

УДК 541.64

МОДЕЛЮВАННЯ ТРИВИМІРНИХ ПАРАМЕТРІВ РОЗЧИННОСТІ

К. Ф. Базилюк

Розроблено моделі тривимірних параметрів розчинності для деяких типів розчинників на основі відповідної бази даних. Величини цих параметрів традиційно визначають експериментальним шляхом. Можливість аналітичного розрахунку даних параметрів дозволяє прогнозувати розчинність полімерів у відповідних розчинниках та автоматизувати процес підбору пар "розчинник—полімер".

Разработаны модели трехмерных параметров растворимости для некоторых типов растворителей на основании соответствующей базы данных. Величины этих параметров традиционно определяют экспериментальным путем. Возможность аналитического расчета данных параметров позволяет прогнозировать растворимость полимеров в соответствующих растворителях и автоматизировать процесс подбора пар "растворитель—полимер".

Для прогнозування розчинності полімера в різних органічних розчинниках, а також для попередньої оцінки сумісності полімерів один з одним або з пластифікаторами часто користуються такою характеристикою, як параметр розчинності δ (мДж/м³)^{0.5}. Здавалось би, що можливість обчислення параметра розчинності δ дає змогу однозначно прогнозувати розчинність полімера в різних розчинниках. Адже, згідно з теорією Гільдебранда—Скетчарда, розчинення відбуватиметься при будь-яких співвідношеннях компонентів, якщо молярна ентальпія їх змішування ΔH_o буде близькою до нуля в рівнянні

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

де δ_1, δ_2 — параметри розчинності компонентів; φ_1, φ_2 — об'ємні частки компонентів; V_1 — молярний об'єм компонента.

Звідси випливає, що чим ближчі за значенням параметри розчинності, тим краще повинні змішуватись компоненти. Проте відомо багато випадків, коли мала місце нерозчинність двох компонентів, незважаючи на однакові значення параметрів розчинності. Це, очевидно, можна пояснити тим, що міжмолекулярна взаємодія полімерів відбувається за рахунок:

- дисперсійних сил, що зв'язують молекули насичених вуглеводнів;
- полярних сил, обумовлених зв'язками диполів;
- сил, що спричиняються водневими зв'язками.

Нерозчинність двох компонентів з однаковими параметрами розчинності буде в тому випадку, коли в одного з компонентів певний вид міжмолекулярної взаємодії значно відрізняється від взаємодії того ж типу іншого компонента.

Хансеном [4] запропонована досить поширена сьогодні тривимірною концепція параметра розчинності:

$$\delta = \sqrt{\Delta E_o/V} = \sqrt{(E_d + E_p + E_h)/V} = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2},$$

де ΔE_o — енергія випаровування (мДж/моль); V — молярний об'єм речовини (м³/моль); E_d, E_p, E_h — енергія дисперсійної, полярної і водневої взаємодії (мДж/моль); $\delta_d, \delta_p, \delta_h$ — відповідні параметри розчинності (мДж/м³)^{0.5}.

Для визначення розчинності полімера в різних розчинниках порівнюють їх тривимірні параметри розчинності. При достатньо малій різниці цих величин в обох компонентах полімер повинен розчинятись у даному розчиннику (згідно з хімічною теорією, що подібне розчиняється в подібному). Очевидно, що це можливо тоді, коли величини тривимірних параметрів розчинності відомі. Проте дуже мало літературних джерел містять подібні дані. Переважно подаються лише параметри розчинності δ . Отже, доцільно знайти способи розрахунку тривимірних параметрів розчинності виходячи з інших відомих параметрів речовини. Такі формули запропоновано в роботі [2] для можливості визначення області розчинності ряду смол:

$$\delta_d = 9,55n_d - 5,55,$$

$$\delta_h = (4650A/V)^{1/2} + (550B/V)^{1/2} + (1250C/V)^{1/2} + (100D/V)^{1/2},$$

де n_d — показник заломлення 100% смоли; V — молярний об'єм елементарної ланки; A — кількість гідроксилів у сегменті; B — кількість простефірних зв'язків; C — кількість складнофірних зв'язків; D — кількість ароматичних кілець.

У роботі [3] подані емпіричні рівняння для розрахунку тривимірних параметрів розчинності вуглеводневих розчинників:

$$\delta_d = 9,55n_d - 5,55, \quad \delta_h = (3,06n_d - 4,3)/V,$$

де n_d — показник заломлення; V — молярний об'єм.

Для перевірки справедливості такого підходу в даній роботі проведено статистичний аналіз (з допомогою пакета Statistica) для розчинників різних типів на основі бази даних по розчинниках (299 записів). Досліджувалась наявність лінійної залежності кожного з параметрів $\delta_d, \delta_p, \delta_h$ від: MM — молекулярної маси (г); T — температури кипіння (°C); ρ_o — густини (г/см³); n_d — показника заломлення; V — молярного об'єму (м³/моль); nat — поверхневого натягу (мН/м).

Розрахунок кореляційних коефіцієнтів для параметра δ_d (табл. 1) показав, що для хлористих сполук найвищі коефіцієнти кореляції 0,9 і 0,83. Відповідно, для δ_d отримано регресійне рівняння (методом квазі-Ньютона):

$$\delta_d = 0,1961nat + 8,1916n_d + 0,1039. \tag{1}$$

Таблиця 1

Кореляційні коефіцієнти залежності δ_d від характеристик деяких типів розчинників

Тип розчинника	Характеристики					
	MM (г)	T (°C)	ρ_o (г/см ³)	n_d	nat (мН/м)	$V \cdot 10^6$ (м ³ /моль)
Хлористі сполуки	0,04	0,70	0,18	0,83	0,90	-0,16
Кетони	0,42	0,75	0,98	0,45	0,98	0,05
Спирти	0,68	0,57	0,55	0,62	0,48	0,56

Коефіцієнт кореляції R підтверджує наявність тісної лінійної залежності, оскільки він дорівнює 0,913.

Спроба отримати залежність, подібну до (1), для кетонів дала регресійне рівняння

$$\delta_d = 0,2046nat - 3,9291n_d + 16,1745 \quad (2)$$

з кореляційним коефіцієнтом $R = 0,99$. Такий високий коефіцієнт кореляції забезпечує можливість використання даної формули для розрахунку дипольного параметра розчинності кетонів.

Статистичні обрахунки за даними спиртів не дали подібних результатів. Обчислені кореляційні коефіцієнти (табл. 1) не виявили явних лінійних залежностей між δ_d і будь-яким іншим параметром (усі коефіцієнти кореляції менші від 0,7).

Подібні розрахунки проведено для полярного параметра розчинності (табл. 2). Як бачимо, високі коефіцієнти кореляцій для розчинників усіх трьох типів відповідають параметрам MM , n_d і V . Це означає, що доречно будувати регресійні лінійні залежності полярного параметра розчинності від молекулярної маси, показника заломлення і молярного об'єму.

Таблиця 2

Кореляційні коефіцієнти залежності δ_p від характеристик деяких типів розчинників

Тип розчинника	Характеристика					
	MM (г)	T (°C)	ρ_o (г/см ³)	n_d	nat (мН/м)	$V \cdot 10^6$ (м ³ /моль)
Хлористі сполуки	-0,97	-0,55	-0,87	-0,75	0,27	-0,86
Кетони	-0,87	-0,58	-0,07	-0,83	-0,04	-0,99
Спирти	0,85	-0,91	0,51	-0,90	-0,43	-0,82

Для різних типів розчинників отримано регресійні рівняння та коефіцієнти кореляції:
для хлористих сполук

$$\delta_p = -0,1044MM + 45,6889n_d - 0,0306V - 47,9517, R = 1; \quad (3)$$

для кетонів

$$\delta_p = 0,1777MM - 53,0252n_d - 0,1288V + 81,2949, R = 0,98; \quad (4)$$

для складних ефірів .

$$\delta_p = -1,1091MM + 180,513n_d + 0,7420V - 216,895, R = 0,99. \quad (5)$$

Наведені результати дозволяють розраховувати значення тривимірних параметрів розчинності за відомими характеристиками для тих розчинників, для яких вони не були визначені експериментально. Отримані моделі дають можливість визначати сумісність полімера та розчинника, скорочують експериментальні дослідження, служать підставою для прогнозування властивостей розчинників і для подальшої автоматизації процесу знаходження пари "полімер—розчинник".

1. Гильдебранд Д. Растворимость неэлектролитов. Пер. с англ./Под ред. М.И.Темкина. 1938. 2. Лоев А.М., Лаврищев Л.П. Метод подбора растворителей для лакокрасочных материалов // Лакокрасочные материалы. 1977. №4. С.4—10. 3. Стекольников М.Н. Углеводородные растворители: Свойства, производство, применение. Справочное изд. М., 1986. 4. Hansen С.М. The three-dimensional solubility parameter-key to component affinities. 1. Solvents, plasticizers, polymers and resins. 2. Dyes, emulsifiers, mutual solubility and compability, and pigments. J. Paint. Technol., 1967, 39, N 505, p. 104—117; N 511, p. 505—510.