

邻、间、对二甲苯 + 醇体系的表面张力和黏度*

欧阳钢锋, 陆贵增, 杨洋溢, 黄钟奇
(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 用悬滴法测量了 298.15 K 时, 邻、间、对二甲苯 + 乙醇共 3 个二元体系的表面张力, 计算了 3 个体系的表面张力偏差值; 用旋转法测量了 298.15 K 时, 邻、间、对二甲苯分别与乙醇、异丙醇、叔丁醇组合成的 9 个二元体系的黏度, 并计算了 9 个体系的黏度偏差值。

关键词: 表面张力; 黏度; 二甲苯

中图分类号: O642.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2004) 01-0040-04

研究二甲苯异构体与某些溶剂组成的二元体系的表面性质和黏度变化, 可以为二甲苯高效分离技术的研究提供有用的数据。本课题组已经对邻、间、对二甲苯 + 异丙醇、叔丁醇体系的表面张力进行了研究和报道^[1]。本文报道了邻、间、对二甲苯 + 乙醇共 3 个二元体系的表面张力以及邻、间、对二甲苯分别与乙醇、异丙醇、叔丁醇组合的 9 个二元体系的黏度数据, 未见文献报道。

1 实验部分

1.1 试 剂

邻、间、对二甲苯均为化学纯试剂, 经精密精馏柱精馏, 取中间馏分, 用 PE Autosystem XL 气相色谱仪分析, 其纯度 (w) 分别为: 邻二甲苯 99.99%, 间二甲苯 99.53%, 对二甲苯 99.99%。乙醇、异丙醇、叔丁醇均为分析纯试剂, 经精馏提纯, 色谱分析纯度均 > 99.9%。所有试剂最后均用 0.4 nm 分子筛脱水, 置于干燥器中待用。

1.2 仪器与数据测量

本研究测定表面张力的仪器用德国 Data Physics 公司的 OCA20 接触角/表面张力测量仪。该仪器配备 CCD 摄像头和计算机图像采集处理软件, 用悬滴法测量液体的表面张力。其计算表面张力的公式如下^[2]:

$$\sigma = \frac{g \Delta \rho d_e^2}{H} \quad (1)$$

式中, g 为重力加速度, $\Delta \rho$ 为被测液体与环境的密度差, d_e 为液滴的最大直径, H 是与仪器有关的校正因子。该仪器配有专用恒温装置, 恒温精度为

$\pm 0.1^\circ \text{C}$, 测量液体表面张力的精度为 $\pm 0.05 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

黏度的测量用美国 Brookfield 公司的 DV-III + 型可编程流变仪测量, 外接美国 Cole Parmer 公司的 Polystat 超级恒温槽, 恒温精度 $\pm 0.01^\circ \text{C}$ 。该仪器采用旋转法测量液体的黏度, 测量精度为 $\pm 0.01 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。

2 数据处理

2.1 表面张力

邻、间、对二甲苯 + 乙醇共 3 个二元体系的表面张力数据列于表 1。其中 x_1 为体系中乙醇的摩尔分数, σ 为表面张力, $\delta \sigma$ 为表面张力偏差值, 用公式 $\delta \sigma = \sigma - x_1 \sigma_1 - x_2 \sigma_2$ 计算^[3], 各体系的 x 与 $\delta \sigma$ 的关系图见图 1。

2.2 黏 度

邻、间、对二甲苯分别与乙醇、异丙醇、叔丁醇组合成 9 个二元体系的黏度数据列于表 2-4。其中 x_1 为醇类的摩尔分数, η 为黏度, $\Delta \eta$ 为黏度偏差值, 用公式 $\Delta \eta = \eta - x_1 \eta_1 - x_2 \eta_2$ 计算^[4], 各体系的 x 与 $\Delta \eta$ 的关系图见图 2-4。

3 结果与讨论

由图 1 可以看出, 在 25°C 时, 邻、间、对二甲苯 + 乙醇共 3 个二元体系在全浓度范围内对理想溶液呈现正偏差, $x - \delta \sigma$ 图为倒 U 字形, 且表面张力偏差值的大小顺序为: 邻二甲苯 > 间二甲苯 > 对二甲苯。乙醇由于分子极性较强, 且位阻较小, 因而可能与二甲基苯上的苯环形成 $-\text{OH} \cdots \pi$ 键, 从

* 收稿日期: 2003-09-04

基金项目: 国家 973 计划资助项目 (G2000026302)

作者简介: 欧阳钢锋 (1970 年生), 男, 博士, 讲师; E-mail: cesoygf@zsu.edu.cn

表 1 298.15 K 时邻、间、对二甲苯 + 乙醇体系表面张力

Tab.1 Surface tension data of *o*, *m*, *p*-xylene + ethanol at 298.15 K

x_1	δ (mN·m ⁻¹)	$\delta\sigma$	x_1	σ (mN·m ⁻¹)	$\delta\sigma$
$x\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + (1-x)\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$					
0	29.60	0	0.5997	25.67	0.53
0.1004	29.06	0.21	0.6999	24.86	0.47
0.1997	28.45	0.34	0.8004	24.03	0.39
0.2997	27.83	0.46	0.8999	23.16	0.26
0.4000	27.13	0.51	1.0000	22.16	0
0.5064	26.38	0.55			
$x\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + (1-x)\text{m-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$					
0	28.36	0	0.6004	25.08	0.44
0.1040	27.89	0.18	0.7023	24.41	0.40
0.2004	27.39	0.27	0.8008	23.69	0.30
0.3017	26.87	0.38	0.9000	22.93	0.20
0.4032	26.29	0.43	1.0000	22.16	0
0.5014	25.71	0.46			
$x\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + (1-x)\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$					
0	27.89	0	0.6004	24.86	0.41
0.1043	27.41	0.12	0.7001	24.23	0.35
0.1992	26.98	0.23	0.8010	23.53	0.23
0.2978	26.50	0.32	0.9022	22.85	0.13
0.4007	25.98	0.39	1.0000	22.16	0
0.5040	25.43	0.43			

表 2 298.15 K 时邻、间、对二甲苯 + 乙醇体系黏度

Tab.2 Viscosity data of *o*, *m*, *p*-xylene + ethanol at 298.15 K

x_1	η (mPa·s)	$\Delta\eta$	x_1	η (mPa·s)	$\Delta\eta$
$x\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + (1-x)\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$					
0	0.76	0	0.5997	0.85	-0.09
0.1004	0.75	-0.04	0.6999	0.89	-0.08
0.1997	0.75	-0.07	0.8004	0.94	-0.06
0.2997	0.76	-0.09	0.8999	0.99	-0.04
0.4000	0.78	-0.10	1.0000	1.06	0
0.5064	0.81	-0.10			
$x\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + (1-x)\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$					
0	0.59	0	0.6000	0.74	-0.13
0.1003	0.59	-0.05	0.7006	0.81	-0.11
0.1996	0.59	-0.09	0.8001	0.88	-0.09
0.2998	0.61	-0.12	0.8985	0.97	-0.04
0.3997	0.64	-0.14	1.0000	1.06	0
0.5011	0.68	-0.15			
$x\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + (1-x)\text{m-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$					
0	0.63	0	0.6005	0.74	-0.15
0.1007	0.62	-0.05	0.7001	0.81	-0.12
0.2002	0.62	-0.10	0.7998	0.88	-0.09
0.2997	0.63	-0.13	0.8998	0.97	-0.05
0.4000	0.65	-0.15	1.0000	1.06	0
0.4996	0.69	-0.16			

表 3 298.15 K 时邻、间、对二甲苯 + 异丙醇体系黏度

Tab.3 Viscosity data of *o*, *m*, *p*-xylene + 2-propanol at 298.15 K

x_1	η (mPa·s)	$\Delta\eta$	x_1	η (mPa·s)	$\Delta\eta$
$x\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + (1-x)\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$					
0	0.76	0	0.5995	0.97	-0.55
0.1071	0.73	-0.17	0.7019	1.10	-0.55
0.2019	0.75	-0.27	0.7998	1.29	-0.49
0.3033	0.78	-0.37	0.8993	1.61	-0.29
0.4020	0.82	-0.45	1.0000	2.03	0
0.4995	0.89	-0.50			
$x\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + (1-x)\text{m-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$					
0	0.59	0	0.6006	0.82	-0.64
0.1006	0.58	-0.16	0.7003	0.97	-0.63
0.2001	0.60	-0.28	0.8006	1.17	-0.57
0.2992	0.64	-0.39	0.8977	1.52	-0.36
0.4009	0.69	-0.48	1.0000	.03	0
0.5010	0.75	-0.56			
$x\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + (1-x)\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$					
0	0.63	0	0.6018	0.82	-0.65
0.1016	0.60	-0.17	0.7004	0.97	-0.64
0.1989	0.61	-0.30	0.8005	1.17	-0.58
0.2984	0.64	-0.41	0.8995	1.52	-0.37
0.4032	0.69	-0.50	1.0000	2.03	0
0.4996	0.75	-0.58			

表 4 298.15 K 时邻、间、对二甲苯 + 叔丁醇体系黏度

Tab. 4 Viscosity data of *o*, *m*, *p*-xylene + 2-methyl-2-ropanol at 298.15 K

x_1	η (mPa·s)	$\Delta\eta$	x_1	η (mPa·s)	$\Delta\eta$
$x\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + (1-x)\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$					
0	0.76	0	0.6006	1.11	-1.80
0.0993	0.76	-0.36	0.6998	1.35	-1.92
0.1997	0.77	-0.71	0.8007	1.70	-1.93
0.2997	0.82	-1.01	0.9011	2.49	-1.50
0.4017	0.89	-1.31	1.0000	4.34	0
0.5005	0.99	-1.56			
$x\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + (1-x)\text{m-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$					
0	0.59	0	0.6008	0.98	-1.86
0.1006	0.61	-0.36	0.6999	1.20	-2.02
0.2005	0.64	-0.70	0.7993	1.56	-2.03
0.3002	0.67	-1.04	0.9002	2.38	-1.59
0.4000	0.73	-1.36	1.0000	4.34	0
0.5006	0.85	-1.62			
$x\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + (1-x)\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$					
0	0.63	0	0.5997	0.98	-1.88
0.1015	0.64	-0.37	.6992	1.20	-2.02
0.2003	0.68	-0.69	0.7998	1.56	-2.04
0.2994	0.71	-1.03	0.8991	2.38	-1.59
0.3989	0.76	-1.35	1.0000	4.34	0
0.5001	0.85	-1.64			

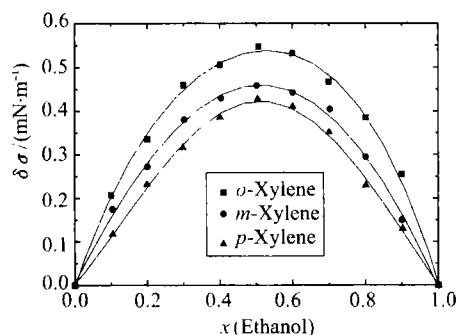
图 1 乙醇体系 $x - \Delta\sigma$ 图

Fig.1 Mole fraction-surface tension deviation diagram for ethanol systems

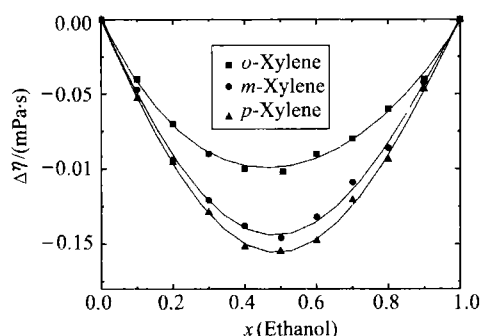
图 2 乙醇体系 $x - \Delta\eta$ 图

Fig.2 Mole fraction-viscosity deviation diagram for ethanol systems

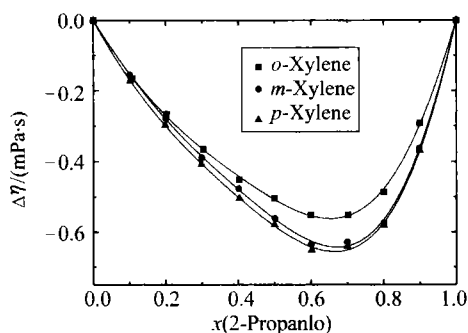
图 3 异丙醇体系 $x - \Delta\eta$ 图

Fig.3 Mole fraction-viscosity deviation diagram for 2-propanol systems

而使乙醇与邻、间、对 3 个二甲苯异构体组成的二元体系的表面张力对理想溶液呈现正偏差。由于邻二甲苯在 3 个二甲苯异构体中空间位阻最小, 更容易与乙醇形成羟基- π 键, 而且 3 个二甲苯异构体中邻二甲苯的极性最大, 与乙醇分子间的偶极-偶极作用也最大, 因此邻二甲苯与乙醇组成的二元体系的表面张力对理想溶液呈现的正偏差最大; 而对

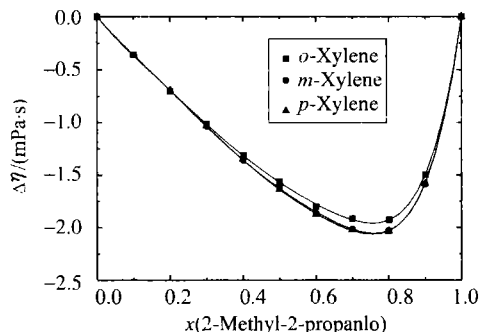
图 4 叔丁醇体系 $x - \Delta\eta$ 图

Fig.4 Mole fraction-viscosity deviation diagram for 2-methyl-2-propanol systems

二甲苯的偶极距为零, 为非极性分子, 与乙醇分子间不存在偶极-偶极作用, 因而对二甲苯与乙醇组成的二元体系的表面张力对理想溶液呈现的正偏差最小。

由图 2-4 可以看出, 邻、间、对二甲苯分别与乙醇、异丙醇、叔丁醇组成的二元体系的黏度偏差值的大小顺序为乙醇 > 异丙醇 > 叔丁醇; 3 个异构体黏度偏差值的大小顺序为邻二甲苯 > 间二甲苯 > 对二甲苯。乙醇分子空间位阻较小, 可以和苯环形成 $\text{OH} \cdots \pi$ 键, 因此对黏度的正贡献最大, 而叔丁醇分子的空间位阻最大, 难以和苯环形成 $\text{OH} \cdots \pi$ 键, 因此对黏度的正贡献最小。

参考文献:

- [1] OUYANG G F, HUANG Z Q, OU J M, et al. Excess molar volumes and surface tensions of xylene with 2-propanol or 2-methyl-2-propanol at 298.15 K [J]. J Chem Eng Data, 2003, 48: 195 - 197.
- [2] MENKE T J, FUNKE Z, MAIER R D, et al. Surface tension measurements on ethene-butene random copolymers and different polypropylenes [J]. Macromolecules, 2000, 33: 6120 - 6125.
- [3] JIMENEZ E, CASAS H, SEGADÉ L, et al. Surface tensions, refractive indexes and excess molar volumes of hexane + 1-alkanol mixtures at 298.15 K [J]. J Chem Eng Data, 2000, 45: 862 - 866.
- [4] NIKAM P S, JADHAV M C, HASAN M. Density and viscosity of mixture of dimethyl sulfoxide + methanol, + ethanol, + propan-1-ol, + propan-2-ol, + butan-1-ol, + 2-methylpropan-1-ol, and + 2-methylpropan-2-ol at 298.15 K and 303.15 K [J]. J Chem Eng Data, 1996, 41: 1028 - 1031.

(下转第 55 页)

- chain viologen polymers [J]. J Polym Sci(A) Polym Chem, 1995, 33: 1745.
- [10] BHOWMIK P K, AKHTER S, HAN H. Thermotropic liquid crystalline main-chain viologen polymer[J]. J Polym Sci (A) Polym Chem, 1995, 33: 1927.
- [11] BHOWMIK P K, WANG X B, HAN H. Hydrogen-bonded main-chain liquid crystalline polymers of 4,4'-bipyridyl with aliphatic dicarboxylic acids[J]. Polym Prepr, 1995, 36(2): 124.
- [12] BHOWMIK P K, WANG X B, HAN H, et al. Hydrogen-bonded main-chain liquid crystalline polymers of 4, 4'-bipyridyl with α , ω -bis(4-carboxyphenoxy) alkanes [J]. Polym Prepr, 1995, 36(2): 324.
- [13] FENG M H, WU G M, LIANG Z X, et al. Study on synthesis and liquid crystalline properties of alkoxyl viologen polymers[J]. Macromolecular Reports, 1995, A32(8): 1271.
- [14] 冯敏辉, 吴桂梅, 梁兆熙, 等. 用循环伏安法研究烷基基聚紫精的电氧化还原性能 [J]. 功能高分子学报, 1996, 9(4): 511.
- [15] 黎文, 龙晓明, 梁兆熙, 等. 紫精类化合物的合成[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1985(4): 105.
- [16] LIANG Z X, LI W, LI M. Photoreduction of alkyl viologens and polyviologens [J]. Chin J Polym Sci, 1987, 5(3): 254.
- [17] FURUE M, YAMANAKA L P, PHAT L, et al. Photo-reduction of viologen-containing vinyl polymers [J]. J Polym Sci, 1981, 19: 2636.

Synthesis and Photoreduction Behavior of Novel Polymer Liquid Crystals Containing Viologen Units

NIU Yong-ping¹, ZHANG Ling-zhi¹, LI Hong-shan², LIANG Zhao-xi¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Department of Chemistry, Jiaying University, Meizhou 514015, China)

Abstract: A series of novel polymer liquid crystal containing viologen units was synthesized and characterized. In the presence of excess 2-propanol, the photoreduction behavior of viologen polymers was investigated by using UV-visible spectra, the results showed that the photoreduction of these polyviologens followed the second-order reaction law, the calculated rate constants were related to their weight average molecular weights. The effect of 2-propanol was also observed.

Key words: viologen polymer; photoresponsive liquid crystal; photoreduction; photochromism

(上接第 46 页)

Surface Tensions and Viscosities of *o*, *m*, *p*-Xylene + Alkanol Systems

OUYANG Gang-feng, LU Gui-zeng, YANG Yang-yi, HUANG Zhong-qi

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Surface tensions of *o*, *m*, *p*-xylene + ethanol systems were determined by the pendant drop method at 298.15 K and the surface tension deviations for these mixtures were calculated. Viscosities of *o*, *m*, *p*-xylene + ethanol, 2-propanol, 2-methyl-propanol systems were determined at 298.15 K and the viscosity deviations for these mixtures were also calculated.

Key words: surface tension; viscosity; xylene