

изменению поверхностного натяжения исследуемой системы, что, по-видимому, связано с улучшением сродства растворителя к компонентам системы и, вследствие этого отсутствием взаимодействия ПАВ с полиэлектролитом.

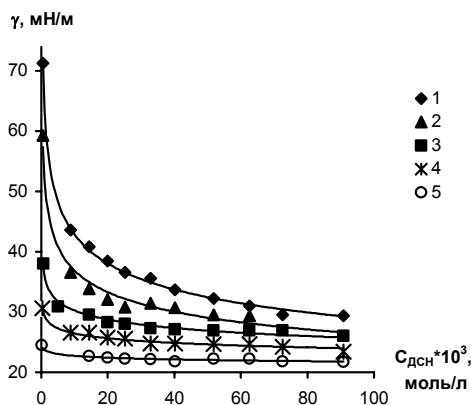


Рисунок 5 – Изотермы поверхностного натяжения смесей водно-изопропанольных растворов ДСН и ПВПБ при содержании изопропанола в системе: 0 (1); 0,055 (2); 0,108 (3); 0,135 (4); 0,26 мол. долей (5)

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс формирования полимер-коллоидных комплексов в смешанных водно-спиртовых средах следует рассматривать как систему конкурирующих взаимодействий полиэлектролит-ПАВ, полиэлектролит-растворитель, ПАВ-растворитель.

Выявленное в работе соответствие между изменениями значений критической концентрации мицеллообразования свободного ПАВ и значениями критической концентрации агрегации ПАВ в присутствии полиэлектролита, а также взаимосвязь объемных и поверхностных свойств исследуемой системы в водно-изопропанольных средах указывает на определяющее влияние сольвофобных взаи-

модействий на процесс образования полимер-коллоидных комплексов в смешанных водно-органических средах.

### ЛИТЕРАТУРА

- Goddard E.D. // Colloids and Surfaces – 1986. – V. 19. – №3. – P. 301.
- Dubin P.L., Stephens S.T., Leong M.G., Chew C.H. // Macromolecules. — 1990. – V. 23. – № 9. – P. 2500.
- Бабак В.Г. Коллоидная химия в технологии микрокапсулирования. – Ч.1., Свердловск: Изд-во Уральского гос. ун-та, 1991. – 171 с.
- Кабанов А.В., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. – 1994. – Т.36. – №2. – С. 198.
- Изумрудов В.А., Сан Хюн Лин // Высокомолек. соед. – 1998. – Т.40. – №3. – С. 459.
- Шилова С.В., Третьякова А.Я., Билалов А.В., Барабанов В.П. // Высокомолек. соед. – 2003. – Т.45. – №8. – С. 1333.
- Третьякова А.Я., Новикова И.Р., Барабанов В.П. // Высокомолек. соед. – 1985. – Т.27. – №9. – С. 664.
- Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. – М.: ИЛ, 1958. – 520 с.
- Федчук Т.М., Тулюпа Ф.М. Тез. докл. Всесоюз. конф. «Электрохимические методы анализа (ЭМА-89)». – Томск, 1989. – С. 348.
- Практикум по коллоидной химии (коллоидная химия латексов и поверхностно-активных веществ) / Под ред. Р.Э. Неймана. – М.: Высшая школа, 1972. – 176 с.
- Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение: Учебное пособие для ВУЗов. – Л.: Химия, 1988. – С. 163.
- Касаикин В.А., Ефремов В.А., Захарова Ю.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Докл. РАН. – 1997. – Т.354. – №4. – С. 498.
- Касаикин В.А., Литманович Е.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Докл. РАН. – 1999. – Т.367. – №3. – С. 359.

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ВЫХОД ПРОДУКТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА

Р.М. Куликова, Р.Я. Бабкина

*Исследовано поведение двойных систем: карбоновые кислоты – простые эфиры в безводной уксусной кислоте и в бензоле. Даны объяснения наблюдаемым взаимодействиям.*

### ВВЕДЕНИЕ

Растворы многие годы являются объектами пристального внимания исследователей

[1]. Еще Д.И. Менделеев высказал идею, что изучать двухкомпонентные системы более

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ВЫХОД ПРОДУКТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА

плодотворно в третьем веществе – растворителе [2].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе изучено поведение двухкомпонентных систем со слабым кислотно-основным взаимодействием (карбоновые кислоты – простые эфиры) в третьем веществе – растворителе. В качестве методов исследования применялись криоскопия, вязкозиметрия, рефрактометрия. Вязкость определялась по [3]. Показатель преломления определялся на ИРФ-23.

Оценка взаимодействия между компонентами раствора проведена по методу Хелцла [4], Буриона и Ройера [5], в модификации Н.А.Измайлова [6], то есть по различию в свойствах систем после реакции и до реакции. Расчет констант равновесия вычислялся по Вайсбергу [7] (для реакции  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  с ментолом). При обработке эксперименталь-

ных данных пользовались методами [8, 9]. Температура плавления растворов определялась по методике, разработанной Т. Сумароковой [10].

При слабом кислотно-основном взаимодействии в системе может образоваться не одно соединение, поэтому расчет значений выходов продуктов взаимодействия проводился для соединения, отвечающего максимуму точки на кривой состав – температура замерзания.

Все вещества подвергались тщательной очистке [11–13] и хранились в стеклянных запаянных ампулах.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице 1, 2, представлены значения выходов продуктов взаимодействия карбоновых кислот с простыми эфирами в безводной уксусной кислоте, как растворителе.

Таблица 1

Максимальный выход продукта взаимодействия ( $m_{AB}$ ) кислот с эфирами в безводной уксусной кислоте  $\Sigma m = 0,5$

Эфир			Кислота				
			$\text{CCl}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_2\text{ClCOOH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$
$\Delta M\%$			-2,45	0,68	2,29	3,66	3,77
$\gamma$			1,061	0,992	0,966	0,933	0,926
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	1,00	0,956	0,0439	0,0218	0,0051	0,0087	0,0115
$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$	5,28	0,919	0,0296	0,0069	0,0034	0,0047	0,0047
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$	8,78	0,907	0,0370	0,0131	0,0037	0,0135	0,0091
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	17,31	0,781	0,0188	0,0010	0,0035	0,0121	0,0143

Таблица 2

Выход продукта взаимодействия ( $m_{AB}$ ) кислот с эфирами в уксусной кислоте  $\Sigma m = 1$

Эфир			Кислота				
			$\text{CCl}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_2\text{ClCOOH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$
$\Delta M\%$			-5,20	3,15	5,73	7,15	10,05
$\gamma$			1,118	0,968	0,919	0,920	0,856
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	3,14	0,937	0,1024	0,0428	0,0209	0,0252	0,0349
$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$	12,18	0,865	0,1186	0,0218	0,0256	0,0090	0,0102
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$	21,69	0,792	0,0921	0,0203	0,0168	0,0305	0,0233
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	35,47	0,649	0,0452	0,0091	0,0192	0,0271	0,0319

Для установления взаимосвязи между значениями выходов реакции кислот с простыми эфирами и их состоянием в таблице 1, 2, наряду с величинами выходов продуктов взаимодействия, представлены значения от-

клонения кажущихся молекулярных весов от формульных ( $\Delta M\%$ ) и коэффициенты активности ( $\gamma$ ) их при концентрации, равной молярности изоконцентраты (при  $m = 0,5$  для

изоконцентраты  $\Sigma m = 0,5$  и при  $m = 1$  для изоконцентраты  $\Sigma m = 1$ ). Для этого класса систем в общих чертах наблюдается следующая взаимосвязь между  $\Delta M\%$  и  $\chi$ , с одной стороны, и  $m_{AB}$  – с другой.

Чем большее значение  $\Delta M\%$  (т.е. чем больше степень ассоциации растворенного вещества), тем ниже коэффициент активности, тем меньше выход продукта взаимодействия кислоты с эфиром. Это наблюдается как при классификации систем по эфирам, так и при классификации систем по кислотам при разных молярностях смесей ( $\Sigma m = 0,5$  и  $\Sigma m = 1$ ). Следовательно, состояние растворенного вещества оказывает влияние на величину выхода продукта взаимодействия. Но наблюдаются и отклонения от этой общей закономерности. Так, для изоконцентраты  $\Sigma m = 0,5$  при сравнении выходов в системах с пропионовой и валериановой кислотами, видно, что коэффициент активности валериановой кислоты ниже, а выход реакции выше, чем в системах пропионовой кислоты со всеми эфирами. Это объясняется влиянием радикалов взаимодействующих молекул. Влияние радикала на реакционную способность функциональных групп органических соединений в литературе рассматривается лишь посредством действия индукционного эффекта, эффекта сопряжения и стерического фактора, так как строение радикала оказывает влияние на активность функциональной группы молекулы.

В исследованиях [3, 14] проводилось изучение влияния строения спиртов (бутиловый и изобутиловый) на активность водорода гидроксильной группы спирта по отношению к металлам методом электродвижущих сил, разработанным Б.В. Троновым и Л.П. Кулевым [15]. Результаты исследований показали, что соотношения активности спиртов зависят от условий проведения опыта [14]. При исследовании этих двух спиртов без растворителя большую электрохимическую активность по отношению к металлам показывает изобутиловый спирт, а в растворителе, в частности в бензоле, более активным становится н-бутиловый спирт.

Обратный порядок активности бутилового и изобутилового спиртов в растворителе и без растворителя объясняется различной степенью ассоциации этих спиртов. В жидком состоянии сильнее ассоциирован н-бутиловый спирт, поэтому активность его водорода по отношению к металлам ниже.

Аналогичные данные получены и с дру-

гим классом органических соединений – карбоновыми кислотами [14, 16]: изовалериановая кислота показала большую величину ЭДС (90 мВ) с цинком, чем н-валериановая кислота (55 мВ).

С увеличением разветвления цепи повышается симметрия в распределении электрических зарядов, вследствие чего уменьшается степень дипольной ассоциации в чистом виде и активность становится больше, чем у менее разветвленного (а, следовательно, и более ассоциированного) изомера. Для изобутилового спирта ассоциация снижается также за счет пространственного эффекта. Универсальные силы взаимодействия могут проявляться не только как коллективные взаимодействия, но, при определенных условиях, они могут проявляться и как парные взаимодействия. В этом случае они будут оказывать влияние, как на состав соединений, так и на выход продуктов взаимодействия.

Одним из условий взаимодействия радикалов реагирующих молекул является проведение реакции в среде (растворителе), имеющей малое сродство к углеводородным радикалам, т.е. в лиофобной по отношению к радикалам среде. Свободная энергия их не будет компенсирована и взаимодействие реагирующих молекул будет осуществляться не только по функциональным группам, но и по углеводородным радикалам.

Вторым фактором, который должен действовать в том же направлении, является соотношение в размерах радикалов взаимодействующих молекул [17-19]. Компенсация свободной энергии дисперсионной составляющей углеводородных радикалов будет наиболее полной, когда они будут близки по размерам и одинаковы по природе.

Третьим фактором, который также будет способствовать взаимодействию радикалов, является наличие оси симметрии. Взаимодействие будет проявляться сильнее, если радикалы взаимодействующих молекул будут иметь или нечетное число (налицо ось симметрии) или четное число (нет оси симметрии) метиленовых групп. Эти два последние фактора определяют правило взаимной растворимости n-парафинов, которое должно проявляться и при взаимодействии радикалов в среде с малой долей дисперсионной составляющей.

Действие этих факторов должно привести к возрастанию выхода продукта взаимодействия компонентов раствора, особенно это может относиться к взаимодействию сла-

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ВЫХОД ПРОДУКТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА

бых кислот и оснований. Эти положения подтверждаются значениями выходов реакций.

Наибольшие значения выходов продуктов взаимодействия наблюдаются между такими компонентами, которые содержат или близкие или одинаковые по величине и природе радикалы: пропионовая кислота – дипропиловый эфир, н-валериановая кислота – дибутиловый эфир, бензойная кислота – дифениловый эфир (таблица 2).

Системы с трихлоруксусной кислотой мы не включаем в этот ряд, поскольку ее молекула не содержит углеводородного радикала. Для изоконцентраты  $\Sigma m = 0,5$  эффект взаимодействия не проявляется лишь для системы дипропиловый эфир – пропионовая кислота.

Все эти данные указывают на то, что в полярном растворителе с малой долей дисперсионной составляющей (уксусная кислота) в системах, в которых реагирующие компоненты содержат углеводородные радикалы, при определенном строении и природе радикалов, донорно-акцепторное взаимодействие осуществляется не только за счет отдельных фрагментов молекулы, а всей молекулой в целом. В таких случаях понятие «реакционно-го центра» молекулы теряет свой физический смысл, так как «индифферентная» часть молекулы – углеводородный радикал – принимает непосредственное участие в химическом процессе. Сказанное можно иллюстрировать сравнением значений выходов про-

дуктов взаимодействия в системах дипропилового эфира с бензойной и пропионовой кислотами. Выход реакции с более сильной бензойной кислотой в два с половиной раза ниже, чем в системе с более слабой пропионовой кислотой. Это обусловлено тем, что, благодаря разной природе радикалов бензойной кислоты и дипропилового эфира, эффект взаимодействия их радикалов в уксусной кислоте проявляется слабо и выход реакции обуславливается в значительной степени взаимодействием по функциональным группам, что и снижает его величину.

В бензольном растворе дисперсионная энергия углеводородных радикалов молекул реагирующих веществ компенсируется взаимодействием с растворителем, поэтому выход продукта взаимодействия будет зависеть, главным образом, от донорно-акцепторной энергии функциональных групп кислоты и основания. Ввиду этого должна наблюдаться симбатность величин коэффициентов активности ( $\gamma$ ) и выходов реакции ( $m_{AB}$ ).

В таблице 3, представлены величины максимальных выходов продуктов взаимодействия карбоновых кислот с простыми эфирами в бензоле, как растворителе. Здесь даны и значения степеней ассоциации ( $\Delta M\%$ ) и коэффициентов активности ( $\gamma$ ) кислот и эфиров в бензоле для соответствующих концентраций.

Таблица 3

Выход продукта взаимодействия ( $m_{AB}$ ) кислот с эфирами в бензоле  $\Sigma m = 0,5$

Эфир			Кислота				
			CCl <sub>3</sub> COOH	CH <sub>2</sub> ClCOOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH
$\Delta M\%$			70,99	100,4	100,0	99,54	99,90
$\gamma$			0,118	0,118	0,114	0,108	0,070
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	4,74	0,871	0,1013	0,0636	0,0223	0,0206	0,0183
(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> O	1,40	0,866	0,0989	0,0624	0,0291	0,0204	0,0153
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> O	3,04	0,847	0,1024	0,0452	0,0105	0,0094	0,0150
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	3,50	0,845	(0,0066)	(0,0136)	(0,0083)	(0,0060)	(0,0062)

Примечание. Для систем дифенилового эфира – бензойная кислота  $\Sigma m = 0,3$  данные представлены в скобках

Как видно из данных таблицы 3, в бензоле во всех системах с алифатическими эфирами выход реакции снижается с уменьшением коэффициента активности кислоты при классификации систем по кислотам и точно также уменьшается выход реакции с

уменьшением коэффициента активности эфира при классификации систем по эфирам.

В бензольном растворе, в отличие от уксуснокислых растворов, не проявляется повышенных значений выходов продуктов взаимодействия в системах, взаимодейст-

вующие компоненты которых содержат близкие или одинаковые радикалы.

В дипольном растворителе проявление вандерваальсовских сил осуществляется взаимодействием радикалов молекул компонентов раствора, приводящим к возрастанию выхода (реакции) продукта взаимодействия. Эффект взаимодействия радикалов будет зависеть от их природы, состава и строения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Менделеев Д.И. Растворы. – АН СССР, 1959. – С. 700.
2. Менделеев Д.И. Избранные сочинения. – Т. III. – ОНТИ, 1934. – С. 210.
3. Сумарокова Т.Н., Арсенов Г.И. // Журнал физической химии. – 1958. – № 32. – С.1153.
4. Helz F. Monatsh. – 1928. – vol.50. – P.291.
5. Bronsted J.N. Z.phys.Chem. – 1934. vol.169. – P.52.
6. Измайлов Н.А. // Журнал общей химии. – 1953. – № 27. – С. 807.
7. Weissberger A. J.Am.Chem.Soc. – 1943. vol.65. – P.102.
8. Beckman E. Z.phys.Chem. – 1888. vol.2. – P. 715.
9. Lassetre E.N. J.Am.Chem.Soc. – 1937. vol.59. – P.1383.
10. Сумарокова Т.Н., Усанович М. // Журнал общей химии. – 1939. – № 9. – С.1967.
11. Вульфсон Н.С. Препаративная органическая химия. – М.-Л.: Химия, 1964.
12. Кнунянц А.М. Современные методы эксперимента в органической химии, 1959.
13. Аникин А.Г., Дугачева Д.М. Определение чистоты органических веществ. – Изд-во МГУ, 1963.
14. Куликова Р.М. // Тр: Томского университета, 1954. – № 126. – С. 103.
15. Тронов Б.В., Кулев Л.П. // Известия ТПИ. – 1948. – № 64. – С. 3.
16. Тронов Б.В., Кулев Л.П. // Журнал общей химии. – 1935. – № 4. – С.193; С.783.
17. Китайгородский А.И. // ДАН СССР, 1957. – № 113. – С. 604.
18. Китайгородский А.И. Органическая кристаллография. – АН СССР, 1955.
19. Китайгородский А.И. Кристаллография. – 1957. – № 2. – С. 456.

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ ВОДНОГО РАСТВОРА ПОЛИ-1-ЭТИЛ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНИЙ БРОМИДА

М.Ф. Стенникова, Л.М. Ким

*При температурах 285,15...318,15K измерены вязкости водных растворов поли-1-этил-2-метил-5-винилпиридиний бромида в пределах концентраций 0,010...2,426 г/100 г растворителя. Обсуждено влияние концентраций полиэлектролита и температуры на взаимодействие в растворе.*

#### ВВЕДЕНИЕ

Полную энергию активации вязкого течения Эйринг рассматривает как сумму двух составляющих: энергии, необходимой для образования дырки и энергии, необходимой для перемещения этой молекулы в дырку. У неассоциированных жидкостей  $\Delta G^* \gg T\Delta S^*$ , поэтому  $\Delta H^* \approx \Delta G^*$ . У ассоциированных жидкостей, тем более у воды, обладающей пространственным каркасом, напротив,  $\Delta G^* < T\Delta S^*$ . Именно из-за больших значений  $\Delta S^*$  вязкость ассоциированных жидкостей намного превосходит вязкость неассоциированных жидкостей, в то время как их свободные энергии активации мало отличаются друг от друга. Эйринг приписывает это большим затратам энергии на разрыв водородных связей.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами исследованы водные растворы поли-1-этил-2-метил-5-винилпиридиний бромида при различных температурах и концентрациях полиэлектролита.

Изучавшийся полимер синтезирован и очищен в Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского. Здесь был проведен элементный анализ поли-1-этил-2-метил-5-винилпиридиний бромида, %: С – 49,13; Н – 6,86; N – 5,91; Br – 29,83. Воду для приготовления растворов и калибровки вискозиметров получали очисткой путем двукратной перегонки в кварцевом дистилляторе непосредственно перед использованием.

$$\eta = \frac{hN_A}{r} e^{\frac{\Delta G^*}{RT}} = \frac{hN_A}{r} e^{-\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{\frac{\Delta H^*}{RT}}$$