

студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії": тез. доп. – К.: Київ. нац. ун-т ім. Тараса Шевченка, 2006. – С. 296. 4. Ахмедов А.И., Левишина А.М. Синтез вязкостных присадок сополимеризацией децилметакрилата со стиролом // Химия и технология топлив и масел. – 1983. – № 11. – С. 13 – 14. 5. Коваленко Т.П., Красінська Н.В., Волошинець В.А. Розрахунок кінетичних параметрів естерифікації деканолу-1 акриловою кислотою // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2006. – № 553. – С. 65–69. 6. Лазутіна О.М., Волошинець В.А. Кінетичне дослідження естерифікації деканолу-1 метакриловою кислотою // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – № 2. – С. 104–106. 7. Коваленко Т.П. Синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей (ко)полімерів децил(мет)акрилата зі стиролом / Т.П. Коваленко, В.А. Волошинець // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – 2008. – № 609: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 92–96. 8. Моторные и реактивные масла и жидкости / [под ред. К. К. Папок, Е. Г. Семенидо]. – М.: Химия, 1963. – 163 с.

УДК 541.11

Ю.В. Кос, В.В. Сергеев, Ю.Я. Ван-Чин-Сян, В.М. Дібрівний, А.В. Галанзовська
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра фізичної та колоїдної хімії

ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ІЗОБУТИЛМЕТАКРИЛАТУ В ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ

© Кос Ю.В., Сергеев В.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Дібрівний В.М., Галанзовська А.В., 2011

Для бінарних розчинів ізобутилметакрилату в гексані та 1,2-дихлоретані досліджено температурні залежності тиску насиченої пари. На основі одержаних температурних залежностей розраховано коефіцієнти активності. Визначено значення густини та розраховані значення надлишкового мольного об'єму досліджених систем.

Ключові слова: бінарні розчини ізобутилметакрилату в гексані та 1,2-дихлоретані, температурні залежності тиску насиченої пари.

The temperature dependences for binary solutions isobutylmetakrylat in hexane and 1,2-dyhloretane of vapor saturated pressure was investigated. The coefficients of activity were calculated based on experimental data. The density for investigated system was measured and calculated excess volume of mixing.

Key words: binarni solutions of izobutylmetakrilatu in a hexane and 1,2-dikhloretani, temperature dependences of pressure of the saturated pair.

Постановка проблеми. Акрилові мономери знаходять широке застосування у сучасних промислових технологіях. Їх використовують під час виробництва лаків, емульсій та герметиків, органічного скла, коагулянтів, композитних мембран, мономерних клеїв, у стоматології, косметології, а також як складову оптичних волокон, носіїв інформації, широкоформатних екранів. Для підвищення якості готових виробів ставляться відповідні вимоги і до якості сировини. Визначення термодинамічних параметрів, що характеризують поведінку компонентів розчину, дозволяють оптимізувати їхнє очищення та підібрати оптимальний розчинник для відповідного технологічного процесу.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Ця робота є продовженням серії публікацій, в яких описано термодинамічні характеристики як індивідуальних сполук акрилового ряду [1, 2], так і їх розчинів [3]. Тепер для прогнозування поведінки сполук у розчині застосовують математичні програми та розрахункові схеми, надійність прогнозу яких цілком залежить від надійності закладених в основу експериментальних даних.

Тому **метою роботи** є визначення фундаментальних термодинамічних характеристик для розчинів сполук акрилового ряду експериментальними та розрахунковими методами, встановлення залежності термодинамічних параметрів розчинів від властивостей його компонентів та створення бази надійних термодинамічних характеристик для сполук цього класу з органічними розчинниками різної природи [4].

Об'єкти досліджень – бінарні розчини ізобутилметакрилату в гексані та 1,2-дихлоретані з відсотковим вмістом компонентів від 10 до 90 мол. %.

Експериментальна частина. Перед проведенням досліджень об'єкти досліджень, виробництва фірми Merck, ретельно доочищали кількаретовою перегонкою. У табл. 1 наведені результати визначення індивідуальності речовин та їх фізичні властивості.

Таблиця 1

Характеристики об'єктів дослідження

Речовина	$r, \text{г/см}^3$		n_D^{20}		Вміст домішок, мол. %	Літ.
	експ.	літ.	експ.	літ.		
ізобутилметакрилат	0,8861	0,8857	1,4187	1,4182	0,02	[5]
1,2-дихлоретан	1,2533	1,2530	1,4447	1,4448	не виявлено	[5]
гексан	0,6593	0,6594	1,3750	1,3749	не виявлено	[5]

Індивідуальність речовин підтверджена визначенням показника заломлення та густини. Вміст домішок визначався хроматографічним методом на газо-рідинному хроматографі «ЛХМ-8Д» з детектором з теплопровідності за методом внутрішнього стандарту. Використані речовини не містять домішок у кількості, яка може істотно вплинути на результати проведених досліджень.

Дослідження рівноваги між рідиною та парою проводили статичним методом за допомогою електронного датчика тиску з кремнієвою мембраною виробництва фірми Sensor Technics, похибка вимірювання тиску не перевищувала 65 Па. Металеві деталі установки з метою уникнення контакту з досліджуваними речовинами було покрито шаром золота товщиною до 10 мкм. Для забезпечення постійного складу рідкої фази, за зміни температури, конструкцією установки було передбачено, що об'єм парової фази співмірний з об'ємом рідкої фази. Рівновагу між рідиною та парою досліджували в температурному інтервалі 290–350 К, термостатуючи систему з точністю $\pm 0,1$ К.

Для перевірки надійності роботи установки було проведено серію експериментів для бінарних розчинів циклогексан – бутилацетат. До того ж відхилення одержаних даних від літературних [5] не перевищувало похибку експерименту.

Оскільки під час вакуумування склад розчину мінявся, концентрацію досліджуваного розчину визначали в кінці експерименту попередньо охолодив систему до кімнатної температури.

У табл. 1 наведені одержані експериментальні результати вимірювання тиску насиченої пари та концентрації досліджених розчинів.

Для визначення складу пари ми робили ізотермічні перерізи з кроком 10 градусів на графіках залежності тиску пари від температури для розчинів різного складу. За 0 та 100 % приймали тиск насиченої пари над чистим ізобутилметакрилатом та розчинником відповідно [5]. Одержані залежності апроксимували поліномом, ступінь якого вибирали, враховуючи середньоквадратичне відхилення між експериментальними значеннями та величинами, розрахованими за поліномом.

Експериментальні дані температурної залежності тиску насиченої пари

гексан – ізобутилметакрилат							
79,32 мол. %		54,13 мол. %		40,82 мол. %		23,64 мол. %	
T, K	P, кПа	T, K	P, кПа	T, K	P, кПа	T, K	P, кПа
293,35	13,61	293,45	10,61	293,55	9,18	297,55	10,32
300,75	18,64	300,55	14,24	303,15	13,52	304,95	13,54
304,55	21,68	304,95	17,08	308,65	16,53	315,45	19,12
313,35	30,72	313,45	23,64	315,35	21,87	325,25	25,97
324,55	45,92	324,15	34,44	323,75	28,47	334,25	33,97
333,25	61,55	333,45	48,58	332,95	38,68	345,85	47,59
342,85	84,78	343,25	64,97	342,35	51,97	353,05	58,21
350,95	109,48	353,95	89,99	352,35	70,69	-	-
1,2-дихлоретан- ізобутилметакрилат							
72,82 мол. %		57,26 мол. %		33,93 мол. %		12,29 мол. %	
T, K	P, кПа	T, K	P, кПа	T, K	P, кПа	T, K	P, кПа
292,65	8,75	293,35	7,49	290,55	5,69	292,95	4,21
297,35	10,85	294,15	7,76	295,25	6,89	297,05	4,93
304,25	14,65	298,65	9,59	306,05	11,07	305,25	7,08
314,75	22,52	303,75	11,66	314,65	15,17	313,65	9,57
324,05	31,96	314,85	18,37	323,95	20,82	322,75	13,20
333,05	45,15	323,55	25,13	333,25	28,59	333,15	19,27
341,35	59,32	335,95	39,61	343,55	40,84	344,65	27,90
346,15	69,73	342,65	49,87	-	-	-	-

Для розрахунку термодинамічних функцій можна використати значення парціальних тисків компонентів розчину. Для цього ми використали модифіковане рівняння Дюгема–Маргулеса [3]. Інтегруванням рівняння Дюгема – Маргулеса одержали значення парціальних тисків компонентів розчинів. На основі парціальних тисків компонентів розчинів за рівнянням (1) розраховували значення коефіцієнтів активності компонентів:

$$g_i = \frac{p_i}{p_i^o \cdot x_i} \quad (1)$$

де p_i – парціальний тиск i -го компонента; p_i^o – тиск насиченої пари індивідуального i -го компонента; x_i – вміст компонента у рідкій фазі.

Розв'язок рівняння при температурах 300 і 350 К наведено у табл. 3, де x – мольна частка розчинника у рідкій фазі, y – мольна частка розчинника у газовій фазі, p_1 – парціальний тиск розчинника, p_2 – парціальний тиск ізобутилметакрилату, γ_1 – коефіцієнт активності розчинника, γ_2 – коефіцієнт активності ізобутилметакрилату.

Значення коефіцієнтів активності компонентів розчинів у дослідженому інтервалі вказують на додатне відхилення досліджених систем від закону Рауля. На рис.1 наведено залежність коефіцієнтів активності досліджених систем при 300 та 350 К. Значення коефіцієнтів активності компонентів для системи гексан – ізобутилметакрилат дещо більші, ніж для системи 1,2-дихлоретан- ізо-бутилметакрилат, що свідчить про менше відхилення від ідеальності останньої. Для обох досліджених систем з зростанням температури значення коефіцієнтів активності компонентів зменшуються з зростанням температури.

Від'ємний знак похідних $d(\ln g_i)/dT$ свідчить, що парціальні мольні ентальпії компонентів досліджених розчинів мають додатне значення:

$$\frac{d(\ln g_i)}{dT} = -\frac{H_i^m}{RT^2} \quad (2)$$

Рівноважні характеристики рідина – пара досліджених систем

гексан – ізобутилметакрилат											
300 K						350 K					
x, мол. %	y, мол. %	p ₁ , кПа	p ₂ , кПа	γ ₁	γ ₂	x, мол. %	y, мол. %	p ₁ , кПа	p ₂ , кПа	γ ₁	γ ₂
10,0	74,9	3,48	1,16	1,596	1,002	10,0	61,8	16,76	10,37	1,292	1,002
20,0	85,8	6,38	1,05	1,461	1,018	20,0	77,3	31,70	9,31	1,222	1,012
30,0	90,3	8,81	0,95	1,344	1,047	30,0	84,5	45,20	8,28	1,161	1,029
40,0	92,7	10,86	0,85	1,244	1,091	40,0	88,8	57,59	7,27	1,109	1,055
50,0	94,4	12,67	0,75	1,160	1,155	50,0	91,7	69,27	6,26	1,067	1,088
60,0	95,7	14,33	0,64	1,094	1,242	60,0	93,9	80,59	5,20	1,035	1,130
70,0	96,8	15,96	0,52	1,044	1,353	70,0	95,8	91,93	4,06	1,012	1,177
80,0	97,8	17,68	0,38	1,012	1,485	80,0	97,4	103,69	2,82	0,999	1,224
90,0	98,9	19,60	0,21	0,999	1,606	90,0	98,8	116,22	1,43	0,999	1,246

1,2-дихлоретан- ізобутилметакрилат											
300 K						350 K					
x, мол. %	y, мол. %	p ₁ , кПа	p ₂ , кПа	γ ₁	γ ₂	x, мол. %	y, мол. %	p ₁ , кПа	p ₂ , кПа	γ ₁	γ ₂
10,0	61,6	1,86	1,16	1,5672	1,001	10,0	46,4	8,95	10,35	1,063	0,999
20,0	77,5	3,57	1,04	1,505	1,008	20,0	66,2	17,99	9,19	1,068	0,999
30,0	84,8	5,13	0,92	1,442	1,022	30,0	77,1	27,05	8,04	1,070	0,999
40,0	89,0	6,54	0,81	1,379	1,047	40,0	83,9	36,03	6,89	1,069	0,999
50,0	91,8	7,79	0,70	1,315	1,089	50,0	88,6	44,86	5,76	1,065	1,001
60,0	93,7	8,89	0,60	1,250	1,159	60,0	92,0	53,44	4,65	1,057	1,010
70,0	95,2	9,83	0,49	1,184	1,283	70,0	94,6	61,71	3,56	1,047	1,030
80,0	96,4	10,61	0,39	1,118	1,432	80,0	96,6	69,59	2,47	1,033	1,073
90,0	97,6	11,23	0,28	1,052	1,582	90,0	98,3	77,04	1,36	1,016	1,181

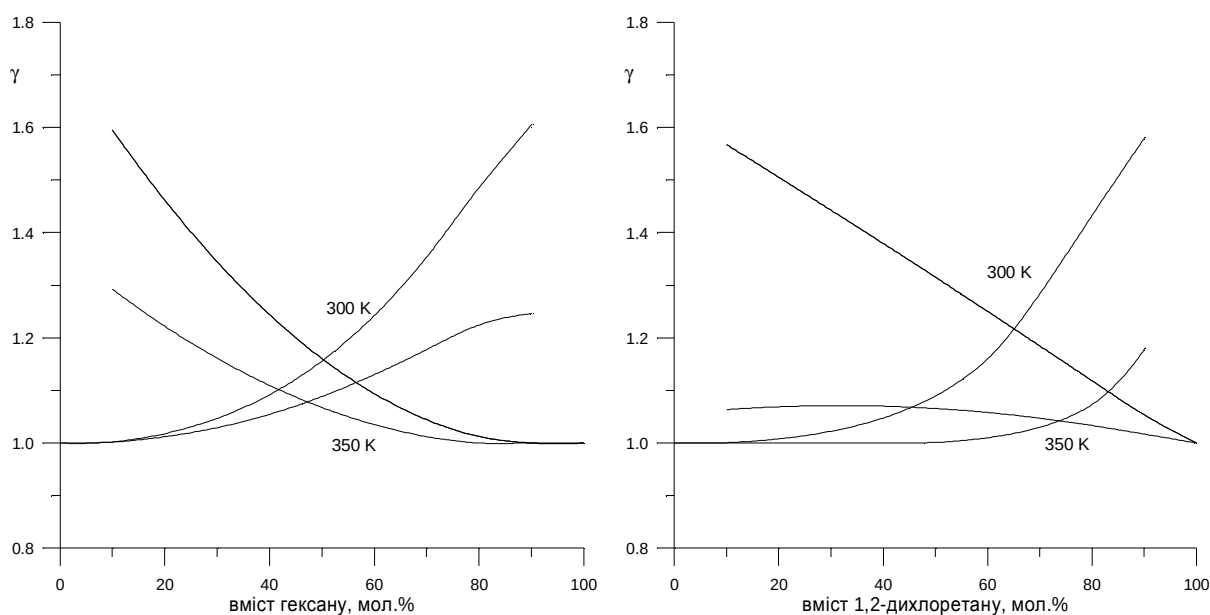


Рис. 1. Концентраційна залежність коефіцієнтів активності компонентів досліджених систем

Для розчинів ізобутилметакрилату в гексані та 1,2-дихлоретані пікнометричним методом визначено густину розчинів та за рівнянням (3) розраховано значення надлишкових мольних об'ємів.

$$V_m^E = [x_1 M_1 + x_2 M_2] / \rho - [x_1 M_1 / r_1 + x_2 M_2 / r_2] \quad (3),$$

де r_1 , r_2 – густина розчинів та компонентів 1 і 2, відповідно; x_1 , x_2 – мольна частка компонентів 1 і 2, відповідно; M_1 і M_2 – молекулярні маси компонентів розчину.

Значення густини та надлишкового об'єму досліджених систем наведено у табл. 4.

Таблиця 4

Густина та надлишковий мольний об'єм досліджених систем при 293 К

x, мол%	ρ , г/см ³	V_m^E , см ³ /моль	x, мол%	ρ , г/см ³	V_m^E , см ³ /моль
Гексан – ізобутилметакрилат			1,2-Дихлоретан – ізобутилметакрилат		
0,00	0,8861	0	0,00	0,8861	0
9,59	0,8675	0,1773	29,90	0,9494	1,0730
35,05	0,8161	0,1950	31,05	0,9521	1,0822
50,51	0,7830	0,0663	50,5	1,0051	1,1910
60,02	0,7613	0,0326	70,40	1,0775	1,0800
75,11	0,7251	-0,0172	100,00	1,2533	0
100,00	0,6593	0			

Концентраційна залежність надлишкового мольного об'єму зображена на рис. 2. Як видно з рис. 2 надлишковий об'єм для досліджених розчинів 1,2-дихлоретану приймає додатне значення у всьому концентраційному інтервалі і має максимум, що відповідає еквімолекулярному розчину. Це означає, що

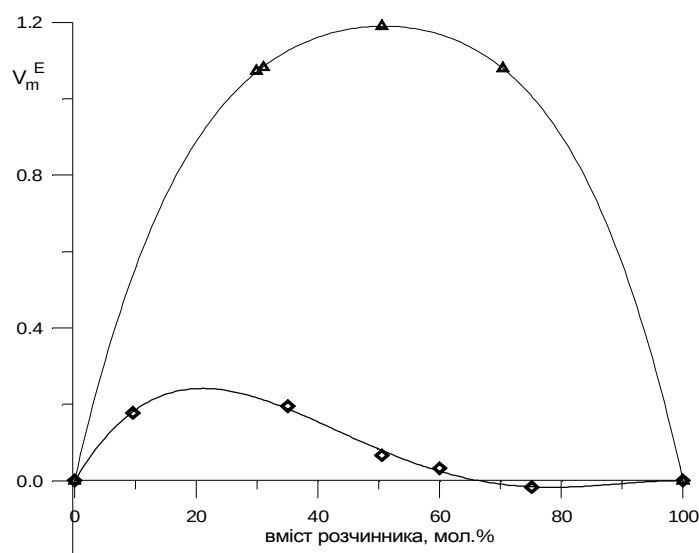


Рис. 2. Концентраційна залежність надлишкового мольного об'єму (см³/моль) досліджених систем при 293 К
(Δ – 1,2-дихлоретан – ізобутилметакрилат;
◇ – гексан – ізобутилметакрилат)

система 1,2-дихлоретан – ізо-бутилметакрилат є менш щільною, ніж чисті компоненти і в цій системі асоціації молекул або відсутні або відповідають еквімолекулярному розчину. Залежність надлишкового мольного об'єму для системи гексан – ізо-бутилметакрилат має знакозмінний характер, та максимум при 20мол. % і мінімум пр. 80 мол%, що відповідає найменшій та найбільшій щільності системи та можливим асоціаціям молекул.

Висновки. Одержані експериментальні та розрахункові дані показали, що обидві досліджені системи мають додатне відхилення від закону Рауля, характер температурної залежності коефіцієнтів активності свідчить про ендотермічність процесу утворення досліджених розчинів. Характер концентраційної залежності надлишкового об'єму свідчить про утво-

рення компактнішої структури розчинів ізобутилметакрилату з гексаном порівняно з розчинами в 1,2-дихлоретані, та можливе утворення асоціацій молекул ізобутилметакрилату з гексаном.

1. Ван-Чин-Сян Ю.Я., Кочубей В.В., Сергеев В.В. [та ін.] // Журн. физ. хим. - 1996. - Т. 70, № 11. - С. 1932-1937.
2. І.З. Галатин, Ю.Я. Ван-Чин-Сян, В.В. Кочубей [та ін.] // Вопросы химии и химической технологии. - 2005. - № 1. - С. 55-58.
3. Сергеев В.В., Кос Ю.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я. // Журнал физической химии – том 92, № 2, февраль 2011, С. 878-883.
4. Ходаковский И.Л. // XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia and X International Conference on the Problems of Solvation and Complex Formation in Solutions. Suzdal. July 1-6, 2007. – Abstracts, – Vol. 1. – 88 с.
5. Carl Yaws. Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds / Carl Yaws. – Knovel, 2003. – 760 с.
6. Wichterle I., Linek J // ELDATA Int. Electron. J. Phys.-Chem. Data 1996, 2, 67–78.