

ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ

В.В. Сергєєв, Ю.В. Кос, Ю.Я. Ван-Чин-Сян, Ю.А. Раєвський, А.В. Галанзовська
Національний університет “Львівська політехніка”
кафедра фізичної та колоїдної хімії

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНУ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ У 1,2-ДИХЛОРЕТАНІ

© Сергєєв В.В., Кос Ю.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Раєвський Ю.А., Галанзовська А.В., 2009

Досліджено температурні залежності тиску насиченої пари для розчинів акрилової кислоти з 1,2-дихлоретаном. Визначена концентраційна залежність коефіцієнтів активності компонентів та термодинамічних параметрів розчину.

The temperature dependence of pressure of saturated vapor for solution of acrylic acid in 1,2-dichlorethane. The concentration dependence of coefficient of activity and thermodynamics function for solution was calculation in temperature interval 300-350K.

Постановка проблеми. Визначення термодинамічних параметрів, що характеризують поведінку акрилової кислоти у розчині шляхом дослідження рівноваги між рідиною та парою, дає змогу оптимізувати процес її розділення в процесі синтезу. Розраховані коефіцієнти активності допомагають спрогнозувати поведінку речовин у розчині.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Термодинамічні характеристики розчинів акрилової кислоти практично відсутні: велика кількість систем, що мають практичне застосування, не мають надійних даних, що дали б змогу розрахувати процеси розділення, очистки та реакційну здатність для компонентів цих систем. У статті [1] вивчено вплив розчинника на коефіцієнт розподілу акрилової кислоти. Досліджені системи, описані авторами [2], не дають необхідної бази даних для вибору розчинника при роботі з акриловими кислотами.

Мета роботи – показати вплив природи розчинника на зміну коефіцієнта активності та теплоти змішування у системі 1,2-дихлоретан–акрилова кислота.

Об’єкт досліджень – розчин акрилової кислоти у 1,2-дихлоретані. Чистота вихідних речовин перевірялась хроматографічним методом та за температурою кипіння [3].

Експериментальна частина. Щоб одержати термодинамічні характеристики, ми дослідили температурну залежність загального тиску насиченої пари для серії розчинів системи 1,2-дихлоретан-акрилова кислота при різних, але сталих протягом всього дослідження, складах рідкої фази [4]. Розклавши отриману залежність на парціальні тиски компонентів та розрахувавши коефіцієнти активності компонентів розчину, можна повністю розв’язати поставлену задачу.

Для визначення температурної залежності тиску насиченої пари ми використали статичний тензіметричний метод, який полягає у такому: для розчину, що знаходиться у фіксованому об’ємі та в стані термодинамічної рівноваги, вимірювали тиск насиченої пари, потім, міняючи температуру води у термостаті, отримували наступне значення тиску. Тиск вимірювали за допомогою електронного датчика тиску виробництва фірми SensorTechnix серії С. Похибка вимірювання тиску становила 65Па.

Перед проведенням досліджень в розчині для запобігання процесу полімеризації акрилової кислоти додавали іонол (до 0,1% мол). Вплив такої кількості інгібітора на загальний тиск насиченої пари досліджуваних розчинів не перевищував похибку експерименту.

При встановленні температурної залежності тиску насиченої пари важливо, щоб склад рідкої фази залишався постійним протягом всього експерименту. Для зменшення впливу фактора збагачення пари більш легколетким компонентом, конструкцією установки було передбачено співмірність об'ємів рідкої та газової фази. В цих умовах склад рідкої фази не може змінитися за рахунок випаровування частини рідини більше ніж на 0,2 %мол., що лежить за межею чутливості хроматографічного аналізу, яким визначали склад фаз. Отже, можна вважати, що у створених умовах склад рідкої фази залишається постійним.

Під час попереднього вакуумування відбувалася часткова втрата речовин – переважно за рахунок легколеткого компонента, тому склад розчину визначали після завершення експерименту – попередньо охолодивши систему до кімнатної температури. У табл. 1 наведено первинні експериментальні дані температурної залежності тиску насиченої пари для системи 1,2-дихлоретан–акрилова кислота.

Таблиця 1

Температурна залежність тиску насиченої пари для дослідженої системи

22,2 %мол. кислоти		46,6 %мол. кислоти		65,5 %мол. кислоти		82,3 %мол. кислоти	
T, К	P, кПа	T, К	P, кПа	T, К	P, кПа	T, К	P, кПа
292,6	7,83	294,8	7,04	292,6	7,83	294,8	7,04
303,7	12,88	305,4	11,55	303,7	12,88	305,4	11,55
303,9	13,14	314,9	17,28	303,9	13,14	314,9	17,28
314,3	20,30	325,4	26,05	314,3	20,30	325,4	26,05
323,9	29,56	333,5	35,28	323,9	29,56	333,5	35,28
334,8	44,26	342,9	49,70	334,8	44,26	342,9	49,70
342,4	58,08	353,2	70,31	342,4	58,08	353,2	70,31
354,0	85,17			354,0	85,17		

Для побудови температурної залежності тиску насиченої пари отримані експериментальні значення апроксимували рівнянням $\ln P = A - \frac{B}{T}$ за методом найменших квадратів. На одержаних залежностях тиску насиченої пари над розчинами різного складу робили ізотермічні перерізи з кроком у десять градусів та апроксимували отримані точки у вигляді степеневого полінома, отримуючи ізотермічні концентраційні залежності (рис. 1).

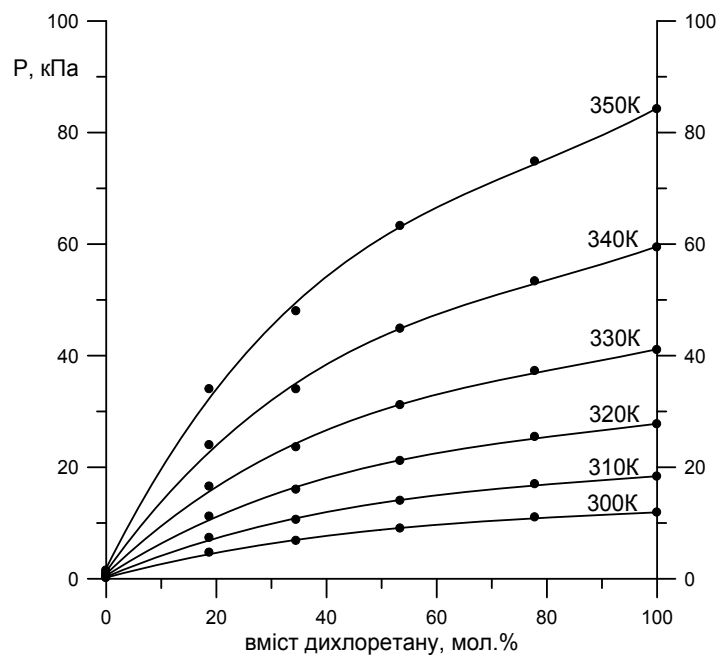


Рис. 1. Концентраційна залежність загального тиску насиченої пари для розчину 1,2-дихлоретан – акрилова кислота

Для того, щоб розкласти загальний тиск насиченої пари на парціальні тиски P_i компонентів розчину, використали один з розв'язків рівняння Дюгема–Маргулеса [3]:

$$\left(1 - \frac{P}{P_1} \cdot x\right) \cdot \Delta P_1 - \frac{dP}{dx} \cdot (1 - x) \cdot \Delta x = 0$$

У цьому рівнянні складову $\frac{dP}{dx}$ визначали як похідну полінома, яким апроксимували значення ізотермічної температурної залежності тиску насиченої пари.

У табл. 2 наведено значення парціальних тисків та коефіцієнтів активності для системи 1,2-дихлоретан–акрилова кислота при температурах 300, 330 та 350К.

Таблиця 2

Парціальні тиски, склад рівноважної пари та коефіцієнти активності для системи 1,2-дихлоретан–акрилова кислота

x	y	P_1	P_2	P	γ_1	γ_2
мол. %		кПа				
300К						
0	0	0	0,63	0,63	-	1,000
10,0	84,8	1,30	0,23	1,53	2,187	1,006
20,0	95,8	4,55	0,20	4,75	1,908	1,010
30,0	97,2	6,23	0,18	6,41	1,742	1,042
40,0	97,9	7,58	0,16	7,74	1,591	1,094
50,0	98,4	8,67	0,15	8,82	1,454	1,178
60,0	98,7	9,53	0,13	9,66	1,333	1,312
70,0	98,9	10,23	0,11	10,34	1,226	1,533
80,0	99,1	10,82	0,10	10,92	1,134	1,942
90,0	99,4	11,35	0,07	11,42	1,058	2,927
100	100	11,85	0	11,85	1,000	-
330К						
0	0	0	1,15	1,15	-	1,000
10,0	91,0	8,84	0,88	9,72	2,149	1,007
20,0	95,3	16,00	0,79	16,79	1,943	1,014
30,0	96,8	21,71	0,72	22,43	1,757	1,049
40,0	97,6	26,19	0,65	26,84	1,590	1,107
50,0	97,1	29,70	0,59	30,29	1,442	1,199
60,0	98,4	32,47	0,53	33,00	1,314	1,345
70,0	97,7	34,74	0,46	35,20	1,205	1,581
80,0	99,0	36,76	0,39	37,15	1,116	1,997
90,0	99,3	38,78	0,28	39,06	1,046	2,905
100	100	41,01	0	41,01	1,000	-
350К						
0	0	0	2,14	2,14	-	1,000
10,0	90,4	18,31	1,93	20,24	2,169	1,011
20,0	94,9	32,88	1,75	34,63	1,947	1,016
30,0	96,5	44,31	1,59	45,90	1,748	1,054
40,0	97,4	53,13	1,44	54,57	1,573	1,116
50,0	97,9	59,94	1,31	61,25	1,419	1,214
60,0	98,2	65,32	1,03	66,35	1,289	1,367
70,0	98,5	69,83	1,04	70,87	1,181	1,608
80,0	98,8	74,07	0,87	74,94	1,096	2,014
90,0	99,2	78,69	0,61	79,30	1,035	2,808
100	100	84,20	0	84,20	1,000	-

Отримані результати перевіряли на термодинамічну узгодженість за методом Редліха–Кістера. Суть цього методу є такою: будували концентраційну залежність $\ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)$ та шляхом графічного інтегрування визначали площу між побудованою кривою та віссю абсцис.

При різниці площ в межах 0,02 для речовин, що мають близькі температури кипіння та незначно відрізняються між собою за хімічною будовою, вважають, що значних помилок у дослідженні рівноваги між рідиною та паром немає. Якщо систематична похибка існує, то її значення є відносно малим.

Перевірка одержаних результатів дала добрі результати ($<0,02$) для досліджених розчинів у температурному інтервалі 300-350K – це дає підставу говорити про надійність отриманих рівноважних характеристик та коректність проведення експерименту.

Для ілюстрації на рис. 2 наведено температурну та концентраційну залежність коефіцієнтів активності дослідженого розчину.

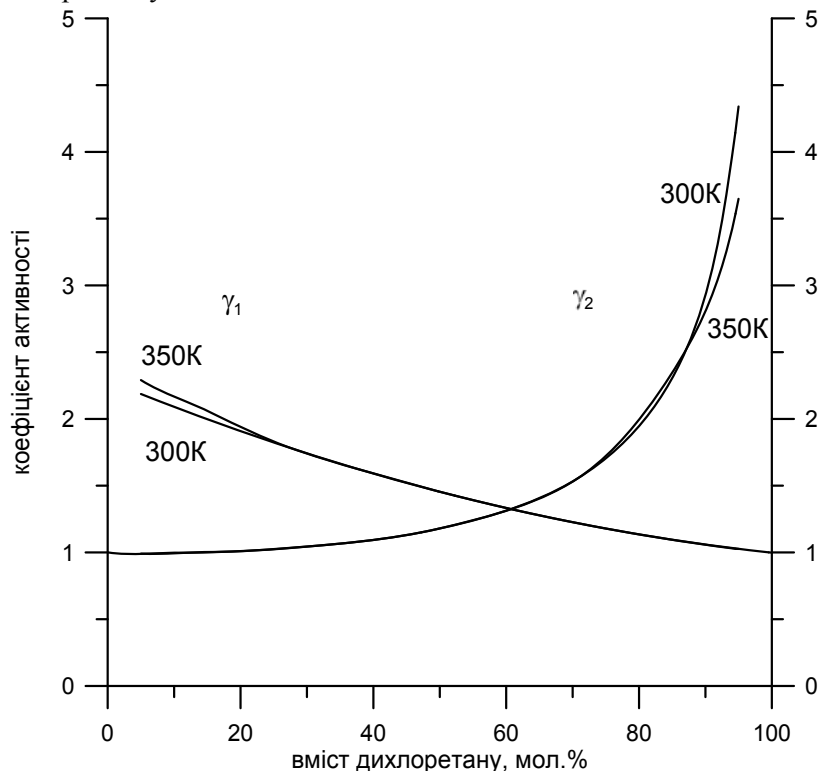


Рис. 2. Концентраційна залежність коефіцієнтів активності дихлоретану (γ_1) та акрилової кислоти (γ_2)

Коефіцієнт активності у всьому концентраційному діапазоні більший за одиницю, що свідчить про додатне відхилення системи від закону Рауля. При вмісті розчинника до 30 % коефіцієнт активності акрилової кислоти близький до одиниці – тобто енергія взаємодії між молекулами розчинника і розчиненої речовини практично дорівнює енергії взаємодії між молекулами акрилової кислоти. З підвищенням вмісту розчинника взаємний вплив молекул компонентів розчину зростає.

На основі отриманої температурної та концентраційної залежності коефіцієнтів активності розрахували термодинамічні функції змішування. Для опису властивостей неідеального розчину використали надлишкові функції змішування A^E , які є різницею між термодинамічними функціями змішування цього розчину A^m та ідеального розчину A_{i0}^m при тих самих значеннях концентрацій, тиску і температури:

$$A^E = A^m - A_{i0}^m$$

Надлишкові функції несуть інформацію про термодинаміку розчину, як і повні функції змішування, але вони є зручнішими для характеристики знаку і значення відхилення властивостей від ідеального розчину, який приймається як стандарт для порівняння.

Надлишкові термодинамічні функції змішування бінарної системи розраховані за такими рівняннями:

$$G^E = RT \sum_{i=1}^n x_i \cdot \ln \gamma_i;$$

$$H^E = -RT^2 \sum_{i=1}^n x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, X_1, \dots, X_{k-1}};$$

$$TS^E = H^E - G^E.$$

Концентраційні залежності надлишкових термодинамічних функцій змішування для розчину 1,2-дихлоретан–акрилова кислота представлені на рис. 3. Залежності наведені при 300, 330 та 350К.

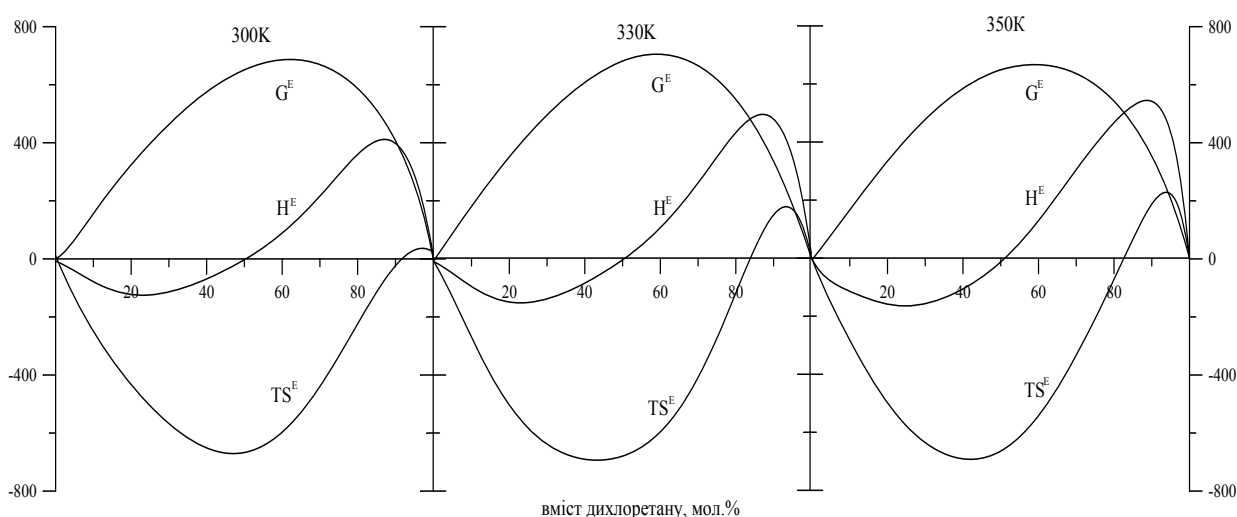


Рис.3. Концентраційна залежність термодинамічних функцій змішування для системи 1,2-дихлоретан–акрилова кислота

Концентраційна залежність ентальпії змішування (H^E) для розчину 1,2-дихлоретан–акрилова кислота має S-подібну форму. Такий хід кривих можна пояснити впливом просторового фактора – у розчині молекули 1,2-дихлоретану можуть займати проміжне положення між асоційованими молекулами кислоти, сприяючи зміцненню існуючих зв'язків.

Підтвердженням енергетичної вигідності розташування молекул 1,2-дихлоретану між асоційованими молекулами кислоти може бути від'ємне значення ентропійного фактора (TS^E). Геометрично вигідне розміщення вносить додаткову впорядкованість у систему порівняно з індивідуальними компонентами розчину.

Значення енергії Гіббса (G^E) для дослідженої системи з 1,2-дихлоретаном зі збільшенням температури практично не змінюється, а невеликі абсолютні величини свідчать про незначне додатне відхилення розчину від ідеальності.

Висновки. Отримані експериментальні та розрахункові дані можуть бути використані при прогнозуванні реакційної поведінки акрилової кислоти у розчинах, розрахунках процесів її розділення та очистки. Дані також можна використати при виборі оптимального розчинника в

процесі одержання акрилової кислоти, а також під час розроблення нових систем із заданим набором властивостей.

1. *Thickett Stuart C., Gilbert Robert G. Propagation rate coefficient of the solvent effect // Polymer. – 2004, 45. – №20. – С.6993–6999.* 2. *Чубаров Г.А., Данов С.М., Балашов А.Л. Равновесие жидкость-пар в бинарных системах, содержащих метакриловую кислоту / Горьковский политехнический институт. – Горький, 1986. – 9 с. – Деп. В ОНИИТЭХИМ, г.Черкассы 10.03.89. – № 259-хп89.* 3. *Carl Yaws. Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds – Knovel. 2003.* 4. *Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др. Термодинамика равновесия жидкость - пар. – Л.: Химия, 1989. – 344 с.*

УДК 541.64:541.182

Т.П. Коваленко, В.А. Волошинець
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фізичної та колоїдної хімії

ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ЕМУЛЬСІЙНИХ (КО)ПОЛІМЕРІВ МЕТИЛАКРИЛАТУ З ДЕЦИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОМ

© Коваленко Т.П., Волошинець В.А., 2009

Досліджено фізико-хімічні та фізико-механічні властивості плівок емульсійних (ко)полімерів метилакрилату з децилмет- та децилакрилатом. Встановлено, що міцність та відносне видовження під час розриву, водопоглинання плівок залежать від природи довголанцюгових (мет)акрилових мономерів та щільності упаковки макромолекул у структурі.

Physical-chemical and physical-mechanical properties of the films emulsion (co)polymers of methylacrylate with decylmeth- and decylacrylate have been studied. It has determined that the strength, tensile strain at the break, moisture absorption of (co)polymeric films depend on the nature of long chain (meth)acrylate monomers and the packing density of macromolecules in structure.

Постановка проблеми. Емульсійні (мет)акрилові полімери традиційно привертають увагу дослідників та практиків своїми експлуатаційними властивостями. Полімери, одержані методом емульсійної полімеризації, відрізняються рядом властивостей від матеріалів, отриманих в блоці і в розчині, іншою молекулярною масою і наявністю емульгатора в складі твердої фази [1]. Вивчення властивостей емульсійних плівок становить інтерес як з наукового погляду, так і з погляду їх практичного використання.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Механізм емульсійної полімеризації та властивості дисперсій, плівок (мет)акрилових мономерів становлять значний інтерес, і ця проблема розглядається в багатьох дослідженнях [2 – 4]. Під час літературних пошуків способів модифікації (мет)акрилових полімерів було встановлено, що ці полімери модифікують функціональними мономерами, що містять ті чи інші групи – карбоксильні [5 – 7], амідні [8, 9], спиртові [10]. Модифікувальні комономери впливають на характер внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій – як у полімерних частинках, так і у плівках і композиціях. Застосування довголанцюгових мономерів дасть змогу створити нові стабілізуювальні зв'язки в макромолекулах у дисперсії, фізичною природою яких є дисперсійні взаємодії між спиртовими замісниками таких мономерів.