Pregled i usporedba metoda za izračunavanje Hildebrandovog i Hansenovog parametra topljivosti

Horvat, Ana

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:434257

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek

Sveučilište Josipa Juraja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Ana Horvat

Pregled i usporedba metoda za izračunavanje Hildebrandonovog i Hansenovog parametra topljivosti

Završni rad

Mentor: doc. Dr. sc. Aleksandar Sečenji

Neposredni voditelj: Asistent Pavo Živković

Osijek, 2021.

Sažetak

Parametar topljivosti svojstvo je koje se veže uz otapala i koristi za predviđanje svojstava otapala ili smjesa otapala te omogućuje da se izabere što pogodnije otapalo koje će se koristiti u npr. industriji premaza. U ovome radu opisana su dva parametra topljivosti. Hildebrandov parametar topljivosti koji se više primjenjuje kod spojeva koji ne sadrže specifične interakcije poput vodikovih veza. Drugi tip je Hansenov parametar koji je Hildebrandov parametar topljivosti podijelio na tri dijela uzimajući u obzir tri tipa interakcija. Hansenov se parametar sastoji od disperzijskog parametra, polarnog parametra i parametra topljivosti vodikovih veza. Zajedničko svojstvo kod oba tipa parametra je da podržavaju inačicu „*slično se u sličnom otapa*“ te određuju koje otapalo se slaže sa određenim polimerom, a koje ne. Izračuni se vrše preko niza jednadžbi te mora postojati uvjet da je slobodna Gibbsova energija negativna. Moderna tehnologija nam omogućuje da se pomoću računalnih programa brže dođe do rezultata, te se na taj način izbjegnu tradicionalne eksperimentalne metode određivanja parametra topljivosti. Često se uz računanje parametra topljivosti veže i metoda grupnih doprinosa koja služi za određivanje svojstava otapala što pomaže pri izboru otapala za miješanje sa odgovarajućim polimerom.

Ključne riječi: parametar topljivosti, gustoća kohezijske energije, polimeri, otapala

Abstract

The solubility parameter is a solvent-binding property. It is used to predict the properties of solvents or solvent mixtures and makes it possible to select the most suitable solvent to be used in, for example, the coating industry. Two solubility parameters are described in this paper. First, the Hildebrand solubility parameter is more applicable to compounds with no specific interactions, such as hydrogen bonds. The second type is the Hansen parameter which divided the Hildebrand solubility parameter into three parts considering three types of interactions. The Hansen parameter consists of the dispersion parameter, the polar parameter, and the hydrogen-bonding parameter. A common feature of both parameters is that they support the "like dissolves like" principles and determine which solvent agrees with a particular polymer and which does not. The calculations are performed over a series of equations assuming that the free Gibbs energy is negative. Modern technology allows us to get results faster with the help of computer programs, thus avoiding traditional experimental methods for determining the solubility parameter. The group contribution method is often used to calculate the solubility parameter and some of the solvent properties and helps the choice of solvent for mixing with the appropriate polymer.

Keywords: solubility parameter, cohesive energy density, polymers, solvents

Sadržaj

1. Uvod 1
2. Hildebrandov parametar topljivosti ……..……...……2
3. Hansenov parametar topljivosti 5
4. Povezanost HSP-a i CST-a 9
5. Kohezijski parametri..... 11
6. Parametar topljivosti za tekućine..... 12
7. Parametar topljivosti za polimere 17
8. Zaključak 21
9. Literatura 22

1. Uvod

Studije o parametrima topljivosti pokazale su se dobrima jer su omogućile da se neka fizikalna stanja sličnih materijala brzo i lako dovedu u vezu. Razmatranja o parametrima topljivosti pomogle su razjasniti brojne probleme koji su bili vezani uz polimerne premaze. Najčešći primjer zapreke bio je poboljšanje kvalitete otapala kako bi se poboljšala sama stabilnost dobivene otopine. Poboljšanjem osobina otapala uklonila su se nekompatibilna svojstva polimera i bilo je omogućeno njihovo miješanje. Odabir samog otapala utječe i na raspršenje pigmenata, a kako postoje „fenomeni otopina“ smatralo se da ovi generalni uvjeti vrijede i za ostale tvari. Ipak najveću primjenu parametri topljivosti pokazuju u industriji premaza, kako bi omogućili što bolji odabir otapala. Koriste se kako bi definirali kompatibilnost polimera, njihove kemijske odbojnosti ili kako bi definirali površine vlakana, pigmenata i sl. Zahvaljujući tome slične tekućine će se miješati, a polimeri će se otopiti u otapalima sličnih parametara topljivosti. Glavni princip za sve navedeno je „slično se u sličnom otapa“. Danas većina proizvođača otapala koristi različite računalne programe te tako mogu lako predvidjeti kako će se dati polimer miješati sa smjesom otapala. [1] Idealnost, odnosno neidealnost otapala najbolje se može objasniti uzimajući u obzir i fizikalne i kemijske sile. Teorija o parametrima topljivosti većinom se bazira na fizikalnim silama. Ponekad ako postoje dva otapala s različitim vrijednostima (jedno koje ima veću vrijednost parametra topljivosti, a drugo koje ima manju vrijednost parametra topljivosti od tvari koju treba otopiti), tvar će se bolje miješati sa smjesom tih dvaju otapala. Parametar topljivosti se često povezuje sa unutarnjim tlakom i gustoćom kohezijske energije. Istraživanja o parametrima topljivosti mogu se podijeliti u dvije kategorije: prvo, praktična kemija, gdje se govori o premazima, drugo, čista teorija koju su započeli Hildebrand i Scatchard. [2]

2. Hildebrandov parametar topljivosti

U fazama kao što su krutine i tekućine prisutne su jake privlačne sile za razliku od plinovitih faza. Zbog tih privlačnih sila, molekule imaju određenu potencijalnu energiju koja se naziva kohezijska energija te se označava s $-E$. U primjeru tekućina ta se kohezijska energija pri beskonačno malenim tlakovima definira kao unutarnja energija isparavanja ΔU – jednadžba 1.[3]

$$-E = \Delta U \tag{1}$$

Gustoća kohezijske energije definira se kao potencijalna energija podijeljena sa volumenom kao što je opisano u jednadžbi 2,

$$c = \frac{-E}{V} \tag{2}$$

i sada se može definirati parametar topljivosti δ kao drugi korijen gustoće kohezijske energije, a naziva se još i Hildebrandov parametar topljivosti te se definira prema jednadžbi 3.[3]

$$\delta = \sqrt{c} \tag{3}$$

Parametar topljivosti koristi se kako bi se odabrala otapala za izradu premaza. Sadržaj premaza vrlo je složen te sadrži mnogo različitih sirovina, poput veziva, punila, otapala, različitih aditiva i slično. Bitno je da se svi ti materijali mogu povezati i činiti jednu homogenu cjelinu. Upotrebom parametara topljivosti može se predvidjeti optimalno otapalo za neko punilo te se na taj način mogu spriječiti flokulacija premaza.[4] Još se i naziva *parametar kohezijske energije*, jer je dobiven preko energije koja je potrebna za pretvorbu tekućine u plin. Isparavanjem se sve veze između molekula kidaju te energija raste. Pojam parametar topljivosti uveo je Hildebrand, no prijašnja istraživanja na tu temu bili su doprinosi za daljnji razvitak teorije. Parametar topljivosti bitna je veličina za predviđanje osobina topljivosti. Parametar je bio namijenjen najprije za nepolarne, jednokomponentne sustave, ali je s vremenom proširen na sve tipove sustava. Teorija se razvijala na sustavima u kojima nije bilo polarnih interakcija tipa vodikovih veza. Za smjesu u kojoj se nalaze dvije komponente potrebno je osim gustoće kohezijske energije pojedinih molekula, odrediti i gustoću kohezijske energije jedne komponente u odnosu na drugu i obratno. Zbog toga Hildebrand uvodi pravilo geometrijske sredine opisano jednadžbom 4.[1,3]

$$c_{xy} = \sqrt{(c_{xx} * c_{yy})} \tag{4}$$

Bitno je naglasiti da je Hildebrandov parametar topljivosti temeljen na tekućinama. Pa se tako plinovi smatraju hipotetskim „otopinama“ pri atmosferskim tlaku, dok se krutine smatraju pothlađenim tekućinama. Zbog toga se Hildebrandov parametar topljivosti ne može izračunati na temelju entalpije isparavanja ili entalpije sublimacije bez da se u obzir uzmu temelji tekuće faze. Tvar sa visokom vrijednošću parametra zahtijeva veću količinu energije prilikom raspršenja nego što se to dobiva tijekom miješanja pa se javlja nemješljivost. Stoga ako postoje tvari koje imaju slične vrijednosti parametara doći će do miješanja. Uvjet da bi se neka reakcija otapanja razvijala spontano jest da slobodna Gibbsova energija miješanja ΔG_M (definirana jednadžbom 5) ima negativnu vrijednost,

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \tag{5}$$

gdje je T termodinamička temperatura, ΔH_M molarna entalpija miješanja, a ΔS_M molarna entropija miješanja.[5] Prema Hildebrandovoj teoriji, regularne otopine su otopine kod kojih je ΔH_M različita od nule, a ΔS_M jednaka idealnoj entropiji miješanja. Jednadžba 6 opisuje entalpiju miješanja koju su predložili Hildebrand i Scott,

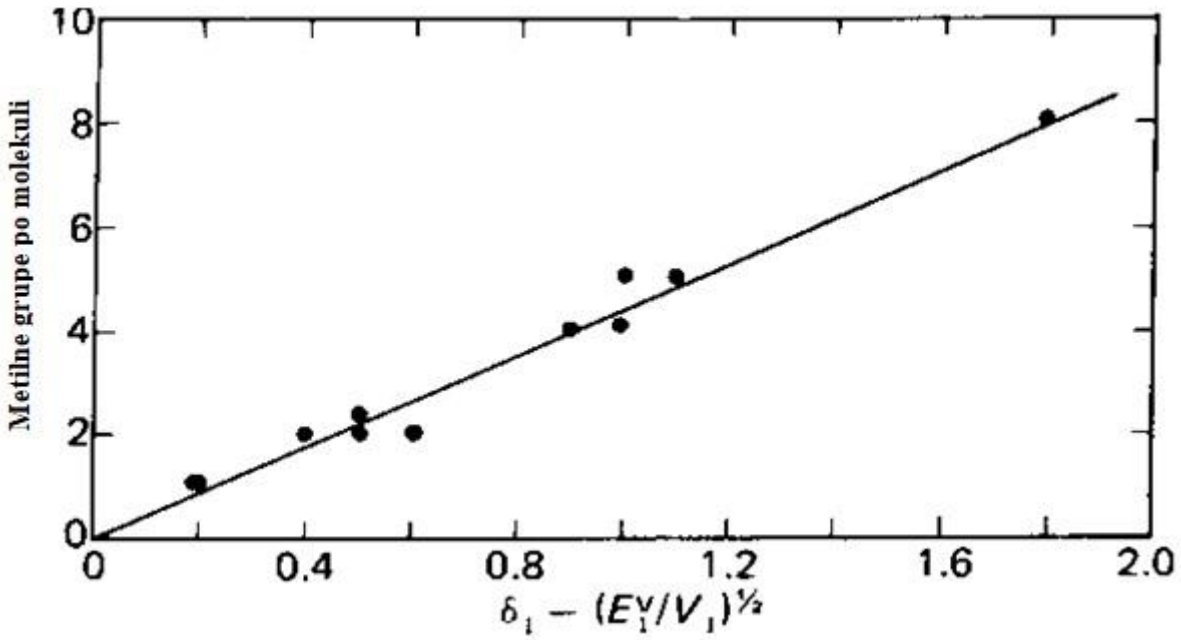
$$\Delta H_M = \varphi_1 \varphi_2 V_M (\delta_1 - \delta_2)^2 \tag{6}$$

gdje φ_1 i φ_2 predstavljaju volumne udjele komponenata 1 i 2, dok V_M predstavlja volumen otopine. No ta se jednadžba pokazala krivom. Zatim Hiledebrand i Scatchard postavljaju jednadžbu 7 koja opisuje unutarnju energiju miješanja,

$$\Delta U_M = (x_x V_x + x_y V_y)(\delta_x - \delta_y)^2 \varphi_x \varphi_y \tag{7}$$

gdje x_x i x_y predstavljaju množinske udjele, φ_x i φ_y predstavljaju volumne udjele, a V_x i V_y predstavljaju volumene komponenata u otopini. U teoriji entalpija miješanja može biti pozitivna ili jednaka nuli, a vrijednost joj je manja što je razlika parametara manja, što znači da je otapalo dobro ako mu je parametar topljivosti sličan parametru topljivosti otopljene tvari.[2] U Hildebrandovoj knjizi *Regularne otopine* [6] topljivost neelektrolita bazira se na dva koncepta, prvo, komponente smjese se spontano miješaju dajući tako entropiju otopine i, drugo, energija miješanja može se izračunati pomoću parametara topljivosti. Teorija o regularnim otopinama djelomično je korisna za semikvantitativne rezultate, no za kvantitativne rezultate potrebne su modifikacije. Na primjer, metilne grupe, tj. elektroni u ne veznim orbitalama uvelike utječu na parametre topljivosti. Elektroni u metanu i metilnim grupama su čvrsto vezani, ionizacijska energija je velika dok su intermolekularne interakcije slabe pa je zbog toga i gustoća kohezijske

energije mala i ne može se mjeriti njihova interakcija sa nekim molekulama poput joda.[7] Hildebrand se posvetio istraživanju u kojem je tražio odgovore na temu različitih boja joda u različitim otapalima. Uvidio je da je jod u nekim otapalima ljubičast, u nekima crven, žut pa čak i smeđ. Otkrio je da je zbog parametara topljivosti jod više topljiv u benzenu nego u kloroformu, no zagrijavanjem se počinje miješati i sa kloroformom.[7][Slika 1.]



Slika 1. Ovisnost parametra topljivosti joda u otapalima sa različitim brojem metilnih skupina [7]

Ranije je rečeno da parametar topljivosti dolazi u svezi sa unutarnjim tlakom. Općenito vrijedi jednadžba 8

$$(\partial U \,/\, \partial V)_T = T(\partial p \,/\, \partial T)_V - p \tag{8}$$

gdje je T apsolutna temperatura, v molarni volumen, p tlak, a U molarna unutarnja energija. Međutim, kod mnogih tekućina vrijednosti $(\partial U \,/\, \partial V)_T$ i $(\partial p \,/\, \partial T)_V$ su funkcije molarnih volumena u širokom rasponu tlaka i temperature te su zbog toga te funkcije dobile posebno značenje i simbol. Funkcija $(\partial U \,/\, \partial V)_T$ naziva se unutarnji tlak i jednaka je ,

$$\pi = (\partial U \,/\, \partial V)_T \tag{9}$$

a funkcija $(\partial p \,/\, \partial T)_V$ izohorni toplinski koeficijent tlaka i jednaka je

$$\beta = (\partial p \,/\, \partial T)_V \tag{10}$$

Ukoliko se te dvije jednadžbe spoje dobiva se jednadžba 11

$$\pi = t\beta - p \quad (11).$$

Unutarnji tlak posljedica je privlačnih sila između molekula koje nadilaze sile odbijanja. Iako je unutarnji tlak dobar pokazatelj za vrijednosti parametra topljivosti kod jednostavnih tekućina, on nije zadovoljavajući kod složenijih molekula. No, opet s druge strane, bolja je veličina od parametra topljivosti za determinaciju molekulskih interakcija jer se može izmjeriti točno i precizno. [5]

3. Hansenov parametar topljivosti

Hansenov parametar topljivosti (HSP) za određivanje topljivosti polimera upotrebljava se duže vrijeme. Osnove HSP-a jest da se cjelokupna energija isparavanja neke tekućine sastoji od nekoliko zasebnih dijelova. A to su atomske disperzijske sile, molekulske dipol – dipol sile te vodikove veze gdje dolazi do izmjene elektrona. Tvari čiji se HSP podudaraju imaju velike afinitete jedan prema drugome, no isto se ne može pretpostaviti i za Hildebrandov parametar topljivosti. Primjera radi, etanol i nitrometan imaju sličan Hildebrandov parametar topljivosti, no oni se neće privlačiti. Upravo takve mješavine dvaju tvari koje se ne miješaju pokazuju zajedničko djelovanje i omogućuju otapanje polimera. Takvo saznanje nije se moglo pretpostaviti iz Hildebrandovog parametra topljivosti, dok se iz HSP-a moglo. Hansenov parametar topljivosti se može podijeliti na tri cjeline koje se temelje na različitim tipovima interakcija. (Tablica 1.)Stoga je osnova, jednadžba 12, za HSP da ukupna kohezijska energija, E, mora biti zbroj energija individualnih interakcija

$$E = E_D + E_P + E_H \quad (12)$$

Najopćenitije su nepolarne interakcije koje se još nazivaju i disperzijske interakcije, E_D. Druga vrsta interakcija su dipol – dipol interakcije koje stvaraju tzv. polarnu kohezijsku energiju, E_P. I zadnja vrsta interakcija koje su bitne su vodikove veze, E_H. Alkoholi, karboksilne kiseline, glikoli i sl. imaju visoke parametre koji proizlaze iz vodikovih veza. Ukoliko se ukupna kohezijska energija podijeli sa molarnim volumenom, V, kao što je to vidljivo u jednadžbi 13 dobiva se Hildebrandov parametar topljivosti kao zbroj pojednih Hansenovih komponenti.[1]

$$\frac{E}{V} = \frac{E_D}{V} + \frac{E_P}{V} + \frac{E_H}{V} \quad (13)$$

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (14)$$

Disperzija odnosno Londonove sile, kao rezultat dipola u kojem postoji pozitivna jezgra i elektronski oblak, javljaju se u svim molekulama bilo polarne ili ne.[5] Parametar disperzije δ_D faktor je koji se bazira na atomskim silama, što znači da je za njega vrlo bitna veličina atoma. Ukoliko su atomi većih dimenzija od atoma ugljika, tada je potrebno korigirati veličinu. Ugljikov atom u ugljikovodicima čini temelj za izračunavanje parametra disperzije. Za velike atome poput klora i broma uzima se korekcija za gustoću kohezijske energije u iznosu od 1650 J/mol. Tako dobivena gustoća kohezijske energije podijeli se sa molarnim volumenom i zatim se korjenuje te se kao rezultat dobiva parametar disperzije što je prikazano u jednadžbi 15. Parametar disperzije veći je za cikloalifatske molekule nego za odgovarajuće alifatske i veći je za aromatske molekule nego za odgovarajuće cikloalifatske molekule.[1]

$$\delta_D = \sqrt{\frac{\Delta U}{V}} \tag{15}$$

„Polarni“ parametar topljivosti, δ_P, javlja se zbog dipolnog momenta. Gustoća kohezijske energije dijeli se na polarni dio (τ) i nepolarni dio (λ). Nepolarni dio, E_{np}, dolazi iz koncepta homomorfa (homomorfi su dvije jednake molekule različitih dipola), dok se polarni, E_p, dio izračuna pomoću sljedeće jednadžbe [3]

$$-\frac{E}{V} = \frac{-E_{np}}{V} - \frac{E_p}{V} \equiv \lambda^2 + \tau^2 \tag{16}$$

Kada ne postoji dipolni moment, „polarni“ parametar topljivosti za neki materijal određuje se preko sličnosti sa ostalim materijalima ili preko eksperimentalnih podataka. Treba naglasiti da ukoliko je dipolni moment nula da to ne znači da je i „polarni“ parametar topljivosti nula.[1] Hansen izvodi jednadžbu 17 u kojoj opisuje polarni parametar topljivosti,

$$\delta_P = \frac{12108}{V^2} * \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + {n_D}^2} * ({n_D}^2 + 2)\mu^2 \tag{17}$$

gdje je ε permitivnost, n_D indeks loma natrijeve D-linije, a μ dipolni moment.[3]

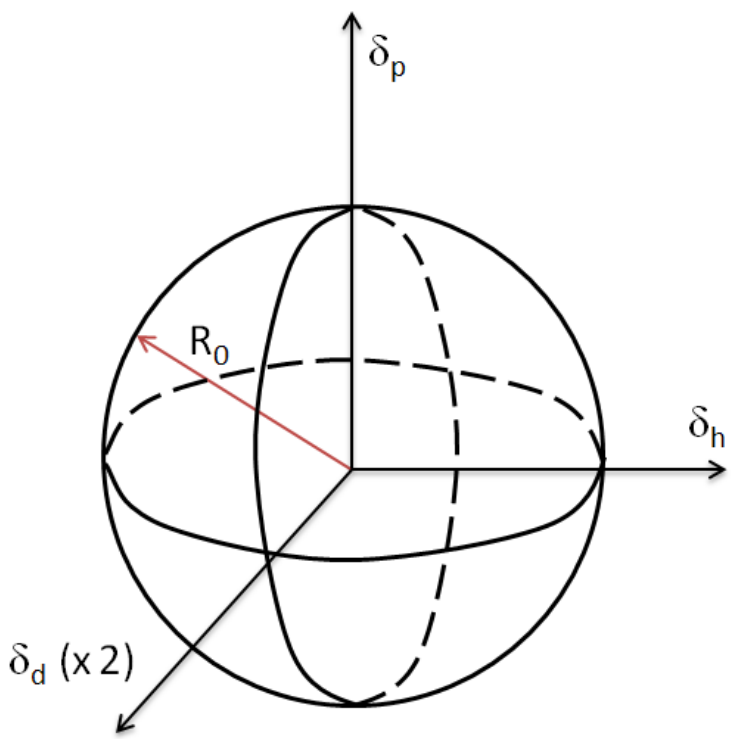
Kako bi se izračunala ukupna gustoća kohezijske energije potrebno je uzeti u obzir i parametar topljivosti vodikovih veza, δ_H. Vodikova veza je kovalentna veza između atoma vodika i drugog jako elektronegativnog atoma. Burrell [8] je svrstao otapala koja sadrže vodikovu vezu u tri skupine: otapala koja imaju slabu vodikovu vezu, otapala koja imaju srednje jaku vodikovu vezu te otapala koja imaju jake vodikove veze poput alkohola.[3] Hansen izvodi jednadžbu 18 koja opisuje parametar topljivosti vodikovih veza

$$\delta_H = \sqrt{\frac{E_H * N}{V}} \tag{18}$$

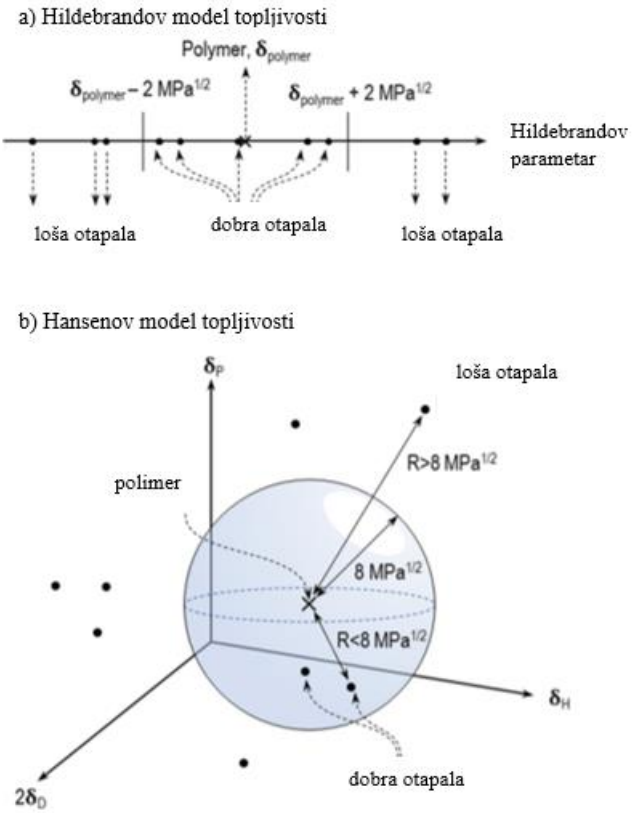
gdje N predstavlja broj alkoholnih skupina u spoju. [2] Sve Hansenove komponente imaju istu mjernu jedinicu ($\sqrt{Jm^{-3}}$), što im omogućuje jednostavnost. Uzimanjem u obzir sve tri komponente Hansen pronalazi sferično polje interakcija, gdje se svaka otopljena tvar može definirati koordinatama središta te sfere. Udaljenost koordinata otapala (δ_{Ds}, δ_{Hs}, δ_{Ps}) od koordinata središta sfere dana je jednadžbom 19

$$R_A^2 = 4(\delta_{Ds} - \delta_{D0})^2 + (\delta_{Hs} - \delta_{H0})^2 + (\delta_{Ps} - \delta_{P0})^2 \tag{19}$$

oznaka s odnosi se na otapalo, dok 0 predstavlja središte sfere. R_A se može usporediti sa R_0 to jest radijusom topljivosti polimera, te ako je $R_A<R_0$ otapalo će otopiti polimer. [3](Slika 2.) Omjer R_A/R_0 naziva se RED (engl. *relative energy difference*, hrv. *razlika relativne energije*), i postoje tri mogućnosti. Ukoliko je omjer veći od jedan tvar neće biti otapalo za polimer, ukoliko je omjer manji od jedan tvar će biti otapalo, a kada je omjer jednak nuli može doći do bubrenja. [9](Slika 3.)



Slika 2. Hansenovo sferično polje interakcija [9]



Slika 3. Razlika između Hansenova i Hildebrandova parametra topljivosti [10]

Tablica 1. Vrijednosti Hansenovih parametara za neka otapala [5]

OTAPALO	$\delta_d / \sqrt{Jm^{-3}}$	$\delta_p / \sqrt{Jm^{-3}}$	$\delta_h / \sqrt{Jm^{-3}}$	$\delta_t / \sqrt{Jm^{-3}}$
voda	15,6	16,0	42,3	47,8
MEK	16,0	9,0	5,1	19,0
IPA	15,8	6,1	16,4	23,5
aceton	15,5	10,4	7,0	20,0
1-butanol	16,0	5,7	15,8	23,1
metanol	15,1	12,3	22,3	29,6
DMSO	18,4	16,4	10,2	26,7
glicerol	17,4	12,1	29,3	36,1
propilen glikol	16,8	9,4	23,3	30,2
etilen glikol	17,0	11,0	26,0	32,9
etanol	15,8	8,8	19,4	26,5
1,4-dioksan	19,0	1,8	7,4	20,5
propilen karbonat	20,0	18,0	4,1	27,3

furfurilni alkohol	17,4	7,6	15,1	24,3
DMF	17,4	13,7	11,3	24,8
acetonitril	15,3	18,0	6,1	24,3

Teas [11] je u svom radu istaknuo da je za neke sustave polimer-tekućina moguće koristiti frakcijske kohezijske parametre smještene na trokutastom dijagramu koji pokazuje i limite mješljivosti. Frakcije se definiraju prema jednadžbama 20, 21, 22:

$$f_D = \frac{\delta_D}{\delta_D+\delta_P+\delta_H} \tag{20}$$

$$f_P = \frac{\delta_P}{\delta_D+\delta_P+\delta_H} \tag{21}$$

$$f_H = \frac{\delta_H}{\delta_D+\delta_P+\delta_H} \tag{22}$$

Prednost ove metode je da su podaci ravnomjernije raspoređeni u trokutastom dijagramu, no velik nedostatak je što su oni empirijski bez nekih teorijskih pokrića. [5]

4. Povezanost HSP-a i CST-a

Znanstvenici nastoje povezati izravnije Hansenov parametar topljivosti i parametar interakcija, χ_{12}, (još se naziva i Flory-Hugginsov parametar) koji se koristi već duže vrijeme kako bi pojasnio ponašanje polimernih otopina. Na taj bi se način omogućilo određivanje parametra interakcija na sustave gdje on nije poznat, dok HSP je. No, ta teorija se ne može upotrijebiti u suprotnom smjeru jer se sam parametar interakcija ne može upotrijebiti kako bi se razdvojila ukupna kohezijska energija, tj, ne može se podijeliti na tri Hansenova parametra. Ipak, otkrilo se da se parametar interakcija može predvidjeti upotrebom CST (engl. *corresponding states theory,* hrv. *teorija odgovarajućih stanja*) kao i upotrebom Hildebrandovog parametra topljivosti za isključivo nepolarne sustave. Predložena jednadžba koja povezuje parametar interakcija i Hildebrandov parametar topljivosti za nepolarne sustave dana je izrazom u jednadžbi 23,

$$\chi_{12} = \frac{[V(\delta_1-\delta_2)^2]}{RT} + \beta \tag{23}$$

gdje V predstavlja molarni volumen otapala, R opću plinsku konstantu, T apsolutnu temperaturu, δ Hildebrandove parametre za otapalo i polimer, dok β predstavlja konstantu koja služi kao korekcija za Flory-evu entropiju. Pomoću ove jednadžbe može se izračunati

inerakcijski parametar uz pomoć Hildebrandovog parametra i vrijednosti 0,34 koja se definira kao β. Kako bi se mogle uključiti i polarne te vodikove interakcije iz HSP-a za izračunavanje interakcijskog parametra bila je potrebna promjena koja bi zamijenila nepolarni Hilebrandov parametar topljivosti za odgovarajuće dijelove iz HSP-a. Jednadžba 24 uključuje i segmente iz HSP-a.[1]

$$A_{1,2} = [(\delta_{D2} - \delta_{D1})^2 + 0{,}25(\delta_{P2} - \delta_{P1})^2 + 0{,}25(\delta_{H2} - \delta_{H1})^2] \quad (24)$$

Uz pomoć jednadžbe 23 i 24 sada se može izračunati vrijednost interakcijskog parametra χ_{12}.

$$\chi_{12} = VA_{1,2}/RT \quad (25)$$

Patterson [12] je pojasnio Prigoginovu teoriju CST-a i uvidio da je najvažniji element zapravo Prigoginov faktor δ, koji opisuje razlike kohezijske energije između otapala i polimera, a dan je jednadžbom 26

$$\delta = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) / \varepsilon_1 \quad (26)$$

u kojoj je ε_1 kohezijska energija za otapalo, a ε_2 kohezijska energija za polimer. Značajan faktor je i Prigoginov faktor ρ koji opisuje razlike u veličini između molekula polimera i otapala. ρ se definira prema jednadžbi 27

$$\rho = (\sigma_2 - \sigma_1)/\sigma_1 \quad (27)$$

Još jedan element je bitan, a to je ν^2 što je zapravo ekvivalent za χ_{12}. ν^2 uzima u obzir učinke iz razlike u energiji i razlike u veličini, što se može vidjeti u jednadžbi 28.

$$v_{app}^2 = (\delta/2 - 3\rho/2)^2 \quad (28)$$

Važno je reći da se vrijednost parametra interakcija može povećavati, odnosno smanjivati ovisno o koncentraciji danog polimera. Međutim, zabrinjavajuće su činjenice ukoliko je parametar negativan, jer to nije dopušteno ni u CST-u ni u HSP-u. Faktori δ i ρ se više toliko ne upotrebljavaju, već su oni „utisnuti“ u zajednički faktor χ_{12}. v^2 omogućuje stvaranje veze otapalo-polimer jer zbog razlika u energiji i veličini molekula prekida veze otapalo-otapalo i polimer-polimer. [1] Pretpostavke kojima je Pitzer doveo do CST-a su: (I) koristi se klasična statistička mehanika, (II) molekule su sferično simetrične, (III) intramolekularne vibracije su jednake u plinovitom i tekućem stanju te (IV) potencijalna energija funkcija je samo različitih intermolekulskih udaljenosti i (V) potencijalna energija para molekula je definirana s $A\Phi(R/R_0)$ pri čemu su A i R_0 karakteristične konstante, a Φ je univerzalna funkcija. [13] CST teoriju

pokušao je objasniti Van der Waals, gdje je uvidio da su za monoatomske molekule svojstva koja ovise o intermolekularnim silama povezana sa kritičnim svojstvima. Van der Waals je izmijenio jednadžbu stanja idealnog plina tako što je dodao dva člana. Prvo, rekao je da molekule zauzimaju određeni volumen, te drugo, privlačne sile između molekula dovoljno su velike da se mogu izraziti pomoću unutarnjeg tlaka koji se povećava. Svoje ideje bazirao je na eksperimentima koje su uradili znanstvenici prije njega. Uvidio je da pri danoj temperaturi, tekućina i plin mogu istovremeno postojati pri odgovarajućem ravnotežnom tlaku. Jednadžba je opisivala i prijelaze faza para-tekućina uključujući i kritičnu točku. U kritičnoj točci, prva i druga derivacija tlaka uzimajući u obzir i volumen, jednake su nuli. Koristeći se pojmovima kritični tlak, kritična temperatura te kritični volumen Van der Waals je dobio jednadžbu 29 koja ne uključuje svojstva vezana za tvari i pokazuje da bi svi plinovi trebali potvrđivati CST.

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r{}^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r \tag{29}$$

V_r, p_r, *i* T_r označavaju omjere volumena i kritičnog volumena, tlaka i kritičnog tlaka te temperature i kritične temperature. Osnovna upotreba CST-a je da predvidi nepoznata svojstva mnogih molekula pomoću poznatih svojstava nekolicine molekula. [14]

I CST i HSP pokazuju sličnosti, obje se mogu iskoristiti za procjenu interakcijskog parametra. Potencijalno dobra predviđanja interakcijskog parametra zahtijevaju odgovarajuće pogodne uvjete, no to nije uvijek moguće postići. [1]

5. Kohezijski parametri

Mnoga svojstva molekule mijenjaju se kako se homologno povećava lanac. Mješljivost materijala ovisi o molarnoj kohezijskoj energiji i molarnom volumenu. Dunkel [15] je u svojim istraživanjima pokazao da se molarna entalpija isparavanja pri odgovarajućoj temperaturi može dobiti zbrajanjem atomskih ili grupnih doprinosa, što je vidljivo iz jednadžbe 30.

$$-U^z = n\mu^z + \varepsilon^z \tag{30}$$

U jednadžbi 30 *n* predstavlja broj ugljikovih atoma, ε konstantu, a μ korekcijski faktor za duljinu lanca. (Tablica 2.)

Tablica 2. Vrijednosti parametara μ i ε za neke skupine [5]

GRUPA, *z*	**ε^z / kJ mol^{-1}**	**μ^z / kJ mol^{-1}**	**V^z / cm^3 mol^{-1}**
>CH-	4,06	0,0	-0,5
-CH_2-	5,15	0,0	16,5
-CH_3	4,14	0,0	34,0
-CH=CH_2	8,37	0,0	44,0
-CH(CH_3)$_2$	12,3	0,0	67,5
-NH_2	10,8	-0,38	19,0
-Cl	11,7	-0,25	24,0
-CHO	18,2	-0,71	26,0
CH_3COO-	23,2	-0,42	50,5
cikloheksil	29,5	-0,92	95,0
fenil	31,2	-0,92	75,0
-OH	32,8	-0,34	8,7
-COOH	32,8	+0,92	27,0

Iz toga slijedi da se molarna kohezijska energija povećava skoro pa linearno sa povećanjem duljine lanca. Ukupna molarna kohezijska energija dobiva se zbrajanjem pojedinačnih energija, a pomoću nje se može izračunati Hildebrandov parametar topljivosti prema jednadžbi 3 koristeći volumene odgovarajućih skupina tj. grupa. Ovakva metoda zahtjeva poznavanje samo kemijske strukture, ali je ograničena na 25°C. Prema tome bi se onda Hildebrandov parametar topljivosti za 1-supstituirane n-alkane izračunao prema jednadžbi 31:

$$\delta = \sqrt{\left(\frac{\varepsilon^e+\varepsilon^z+(n-1+\mu^z)\varepsilon^u}{V^e+V^z+(n-1)V^u}\right)} \tag{31}$$

gdje *e* predstavlja krajnju –CH_3 skupinu, a *u* –CH_2- skupine.[5]

6. Parametar topljivosti za tekućine

Iz jednadžbe 2 u poglavlju 2, vidljivo je da za izračun Hildebrandovog parametra topljivosti treba poznavati i molarnu entalpiju isparavanja i molarni volumen tekućine. Međutim, kod samog izračuna dolazi do teškoća jer se ne može sa točnošću utvrditi molarna entalpija isparavanja, ΔH. Ukoliko se ona određuje eksperimentalno kalorimetrijski pri određenoj temperaturi nižoj od temperature vrenja tada se parametar topljivosti računa prema jednadžbi

32. U Tablici 3. nalazi se usporedba Hildebrandovih parametara na temperaturi od 25°C i na točki vrenja izračunati pomoću eksperimentalnih vrijednosti entalpija isparavanja i jednadžbe 32.

$$\delta = (\Delta H - RT)^{1/2} \,/\, V^{1/2} \tag{32}$$

Van Arkel [16], Small i suradnici [17] u svojem su radu ukupnu kohezijsku energiju podijelili na dva dijela, te su tako dobili nepolarni kohezijski parametar, δ_A, i polarni kohezijski parametar, δ_B. Za procjenu tih parametara Blank i Prausnitz [18] koristili su se konceptom homomorfa. Općenito, to je metoda u kojoj se pretpostavlja da je ukupna molarna energija isparavanja jednaka razlici između eksperimentalno određene ukupne energije isparavanja i energije isparavanja nepolarnih tekućina čije su molekule gotovo jednakih veličina kao kod polarnih homomorfa. Koristeći metodu CST-a, može se odrediti energija isparavanja na nekoj temperaturi ukoliko je ona poznata na drugoj temperaturi. Kada nema podataka o molarnoj energiji isparavanja, ali postoje podaci o vrijednosti tlaka pare pri određenoj temperaturi, može se iskoristiti Clausius-Clapeyronova jednadžba.[3,5]

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta H_i}{pT\Delta V} \tag{33}$$

Tablica 3. Hildebrandovi parametri izračunati pomoću eksperimentalnih vrijednosti entalpija isparavanja [5]

	$\boldsymbol{\delta \,/\sqrt{Jm^{-3}}}$	
Tekućina	25°C	Normalna točka vrenja (°C)
Alifatski spojevi		
pentan	14,5	14,1 (36,0)
izopentan, 2-metilbutan	13,9	13,9 (27,9)
heksan	14,9	13,8 (68,7)
2-metilpentan	14,4	13,5 (60,3)
3,metilpentan	14,6	13,6 (63,3)
heptan	15,2	13,4 (98,4)
3-metilheksan	15,1	13,4 (91,9)

2,3-dimetilpentan	15,2	13,6 (89,8)
oktan	15,5	13,0 (125,6)
4-metilheptan	15,3	13,0 (117,7)
1-oktan	15,5	13,2 (121,3)
Aliciklički spojevi		
ciklopentan	17,0	16,3 (49,3)
cikloheksan	16,6	15,2 (80,7)
metilciklopentan	16,1	14,9 (71,8)
metilcikloheksan	16,0	14,3 (100,9)
etilcikloheksan	16,3	13,8 (131,8)
Aromatski spojevi		
benzen	18,7	17,1 (80,1)
toulen, metilbenzen	18,2	16,1 (110,6)
etilbenzen	18,0	15,2 (136,2)
o-dimetilbenzen	18,3	15,5 (144,4)

Jednostavnija metoda koja se može iskoristiti za procjenu molarne energije isparavanja je upotreba Hildebrandove jednadžbe

$$\Delta H^{\circ}\ /Jmol^{-1} = -12340 + 99{,}2(T_v/K) + 0{,}084\ (T_v/K)^2 \qquad (34)$$

gdje T_v predstavlja temperaturu vrenja u kelvinima. Nedostatak ove jednadžbe je da se pokazala netočnom za izračunavanje energije isparavanja kod tekućina koje sadrže vodikove veze. Zbog toga su predložene slijedeće korekcije koje se dodaju na izračunate vrijednosti:

- za alkohole – pribraja se vrijednost $2{,}9*10^3\ J^{1/2}m^{-3/2}$
- za estere – pribraja se vrijednost $1{,}2*10^3\ J^{1/2}m^{-3/2}$
- za ketone sa točkom vrenja ispod 100°C – pribraja se vrijednost $1{,}0*10^3\ J^{1/2}m^{-3/2}$

Tablica 4. HSP za vodu [1]

HSP korelacija vezane za vodu				
korelacija	**δ_d**	**δ_p**	**δ_h**	**R_0**
voda – samostalna molekula	15,5	16,0	42,3	-

voda - > 1% topljivo u njoj	15,1	20,4	16,5	18,1
voda – ukupna miješljivost	18,1	17,1	16,9	13,0
voda – ukupna miješljivost	18,1	12,9	15,5	13,9

Voda kao najvažnija tekućina dosta je nepredvidiva. Njezina svojstva kao i ponašanje jako ovise o okolišu, pa nije poželjno da se koristi kao testno otapalo u istraživanjima parametara topljivosti. U tablici 4. vide se podaci za HSP za vodu. Prvi red podataka odnosi se na molarnu energiju isparavanja za vodu pri temperaturi od 25°C. Drugi red podataka odnosi se na korelaciju topljivosti drugih otapala u vodi, gdje postoje tzv. „dobra“ otapala koja se otapaju za više od 1% u vodi i „loša“ koja se otapaju manje od 1% u vodi. Treći i četvrti red odnose se na ukupnu miješljivost danih otapala u vodi, razlika je samo program na kojem se baziraju istraživanja. [1] Energija miješanja 1 mola otopine računa se prema jednadžbi 35:

$$\Delta_m U_v = (x_a V_a + x_b V_b) * A_{ab} * \phi_a \phi_b \tag{35}$$

gdje x predstavlja množinski udio, V molarni volumen, ϕ volumni udio, a A mjeru promjene kohezijskog tlaka koji se javlja prilikom miješanja a i b otapala. A se još naziva i izmjenjujući kohezijski tlak, a dan je jednadžbom 36:

$$A_{ab} = c_a + c_b - 2c_{ab} \tag{36}$$

U ovoj jednadžbi c predstavlja kohezijski tlak karakterističan za međumolekulske sile koje djeluju između a i b. Jednadžba 36 opisuje što se događa kada dolazi do miješanja: veze između a – a i b – b se kidaju te nastaje veza a – b. Faktor A može se koristiti kao empirijski faktor, ali ne može se u potpunosti koristiti za stvaranje metode koja bi davala informacije o otopinama na temelju njezinih komponenti. Zbog toga je važna veza između Hildebrandovog parametra i faktora A. Povezanost se vidi iz jednadžbe 37, te isto vrijedi i za otapalo b:

$$\delta_a^2 = c_a = \Delta U_a / V_a \tag{37}$$

Ukoliko se u obzir uzima i pravilo geometrijske sredine, faktor A poprima izraz dan jednadžbom 38:

$$A_{ab} = (c_a^{1/2} - c_b^{1/2})^2 = (\delta_a - \delta_b)^2 \tag{38}$$

Ta povezanost omogućuje pristup pomoću kohezijskog parametra prema miješanju tekućina. Parametri koji određuju mogućnosti otapala baziraju se na kemijskim i fizikalnim svojstvima samih otapala. Na temelju tih parametara se dalje rade tzv. „skale“ otapala. Ukoliko te „skale“

imaju teorijsku podlogu moguće je dobiti određenu informaciju o danom otapalu pomoću ostalih svojstava, no ukoliko se radi o nekoj eksperimentalno određenoj vrijednosti potrebna su daljnja testirana otapala. Već se u radu spominje Burrell [7] koji je bio jedan od prvih koji se bavio tematikom vodikovih veza te kako one utječu na kohezijske parametre u praktičnim primjerima. Podijelio je spojeve u tri skupine:

- tekućine kod kojih je vodikova veza slaba – kao što su ugljikovodici, klorirani ugljikovodici
- tekućine kod kojih je vodikova veza srednje jaka – kao što su ketoni, esteri, eteri
- tekućine kod kojih je vodikova veza jaka – kao što su alkoholi, amini, amidi, aldehidi, kiseline

Primjeri nekih tekućina sa različitom jačinom vodikovih veza mogu se vidjeti u tablici 5.[5] U farmaceutske svrhe otapala sa vodikom vezama su od velike važnosti jer takva otapala omogućuju dobru povezanost parametra topljivosti i relativne permitivnosti.[2] U jednom istraživanju koje su proveli Kitak, Dumičić i ostali suradnici [19] nastojao se numerički definirati parametar topljivosti kako bi se mogla procijeniti topljivost lijekova ibuprofena i ibuprofen lizinata. Šest različitih metoda bilo je korišteno kod ibuprofena, no te iste metode nisu se mogle primijeniti na ibuprofen lizinatu. Poteškoće su se javile zbog toga što je ibuprofen lizinat sol, a za soli još nisu definirane kalkulacije. Kad se radi sa solima jedini način da se dobiju neki rezultati jesu eksperimentalne metode jer se soli ponašaju malo drugačije u prisutstvu otapala.[20]

Tablica 5. Hildebranov parametar i jačina vodikovih veza kod nekih tekućina [5]

Hildebrandov parametar i jačina vodikovih veza kod nekih tekućina pri 25°C		
tekućina	$\delta / \sqrt{Jm^{-3}}$	**jačina vodikovih veza**
stiren oksid	21,5	srednje jaka
terpen B	17,2	slaba
freon 112	16,0	slaba
1,1,2,2-tetrakloroetan	19,8	slaba
tetrakloroetilen	19,0	slaba
tetraetilen glikol	20,3	jaka
tetrahidrofuran	18,6	srednje jaka

tetrahidronaftalen	19,4	slaba
tiofen	20,1	srednje jaka
toulen	18,2	slaba
tributilamin	15,8	Jaka
1,1,2-trikloroetan	19,6	slaba
trikloroetilen	18,8	slaba
freon 11	15,5	slaba
kloroform	19,0	slaba
freon 113	14,9	slaba
N,N-dietiletanamin	15,1	jaka
trietilen glikol	21,9	jaka
tripropilen glikol	18,8	jaka
vinil acetat	18,4	srednje jaka
vinil klorid	16,0	srednje jaka
voda	47,9	jaka

7. Parametar topljivosti za polimere

Polimeri su tvari koje se ne mogu prevesti u parnu fazu, pa se njihov parametar topljivosti ne može izračunati preko energije isparavanja. Otopine polimera odskaču od idealnih čak i pri niskom koncentracijama. Općenito se pretpostavlja da je parametar topljivosti za određeni polimer sličan parametru topljivosti tekućine sa kojom se on miješa.[3] Termodinamika polimera ima bitnu ulogu u mnogim procesima, na primjer: (I) odstranjivanje neizreagiranih monomera, bojila, te otrovnih komponenti nakon procesa polimerizacije, (II) koriste se pri izradi boja koje nisu štetne za okoliš jer pomažu pri odabiru mješavina otapala, (III) pomažu pri stvaranu kompatibilnosti plastifikatora u PVC-u, (IV) mogu se koristiti i u biotehnologiji gdje se sustavi bazirani na polimerima koriste za razdvajanje proteina. Mnoga svojstva (poput gustoće, parametra topljivosti, temperature taljenja, temperature staklenog prijelaza i sl.) čistih polimera, kao i otopina tekućina-polimer mogu se odrediti pomoću metoda grupnih doprinosa (engl. *group contributions methods*). Metoda grupnog doprinosa temelji se na pretpostavci da se svojstva molekule mogu odrediti pomoću vrijednosti skupina od kojih se molekula sastoji. Prema tome za *n*-heksan (CH_3-$(CH_2)_4$-CH_3) se kaže da ima dvije CH_3 skupine i četiri CH_2 skupine. Slično tome, butanon ima jednu CH_3 skupinu, jednu CH_2 skupinu i jednu CH_3CO skupinu. Ukoliko su vrijednosti skupna poznate za specifično svojstvo, *F*, tada je ukupna

vrijednost tog svojstva za molekulu zbroj vrijednosti skupina što se može vidjeti u jednadžbi 39.

$$F = \sum_i n_i F_i \tag{39}$$

n u jednadžbi predstavlja broj skupina tipa *i* (jednake skupine), a F_i odgovarajuću vrijednost skupine. Metoda grupnih doprinosa može se primijeniti i za polimere, što je već i rečeno, ali i za spojeve sa malom molekulskom masom. Najveća prednost upotrebe ove metode je njezina jednostavnost. Poznato je da postoji velik broj spojeva i smjesa, ali su skupine od kojih se ti spojevi sastoje malobrojne. Stoga je dovoljno poznavati faktor *F* za odgovarajuće skupine.[1] Kada se govori o polimerima može ih se opisati kao kristalinične ili amorfne tvari sličnije krutinama nego tekućinama i može se reći da se ponašaju i kao otapala i kao otopljena tvar. Zbog toga što su sličniji krutinama ne može se izravno govoriti o parametru topljivosti već se koristi izraz kohezijski parametar, a može se izračunati pomoću jednadžbe 3. Kad se jednom odredi kohezijski parametar, on se može koristiti za određivanje drugih svojstava polimera. Smatra se da najbolje otapalo za polimer nije nužno odgovarajući monomer ili oligomer koji je sastavljen od istih skupina već je to druga tekućina čija je gustoća kohezijske energija ista kao i kod polimera. Mora se napomenuti da hidrogenacija polimera dovodi do smanjenja Hildebrandovog parametra. Hildebrandov parametar za polimere može se dobiti pomoću parametra interakcije polimer-tekućina. U tablici 6. mogu se vidjeti vrijednosti parametra za neke polimere.[5] Najčešće metode za određivanje Hildebrandovog parametra kod polimera su metode spektra otapala, bubrenja te granične vrijednosti. Metoda spektra otapala temelji se na tome da postoji niz otapala koje imaju različitu vrijednost parametra topljivosti, te da postoji određeno područje u nizu gdje je polimer topljiv. Određuje se eksperimentalno i to tko da se otopina otapala i polimera najprije zagrije i promiješa, a zatim se ostavi na sobnoj temperaturi da se ohladi te se tada promatra. Smatra se da polimer nije topljiv ukoliko postoji zamućenje. Na temelju tog saznanja se izrađuje spektar otapala. Metoda bubrenja koristi se na umreženim polimerima te se pretpostavlja da je stupanj interakcije sa otapalom i stupanj bubrenja polimera u otapalu maksimalan kada se kohezijski parametri podudaraju. Smatra se da koeficijent bubrenja, *Q*, leži na Gaussovoj krivulji danoj jednadžbom 40.

$$Q = Q_{max} ekp - [V(\delta_s - \delta_p)^2] \tag{40}$$

U ovom slučaju može se iz linearne ovisnosti $[\frac{1}{V} ln \frac{Q_{max}}{Q}]^{1/2}$ u odnosu na δ_S dobiti δ_P.[3,5]

Tablica 6. Vrijednosti Hildebrandovog parametra za odgovarajuće polimere [5]

Polimer	$\delta_t/\sqrt{Jm^{-3}}$
poliakriloitril	26,0
polibutadien	17,0
poli(butil akrilat)	18,5
polikloropren	18,5
etil celuloza	20
polietilen	17,0
poli(etilen oksid)	24,0
polistiren	18,5
poli(vinil acetat)	20
poli(vinil klorid)	19,5

Parametar topljivosti može se odrediti i pomoću inverzne plinske kromatografije. Metoda se također koristi za opisivanje polimera i polimernih smjesa, biopolimera, krute hrane i slično. Kod ove metode stacionarna faza je istraživani polimer koji je smješten u kolonu, te je on raščlanjen pomoću hlapljivih testnih otapala poznatih svojstava koje su nošene mobilnom fazom. Pomoću te metode može se izračunati Flory-Hugginsov parametar (interakcijski parametar) opisan jednadžbom 41

$$\chi_{1,2}^{\infty} = \ln\left(\frac{273{,}15\,R}{p_1^0 V_g M_{r,1}}\right) - \frac{p_1^0}{RT}(B_{11} - V_1) + \ln\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right) - (1 - \frac{V_1}{V_2}) \tag{41}$$

U jednadžbi $M_{r,\,1}$, predstavlja molekulsku masu testnog otapala, p_1^0zasićeni tlak para testnog otapala, B_{11} sekundarni virijalni koeficijent testnog otapala, V_g specifični volumen zadržavanja testnog otapala, V_1 molarni volumen testnog otapala, V_2 molarni volumen ispitivanog polimera te ρ_1 i ρ_2 gustoću testnog otapala i ispitivanog polimera.

Pomoću izračunate vrijednosti interakcijskog parametra i jednadžbe 42 može se izračunati parametar topljivosti,

$$\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{1,2}^{\infty}}{V_i} = \frac{2\delta_2}{RT}\delta_1 - \left(\frac{\delta_2^2}{RT} + \frac{\chi_s^{\infty}}{V_i}\right) \tag{42}$$

gdje δ_1 predstavlja parametar topljivosti za testno otapalo, a δ_2 parametar topljivosti za polimer [20].

S druge strane, može se odrediti HSP ukoliko se procijeni otapa li se ili ne dani polimer u otapalu. Otapala koja će otopiti polimer imat će vrijednost HSP-a blisku vrijednosti polimera. Princip određivanja jest da se polimer miješa sa različitim otapalima i bilježe se rezultati. Moguće je i teorijski izračunati, no to nije još uvijek najpogodnija metoda. Time su se najviše bavili Utracki i suradnici [21]. Oni su pretpostavili da se disperzijski faktor ne razlikuje mnogo među polimerima te su preko njega izračunavali preostala dva faktora HSP-a. U ovo su slučaju bile korištene i grupne kalkulacije. Trenutno je ovo najbolji pristup izračunavanju, no od budućnosti se očekuje više. U tablici 7. mogu se vidjeti vrijednosti HSP-a za neke polimere.[1]

Tablica 7. HSP vrijednosti za neke polimere [1]

Polimer	$\delta_d / \sqrt{Jm^{-3}}$	$\delta_p / \sqrt{Jm^{-3}}$	$\delta_h / \sqrt{Jm^{-3}}$
poli(vinil klorid)	18,6	8,8	5,8
polikloropren	19,5	4,3	3,1
polietilen	17,6	0,0	0,0
polipropilen	18,0	0,0	0,0
najlon 6,6	17,3	2,3	2,6
poli(metil metakrilat)	18,8	10,5	5,7
poli(akrilonitril)	20,0	15,1	7,9
polistiren	18,7	5,9	3,5
poli(vinil alkohol)	17,5	12,5	10,0
poli(vinil acetat)	20,9	11,3	9,7
poli(tetrfluoroetilen)	14,0	0,0	0,0

Najizravnija metoda za određivanje HSP-a kod polimera je određivanje njihove topljivosti u nizu proučenih otapala. Otapala moraju imati različite vrijednosti HSP-a. U tu se svrhu koriste i neke računalne analize koji na temelju podataka o otapalima, brzo daju odgovarajuća granična otapala. Postoji još nekoliko tehnika koje pokazuju različita ponašanja otapala sa polimerima. Kohezijski parametar za polimere može se dobiti proširivanjem odgovarajućih vrijednosti homologa manjih molekulskih masa. Određivanje jednokomponentnog parametra topljivosti (Hildebrandovog) više se koristi kod spojeva koji nemaju polarne, odnosno vodikove veze. Kod polimera se prednost daje višekomponentim parametrima topljivosti (Hansenov).[3]

8. Zaključak

Parametar topljivosti koristan je kod opisivanja postupaka kao što su miješanje, adsorpcija, otapanje i slično. Poznavanje podataka za parametre topljivosti bitno je kako bi se mogla predvidjeti interakcija između komponenti u nekoj smjesi, a i sama stabilnost te smjese. U moderno vrijeme zahvaljujući različitim istraživanjima dolazimo do novih spojeva. Parametar topljivosti igra ulogu u tome jer pomaže da se nove tvari uklope u tekuće sustave. Hildebrand je razvio teoriju o parametrima topljivosti na nepolarnim sustavima. Hansen je kasnije podijelio jednokomponentni parametar topljivosti na trokomponentni. Zahvaljujući tome prošireno je područje koje on obuhvaća. Možda najveću ulogu vidimo kod premaza i različitih boja. Sadržaj premaza je veoma složen i zahtjeva pažnju prilikom izrade. Svi materijali trebaju biti homogeno raspoređeni u smjesi. Na temelju podataka koji se nalaze u računalnim bazama, lako se teorija može pretvoriti u praksu. Također, parametar topljivosti važan je u farmaceutskoj industriji, gdje se nastoji procijeniti topljivost lijekova i njihova stabilnost. Što se tiče polimera, ne možemo govoriti direktno o parametru topljivosti s obzirom da su polimeri spojevi koji ne isparavaju, pa se ni parametar topljivosti ne može računati preko energije isparavanja. U tu svrhu se koristi metoda grupnih doprinosa, gdje se svojstva polimera određuju pomoću vrijednosti skupina od kojih se sastoje. Korištenjem metode pojednostavljuje se određivanje. Daljnja istraživanja na temu parametri topljivosti očekuju se u budućnosti.

9. Literatura

1. C. M. Hansen, Hansen solubility parameters – A user's handbook, second edition, CRC Press, 2007.

2. A. F. M. Barton, Solubility parameters, Chemistry department, Victoria University of Wellington, New Zealand, 1974.

3. M. Opalički, H. J. Mencer, Polimeri 15 (1994), 113-118.

4. https://coatings.specialchem.com/tech-library/article/practical-determination-and-application-of-hsp-for-the-paints-and-coatings-industry?utm_source=LK&utm_medium=Social&utm_campaign=Edito (30.08.2021.)

5. A. F. M. Barton, CRC handbook of solubility parameters and other cohesion parameters, second edition, CRC Press, Boca Raton, 1991.

6. J. H. Hildebrand, R. L. Scott, Regular solutions, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1962.

7. J. H. Hildebrand, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 76 (1979), 6040-6041.

8. H. Burrell, Interchem. Rev. 14 (1955), 3-16, 31-46.

9. https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Hansen%20Solubility%20Sphere.html (05.08.2021.)

10. S. Venkatram, C. Kim, A. Chandrasekaran, R. Ramprasad, J. Chem. Inf. Model, 59 (2019), 4688-4194.

11. J. P. Teas, J. Paint Technol., 40 (1968), 19-25.

12.D. Patterson, J. Polym. Sci. Part C, 16 (1968) 3379–3389

13. E. A. Guggenheim, J. Chem. Phys., 13 (1945), 253-261.

14. H. Wei Xiang, The Corresponding-States Theory and its Practise; Thermodynamic, Transport and Surface Properties od Fluids, Elsevier, Beijing, 2005.

15. M. Dunkel, Z. Phys. Chem., 42 (1928), 138

16. A. E. van Arkel, Trans. Faraday Soc., 42B (1946) ,81-84.

17. P. A. Small, J. Appl. Chem., 3 (1953), 71-80.

18. R. F. Blanks, J. M. Prausnitz, Ind. Eng. Chem. Fundam., 3 (1964), 1-8.

19. T. Kitak, A. Dumičić, O. Planinšek, R. Šibanc i S. Srčič, Molecules, 20 (2015), 21549–21568.

20. K. Adamska, A. Voelkel, Int. J. Pharm., 304 (2005), 11–17.

21. A. Luciani, M.F. Champagne, L. A. Utracki, Polym. Networks Blends, 6 (1996), 41–50.