

Л и т е р а т у р а

1. Нигматуллин Р. Р.// Теоретическая и математическая физика. 1992. Т. 90. № 3. С. 354.
2. Новиков В. У., Козлов Г. В.// Успехи химии. 2000. Т. 69. № 6. С. 572.
3. Точин В. А., Шляхов Р. А., Сапожников Д. Н.// Высокомолекулярные соединения А. 1980. Т. 22. № 4. С. 752.
4. Козлов Г. В., Новиков В. У.// Успехи физических наук. 2001. Т. 171. № 7. С. 717.
5. Aharoni S. M.// Macromolecules. 1985. V. 18. No 12. P. 2624.
6. Wu S.// J. Appl. Polymer Sci. 1992. V. 46. № 4. P. 619.
7. Белоусов В. Н., Белошенко В. А., Козлов Г. В., Липатов Ю. С.// Украинский химический журнал. 1996. Т. 62. № 1. С. 62.
8. Шогенов В. Х., Ахкубеков А. А., Ахкубеков Р. А.// Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2004. № 1. С. 46.
9. Kozlov G. V., Batoryova H. M., Zaikov G. E.// J. Appl. Polymer Sci. 2003. V. 89. № 7. P. 1764.
10. Баланкин А. С. Синергетика деформируемого тела. — М.: Изд-во Министерства обороны СССР, 1991.
11. Boyer R. F.// J. Macromol. Sci.-Phys. 1973. V. B7. № 3. P. 487.
12. Kozlov G. V., Zaikov G. E. Structure of the polymer amorphous state. — Utrecht-Boston: Brill Academic Publishers, 2004.
13. Козлов Г. В., Заиков Г. Е.// Высокомолекулярные соединения Б. 2003. Т. 45. № 7. С. 1197.
14. Kozlov G. V., Zaikov G. E.// J. Appl. Polymer Sci. 2004. V. 92. № 6. P. 3761.
15. Тепляков В. В., Дургарьян С. Г.// Высокомолекулярные соединения А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1498.
16. Тепляков В. В., Дургарьян С. Г.// Там же. 1986. Т. 28. № 3. С. 564.
17. Козлов Г. В., Шетов Р. А., Бажева Р. Ч., Тленкопачев М. А.// Сб. ст. Всерос. науч.-практич. конф. "Технология обеспечения качества машин и приборов". — Пенза, 2004. С. 26.
18. Козлов Г. В., Афаунов В. В., Машуков Н. И., Липатов Ю. С.// Доклады НАН Украины. 2000. № 10. С. 140.
19. Халиков Р. М., Козлов Г. В.// Сб. ст. IV Всерос. науч.-практич. конф. "Инновации в машиностроении". — Пенза, 2004. С. 101.

Статья поступила в редакцию 14 августа 2006 г.

The fractional exponent and diffusion channels for high density polyethylene

G. V. Kozlov, L. Kh. Naphadzokova
Kabardino-Balkaria State University, Nal'chik, Russia

G. E. Zaikov
Institute Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

The possibility of diffusion processes description in polyethylene within the framework of fractional differentiation concept was shown. It was given the physical interpretation of diffusion channels as fluctuational free volume microvoids totality. The application of various interpretations of fractional exponent and its connection with polymer structure was considered.

УДК 532

Изучение диэлектрической релаксации бинарных систем N-метилформаида и N,N-диметилформаида в растворе бензола методом поглощения СВЧ-излучения

Р. Кумар, Н. Такур, Д. Р. Шарма, В. С. Рангра, Н. С. Неги
Отделение физики, Университет штата Химачал Прадеш, Индия

Время диэлектрической релаксации τ и дипольный момент p бинарных систем различных молярных концентраций N-метилформаида (NMF) и N,N-диметилформаида (DMF) в растворе бензола были рассчитаны для различных температур (25, 30, 35 и 40 °C) методом Г. Кришны, т. е. вариацией концентраций и использованием стандартной СВЧ-техники в одночастотном (9,885 ГГц) режиме. Энергетические параметры ΔH_ε , ΔF_ε , ΔS_ε для процесса диэлектрической релаксации бинарной системы (NMF+DMF), содержащей NMF 50%-ной молярной концентрации, рассчитаны для различных температур. Было выполнено сопоставление с соответствующими энергетическими параметрами ΔH_ε , ΔF_ε , ΔS_ε для

процесса вязкого течения. На базе этих исследований сделано заключение, что процесс диэлектрической релаксации может быть интерпретирован как кинетический, совершенно подобный процессу вязкого течения. Были предложены для рассмотрения молекулярные ассоциации растворяемых веществ и растворяемого вещества и растворителя.

N-метилформамид является типичным безводным амидом. Он имеет большое значение действительной части диэлектрической постоянной $\epsilon' = 182,4$ и большой дипольный момент $p = 3,82$ D [1]. Здесь $D = 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м представляет единицу измерения (Дебай — D) электрического дипольного момента молекулы.

Исследование структуры NMF представляет значительный интерес для биохимических задач, так как его молекула содержит пептидную связь, и изучение ее водородной составляющей позволяет проникнуть в природу протеиновых структур [2, 3]. Это также чрезвычайно важно для медицины, поскольку NMF обладает противоопухолевой активностью [4].

N,N-диметилформамид — это безводный растворитель с большими значениями диэлектрической постоянной $\epsilon' = 37,70$ и дипольного момента $p = 3,86$ D [5]. Эти молекулярные особенности NMF и DMF послужили основанием для проявления интереса к изучению поведения диэлектрической релаксации бинарных структур (NMF+DMF), чтобы выяснить возможность образования молекулярных ассоциаций в системе.

Исследования диэлектрической релаксации полярных молекул в неполярном растворителе посредством наблюдения СВЧ-поглощения достаточно часто уже использовались в целом ряде работ [6—12]. Изучение диэлектрической релаксации в микроволновом (СВЧ) диапазоне предоставляет богатую и поддающуюся интерпретации информацию о различных типах молекулярных ассоциаций, возникающих в растворе [13]. Это объясняется возможностью детектировать здесь даже очень слабые молекулярные взаимодействия.

В данной работе была использована стандартная СВЧ-техника стоячих волн, чтобы измерить действительную составляющую диэлектрической постоянной ϵ' и мнимую составляющую ϵ'' , отражающую диэлектрические потери, для растворов бинарных структур (NMF+DMF), разбавленных в бензоле. Для расчета времени диэлектрической релаксации τ и величины дипольного момента μ из экспериментальных данных применялась методика Гопала Кришны (Gopala Krishna) [14], основанная на вариации концентрации раствора при измерениях на одной частоте. Эти измерения проводились для бинарных структур с различными молярными долями NMF (0; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0) и при различных температурах (25, 30, 35 и 40 °C). Энергетические параметры ΔH_ϵ , ΔF_ϵ , ΔS_ϵ процесса

диэлектрической релаксации рассчитывались для бинарной структуры, имеющей молярную долю NMF величиной 0,5. Указанные энергетические параметры затем сравнивались с соответствующими значениями для процесса вязкого течения. В результате было найдено, что процесс диэлектрической релаксации является кинетическим процессом, подобным вязкому течению. Были предложены для рассмотрения молекулярные ассоциации растворяемых веществ и растворяемого вещества и растворителя.

Описание экспериментов

Чистый образец NMF степени GC (фирма Fluka, Германия) был обезвожен путем пропускания через молекулярное 4Å-сито в течение 10 ч, а затем дистилляцией в длинной вертикальной фракционирующей колонне при пониженном давлении. Средняя фракция была отобрана для использования в экспериментах. Соответственно, чистый образец DMF степени GC (фирма Merck, Германия) был обезвожен пропусканием через молекулярное 4Å-сито в течение 6—8 ч с периодическим взбалтыванием. Затем DMF был дистиллирован в длинной вертикальной фракционирующей колонне, и средняя фракция была собрана для использования. Экстрачистый бензол марки AR (производство Sisco Research Laboratories Pvt. Ltd., Mumbai) был обезвожен путем орошения свежеприготовленных опилок нитрата металла в течение 6—8 ч и затем подвергнут дистилляции в длинной вертикальной фракционирующей колонне. Для использования взяли среднюю фракцию дистиллированного бензола. Измерительная волноводная линия X-диапазона была применена для измерения длины волны в диэлектрической среде и коэффициента стоячей волны напряжения (КСВН), используя короткозамкнутый поршень. СВЧ-методы Хестона и др. (Heston et al.) [15] использовались для расчета действительной части диэлектрической постоянной ϵ' и коэффициента диэлектрических потерь, т. е. мнимой части диэлектрической постоянной ϵ'' разбавленных растворов бинарных структур NMF и DMF в бензоле для различных температур. Циркуляция термостатированной воды вокруг диэлектрической ячейки определяла температуру раствора. Вязкость и плотность бензола при различных температурах измерялись вискозиметром Убелодде (Ubbelohde) и пикнометром, соответственно. Время диэлектри-

ческой релаксации τ для NMF, DMF и для различных молярных долей (NMF+DMF)-структур, а также дипольный момент μ для NMF и DMF рассчитывались по методу Г. Кришны [14], т. е. по методу вариации концентрации при единственной частоте измерения. Кинетические уравнения Эйринга (Eyring) [16] были применены для расчета энергетических параметров процессов диэлектрической релаксации и вязкого течения, трактуя последний как кинетический процесс.

Результаты и обсуждение

Действительная часть диэлектрической постоянной ϵ' и ее мнимая часть ϵ'' для разбавленных растворов NMF, DMF и (NMF+DMF)-структур, содержащих NMF 30-, 50- и 70%-ной молярной концентрации в бензольном растворе при 25, 30, 35 и 40 °С, рассчитывались по методу Хестона (Heston et al.) [15]. Были применены следующие уравнения:

$$\epsilon' = \left(\frac{\lambda_o}{\lambda_c}\right)^2 + \left(\frac{\lambda_o}{\lambda_d}\right)^2;$$

$$\epsilon'' = \frac{2}{\pi} \left(\frac{\lambda_o}{\lambda_d}\right)^2 \frac{\lambda_g}{\lambda_d} \left(\frac{d\rho}{dn}\right),$$

где $\lambda_o, \lambda_c, \lambda_g, \lambda_d$ — длина волны в вакууме, граничная длина волны, длина волны в волноводе и длина волны в волноводе, заполненном раствором, соответственно;

ρ — величина, обратная КСВН;

$d\rho/dn$ — наклон графика зависимости ρ от n , причем $n = 1, 2, 3, \dots$

Оказалось, что ϵ' и ϵ'' воспроизводились с точностью $\pm 0,5$ и $\pm 3,8$ %, соответственно, и были установлены подобным образом для различных молярных долей NMF в бинарной структуре при различных температурах. Время релаксации и дипольный момент были рассчитаны по уравнениям, вытекающих из метода Г. Кришны [14]:

$$\tau = \left(\frac{\lambda_o}{2\pi c}\right) \frac{dy}{dx};$$

$$p^2 = \frac{9kTM}{4\pi Nd_o} \left[1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2\right] \frac{dx}{dW},$$

где $x = \frac{\epsilon'(\epsilon'+1) + \epsilon''^2 - 2}{(\epsilon'+2)^2 + \epsilon''^2}; \quad y = \frac{3\epsilon''}{(\epsilon'+2)^2 + \epsilon''^2},$

где d_o — плотность раствора;

M — молекулярная масса полярной субстанции;

W — равно молярной доле;

N — число Авогадро;

k — постоянная Больцмана;

T — абсолютная температура.

Энергетические параметры процесса диэлектрической релаксации и соответствующие энергетические параметры для процесса вязкого течения (NMF+DMF)-структур, содержащих NMF 50%-ной молярной концентрации и находящихся в бензоле, рассчитывались на базе уравнений, выведенных Эйрингом (Eyring et al.) [16] для кинетического процесса

$$\tau = \frac{h}{kT} \exp(\Delta F_\epsilon / RT);$$

$$\Delta F_\epsilon = \Delta H_\epsilon - T\Delta S_\epsilon;$$

$$\eta = \frac{hN}{V} \exp(\Delta F_\eta / RT);$$

$$\Delta F_\eta = \Delta H_\eta - T\Delta S_\eta,$$

где $\Delta F_\epsilon, \Delta H_\epsilon, \Delta S_\epsilon$ — свободная энергия, энтальпия и энтропия возбуждения для процесса диэлектрической релаксации, соответственно;

$\Delta F_\eta, \Delta H_\eta$ и ΔS_η — соответствующие энергетические параметры для процесса вязкого течения;

V — молярный объем раствора;

все остальные символы имеют свое обычное значение.

Наклоны прямых линий, представляющих зависимости $\log(\tau T)$ от $(10^3/T)$ и $\log(\eta)$ от $(10^3/T)$, при умножении на универсальную газовую константу R дают величины ΔH_ϵ и ΔH_η , соответственно.

Анализ экспериментальных данных показал, что значения ϵ' и ϵ'' для NMF, DMF и (NMF+DMF)-структур, содержащих NMF 30-, 50- и 70%-ной молярной концентрации в бензольном растворе, изменяются линейно с весовой долей растворенного вещества в бензоле для всех бинарных смесей. Это свидетельствует о том, что отсутствуют какие-либо изменения в природе вращающихся молекулярных образований в бензольном растворе и обеспечивает в свою очередь применимость метода Г. Кришны в изучаемом концентрационном диапазоне бинарных структур в бензольных растворах.

Аналогичный анализ был проведен по экспериментальным значениям времени релаксации τ и дипольного момента p для бинарных структур в бензольном растворе при различных температурах, а именно 25, 30, 35 и 40 °С и для различных молярных долей N-метилформамида в бинарной структуре. Оказалось, что в бинарной смеси NMF и DMF релаксационное время τ изменяется нели-

нейно с увеличением молярной доли NMF при всех температурах, как это показано на рис. 1.

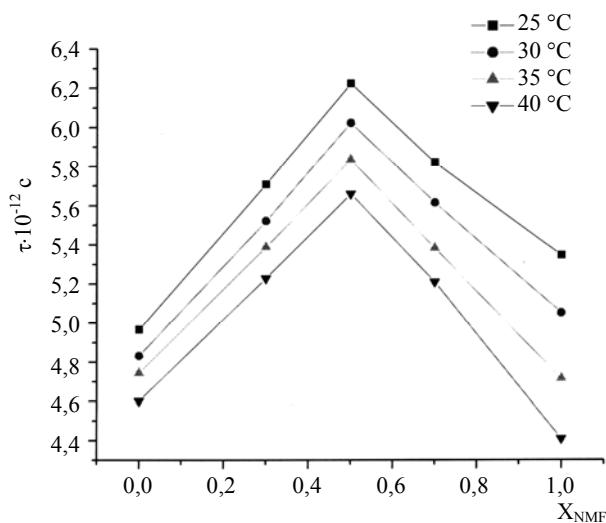


Рис. 1. Зависимость времени релаксации τ от молярной доли X вещества NMF в (NMF+DMF)-системе в бензольном растворе при различных температурах

Время релаксации зависит от размера и формы вращающихся молекулярных образований в растворе. Этот метод определяет усредненную величину релаксационного времени для присутствующих в растворе молекулярных образований. Следует отметить, что линейное изменение времени релаксации с ростом молярной доли (молярная доля одной из составляющих бинарной структуры во всем концентрационном диапазоне) могло бы интерпретироваться как отсутствие каких-либо объединений растворяемых веществ в смеси. С другой стороны, нелинейное изменение времени релаксации с молярной долей одной из составляющих могло бы объясняться как возможное молекулярное объединение растворяемых веществ в бинарной структуре. В данном исследовании наличие нелинейного изменения релаксационного времени с вариацией молярной доли NMF в бинарной структуре указывает на присутствие таких молекулярных ассоциаций растворяемых веществ.

Интересно отметить, что релаксационное время (NMF+DMF)-структур возрастает по мере увеличения молярной доли NMF от 0 до 0,5. После этого значения молярной доли релаксационное время уменьшается и стремится к значению, соответствующему наличию только чистого NMF в бензольном растворе.

Таким образом, найдено, что релаксационное время имеет максимум при 50%-ной молярной концентрации NMF в бинарной смеси. Следовательно, молекулярное объединение максимально при равных молярных долях NMF и DMF в бинарной структуре (NMF+DMF). Во всем концентрационном диапазоне релаксационное время (NMF+DMF)-структур остается больше, чем для

чистого раствора NMF. Поэтому молекулярные ассоциации между NMF и DMF прогнозируются на весь концентрационный диапазон. В той области, где концентрация NMF велика, наблюдаемое падение релаксационного времени указывает на существование ассоциаций молекул этого растворяемого вещества и растворителя в дополнение к ассоциациям растворяемых веществ. Молекулярная ассоциация между NMF и DMF возникает благодаря взаимодействию дробного положительного заряда со стороны водородного атома амидной группы с дробным отрицательным зарядом со стороны кислородного атома другой амидной группы (рис. 2).

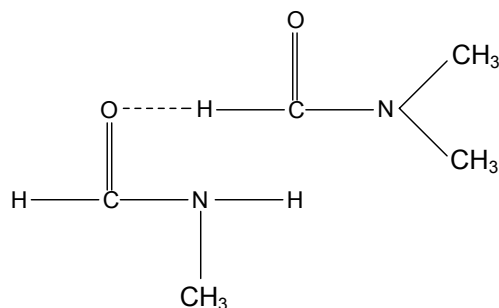


Рис. 2. Молекулярная ассоциация между NMF и DMF

Найдено, что величины дипольного момента p NMF и DMF в бензольном растворе слабо растут при увеличении температуры и приближаются к литературным (справочным) значениям. Это указывает на то, что и NMF, и DMF существуют в мономерной форме в бензольном растворе. Малая вариация дипольного момента с ростом температуры может быть связана с возможным возникновением ассоциаций растворяемого вещества и растворителя [17]. Подобного типа молекулярная ассоциация для NMF в бензольном растворе возникает из-за взаимодействия дробного положительного заряда со стороны азотного атома NMF-молекулы и π -делокализованного электронного облака бензольного кольца молекулы бензола. Изменение дипольного момента для DMF с температурой говорит о существовании молекулярной ассоциации для DMF в бензольном растворе. Эта ассоциация возникает благодаря взаимодействию дробного положительного заряда со стороны азотного атома DMF-молекулы и π -делокализованного электронного облака в бензольном кольце молекулы бензола (рис. 3).

Выяснено, что графики зависимости $\log(\tau T)$ от $10^3/T$ (рис. 4) и $\log(\eta)$ от $10^3/T$ (рис. 5) являются линейными, что указывает на возможность рассмотрения и диэлектрической релаксации, и вязкого течения в качестве кинетических процессов.

Рис. 3. Молекулярная ассоциация между DMF и бензолом

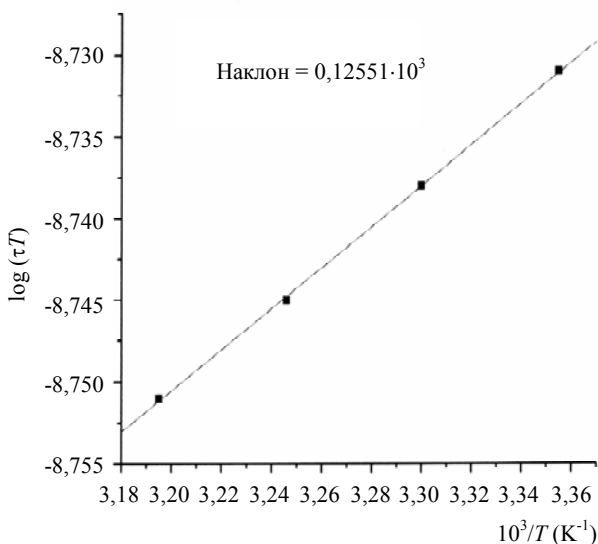
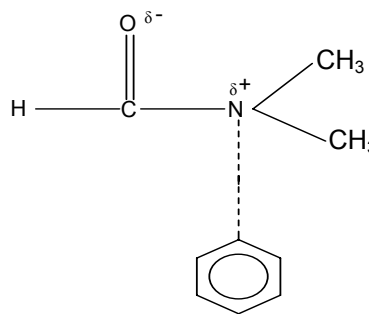
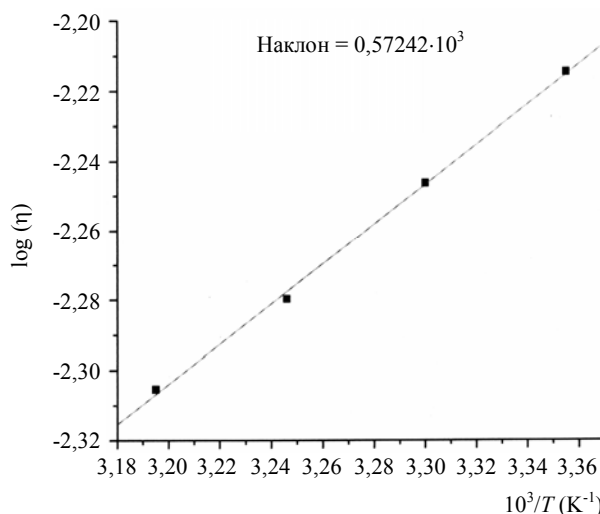


Рис. 4. График зависимости $\log(\tau T)$ от $10^3/T$ для NMF с 50%-ной молярной концентрацией в бинарной системе (NMF+DMF)

Рис. 5. График зависимости между $\log(\eta)$ и $10^3/T$



Энергетические параметры ΔH_ϵ , ΔF_ϵ , ΔS_ϵ для процесса диэлектрической релаксации и энергетические параметры ΔH_η , ΔF_η , ΔS_η для процесса вязкого течения были сопоставлены, как это показано в таблице.

Из таблицы видно, что свободная энергия возбуждения ΔF_ϵ для диэлектрической релаксации меньше, чем соответствующее значение ΔF_η для вязкого течения. Это может быть объяснено тем обстоятельством, что релаксация включает в себя только вращение молекулярных образований, тогда как вязкое течение наряду с вращением включает и трансляционное движение молекулярных образований.

Очевидно также, что энтальпия возбуждения ΔH_ϵ для релаксации меньше, чем аналогичное значение энтальпии ΔH_η для процесса вязкого течения. Энтальпия возбуждения зависит от локального окружения молекулы. Различные величины энтальпии возбуждения связаны с тем, что релаксация и вязкое течение осуществляют разрыв связей с окрестными молекулами различными путями и в различной степени. Энтропия системы есть мера упорядоченности системы. Если окружение системы способствует процессу возбуждения, то изменение энтропии становится отрицательным.

Свободные энергии возбуждения ΔF_ε , ΔF_η в ккал·моль⁻¹, энтальпии возбуждения ΔH_ε , ΔH_η в ккал·моль⁻¹ и энтропии возбуждения ΔS_ε , ΔS_η в ккал·моль⁻¹·К⁻¹ для (NMF+DMF)-системы, содержащей NMF 50%-ной молярной концентрации

T, °C	ΔF_ε	ΔH_ε	ΔS_ε	ΔF_η	ΔH_η	ΔS_η
25	2,1670	0,5752	-5,3416	2,9167	2,623	-0,9855
30	2,1936	0,5752	-5,3412	2,9235	2,623	-0,9917
35	2,2204	0,5752	-5,3415	2,9301	2,623	-0,9970
40	2,2476	0,5752	-5,3431	2,9451	2,623	-1,0290

С другой стороны, положительный прирост энтропии для процесса возбуждения указывает на несогласованный характер окружения системы, и возбужденное состояние нестабильно. В нашем случае установлено, что прирост энтропии ΔS_ε релаксационного процесса отрицателен, следовательно окружение системы является согласованным подобно тому, что наблюдается для возбужденного состояния вязкого течения.

Литература

1. Kratochvil B., Yeager H. L. // Non-Aqueous Chemistry, Springer-Verlag. — New York, 1972. № 27. P. 12.
2. Jeffrey G. A., Saenger W. // Hydrogen Bonding in Biological Structures — Springer, Berlin, 1991.
3. Guo H., Karplus M. // J. Phys. Chem. 1992. № 98. P. 7104; № 96. P. 7273.
4. Gate E. N., Threadgill M. D., Stevens M. F., Chubb D., Vickers L. M., Langdon S. P., Hickman J. A., Gescher A. // J. Med. Chem. 1986. № 29. P. 1046.
5. Logowski J. J. // The chemistry of non-aqueous solvents: Academic press. — New York—London, 1966. P. 196.
6. Abd-El-Messieh S. L. // J. Mol. Liq. 2002. № 95. P. 167.

7. Kumar R., Rangra V. S., Sharma D. R., Thakur N., Negi N. S. // Z. Naturforsch. 2006. № 61a. P. 197.
8. Kumar S., Sharma D. R., Thakur N., Negi N. S., Rangra V. S. // Z. Phys. Chem. 2005. № 219. P. 1649.
9. Rangra V. S., Sharma D. R. // Indian J. Phys. 2004. № 78 B. P. 111.
10. Kumar S., Sharma D. R., Thakur N., Rangra V. S., Negi N. S. // Z. Phys. Chem. 2005. № 219. P. 1431.
11. Rangra V. S., Sharma D. R. // Indian J. Pure Appl. Phys. 2004. № 42. P. 921.
12. Kumar R., Rangra V. S. // Z. Phys. Chem. 2005. № 219. P. 169.
13. Dhull J. S., Sharma D. R., Gill D. S., Lakshminarayana K. N. // Indian J. Phys. 1982. № 56 B. P. 334.
14. Gopala Krishna K. V. // Trans. Farad. Soc. 1957. № 53. P. 767.
15. Heston W. M. (Jr.), Franklin A. D., Hennely E. L., Smyth C. P. // J. Am. Chem. Soc. 1950. № 72. P. 3443.
16. Eyring H., Glasstone S., Laidler K. J. // Theory of Rate Process. — Mcgraw-Hill, New York, 1941. P. 541.
17. Hill E. N., Vaughan W. E., Price A. H., Davies M. // Dielectric Properties and Molecular Behaviour. — Van Nostrand-Reinhold, London, 1969. P. 253.

Статья поступила в редакцию 3 февраля 2007 г.

Dielectric relaxation studies of binary mixtures of N-methylformamide and N,N-dimethylformamide in benzene solution using microwave absorption data

R. Kumar, N. Thakur, D. R. Sharma, V. S. Rangra, N. S. Negi

Department of Physics, H. P. University, Shimla-171005, Himachal Pradesh, India

Dielectric relaxation time τ and dipole moment p of binary mixtures of different molar concentrations of N-methylformamide (NMF) and N,N-dimethylformamide (DMF) in benzene solution have been calculated at different temperatures (25, 30, 35 and 40 °C) by using standard standing microwave techniques and single frequency (9.885 GHz) concentration variational method of Gopala Krishna. The energy parameters ΔH_ε , ΔF_ε , ΔS_ε for the dielectric relaxation process of binary mixture (NMF+DMF) containing 50 mol% of NMF have been calculated at different temperatures and comparison has been made with the corresponding energy parameters ΔH_η , ΔF_η , ΔS_η for the viscous flow process. Based on these studies, it is inferred that dielectric relaxation process can be treated as a rate process just like the viscous flow process. Solute-solute and solute-solvent molecular associations have been proposed.

