повторяющиеся звенья полимеров могут обладать большим объемом и относительная доля тех специфических групп, которые заставляют разделять вещества по данному признаку, будет мала. Например, нитрильные группы могут содержаться не только в ПАН, где их относительный вклад в ван-дер-ваальсов объем и энергию когезии будет велик, но и в других полимерных системах, где их вклад может быть весьма малым. Кроме того, затруднения возникают при расчете поверхностной энергии сополимеров, звенья которых принадлежат к разным классам гомополимеров.

В связи с этим целесообразно разработать такую расчетную схему оценки поверхностного натяжения органических жидкостей и полимеров, параметры которой будут зависеть только от химического строения органической жидкости или полимера, но не от принадлежности их к какому-либо классу. С этой целью запишем исходное соотношение для расчета поверхностного натяжения органических жидкостей, приведенное в работе [1], в виде

$$\gamma_p = \frac{0,207 K_n}{K/0,74} \frac{\sum_i \Delta E_i}{\left(\sum_i \Delta V_i \right)^{\eta_3}} \left(1 - \frac{0,919 K_n}{K} \right), \quad (3)$$

где K — коэффициент молекулярной упаковки жидкости в объеме; K_n — коэффициент молекулярной упаковки жидкости на ее поверхности, остальные обозначения имеют тот же смысл, что и в соотношении (1). В работе [1] уравнение (1) было получено из формулы (3) на основании того экспериментального факта, что отношение K_n/K приблизительно постоянно для упомянутых выше рядов жидкостей (напоминаем, что коэффициент

$$N_A \sum_i \Delta V_i$$

молекулярной упаковки K определяется из соотношения $K = \frac{M/d}{\sum_i \Delta V_i}$,

где N_A — число Авогадро, M — ММ жидкости, d — плотность; величина K_n находится из соотношения (3) на основании экспериментальных значений γ_p .

В настоящей работе попытались выразить величину K_n через соотношение

$$\delta^* = \frac{\sum_i \Delta E_i}{\left(\sum_i \Delta V_i \right)^{1/2}} \quad (4)$$

Здесь δ^* — поверхностная плотность энергии когезии, т. е. энергия когезии, приходящаяся на единицу поверхности. Отметим, что эта величина отличается от обычной плотности энергии когезии, которая определяется соотношением

$$\delta^2 = \frac{\sum_i \Delta E_i}{N_A \sum_i \Delta V_i} \quad (5)$$

Проведенные расчеты показали, что между коэффициентом молекулярной упаковки жидкости на ее поверхности K_n и плотностью поверхностной энергии когезии δ^* существует функциональная связь, которая выражается соотношением

$$K_n = -0,4112 + 0,3012 \lg \delta^* \quad (6)$$

Тогда при подстановке соотношения (6) в уравнение (3) получаем

$$\gamma_p = \delta^* \frac{0,0461 \lg \delta^* - 0,063}{K} \left(1 - \frac{0,2768 \lg \delta^* - 0,378}{K} \right) \quad (7)$$

Уравнение (7) описывает зависимость поверхностного натяжения жидкости от ее молекулярных параметров, зависящих только от химического строения жидкости и не зависящих от принадлежности жидкости к какому-либо классу.

Подставляя вместо K его значение, определяемое по приведенной выше формуле, получаем окончательно

$$\gamma_p = \delta^* \frac{(0,0461 \lg \delta^* - 0,063) M}{d N_A \sum_i \Delta V_i} \left[1 - \frac{(0,2768 \lg \delta^* - 0,378) M}{d N_A \sum_i \Delta V_i} \right] \quad (8)$$

Нами были проведены расчеты по соотношению (8) для большого числа органических жидкостей. Результаты расчета представлены в табл. 1. В большинстве случаев наблюдается удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных по поверхностному натяжению, хотя в отдельных случаях имеются и существенные разногласия, которые, однако, наблюдались и при использовании ранее разработанной схемы. Среднее отклонение составляет $\pm 3,37$ дин/см. Среднее отклонение при расчете по ранее предложенной схеме равно $\pm 2,87$ дин/см.

Таким образом, предлагаемая в настоящей работе схема позволяет оценивать поверхностное натяжение с несколько меньшей точностью, но эта небольшая потеря точности компенсируется отсутствием нескольких констант.

Таблица I (продолжение)

Соединение	$\sum_i^* \Delta E_i^*$, Дж/моль	$(\sum_i^* \Delta V_i)^{2/3}$, \AA^3	K	K _п	γ, дин/см	
					эксперимент	расчет
Кислоты						
Уксусная	23 015	14,6	0,589	0,566	27,42	30,45
Масляная	28 420	20,0	0,587	0,556	26,96	30,7
Изовалериановая	29 398	22,8	0,597	0,563	25,31	32,64
n-Валериановая	31 120	22,5	0,591	0,555	27,35	31,68
Сложные эфиры						
Метилформиат	13 376	14,9	0,567	0,490	24,62	25,696
Этилформиат	16 076	17,8	0,565	0,495	23,84	25,51
Метилацетат	16 076	17,8	0,565	0,490	24,49	25,51
Этилацетат	18 781	20,4	0,565	0,499	23,75	25,65
n-Пропилацетат	21 481	22,87	0,573	0,505	24,28	26,77
Изопропилацетат	19 758	22,9	0,567	0,498	22,35	25,35
Этилпропионат	21 481	22,87	0,573	0,505	24,27	26,77
n-Бутилацетат	24 181	25,2	0,577	0,506	25,2	27,43
Амилацетат	26 882	27,4	0,584	0,511	25,8	28,47
Этилизовалериат	25 159	27,0	0,570	0,504	23,77	26,35
Диэтилкарбонат	22 075	24,2	0,593	0,502	26,44	28,55
Альдегиды и кетоны						
Бензальдегид	27 672	22,5	0,636	0,513	39,7	37,89
Ацетальдегид	12 782	13,2	0,509	0,468	23,32	16,41
Ацетон	15 483	16,3	0,534	0,478	24,60	21,299
Метилэтилкетон	18 183	18,98	0,556	0,491	25,18	24,69
Диэтилкетон	20 883	21,5	0,570	0,503	25,18	26,66
Циклогексанон	23 186	22,1	0,575	0,450	35,62	27,85
Простые эфиры						
.Диэтиловый эфир	11 796	20,2	0,521	0,411	16,49	18,27
1,4-Диоксан	25 565	19,7	0,614	0,540	33,7	35,59
Амины, амиды						
Анилин	30 008	21,5	0,658	0,541	43,31	43,23
Пиридин	17 514	18,5	0,595	0,403	37,25	29,7
Формамид	31 739	12,3	0,640	0,585	58,35	43,7
Нитрилы						
Ацетонитрил	17 021	13,5	0,565	0,514	29,1	26,21
Проционитрил	19 725	16,4	0,565	0,546	27,25	26,39
n-Валерионитрил	25 126	21,7	0,589	0,532	27,44	30,6
Капронитрил	27 826	24,0	0,592	0,533	27,85	31,08
Метакрилонитрил	20 674	18,5	0,574	0,529	24,4	27,99
Нитросоединения						
Нитрометан	15 913	12,86	0,518	0,428	36,98	14,7
Нитроэтан	18 613	15,88	0,534	0,433	32,06	20,16
2-Нитропропан	19 592	18,7	0,547	0,471	29,12	23,299
Нитробензол	31 199	22,3	0,615	0,506	43,35	36,53

Перейдем теперь к оценке поверхностной энергии полимеров. В работе [1] было получено соотношение для расчета поверхностной энергии полимеров γ_п в виде формулы (2). Исходное соотношение для получения уравнения (2) выглядит следующим образом:

$$\gamma_{\text{п}} = \alpha \cdot 0,1532 \frac{K_{\text{п}}}{K} \cdot \frac{\delta^*}{m^{\frac{1}{3}}} \left(1 - 0,919 \frac{K_{\text{п}}}{K} \right), \quad (9)$$

где α — постоянная, зависящая только от принадлежности полимера к классу полярных или неполярных.

Примем ту же зависимость коэффициента молекуллярной упаковки в поверхностном слое K_п от δ*, что и в жидкостях. Коэффициент молекуллярной

упаковки полимеров в объеме, как показано в работах [6, 7], практически не зависит от химического строения полимера и его средняя величина $K_{cp}=0,681$ для монолитных полимерных тел.

Используя зависимость K_n от δ^* в виде соотношения (6) и $K_{cp}=0,681$, на основании соотношения (9) получаем

$$\gamma_n = \alpha \frac{\delta^*}{m^{1/3}} (0,06776 \lg \delta^* - 0,0925) (1,5549 - 0,4067 \lg \delta^*) \quad (10)$$

Проведенный нами анализ показал, что величины α действительно приблизительно одинаковы: для полярных полимеров $\alpha_{cp}=2,097$, а для неполярных полимеров $\alpha_{cp}=3,055$.

Тогда уравнение для расчета поверхностной энергии полярных полимеров выглядит так:

$$\gamma_{n,p} = \frac{\delta^*}{m^{1/3}} (0,1421 \lg \delta^* - 0,194) (1,5549 - 0,4067 \lg \delta^*) \quad (11)$$

а для неполярных полимеров

$$\gamma_{n,n} = \frac{\delta^*}{m^{1/3}} (0,2070 \lg \delta^* - 0,2826) (1,5549 - 0,4067 \lg \delta^*) \quad (12)$$

Результаты расчета поверхностной энергии по формулам (11) и (12) приведены в табл. 2. Видно, что в большинстве случаев наблюдается хорошее согласие расчетных и экспериментальных значений поверхностной энергии.

Таким образом, полученные нами соотношения позволяют оценивать поверхностную энергию полимеров любого химического строения безотносительно их принадлежности к какому-либо классу химических соединений. Это снимает те же трудности, которые характерны для расчета по-

Таблица 2

Исходные данные и результаты расчета поверхностного напряжения полимеров

Полимер	$(\sum_i \Delta V_i)^{2/3}$, А^2	$m^{1/3}$	$\frac{\delta^*}{\text{Дж}/\text{моль} \cdot \text{А}^2}$	γ , дин/см	
				расчет	эксперимент
ПЭ	10,54	1,817	512,43	35,56	31–35,7
ПП	13,806	2,080	1078,15	39,65	29–29,6
ПИБ	16,758	2,289	644,53	34,76	27–33,6
1,4-Полибутидин	16,05	2,154	564,11	32,84	32
1,4-Полизопрен	18,798	2,351	533,57	28,59	31
ПВФ	11,559	1,817	1045,68	44,35	28–36,7
ПВХ	13,391	1,817	825,55	36,25	39–41,5
ПВДФ	12,576	1,817	413,88	28,98	23–32,7
Политрифтотилен	13,518	1,817	879,64	38,92	22–23,9
ПХТФЭ	16,282	1,817	660,91	30,74	31
ПТФЭ	14,462	1,817	346,29	18,75	18,5–19,0
ПС	22,888	2,52	1004,46	38,00	33–43
ПВС	12,006	1,913	1971,93	61,03	37
ПАН	14,286	1,913	1352,65	50,04	44
Полиметилакрилат	18,488	2,289	994,10	33,85	41
ПА-11	34,337	3,24	1501,65	31,396	31–33
ПА-6,6	37,702	3,362	2018,94	35,07	39,3–46,0
ПА-10,10	54,380	3,958	1904,97	29,12	28,5–32,0
ПЭТФ	30,676	2,802	1419,58	35,23	41–47
Полиэтилакрилат	21,068	2,466	1000,57	31,64	35
ПММА	21,068	2,466	1000,57	31,64	39,0–40,2
Полиэтилметакрилат	23,483	2,620	1012,65	29,99	33
ПВА	18,504	2,289	993,25	33,84	36
Полиформальдегид	9,044	1,587	364,55	36,0	36
ПЭО	12,425	1,913	482,66	43,0	43
Полипропиленоксид	15,479	2,154	561,92	31,92	32
ПА-6	23,785	2,668	1600,13	39,499	40–47

верхностного натяжения органических жидкостей, отмеченные нами выше. Среднее отклонение расчетных значений от экспериментальных составляет $\pm 4,86$ дин/см, а определенное ранее $\pm 5,74$ дин/см.

В заключение рассмотрим связь между поверхностной энергией органических жидкостей и полимеров и параметром растворимости δ . Величина

$$\sum_i \Delta E_i^*$$

δ определяется из соотношения (5). Учитывая, что

$$\delta^* = \frac{\delta}{\left(\sum_i \Delta V_i \right)^{1/2}}$$

и подставляя это выражение в уравнение (5), получаем

$$\delta^* = \delta^2 N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)^{1/2} \quad (13)$$

Далее, подставляя выражение (13) в формулу (7), имеем

$$\gamma_p = N_A \delta^2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)^{1/2} \frac{0,0922 \lg \delta + 0,01537 \lg \left(\sum_i \Delta V_i \right) - 0,073}{K} \cdot \left(1 - \frac{0,554 \lg \delta + 0,0923 \lg \left(\sum_i \Delta V_i \right) - 0,439}{K} \right) \quad (14)$$

Соотношение (14) связывает величину поверхностного натяжения жидкостей γ_p с параметром растворимости δ . По указанному соотношению можно найти величину δ , если известны экспериментальные значения поверхностного натяжения жидкостей (оценка проводится методом подбора). Это важно в связи с тем, что поверхностное натяжение жидкостей измеряется сравнительно легко, а параметр растворимости, связанный со скрытой теплотой испарения жидкости, — более сложным образом. Особенно это трудно для полимеров, поскольку для них параметр растворимости может быть определен только косвенными методами — по измерению набухания в различных растворителях, по вязкости растворов и т. д. Следует также отметить, что возможность оценки расчетным путем поверхностной энергии полимеров важно и потому, что их поверхностная энергия простыми соотношениями связана с энергией когезии и энергией сублимации, а последние в свою очередь определяют величину энергии активации механического разрушения, фигурирующей в известном уравнении долговечности Журкова.

Авторы выражают благодарность В. А. Сундаковой за помощь в проведении расчетов и оформлении рукописи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскадский А. А., Матвеев М. С., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 753.
2. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 с.
3. Askadskii A. A. // Polymer Yearbook. 1987. № 4. P. 93.
4. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 1. С. 135.
5. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И., Матвеев М. С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2157.
6. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 11. № 3. С. 494.
7. Аскадский А. А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М., 1981. 320 с.

A. A. Askadskii, T. R. Razmadze

**UNIVERSAL CALCULATION SCHEME TO EVALUATE
THE SURFACE TENSION OF ORGANIC LIQUIDS
AND POLYMERS**

S u m m a r y

The calculation scheme to evaluate the surface tension of organic liquids and polymers from their chemical structure is proposed. Unlike the scheme developed earlier the expressions containing the minimal number of parameters and nondemanding the classification of liquids and polymers are derived. Such approach permits to calculate the surface tension not only for simple, but also for complicated molecules containing polar groups of various types.