

для радикалов, возникающих из возбужденного электронного состояния пероксида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бучаченко А.Л. Химическая поляризация электронов и ядер. -М.: Наука, 1974.-С. 48-78.
2. Глазков Ю.В., Турецкая Е.А., Скаковский Е.Д. Учет влияния различных радикальных пар на ХПЯ продуктов расложения несимметричных диацильных пероксидов// ЖПС.-1978. Т28. N5.-С. 891-893.
3. Hollander D. Radical pair substitution in chemically induced dynamic nuclear polarization// Chem.Phys. -1975 (10), P167-184.
4. Турецкая Е.А., Скаковский Е.Д., Рыков С.В., Глазков Ю.В., Ольдекоп Ю.А. Определение констант скоростей декарбоксилирования ацилоксирадикалов на основе эффектов ХПЯ и выходов продуктов реакций // ДАН БССР.-1980. Т24. N1.-С. 57-59.

УДК 532.13

А.Э.Щербина, профессор;
Е.И.Грушова, доцент;
М.В.Тюшнякова, инженер;
С.В.Линченко, студент

ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ ГЛИКОЛЬ - ϵ -КАПРОЛАКТАМ

The physical-chemical properties of liquid systems from glycol and ϵ -caprolactam have been investigated.

В связи с растущей потребностью химических производств в чистых органических соединениях весьма актуальным является совершенствование существующих реакционно-разделительных процессов с участием полярных селективных растворителей. Для решения технологических задач необходимо иметь систематизированную информацию о совокупности физико-химических процессов, сопровождающих растворообразование: о концентрационных и политермических изменениях физико-химических свойств растворов и чистых жидкостей; об энергетике специфической и универсальной сольватации; о характере межмолекулярных взаимодействий, определяющих конечный результат растворения или разделения веществ.

Цель данной работы состояла в исследовании и анализе свойств бинарных жидких систем на основе гликолей (моно-, ди- и тетраэтиленгликоля) с добавкой ϵ -капролактама (ϵ -КЛ). Согласно [1,2], выбранные системы

могут представлять интерес как экстрагенты в процессах разделения сложных углеводородных смесей.

Согласно существующим системам классификаций растворителей [3], гликоли относятся к группе полярных протопфильных растворителей с ярко выраженной способностью к образованию линейных и пространственных водородных связей. Термин "полярность" до настоящего времени не имеет строгого определения и не может быть охарактеризован через какую-нибудь конкретную физическую константу, например дипольный момент или диэлектрическую проницаемость. Под полярностью следует понимать общую сольватирующую способность растворителя, которая представляет собой сумму всех свойств молекулы, ответственных за все типы взаимодействий, протекающих в фазе растворителя.

По предварительно полученным криоскопическим данным, гликоли - сильно ассоциированные жидкости. Факторы ассоциации и соответствующие им молекулярные массы гликолей изменяются следующим образом:

Растворители	Факторы ассоциации	Молекулярная масса
Этиленгликоль (ЭГ)	38,7	2400
Диэтиленгликоль (ДЭГ)	19,3	1838
Тетраэтиленгликоль (ТetraЭГ)	2,8	352

Таким образом, ЭГ и ДЭГ по существу являются олигомерами за счет образования жесткой пространственной сетки водородных связей. В случае тетраэтиленгликоля пространственный каркас очевидно не образуется вследствие пространственных препятствий. Последнее, по-видимому, объясняет также слаборазвитую сетку водородных связей для циклической молекулы капролактама.

Для характеристики прочности Н-связей полезно использовать правило факторов [4], согласно которому энтальпию каждой из рассматриваемых Н-связей можно определить из соотношения

$$\Delta H_{ij} = -\Delta H_{11} \cdot P_i \cdot E_j,$$

где коэффициент пропорциональности ΔH_{11} - энтальпия стандартного Н-комплекса, образованного молекулой фенола и диэтилового эфира ($-\Delta H_{11} = 5,3$ ккал/моль); $P_i(E_j)$ - факторы, характеризующие относительную энергетическую способность данной кислоты (основания) к образованию Н-связей с любым основанием (кислотой). Для гликолей параметр H_{ij} составляет $\sim 3,34$ ккал/моль, а для ϵ -КЛ — $\sim 3,07$ ккал/моль, т.е. эффект Н-связи меньше. Однако факторы P_i и E_j характеризуют только прочность,

а не способность молекул к образованию водородной связи, которая наряду с энергетической характеристикой учитывает и стерический фактор. Следовательно, у линейных молекул гликолей, имеющих меньший мольный объем, по сравнению с ϵ -КЛ способность к образованию водородных связей значительно выше, что и объясняет их высокую степень ассоциации. Последняя отрицательно влияет на растворяющую способность гликолей по отношению к ароматическим углеводородам, увеличивает вязкость и энтальпию испарения и, следовательно, отрицательно влияет на показатели процессов растворения и разделения смесей.

Для приготовления бинарных жидких систем использовали растворители, очищенные по известным методикам [5,6] до совпадения в пределах погрешности основных физико-химических свойств с литературными данными (табл.). Бинарные смеси составляли весовым методом. В качестве структурно-чувствительных характеристик использовали показатель преломления (n_D^t), плотность (ρ), мольный объем (V) и вязкость (η).

Табл. Физические свойства растворителей в порядке уменьшения их "полярности", оцениваемой по нормализованному параметру E_T^N [3]

Показатели	Этилен-гликоль	Диэтилен-гликоль	Тетраэтиленгликоль	ϵ -капро-лактам
Показатель преломления, n_D^t	1,4318	1,4475	1,4577	
Относительная плотность, ρ_d^t	1165	1,1196	1,1265	1,0712
Температура кипения, °С	197,5	245,7	327,3	
Температура плавления, °С	-12,6	-7,8	-6,2	68,7
Относительная диэлектрическая проницаемость чистой жидкости при 25°С, ϵ_t	37,7	31,69	19,7	
Дипольный момент при 20-30°С, $\mu \cdot 10$, (кл м)	7,7	7,7	10,8	
Энтальпия испарения при 25°С кДж/моль	72,5	96,48	98,7	
Вязкость, η , Па с	0,023	0,036	0,046	2,61

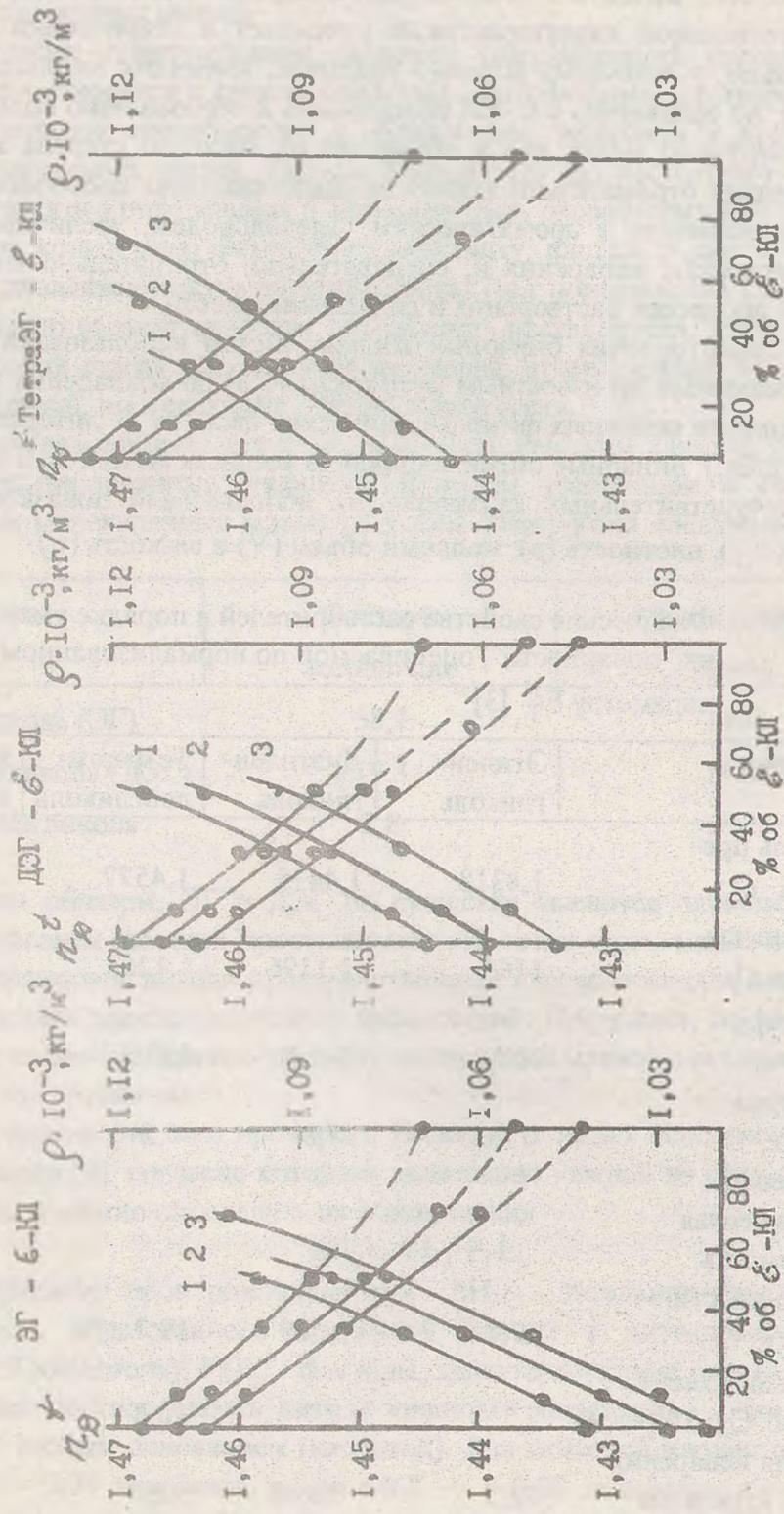


Рис. 1. Зависимость показателя преломления (n_D), плотности (ρ) от состава бинарной жидкой системы при температуре 20 (1), 40 (2) и 60 (3) °C

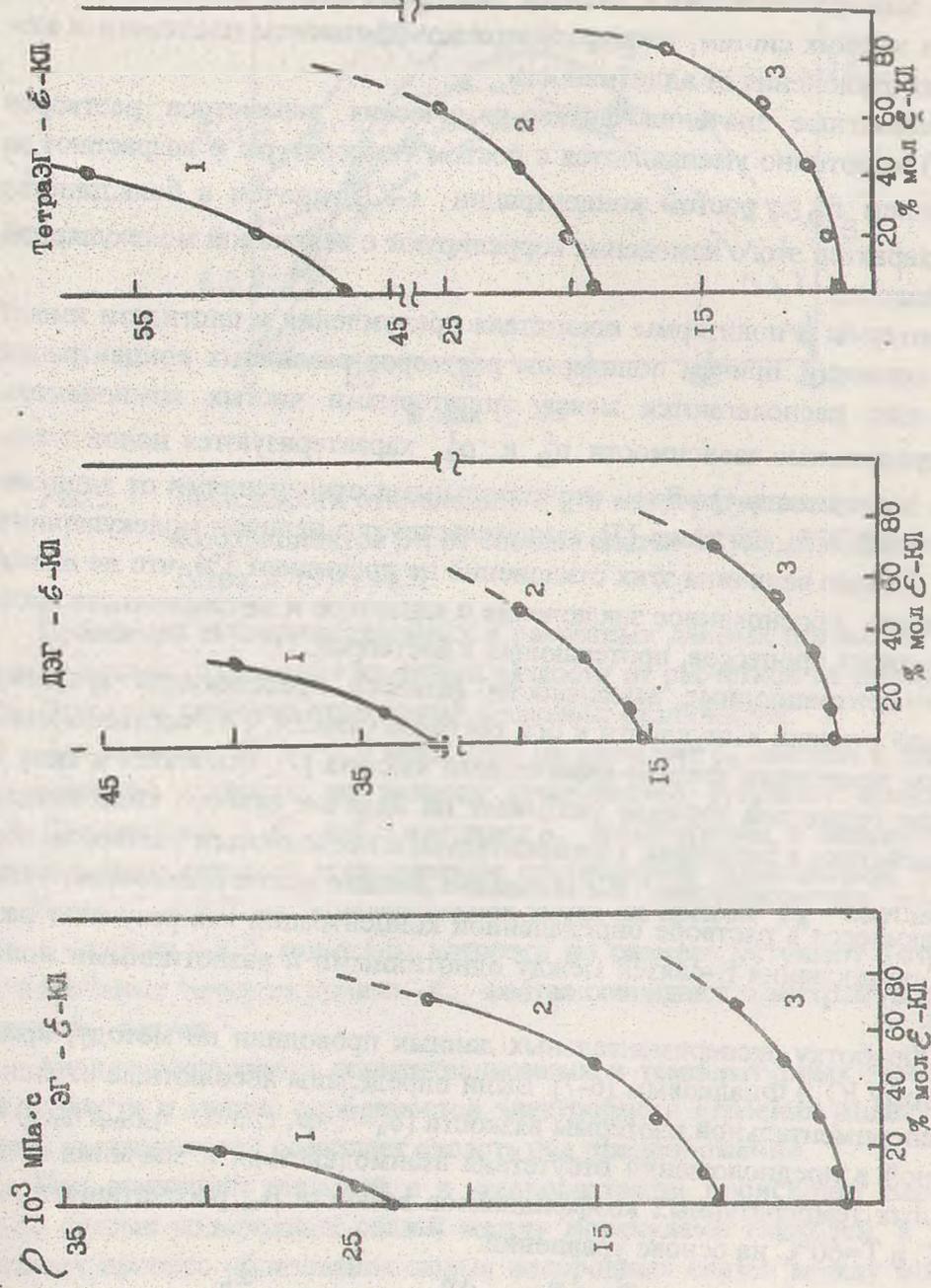


Рис. 2. Зависимость вязкости от состава системы при 20 (1), 40 (2) и 60(3) °C

Экспериментально изучены концентрационные и температурные зависимости показателя преломления, плотности (с погрешностью не более $\pm 0,02\%$) и вязкости ($\pm(2-60) \cdot 10^{-6}$ Н·с/м или $\pm 0,17\%$).

По экспериментальным данным были рассчитаны мольные объемы бинарных жидких систем, температурные коэффициенты плотности и вязкости и их отклонения от аддитивности.

Абсолютные значения физико-химических параметров растворов (рис. 1,2) монотонно уменьшаются с ростом температуры и возрастают за исключением n_D^t с ростом концентрации ε -КЛ, причем в большинстве случаев характер этого изменения коррелируют с величиной молекулярной массы гликолей.

Изотермы и политермы показателя преломления и плотности имеют слабую кривизну, причем политермы растворов различных концентраций закономерно располагаются между политермами чистых компонентов. Концентрационные зависимости n_D^t и ρ_4^t характеризуются положительными, а зависимости $Q = f(x)$ - отрицательными отклонениями от аддитивных значений, что, согласно [7], свидетельствует о наличии молекулярного сжатия. Однако величина этих отклонений не превышает 1%, что не позволяет сделать обоснованное заключение о характере и интенсивности межмолекулярных процессов, протекающих в растворах.

Концентрационные зависимости вязкости представлены кривыми различной степени выпуклости к оси составов (рис.2.), т.е., согласно классическим принципам физико-химического анализа [7], относятся к типу I. Подобная геометрия изотерм указывает на наличие слабого химического взаимодействия в растворах. Применительно к исследуемым растворам под термином "взаимодействие" мы понимаем динамическое равновесие, устанавливающееся в растворе определенной концентрации как результат разрыва и образования Н-связей между однотипными и разнотипными молекулами.

Обработку экспериментальных данных проводили по методу, предложенному Ю.Я. Фиалковым [6-7]. Были определены абсолютные отклонения экспериментальной изотермы вязкости ($\delta_\eta = |1 - \alpha|$, где $\alpha = \eta_{\text{экспер}} / \eta_{\text{расч}}$) от расчетной в предположении отсутствия взаимодействия и значения относительных температурных коэффициентов вязкости β_η , рассчитанных для $T=40^\circ\text{C}$ и $T=60^\circ\text{C}$ на основе уравнений:

$$\alpha_\eta = \frac{\eta_{T1} - \eta_{T2}}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta\eta}{\Delta T}, \quad \beta_\eta = \frac{\alpha_\eta}{\eta_{T2}}$$

Результаты представлены на рис. 3.

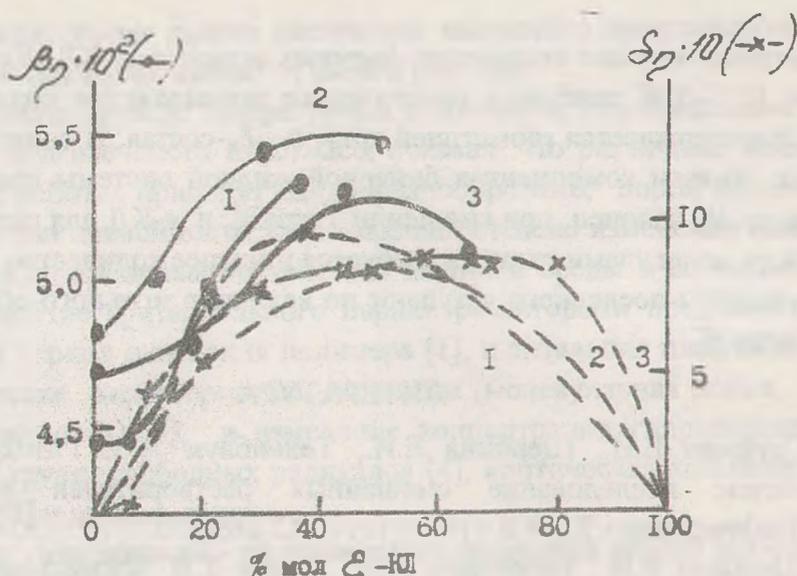


Рис.3. Зависимости отклонений $\delta\eta$ и температурных коэффициентов $\beta\eta$ от состава систем ЭГ (1); ДЭГ (2); ТетраЭГ (3)- ϵ -КЛ

Сравнение экспериментальных и расчетных данных показывает, что для всех систем отклонения изотермы вязкости от расчетной не превышает 3,5%. При этом характер отклонений несколько различается.

Для системы ЭГ - ϵ -КЛ максимум на изотерме $\delta\eta$ смещен в сторону ЭГ, молекулы которого по размеру существенно уступают молекулам ϵ -КЛ. Для системы ДЭГ - ϵ -КЛ изотерма $\delta\eta$ симметрична, а максимум отклонения приходится на эквимолярное соотношение компонентов. В системе ТетраЭГ - ϵ -КЛ экспериментальная точка на кривой $\delta\eta$ - состав смещена в сторону ϵ -КЛ, молекулы которого по размеру уступают ТетраЭГ. Экстремальные точки на кривых $\beta\eta$ -состав совпадают с экстремумами на кривых $\delta\eta$ -состав.

Анализ полученных концентрационных и температурных зависимостей вязкости и знание особенностей электронного строения молекул полярных растворителей позволяет сделать ряд предположений.

При смешении гликолей с ϵ -капролактамом происходит первоначально разрыв водородных связей между молекулами гликолей, а затем протекает процесс образования новых водородных связей между молекулой гликоля и ϵ -капролактама, причем по интенсивности этот процесс существенно уступает взаимодействиям типа гликоль-гликоль.

Огромная роль в процессах разрушения старых и образования новых межмолекулярных связей отводится стерическому фактору. Компактные молекулы этиленгликоля легко образуют ассоциаты, и для их разрушения

771347

необходимо большее количество бъемных молекул ϵ -КЛ. Для разрушения связей ДЭГ-ДЭГ требуется практическое эквимольное количество ϵ -КЛ, что и подтверждается геометрией кривой δ_n -состав. В данном случае молярные объемы компонентов бинарной жидкой системы сопоставимы по величине. И, наконец, при смешении ТетраЭГ и ϵ -КЛ для разрушения связи между молекулами гликоля требуется меньшее количество молей ϵ -КЛ, т.к. молекулы последнего уступают по величине мольного объема молекулам ТетраЭГ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грушова Е.И., Щербина Е.И., Тененбаум А.Э. Газохроматографическое исследование смешанных растворителей углеводородов /Нефтехимия - Т.ХVII - N I. - 1977. - С. 169-173.
2. Щербина Е.И., Тененбаум А.Э., Башун Т.В. Физико-химическое исследование бинарных систем гликоль-N-метилкапролактам /Доклады АН БССР. - Т.ХХII - N 5. - 1978. - С. 440-443.
3. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. Пер. с англ. - М.: Мир, 1991.
4. Иогансен А.В. Правило произведения кислотно-основных функций молекул при их ассоциации водородными связями в растворах в СС1 /Теоретическая и экспериментальная химия.- Т.7. - Вып. 3.- 1971. - С. 302 - 311.
5. Вайсбергер А., Проскауэр Э, Риддик Дж., Туж Э. Органические растворители. - М. ИЛ. 1958.
6. Контроль производства химических волокон. Справочное пособие /Под ред. А.Б.Пакшвера, А.А.Конкина. - М.: Химия. 1967.
7. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. - М.: Наука, 1976.
8. Фиалков Ю.Я., Житомирский, Ю.А.Тарасенко. Физическая химия неводных растворов. - Л. Химия. 1973.

УДК 678.01:541.11:620.16

О.Я. Толкач, аспирант;
Н.Р. Прокопчук, профессор;

КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПОЛИОЛЕФИНОВ

An express-method of polyolefin longevity prediction was suggested and the appropriate empirical interdependence between the time of reliable exploitation and the activation of thermal oxidation distraction energy.