

А. В. Косточко, З. Т. Валишина, О. Т. Шипина,
И. Н. Ахмадуллин

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА СОВМЕСТИМОСТИ В СИСТЕМЕ НИТРАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ-РАСТВОРИТЕЛЬ

Ключевые слова нитрат целлюлозы, растворитель, математическая модель, процесс совместимости.

Построена математическая модель процесса совместимости в системе нитрат целлюлозы – растворитель на основании обобщенных данных по теории растворимости полимеров, а также методов определения параметра растворимости полимеров. Разработан программный комплекс, выполняющий расчет процесса совместимости в системе полимер - растворитель. Полученные решения для поставленной задачи представлены в наглядной форме в виде графиков.

Keywords: cellulose nitrate, solvent, mathematical model, compatibility process.

The mathematical model of compatibility process in system cellulose nitrate - solvent on the basis of the generalised data under the theory of solubility of polymers, and also methods of definition of parameter of polymers solubility is constructed. The program complex which is carrying out calculation of process of compatibility in system polymer - solvent is developed. The received decisions for a task in view are presented in the evident form in the form of schemes.

Введение

Отсутствие научно-обоснованных критериев оценки растворяющих свойств различных низкомолекулярных и высокомолекулярных веществ и, особенно, сложных многокомпонентных смесей по отношению к нитрату целлюлозы (НЦ) обуславливает эмпирический характер подбора растворителей для этого важнейшего полимера и делает поиск таких растворителей трудоемкой операцией.

Изучение сложных физико-химических процессов, протекающих при пластификации НЦ, возможно лишь при использовании комплексного подхода, учитывающего термодинамический, молекулярно-кинетический и структурно-морфологический аспекты [1-3].

В литературе [1-2,4] приводится возможность оценки совместимости и предсказания растворяющих свойств низкомолекулярных и высокомолекулярным 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.

В связи с расширением областей применения и увеличением номенклатуры высококачественных видов НЦ [5] теоретическое обоснование выбора растворителей для изготовления нитратцеллюлозных композиций является весьма актуальным.

Задачами данной работы являются определение области растворимости нитратов целлюлозы в различных органических жидкостях, используя расчетные данные теории параметров растворимости и разработка комплекса программ построения области растворимости на основании математической модели.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовались образцы НЦ с различным содержанием азота и степенью полимеризации (табл.1) и органические соединения различной природы с известными [2,4] и

рассчитанными значениями когезионных составляющих параметра растворимости.

Рассчитанные параметры растворимости для изученных образцов НЦ и органических соединений приведены в таблице 1. Растворители: №1- диэтилкарбонат; №2- изоамилацетат; №3- этиловый спирт.

Обсуждение результатов

В настоящее время существует несколько теорий, позволяющих количественно оценивать растворяющую способность органических соединений 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: Гильдебранда – Скотчарда и Хансена в виде концепций трехмерного параметра растворимости [1-2] и Флори – Хаггинса [6], 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 [7].

При использовании трехмерного параметра растворимости, растворимость полимера выражается объемной областью. Хотя параметр растворимости можно получить расчетным путем, область растворимости полимера в настоящее время определяют только экспериментально, изучая растворимость данного полимера в растворителях с различными параметрами растворимости. Для этой цели готовят объемные модели с осями координат, соответствующими тройным параметрам растворимости. Если число исследованных растворителей достаточно велико, можно ограничить в пространстве область растворимости данного полимера. Приняв масштаб оси дисперсионного параметра в два раза меньше, чем осей дипольного и водородного параметров, Хансен показал, что область

растворимости полимера может быть изображена в виде сферы радиуса R_0 . Им была исследована растворимость 32 полимеров, что дало возможность определить координаты центра растворимости и радиус сферы $R_{0,5}$. Исходя из этого, полимер должен растворяться в данном растворителе в том случае, если $R_0 > R_A$:

$$R_A = \sqrt{4(\delta_{d,2} - \delta_{d,1})^2 + (\delta_{p,2} - \delta_{p,1})^2 + (\delta_{h,2} - \delta_{h,1})^2}$$

где R_A - расстояние от центра растворимости полимера до координат параметра растворимости растворителей; индексы 1 и 2 относятся к растворителю и полимеру соответственно.

Хансен отмечает, что отклонения в ту или иную сторону от этого правила незначительны: около 2,5% исследованных растворителей растворяют полимеры в области $R_{0+0,5}$ и примерно 2,5% растворителей не растворяют полимер в области $R_{0-0,5}$.

Для наглядности иллюстрирования области растворимости можно использовать проекции сферы растворимости на плоскости с осями

$$\delta_p - \delta_h, \delta_p - \delta_d, \delta_h - \delta_d \text{ (рис. 1).}$$

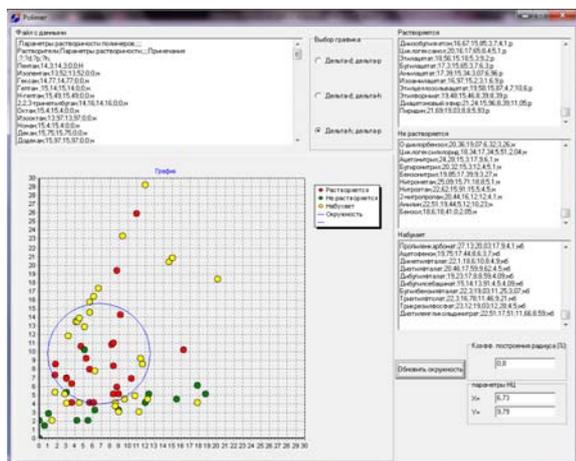


Рис. 1 - Проекция сферы растворимости на плоскости с осями $\delta_h - \delta_p$ для НЦ (N=12,2%)

На практике очень редко используются индивидуальные растворители. Это обусловлено как экономическими соображениями, так и технологическими требованиями.

Для расчета параметра растворимости смеси растворителей применяется формула:

$$\delta_{см} = \frac{x_1 V_1 \delta_1 + x_2 V_2 \delta_2 + \dots + x_i V_i \delta_i}{x_1 V_1 + x_2 V_2 + \dots + x_i V_i}$$

где x_i - мольная доля компонента; V_i - мольный объем компонента.

$$x_i = \frac{C_i}{\frac{C_1}{M_1} + \frac{C_2}{M_2} + \dots + \frac{C_i}{M_i}}$$

где C_i - концентрация компонента, % (масс).

Из формулы видно, что при разных мольных объемах, параметр растворимости - величина аддитивная. Даже при различных мольных объемах при-

ближенно можно считать, что на плоскости с координатами параметров растворимости точка, соответствующая параметру растворимости смеси, лежит на прямой, соединяющей точки с координатами двух компонентов. Это позволяет, ориентировочно, проводить выбор растворителей графическим методом. Для этого на плоскость с координатами параметров растворимости, например, на треугольную диаграмму, наносят область растворимости полимера, руководствуясь литературными или экспериментальными данными. На той же диаграмме отмечают координаты параметров предлагаемых для использования растворителей. Соединяя их прямыми линиями, подбирают смесь, параметр которой располагается на прямой возможно ближе к центру области растворимости.

При использовании смесей, состоящих из трех и более растворителей, задача графического нахождения параметров растворимости смеси усложняется. Однако можно приблизительно оценить координаты параметра смеси. Для этого координаты параметров растворимости компонентов соединяют попарно, находят точки, соответствующие их соотношению, которые принимают за параметры растворимости бинарных смесей, условно считая их индивидуальными растворителями, и проделывают с этими координатами аналогичную операцию. При увеличении числа компонентов точность графического способа уменьшается. Очевидно, для смесей, состоящих более чем из четырех компонентов, применять графический способ нецелесообразно.

При нахождении трехмерного параметра растворимости смеси растворителей рассчитывают отдельно дисперсионный, полярный и водородный параметры, а затем общий параметр как их векторную сумму.

Рассматривая процесс с термодинамической точки зрения, можно отметить, что в литературе практически отсутствуют сведения о применении параметра растворимости для оценки взаимодействия НЦ с легколетучими растворителями.

В данной работе сделана попытка создания математической модели на основе теоретического обоснования выбора растворителей для НЦ исходя из представлений о параметре растворимости (δ) как меры сродства компонентов системы. Согласно Гильдебранду для обеспечения совместимости растворителей с НЦ необходимо иметь минимальное значение разности $(\delta_1 - \delta_2)^2$, которая определяет энтальпию смешения, а для жесткоцепных полимеров последняя является важнейшей характеристикой процесса растворения

$$\Delta H_{см} = V_1 V_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \cdot V_{см}$$

где V_1, V_2 - объемные доли первого и второго компонентов (или полимера и растворителя); $V_{см}$ - мольный объем смеси.

Величина $(\delta_1 - \delta_2)^2$ называется параметром совместимости (β).

Таким образом, условием совместимости является равенство или близость (разница в 1-2 единицы) значений параметров растворимости полимера и растворителя, а также их составляющих, ответственных

за дисперсионные (δ_d) полярные (δ_p) и водородные (δ_H) силы взаимодействия.

В ходе работы были проанализированы по параметрам растворимости различные низкомолекулярные вещества – представители разных классов органических соединений (103 соединений). Для этих веществ использовали рассчитанные параметры растворимости, которые сравнивались с экспериментальными данными. Значения δ для НЦ (N=12,2%) и низкоазотного НЦ представлены в табл. 1.

Таблица 1 - Параметры растворимости ряда органических растворителей и параметры совместимости растворителей с НЦ (N=12,2%) для ЭВП в сравнении с параметрами для низкоазотного НЦ

Растворитель	δ (кал/см ³) ^{1/2}	Параметр совместимости β , кал/см ³	
		Образец НЦ, N= 11,2% СП= 240 $\delta=11,25$ (кал/см ³) ^{1/2}	Образец НЦ N= 12,2% СП= 230 $\delta=10,99$ (кал/см ³) ^{1/2}
1	8,61	6,812	5,664
2	9,64	2,496	1,823
3	13,0	3,168	4,040

Как видно из результатов, наблюдается, в основном, хорошая сходимость расчетных и экспериментальных значений δ [4], что свидетельствует о правомерности вообще расчетного метода. Это особенно важно при определении δ - растворителей, используемых впервые.

Для достаточно точного расчета параметров растворимости необходимо использовать 18 инкрементов (ΔE_f^*), которые приведены в [2]. Расчетные методы определения параметров растворимости распространены и на полярные вещества. При этом предложено представить в виде аддитивной суммы не только энергию когезии (ΔE_f^*) но и мольные объемы ΔV_f . Для каждого атома и различных атомных группировок рассчитываются ΔV_f или используются табулированные значения, приведенные в [2].

Используя данные в [1-2,4] и структурные формулы элементарного звена НЦ, рассчитывают значения их параметров растворимости.

Математическая модель

Исходные данные (параметры растворимости) низкомолекулярных органических соединений взяты из источников [1-2,4].

1. Находим расстояние от центра окружности (параметры растворимости НЦ) до каждой растворимой точки. Общий вид формулы имеет вид:

$$r = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2},$$

где X_1 – координаты центра окружности; X_2 – координаты растворимой точки.

В нашем случае эта формула примет следующий вид:

$$r = \sqrt{(x_1 - x_i)^2 + (y_1 - y_i)^2}$$

где X_1 – координаты центра окружности, которые равны параметрам растворимости НЦ в зависимости от вида графика; X_i – координаты i -ой растворимой точки.

Программный вид данной формула имеет вид:
 $r[i].value := \text{sqrt}(\text{sqrt}(\text{grafik1}[i].x - cx) + \text{sqrt}(\text{grafik1}[i].y - cy))$

2. Сортируем по степени удаленности от центра, т.е. в массив будут записываться расстояния r , начиная с самого маленького и по мере возрастания этой величины.

3. Вводится ограничение - в круг ввести только 80% растворимых точек; получаемый радиус будет равен расстоянию до последней из 80% растворимой точки:

$$radius = r_i$$

$$i = [\text{round}(\text{coeff} * \text{length}(r))]$$

где

round – математическое округление до целого;

coeff – коэффициент построения радиуса, т.е. сколько процентов растворимых точек вблизи центра берем в окружность;

length – возвращает количество расстояний от центра до каждой растворимой точки в отсортированном массиве.

В программном виде данная процедура имеет вид:

$$radius := r[\text{round}(\text{coeff} * \text{length}(r)) - 1].value$$

Программный комплекс

Для запуска программного комплекса необходимо зайти в каталог с данной программой и двойным щелчком мыши нажать на файле «Polimer». На экране появится главное окно программы (рис. 1). На главном окне программы отображены файл с входными данными («Файл с данными»). Для удобства представления входные данные растворителей разбиты на 3 категории «Растворяется», «Не растворяется» и «Набухает». Также предоставлен график зависимости с точками соответствующие с входными данными. Необходимо выбрать тот график зависимости, который мы хотим посмотреть, т.е. выбираем на верхней панели один из трех вариантов:

- Дельта-d – Дельта-p;
- Дельта-d – Дельта-h;
- Дельта-p – Дельта-h.

Для построения окружности необходимо ввести параметры растворимости НЦ и коэффициент построения радиуса, который необходимо учесть. После выбора графика и ввода данных нажав на кнопку «Обновить окружность» мы получаем искомый результат (рис. 1). Просмотреть информацию параметров растворимости о точке любого вида и сравнить их параметрами НЦ можно нажав левой кнопкой мыши на любой точке. Так же отображается информация о радиусе. Информацию о точке можно посмотреть на любом из графиков.

Построение круга растворимости для НЦ с содержанием азота N=12% приведено на рис 1.

НЦ с содержанием азота N=12% имеет параметры: $\delta_{\text{д}} = 18,76$ МДж/м³; $\delta_{\text{ф}} = 9,79$ (МДж/м³);

$\delta_{\text{н}} = 6,73$ МДж/м³

Заключение

Математическая модель позволяет проводить теоретическое обоснование выбора растворителей среди различных классов химических соединений для НЦ, исходя из представлений о δ как меры сродства компонентов системы. На основании полученных результатов, возможно, сделать рекомендации по выбору наиболее оптимальных растворителей или замене дефицитных растворителей в процессе изготовления связующего на основе НЦ для электровакуумной промышленности (ЭВП) [5], прогнозировать растворяющую способность новых смесей растворителей и осуществлять выбор наиболее эффективного пластификатора для НЦ, применительно, к пироксилиновым порохам. [8].

Большое практическое значение имеют комбинированные растворители, состоящие из одного или двух активных растворителей, одного или нескольких скрытых растворителей и разбавителей со слабым растворяющим действием (табл.1).

Литература

1. Hansen C. Encyclopedia of chemical technology/ C. Hansen, Beerbower.- Kirk-Othmer, 1971.- p.889.
2. Аскадский, А.А. Химическое строение и физические свойства полимеров/ А.А. Аскадский, Ю.И. Матвеев.- М.: Химия, 1983.- 248с.
3. Ермаков, С.Н. Совместимость полимеров. Термодинамические и химические аспекты //Пластические массы.- 2012.-№ 4.- С.32-33.
4. Концепция параметра растворимости и ее применение для прогнозирования растворимости полимеров. Учебное пособие/Казанск. госуд. технол.ун-т,; сост.: Г.Р.Стрекалова, А. В. Косточко, О. Т. Шипина – Казань, 2006 .- 135с.
5. Валишина, З.Т. Структура и свойства новых типов азотнокислых эфиров целлюлозы/З.Т. Валишина, А.В. Косточко, О.Т. Шипина, Р.Ф.Гатина, Ю.М.Михайлов// Вестник Казанск. технолог. ун-та.-2010.-№ 9.- С.281-290.
6. Тагер А.А. Физикохимия полимеров.3-е изд. М.: Химия, 1978.-544с.
7. Тагер А. А. Влияние степени замещения нитратов целлюлозы на термодинамическое сродство к формальглицерину//А.А.Тагер, Н.И.Шильникова, В.Ф.Сопин, Г.Н. Марченко// Высоком. соед. Сер.Б.-1989.-Т.31.-№ 4.- С.246-248.
8. Гиндич, В.И. Технология пироксилиновых порохов. Т.1. Производство нитратов целлюлозы и регенерация кислот/ В.И. Гиндич; под общей редакцией А.Г.Корсакова.- Казань.:1995.-549с.

© А. В. Косточко - д.т.н., проф., зав. каф. ХТВМС КНИТУ, htvms@kstu.ru; З. Т. Валишина - к.х.н., доцент той же кафедры, zimval1@yandex.ru; О. Т. Шипина - д.т.н, профессор той же кафедры, htvms@kstu.ru; И. Н. Ахмадуллин – асп. той же кафедры.