ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 662.74:552

ПРОСТОЙ СПОСОБ ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРА РАСТВОРИМОСТИ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© А. М. Гюльмалиев, Л. А. Зекель, А. У. Дандаев, А. Е. Батов, М. Х. Кадиева, Э. Э. Магомадов, Х. М. Кадиев

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: gyulmaliev@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 15 апреля 2020 г.
После доработки 30 сентября 2020 г.
Принята к публикации 6 ноября 2020 г.

Исследование относится к проблеме подбора растворителя для органических полимеров при их химической переработке. На основе метода расчета параметра растворимости малых молекул и полимерных материалов А. А. Аскадского с использованием структурных элементов молекул предложены простые расчетные схемы. На примере малых молекул и полимеров показано, что построенные методы по точности не уступают методам Аскадского, Смолла и Ван Кревелена. Предложенные схемы позволяют вычислить параметр растворимости и найти приемлемые растворители полимерного материала с известным значением параметра растворимости. Схемы апробированы на конкретных примерах и показана возможность их применения для подбора растворителя.

Ключевые слова: *параметр растворимости; полимеры; растворитель; матрица структурных единиц*
DOI: 10.31857/S0044461821010084

Разработка эффективных методов утилизации полимерных отходов, количество которых с каждым годом все больше растет [1], необходима для решения двух важных задач одновременно — получения сырья для повторного органического синтеза и улучшения экологической обстановки. Одним из перспективных методов вторичной переработки синтетических органических и биополимерных материалов является процесс их гидрокаталитической переработки. На первом этапе процесса проводится подготовка сырья к гидрогенизации путем перевода полимерных материалов в жидкое состояние термообработкой в среде органических растворителей. В качестве растворителей можно использовать как отдельные индивидуальные соединения, так и их смеси. Еще в 1951 г., исследуя физическую природу растворимости полимеров в различных растворителях, Дж. Гильдебранд установил, что растворение одного вещества в ряде растворителей связано с их «внутренним давлением» [2]. Он назвал величину энергии испарения 1 см^3 вещества $\left(\frac{\Delta E_0}{V}\right)$ «плотностью энергии когезии» и ввел в рассмотрение параметр δ, характеризующий растворимость данного вещества:

$$\delta^2 = \frac{\Delta E_0}{V}, \quad (1)$$

где $\Delta E_0 = \Delta H_0 - RT$, ΔH_0 — скрытая теплота испарения жидкости, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, V — мольный объем.

Согласно определению Гильдебранда два вещества будут растворяться друг в друге, если параметры растворимости их близки. При поиске лучших органических растворителей полимера часто оказывается

достаточным совпадение параметров растворимости Гильдебранда δ самого полимера и жидкости с точностью до ±1.5 (кал·см$^{-3}$)$^{0.5}$ [2, 3]. Для полимеров регулярного строения параметр δ вычисляется для элементарного фрагмента.

Для малых молекул параметр растворимости δ определяется по экспериментальным данным, тогда как теплоту испарения ΔH_0 для макромолекул экспериментально определить невозможно из-за того, что при температуре кипения они разлагаются. В литературе к настоящему времени предложены различные варианты расчетной схемы параметра δ.* Все они базируются на методе Гильдебранда с различными подходами к расчету параметра ΔH_0. В связи с этим интересно отметить метод Смолла и Ван Кревелена,** в котором авторы ввели в рассмотрение структурные инкременты органических соединений и в предположении, что их константы притяжения F_i и объемы V_i являются аддитивными величинами, для расчета параметра растворимости δ предложили формулу

$$\delta = \frac{\Sigma_i F_i}{\Sigma_i V_i}.$$

Следует отметить, что теоретическая оценка величины ΔH_0, характеризующей энергию межмолекулярных взаимодействий, не простая задача. Поэтому разными авторами для расчета ΔH_0 применяются различные приближения. В настоящее время широко применяется метод расчета Хансена, согласно которому энергию межмолекулярных взаимодействий разделяют на составляющие компоненты (дисперсионные, полярные и водородные связи), что является сложной задачей [4, 5]. Авторами [6] на основе фундаментальных представлений о строении вещества выведен алгоритм расчета параметра растворимости δ как для малых органических молекул-растворителей, так и различных классов полимерных молекул. Для вычисления мольных объемов по аддитивной схеме $V = \sum \Delta V_i$, где ΔV_i — инкремент объема i-того атома, вычисляется как объем сферы этого атома минус объемы шаровых сегментов, отсекаемых на этой сфере соседними валентно-связанными атомами:

$$\Delta V_i = \frac{4}{3}\pi R^3 - \sum_i \frac{1}{3}\pi h_i^2(3R - h_i), \qquad (2)$$

где h_i — высота сегмента,

$$h_i = R - \frac{R^2 + d_i^2 - R_i^2}{2d_i}, \qquad (3)$$

d_i — длина связи между двумя атомами, R_i — ван-дер-ваальсовы радиусы соседних валентно-связанных атомов.***

Для оценки относительной доли занятого объема в общем объеме вещества используется коэффициент молекулярной упаковки k [4]:

$$k_i = \frac{V_{\text{собственный}}}{V_{\text{общий}}} = \frac{\mathrm{N_A}\sum_i \Delta V_i}{V_{\text{общий}}}, \qquad (4)$$

где $\mathrm{N_A}$ — число Авогадро, $V_{\text{общий}}$ — мольный объем молекулы, $V_{\text{собственный}}$ — собственный объем 1 моль молекулы.

В итоге расчет параметра растворимости δ сводится к формуле [6]

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_i \Delta E_i^*}{\mathrm{N_A}\sum_i \Delta V_i}}. \qquad (5)$$

Уравнение (4) примечательно тем, что оно применимо в равной степени как к малым молекулам, так и полимерам. Величины $\Delta E_i^* = kE$ — энергия когезии жидкости и ΔV для различных типов структурных элементов органических молекул табулированы.

При практическом применении формулы (5) возникают следующие затруднения: расчетная схема параметра растворимости δ для конкретных случаев достаточно трудоемкая, применение метода к смеси растворителей требует дополнительных исследований.

Цель работы — упростить расчетную схему по формуле (5), сделав ее более простой для поиска эффективных растворителей полимерных материалов, сохранив при этом точность вычисления параметра растворимости δ.

Методы исследования

Суть нашего подхода заключается в следующем: введение в рассмотрение набор структурных элементов — базисных функций для расчета величин $\sum_i \Delta E_i^*$, $\mathrm{N_A}\sum_i \Delta V_i$ и получение линейных корреляционных уравнений по данным тестовых молекул. Для иллюстрации расчетного метода перечень некоторых структурных элементов и их обозначения приведены в табл. 1.

Выбор базиса, состоящего из таких структурных элементов, хорош тем, что в нем учитываются все атомы, входящие в молекулу, гибридные состояния sp^2 и sp^3 базисных углеродных атомов, их окруже-

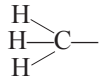
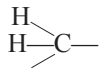
* *Нестеров А. Е.* Свойства растворов и смесей полимеров. Справочник по физической химии полимеров. Т. 1. Киев: Наук. думка, 1984. С. 19–24.

** Там же.

*** Там же.

Таблица 1

Перечень некоторых структурных элементов для расчета параметра растворимости

Структурный элемент	Код	Структурный элемент	Код
	C33		C21
	C32		C20
	C31	—OH	OH
	C30	—COOH	COOH
	C22		COC

ние водородными атомами. Отметим, что поскольку величины энергия и объем являются аддитивными, расчет их линейной функции в базисе структурных элементов из табл. 1 оправдан.

Эффективность такого базиса для расчета термодинамических функций, которые также являются аддитивными, показана в работах [7–9]. Принятые структурные элементы (табл. 1) близки к структурным элементам в методе Смолла и Ван Кревелена [6], однако предлагаемая расчетная схема параметра растворимости на их основе отличается.

Обсуждение результатов

Любое аддитивное свойство вещества Ψ может быть представлено в виде линейной функции свойств ее составляющих ξ_i:

$$\Psi_j = \sum_i^n x_i \xi_i;\ j = 1, 2, \ldots, m, \qquad (6)$$

где n — количество структурных единиц; x_i — количество i-той структурной единицы (дескриптора) в тестовой молекуле j и ξ_i — ее вклад в свойство Ψ; m — число тестовых молекул, подобранных для нахождения значения i-того структурного элемента, $m \geq n$.

Величины ξ_i определяются из матричного уравнения методом наименьших квадратов:

$$\|\xi\| = \|x^T x\|^{-1} \|x^T \Psi\|, \qquad (7)$$

$$\|\Psi\| = \begin{Vmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \Psi_m \end{Vmatrix}; \quad \|x_{mn}\| = \begin{Vmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdot & \cdot & \cdot & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & \cdot & \cdot & \cdot & x_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & & & \cdot \\ x_{m1} & x_{m2} & \cdot & \cdot & \cdot & x_{mn} \end{Vmatrix}; \quad \|\xi\| = \begin{Vmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \xi_n \end{Vmatrix},$$

где $\|\xi\|$ — вектор структурных единиц n, $\|x\|$ — прямоугольная матрица размерностью $(m \cdot n)$, $\|\Psi\|$ — вектор тестовых молекул размерностью m, $\|x^T\|$ — транспонированная к $\|x\|$ матрица.

Матрица $\|x\|$ приведена в табл. 2. Мы рассмотрели два варианта определения δ по тестовым соединениям.

Вариант I. По формуле (5) для $\Delta E = \sum_i \Delta E_i^*$ и $\Delta V = N_A \sum_i \Delta V_i$ использовали данные из [4, 6]. Результаты расчета ΔE, ΔV и расчетного значения параметра растворимости δ_I, а также для сопоставления их экспериментальные значения $\delta_э$ [6] приведены в табл. 3.

Как видно из данных табл. 3, согласие расчетных (δ_I) и экспериментальных ($\delta_э$) данных хорошее. Решением матричного уравнения (7) получены следующие корреляционные уравнения:

— для расчета энергии взаимодействия по структурным элементам

$$\begin{gathered} \Delta E = \sum_i \Delta E_i^* = 453.16128C33 + 726.115C32 + \\ + 725.8986C31 + 17.499414C22 + \\ + 721.42582C21 + 855.25794C20 + \\ + 4057.4583OH + 1377.3061COC + \\ + 5052.8387COOH, \end{gathered} \qquad (8)$$

— для расчета молекулярного объема по структурным элементам

$$\begin{gathered} \Delta V = N_A \sum_i \Delta V_i = 14.4304C33 + \\ + 10.1957C32 + 6.1709C31 + \\ + 13.1753C22 + 8.6829C21 + \\ + 4.5999C20 + 8.2510OH + 5.8365COC + \\ + 18.9696COOH. \end{gathered} \qquad (9)$$

Таблица 2

Матрица структурных единиц тестовых молекул

Молекула	x_i								
	C33	C32	C31	C22	C21	C20	OH	COC	COOH
Пентан	2	3	0	0	0	0	0	0	0
Гексан	2	4	0	0	0	0	0	0	0
Гептан	2	5	0	0	0	0	0	0	0
Октан	2	6	0	0	0	0	0	0	0
Нонан	2	7	0	0	0	0	0	0	0
Декан	2	8	0	0	0	0	0	0	0
Бензол	0	0	0	0	6	0	0	0	0
Нафтал	0	0	0	0	8	2	0	0	0
Толуол	1	0	0	0	5	1	0	0	0
Мезитлен	3	0	0	0	3	3	0	0	0
Стирол	0	0	0	1	6	1	0	0	0
Этанол	1	1	0	0	0	0	1	0	0
Уксусная кислота	1	0	0	0	0	0	0	0	1
Диэтиловый эфир	2	2	0	0	0	0	0	1	0
Изопен	3	1	1	0	0	0	0	0	0
Изопрен	1	0	0	2	1	1	0	0	0
Этиленгликоль	0	2	0	0	0	0	2	0	0
Фенол	0	0	0	0	5	1	1	0	0
Глицерин	0	2	1	0	0	0	3	0	0
Метанол	1	0	0	0	0	0	1	0	0
Диоксан	0	4	0	0	0	0	0	2	0

Уравнения (8) и (9) удобны тем, что для любого органического соединения, содержащего такие структурные элементы, можно с хорошей точностью вычислить $\delta_р = \sqrt{\Delta E/\Delta V}$. Кроме того, по коэффициентам при структурных элементах можно целенаправленно подобрать растворитель с заданным значением параметра δ.

Вариант II. Для получения корреляционных уравнений используются экспериментальные значения параметра растворимости $\delta_э$ (кал·см$^{-3}$)$^{0.5}$ и мольные объемы V (см^3·моль$^{-1}$) тестовых молекул [6]. Энергия межмолекулярного взаимодействия определяется по формуле

$$\Delta E_i = \Delta V_i \delta_i^2. \qquad (10)$$

Аналогично первому варианту решением матричного уравнения (7) получены следующие корреляционные уравнения:

— для расчета энергии межмолекулярного взаимодействия

$$\begin{gathered}\Delta E = 1440.9501C33 + 1074.2385C32 + \\ + 78.072296C31 + 714.43777C22 + \\ + 1217.1359C21 + 981.93910C20 + \\ + 5995.9107OH + 1865.1030COC + \\ + 7608.3699COOH,\end{gathered} \qquad (11)$$

— для расчета молекулярного объема

$$\begin{gathered}\Delta V = 31.295590C33 + 16.790905C32 + \\ 6.5089851C31 + 26.054514C22 + \\ + 14.978392C21 +.76970526C20 + \\ + 10.907515OH + 9.2999546COC + \\ + 25.704410COOH.\end{gathered} \qquad (12)$$

По формулам (10)–(12) вычисляются значения δ_{II}, ΔE и ΔV (табл. 4). Как видно из данных табл. 4, согласие вычисленных значений δ_{II} с экспериментальными данными удовлетворительное.

На рисунке сопоставлены результаты расчетов δ тестовых молекул по трем вариантам δ_I, δ_{II}, δ_A с

Таблица 3

Результаты расчетов по структурным элементам x_i энергии взаимодействия $\Delta E = \sum_i \Delta E_i^*$, молекулярного объема $\Delta V = N_A \sum_i \Delta V_i$, параметра растворимости δ_I

Молекула	x_i									ΔE, кал	ΔV, см^3·моль$^{-1}$	δ_I	$\delta_э$ [6]
												(кал·см$^{-3}$)$^{0.5}$	
Пентан	2	3	0	0	0	0	0	0	0	3084.7	59.448	7.20	7.02
Гексан	2	4	0	0	0	0	0	0	0	3810.8	69.644	7.40	7.3
Гептан	2	5	0	0	0	0	0	0	0	4536.9	79.839	7.54	7.45
Октан	2	6	0	0	0	0	0	0	0	5263.0	90.035	7.65	7.55
Нонан	2	7	0	0	0	0	0	0	0	5989.1	100.23	7.73	7.65
Декан	2	8	0	0	0	0	0	0	0	6715.2	110.43	7.80	7.75
Бензол	0	0	0	0	6	0	0	0	0	4328.6	52.097	9.12	9.15
Нафталин	0	0	0	0	8	2	0	0	0	7481.9	78.663	9.75	9.9
Толуол	1	0	0	0	5	1	0	0	0	4915.5	62.445	8.87	8.9
Мезитлен	3	0	0	0	3	3	0	0	0	6089.5	83.140	8.56	8.8
Стирол	0	0	0	1	6	1	0	0	0	5201.3	69.872	8.63	8.66
Этанол	1	1	0	0	0	0	1	0	0	5236.7	32.886	12.62	12.7
Уксусная кислота	1	0	0	0	0	0	0	0	1	5506.0	33.400	12.84	12.6
Диэтиловый эфир	2	2	0	0	0	0	0	1	0	3735.9	55.089	8.23	7.4
Изопентан	3	1	1	0	0	0	0	0	0	2811.5	59.658	6.86	7.05
Изопрен	1	0	0	2	1	1	0	0	0	2064.8	54.064	6.18	7.25
Этиленгликоль	0	2	0	0	0	0	2	0	0	9567.1	36.911	16.10	15.7
Фенол	0	0	0	0	5	1	1	0	0	8519.8	56.274	12.30	12.1
Глицерин	0	2	1	0	0	0	3	0	0	14351.0	51.342	16.72	16.5
Метанол	1	0	0	0	0	0	1	0	0	4510.6	22.690	14.10	14.5
Диоксан	0	4	0	0	0	0	0	2	0	5659.1	52.456	10.39	10.0

экспериментальными данными. Результаты сравнения показывают, что все три способа практически приводят к одинаковым результатам.

В качестве примера в рамках предложенной методики расчета рассмотрим параметр растворимости целлюлозы. Элементарный фрагмент целлюлозы, согласно [10], состоит из двух звеньев, который представлен в табл. 5. Там же приведены структурные единицы, входящие в состав элементарного фрагмента, и их количества. Ниже в качестве примера приведена расчетная схема параметра δ для целлюлозы по варианту I:

Структурная единица	C33	C32	C31	C22	C21	C20	OH	COC	COOH	∑
Число структурных единиц	0	2	10	0	0	0	6	4	0	
ΔE	453.2	726.1	725.9	17.5	721.4	855.3	4057.5	1377.3	5052.8	38568.4
ΔV	14.43	10.20	6.17	13.17	8.68	4.60	8.26	5.84	18.97	145.02

Далее по формуле (5) вычисляется δ:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E}{\Delta V}} = \sqrt{\frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum_i \Delta V_i}} = \sqrt{\frac{38568.4}{145.02}} = 16.3.$$

В практическом применении расчетная схема параметра растворимости δ в базисе структурных единиц проще, чем в атомном базисе по формулам (2)–(5) [4].

В табл. 5 также приведены результаты расчета параметра δ «простых» молекул глицерина и мета-

Таблица 4

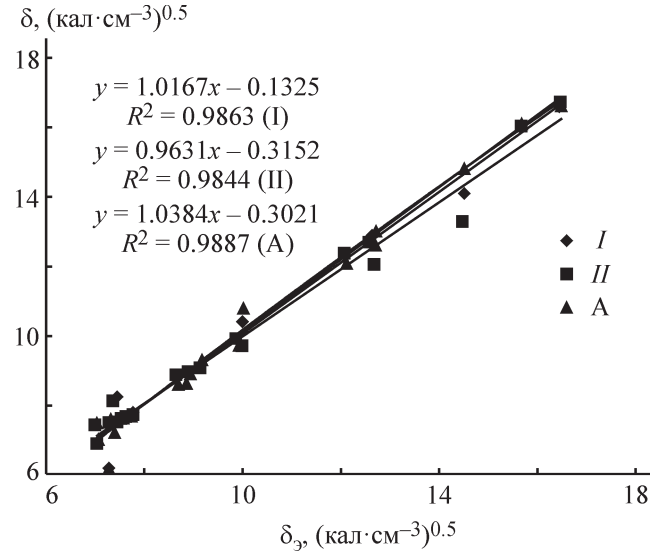
Результаты расчетов по структурным элементам x_i энергии межмолекулярного взаимодействия ΔE, мольного объема ΔV, параметра растворимости δ_{II} по варианту II.

Молекула	x_i									ΔE, кал	ΔV, см^3·моль$^{-1}$	δ_{II}	$\delta_э$
												(кал·см$^{-3}$)$^{0.5}$	
Пентан	2	3	0	0	0	0	0	0	0	6105	113.0	7.351	7.02
Гексан	2	4	0	0	0	0	0	0	0	7179	129.8	7.438	7.3
Гептан	2	5	0	0	0	0	0	0	0	8253	146.5	7.505	7.45
Октан	2	6	0	0	0	0	0	0	0	9327	163.3	7.557	7.55
Нонан	2	7	0	0	0	0	0	0	0	10400	180.1	7.599	7.65
Декан	2	8	0	0	0	0	0	0	0	11480	196.9	7.634	7.75
Бензол	0	0	0	0	6	0	0	0	0	7303	89.87	9.014	9.15
Нафталин	0	0	0	0	8	2	0	0	0	11700	121.4	9.819	9.9
Толуол	1	0	0	0	5	1	0	0	0	8509	107.0	8.919	8.9
Мезитлен	3	0	0	0	3	3	0	0	0	10920	141.1	8.796	8.8
Стирол	0	0	0	1	6	1	0	0	0	8999	116.7	8.782	8.66
Этанол	1	1	0	0	0	0	1	0	0	8511	58.99	12.01	12.7
Уксусная кислота	1	0	0	0	0	0	0	0	1	9049	57.00	12.60	12.6
Диэтиловый эфир	2	2	0	0	0	0	0	1	0	6895	105.5	8.086	7.4
Изопентан	3	1	1	0	0	0	0	0	0	5475	117.2	6.835	7.05
Изопрен	1	0	0	2	1	1	0	0	0	5069	99.15	7.150	7.25
Этиленгликоль	0	2	0	0	0	0	2	0	0	14140	55.40	15.98	15.7
Фенол	0	0	0	0	5	1	1	0	0	13060	86.57	12.28	12.1
Глицерин	0	2	1	0	0	0	3	0	0	20210	72.81	16.66	16.5
Метанол	1	0	0	0	0	0	1	0	0	7437	42.20	13.27	14.5
Диоксан	0	4	0	0	0	0	0	2	0	8027	85.76	9.675	10.0

нола. Из-за близости их с параметром растворимости целлюлозы можно предположить, что они должны быть ее растворителями. Однако на практике может оказаться, что это не так. Дело в том, что в полярных веществах существуют различные типы по природе межмолекулярных взаимодействий: дисперсионные, полярные и водородные. Их суммарная энергия характеризуется термодинамической функцией — свободной энергией Гиббса $\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T)$. Составляющие слагаемые энтальпия $\Delta H(T)$ и энтропия $\Delta S(T)$ определяют характер растворения полимера в растворителе. Если обозначить энергию Гиббса полимера — $\Delta G_П$, растворителя — $\Delta G_Р$ и смеси — $\Delta G_{П–Р}$, то можно записать

$$\Delta G_{Р.Р} = \Delta G_{П–Р} - (\Delta G_П + \Delta G_Р).$$

Процесс растворения самопроизвольный и достигает равновесия при минимуме $\Delta G_{Р.Р}$ и максимуме энтропии $\Delta S_{Р.Р}$. Отсюда вытекают следующие выводы.



Сопоставление результатов расчетов параметра растворимости δ тремя способами с экспериментальными данными.

I — по варианту I, *II* — по варианту II, A — методом Аскадского [4].

Таблица 5

Результаты расчета параметра растворимости δ целлюлозы и простых молекул

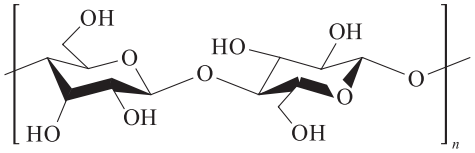
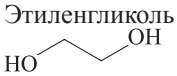
Целлюлоза	Структурная единица	Код	Количество
	OH	OH	6
	—O—	COC	4
	CH_2	C32	2
	CH	C31	10
	$\delta_I = 15.72$, $\delta_{II} = 15.18$		
Простые молекулы			
Этиленгликоль 	OH	OH	2
	CH_2	C32	2
	$\delta_I = 16.10$, $\delta_{II} = 15.82$		
Глицерин $HOCH_2$—CHOH—CH_2OH	OH	OH	3
	CH_2	C32	2
	CH	C31	1
	$\delta_I = 16.72$, $\delta_{II} = 16.54$		
Метанол CH_3OH	OH	OH	1
	CH_3	C33	1
	$\delta_I = 14.1$, $\delta_{II} = 13.83$		

Таблица 6

Сопоставление результатов расчета параметра растворимости δ по вариантам I и II с литературными данными для некоторых простых соединений и неполярных полимеров*

Соединение	По методу Аскадского [4]	По варианту I	По варианту II	По эксперименту** [4]
н-Тетрадекан	7.8	7.97	7.72	7.95
Этилбензол	7.7	8.8	8.8	8.8
Изопропилбензол	8.4	8.6	8.3	8.86
Циклогексанол	10.95	11.3	10.6	11.4
н-Пропанол	11.9	12.3	11.5	11.9
Изопропиловый спирт	10.9	11.5	10.6	10.7
н-Валериановая кислота	10.1	9.96	10.69	10.8; 10.69
Полиэтилен	7.9	8.44	8.0	—
Полистирол	9.1	9.6	9.1	8.6–9.1
Полиизобутилен	7.9	7.2	6.9	7.8–8.05
Полифенилен	9.8	10.2	10.6	—
Изопреновый каучук	—	8.53	8.59	8.25
Бутадиеновый каучук	—	8.76	8.51	8.1
Полипропилен	10.7	7.9	6.9	8.2

* Соединения, которые не вошли в перечень тестовых при построении методов.

** К*ондратов А. П., Журавлева Г. Н.* Физика и химия материалов и технологических процессов. М.: МГУП имени Ивана Федорова, 2016. С. 11–13.

— Так как при разрушении кристаллической структуры энтропия возрастает, то для одного и того же полимера в его аморфном состоянии величина $\Delta G_{P,P}$ будет меньше, чем в кристаллическом. Поскольку энтропия является мерой беспорядка, при растворении энтропия системы полимер–растворитель $\Delta S_{P,P}$ возрастает, следовательно, растворитель аморфной структуры может и не являться растворителем кристаллической структуры. По-видимому, этим обусловлена нерастворимость целлюлозы при близких значениях параметра растворимости.

— Вклад различных типов взаимодействий в энтальпию системы разный, поэтому превалирование одних типов взаимодействий может существенно влиять на энтальпию системы и изменить тепловой эффект процесса растворения, а также температурную область растворения, которая в методе Гильдебранда учитывается неявно.

В методе Гильдебранда параметр δ характеризует суммарное взаимодействие, поэтому из равенства параметров растворимости полимера и растворителя нельзя сделать прогноз о растворимости полимера. Отметим, что в методе Аскадского энергии этих типов взаимодействий в расчетную схему вводятся с помощью различных инкрементов [4].

Проведем оценку возможности переноса полученных значений коэффициентов на произвольные соединения. В табл. 6 приведены расчетные значения параметра δ для некоторых простых молекул и неполярных полимеров, которые не вошли в перечень тестовых соединений при построении расчетных методов. Сопоставление этих результатов с данными метода Аскадского и эксперимента показывает их удовлетворительное согласие.

Выводы

Результаты проведенных исследований показывают, что предложенные методы для расчета параметра растворимости простым способом по точности не уступают относительно строгому методу Аскадского и могут быть успешно применены к системам неполярный полимер–неполярный растворитель со значениями $\delta_{\text{ратворитель}} \cong \delta_{\text{полимер}}$. Использование структурных единиц удобно тем, что по величине их вклада в ΔE и ΔV можно предварительно прогнозировать молекулярную структуру растворителя. Кроме того, базис из структурных единиц более удобен для дальнейших исследований с включением в расчетную схему различных физико-химических показателей соединений с целью повышения точности определения параметра δ. Методы также можно применять для расчета параметра растворимости смеси растворителей, что будет предметом следующего сообщения.

Финансирование работы

Исследование выполнено на базе Института нефтехимического синтеза РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-30046).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. М. Гюльмалиев разработал методы I и II, алгоритмы расчета параметра растворимости; Л. А. Зекель собрал исходные данные для тестовых молекул и полимерных материалов; А. У. Дандаев выполнял практические расчеты методом II; А. Е. Батов провел сравнительный анализ результатов расчета по рассмотренным методам; М. Х. Кадиева выполнила практические расчеты методом I; Э. Э. Магомадов разработал компьютерную программу для расчета на алгоритмическом языке Basic; Х. М. Кадиев руководил постановкой задачи, выбором объекта исследования и обсуждения результатов исследования.

Информация об авторах

Агаджан Мирза-оглы Гюльмалиев, д.х.н.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2458-6686
Зекель Леонид Абрамович, к.т.н.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3336-5367
Дандаев Асхаб Умалтович, к.х.н.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6644-9287
Батов Александр Евгеньевич, к.х.н.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0802-4077
Кадиева Малкан Хусаиновна, к.х.н.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9964-4516
Магомадов Эльдар Элиевич, к.х.н.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3020-2618
Кадиев Хусаин Магамедович, д.х.н.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8705-114X

Список литературы

[1] *Ла Мантиа Ф.* Вторичная переработка полимеров. СПб: Профессия, 2006. С. 87–91.
[2] *Hildebrand J. H., Prausnitz J. M., Scott R. L.* Regular and Related Solutions. New York: Van Nostrand, 1970. P. 70–76.

[3] *Van Krevelen D. W*. Properties of polymers. Their correlation with chemical structure. Their numerical estimation and prediction from additive group contributions. Amsterdam: Elsevier, 1997. P. 189–227.

[4] *Аскадский А. А., Кондращенко В. И*. Компьютерное материаловедение полимеров. В 3 т. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень. М.: Науч. мир, 1999. С. 350–390.

[5] *Hansen C. M*. The universality of the solubility parameter // Ind. Eng. Chem. Product Res. Develop. 1969. N 8 (1). P. 2–11. https://doi.org/10.1021/i360029a002

[6] *Аскадский А. А., Матвеев Ю. И.* Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. С. 190-210.

[7] *Гюльмалиев А. М., Головин Г. С., Гладун Т. Г.* Теоретические основы химии угля. М.: Изд-во МГГУ, 2003. С. 321–325.

[8] *Gyulmaliev A. M., Popova V. P., Romantsova I. I., Krichko A. A*. Calculation of thermodynamic function of coal liquids // Fuel. 1992. V. 71. N 11. P. 1329–1333. https://doi.org/10.1016/0016-2361(92)90062-S

[9] *Кадиев Х. М., Гюльмалиев А. М., Кубрин Н. А.* Аддитивный метод расчета термодинамических функций тяжелого сырья // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 6. С. 584–589. https://doi.org/10.7868/S0028242116060071 [*Kadiev Kh. M., Gyul'maliev A. M., Kubrin N. A.* An additive method for calculating the thermodynamic functions of heavy feedstock // Petrol. Chem. 2016. V. 56. N 9. P. 807–813. https://doi.org/10.1134/S0965544116090073].

[10] *Алешина А., Глазкова С. В., Луговская Л. А., Подойникова М. В., Фофанов А. Д., Силина Е. В.,* Современные представления о строении целлюлозы (обзор) // Химия раст. сырья. 2001. № 1. С. 5–36.