

А.Э. Тененбаум, Е.И. Грушова, Т.В. Башун

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ БИНАРНЫХ СИСТЕМ ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ - ЭФИРЫ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Моноэфиры этиленгликоля широко применяются как растворители в производстве лаков, красок, эмалей. Однако в литературе отсутствуют сведения о разделительных свойствах эфиров гликолей по отношению к углеродным смесям. Наши предварительные опыты показали, что эти растворители в чистом виде непригодны для извлечения ароматических углеводородов из нефтяных фракций, вследствие чрезвычайно низкой селективности.

Представляет интерес использовать эфиры этиленгликоля в качестве добавок к основному промышленному экстрагенту - диэтиленгликолю (ДЭГ) с целью повышения его растворяющей способности.

В работе изучены физико-химические свойства равновесных систем диэтиленгликоль - алкильный эфир этиленгликоля в широком интервале температур и концентраций. В качестве структурно-чувствительных характеристик бинарных растворов использовали плотность, показатель преломления, вязкость и поверхностное натяжение, измеренные при 20, 40 и 60^oС.

Плотность определяли пикнометрическим методом с точностью $\pm 1,5 - 2\%$; вязкость - с помощью вискозиметра Уббе-лоде (ошибка определения $\pm 1,5 - 2,5\%$); поверхностное натяжение - по методу избыточного давления в пузырьке (ошибка измерения - $\pm 3\%$); показатель преломления определяли на рефрактометре ИРФ-22 с точностью до четвертого знака.

Чистоту исследуемых жидкостей контролировали по показателям преломления, плотностям и температурам кипения, растворы приготавливали объемным методом. Ошибка приготовления растворов $\pm (1-2)\%$.

Анализ изотермических кривых свойство-состав не позволяет сделать какие-либо выводы о характере межмолекулярных взаимодействий в бинарных системах, так как изотермы изу-

Табл. 1. Физико-химические свойства бинарных систем

№	Содержание эфира, % об.	Показатель преломления n_D^t			Плотность ρ_4^t , г/см ³			Вязкость η , спз			Поверхностное натяжение σ^t , дин/см		
		20°C	40°C	60°C	20°C	40°C	60°C	20°C	40°C	60°C	20°C	40°C	60°C
1	ММЭЭГ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	0 (100% ДЭГ)	1,4474	1,4418	1,4366	1,1196	1,1134	1,1092	36,35	14,30	7,41	45,93	44,20	43,01
3	10	1,4432	1,4378	1,4326	1,1048	1,0977	1,0925	25,25	10,60	5,71	45,47	43,78	42,00
4	30	1,4349	1,4290	1,4231	1,0750	1,0663	1,0602	12,83	6,28	3,63	43,76	41,60	39,21
5	50	1,4262	1,4202	1,4140	1,0449	1,0353	1,0278	6,75	3,94	2,41	40,90	39,10	36,20
6	70	1,4168	1,4105	1,4041	1,0138	1,0031	0,9944	3,75	2,30	1,53	38,30	36,40	33,90
7	90	1,4073	1,4004	1,3939	0,9832	0,9711	0,9611	2,17	1,42	1,00	35,50	33,75	31,40
8	100	1,4027	1,3951	1,3880	0,9679	0,9552	0,9442	1,67	1,14	0,81	33,03	30,35	29,40
9	МЭЭЭГ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	10	1,4440	1,4381	1,4330	1,1022	1,0950	1,0904	26,97	11,20	6,00	47,20	45,60	44,50
11	30	1,4366	1,4308	1,4248	1,0668	1,0582	1,0528	15,39	7,11	4,03	45,33	43,20	41,50
12	50	1,4292	1,4230	1,4170	1,0314	1,0212	1,0153	9,22	4,49	2,74	42,80	40,40	38,50
13	70	1,4217	1,4149	1,4085	0,9955	0,9843	0,9774	5,28	2,82	1,83	39,80	37,45	34,30
14	90	1,4129	1,4055	1,3986	0,9590	0,9457	0,9382	2,99	1,74	1,21	36,80	34,50	32,45
15	100	1,4090	1,4011	1,3942	0,9410	0,9268	0,9186	2,21	1,40	0,98	32,52	30,20	28,76

Табл. 2. Модификация физико-химических свойств бинарных систем

№	Содержание эфира, % об.	Псевдомольный объем V_{θ} , см ³ /моль			ΔV_{θ} , см ³ /моль	χ_G 40-60°C	Температурный коэффициент по-верхностного натяжения	Свободная энергия активации вязкого течения F_b^* , ккал/моль			Приращение энтропии активации вязкого течения ΔS_b^* , ккал/моль · гр
		20°C	40°C	60°C				20°C	40°C	60°C	
1	ММЭЭГ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	0 (100% ДЭГ)	94,78	95,31	95,67	-	-	5,34	5,10	5,00	-	-
3	10	92,83	93,44	93,88	-0,01	0,84	4,69	4,55	4,48	0,0015	0,0020
4	30	89,25	89,97	90,49	-0,04	1,06	4,28	4,23	4,18	0,0065	0,0075
5	50	85,79	86,58	87,22	-0,11	1,16	3,92	3,88	3,86	0,0075	0,0084
6	70	82,76	83,64	84,37	-0,05	1,00	3,58	3,57	3,56	0,0075	0,0084
7	90	79,89	80,93	81,75	-0,04	0,64	3,71	3,67	3,66	0,0075	0,0084
8	100	78,52	79,56	80,49	-	-	3,42	3,41	3,40	-	-
9	МЭЭЭГ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	10	94,83	95,45	95,85	-0,03	0,83	5,16	4,94	4,92	0,0030	0,0040
11	30	94,96	95,74	96,23	-0,10	1,00	4,83	4,66	4,64	0,0045	0,0055
12	50	95,10	96,05	96,61	-0,15	1,26	4,53	4,38	4,34	0,0070	-
13	70	95,30	96,38	97,06	-0,19	1,35	4,18	4,09	4,07	-	-
14	90	95,53	96,90	97,71	-0,05	1,22	3,88	3,82	3,80	-	-
15	100	95,64	97,10	97,78	-	-	5,11	4,90	4,81	-	-

ченых свойств имеют монотонный характер. Поэтому для интерпретации результатов использована методика расчета отклонений физико-химических свойств от аддитивности [1-2]. Были рассчитаны абсолютные отклонения плотности (δ_ρ) и показателя преломления (δ_n) от аддитивности при 40°C; абсолютное отклонение изотермы вязкости от значений, рассчитанных в предположении отсутствия взаимодействия (δ_η) при 40°C; псевдомольные объемы (V_θ) и молярные объемные эффекты смешения (ΔV), значения температурного коэффициента поверхностного натяжения (γ_σ) в интервале от 20 до 40°C.

Экспериментальные и расчетные значения свойств приведены в таблицах 1, 2 и на рисунках 1, 2. Как видно, изотермы отклонения всех свойств от аддитивности имеют экстремальный характер.

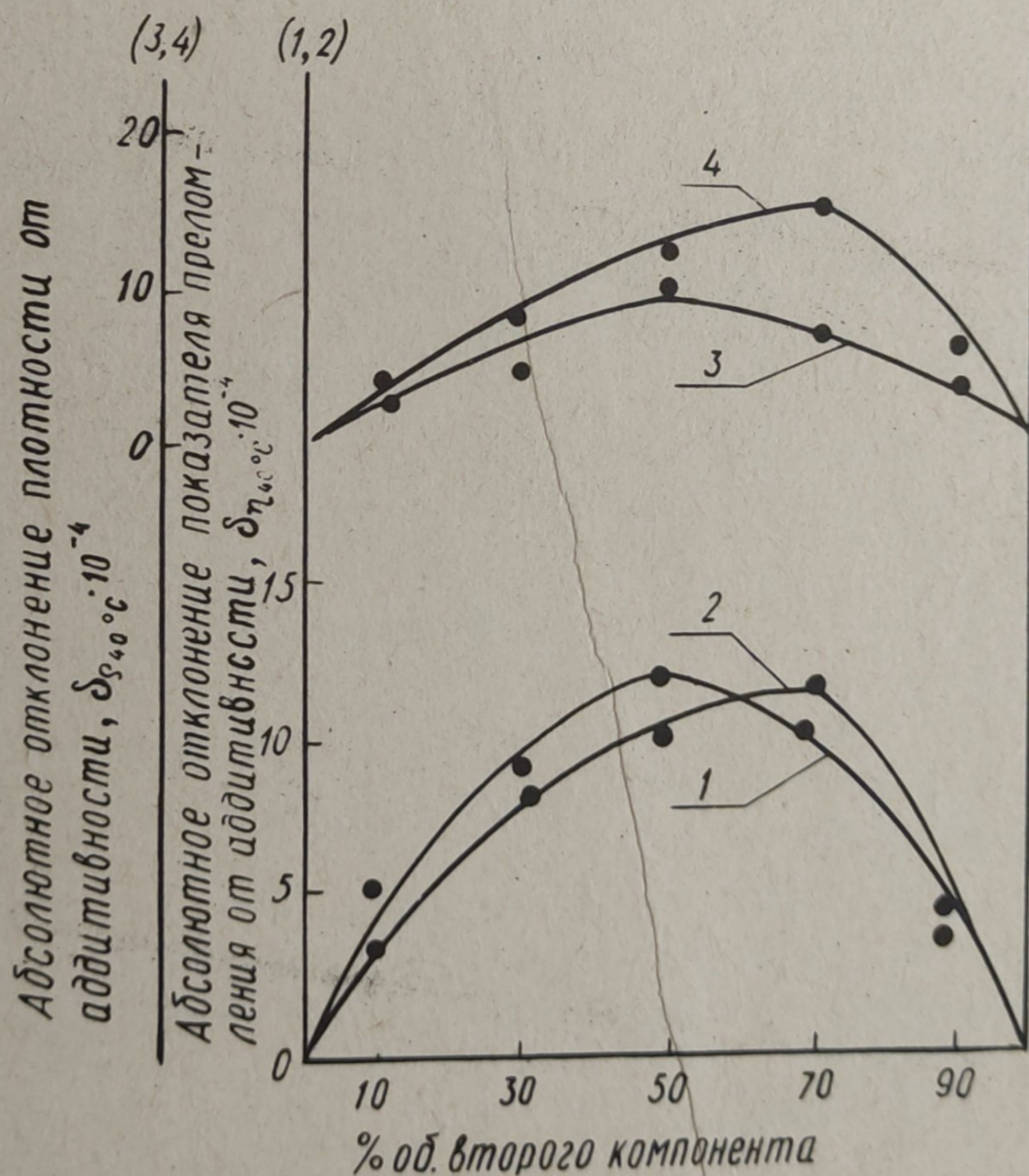


Рис. 1. Диаграммы отклонения объемных свойств смешанных растворителей от аддитивности:

1, 3 - система ДЭГ + ММЭЭГ; 2, 4 - система ДЭГ + МЭЭЭГ

Согласно существующим воззрениям в теории растворов, наличие экстремальных точек на изотермах отклонения от аддитивности указывает на изменение структуры раствора за счет короткодействующих сил. В нашем случае при смешении ДЭГ с монометилловым и моноэтиловым эфирами этиленгликоля (ММЭЭГ и МЭЭЭГ) следует ожидать проявления, как Ван-дер-Ваальсовых, так и специфических, насыщаемых сил, приводящих к образованию ассоциатов водородного типа. Следует также учитывать, что исходные вещества и в чистом виде ассоциированы; однако, структура раствора чистого ДЭГ является гораздо более жесткой по сравнению с растворами чистых эфиров.

На рис. 1 и 2 приведены изотермы отклонения объемных и молярных свойств от аддитивности. Видно, что максимумы на

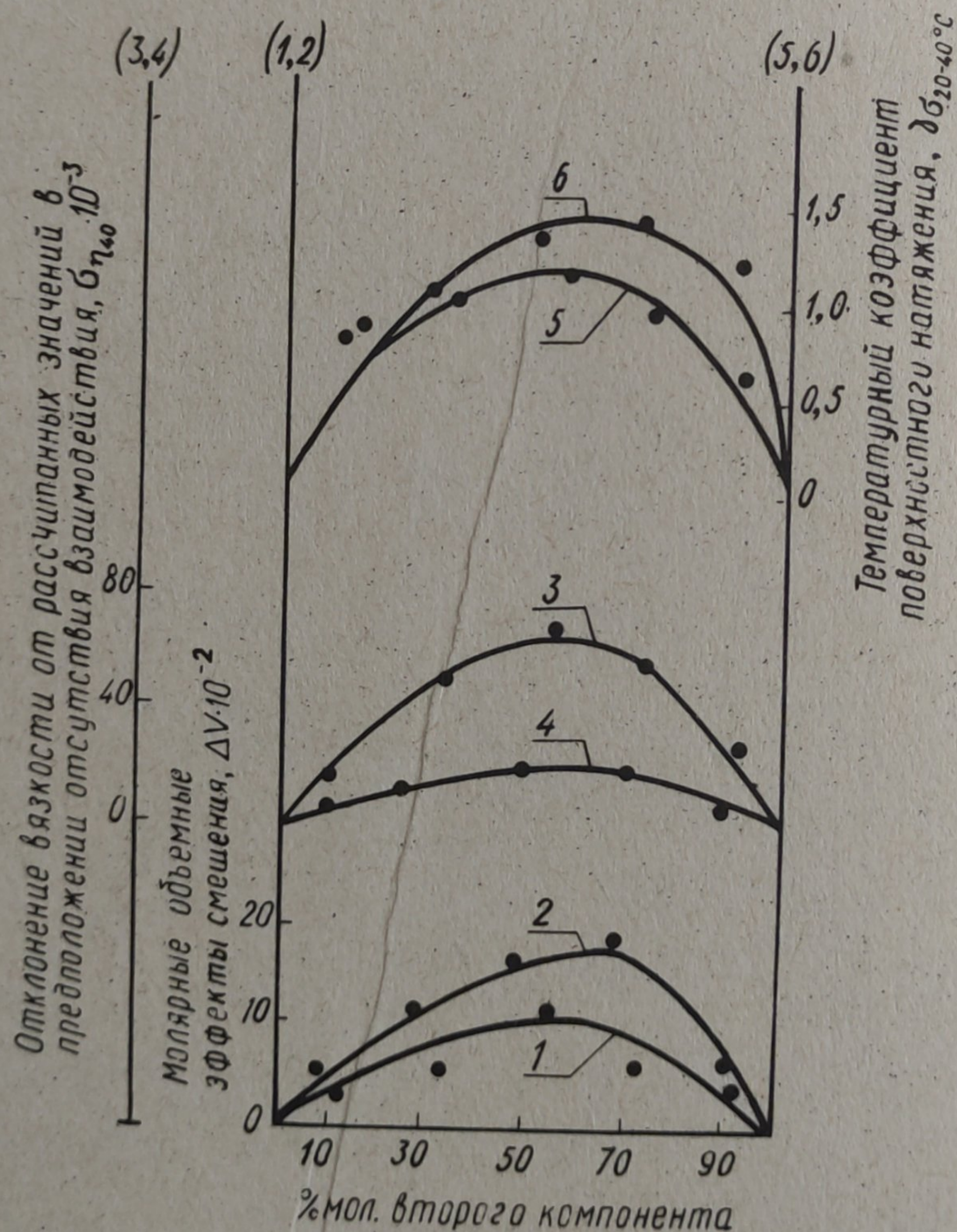
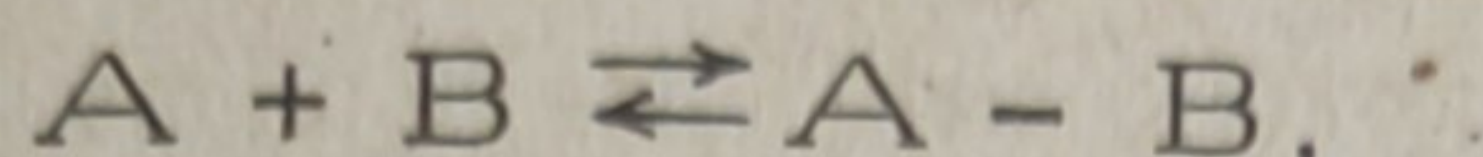


Рис. 2. Диаграммы отклонения молярных свойств бинарных систем от аддитивности: 1, 3, 5 - система ДЭГ+ММЭЭГ; 2, 4, 6 - система ДЭГ+МЭЭЭГ.

изотермах отклонения всех свойств от аддитивности приходится на рациональный состав, а именно: в системе ДЭГ+ММЭЭГ — на эквимолекулярное соотношение компонентов; в системе ДЭГ+МЭЭЭГ экстремумы соответствуют 70%-ному содержанию эфира в смеси. Совпадение максимумов на изотермах отклонения свойств от аддитивности позволяет утверждать, что в обеих системах имеет место ассоциативное взаимодействие типа:



Однако, как отмечалось ранее, этому процессу должен предшествовать хотя бы частичный распад однотипных ассоциатов (ДЭГ-ДЭГ и эфир — эфир).

Для системы ДЭГ+МЭЭЭГ характерным является несимметричность изотерм отклонения от аддитивности, а также сглаженность максимумов на изотермах. Эти особенности позволяют предположить, что наряду с образованием ассоциатов типа $A - B$, система обнаруживает тенденцию к дальнейшему взаимодействию, например, к образованию ассоциатов типа AB_2 .

Особый интерес представляет углубленная интерпретация вязкостных свойств бинарных систем, так как известно, что вязкость жидкости непосредственно связана с ее структурой.

На основании экспериментальных данных нами была рассчитана свободная энергия вязкого течения по формуле, приведенной в работе [3].

Найденная зависимость $F = f(T)$ для изученных систем подчиняется линейному закону и описывается уравнением типа:

$$F_b = a + bT$$

Сравнение этого уравнения с основным выражением термодинамики позволяет утверждать, что $a = H_b$ и $b = -S_b$, где H_b — энтальпия, а S_b — энтропия активации вязкого течения. В таблице 2 приведены значения приращения энтропии активации вязкого течения ΔS_b для исследуемых бинарных систем. Как видно из таблицы, значение ΔS_b возрастает с увеличением концентрации эфира в смеси, что, по-видимому, связано с разрушением жесткой сетки водородных связей.

В ы в о д ы

1. Исследованы объемные, вязкостные и поверхностные свойства бинарных систем на основе диэтиленгликоля с добавками моноэфиров этиленгликоля.
2. На основании экспериментальных данных рассчитаны изотер-

мы отклонения свойств от аддитивности, свободная энергия и приращение энтропии активации вязкого течения (F_b и ΔS_b).

Л и т е р а т у р а

1. Ю. Я. Фиалков. Двойные жидкие системы. Киев, 21, 1969.
2. Ю. Я. Фиалков, Г. Н. Фенерли. ЖНХ, IX, 9, 2231 (1964).
3. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакции. М., 458, 1948.