

Министерство образования и науки России
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

А.В. Косточко, З.Т. Валишина, О.Т. Шипина

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР–РАСТВОРИТЕЛЬ

Учебное пособие

Казань
Издательство КНИТУ
2014

УДК 678.01:54
ББК Г713:Г57
К72

Косточко А. В.

Прогнозирование совместимости в системе полимер–растворитель : учебное пособие / А. В. Косточко, З. Т. Валишина, О. Т. Шипина; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2014. – 84 с.

ISBN 978-5-7882-1552-5

Представлена разработка программного комплекса на основе математической модели процесса совместимости в системе полимер–растворитель. Рассмотрены сведения по теории растворимости полимеров и методы определения параметров растворимости полимеров.

Предназначено для использования в процессе обучения магистров по дисциплине «Технология природных и искусственных полимеров», а также аспирантов по специальностям 05.17.07 «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ» и 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов».

Подготовлено на кафедре химии и технологии высокомолекулярных соединений.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты: д-р техн. наук, проф., науч. консультант
директора ФКП «ГосНИИХП» *Н. М. Ляпин*
д-р техн. наук, гл. науч. сотр. ФКП «Казанский
гос. казенный пороховой завод» *Е. Л. Матухин*

ISBN 978-5-7882-1552-5 © Косточко А. В., Валишина З. Т.,
Шипина О.Т., 2014
© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2014

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемое пособие посвящено разработке программного комплекса на основе математической модели процесса совместимости в системе полимер–растворитель.

Приведены краткие сведения по теории растворимости полимеров, а также методы определения параметров их растворимости.

В настоящее время накоплен огромный экспериментальный материал по результатам исследования физических свойств полимеров и органических жидкостей различной природы. Они необходимы в качестве исходных данных для построения математической модели процесса совместимости в системе нитрат целлюлозы–растворитель. В данной работе приведено обоснование выбора необходимых методов исследования. Решения, полученные в ходе поставленной задачи, представлены в наглядной форме в виде графиков.

Данное пособие предназначено для использования в процессе обучения магистров, изучающих дисциплину «Технология природных и искусственных полимеров», аспирантов по специальностям 05.17.07 «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ» и 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов», а также может быть полезно всем лицам, обучающимся по дисциплине «Химия и технология эфиров целлюлозы». Предлагаемая работа будет интересна и для широкого круга специалистов, работающих в области создания новых составов и композиций на основе природных и синтетических полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее сложных вопросов физической химии является взаимодействие полимеров с жидкостями, приводящее к их набуханию или растворению. Учет межмолекулярного взаимодействия полимер–растворитель и установление корреляций растворяющей способности растворителей по отношению к нитрату целлюлозы (НЦ) с энергетическими параметрами донорно-акцепторного взаимодействия, характеризующими это взаимодействие, и свойствами полученных композиций, представляет сложную теоретическую и практическую проблему.

Один из подходов к решению этой проблемы представляет теория растворов полимеров. В связи с этим рассмотрены вопросы, связанные с проблемой теоретического обоснования выбора растворителей для НЦ. Отсутствие научно-обоснованных критериев оценки растворяющих свойств различных низкомолекулярных веществ и, особенно, сложных многокомпонентных смесей по отношению к НЦ обуславливает эмпирический характер подбора растворителей для этого важнейшего полимера и делает поиск таких растворителей трудоемкой операцией.

В современной литературе [1-4] приводится возможность оценки совместимости и предсказания растворяющих свойств низкомолекулярных веществ по отношению к полимерам вообще и к НЦ в частности на основе теоретически обоснованного критерия – параметра растворимости (δ) и составляющих – дисперсионной, полярной и составляющей водородной связи.

Проведены поисковые исследования по расширению ассортимента индивидуальных растворителей для их использования в качестве растворителей для НЦ на основании разработанной математической модели процесса совместимости в системе нитрат целлюлозы–растворитель, которая позволяет проводить теоретическое обоснование выбора растворителей среди различных классов химических соединений для НЦ, исходя из представлений о δ как о мере средства компонентов системы.

Теоретическое обоснование выбора растворителей для НЦ связано с расширением областей применения и увеличением номенклатуры новых видов нитратцеллюлозных композиций.

Разработанный программный комплекс позволяет сделать рекомендации по выбору наиболее оптимальных растворителей или замене малодоступных растворителей в процессе изготовления связующего на основе НЦ, предназначенного для склеивания элементов и конструкций электронной техники и электровакуумной промышленности, а также прогнозировать растворимость НЦ в новых перспективных растворителях (пластификаторах) для изготовления композиционных порохов с регулируемыми свойствами, эффективно решать вопросы повышения безопасности переработки пироксилиновых порохов.

Для получения расчетных характеристик растворимости и совместимости компонентов нитратцеллюлозных материалов необходимо овладеть основами теории растворимости и научиться пользоваться разработанным программным продуктом.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОЦЕНКЕ РАСТВОРИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Рассмотрение теоретических вопросов в данной главе преследует вполне конкретную практическую цель – каким образом на основе современных представлений о растворах полимеров можно осуществлять выбор растворителей для нитратцеллюлозных материалов [5-6], а также оптимизировать и прогнозировать свойства растворных систем и покрытий на их основе [7].

В настоящее время существует несколько теорий, позволяющих количественно оценивать растворяющую способность растворителей по отношению к тем или иным полимерам. Сам факт существования нескольких теорий свидетельствует о том, что все они не лишены недостатков и имеют ряд ограничений. В последние годы на практике чаще всего используются две основные теории полимерных растворов: Флори–Хаггинса [9] и Гильдебранда–Скатчарда [2, 8] – в виде концепций трехмерного параметра растворимости. Теория Флори–Хаггинса применяется в основном при исследовании полимерных систем для оценки термодинамического сродства полимера и растворителя с помощью константы Флори–Хаггинса χ_1 , которую определяют экспериментально для каждой пары растворитель–полимер [10-11].

1.1. Основные положения теории Гильдебранда–Скатчарда

С давних пор в химической практике используется принцип: подобное растворяется в подобном. Это значит, что, например, полярные вещества хорошо растворяются в полярных растворителях, а не полярные – в не полярных. Полярность и неполярность – качественные характеристики. Имеется определенная корреляция растворимости веществ и их дипольных моментов [11-13], однако в ряде случаев этого недостаточно. Необходима более общая характеристика веществ, позволяющая оценить их растворимость.

В основу теории Гильдебранда–Скатчарда (теории регулярных растворов) положено понятие «плотность энергии

когезии» (ПЭК), представляющее собой отношение энергии испарения к мольному объему вещества $E/V_{\text{мол}}$ (в Дж/м³). Позднее было предположено использовать в качестве величины, определяющей растворимость, «параметр растворимости» δ – квадратный корень из плотности энергии когезии.

Согласно теории Гильдебранда–Скатчарда [8], растворение будет происходить при любых соотношениях компонентов, если мольная энтальпия смешения ΔH будет близка к нулю в уравнении

$$\Delta H = (\delta_1 - \delta_2)^2 V_1 \varphi_1 \varphi_2,$$

где δ_1, δ_2 – параметры растворимости компонентов; φ_1, φ_2 – объемные доли компонентов.

Из этого следует, что чем ближе значения параметров растворимости, тем лучше происходит смешение компонентов. Величина $(\delta_1 - \delta_2)^2 = \beta$ называется параметром совместимости, так как, определяя значение ΔH , она указывает на сродство смешиваемых компонентов.

Поскольку энергия испарения для полимеров не имеет смысла, физический смысл ПЭК заключается в энергонасыщенности единицы объема. Чтобы испарить жидкость, необходимо преодолеть межмолекулярное взаимодействие, которое осуществляется за счет трех типов.

Основной вклад в межмолекулярное взаимодействие вносят дисперсионные силы. Наличие дисперсионных связей является следствием флуктуации атомных диполей, образованных положительно заряженными ядрами и вращающимися вокруг них электронами. Дисперсионные силы являются единственными, связывающими молекулы насыщенных углеводородов.

Второй тип взаимодействия – полярное – обусловлен наличием диполей – постоянных или наведенных в слабополярных молекулах постоянными диполями другого вещества [13].

Взаимодействие третьего типа осуществляется за счет водородных связей, которые способны образовывать группы, являющиеся акцепторами протона. К таковым относятся группы –ОН, –СООН, –NH₂, –NH–,)СО и др. Большинство органических растворителей, кроме алифатических углеводородов, способны в той или иной степени образовывать водородные связи [14].

Поскольку плотность энергии когезии складывается из взаимодействия трех различных типов, то не удивительно, что имеют место случаи взаимной нерастворимости двух компонентов при одинаковых значениях плотности энергии когезии. Это бывает, когда у одного из компонентов определенный вид взаимодействия сильно отличается от взаимодействия того же типа другого компонента при равенстве плотностей энергии когезии. Для того что бы предсказать растворимость в таких случаях, необходимо разделить взаимодействие на три составляющие, т.е. найти показатели, отвечающие за каждый вид взаимодействия.

Если изобразить характеристики растворителей в трехмерном пространстве в виде точек с координатами x , y , z , соответствующих параметру растворимости, дипольному моменту и величине, которая определяет взаимодействие за счет водородных связей, то можно характеризовать растворимость полимеров в ряде растворителей областью, ограниченной в пространстве. Путем определения растворимости были получены объемные модели растворимости нитрата и ацетобутирата целлюлозы, ацетилцеллюлозы, сополимера винилхлорида с винилацетатом и полиметилметакрилата [2-3].

Хотя такая модель растворимости вполне удовлетворительно отражает реальное положение, она обладает существенным недостатком: показатели, определяющие отдельные типы взаимодействий, выражаются в различных единицах.

Хансенom [1] предложена трехмерная концепция параметра растворимости, в которой каждый из типов взаимодействия представлен в единой форме как компонент общего параметра растворимости δ – в $(\text{Дж}/\text{м}^3)^{1/2}$, т.е. в виде трех параметров растворимости, характеризующих каждый тип взаимодействия и выражающихся в одинаковых единицах:

$$\delta = \sqrt{\frac{E}{V_{\text{МОЛ}}}} = \sqrt{\frac{E_d + E_p + E_h}{V_{\text{МОЛ}}}} = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_a^2}$$

где $E_d + E_p + E_h$ – энергия дисперсионного и полярного взаимодействия и взаимодействия за счет водородных связей; δ_d ,