

А. А. АСКАДСКИЙ, Л. К. КОЛМАКОВА, А. А. ТАГЕР,
Г. Л. СЛОНИМСКИЙ, член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК

ОБ ОЦЕНКЕ ПАРАМЕТРОВ РАСТВОРИМОСТИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ПОЛИМЕРОВ

Одним из основных параметров оценки межмолекулярного взаимодействия в жидкостях является плотность энергии когезии (п.э.к.), численно равная отношению внутренней энергии испарения жидкости к ее мольному объему $\Delta E_i^0/V_i$. Для жидкостей этот параметр обычно вычисляется по уравнению

$$\Delta E_i^0/V_i = (\Delta H_i^0 - RT)/V_i, \quad (1)$$

где ΔH_i^0 — скрытая теплота испарения. П.э.к. жидкости связана с параметром растворимости Гильдебранда δ соотношением $\delta^2 = \Delta E_i^0/V_i$.

Величину ΔH_i можно экспериментально определить только для низкомолекулярных жидкостей, испаряющихся без разложения, и, естественно, этого нельзя сделать для полимеров. Поэтому для оценки величины δ полимера был предложен ряд методов (¹, ²), одним из которых является расчет этой величины по инкрементам п.э.к. отдельных групп атомов, полученным путем расчленения величин ΔE_i и V_i ряда жидкостей (³). Однако такое расчленение не является правомерным, поскольку объем, занимаемый одним и тем же атомом в молекулах различных жидкостей, неодинаков из-за различия их коэффициентов молекулярной упаковки.

Физически обоснованным в данном случае является расчет инкрементов плотности энергии когезии при условии отнесения ее не к мольному объему V_i , а к собственному (ван-дер-ваальсову) объему атомов $N_A \sum_i \Delta V_i$, отношение которых равно коэффициенту K молекулярной упаковки жидкости,

$$\left(N_A \sum_i \Delta V_i \right) / V_i = K. \quad (2)$$

Отсюда

$$\delta^2 = \Delta E_i K / \left(N_A \sum_i \Delta V_i \right) = E^* / \left(N_A \sum_i \Delta V_i \right), \quad (3)$$

где $\sum_i \Delta V_i$ — ван-дер-ваальсов объем молекулы, складывающийся из ван-дер-ваальсовых объемов атомов ΔV_i ; N_A — число Авогадро.

Величина $E^* = \Delta E K$, по существу, представляет собой мольную энергию когезии жидкости, уменьшенную во столько раз, во сколько собственный объем молекулы меньше молярного объема. Величину E^* назовем эффективной молярной энергией когезии и представим ее как $E^* = \sum_i \Delta E_i^*$, где ΔE_i^* — вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия в E^* . Тогда

$$\delta^2 = \sum_i \Delta E_i^* / \left(N_A \sum_i \Delta V_i \right). \quad (4)$$

Для расчета величины ΔE_i^* мы воспользовались значениями δ для низкомолекулярных жидкостей, имеющимися в литературе (³). Для этого нами была составлена избыточная система уравнений на основе (4), решение

Таблица 1

Значения ΔE_i^* для каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия

Атом или тип межмолекулярного взаимодействия	Условное обозначение	ΔE_i^* , кал/моль
Углерод	ΔE_C^*	550,67
Водород	ΔE_H^*	47,71
Кислород	ΔE_O^*	142,6
Азот	ΔE_N^*	1205
Фтор	ΔE_F^*	24,2
Сера	ΔE_S^*	1750
Диполь-дипольное взаимодействие	ΔE_d^*	1623
Диполь-дипольное взаимодействие в диполярных апротонных растворителях:		
растворители амидного типа	$\Delta E_{a, N}^*$	1623
растворители типа диметилсульфоксида	$\Delta E_{a, S}^*$	2600
водородная связь	ΔE_h^*	3929
ароматический цикл (скелет)	ΔE^* 	713
двойная связь	$\Delta E_{\neq}^*$	-323

Таблица 2

Значения параметров растворимости для ряда растворителей и полимеров

	$\sum_i \Delta E_i^*$, кал/моль	$N_A \sum_i \Delta V_i$, см ³ /моль	δ , кал ^{0,5} /см ³ , ^{0,5}	
			расч.	эксп.
Циклогексан	3876	61,8	7,92	8,2
<i>n</i> -Октан	5264	90,1	7,6	7,55
Бензол	4303	53,1	9,0	9,15
Толуол	4949	63,3	8,8	8,9
Стирол	5177	69,8	8,61	8,66
<i>n</i> -Перфторпентап	3044	96,4	5,6	5,5
Перфторциклогексан	3578	99,4	6,01	6,0
Глицоль	9532	36,7	16,1	15,7
Метанол	4814	22,0	14,8	14,5
<i>n</i> -Пропанол	6106	42,8	11,9	11,9
Уксусная кислота	5307	33,5	12,6	12,6
Этилформиат	3847	45,1	9,2	9,4
Этилацетат	4493	55,6	9,0	9,1
Этилпропионат	5139	65,9	8,8	8,9
Метилакрилат	4074	52,8	8,8	8,9
Метилметакрилат	4720	63,3	8,6	8,7
Ацетон	3704	39,5	9,7	10,0
Ацетамид	9984	35,8	16,6	16,7
Диметилформамид	6808	46,5	11,9	12,1
Акрилонитрил	4084	37,4	10,7	10,45
Диметилсульфид	3183	39,3	8,9	9,0
Диэтилсульфон	10266	65,7	12,7	12,5
Полиметилметакрилат	5043	58,5	9,3	9,1; 9,5; 9,4
Полиэтилметакрилат	5689	69,0	9,1	8,95
Поли- <i>n</i> -пропилметакрилат	6335	79,3	8,9	—
Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат	6981	89,6	8,8	—
Полиметилакрилат	4397	48,2	9,55	10,1
Полиэтилакрилат	5043	58,5	9,3	9,4
Полистирол	5500	66,0	9,1	9,1; 8,6; 8,7
Полиизобутилен	2584	41,6	7,9	7,85; 7,8; 8,05
Полиакрилонитрил	4623	32,6	11,9	—
Полиэтилтерефталат	10418	102,4	10,1	—
Найлон 6,6	18210	139,2	11,4	—

которой проводилось методом наименьших квадратов на БЭМС-4. В результате для достаточно точного расчета параметров растворимости δ оказалось необходимым ввести 12 инкрементов ΔE_i^* , которые приведены в табл. 1. Зная численные значения ΔE_i^* и ΔV_i , мы рассчитали величины δ для 60 жидкостей различного химического строения. В табл. 2 в качестве примера приведены расчетные и экспериментальные значения δ , которые с большой точностью совпадают друг с другом.

Все вышеизложенное позволяет применить этот метод для расчета плотности энергии когезии полимеров. Из табл. 2 видно, что расчетные значения δ для ряда полимеров согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Следует заметить, однако, что используемые экспериментальные методы не являются достаточно точными и поэтому расчетные значения δ могут оказаться более достоверными.

Поскольку инкременты ΔE_i^* и ΔV_i определены ⁽⁴⁾ практически для всех атомов и группировок, входящих в полимеры любого строения, предложенный метод может быть использован для расчета δ практически для любых полимеров, что, как известно, имеет большое значение для оценки их растворимости, совместимости с пластификаторами и друг с другом.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
18 IX 1975

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

ЛИТЕРАТУРА

¹ J. L. Gardon, In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 3, N. Y., 1965, p. 853. ² P. A. Small, J. Appl. Chem., v. 3, 71 (1953). ³ R. F. Fedors, Polymer Eng. and Sci., v. 14, 147 (1974). ⁴ А. А. Аскадский, Деформация полимеров. «Химия» 1973.