

Физико-химические свойства растворителей для очистки металлооптики с целью увеличения её ресурса

Physico-chemical properties of solvents for cleaning metal optics in order to increase its resource

S. A. Filin¹, V. E. Rogalin², I. A. Kaplunov^{2a}

¹*Plekhanov National University of Economics, 117997, Stremyannyj per., Moscow, Russia.
125424, Volokolamskoe sh., 95, Moscow, Russia*

²*Tver State University, 170100, Zhelyabova Str. 33, Tver, Russia*

^aCorresponding author: Kaplunov.IA@tversu.rul.ru

Abstract. Зеркала из металлов активно используются в ИК-оптике, в том числе в мощных лазерах, ввиду высокого коэффициента отражения. Традиционные методы протирки оптических изделий в данном случае не применимы, вследствие образования царапин из-за низкой твёрдости металлов. Очистка металлооптики от значительной части органических примесей заметно увеличивает ресурс работы зеркал мощных лазеров. Удаление загрязнений на металлооптике наиболее эффективно смесью неводных растворителей. Проанализированные на основе законов термодинамики методы подбора растворителей и проведенные эксперименты позволяют признать целесообразным использование при очистке зеркал композиций растворителей на основе азеотропных смесей с фреоном-114B2 с параметром растворимости (δ), соответствующим или близким к параметру растворимости (δ) основных (по массе) загрязнений на зеркале.

Abstract. Metal mirrors are widely used in IR optics, including high-power lasers, due to the high reflection coefficient. Traditional methods of wiping optical devices are not applicable in this case, due to the formation of scratches, caused by the low hardness of metals. Cleaning metal optics from a significant part of organic impurities noticeably increases the service life of high-power laser mirrors. Removing dirt on metal optics is most effective with a mixture of non-aqueous solvents. Methods for selecting solvents, analyzed on the basis of the laws of thermodynamics and experiments carried out, make it possible to recognize that it is advisable to use solvent compositions based on azeotropic mixtures with freon-114B2 with a solubility parameter (δ) that corresponds to, or is close to the solubility parameter (δ) of the main (by mass) contaminations, when cleaning mirrors.

Традиционные методы протирки лазерных зеркал из металлов не применимы, вследствие образования царапин из-за низкой твёрдости металлов [1].

Traditional methods of wiping laser mirrors from metals are not applicable, due to the formation of scratches, caused by the low hardness of metals [1].

Кулоновское ион-ионное и ион-дипольное взаимодействие играет главную роль в растворах электролитов. Для органических соединений ионная сила в большинстве случаев очень мала. Для растворения ионных соединений в растворе [2] изменение энергии Гиббса (ΔG) при сольватации:

Coulomb ion-ion and ion-dipole interaction plays a main role in electrolyte solutions. For organic compounds, the ionic strength in most cases is very small. To dissolve ionic compounds in solution [2], the Gibbs energy change (ΔG) at solvation:

$$\Delta G = E_1 - E_{\text{interaction ion-dipole}} - E_{\text{dispersion interaction}} - E_{\text{repulsive energy}} - E_2 - E_3 - E_0, 1)$$

где: E_1 - теплота испарения в зависимости от сформулированной структуры сольватационного комплекса; следующие три составляющие интерпретируются по модели Бэкингама [3] без учёта квадрупольного момента; E_2 - энергия перехода иона в раствор (предполагается, что она имеет электростатическую природу, радиус сольватационного иона равен сумме кристаллохимического радиуса иона и диаметра молекулы воды; учтены изменения диэлектрической проницаемости растворителя вблизи иона); E_3 - энергия водородной связи; E_0 - теплота гидратации инертного газа, наиболее близкого с точки зрения электронного строения для данного иона.

where: E_1 is the heat of evaporation depending on the articulated structure of the solvation complex; the next three components are interpreted according to the Buckingham model [3], without taking into account the quadrupole moment; E_2 is the energy of transition of the ion into the solution (it is assumed that it has an electrostatic nature, the radius of the solvation ion is equal to the sum of the crystal chemical radius of the ion and the diameter of the water molecule; the changes in the dielectric constant of the solvent near the ion are taken into account); E_3 is the hydrogen bond energy; E_0 is the heat of hydration of the inert gas, which is closest in terms of the electronic structure for this ion.

Модель [2] хорошо согласует расчётные данные с экспериментальными для водных растворов некоторых ионов. Трудность связана с интерпретацией (ΔG) в неводных растворителях. Необходимы учёт ассоциации ионов на основе дипольного момента (μ) и диэлектрической постоянной (D). (D) показывает: изменение силы электрического поля между пластинами конденсатора, когда их переносят из вакуума в растворитель; способность растворителя разделять электрические заряды и ориентировать его диполи; описание сольватации «составных» органических ионов; определение ионных радиусов; места локализации заряда и способ учёта нелинейного эффекта. Поэтому модель [2] целесообразно использовать при очистке зеркал, на которых преобладающим загрязнением являются растворимые неорганические соли. В неполярных молекулах растворителя индуцируется поляризация смещения, ориентированная в одном направлении (поляризация ориентирования). Поэтому критерием деления растворителей на полярные и неполярные является наличие или отсутствие у их молекул постоянного (μ). Однако значения (D) и (μ) при этом часто изменяются не параллельно (ТАБЛ. 1 [4]).

Model [2] well agrees calculated data with experiment for aqueous solutions of some ions. The difficulty is related with the interpretation (ΔG) in non-aqueous solvents. Associations of ions based on the dipole moment (μ) and the dielectric constant (D) must be taken into account. (D) shows: the change in the electric field strength between the plates of a capacitor, when they are transferred from vacuum to solvent; the ability of a solvent to separate electric charges and orient its dipoles; description of the solvation of "composite" organic ions; determination of ionic radii; places of charge localization and the way to account for the nonlinear effect. Therefore, the model [2] is advisable to use when cleaning mirrors on which soluble inorganic salts are the predominant contaminations. In non-polar solvent molecules, bias polarization, oriented in one direction (orientation polarization), is induced. Therefore, the criterion for dividing solvents into polar and non-polar is the presence or absence of a constant (μ) in their molecules. However, the values of (D) and (μ) in this case often do not change in parallel (TABLE 1 [4]).

ТАБЛ. 1 - Относительные значения D и постоянные μ , (Кл•м) при 20 °С

TABLE 1 - Relative values of D and constant μ , (C•m) at 20 °C

Растворитель Solvent	D	$\mu \cdot 10^{-30}$	Растворитель Solvent	D	$\mu \cdot 10^{-30}$
<i>N</i> -метилформамид N-methylformamide	182,4	12,88	ацетонитрил acetonitrile	36,0	11,48
формамид formamide	109,5	11,24	метанол methanol	32,7	5,67
вода H ₂ O	78,3	6,07	триамид гексаметилфосфорной кислоты hexamethylphosphoric triamide	29,6	18,48
пропиленкарбонат propylene carbonate	64,4	16,7	тетраметилмочевина tetramethylurea	23,5	11,58
диметилсульфоксид dimethyl sulfoxide	46,7	13,0	1,2-дихлорэтан 1,2-dichloroethane	10,4	6,20

Так как полярность растворителя не описывается с помощью одного физического измерения параметра (D , μ и т.д.), её определяют эмпирически на основе правила Гаммета - представление о линейной зависимости (ΔG) [3].

Since the polarity of the solvent is not described using a single physical parameter measurement (D , μ , etc.), it is determined empirically based on the Hammett rule - the concept of linear dependence (ΔG) [3].

Выбор растворителей с целью удаления загрязнений с оптической поверхности зеркал предлагается проводить на основе «параметра растворимости» [5] в параметрической теории регулярных растворов, разработанной на основе концепций статистической механики и представлении о строго регулярном растворе в виде решётчатой модели, предложенной Гуггенгеймом, и аналогии с приближением (нулевого порядка) Брэгга-Вильямса, используемых в теории фазовых превращений сплавов. При обсуждении термодинамических характеристик растворов использовали представление об идеальном растворе, в котором молекулы всех компонентов имеют одинаковые размеры и формы, и взаимодействие между ними одинаково. Изменение термодинамических характеристик раствора при его образовании из чистых компонентов выражается с помощью функции смешения (X^M) [6]:

The choice of solvents to remove contaminants from the optical surface of mirrors is proposed to be carried out on the basis of the “solubility parameter” [5] in the parametric theory of regular solutions, based on the concepts of statistical mechanics and the idea of an exactly regular solution in the form of a lattice model proposed by Guggenheim, and analogy with the Bragg-Williams approximation (zero order) used in the theory of phase transformations of alloys. When discussing the thermodynamic characteristics of solutions, we used the idea of an ideal solution, in which the molecules of all components have the same size and shape, and the interaction between them is the same. The change in the thermodynamic characteristics of the solution when it is formed from pure components is expressed using the mixing function (X^M) [6]:

$$X^M = X_{\text{solution}} - \sum_i x_i X_{\text{icomponent}} \cdot 2)$$

Тогда идеальным называется раствор, для которого справедливы следующие выражения:

Then a solution is called ideal, for which the following expressions are valid:

$$\Delta G^M = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2); 3)$$

$$\Delta S^M = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2); 4)$$

$$\Delta H^M = 0, \quad \Delta V^M = 0, \quad 5)$$

где: x - мольная доля; R - газовая постоянная; T - температура; ΔS^M - идеальная энтропия смешения, ΔV^M - изменение мольного объёма при смешении; ΔG^M - свободная энергия смешения.

where: x is the mole fraction; R is the gas constant; T is the temperature; ΔS^M is the ideal entropy of mixing, ΔV^M is the change in the molar volume during mixing; ΔG^M is a free energy mixing.

При смешении (ΔS^M) всегда возрастает, не зависит от типа и сочетания компонентов и входит в выражение изменения (ΔG^M). Поэтому при обсуждении реальных растворов можно учитывать только разницу изменения функций, связанных только со смешением, по сравнению с идеальным раствором. Для выражения неидеальности раствора использовали коэффициент активности (γ) и избыточную термодинамическую функцию (X^E):

When mixing (ΔS^M) always increases, does not depend on the type and combination of components and is included in the expression of change (ΔG^M). Therefore, when discussing about real solutions, one can take into account only the difference in changes in the functions, associated only with mixing, as compared with the ideal solution. To express the nonideality of the solution, the activity coefficient (γ) and the excess thermodynamic function (X^E) were used:

$$X^E = \Delta X^M - \Delta X^M_{\text{ideal solution}} \cdot 6)$$

Тогда уравнение для двухкомпонентной смеси можно записать:

Then the equation for a two-component mixture can be written:

$$\Delta G^M = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2); 7)$$

$$\Delta S^M = -R(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \cdot 8)$$

При изучении химической природы неидеальности раствора основной задачей является теоретическая/экспериментальная оценка, сводимая к нахождению взаимосвязи (γ) и (ΔG^E) со свойствами компонентов раствора и определяющая зависимость величин в уравнениях (7-8) от температуры и давления:

When studying the chemical nature of nonideality of solution, the main task is a theoretical / experimental assessment, reducible to finding the relationship (γ) and (ΔG^E) with the properties of the components of the solution and determining the dependence of the values in equations (7-8) on temperature and pressure:

$$\Delta G^E = A x_1 \cdot x_2 \cdot 9)$$

Коэффициент (A) может принимать отрицательные/положительные значения и не зависеть от температуры. Эти смеси молекул одного рода считают «регулярными растворами», что подтверждается во многих экспериментах. Если молярные объёмы двух компонентов различаются, то при проведении

практических расчётов вид уравнения (9) сохраняется. Было введено выражение, в котором (A) представляет собой энергию обменного взаимодействия (ω):

The coefficient (A) can take negative / positive values and is independent of temperature. These mixtures of molecules of the same kind are considered as “regular solutions”, which is confirmed in many experiments. If the molar volumes of the two components are different, then, when carrying out practical calculations, the form of equation (9) is preserved. An expression was introduced in which (A) is the exchange interaction energy (ω):

$$\Delta G^E = \omega x_1 \bullet x_2 (\omega > 0). 10)$$

Однако выводы Гуггенгейма не объясняли, с какими свойствами компонентов раствора связана величина (ω). Согласно работе [5] объём выражается с помощью средних мольных долей чистых компонентов ($\Delta G^E = 0$), а практически – в аналогичной форме с использованием уравнения Ван-дер-Ваальса. Член (c_{ij}) описывает взаимодействие пар молекул ($i-j$); (c_{11}) и (c_{12}) являются функциями только температуры. Для чистой жидкости, состоящей из одного компонента, это ($-E_1 = c_{11}V_1$) или:

However, the findings of Guggenheim did not explain with what properties of the solution components the quantity (ω) is related. According to [5], the volume is expressed using the average mole fractions of pure components ($\Delta G^E = 0$), and practically - in a similar form using the Van der Waals equation. The term (c_{ij}) describes the interaction of pairs of molecules ($i-j$); (c_{11}) and (c_{12}) are functions of temperature only. For a pure fluid consisting of one component, it is ($\Delta E_1 = c_{11}V_1$) or:

$$c_{11} = \frac{-E_1}{V_1}. 11)$$

Внутренняя энергия смешения (ΔU^M) может быть определена как:

The internal mixing energy (ΔU^M) can be defined as:

$$\Delta U^M = U_{12} - (x_1U_1 + x_2U_2). 12)$$

Если ввести объёмную долю (ϕ) и из уравнений (11 и 12) определить изменение (ΔU^M) с учётом того, что для идеального газа ($\Delta U^M = 0$), получим:

If we introduce the volume fraction (ϕ) and from the equations (11 and 12) determine the change (ΔU^M) taking into account the fact, that for an ideal gas ($\Delta U^M = 0$), we get:

$$\Delta U^M = (c_{11} + c_{22} - 2c_{12}) \phi_1 \phi_2 (x_1V_1 + x_2V_2). 13)$$

В соответствии с правилом среднего геометрического (c_{12}) приближенно определяли из уравнения дисперсионного взаимодействия Лондона при условии, что разницей в энергиях ионизации можно пренебречь. Это фактически соответствует принципу Бертло, используемому в качестве правила сочетания параметров потенциальной энергии молекул:

In accordance with the geometric average rule, (c_{12}) was approximately determined from the London dispersion interaction equation, providing, that the difference in ionization energies can be neglected. This actually corresponds to the Berthelot principle, used as a rule for combining the parameters of the potential energy of molecules:

$$c_{12} = (c_{11} \bullet c_{22})^2. 14)$$

Подставив выражение (14) в выражение (12), получим:

Substituting expression (14) into expression (12), we get:

$$\Delta U^M = (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2 (x_1V_1 + x_2V_2), 15)$$

где параметр растворимости (δ) определяется как:

where the solubility parameter (δ) is defined as:

$$\delta = c^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\Delta E^V}{V} \right)^{\frac{1}{2}}. 16)$$

Используя эту теорию, получаем выражения для других термодинамических функций, в предположении, что регулярные растворы характеризуются нулевой энтропией смешения ($\Delta S^E = 0$), то ($\Delta H^E = \Delta U^E$), так как ($\Delta V^E = 0$) и ($\Delta G^E = \Delta U^E$). Расчёт коэффициента активности (γ) и (ΔG^E) практически ограничен выбором величины (ΔE^M). Тогда в соответствии с параметрической теорией растворимости (ПТР) (γ) определяется из системы уравнений:

Using this theory, we obtain expressions for other thermodynamic functions, assuming that regular solutions are characterized by zero mixing entropy ($\Delta S^E = 0$), then ($\Delta H^E = \Delta U^E$), because ($\Delta V^E = 0$) and ($\Delta G^E = \Delta U^E$). The calculation of the activity coefficient (γ) and (ΔG^E) is practically limited by the choice of value (ΔE^M).

Then, in accordance with the parametric theory of solubility (PTS) (γ) is determined from the system of equations:

$$\begin{cases} RT \ln \left(\frac{a_2}{x_2} \right) = RT \ln \gamma_2 = V_2 \varphi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \\ RT \ln \left(\frac{a_1}{x_1} \right) = RT \ln \gamma_1 = V_1 \varphi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \end{cases} . 17)$$

Парциальная мольная свободная энергия (ΔG^M) для компонента «1» равна:
The partial molar free energy (ΔG^M) for component "1" is equal to:

$$\Delta G^M = RT \ln a_1 = RT \ln x_1 + V_1 \varphi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 . 18)$$

Теория регулярных растворов позволяет определить условия оптимального смешения 2-х химически не взаимодействующих неполярных жидкостей из уравнения:

The theory of regular solutions allows determining the conditions for optimal mixing of 2 chemically non-interacting non-polar liquids from the equation:

$$\Delta F_V^{mixture} = (x_1 \varphi_1 + x_2 \varphi_2) (\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_1 \varphi_2 + RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad 19)$$

где: x_1, x_2 – мольные, а φ_1, φ_2 – объёмные доли компонентов; $\Delta F_V^{mixture}$ – свободная энергия смешения.

where: x_1, x_2 - mole, and φ_1, φ_2 - volume fractions of components; $\Delta F_V^{mixture}$ - free mixing energy.

Минимальное значение изменения ($\Delta F_V^{mixture}$) при смешении в системе достигается при равенстве (δ) компонентов. На практике ($\gamma \geq 1$) (17) наблюдаются только положительные отклонения раствора от идеальности. Взаимная растворимость компонентов раствора определяется по разности удельных плотностей энергии когезии вследствие существования только дисперсионных сил (правило Бертелло), поэтому ограничение для (ω) является обоснованным.

The minimum value of the change ($\Delta F_V^{mixture}$) when mixed in the system is achieved with equality (δ) of the components. In practice ($\gamma \geq 1$) (17) only positive deviations of the solution from the ideality are observed. The mutual solubility of the components of the solution is determined by the difference in the specific densities of the cohesive energy due to the existence of only dispersive forces (the Berthelot rule), therefore the restriction for (ω) is reasonable.

Подход к (δ) является в основе своей «физическим», но введение специфических компонентов взаимодействия придает ему сбалансированное положение, исключая случай, когда сольватация играет определяющую роль. При рассмотрении межмолекулярного взаимодействия с макроскопической точки зрения (δ) близка к внутреннему давлению ($P_i = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$). С термодинамической точки зрения P_i

обладает значительной универсальностью и превосходит (δ), однако для простых молекул можно ожидать их взаимосвязи ($P_i \approx \delta^2$)

The approach to (δ) is basically “physical”, but the introduction of specific components of the interaction gives it a balanced position, except the case, when solvation plays a decisive role. When considering intermolecular interaction from a macroscopic point of view, (δ) is close to internal pressure ($P_i = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$).

From a thermodynamic point of view, P_i has considerable versatility and exceeds (δ), but for simple molecules we can expect their interconnection ($P_i \approx \delta^2$)

Температурная зависимость (δ) почти незаметна. Обычно (δ) определяют при 25°C, используя разные методы расчёта (ΔH_{vap}^V), например, калориметрический метод. Метод Гильдебранда [6] экспериментальной оценки (δ) основан на постоянстве энтропии испарения, зависимостей для внутреннего давления, критических параметров, поверхностного натяжения и т.д. К полумпирическим относится метод, предполагающий, что хорошим растворителем для неэлектролитического растворимого вещества (полимера) будет соединение, имеющее значение (δ), близкое к параметру растворимости этого вещества. Это обосновывается тем, что для обеспечения растворения энергия смешения Гиббса в процессе, идущем при постоянном давлении P , должна быть отрицательной величиной, и этого можно достичь уменьшением (ΔH_p). Если (ΔH_p) отрицательна/положительна и

меньше величины ($T\Delta S_p$) может произойти смешение. Для неполярных жидкостей это равносильно уменьшению величины $(\delta_A - \delta_B)^2$.

The temperature dependence (δ) is almost invisible. Usually (δ) is determined at 25 °C, using different calculation methods (ΔH_{vap}^V), for example, the calorimetric method. The Hildebrand method [6] of the experimental estimation (δ) is based on the constancy of the entropy of evaporation, dependencies for internal pressure, critical parameters, surface tension, etc. A semi-empirical method is one which assumes, that a good solvent for a non-electrolytic solute (polymer) is a compound that has a value (δ) close to the solubility parameter of this substance. This is justified by the fact, that in order to ensure dissolution, the Gibbs mixing energy in the process, operating at a constant pressure P, must be negative, and this can be achieved by decreasing (ΔH_p). If (ΔH_p) is negative / positive and less than the value ($T\Delta S_p$), mixing may occur. For non-polar liquids, this is equivalent to decrease in $(\delta_A - \delta_B)^2$.

Эту теорию распространили на системы, содержащие вещества с полярными и ассоциированными молекулами. Праузниц [5] и Гордон [7] разделили величину (δ) на две составляющие, относящиеся к дисперсионному ($\delta_d(\lambda)$) (неполярная компонента (δ)) и дипольному ($\delta_p(\tau)$) (полярная компонента (δ)) взаимодействию, каждую из которых определяют отдельно:

This theory was extended to systems containing substances with polar and associated molecules. Prauznits [5] and Gordon [7] divided the magnitude (δ) into two components related to dispersion ($\delta_d(\lambda)$) (non-polar component (δ)) and dipole ($\delta_p(\tau)$) (polar component (δ)) interactions, each of which is determined separately:

$$\delta^2 = \frac{\Delta E^V}{V} = \delta_d^2 + \delta_p^2. 20)$$

Праузниц определял эти параметры для неассоциированных полярных растворителей и использовал их для двухкомпонентного раствора, состоящего из полярных «1» и неполярных «2» молекул. Для компонента "1" удельная плотность энергии когезии равна:

Prauznits determined these parameters for non-associated polar solvents and used them for a two-component solution consisting of polar "1" and non-polar "2" molecules. For component "1", the specific energy density of the cohesion is equal to:

$$c_{11} = \frac{(\Delta U_1)_{\text{vapour}}}{V_1^\circ} = \tau_1^2 + \lambda_1^2; 21)$$

$$c_{22} = \frac{(\Delta U_2)_{\text{vapour}}}{V_2^\circ} = \lambda_2^2; 22)$$

$$c_{12} = \lambda_1 \lambda_2 + \psi_{12}; 23)$$

где для компонента "2": $\lambda_2 = \delta_2$; ψ_{12} – удельная плотность энергии, связанная с индукционными силами между обоими компонентами и являющаяся постоянной величиной.

where for component "2": $\lambda_2 = \delta_2$; ψ_{12} is the specific energy density associated with induction forces between the two components and is a constant value.

Отсюда (ΔG_p^E) можно рассчитать как:

From here (ΔG_p^E) can be calculated as:

$$\Delta G_p^E = (c_{11} + c_{22} - 2c_{12})\phi_1\phi_2(x_1V_1^\circ + x_2V_2^\circ) = \left[(\lambda_1 - \lambda_2)^2 + \tau_1^2 - 2\psi_{12} \right] \phi_1\phi_2(x_1V_1^\circ + x_2V_2^\circ). 24)$$

Праузниц в уравнении (24) оценил величины полярной τ_1 и неполярной λ_1 компонент (δ), используя общее понятие гомоморфизма полярных молекул. Затем, используя отношение Флори-Хиггинса, если применить эмпирическую зависимость $\psi_{12} = KT^2$ ($K = 0,4-0,45$), рассчитывается (γ) веществ с неполярными молекулами в полярном растворителе и определяется правильность выбора растворителя:

Prauznits in equation (24) estimated the values of the polar τ_1 and nonpolar λ_1 components (δ), using the general concept of a homomorphism of polar molecules. Then, using the Flory-Higgins ratio, if we apply the empirical dependence $\psi_{12} = KT^2$ ($K = 0.4-0.45$), we can calculate (γ) for substances with non-polar molecules in a polar solvent and determine the correctness of the choice of solvent:

$$(RT \ln \gamma_2)_{x_2 \rightarrow 0} = V_2^\circ \left[(\lambda_1 - \lambda_2)^2 + \tau_1^2 - 2\psi_{12} \right] + RT \left(\ln \frac{V_2^\circ}{V_1^\circ} + 1 - \frac{V_2^\circ}{V_1^\circ} \right) =$$

$$= V_2^\circ \left[(\delta_d)_1 - (\delta_d)_2 \right]^2 + (\delta_p)_1^2 - 2\psi_{12} + RT \left(\ln \frac{V_2^\circ}{V_1^\circ} + 1 - \frac{V_2^\circ}{V_1^\circ} \right) 25)$$

В уравнениях (24, 25) из рассмотрения были исключены ассоциированные жидкости с водородными связями, типа спиртов и органических кислот, специфический характер взаимодействия в которых нельзя выразить достаточно полно с помощью δ_d и δ_p . Из PTS следует, что растворение будет происходить при любых соотношениях компонентов, если молярная энтальпия смешения (ΔH) будет близка к «0» в уравнении:

In equations (24, 25), associated liquids with hydrogen bonds, such as alcohols and organic acids, the specific nature of the interaction in which cannot be expressed fully enough with the help of δ_d and δ_p , were excluded from consideration. From PTS it follows, that the dissolution will occur at any ratios of the components, if the molar enthalpy of mixing (ΔH) will be close to "0" in the equation:

$$\Delta H = (\delta_1 - \delta_2)^2 V_1 \phi_1 \phi_2 = \beta V_1 \phi_1 \phi_2, 26)$$

где: β - параметр совместимости, указывающий на сродство смешиваемых компонентов.

where: β is the compatibility parameter, pointing to the affinity of the blending components.

Поскольку из спектра всевозможных загрязнений, присутствующих на зеркале, наибольшую трудность при очистке представляют полимеризованные загрязнения, включающие, как правило, большую часть всех загрязнений, то рассмотренный выше пример взаимодействия растворителя и полимера с использованием (δ) имеет практическое значение. Существенным преимуществом при выборе растворителей для очистки зеркал является возможность предсказания свойств и отдельных растворителей, и их смесей. На практике, в оптической и микроэлектронной отраслях промышленности пожароопасность высокополярных органических растворителей, недостаточная инертность к воде и металлам, разрушающее воздействие хлорсодержащих фреонов на озоновый слой Земли, высокая стоимость и дефицитность фреонов, являются основными причинами перехода к композициям на основе фторзамещенных углеводородов. Это обусловлено их высокой растворяющей способностью и более высокой инертностью (по сравнению с хлорсодержащими) к воде и металлам при 25 °С. Поэтому наибольший интерес представляют неводные композиции на основе фреона-114В2. Они образуют с ним азеотропы с (δ) , соответствующим или близким к (δ) основного (по массе) загрязнений, присутствующих на зеркале.

Since from the spectrum of all possible contaminants present on the mirror, the most difficult to clean are polymerized contaminants, which usually include most of the all contaminants, the above example of the interaction of solvent and polymer using (δ) is of practical importance. A significant advantage in choosing solvents for cleaning mirrors is the ability to predict the properties of both individual solvents and their mixtures. In practice, in the optical and microelectronic industries, the fire risk of high polar organic solvents, insufficient inertness to water and metals, the damaging effects of chlorine-containing freons on the ozone layer of the Earth, the high cost and deficiency of freons, are the main reasons for the transition to compositions based on fluorine-substituted hydrocarbons. This is due to their high dissolving ability and higher inertness (compared to chlorine-containing) to water and metals at 25 °C. Therefore, non-aqueous compositions based on freon-114B2 are of particular interest. They form with it azeotropes with (δ) corresponding to or close to (δ) of the main (by mass) of the contaminants present on the mirror.

ВЫВОДЫ

CONCLUSIONS

1. Хотя PTS основана на представлении о дисперсионных силах и правиле Бертелло и распространяется в соответствии с этим на неполярные молекулярные растворы, проведенными экспериментами [8] было подтверждено, что она применима и для твердых тел и полярных жидкостей (сходство в значениях (δ) даёт более отрицательную по величине энергию смешения Гиббса, обеспечивающую взаимное смешение веществ). С рядом уточнений и дополнений использование более простого математического аппарата, чем, например, теории сольватации, жидкого состояния и растворов и т.д. PTS часто позволяет получать лучшее согласование с экспериментом. Метод одного параметра (δ) применим даже при наличии в компоненте сильных полярных взаимодействий и водородных связей.

1. Although the PTS is based on the concept of dispersion forces and the Berthelot rule and extends accordingly to non-polar molecular solutions, experiments carried out [8] satisfactorily confirmed, that it is also applicable to solids and polar liquids (similarity in values (δ) gives a more negative Gibbs mixing energy, providing mutual mixing of substances). With a number of refinements and additions the use of a simpler mathematical apparatus, than, for example, the theory of solvation, fluid state and solutions, etc. PTS in many

cases allows obtaining better agreement with the experimental data. The method of one parameter (δ) is applicable even in the presence of strong polar interactions and hydrogen bonds in the component.

2. Проанализированные на основе законов термодинамики методы выбора растворителей и проведенные эксперименты показали, что удаление загрязнений, обладающих разными физико-химическими свойствами и присутствующих, как правило, совместно на поверхности металлооптики (с учётом её коррозионных свойств), наиболее эффективно композициями на основе фреона-114B2.

2. Solvent selection methods analyzed based on the laws of thermodynamics and the experiments performed showed that removing of contaminants with different physicochemical properties and located, as a rule, together on the surface of metal optics (taking into account its corrosive properties), is most effective by freon-114B2 based compositions.

3. Полученные результаты по очистке оптической поверхности от значительной части примесей позволяют увеличить ресурс работы зеркал мощных лазеров. Они могут быть так же использованы для очистки точных деталей из металлов, применяемых в других областях промышленности.

3. The results obtained on cleaning the optical surface from a considerable part of the contaminants make it possible to increase the service life of high-power laser mirrors. They can also be used to clean precision metal parts used in other industry areas.

REFERENS

1. S. A. Filin V. E. Rogalin, I. A. Kaplunov and K. M. Zingerman Conference Paper AIP Conf. Proc. 1915(1):040016. Dec 2017: (MRDMS-2017) Proc. of the 11th Intern. Conf. on Mechanics, Resource and Diagnostics of Materials and Structures. DOI: 10.1063/1.5017364

2. K. J. Leidler, and J. S. Muirhead-Gould, Continuous model for hydration of monatomic ions. Transactions of the Faraday Society, 1967, **63**, No. 4, 953-957. DOI: 10.1039/tf9676300953

3. C. Reichardt, A. D. Buchingham, E. Lippert and S. Bratos In Organic Liquids. Chemical Reactivity. Chichester, U.K.: Wiley, Chapter 16 (1978).

4. Kratkij spravochnik fiziko-himicheskikh velichin, Izdanie desyatoe, ispr. i dopoln. / Pod red. A. A. Ravidelya i A. M. Ponomarevoj (SPb Ivan Fedorov), 240 p (2003).

5. J. H. Hildebrand An Improvement in the Theory of Regular Solutions., Proc. Natl. Acad. Sci. USA **76** No 12, 6040, (1979).

6. J. S. Rowlinson, and F. L. Swinton Liquids and Liquids Mixtures. 3 rd ed., London: Butterworth-Heinemann, 336, (1982).

7. J. L. Gordon J. of paint technology, **38**, No. 492, 43-57 (1966).

8. S. A. Filin, V. E. Rogalin, I. A. Kaplunov December 2017 AIP Conf. Proc. 1915(1):040015 Conference (MRDMS-2017): Proc. of the 11th Intern. Conf. on Mechanics, Resource and Diagnostics of Materials and Structures. DOI 10.1063/1.5017363.