

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 ΔS^* 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.

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

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

Уравнение Эйринга может быть приведено к линейному виду $\ln \eta = A + \frac{E^*}{RT}$, из которого можно по экспериментальным данным найти энергию активации вязкого течения, E^* .

Большой интерес, однако, представляет не абсолютное значение E^* , а изменение энергии активации в растворе по сравнению с растворителем – водой. Эта разность может быть определена из уравнения

$$\ln \eta_r = \frac{E^* - E_0^*}{RT} \text{ по зависимости } \ln \eta_r = f\left(\frac{1}{T}\right),$$

где η_r – относительная вязкость, $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$.

Зависимость $\ln \eta_r = f\left(\frac{1}{T}\right)$ представлена

на рис 1.

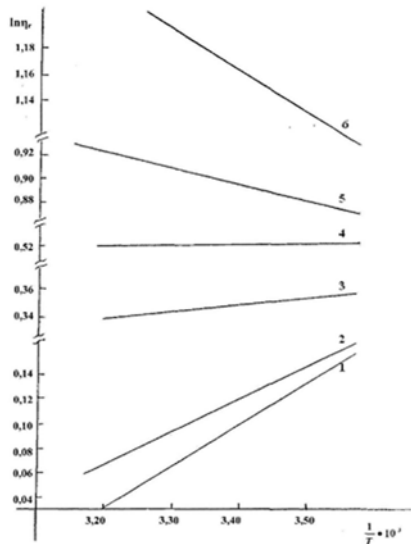


Рисунок 1 – Зависимость $\ln \eta_r$ от $\frac{1}{T}$ водных рас-

творов поли-1-этил-2-метил-5-винилпиридиний бромида при различных концентрациях полимера, C , г/100 г растворителя: 1 – $C = 0,010$; 2 – $C = 0,023$; 3 – $C = 0,139$; 4 – $C = 0,304$; 5 – $C = 1,173$; 6 – $C = 2,426$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучению влияния температуры на относительную вязкость посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ, результаты которых показывают, что зависимость вязкости растворов полимеров от температуры может быть очень сложной. Наблюдаются и рост η_r с температурой,

и снижение, а также и то и другое направление изменения этой величины с повышением температуры. Причины, вызывающие изменение вязкости с температурой, могут быть различными: изменение степени упорядоченности в расположении сегментов цепей полимера и молекул растворителя, десольватация макромолекул, изменение степени асимметрии макромолекул, переход спираль – клубок. Результаты измерений и расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1
Зависимость динамической вязкости, η , и относительной вязкости, η_r , растворов поли-1-этил-2-метил-5-винилпиридиний бромида в воде от температуры

T, K	$\eta \cdot 10^3$, Па·с	$\ln \eta$	η_r	$\ln \eta_r$
$C = 0,0100$ г/100 г H_2O				
318,15	0,622	-0,648	1,038	0,038
308,15	0,777	-0,252	1,077	0,074
298,15	0,998	-0,002	1,115	0,109
285,15	1,421	0,351	1,147	0,137
$C = 0,0230$ г/100 г H_2O				
318,15	0,644	-0,439	1,076	0,074
308,15	0,793	-0,232	1,099	0,094
298,15	1,024	0,024	1,144	0,135
285,15	1,438	0,363	1,160	0,149
$C = 0,1396$ г/100 г H_2O				
318,15	0,843	-0,171	1,408	0,342
308,15	1,019	0,018	1,412	0,345
298,15	1,284	0,254	1,441	0,365
285,15	1,771	0,572	1,357	0,305
$C = 0,3038$ г/100 г H_2O				
318,15	1,007	0,007	1,683	0,520
308,15	1,218	1,197	1,689	0,524
298,15	1,526	0,423	1,705	0,534
285,15	2,080	0,732	1,679	0,518
$C = 1,179$ г/100 г H_2O				
318,15	1,509	0,411	2,520	0,924
308,15	1,804	0,590	2,500	0,916
298,15	2,200	0,788	2,457	0,899
285,15	2,990	1,095	2,413	0,881
$C = 2,426$ г/100 г H_2O				
318,15	2,080	0,733	3,475	1,246
308,15	2,437	0,891	3,378	1,217
298,15	2,873	1,055	3,209	1,166
285,15	3,831	1,343	3,092	1,129

С изменением температуры изменяется термодинамическое качество растворителя. При малых концентрациях полимера в исследуемых растворах величина η_r увеличивается с понижением температуры ($\text{tg} \alpha > 0$), межмолекулярные взаимодействия в растворе полимера здесь сильнее, чем в чистом растворителе, что приводит к затруднению движения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. – М.: Наука, – 1978. – 328 с.

2. Глестон С., Лейдер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакции. – М.: Издательство литературы – 1948.

3. Зяблов А.Н., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. Кажущиеся молярные объёмы и реологические свойства аминокислот в водных растворах. // Журнал физ. химии, – 2003. Т.77. – №12. – С. 2175-2177.

4. Новоселов Н.П., Сашина Е.С. Реологические свойства разбавленных растворов фиброина натурального шелка в оксиде N-метилморфолина // Журнал физ. химии, – 2003. Т.77. – №5. – С. 2175-2177.

РАДИОЛИЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ KIO_4 , KIO_3 , KNO_2 , KNO_3 И K_2SO_4 В $KClO_4$

Т.Ю. Дробчик, Р.Ш. Халиуллин, В.А.Невоструев

Исследовано влияние примесных анионов IO_4^- и IO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- на образование первичных парамагнитных и конечных ионных хлорсодержащих продуктов радиолитического перхлората калия. Примесные анионы по-разному влияют на образование первичных парамагнитных центров и конечных продуктов. Из этого следует, что образование конечных продуктов радиолитического $KClO_4$ происходит как минимум по двум различным каналам.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее изучено образование парамагнитных центров (ПЦ) $[ClO_3^-, O^-]$, $[ClO_2, O_2]$ [1] и конечных хлорсодержащих продуктов ClO_3^- , ClO_2^- , ClO_2 , ClO^- , Cl^- [2] при облучении беспримесного $KClO_4$. Образование ПЦ также исследовано при облучении твердых растворов KNO_3 и $KClO_3$ в $KClO_4$ [3]. При этом образование стабильных хлорсодержащих продуктов радиолитического не изучалось.

Цель работы: сравнительное исследование образования ПЦ и конечных продуктов радиолитического в твердых растворах анионного замещения на основе $KClO_4$. Исследование такой корреляции необходимо для дискриминации процессов ионизации и возбуждения при образовании стабильных продуктов радиолитического.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы твердых растворов KIO_3 , KIO_4 , KNO_2 , KNO_3 и K_2SO_4 в $KClO_4$ были получены при медленном охлаждении в термосах водных растворов соответствующих солей, насыщенных по $KClO_4$ при 60°C. Количественный анализ примесных анионов в необлученных кристаллах проводился по известным методикам [4-6]. Были получены гомогенные образцы, о чем свидетельствуют данные рентгенофазового анализа и тип кривой сокристаллизации, которая линейна в исследованном диапазоне концентраций примесей.

Значения концентраций примесей в использованных кристаллах приведены в таблице.

Облучение образцов производилось на изотопной (60 С°) установке РХМ- γ - 20 в жидком азоте (для исследований методом ЭПР) и на воздухе при температуре ~310К (для химического анализа). Мощность дозы, определенная дозиметром Фрикке при пересчете на дозу, поглощенную $KClO_4$, с использованием массовых коэффициентов поглощения, составила 1,92 Гр/с. Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометре трехсантиметрового диапазона РЭ-1306 в жидком азоте. Определение содержания ПЦ производилось сравнением интегральных интенсивностей сигналов исследуемых ПЦ и эталона с известным числом ПЦ (ионы Mn^{2+} в порошке MgO). Анализ суммы хлорсодержащих продуктов радиолитического облученных твердых растворов проводился нефелометрическим методом после их восстановления раствором Na_2SO_3 до Cl^- в кислой среде [7]. При этом предварительно было показано, что ионы SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- не мешают анализу. Ионы IO_4^- и IO_3^- , а также иодсодержащие продукты их радиолитического в процессе анализа количественно восстанавливаются до иодида, который дает аддитивный вклад в результаты нефелометрического анализа. Так как в процессе облучения содержание соединений иода в кристаллах не изменяется, радиационно-химический выход разложения перхлората

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2 2006