

UDC 678.01:532.73  
Autorski pregled/Author's review  
Primljeno/Received: 1994-07-13  
Prihvaćeno/Accepted: 1994-08-16

DOPISIVANJE/CORRESPONDENCE  
Prof. dr. sc. Helena Jasna Mencer  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Marulićev trg 19  
41000 Zagreb  
Hrvatska/Croatia

Marica OPALIČKI i Helena Jasna MENCER  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb

# Pojam i značenje parametra topljivosti

Analizirane su osnovne pretpostavke teorije parametra topljivosti kao i proširenje teorije na neregularne otopine. Opisane su i metode određivanja parametara topljivosti tekućina i polimera.

## DESKRIPTORI

parametar topljivosti  
jednokomponentni  
metode određivanja  
višekomponentni

## KEYWORDS

solubility parameter  
methods of determination  
multicomponent  
one-component

## The Solubility Parameter Concept

The basic assumptions of the solubility parameter concept and extensions of the theory to nonregular solutions are analyzed. The methods of determination of solubility parameters for liquids and polymers are described.

## Uvod

Termodinamičko ponašanje sustava polimer/otapalo odnosno polimer/polimer već desetljećima je predmet brojnih eksperimentalnih i teorijskih istraživanja. Svrha istraživanja je dobivanje boljih svojstava materijala kao i nalaženje relacija koje mogu predvidjeti svojstva topljivosti odnosno mješljivosti polimera.

Koncept parametra topljivosti što ga tridesetih godina postavljaju Hildebrand<sup>1,2</sup> i Scatchard<sup>3</sup> za idealne (regularne) otopine i njegova kasnija proširenja na otopine s polarnim i specifičnim interakcijama (neregularne otopine) pokazao se korisnim pri rješavanju niza specifičnih problema u praksi. U industriji premaza npr. glavni je tehnički problem izbor odgovarajućih otapala. Osnovni kriterij pri odabiru otapala njihova je sposobnost otapanja polimera. Nađeno je da dobro otapalo za dani polimer ima vrijednost parametra topljivosti vrlo blisku ili identičnu parametru topljivosti polimera. Nadalje, smje-

se dvaju otapala (ili čak i dvaju neotapala), jednog kojemu je vrijednost parametra topljivosti viša i drugog kojemu je vrijednost parametra topljivosti niža od parametra topljivosti polimera, često je dobro otapalo za dani polimer. Na osnovi parametara topljivosti klasificiraju se otapala i adsorbensi u kromatografiji<sup>4,5</sup>, procjenjuje selektivnost kromatografskog odjeljivanja<sup>5-7</sup>, odnosno odjeljivanja ekstrakcijom<sup>8</sup>, analiziraju disperzijski fenomeni<sup>9</sup>. Pri procjeni mješljivosti polimera koncept parametra topljivosti pokazao se manje uspješnim<sup>10</sup>, što dovodi i do osporavanja opravdanosti njegove primjene. Spomenute manjkavosti parametra topljivosti obično se pripisuju pogreškama svojstvenim eksperimentalnim metodama određivanja parametara topljivosti polimera<sup>11</sup>. Prema teoriji<sup>12</sup>, dva polimera mogu biti mješljiva ako je razlika njihovih parametara topljivosti manja od  $0,2 \cdot 10^3 \text{ J}^{1/2} \text{ m}^{-3/2}$  ( $0,1 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ ), što razumijeva raspolaganje s vrlo točnim vrijednostima parametara topljivosti polimera – točnost bolja od  $0,1 \cdot 10^3 \text{ J}^{1/2} \text{ m}^{-3/2}$  ( $0,05 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ ).<sup>13</sup>

Pri primjeni parametra topljivosti u praksi, npr. pri procjeni topljivosti, odnosno mješljivosti polimera, važno je uvijek preispitati pretpostavke u teorijskom izvodu parametra, kako se na račun jednostavnosti metode ne bi žrtvovala točnost procjene termodinamičkog ponašanja sustava. Zbog toga će se, u ovom preglednom članku analizirati osnovne pretpostavke koje su dovele do teorije parametra topljivosti, proširenje teorije na neregularne otopine i metode određivanja parametara topljivosti otapala i polimera.

## Definicija parametra topljivosti

U kondenziranim fazama, kao što su krutine i kapljevine, postoje jake privlačne sile između molekula. Rezultat je toga da svaka molekula ima značajnu potencijalnu energiju (za razliku od parne faze, u kojoj molekule imaju neznatnu potencijalnu energiju). Potencijalna energija po molu naziva se molnom kohezijskom energijom,  $-E$ . Kod kapljevine se može pretpostaviti da je molna kohezijska energija pri beskonačno malom tlaku približno jednaka molnoj unutrašnjoj energiji isparavanja:

$$-E \approx \Delta U_i \tag{1}$$

Potencijalna energija po jedinici molnog volumena  $V$  naziva se



**gustoća**kohezijske energije,  $c$ :

$$c = -E/V \quad (2)$$

Parametar topljivosti  $\delta$  definira se kao drugi korijen iz gustoće kohezijske energije:

$$\delta = c^{1/2} \quad (3)$$

Uz pretpostavku da je volumen kapljevine zanemarljiv u odnosu prema volumenu pare i da se para ponaša kao idealni plin, slijedi:

$$\Delta U_i = \Delta H_i - RT \quad (4)$$

$$\delta \approx [(\Delta H_i - RT)/V]^{1/2} \quad (5)$$

 $\Delta H_i$  je molna entalpija isparavanja,  $R$  plinska konstanta, a  $T$  apsolutna temperatura.**Pravilo geometrijske sredine**

Za čistu kapljevinu gustoća kohezijske energije definirana je jednadžbom (2). Za smjesu komponenata A i B potrebno je definirati ne samo gustoću kohezijske energije molekula A i B okruženih istovrsnim molekulama već i gustoću kohezijske energije jedne molekule A u okruženju molekula B, odnosno jedne molekule B u okruženju molekula A,  $c_{AB}$ . Radi procjene vrijednosti  $c_{AB}$ , Hildebrand<sup>1</sup> i Scatchard<sup>3</sup> pretpostavljaju da vrijedi pravilo geometrijske sredine:

$$c_{AB} = (c_{AA}c_{BB})^{1/2} \quad (6)$$

Ta je pretpostavka analogna Londonovu tretmanu disperzijskih sila, pri čemu je potencijalna energija para molekula 1 i 2:

$$u_{12} = (u_{11}u_{22})^{1/2} \quad (7)$$

**Slobodna entalpija miješanja**Kao što je poznato, nužan uvjet za spontani tijek procesa otapanja jest negativna molna slobodna entalpija miješanja,  $\Delta G_M$ , koja se definira:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (8)$$

$\Delta H_M$  je molna entalpija miješanja, a  $\Delta S_M$  molna entropija miješanja. Pri otapanju polimera u otapalu promjena  $\Delta S_M$  je uvijek pozitivna i od molne entalpije miješanja zavisi da li će doći do otapanja. Do otapanja će doći ako je  $\Delta H_M$  ili jednaka ničisti ili negativna, ili pozitivna, ali manja od  $T\Delta S_M$ .

**Regularne otopine**

Regularne otopine definiraju se kao otopine pri nastajanju kojih je entalpija miješanja različita od ničiste, a entropija miješanja je jednaka idealnoj entropiji miješanja. Prema Hildebrandu<sup>2</sup> i Scatchardu<sup>3</sup>, unutrašnja energija miješanja regularnih otopina može se opisati jednadžbom:

$$\Delta U_M = (x_A V_A + x_B V_B)(c_{AA} + c_{BB} - 2c_{AB})\phi_A \phi_B \quad (9)$$

odnosno, uz uvjet da vrijedi pravilo geometrijske sredine, jednadžba (6):

$$\Delta U_M = (x_A V_A + x_B V_B)(\delta_A - \delta_B)^2 \phi_A \phi_B \quad (10)$$

U jednadžbama (9 i 10)  $x_A$  i  $x_B$  su molni udjeli,  $\phi_A$  i  $\phi_B$  volumni udjeli a  $V_A$  i  $V_B$  molni volumeni komponenata A i B u smjesi. Pri izvođenju jednadžbe (9) pretpostavljeno je slijedeće: volumen otopine jednak je volumenu idealne otopine, tj. promjena volumena uslijed miješanja  $\Delta V_M = 0$  (pa je promjena molne unutrašnje energije miješanja jednaka promjeni molne entalpije miješanja,  $\Delta U_M = \Delta H_M$ ); molekule u otopini i molekule u čistom stanju imaju jednak broj susjednih molekula; sile interakcija djeluju između središta molekula i one su aditivne, tj. interakcije između danog para molekula nisu narušene prisutnošću ostalih molekula; miješanje je slučajno, formiranje jedne vrste kontakata između susjednih molekula (A-A, B-B, ili A-B) nije energijski povoljnije od druge vrste kontakata i funkcija je samo koncentracije komponenata A i B.

Prema teoriji Hildebranda i Scatcharda, entalpija miješanja može biti ili pozitivna ili jednaka ničisti. Njezina je vrijednost to niža što je razlika između parametara topljivosti komponenata manja. Prema tome, dobro otapalo ima parametar topljivosti vrlo blizak ili identičan parametru topljivosti otopljenе tvari.

Parametar topljivosti pokazao se korisnim za otopine u kojima nema polarnih, odnosno specifičnih interakcija, kao što su vodikove veze. Mnoga su otapala i polimeri polarni, imaju dipolni moment i sposobnost stvaranja vodikovih veza. U takvim slučajevima nađeno je da sličnost parametara topljivosti otapala i otopljenе tvari ne osigurava njihovu mješljivost. Pokazalo se da je za opću primjenu teorije parametara topljivosti potrebno poznavati i prirodu interakcija molekula, tj. doprinose pojedinih vrsta interakcija gustoći kohezijske energije. Ta činjenica dovela je do razvoja višekomponentnih parametara topljivosti.

**Višekomponentni parametri topljivosti****Polarni efekti, dvikomponentni parametar topljivosti**

Kohezijska energija polarnih tekućina rezultat je polarnih i disperzijskih sila. Za takve tekućine Gardon<sup>14</sup> izračunava udio: polarnih interakcija (uslijed dipol-dipol efekata),  $p$ ; dipol-inducirani dipol interakcija,  $in$ , i disperzijskih sila,  $d$ , u ukupnim interakcijama:

$$p + in + d = 1 \quad (11)$$

Pritom primjenjuje formule Debyeja, Keesoma i Londona za potencijalnu energiju izoliranog para molekula. Izračunava i korekcijski faktor  $\phi$  kao mjeru odstupanja od pravila geometrijske sredine, koje pretpostavljaju Hildebrand i Scatchard:

$$c_{AB}(c_{AA}c_{BB})^{1/2} = \phi \quad (12)$$

Prema tome, izraz  $(c_{AA} + c_{BB} - 2c_{AB})$  u jednadžbi (9) jednak je  $[(\delta_A - \delta_B)^2 + 2(1 - \phi)\delta_A\delta_B]$ .

Mnogo općenitije dvikomponentni parametar topljivosti razvijaju Blanks i Prausnitz<sup>15</sup> podjelom gustoće kohezijske energije na polarni ( $\tau$ ) i nepolarni ( $\lambda$ ) dio:

$$-E/V = -E_{np}/V - E_p/V \equiv \lambda^2 + \tau^2 \quad (13)$$

Nepolarni doprinos energiji isparavanja procjenjuju na osnovi Brown-



ova<sup>16</sup> koncepta homomorfa. (Homomorf polarne molekule jest nepolarna molekula približno iste veličine i oblika kao polarna molekula.) Polarni doprinos energiji isparavanja računaju iz jednadžbe (13) na osnovi eksperimentalno određene ukupne energije isparavanja i energije isparavanja homomorfa, pri istoj reduciranoj temperaturi. Weimer i Prausnitz<sup>8</sup> primjenjuju dvokomponentni parametar topljivosti pri procjeni selektivnosti otapala pri odvajanju smjesa ugljikovodika ekstrakcijom.

### Specifične interakcije (vodikove veze)

Kao što je navedeno, gustoći kohezijske energije pridonose i vodikove veze. Burrell<sup>17</sup> je jedan od prvih koji se bavi problemom vodikovih veza u konceptu parametra topljivosti. On klasificira otapala u tri kategorije: otapala sa slabim vodikovim vezama (ugljikovodici, klorirani ugljikovodici, nitrougljikovodici); s umjerenim vodikovim vezama (ketoni, esteri, eteri) i s jakim vodikovim vezama (alkoholi). Iako sasvim kvalitativna, ta je podjela dala određena poboljšanja u procjeni topljivosti polimera i još uvijek se uvelike koristi u praksi.

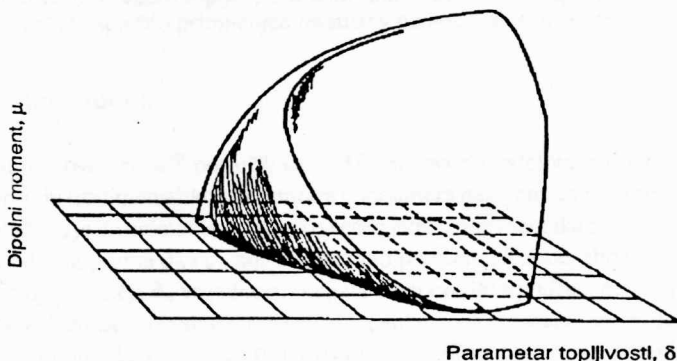
Lieberman<sup>18</sup> prvi kvantitativno karakterizira vodikove veze u otapalima. U nedostatku izravne metode za procjenu "broja vodikovih veza" otapala,  $\gamma$ , Lieberman im pripisuje proizvoljne vrijednosti, podešavajući ih sve dok nisu u skladu s podacima o topljivosti polimera. Grafičkim prikazivanjem: parametar topljivosti – "broj vodikovih veza" dobivene su tzv. zone topljivosti polimera. Prema toj shemi, svako otapalo kojega je kombinacija  $\delta$  i  $\gamma$  unutar zone topljivosti trebalo bi otopiti polimer.

### Trokomponentni parametri topljivosti

Na osnovi podjele kohezijske energije na disperzijski dio, polarni dio i dio koji odgovara vodikovim vezama Crowley i koautori<sup>19</sup> predložili su trodimenzijski model za predviđanje topljivosti. Dvije osi modela činili su parametri koje uzima i Lieberman (Hildebrandov parametar topljivosti i parametar vodikovih veza  $\gamma$ ), dok je treća os predstavljala polarne efekte izražene dipolnim momentom,  $\mu$ . Na osnovi Gordyeva<sup>20</sup> spektroskopskog postupka mjerenja jakosti vodikovih veza Crowley i koautori<sup>19</sup> definiraju parametar vodikovih veza kao:

$$\gamma = \Delta\nu/10 \quad (14)$$

$\Delta\nu$  je pomak infracrvene apsorpcije deuteriranog metanola u test otopini u odnosu prema otopini u benzenu. Primjer dobivenog oblika volumena topljivosti za celulozni nitrat prikazan je na slici 1.



SLIKA 1. Trodimenzijski model topljivosti celuloznog nitrata (prema<sup>19</sup>)  
FIGURE 1. Three-dimensional model of cellulose nitrate solubility (after<sup>19</sup>)

Prema Hansenu<sup>9,21-23</sup>, parametar topljivosti može se promatrati kao vektor sastavljen od komponenata koje predstavljaju disperzijske sile,  $\delta_d$ , polarne sile,  $\delta_p$ , i sile vodikovih veza,  $\delta_h$ :

$$\delta_0^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (15)$$

Prema tom konceptu, koordinate svih otapala u prostoru  $\delta_d$  prema  $\delta_p$  prema  $\delta_h$  trebaju činiti koherentan volumen, dok sva neotapala trebaju biti izvan toga volumena. Pri procjeni doprinosa disperzijskih sila ukupnoj gustoći kohezijske energije Hansen primjenjuje koncept homomorfa. Podjela nedisperzijskog doprinosa ukupnom parametru topljivosti,  $\delta_a = (\delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$ , na polarni parametar topljivosti i parametar topljivosti vodikovih veza provedena je najprije postupkom pokušaja i pogreške na osnovi brojnih eksperimentalnih nalaza o topljivosti polimera. Revizijom tako dobivenih empirijskih vrijednosti za  $\delta_p$  i  $\delta_h$  nadeno je prilično dobro slaganje s teorijski izračunatim vrijednostima. Teorijske vrijednosti za polarni parametar topljivosti Hansen<sup>23</sup> izračunava na osnovi Böttcherove<sup>24</sup> jednadžbe za doprinos permanentnog dipola kohezijskoj energiji:

$$\delta_p^2 = \frac{12 \cdot 108}{V^2} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + n_D^2} (n_D^2 + 2)\mu^2 \quad (16)$$

$\epsilon$  je permitivnost,  $n_D$  indeks loma natrijeve D-linije, a  $\mu$  dipolni moment. Na osnovi vrijednosti za energiju OH...O veze, dobivene infracrvenom spektroskopijom  $E_h = 21$  kJ/mol (5 kcal/mol)<sup>25</sup>, Hansen<sup>23</sup> izračunava parametar topljivosti vodikovih veza,  $\delta_h$ :

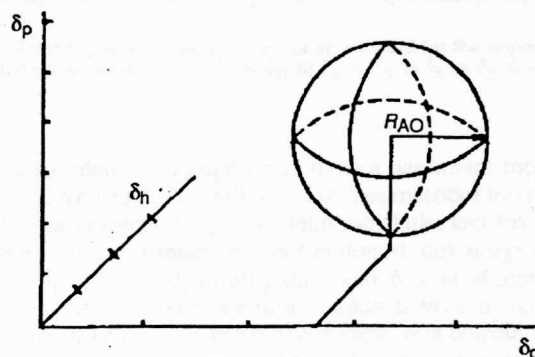
$$\delta_h = \sqrt{\frac{E_h N}{V}} \quad (17)$$

gdje je  $N$  broj alkoholnih skupina u molekuli.

Prednost je Hansenova koncepta što sve komponente imaju iste jedinice:  $(\text{Jm}^{-3})^{1/2}$ . Uzimanjem jediničnog razmaka na  $\delta_d$  osi dva puta većim od onog na osima  $\delta_p$  i  $\delta_h$  Hansen<sup>9</sup> dobiva sferično područje interakcija (slika 2). Prema tome, otopljenja tvar može se karakterizirati koordinatama središta kugle, odnosno polumjerom interakcija  $R_{A0}$ . Udaljenost pojedine točke od središta kugle dana je jednadžbom:

$$R_A^2 = 4(\delta_{d,A} - \delta_{d,0})^2 + (\delta_{p,A} - \delta_{p,0})^2 + (\delta_{h,A} - \delta_{h,0})^2 \quad (18)$$

S se odnosi na otapalo, a 0 na središte kugle. Općenito, uvjet topljivosti je  $R_A < R_{A0}$ .



SLIKA 2. Volumen topljivosti prema Hansenu<sup>9</sup>  
FIGURE 2. Solubility volume after Hansen<sup>9</sup>



Trodimenzijskim parametrom topljivosti Hansen<sup>9,21-23</sup> karakterizira otapala, polimere, boje, emulgatore, pigmente. Model se pokazao vrlo pouzdanim pri odabiru otapala za premaze.

Umjesto konstruiranja prostornih dijagrama, Teas<sup>26</sup> predlaže prikazivanje područja topljivosti u trokutastom dijagramu s pomoću udjela disperzijskih sila, polarnih sila i sila vodikovih veza,  $f_d$ ,  $f_p$ , i  $f_h$ , koje definira kao:

$$f_d = \frac{100 \delta_d}{\delta_d + \delta_p + \delta_h}; f_p = \frac{100 \delta_p}{\delta_d + \delta_p + \delta_h}; f_h = \frac{100 \delta_h}{\delta_d + \delta_p + \delta_h} \quad (19)$$

Osnovni je nedostatak te metode što je potpuno empirijska.

### Dvokomponentni (fizikalno-kemijski) parametri topljivosti

Istraživanjem relacije između parametara topljivosti, gustoće kohezijske energije i unutrašnjeg tlaka,  $P_i$ , Bagley i koautori<sup>27</sup> definiraju dvokomponentni parametar topljivosti. Fizikalne efekte (polarne i nepolarne) opisuju volumno ovisnim parametrom topljivosti,  $\delta_v$ :

$$\delta_v^2 = P_i; P_i = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad (20)$$

Kemijske utjecaje kao što su vodikove veze opisuju "rezidualnim" parametrom topljivosti,  $\delta_r$ :

$$\delta_r^2 = \frac{\Delta U_i - P_i V}{V} \quad (21)$$

Prednost je te teorije uporaba termodinamičkih veličina: unutrašnjeg tlaka i molne unutrašnje energije isparavanja, koje se mogu odrediti eksperimentalno. Očekivati je dobro slaganje između  $\delta_v^2$  i zbroja Hansenovih parametara  $\delta_d^2 + \delta_p^2$  i između  $\delta_r^2$  i  $\delta_h^2$ .

Pri karakterizaciji jakosti otapala za dani polimer Chen<sup>28</sup> također uzima dva parametra: Floryev parametar interakcija,  $\chi_H$ , koji uključuje disperzijske i polarne interakcije, i parametar vodikovih veza,  $\delta_b$ , izračunava na osnovi Hansenovih  $\delta_d$  i  $\delta_p$  vrijednosti za polimere (P) i otapala (S):

$$\chi_H = \frac{V}{RT} [(\delta_{d,S} - \delta_{d,P})^2 + (\delta_{p,S} - \delta_{p,P})^2] \quad (22)$$

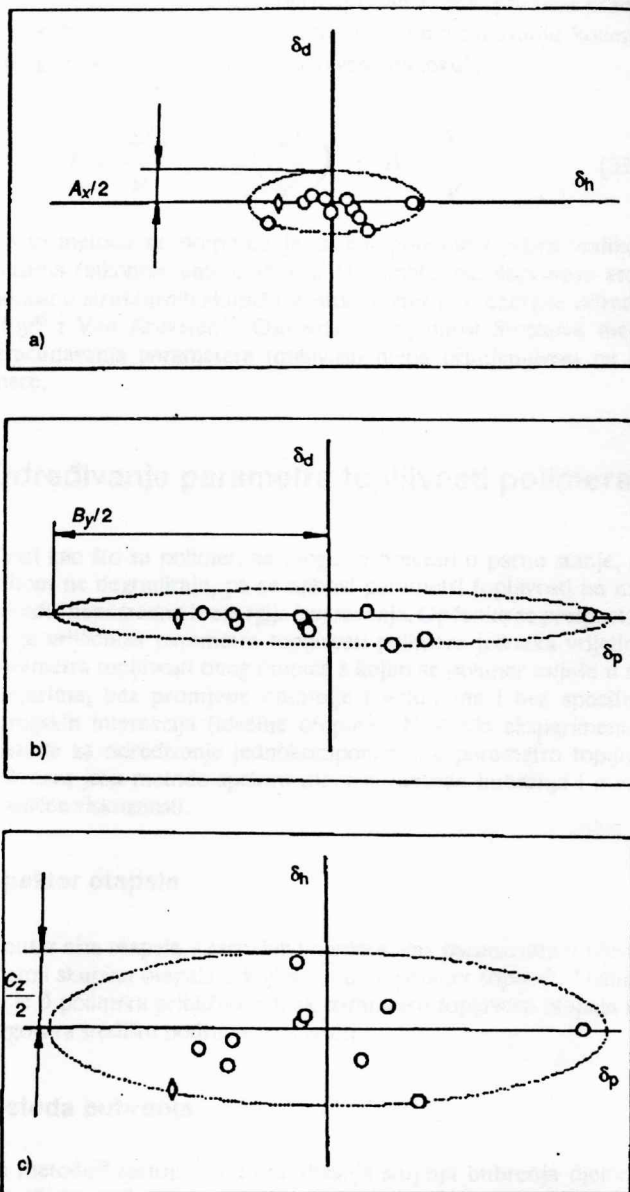
Prema tom se modelu Hansenov volumen topljivosti (kugla) može predstaviti krugom topljivosti u koordinatnom sustavu  $\chi_H$  prema  $\delta_b$ . Model je uspješno primijenjen na sustav polimer-plastifikator<sup>28</sup>.

### Ostali modeli

Autori ovog rada<sup>29</sup> poslužili su se Hansenovim modelom pri određivanju trodimenzijskog parametra kopolimera halogeniranih stirena. Nađeno je da uzimanje dvostruko većeg jediničnog razmaka na  $\delta_d$  osi u odnosu prema  $\delta_p$  i  $\delta_h$  nije neophodno potrebno. Naime, zbog vrlo uskog područja  $\delta_d$  vrijednosti otapala u usporedbi s područjima  $\delta_p$  i  $\delta_h$  vrijednosti, i u slučaju dvostrukog jediničnog razmaka zauzet je samo mali dio volumena topljivosti (kugle). Kao pouzdaniji model volumena topljivosti predložen je elipsoid (slika 3). Prema tom modelu koordinate otapala moraju zadovoljavati uvjet:

$$\frac{\delta_d^2}{A_x^2} + \frac{\delta_p^2}{B_y^2} + \frac{\delta_h^2}{C_z^2} < 1 \quad (23)$$

$A_x$ ,  $B_y$  i  $C_z$  su duljine osi elipsoida.



SLIKA 3. Elipsoid kao model volumena topljivosti za kopolimer halogeniranih stirena (prema<sup>29</sup>): a)  $\delta_d$  prema  $\delta_h$ ; b)  $\delta_d$  prema  $\delta_p$ ; c)  $\delta_h$  prema  $\delta_p$ ; O – otapalo,  $\diamond$  – neotapalo

FIGURE 3. Solubility volume represented as an ellipsoid for the copolymer of halogenated styrenes (after<sup>29</sup>): a)  $\delta_d$  vs.  $\delta_h$ ; b)  $\delta_d$  vs.  $\delta_p$ ; c)  $\delta_h$  vs.  $\delta_p$ ; O – solvent,  $\diamond$  – nonsolvent

Svi dosada navedeni višekomponentni modeli parametra topljivosti zanemaruju činjenicu da su vodikove veze "nesimetrične interakcije" proton donora i proton akceptora. Neke molekule, kao što je npr.  $\text{CHCl}_3$ , mogu djelovati samo kao proton donori, dok druge (metil-etil-eton, npr.) mogu djelovati jedino kao proton akceptori. U novijoj se literaturi<sup>30,31</sup> komponenta vodikovih veza u ukupnom parametru topljivosti opisuje kao funkcija kapaciteta otapala, odnosno polimera da djeluje kao proton donor (D), odnosno proton akceptor (A). Osim za alkohole, za čitav niz otapala vrijedi<sup>32,33</sup>:



$$V_m \delta_h^2 \approx 1000DA \quad (24)$$

Definirajući kvadrat razlike  $(\delta_{h,P} - \delta_{h,S})^2$  u jednadžbi (18) Hansenova modela:

$$(\delta_{h,P} - \delta_{h,S})^2 = \frac{1000}{V} (D_P - D_S) (A_P - A_S) \quad (25)$$

Van Dyk<sup>31</sup> dobiva četveroparametarski model koji zadovoljava rezultate topljivosti metakrilnih polimera.

## Određivanje parametra topljivosti tekućina

### Jednokomponentni parametar topljivosti

Prema jednadžbama (1–5), preduvjet za određivanje parametra topljivosti jest poznavanje molne energije isparavanja, odnosno molne entalpije isparavanja pri odgovarajućoj temperaturi. Kad nema izravnih eksperimentalnih podataka za molnu entalpiju isparavanja, primjenjuju se različite metode za procjenu  $\Delta H_i$ . Ako su na raspolaganju npr. vrijednosti tlaka pare u ovisnosti o temperaturi, može se primijeniti Clausius-Clapeyronova jednadžba:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_i}{pT\Delta V} \quad (26)$$

Uz pretpostavku da se para ponaša kao idealni plin, dobiva se:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_i}{RT^2} \quad (27)$$

Vrlo jednostavna metoda za procjenu molne entalpije isparavanja jest primjena empirijske Hildebrandove jednadžbe<sup>2</sup>:

$$\Delta H_{i298K} = -12340 + 99,2 T_v + 0,084 T_v^2 \text{ (kJ/mol)} \quad (28)$$

gdje je  $T_v$  temperatura vrelišta u K. Vrijednosti parametara topljivosti izračunate na osnovi jednadžbe (28) pokazale su se netočnima za tekućine s vodikovim vezama. Za te slučajeve predložene su slijedeće korekcije: za alkohole se izračunatim parametrima topljivosti pribraja vrijednost  $2,9 \cdot 10^3 \text{ J}^{1/2} \text{ m}^{-3/2}$ , za estere vrijednost od  $1,2 \cdot 10^3 \text{ J}^{1/2} \text{ m}^{-3/2}$ , a za ketone, kojima je temperatura vrelišta niža od  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , dodaje se vrijednost  $1,0 \cdot 10^3 \text{ J}^{1/2} \text{ m}^{-3/2}$ .

Ostale empirijske relacije<sup>34</sup> za procjenu parametra topljivosti pretpostavljaju poznavanje fizikalnih konstanti kao što su:

- van der Waalova konstanta,  $a$ , u  $(\text{dm}^3)^2 \text{ atm}$

$$\delta \approx 1,2 a^{1/2} / V \quad (29)$$

- kritični tlak,  $P_c$ , u atm:

$$\delta \approx 1,25 P_c^{1/2} \quad (30)$$

- napetost površine,  $\gamma$ , u  $\text{din cm}^{-1}$ :

$$\delta = 4,1 (\gamma / V^{-1/3})^{0,43} \quad (31)$$

- toplinska širljivost,  $\alpha$ , i izotermna stišljivost,  $\kappa$ :

$$\delta \approx (T\alpha/\kappa)^{1/2} \quad (32)$$

## Parametri topljivosti funkcionalnih skupina

Jednadžba Hildebranda i Scatcharda pretpostavlja aditivnost veličine  $(-EV)^{1/2}$ . Za nekoliko homolognih serija Small<sup>35</sup> nalazi da je  $(-EV)^{1/2}$  linearna funkcija broja ugljikovih atoma i predlaže primjenu tzv. konstanti molnog privlačenja,  $F$ , pri izračunavanju kohezijske energije, odnosno parametra topljivosti molekula:

$$-E = \frac{(\Sigma F)^2}{V}; \quad c = \left( \frac{\Sigma F}{V} \right)^2; \quad \delta = \frac{\Sigma F}{V} \quad (33)$$

Ta se metoda ne preporučuje za komponente s jakim vodikovim vezama (alkoholi, amini, amidi). Uz Smalla su, doprinose atoma, odnosno strukturnih skupina gustoći kohezijske energije određivali Hoy<sup>36</sup> i Van Krevelen<sup>37</sup>. Osnovna je vrijednost Smallove metode izračunavanja parametara topljivosti njena primjenljivost na polimere.

## Određivanje parametra topljivosti polimera

Tvari kao što su polimeri ne mogu se prevesti u parno stanje, a da pritom ne degradiraju, pa se njihovi parametri topljivosti ne mogu odrediti neposredno iz energije isparavanja. Općenito se pretpostavlja da je vrijednost parametra topljivosti polimera jednaka vrijednosti parametra topljivosti onog otapala s kojim se polimer miješa u svim omjerima, bez promjene entalpije i volumena i bez specifičnih kemijskih interakcija (idealne otopine). Najčešće eksperimentalne metode za određivanje jednokomponentnog parametra topljivosti polimera jesu metoda spektra otapala, metoda bubrenja i metoda granične viskoznosti.

### Spektar otapala

Unutar niza otapala, s rastućim vrijednostima parametara topljivosti, postoji skupina otapala u kojima je dani polimer topljiv<sup>34</sup>. Uzima se da je  $\delta$  polimera približno jednak parametru topljivosti otapala koje odgovara središtu područja topljivosti.

### Metoda bubrenja

Ta metoda<sup>38</sup> sastoji se od određivanja stupnja bubrenja djelomice umreženog polimera u nizu otapala. Polimeru se dodjeljuje vrijednost parametra topljivosti onog otapala u kojem je dobiven maksimalni stupanj bubrenja. Uz pretpostavku da se stupanj bubrenja,  $Q$ , može opisati Gaussovom funkcijom:

$$Q = Q_{\max} \exp[-V(\delta_S - \delta_P)^2] \quad (34)$$

parametar topljivosti polimera,  $\delta_P$ , može se odrediti i iz grafa:

$$\left[ \frac{1}{V} \ln \frac{Q_{\max}}{Q} \right]^{1/2} \text{ u odnosu prema } \delta_S.$$

### Metoda granične viskoznosti

Određivanjem granične viskoznosti,  $[\eta]$ , u nizu otapala polimeru se dodjeljuje vrijednost parametra topljivosti onog otapala u kojem je dobivena maksimalna vrijednost granične viskoznosti<sup>39</sup>. I tom se metodom, osim neposrednog određivanja parametra topljivosti



polimera iz grafa  $[\eta]$  prema  $\delta_s$ ,  $\delta_p$  određuje iz ovisnosti  $[\frac{1}{V} \ln \frac{[\eta]_{\max}}{[\eta]}]^{1/2}$  u odnosu prema  $\delta_s$ .

Detaljan prikaz određivanja parametra topljivosti viskozimetrijskom metodom opisan je u članku<sup>40</sup>.

### Ostale metode

Kao što je već navedeno, računski metoda za određivanje parametra topljivosti polimera osniva se na zbrajanju tzv. konstanti molnog privlačnja atoma odnosno strukturnih skupina, jednadžba (33).

Prema Wolfu<sup>41</sup>, parametri topljivosti polimera mogu se odrediti ekstrapolacijom iz odgovarajućih vrijednosti za homologe nižih molekularnih masa.

Od metoda određivanja komponenata višekomponentnih parametara topljivosti polimera ( $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$ ) može se spomenuti metoda Mieczkowskog<sup>42</sup>. Osniva se na određivanju vrijednosti volumnog udjela jednog od otapala  $\phi_s$  za tri različite binarne smjese otapala, koji odgovara maksimalnoj interakciji smjese otapala i polimera. Empirijske vrijednosti za  $\phi_s$  mogu se dobiti npr. iz mjerenja granične viskoznosti. Komponente parametra topljivosti izračunavaju se rješavanjem sustava triju jednadžbi koje imaju slijedeći oblik:

$$\sum_{i=1}^3 p_i (a_i - b_i) - [\phi_s \sum_{i=1}^3 (a_i - b_i)^2 + \sum_{i=1}^3 b_i (a_i - b_i)] = 0 \quad (35)$$

$p_i$  je komponenta parametra topljivosti polimera,  $a_i$  komponenta parametra topljivosti prvog otapala, a  $b_i$  komponenta parametra topljivosti drugog otapala u smjesi, npr.  $p_1$  je disperzijska komponenta parametra topljivosti polimera,  $a_2$  polarna komponenta otapala A, a  $b_3$  je komponenta vodikovih veza otapala B.

Tablice vrijednosti parametara topljivosti za brojna otapala i polimere nalaze se u literaturi<sup>34,37</sup>.

### Zaključak

Pri istraživanju termodinamičkog ponašanja sustava polimer/otapalo, odnosno polimer/polimer, tj. svojstava topljivosti, odnosno mješljivosti polimera često se primjenjuje parametar topljivosti. Pritom je važno preispitati pretpostavke njegova teorijskog izvoda, kako se na račun jednostavnosti metode ne bi žrtvovala točnost procjene. Ne smije se zaboraviti da se Gibbsova slobodna entalpija miješanja sastoji od dva dijela, od kojih je samo jedan opisan parametrom topljivosti. Primjena jednokomponentnog parametra topljivosti pokazala se korisnom u otopinama gdje nema polarnih, odnosno specifičnih interakcija (npr. vodikove veze). Pri procjeni svojstava topljivosti i mješljivosti polimera prednost se daje višekomponentnim parametrima topljivosti.

### LITERATURA

1. J. H. Hildebrand and R. L. Scott: *Regular Solutions*, Prentice-Hall, New York, 1962.
2. J. H. Hildebrand and R. L. Scott: *The Solubility of Nonelectrolytes*, Reinhold, New York, 1950.
3. G. Scatchard: *Chem. Rev.* **8**(1931)321.
4. R. A. Keller and L. R. Snyder: *J. Chromatogr. Sci.* **9**(1971)346.
5. B. L. Karger, L. R. Snyder and C. Eon: *J. Chromatogr.* **125** (1976)71.
6. P. J. Schoenmakers, H. A. H. Billiet and L. de Galan: *Chromatographia* **15**(1982)205.

7. F. M. Yamamoto and S. Rokushika: *J. Chromatogr.* **515**(1990)3.
8. R. F. Weimer and J. M. Prausnitz: *Hydrocarbon Process* **44**(1965)237.
9. C. M. Hansen: *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* **8**(1969)2.
10. S. Cimmino, E. Martuscelli, E. Saviano and C. Silvestre: *Polymer* **32**(1991)1461.
11. M. M. Coleman, J. F. Graf and P. C. Painter: *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*, Technomic, Lancaster, 1991.
12. S. J. Krause: in *Polymer Blends*, Vol. 1 (D. R. Paul and S. Newman, Eds.), Academic Press, London, 1978.
13. D. J. David and T. F. Sincock: *Polymer* **33**(1992)4505.
14. J. L. Gardon: *J. Paint Technol.* **38**(1966)43.
15. R. F. Blanks and J. M. Prausnitz: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **3**(1964)1.
16. H. C. Brown et al.: *J. Am. Chem. Soc.* **75**(1953)1.
17. H. Burrell: *Interchem. Rev.* **14**(1955)3, 31.
18. E. P. Lieberman *Off. Dig.* **34**(1962)30.
19. J. D. Crowley, G. S. Teague and J. W. Lowe: *J. Paint Technol.* **38**(1966)269.
20. W. Gordy: *J. Chem. Phys.* **7**(1939)93; W. Gordy and S. C. Stanford: *ibid.*, **8**(1940)170; **9**(1941)204.
21. C. M. Hansen: *J. Paint Technol.* **39**(1967)104.
22. C. M. Hansen: *J. Paint Technol.* **39**(1967)505.
23. C. M. Hansen and K. Skaarrup: *J. Paint Technol.* **39**(1967)511.
24. C. J. F. Böttcher: *Theory of Electric Polarization*, Elsevier, New York, 1952.
25. G. C. Pimentel and A. L. McClellan: *The Hydrogen Bond*, W. H. Freeman and Co., San Francisco, 1960.
26. J. P. Teas: *J. Paint Technol.* **40**(1968)19.
27. E. B. Bagley, T. P. Nelson and J. M. Scigliano: *J. Paint Technol.* **43**(1971)35.
28. S. A. Chen: *J. Appl. Polym. Sci.* **15**(1971)1247.
29. M. Opalički, Z. Gomzi and H. J. Mencer: *J. Mol. Liquids* **44**(1990)237.
30. P. Bustamante, B. Escalera, A. Martin and E. Selles: *J. Pharm. Sci.* **78**(1989)567.
31. J. W. Van Dyk: *Polym. Mat. Sci. Eng.* **65**(1991)68.
32. P. E. Rider: *J. Appl. Polym. Sci.* **25**(1980)2975.
33. P. E. Rider: *Polym. Eng. Sci.* **23**(1983)810.
34. H. Burrell: in *Polymer Handbook*, (J. Brandrup and E. H. Immergut, Eds.), John Wiley, New York, 1975.
35. P. A. Small: *J. Appl. Chem.* **3**(1953)71.
36. K. L. Hoy: *J. Paint Technol.* **42**(1970)76.
37. D. W. Van Krevelen and P. J. Hoftyzer: *Properties of Polymers, Correlation with Chemical Structure*, Elsevier, Amsterdam, 1972.
38. G. Gee: *Trans. Faraday Soc.* **38**(1942)418.
39. D. Mangaraj, S. K. Bhatuagar and S. B. Rath: *Makromol. Chem.* **67**(1963)75.
40. M. Opalički i H. J. Mencer: *Polimeri* **15**(4) 139–140 (1994).
41. B. A. Wolf: *Makromol. Chem.* **178**(1977)1869.
42. R. Mieczkowski: *Eur. Polym. J.* **24**(1988)1185.