

загущувального ефекту полімеру при зростанні температури та збільшення відносної в'язкості, як наслідок, зменшення при цьому в'язкості вихідної оливи. Зростання відносної в'язкості із зростанням температури для 2 і 3 зразків пояснюється тим, що в'язкість оливи, загущеної відповідними полімерами, змінюється менш різко. Ці висновки підтверджуються величиною ВТЧ, яке для згаданих зразків загущеної оливи найбільше.

Таблиця 2

В'язкісно-температурні характеристики загущених олив

Характеристика	Зразки							
	1	2	3	4	5	6	7	8
полімер	ПМАо	ПМА10	ПМА20	ПМАД	7776	ПМАВ1	ПМАВ2	-
$\nu_{\text{відн.}} \text{ при } 40^\circ\text{C}$	1,23	1,28	1,59	1,57	1,35	1,13	1,56	-
$\nu_{\text{відн.}} \text{ при } 100^\circ\text{C}$	1,19	1,36	1,61	1,56	1,32	1,10	1,49	-
ВТЧ	32	35	36	30	13	12	9	7

Висновки. Полімери ПМА10 та ПМА20 мають високі загущувальні ефекти та найкраще впливають на в'язкісно-температурні властивості загущеної оливи. Тобто серед обраного діапазону полімерів вони виступають найбільш ефективними згущувачами.

1. *Загущающие и депрессорные присадки ВИСКОПЛЕКС // Тез. 8-ї Міжнар. конф. “Розробка, вироб. і застосування мастильних матеріалів і присадок”, м. Бердянськ, 2003 р. 2. Ver Strate G., Struglinski M.J. Polymers as lubricating oil viscosity modifiers. Polym. Mater. Sci. Eng. 61. – 1989. – P. 252–258. 3. Ахмедов А.И., Буният – Заде И.А. Принципы синтеза вязкостных присадок типа полиалкилметакрилатов // Химия и техн. топлив и масел. – 1993. – № 4. – С. 34–36. 4. Каплан С.З. Радзевенчук И.Ф. Вязкостные присадки и загущенные масла. – Л.: Химия, 1982. – 136 с. 5. Pennewiß H., Neudorfl P., Mixed Polymers // Eine effective Lösung für die Blendin Plant. 8th International Colloquium, 14–16 January 1992, Esslingen. 6. Pennewiß H., Auschra C., The Contribution of New Mixed Polymers to the Economy of Engine Oils. 9th International Colloquium, 11–13 January 1994, Esslingen. 7. Bish R.P. S., Singhal S., A Laboratory Technique for the Evaluation of Automative Gear Oils of API GL – 4 Level, – Tribotest Journal 6–1 September 1999.*

УДК 541.11

О.Л. Морозова, Г.О. Маршалок, В.В. Сергеев, Ю.Я. Ван-Чин-Сян
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра фізичної та колоїдної хімії

**ДОСЛІДЖЕННЯ РІВНОВАГИ РІДИНА – ПАРА
 В СИСТЕМІ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ – ДИМЕТИЛФОРМАМІД**

© Морозова О.Л., Маршалок Г.О., Сергеев В.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я., 2004

Описано дослідження рівноваги рідина – пара в системі метилметакрилат – диметилформамід. Визначена залежність тиску насиченої пари від температури для розчинів метилметакрилат – диметилформамід різного складу.

The equilibrium liquid – vapour in system methyl ester of methylacrylic acid – dimethylformamide was investigated. Vapour pressure temperature relation was determined for solutions methylacrylate – dimethylformamide of different concentrations.

Постановка проблеми. Складні ефіри акрилових кислот займають провідне місце у виробництві органічного скла, синтетичних волокон, акрилових смол і різних емульсій, які використовуються в целюлозно-паперовій, лакофарбовій, текстильній та інших галузях промисловості [1, 2].

Однак розширення виробництва естерів акрилових кислот гальмується високою вартістю і трудомісткістю методів їхнього синтезу [3, 4].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Зазначимо, що основним методом одержання естерів ненасичених кислот є пряма етерифікація кислоти спиртом [5]. Враховуючи механізм цієї реакції [6–8], зміщення рівноваги у бік збільшення виходу естеру можливе за умови додавання до реакційної суміші таких речовин, що утворюють з одним із продуктів (акрилат чи вода) азеотропу і, відповідно, неперервної його відгонки. З іншого боку, відсутність діаграм кипіння та даних про азеотропи естерів акрилових кислот не дозволяє розраховувати ректифікаційні колони для подальшої азеотропної відгонки акрилатів як кінцевого продукту процесу.

Мета роботи. Враховуючи сказане вище, метою був експериментальний пошук речовин, що утворюють, зокрема, з метилметакрилатом азеотроп, а також, відповідно, і дослідження рівноваги рідина – пара в такій системі.

Було досліджено декілька систем за вмістом метилметакрилату та різноманітних розчинників. В остаточному результаті виявлено утворення азеотропу з диметилформамідом.

Тензиметричним методом з використанням скляного серповидного нуля – манометра нами була виміряна залежність тиску насиченої пари над розчинами метилметакрилат – диметилформамід з вмістом метилметакрилату відповідно 29,1; 44,17; 60,8; 79,82 % моль, та над чистими речовинами. Отримані залежності тиску насиченої пари від температури були апроксимовані рівнянням Клапейрона–Клаузіуса (1), коефіцієнти якого наведені у табл. 1.

$$\ln P(\text{Па}) = A + B/T. \quad (1)$$

Таблиця 1

Коефіцієнти рівняння Клапейрона–Клаузіуса

Концентрація Розчинів, % моль	lnA	-B	Sn, кПа	ρ	Температурний інтервал
0	22,40	4493	0,13	0,9987	290–350
29,1	22,37	4238	0,46	0,9970	290–350
44,17	21,85	3969	0,22	0,9991	290–350
60,8	22,69	4179	0,40	0,9993	290–350
79,82	21,90	3871	0,55	0,9990	290–350
100	22,34	4410	0,51	0,9999	290–350

Ізотермічними перерізами цих залежностей, одержали точки на лінії пари, які апроксимували поліномами (2), що описують залежність загального тиску пари над розчинами від їх складу при сталій температурі:

$$P(\text{Па}) = c_0 + c_1 \cdot x + c_2 \cdot x^2 + c_3 \cdot x^3, \quad (2)$$

де x – мольна частка метилметакрилату.

Коефіцієнти поліномів для кожної температури наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Коефіцієнти поліномів

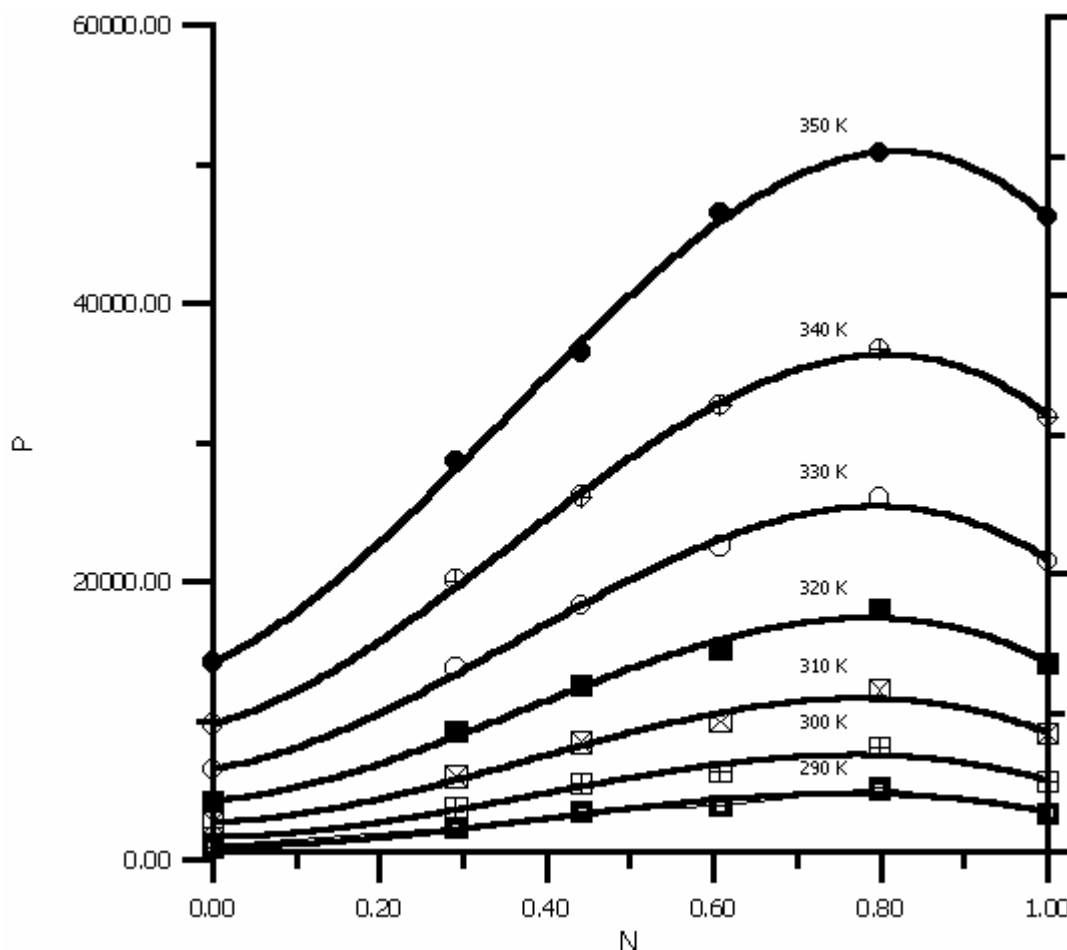
Температура, К	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	Sn, кПа
290	1032	-100	19748	-17174	0.420
300	1720	672	28073	-24681	0.269
310	2773	2227	38499	-34258	0.342
320	4341	5009	51007	-46013	0.376
330	6616	9612	65305	-59848	0.356
340	9840	16799	80820	-75456	0.305
350	14310	27566	96456	-92129	0.243

Дані із залежності тиску пари системи метилметакрилат – диметилформамід від складу при сталій температурі наведені в табл. 3, а також зображені графічно $P = f(N)$ на рисунку.

Таблиця 3

Залежність тиску насиченої пари для системи метилметакрилат – диметилформамід від складу при постійній температурі

Концентрація розчинів, % моль	“290”	“300”	“310”	“320”	“330”	“340”	“350”
0	1001	1678	2720	4278	6546	9770	14252
29.1	2346	3818	6022	9232	13791	20119	28725
44.17	3495	5515	8451	12610	18363	26157	36514
60.8	3935	6361	9969	15192	22566	32750	46528
79.82	5180	8075	12234	18060	26038	36741	50833
100	3406	5655	9087	14174	21522	31886	46192



Залежність тиску насиченої пари системи ММАК – ДМФА від складу при постійній температурі

Висновки. Одержані результати свідчать про утворення метилметакрилатом та диметилформамідом азеотропу відповідно складу 80 % моль та 20 % моль з нижньою температурою кипіння. Це є істотним, оскільки полегшує відгонку азеотропної суміші із реакційної системи синтезу

естеру методом етерифікації. Також отримані дані по рівновазі рідина – пара для системи метил-метакрилат – диметилформамід є необхідними для розрахунку процесів розділення даної суміші.

1. Дебский В.А. Полиметилметакрилат. – М.: Химия, 1972. 2. Жизневский В.М. Каталитическое окисление низкомолекулярных олефинов: Автореф. дис. ...д-ра хим. наук. – Львов, 1983. 3. Пат. РЖХим 11Н66П, 1985, (Японія). 4. Пат. РЖХим 13Н51П, 1982, (Японія). 5. Получение алкиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот методом этерификации и переэтерификации. Обзорная информация. Сер. Акрилаты и поливинилхлорид. – М.: НИИТЭХим, 1978. 6. Сайкс. Механизмы реакций в органической химии / Пер. с англ. – М.: Химия, 1991. 7. Тейлор. Основы органической химии / Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. 8. Петров А.А., Бальян Х.В., Троценко А.Т. Орг. химия. – М.: Высшая школа, 1981.