

УДК 532.13

Е.И. Грушова, доцент;
С.А. Пузанова, инженер;
А.В. Кучук, студент;
А.И. Юсевич, студент

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БИНАРНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ϵ -КАПРОЛАКТАМ

Densities and molar volumes have been determined for the binary liquid mixtures of ϵ -caprolactam with ethanol and benzene at 20, 40 and 60 °C respectively.

В процессе синтеза ϵ -капролактама (ϵ -КЛ), при регенерации его в производстве поликапроамида образуются побочные продукты и отходы в виде растворов, твердых продуктов, содержащих ϵ -КЛ. На данный момент не разработаны эффективные способы выделения ϵ -КЛ из названных систем и, соответственно, весьма ощутимы потери этого ценного мономера.

Согласно литературным данным [1-3], одним из реальных направлений в решении данной проблемы может быть применение жидкостной экстракции с использованием селективных растворителей. Однако выбор эффективных экстрагентов затруднен, так как сведения о характере взаимодействия молекул ϵ -КЛ с растворителями различной химической природы крайне ограничены.

С другой стороны, публикации последних лет [4,5] показывают, что наряду, например, со спектральными методами, для изучения характера межмолекулярных взаимодействий в бинарных системах с успехом можно использовать результаты рефрактометрических, волюмометрических, вискозиметрических исследований.

Объектами исследования в данной работе служили бинарные системы состава этанол - ϵ -капролактамы и бензол - ϵ -капролактамы.

Определяли плотность бинарных систем в диапазоне концентраций, соответствующих их жидкому состоянию, пикнометрическим методом при температурах 20, 40 и 60°C.

Подготовку реагентов к исследованию осуществляли по известным методикам [2,6]. Растворы готовили весовым методом. Термостатирование осуществляли в ультратермостате с точностью $\pm 0,07^\circ\text{C}$. Относительная погрешность определения плотности не превышала $\pm 0,02\%$. По экспериментальным данным (табл.) были рассчитаны мольные объемы бинарных жидких систем V (табл.) и их избыточные значения V^E (рис.1,2) по формулам:

$$V = (x_1M_1 + x_2M_2)/\rho;$$

$$V^E = V(x_1V_1 + x_2V_2),$$

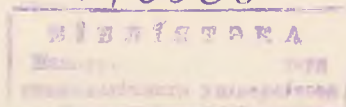
где M_1 , M_2 - молекулярная масса первого и второго компонента системы, соответственно; x_1 , x_2 - мольная доля первого и второго компонента в бинарном растворе; ρ - плотность жидкой системы; V_1 , V_2 - мольные объемы первого и второго компонента бинарной системы.

Табл. Плотность и молярный объем бинарных жидких систем

Содержание в бинарном	Плотность $\rho \times 10^3$, кг/м ³			Мольный объем $V \times 10^6$, м ³ /моль		
	20 °С	40 °С	60 °С	20 °С	40 °С	60 °С
растворите- ле ϵ -КЛ, мол.д.						
Система этанол + ϵ -капролактam						
0,0000	0,7874	0,7836	0,7789	58,51	58,79	59,15
0,0315	0,8204	0,8116	0,8061	59,28	59,47	59,75
0,0439	0,8238	0,8224	0,8187	59,73	59,83	60,00
0,0981	0,8506	0,8448	0,8439	61,95	62,11	62,30
0,1474	0,8739	0,8663	0,8658	64,09	64,20	64,38
0,2114	0,8976	0,8932	0,8899	67,04	67,14	67,37
0,2906	0,9289	0,9285	0,9215	70,59	70,82	71,16
0,3776	0,9630	0,9603	0,9537	74,56	74,88	75,15
0,4862	0,9878	0,9821	0,9773	79,60	80,13	80,42
1,0000 ^{*)}	1,0712	1,0540	1,0440	105,64	107,36	108,40
Система бензол + ϵ -капролактam						
0,0000	0,8792	0,8594	0,8486	88,86	90,90	91,96
0,0719	0,8939	0,8731	0,8609	90,24	92,44	93,77
0,1577	0,9134	0,8912	0,8789	91,66	93,94	95,26
0,2345	0,9294	0,9071	0,8957	92,99	95,28	96,49
0,4093	0,9662	0,9447	0,9320	95,88	98,06	99,40
0,5226	0,9954	0,9730	0,9601	97,11	99,34	100,68
0,6020	1,0071	0,9848	0,9721	98,81	101,05	102,37

^{*)} - показатели определены экстраполяцией значений плотности для расплава ϵ -КЛ

776385



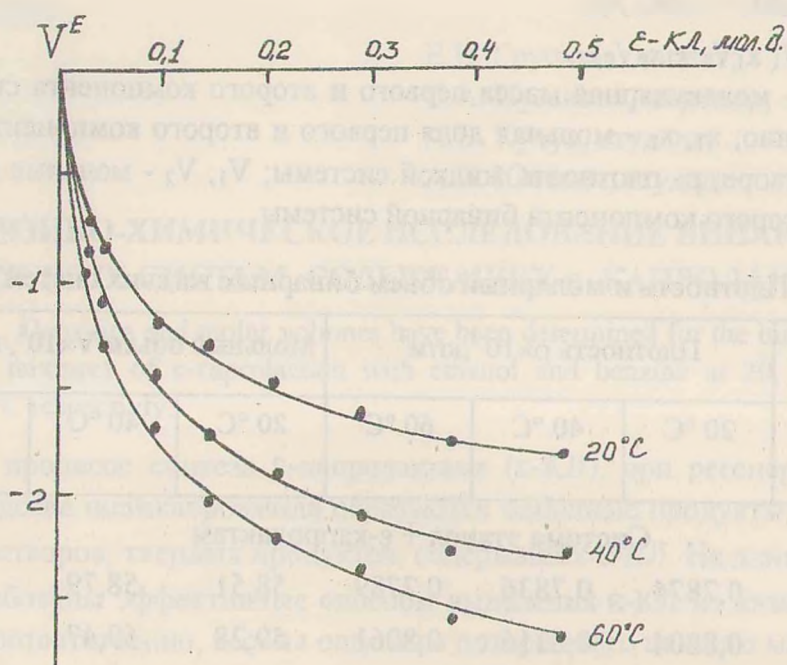


Рис. 1. Зависимость величины V^E от содержания ϵ -КЛ в бинарной жидкой системе этанол + ϵ -КЛ.

На рис.1 представлены зависимости избыточного молярного объема от состава для системы этанол + ϵ -капролактан. Как видно, в исследуемой концентрационной области значения V^E отрицательны. Это свидетельствует о том, что процесс образования растворов сопровождается сжатием. Величина сжатия или отклонения от аддитивности с увеличением содержания ϵ -капролактама в системе возрастает до 2,7%, что может служить доказательством взаимодействия между компонентами бинарной системы. Однако, как видно из рис.1, с ростом температуры избыточные значения молярного объема V^E возрастают. По-видимому, отклонения величин V от аддитивности вызваны не столь взаимодействиями между компонентами, как образованием более компактной упаковки молекул за счет роста их подвижности. Косвенным подтверждением этого предположения является сопоставление энергетических способностей спирта и ϵ -капролактама к образованию Н-связей с основаниями. Согласно [7], для спирта этот показатель почти в 1,3 раза выше, чем у ϵ -капролактама.

Для системы бензол - ϵ -капролактан значения избыточных молярных объемов в исследуемом интервале имеют положительные значения (рис.2).

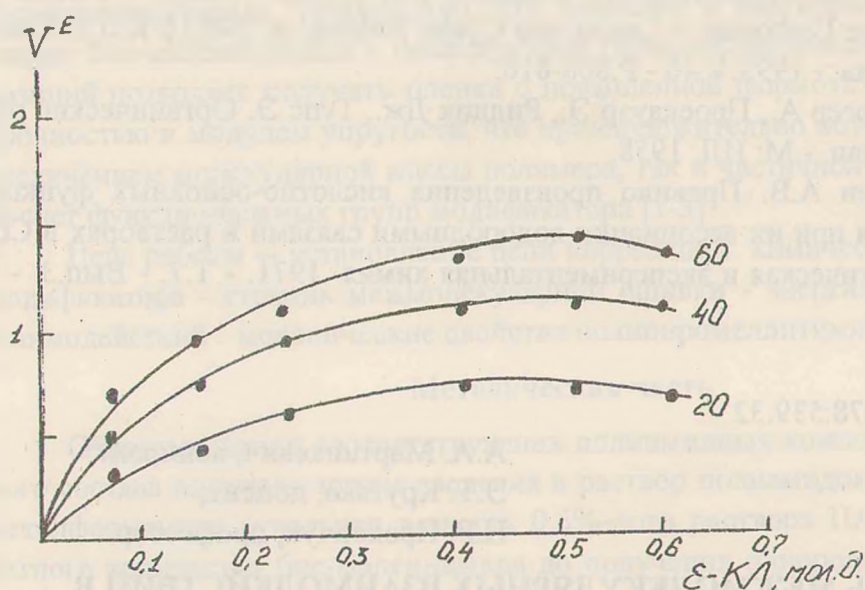


Рис. 2. Зависимость величины V^E от содержания ϵ -КЛ в бинарной жидкой системе бензол + ϵ -КЛ.

Это свидетельствует о том, что взаимодействия между разнородными молекулами системы менее интенсивны в сравнении со взаимодействием между молекулами ϵ -капролактама. С ростом температуры величины V^E для жидких систем состава бензол + ϵ -капролактама уменьшаются, то есть ослабляются межмолекулярные связи в бинарных растворах.

Таким образом, при смешении ϵ -капролактама с бензолом и со спиртом не наблюдается образование ассоциативных структур. Однако при образовании бинарных растворов из спирта и ϵ -капролактама происходит сжатие системы, обусловленное проявлением стерических эффектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Швангирадзе А.Я. Электроионитная технология очистки капролактама - Тбилиси: Сабчота Сакартвело, 1979.
2. Контроль производства химических волокон. Справочное пособие / Под ред. А.Б.Пакшвера, А.А.Кокина. - М.: Химия, 1967.
3. Роговин В.Р. Основы химии и технологии химических волокон. - М.: Химия, 1974, Т.2.
4. Chen G., Knapp H. Densities and Excess Molar Volumes for Sulfolane + Ethylbenzene, Sulfolane + 1-Methylnaphthlene, Water + N,N-Dimethylformamide, Water + Methanol, Water + N-Formylmorpholine and Water + N-Methylpyrrolidone// J. Chem. Eng.Data. - 1995. - V.40. -P.1001-1004.

5. Comelli F., Francesconi R. Densities and Excess Molar Volumes of Propylene Carbonate + Linear and Cyclic Ketones at 298,15 K // J. Chem. End. Data. - 1995. V.40 - P.808-810.
6. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. - М: ИЛ, 1958.
7. Иогансен А.В. Правило произведения кислотно-основных функций молекул при их ассоциации водородными связями в растворах в CCl_4 // Теоретическая и экспериментальная химия- 1971. - Т.7. - Вып.3. - С. 302-311.

УДК 541.6.678:539.32

А.А. Мартинкевич, аспирант;
Э.Т. Крутько, доцент;
Н.Р. Прокопчук, профессор

РОЛЬ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ФОРМИРОВАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДНЫХ ПЛЕНОК

Linear correlations between the energy of intermolecular interaction and mechanical properties of polypropiomellitimide films modified with bis-maleinimides are established.

Создание материалов для микроэлектроники является приоритетным направлением. Среди них особое место принадлежит полиимидным материалам, поскольку они обеспечивают не только высокую эксплуатационную надежность изделий микроэлектроники в течение длительного времени, но и сохраняют свои уникальные механические и электрофизические свойства в широком температурном интервале. Многие из известных полимеров этого класса уже нашли практическое применение при изготовлении БИС и СБИС как межслойные диэлектрики, пассивирующие и защитные покрытия. Но все более высокий уровень развития микроэлектронной техники требует создания новых материалов на основе полиимидов, удовлетворяющих запросы технологии.

Одним из перспективных путей создания таких материалов является химическая модификация промышленно производимого полидифенилоксидпиромеллитимида полифункциональными реакционноспособными соединениями, например бис-малеинимидами различного химического строения. Они способны при повышенной температуре к реакциям нуклеофильного присоединения по кратным связям с образованием полимеров сетчатого строения.

Проведением поисковых исследований по получению и изучению некоторых свойств пленкообразующих полипиромеллитимидов, сшитых