

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ БУТИЛАЦЕТАТ–ДИБУТИЛФТАЛАТ И БУТИЛАЦЕТАТ–ДИОКТИЛФТАЛАТ

© 2024 г. Д. И. Полевщикова^a, *, В. В. Лоскутов^a

^aМарийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия

*e-mail: referalforme005@gmail.com

Поступила в редакцию 03.03.2024 г.

После доработки 21.05.2024 г.

Принята к публикации 23.05.2024 г.

Исследование межмолекулярных взаимодействий в системах бутилацетат–дибутилфталат и бутилацетат–диоктилфталат показало, что отклонения свойств от идеальной смеси уменьшаются с повышением температуры, за исключением избыточного объема. Результаты указывают на присутствие значительных ван-дер-ваальсовых сил и подтверждают влияние размеров молекул на свойства бинарных смесей. Экспериментальные данные о плотности, показателе преломления, вязкости, избыточном молярном объеме и других свойствах представлены для систем и чистых веществ.

Ключевые слова: дибутилфталат, диоктилфталат, бутилацетат, плотность, вязкость, показатель преломления

DOI: 10.31857/S0044453724120125, **EDN:** ENZSOS

ВВЕДЕНИЕ

Дибутилфталат (ДБФ) – $C_6H_4(COOC_4H_9)_2$ и ди-(2-этилгексил)-фталат, также известный как диоктилфталат (ДОФ) – $C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$ являются обширно используемыми жидкими пластификаторами, обладающими общей формулой $C_6H_4(COOR)_2$, где R-углеводородный радикал. Эфиры фталевой кислоты, такие как ДБФ и ДОФ, обладают рядом характеристик, которые делают их широкодоступными и подходящими для использования с полимерами: они нетоксичны, бесцветны и имеют широкий диапазон термодинамических свойств [1], благодаря этому, фталаты используются в различных направлениях индустрии. Особо широкое применение находят эфиры с высокой молекулярной массой при производстве многочисленных полимерных материалов, в частности при обработке поливинилхлорида [2], клеев [3], пленочных покрытий на основе целлюлозы [3, 4]. Бутилацетат (БА) также играет важную роль в полимерной индустрии в качестве растворителя, благодаря его способности эффективно растворять широкий спектр полимеров и смол, при этом обладая относительно низкой токсичностью и хорошей испаряемости. В частности, в производстве металлокерамических корпусов для микроэлектроники смесь бутилацетата как растворителя для нитроцеллюлозы или этилцеллюлозы и ДБФ или ДОФ

как пластификатора используется в приготовлении паст сослосения и металлизационных паст.

Пластификаторы являются необходимыми добавками к полимерным материалам для уменьшения их вязкости, трения, а также увеличения гибкости, обрабатываемости, прочности. Они действуют наподобие смазочного материала, понижая межмолекулярное взаимодействие полимерных цепей между собой [5]. Воздействие пластификаторов на полимерные материалы широко варьируется и зависит от нескольких факторов, включая тип используемого пластификатора, его свойства и концентрации, вид модифицируемого полимера. Именно ДБФ и ДОФ, за счет их доступности, а также их соответствия общим требованиям к пластификаторам чаще всего применяются в производстве [6–9].

Экспериментальные данные о термодинамических свойствах смесей органических жидкостей используются в качестве качественного и количественного руководства для понимания молекулярных взаимодействий между компонентами смеси, расширения теоретических моделей, а также в обрабатывающей промышленности. Учитывая, что такие молекулы зачастую полярные, большое значение имеют избыточные свойства бинарных смесей пластификаторов и растворителей, демонстрирующие отклонение от свойств идеального

раствора, такие как избыточный объем, отклонение показателя преломления, отклонение вязкости и т.д. Эти свойства предоставляют ценную информацию о взаимодействиях и совместимости между пластификатором и растворителем, которые могут непосредственно влиять на поведение полимерного материала. Избыточные свойства могут быть использованы для лучшего подбора смеси пластификатор–растворитель и адаптации свойств получаемого полимерного материала. Понимая эти отклонения свойства и оптимизируя их, можно добиться лучшей дисперсии, улучшенных механических характеристик, оптических свойств и общей совместимости между пластификатором, растворителем и полимером. Например, избыточный объем – это мера отклонения объема, наблюдаемого при смешивании пластификатора и растворителя вместе, по сравнению с их отдельными объемами. Он отражает изменения в расположении молекул и межмолекулярных силах при смешивании. Избыточный объем может указывать на то, происходит ли сжатие или расширение смеси, что может иметь последствия для общей морфологии полимера и его механических свойств.

Вышеописанные причины придают исследовательским работам, изучающим свойства ДБФ и ДОФ, особую актуальность. Несмотря на это, в существующей литературе недостаточно информации о свойствах бинарных растворов ДБФ и ДОФ с растворителями, используемых для полимеров [10–12]. Установление концентрационной и температурной зависимости физических свойств бинарных растворов ДБФ и ДОФ имеет важное практическое значение для дальнейшего использования этих пластификаторов.

Данное исследование имеет целью углубить знания о характере взаимодействий между растворителем и пластификаторами, что позволит более тщательно подходить к обработке полимеров. Полученные результаты могут быть полезны для разработки новых методов анализа и контроля качества бинарных растворов ДБФ и ДОФ с растворителями, а также для оптимизации их использования в промышленности. Основные задачи данной работы заключаются в измерении физических свойств систем бутилацетат–дибутилфталат и бутилацетат–диоктилфталат в температурном диапазоне от 288 до 308 К, последующем анализе вероятных отклонений свойств от идеального раствора и предоставлении результатов для возможного применения на практике.

В данной работе описаны экспериментальные значения плотности, показателя преломления, вязкости, избыточного молярного объема, отклонения показателя преломления, отклонения вязкости коэффициента объемного расширения, молекуллярной рефракции и ее отклонения для бинарных смесей ДБФ и ДОФ с растворителем БА, а также

чистых жидкостей, в полном диапазоне соотношения мольных долей компонентов в температурном интервале 288–308 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

БА, ДБФ и ДОФ (Ekos-1) с чистотой более 99% от массовой доли и использовались без дополнительной очистки. Чистота чистого компонента была установлена путем сравнения плотностей, вязкостей и показателя преломления с соответствующими значениями, приведенными в литературе.

Анализируемые бинарные смеси БА–ДБФ и БА–ДОФ были приготовлены по массе, используя электронные аналитические весы Vibra (с точностью ± 0.0001 грамм). Соответствующая точность расчета мольной доли исследуемого компонента составляет ± 0.0001 .

Плотности чистых жидкостей и жидких смесей измерялись вибрационным плотномером Термех VIP-2МР. Работа плотномеров основана на измерении периода резонансных колебаний U-образной трубки, заполненной исследуемой жидкостью. По измеренному значению периода колебаний вычисляется плотность исследуемой жидкости. Благодаря малой амплитуде колебаний капилляра измерительной ячейки, вязкость измеряемой жидкости, если она не превышает допустимую, не оказывает заметного влияния на показания прибора. Плотномер обладает встроенным термостатом для поддержания необходимой температуры в рассматриваемом интервале. Перед каждой серией измерений плотномер калибровался с использованием сухого воздуха и дважды дистиллированной дегазированной воды при атмосферном давлении.

Вязкость измерялась с помощью синусоидального вибрационного вискозиметра SV-10. Ячейка измерения вискозиметра соединена с жидкостным термостатом. Определить температуру измеряемой жидкости позволяет встроенный термодатчик. Вискозиметр калибровался при помощи дважды дистиллированной дегазированной воды.

Показатель преломления был измерен с помощью рефрактометра ИРФ-454Б2М в режиме термостатирования.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Плотность и избыточный молярный объем. Согласно полученным данным в рассматриваемом диапазоне температур зависимости плотности от температуры являются линейными. Данные температурные зависимости отображены в табл. 1 и могут быть описаны уравнением

$$\rho = \rho_0 (1 - \alpha_\rho T),$$

где α_p – коэффициент температурной зависимости плотности, ρ_0 – плотность при 273 К.

Избыточный молярный объем – разность между реальным и идеальным объемом (который соответствует сумме объемов чистых компонентов) в смеси химических веществ, возникающий в результате взаимодействия молекул разных компонентов между собой. Избыточный молярный объем V^E может быть определен как

$$V^E = V_m - (1 - x)V_1^0 - xV_2^0.$$

Здесь V_m – молярный объем смеси, V_1^0 и V_2^0 – молярные объемы чистых жидкостей, x – мольная доля. Значение V^E было получено из экспериментальных данных, используя уравнение:

$$V^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho_m} - \frac{x_1 M_1}{\rho_1} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2},$$

где x_i , M_i и ρ_i – мольная доля, молекулярная масса и плотность соответствующих компонентов ($i = 1$ – ДБФ/ДОФ, $i = 2$ – БА, представляют собой смеси), ρ_m – плотности смеси. Полученные значения избыточного объема V^E для смесей при постоянных температурах показаны на рис. 1.

Бинарные смеси БА–ДБФ и БА–ДОФ демонстрируют отрицательные отклонения V^E во всем диапазоне концентраций, сопровождающиеся увеличением отклонения от идеальности с повышением температуры. Минимальные значения V^E находятся в диапазоне от 0.3 до 0.4 мольных долей ДБФ и ДОФ, причем можно отметить небольшое смещение положения минимума в сторону меньших концентраций с увеличением размера молекул фталата.

Зависимость V^E от состава бинарных смесей может быть объяснена как баланс между положительными и отрицательными вкладами изменения объема смеси. Когда две или более молекулы образуют раствор, их связанные состояния чувствительны к природе межмолекулярных сил между ними. Наблюдаемое значение V^E может быть количественно объяснено путем рассмотрения следующих факторов, влияющих на функцию: взаимное разрушение ассоциаций, присущих в чистых жидкостях; образование слабых связей в результате диполь–дипольного или диполь–индуцированного дипольного взаимодействия между разноименными молекулами; геометрическая совместимость молекул компонентов. Первый фактор обычно вносит положительный вклад в V^E , в то время как последние два фактора способствуют отрицательным вкладам. Отрицательные значения для двойных систем во всем диапазоне мольных долей исследуемых компонентов дают понять, что между этими разноименными молекулами возможны взаимодействия диполь–дипольного типа.

Коэффициент изобарного расширения. Изобарный коэффициент расширения жидкости β_P

Таблица 1. Плотность смесей (г/см³) БА–ДБФ и БА–ДОФ от мольной доли ДБФ (x_{DBF}) и ДОФ (x_{DOP}) в диапазоне температур 288–308 К

x_{DBF}	БА–ДБФ				
	288 K	293 K	298 K	303 K	308 K
0	0.8864	0.8813	0.8761	0.8709	0.8657
0.1099	0.9202	0.9153	0.9105	0.9057	0.9009
0.2176	0.9473	0.9426	0.9379	0.9332	0.9284
0.3215	0.9684	0.9639	0.9593	0.9547	0.9502
0.4101	0.9839	0.9795	0.9750	0.9705	0.9660
0.5176	1.0002	0.9958	0.9914	0.9870	0.9826
0.6115	1.0123	1.0080	1.0037	0.9994	0.9951
0.7094	1.0235	1.0193	1.0151	1.0108	1.0066
0.8039	1.0331	1.0289	1.0247	1.0206	1.0164
0.9056	1.0427	1.0382	1.0341	1.0299	1.0258
1	1.0498	1.0457	1.0417	1.0376	1.0335
x_{DOP}	БА–ДОФ				
0	0.8865	0.8813	0.8761	0.8708	0.8660
0.1003	0.9126	0.9078	0.9030	0.8981	0.8937
0.1995	0.9309	0.9264	0.9218	0.9172	0.9130
0.3006	0.9448	0.9404	0.9360	0.9316	0.9275
0.4012	0.9553	0.9511	0.9469	0.9426	0.9386
0.5021	0.9637	0.9596	0.9555	0.9513	0.9475
0.6025	0.9704	0.9665	0.9624	0.9584	0.9546
0.6987	0.9758	0.9719	0.9679	0.9640	0.9603
0.7885	0.9801	0.9763	0.9723	0.9685	0.9648
0.8967	0.9845	0.9807	0.9769	0.9731	0.9694
1	0.9881	0.9844	0.9806	0.9768	0.9732

характеризует изменение объема исследуемых смесей в зависимости от температуры:

$$\beta_P = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P = -\left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial T} \right)_P,$$

где V_m – молярный объем. Коэффициент β_P монотонно уменьшается с уменьшением концентрации БА в смесях. Значения β_P были найдены графически из зависимости $\ln \rho = f(T)$, причем можно отметить, что в рассматриваемом диапазоне температур зависимость $\ln \rho$ от T является линейной, т.е. β_P не зависит от температуры. Относительная погрешность определения коэффициента β_P не превышала 2%. Полученные коэффициенты приведены в табл. 2.

Показатель преломления и молекулярная рефракция. Для каждой из исследуемых систем были измерены показатели преломления n_D в температурном диапазоне 288–303 К. Полученные значения

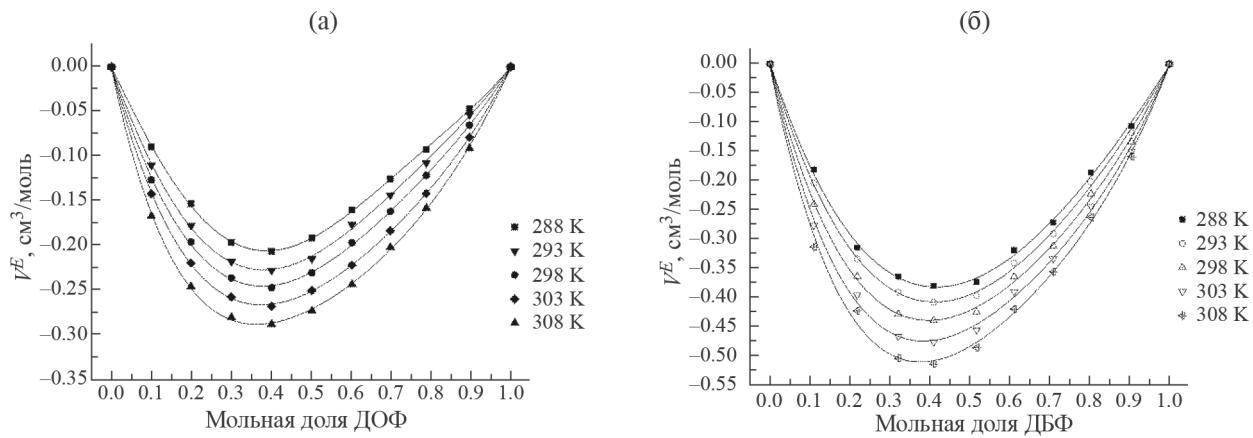


Рис. 1. Концентрационные зависимости избыточного объема V^E от мольной доли в смесях БА–ДБФ (а) и БА–ДОФ (б) при разных температурах.

Таблица 2. Коэффициент объемного расширения β_P смесей БА–ДБФ и БА–ДОФ при различных концентрациях ДБФ (x_{DBP}) и ДОФ (x_{DOP})

ДБФ		ДОФ	
x_{DBP}	$\beta_P \cdot 10^3, 1/K$	x_{DOP}	$\beta_P \cdot 10^3, 1/K$
0	1.1800	0	1.1800
0.1099	1.0700	0.1003	1.0700
0.2176	1.0000	0.1995	0.98063
0.3215	0.9507	0.3006	0.923298
0.4101	0.9163	0.4012	0.879801
0.5176	0.8849	0.5021	0.852883
0.6115	0.8613	0.6025	0.834137
0.7094	0.8354	0.6987	0.810904
0.8039	0.8114	0.7885	0.795699
0.9056	0.7953	0.8967	0.781358
1	0.7853	1	0.767826

показателя преломления для всего концентрационного диапазона смесей БА–ДБФ и БА–ДОФ представлены в табл. 3.

Отклонение значений показателя преломления смеси было рассчитано по согласно уравнению:

$$\Delta n_D = n_D - \sum_{i=1}^2 x_i n_{Di},$$

где n_D – показатель преломления смеси при данной температуре, n_{Di} – показатель преломления чистого компонента смеси при данной температуре, x_i – мольная доля компонента в смеси.

В табл. 4 представлены полученные значения Δn_D при различных температурах и концентрациях

ДБФ и ДОФ. Все анализируемые смеси обладают положительным отклонением коэффициентов преломления, а их максимумы лежат в пределах от 0.3 до 0.4 мольных долях ДБФ и ДОФ, при этом наблюдается более сильное отклонение в смеси БА+ДОФ. Положительное отклонение показателя преломления может быть связано с увеличением поляризации молекул в смесях. Это может быть следствием образования диполь–дипольных взаимодействий или других межмолекулярных сил, которые увеличивают эффективный показатель преломления в сравнении с линейным соотношением.

Одна задача, возникающая при анализе смесей, является получение работоспособных уравнений для прогнозирования состава с учетом существующих правил смешивания для показателя преломления. С этой целью тщательно пересматриваются имеющиеся, в основном прогнозирующие, правила смешивания показателя преломления смесей. Для оценки предсказательной способности соответствующих уравнений рассмотрены различные эмпирические и полуэмпирические уравнения, степень применимости восьми из которых была рассмотрена в данной работе:

Араго–Био [13]:

$$n = n_1 \phi_1 + n_2 \phi_2, \quad (1)$$

Гладстон–Дэйл [14]:

$$n - 1 = (n_1 - 1) \phi_1 + (n_2 - 1) \phi_2, \quad (2)$$

Лоренц–Лоренц:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \phi_1 + \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \phi_2, \quad (3)$$

Таблица 3. Зависимость коэффициента преломления смеси БА–ДБФ и БА–ДОФ от мольной доли ДБФ и ДОФ в диапазоне температур от 288 до 303К

ДБФ					ДОФ				
x_{DBP}	n_D				x_{DOP}	n_D			
	288 K	293 K	298 K	303 K		288 K	293 K	298 K	303 K
0	1.3970	1.3947	1.3924	1.3901	0	1.3970	1.3947	1.3924	1.3901
0.1099	1.4175	1.4152	1.4130	1.4108	0.1003	1.4204	1.4182	1.4159	1.4137
0.2011	1.4313	1.4290	1.4268	1.4246	0.1999	1.4370	1.4348	1.4326	1.4304
0.3215	1.4462	1.4439	1.4417	1.4395	0.3006	1.4493	1.4472	1.4450	1.4429
0.403	1.4547	1.4525	1.4503	1.4481	0.4012	1.4588	1.4567	1.4546	1.4525
0.5176	1.4649	1.4628	1.4606	1.4585	0.5021	1.4663	1.4642	1.4622	1.4601
0.6135	1.4721	1.4700	1.4679	1.4658	0.6025	1.4723	1.4703	1.4683	1.4663
0.7093	1.4788	1.4767	1.4746	1.4726	0.6987	1.4772	1.4752	1.4732	1.4713
0.8039	1.4844	1.4823	1.4803	1.4783	0.7885	1.4810	1.4791	1.4771	1.4752
0.9056	1.4898	1.4877	1.4857	1.4837	0.8967	1.4850	1.4830	1.4811	1.4792
1	1.4941	1.4921	1.4901	1.4880	1	1.4881	1.4862	1.4843	1.4824

Эйкман [15]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 0,4} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 0,4} \varphi_1 + \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 0,4} \varphi_2, \quad (4)$$

Винер [16]:

$$\frac{n^2 - n_1^2}{n^2 + 2n_1^2} = \frac{n_2^2 - n_1^2}{n_1^2 + 2n_1^2} \varphi_2, \quad (5)$$

Ньютон [17]:

$$n^2 - 1 = (n_1^2 - 1)\varphi_1 + (n_2^2 - 1)\varphi_2, \quad (6)$$

Остер [18]:

$$\frac{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)}{n^2} = \frac{(n_1^2 - 1)(2n_1^2 + 1)}{n_1^2} \varphi_1 + \frac{(n_2^2 - 1)(2n_2^2 + 1)}{n_2^2} \varphi_2, \quad (7)$$

Эйринг–Джон [19]:

$$n = n_1\varphi_1^2 + n_2\varphi_2^2 + 2\varphi_1\varphi_2\sqrt{n_1n_2}, \quad (8)$$

где n – показатель преломления смеси, n_1, n_2 – показатели преломления чистых компонентов, φ_1, φ_2 – объемный доли компонентов.

На основании уравнений (1)–(8) были рассчитаны теоретические значения показателя преломления при 288 K, а затем их отклонения от реальных значений, показанных на рис. 2.

Таблица 4. Значения отклонение показателя преломления Δn_D для смесей БА–ДБФ и БА–ДОФ

x_{DBP}	БА–ДБФ			
	288 K	293 K	298 K	303 K
0	0	0	0	0
0.1099	0.00978	0.00979	0.00985	0.00991
0.2176	0.01476	0.01473	0.01474	0.01477
0.3215	0.01796	0.01793	0.01794	0.01794
0.4101	0.01854	0.01851	0.01851	0.0185
0.5176	0.01768	0.01767	0.01767	0.01768
0.6135	0.01557	0.01558	0.01559	0.01561
0.7093	0.01293	0.01293	0.01298	0.01298
0.8039	0.00934	0.00935	0.00938	0.00941
0.9056	0.00485	0.00487	0.00489	0.00492
1	0	0	0	0
x_{DOP}	БА–ДОФ			
	288 K	293 K	298 K	303 K
0	0	0	0	0
0.1003	0.01427	0.0143	0.01431	0.01432
0.1999	0.02172	0.02176	0.02179	0.02181
0.3006	0.02491	0.02496	0.02498	0.02503
0.4012	0.02519	0.02524	0.02528	0.02533
0.5021	0.02352	0.02358	0.02363	0.02366
0.6025	0.02044	0.02051	0.02057	0.02062
0.6987	0.01652	0.01658	0.01662	0.01667
0.7885	0.01219	0.01223	0.01228	0.01233
0.8967	0.00628	0.00629	0.00632	0.00635
1	0	0	0	0

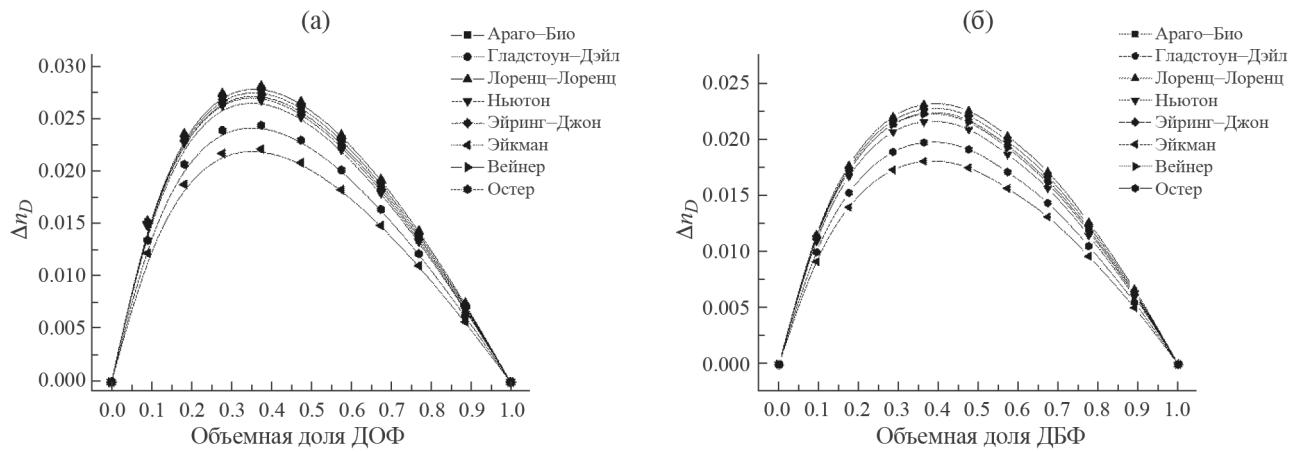


Рис. 2. Концентрационные зависимости отклонения показателя преломления Δn_D для различных схем смешения согласно уравнениям (1)–(8) при 288 К для смесей БА–ДБФ (а) и БА–ДОФ (б).

Таблица 5. Молекулярная рефракция (R_m , $\text{мл}^3/\text{моль}$), рассчитанная в рамках модели Лоренца–Лоренца при разных значениях от мольной доли ДБФ и ДОФ в исследуемом температурном диапазоне

x_{DBP}	ДБФ			
	288 К	293 К	298 К	303 К
0	31.55919	31.57791	31.60125	31.62604
0.1099	36.65118	36.66864	36.69027	36.71385
0.2176	40.84871	40.86443	40.88336	40.90483
0.3215	46.36109	46.3766	46.3965	46.41718
0.4101	50.08168	50.09903	50.11989	50.14096
0.5176	55.30488	55.32554	55.34754	55.37203
0.6135	59.67107	59.69473	59.72052	59.74728
0.7093	64.02789	64.05295	64.08478	64.11134
0.8039	68.32493	68.35283	68.38235	68.41362
0.9056	72.93503	72.96662	72.99736	73.03125
1	77.19667	77.23063	77.26446	77.2989
x_{DOP}	ДОФ			
0	31.55563	31.57791	31.60053	31.62967
0.1003	39.87873	39.90009	39.9227	39.95094
0.1999	48.1242	48.14692	48.17363	48.2023
0.3006	56.42953	56.4555	56.48496	56.51765
0.4012	64.71318	64.74216	64.77579	64.81167
0.5021	73.01662	73.04898	73.08884	73.1248
0.6025	81.27359	81.31266	81.35753	81.3964
0.6987	89.18048	89.22185	89.26978	89.31348
0.7885	96.5574	96.60131	96.65677	96.70569
0.8967	105.438	105.48604	105.54742	105.59981
1	113.89595	113.95	114.01652	114.07267

Анализ данных, представленных в табл. 4 и на рис. 2 можно заметить, что большинство значений отклонений этих уравнений между собой хорошо согласуются, в то же время наиболее близкими к экспериментальным значениям, являются модели смешения Эйкмана (4) и Остера (7). Представление отклонения показателя преломления как функции объемных долей позволяет провести более корректную физическую интерпретацию [20–22].

Молекулярная рефракция R_m – это величина, характеризующая способность вещества взаимодействовать со светом. Эта величина прямо пропорциональна числу молекул вещества и их поляризуемости. Молекулярная рефракция является интенсивной физико-химической характеристикой, не зависящей от массы вещества. Молекулярная рефракция определяется как:

$$R_m = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha, \quad (9)$$

где N_A – постоянная Авогадро и α – поляризуемость молекул. Согласно модели Лоренца–Лоренца, показатель преломления n связан с поляризуемостью α согласно уравнению

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha, \quad (10)$$

где M – молекулярная масса вещества, ρ – его плотность. Объединяя уравнения (9), (10), для молекулярной рефракции можно записать уравнение

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{\rho_m}.$$

Полученные значения молекулярной рефракции отображены в табл. 5.

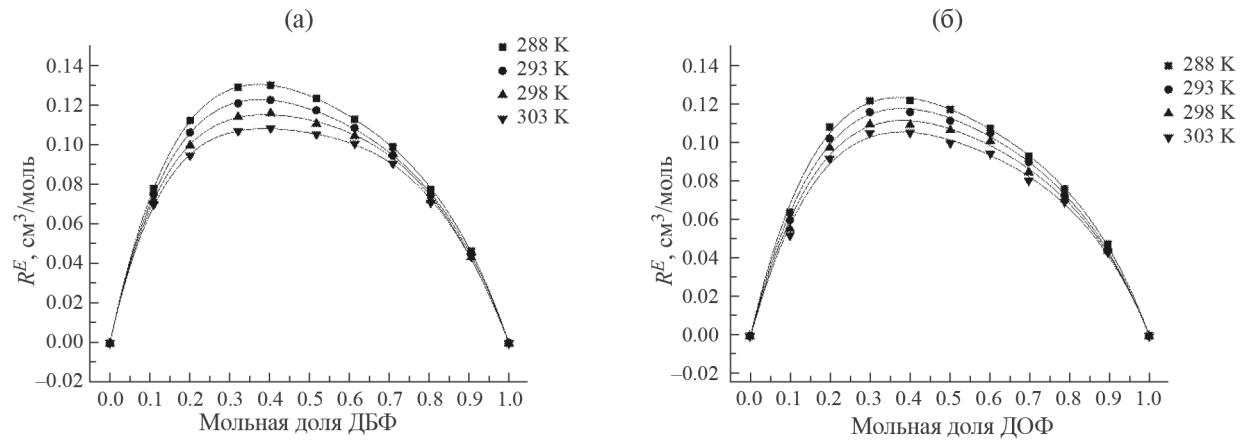


Рис. 3. Концентрационная зависимость избыточной молекулярной рефракции R^E для смесей БА–ДБФ (а), БА–ДОФ (б).

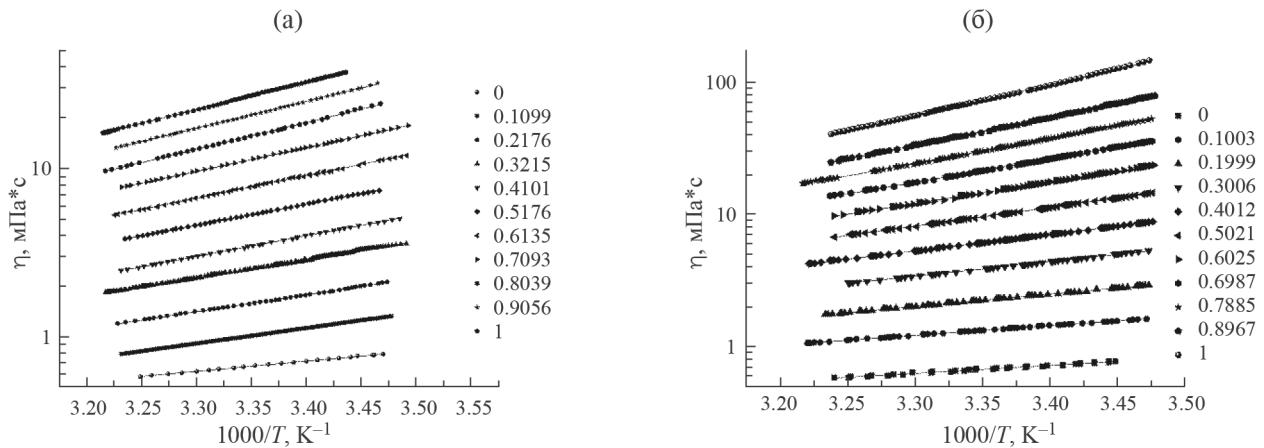


Рис. 4. Зависимости вязкости η от обратной температуры для смесей БА–ДБФ (а) и БА–ДОФ (б).

Избыточные свойства определяются для термодинамических переменных. Поскольку молекулярная рефракция является объемным свойством, отклонение R^E в молекулярной рефракции было рассчитано с использованием соотношения

$$R^E = R_m - \sum_{i=1}^2 x_i R_i,$$

где R_i – молекулярная рефракция чистых компонентов [20].

Результаты на рис. 3 также показывают положительное отклонение молекулярной рефракции для обеих смесей, указывающее на присутствие ван-дер-ваальсовых сил. При этом отклонения обеих систем очень близко по значению. Учитывая отличия между другими избыточными свойствами систем, можно предположить, что силы межмолекулярного взаимодействия в системах БА–ДБФ

и БА–ДОФ оказывают одинаковое влияние на изменение поляризуемости молекул.

Вязкость. На рис. 4 показаны температурные зависимости вязкости η исследуемых растворов БА–ДБФ и БА–ДОФ. Температурная зависимость (рис. 4а) представлена в полулогарифмических координатах от обратной температуры и как видно из рисунков, в исследуемом диапазоне температур в данных координатах зависимость может быть описана линейной функцией, то есть может быть описана уравнение Аррениуса

$$\eta = \eta_0 \exp(E_a / RT),$$

где E_a – энергия активации вязкого течения, R – газовая константа, а η_0 – предэкспоненциальный множитель. В табл. 6 показаны полученные значения вязкости во всем концентрационном диапазоне.

Таблица 6. Значения вязкости (мПа с) систем БА–ДБФ и БФ–ДОФ в зависимости от мольной доли ДБФ и ДОФ в температурном диапазоне 288–308 К

x_{DBP}	БА–ДБФ				
	288 К	293 К	298 К	303 К	308 К
0	0.7753	0.7042	0.6417	0.5866	0.5377
0.1099	1.3236	1.1696	1.038	0.9245	0.826
0.2176	2.124	1.848	1.623	1.429	1.263
0.3215	3.433	2.966	2.575	2.246	1.968
0.4101	4.943	4.183	3.56	3.045	2.619
0.5176	7.659	6.459	5.479	4.673	4.006
0.6135	11.459	9.556	8.019	6.767	5.743
0.7093	17.038	14.062	11.68	9.762	8.206
0.8039	24.843	19.972	16.174	13.19	10.828
0.9056	33.11	26.614	21.55	17.572	14.423
1	43.367	34.702	27.977	22.716	18.569
x_{DOP}	БФ–ДОФ				
0	0.805	0.704	0.685	0.587	0.590
0.1003	1.579	1.493	1.289	1.233	1.067
0.1999	2.946	2.597	2.299	2.043	1.823
0.3006	5.145	4.5587	3.861	3.429	2.942
0.4012	8.853	7.452	6.309	5.37	4.596
0.5021	14.67	12.039	9.946	8.268	6.915
0.6025	23.564	18.837	15.292	12.308	10.222
0.6987	36.247	28.339	22.441	17.751	14.309
0.7885	54.238	40.785	32.24	24.753	19.819
0.8967	89.57	64.808	50.442	36.898	29.484
1	145.680	105.757	77.605	57.532	43.067

Пользуясь полученными данными, были рассчитаны отклонения вязкости для бинарных систем согласно уравнению

$$\Delta\eta = \eta - \sum_{i=1}^2 x_i \eta_i,$$

где η и η_i – вязкость смеси и чистых компонентов соответственно.

Как показано на рис. 5 значения отклонения вязкости $\Delta\eta$ для систем БА–ДБФ и БА–ДОФ отрицательные, достигая минимума в районе от 0.5 до 0.7 мольных долей пластификатора, и с увеличением температуры они уменьшаются. Как и в случае с избыточным объемом, данное поведение можно объяснить возникновением диполь–дипольных взаимодействий в смесях жидкостей, однако вязкость в большей степени зависит от размера молекул в бинарной системе. Сопоставляя данные

отклонения вязкости с избыточным объемом, можно предположить, что значительную роль играет длина боковой цепи сложного эфира – у ДОФ вдвое больше длина углеводородного остатка, чем у ДБФ, что приводит к менее значительному избыточному объему и отличающимся смещением минимума избыточной вязкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе данной работы были проведены измерения плотности, вязкости и показателя преломления для чистых веществ БА, ДБФ и ДОФ, а также для их бинарных смесей в диапазоне температур от 288 до 308 К. На основе полученных данных были рассчитаны характеристики, демонстрирующие вероятные взаимодействия среди молекул систем БА–ДБФ и БА–ДОФ такие как избыточный объем, отклонение показателя преломления, отклонение вязкости и т.д.

Отрицательный избыточный объем обеих смесей определенно показывает значимость диполь–дипольных или диполь–индуцированных дипольных взаимодействий разноименных молекул между собой. Также это демонстрирует рассчитанный парциальный молярный объем компонентов – его отклонение от идеального раствора в системах демонстрирует проходящий через минимум вклад молекул бутилацетата в объем смеси и вклад исследуемых фталатов, значительно уменьшающийся при их меньшем содержании в системе. Изобарный коэффициент расширения жидкости при этом зависит напрямую лишь от плотности систем, влиянию на него ван–дер–ваальсовых сил можно пренебречь.

Помимо этого, присутствие сил межмолекулярного взаимодействия можно заметить, анализируя значения избыточного показателя преломления. Большинство используемых для расчета эмпирических уравнений показывают близкие по значениям результаты – положительное отклонение для БА–ДБФ и БА–ДОФ. Вероятно, что исследуемые взаимодействия существенно увеличивают плотность смеси и изменяют распределение электронов в молекуле. Положительное отклонение молекулярной рефракции для обеих смесей также указывает на присутствие ван–дер–ваальсовых сил. При этом отклонения обеих систем очень близко по значению. Учитывая отличия между другими избыточными свойствами систем, можно предположить, что силы межмолекулярного взаимодействия в системах БА–ДБФ и БА–ДОФ оказывают одинаковое влияние на изменение поляризуемости молекул.

Отклонение вязкости гораздо более выражено в системе БА–ДОФ в отличие от БА–ДБФ. Помимо присутствия ван–дер–ваальсовых сил между молекулами, разница в размерах молекул также

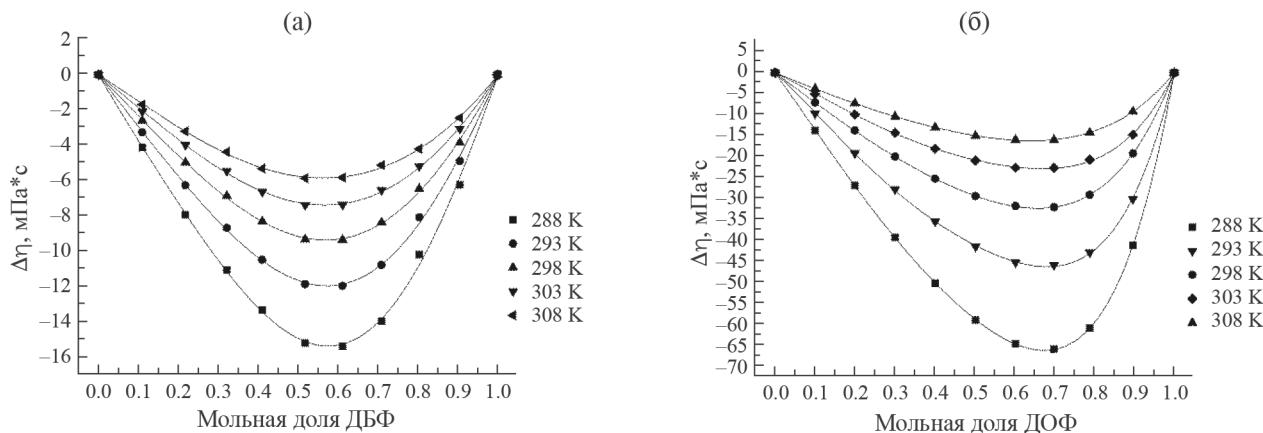


Рис. 5. Концентрационная зависимость Δn для смесей БА–ДБФ (а) и БА–ДОФ (б).

играет немаловажную роль в воздействии на свойства бинарных смесей. Соотнося данные об избыточной вязкости и избыточном объеме, можно предположить, что больший размер алкильной цепи диоктилфталата также обеспечивает меньшее отклонение избыточного объема в смеси.

По мере увеличения температуры исследуемых систем все рассчитанные отклонения свойств от идеальной смеси становятся менее выраженным, за исключением избыточного объема. Данное явление указывает на то, что межмолекулярные взаимодействия ослабеваают с увеличением температуры.

Работа выполнена в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) № 075-01252-22-03 от 26.10.2022.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krauskopf L.G. // J. of Vinyl and Additive Technology. 1993. V. 15. № 3. P. 140.
doi:10.1002/vnl.730150306
2. Cadogan D.F., Howick C.J. // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2000. V. 10. P. 766.
doi:10.1002/0471238961.161201190301041
3. Petrovic M., Eljarrat E., Diez S., et al. // Sediment Quality and Impact Assessment of Pollutants. 2007. P. 99.
doi:10.1016/s1872-1990(07)80075-4
4. Wojciechowska P. // Recent Advances in Plasticizers. 2012. P. 141.
doi:10.5772/35350
5. Carroll W.F., Johnson R.W., Moore S.S., Paradis R.A. Applied Plastics Engineering Handbook. Elsevier, 2011. 61–76 p.
doi:10.1016/b978-1-4377-3514-7.10005-4
6. Rathnam M.V. // J. Chem. Eng. Data. 1988. V. 33. P. 14.
doi:10.1021/je00051a006
7. Applied Polymer Science: 21st Century / Eds. C. Craver, C. Carraher. Elsevier Science, 2000. P. 157–175.
doi:10.1016/b978-008043417-9/50011-8.
8. Lorz P.M., Towae F.K., Enke W. et al. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley, 2007. 147–148 p.
doi: 10.1002/14356007.a20_181.pub2
9. Wallace D.R. Encyclopedia of Toxicology. Elsevier, 2005. 1–2 p.
doi:10.1016/b0-12-369400-0/00309-4
10. Pan I.-C., Tang M., Chen Y.-P. // J. of Chemical & Engineering Data. 2000. V. 45. № 6. P. 1012–1015.
doi:10.1021/je00060a027
11. Nayak J.N., Aralaguppi M.I., Aminabhavi T.M. // J. of Chemical & Engineering Data. 2003. Vol. 48. № 6. P. 1489.
doi:10.1021/je0301489
12. Belyaeva E.V., Volokhova D.M., Lavrenko P.N. // Russ. J. of Phys. Chem. 2006. V. 80. № 2. P. 187.
doi:10.1134/s0036024406020117
13. Arago D.F.J., Biot J.B. Mémoires de l'Académie (royale) des sciences de l'Institut (imperial) de France. V. 7. Mem. Acad. Fr., 1806.
14. Dale T.P., Gladstone J.H. On the influence of temperature on the refraction of light. Philos. Trans. R. Soc. Lond, 1858. 887 p.
<https://doi.org/10.1098/rstl.1858.0036>
15. Pineiro A., Brocos P., Amigo A., et al. // J. Chem. Thermodyn. 1999. V. 31. P. 931.
<https://doi.org/10.1006/jcht.1999.0517>.
16. Wiener O. Berichte über die Verhandlungen der Königlich-Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig. Mathematisch-Physische Klasse, 1910. 256 p.
17. Kurtz S.S., Ward A.L. // J. of the Franklin Institute-engineering and Applied Mathematics. 1936. V. 222. P. 563.
[https://doi.org/10.1016/S0016-0032\(36\)90986-9](https://doi.org/10.1016/S0016-0032(36)90986-9).

18. *Oster G.* // Chem. Rev. 1948. V. 43. P. 319.
<https://doi.org/10.1021/cr60135a005>
19. *Eyring H., Jhon M.S.* Significant liquid structure. Wiley Inter Science, New York, 1969.
20. *Brocos P., Piñeiro Á., Amigo A.* // Physical Chemistry Chemical Physics. 2003. V. 5. № 3. P. 550.
doi:10.1039/b208765k
21. *An N., Zhuang B., Li M., et al.* // The Journal of Physical Chemistry B. 2015. V. 119. № 33. P. 10701.
doi:10.1021/acs.jpcb.5b05433
22. *Sharma S., Patel P.B., Patel R.S., Vora J.J.* // E-Journal of Chemistry. 2007. V. 4. № 3. P. 343.
doi:10.1155/2007/485378