

УДК 541.(64+183.12):536.7

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИОНИЗАЦИИ СПИТЫХ  
КАРБОКСИЛЬНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ**

**Чернова И. А., Юрченко В. С., Писарев О. А.,  
Самсонов Г. В.**

Термодинамические функции набухания и ионизации сетчатых карбоксильных полиэлектролитов рассчитаны на основании экспериментальных данных, полученных с помощью изоцистического метода, дифференциальной микрокалориметрии, а также по температурной зависимости характеристической константы ионизации карбоксильных групп. Энталпия процесса ионизации конформационно-устойчивого катионита КМТ-М существенно превышает величину, характерную для стандартного гелевого ионита КБ-4П-2.

Пористые карбоксильные катиониты на основе метакриловой кислоты широко используются для выделения и очистки многих физиологически активных веществ, в том числе белков [1]. Избирательность сорбции в таких системах, относящихся к слабым полиэлектролитам, во многом определяется состоянием ионизации ионогенных групп. Известно, что при изменении ионизации функциональных групп меняется гидратация полимерной матрицы полиэлектролита [2]. В данной работе проведено сравнительное исследование термодинамических функций ионизации спицых карбоксильных полиэлектролитов с учетом изменения гидратации полимера в этом процессе.

В работе использованы катиониты КМТ-М и КБ-4П-2, представляющие собой сополимеры метакриловой кислоты с тривинильным компонентом – 1,3,5-гексагидротриакрилоатриазином (ГТА) или дивинилбензолом (ДВБ). Размеры гранул сополимеров составляли 0,1–0,2 мм. Изотермы сорбции паров воды полимерами в водородной и натриевой формах определяли изоцистическим методом [3]. Для поддержания определенной влажности использовали насыщенные растворы неорганических солей, давление паров воды над которыми известно [4]. Время достижения равновесия зависело от относительного давления паров воды  $p/p_0$  и составляло 3–4 дня при низких  $p/p_0$  и 1 неделю при  $p/p_0$ , близких к 1. Поглощение растворителя при  $p/p_0=1$  определяли по весовому набуханию образца в воде методом центрифугирования [5]. Опыты проводили при 25°.

Тепловые эффекты набухания и ионизации спицых полиэлектролитов определяли на дифференциальном микрокалориметре ДАК-1-4 при 30°. Объем кюветы 3 мл, навеска сухого полимера  $20\pm 0,5$  мг. При измерении тепловых эффектов брали набухший в воде образец сополимера в водородной форме и добавляли фиксированное количество титранта ( $\text{NaOH}$  в 0,1 н.  $\text{NaCl}$ ), чтобы получить заданную степень ионизации. Отдельно измеряли теплоту набухания обезвоженного полимера в 0,1 н.  $\text{NaCl}$ .

Потенциометрическое титрование катионитов  $\text{NaOH}$  проводили в растворе 0,1 н.  $\text{NaCl}$  в интервале температур 7–37°. Время установления равновесия составляло 60–200 час. в зависимости от температуры. При расчете характеристической константы ионизации полимера  $K_{\text{сп}}$  вводили поправки на зависимость ионного произведения воды от температуры.

Взаимодействие с растворителем при изменении ионизации. Ионизация карбоксильных групп полиэлектролитов сопровождается изменением гидратации полимера при переходе от водородной формы к натриевой. Чтобы оценить величину энергетического вклада процесса гидратации при ионизации полиэлектролита, были определены термодинамические функции набухания сополимеров в воде.

Таблица 1

## Термодинамические функции процесса набухания сшитых полиэлектролитов в воде

Полимер	Форма	$n_w$ , моль $\text{H}_2\text{O}$ / моль *	$\Delta G_w$ , ккал/моль	$\Delta H_w$ , ккал/моль	$\Delta S_w$ , кал/град. ·моль
КМТ-М	H	9,7	-1,25	0,30	5,2
	Na	21,0	-3,56	1,10	16
КБ-4П-2	H	4,7	-1,50	1,0	8
	Na	13,0	-4,15	1,6	19

\* «Моль» сополимера представляет собой среднюю молекулярную массу матрицы полимера, приходящуюся на одну карбоксильную группу; для изученных сополимеров моль равен 100.

\*\* Погрешность микрокалориметрических измерений составляет  $\pm 0,1$  ккал/моль.

Изменение свободной энергии взаимодействия полиэлектролита с чистым растворителем  $\Delta G_w$  рассчитывали на основании экспериментальных данных по сорбции паров воды (рис. 1) согласно уравнению

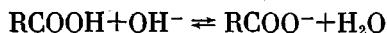
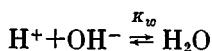
$$\Delta G_w = -RT \int_0^1 \frac{n_w}{p/p_0} d(p/p_0) + RT n_w \ln(p/p_0),$$

где  $n_w$  — количество поглощенной воды.

Энтальпию набухания  $\Delta H_w$  определяли микрокалориметрически для водородной и смешанной водородно-натриевой формы (при 50% ионизации) и рассчитывали для натриевой формы, так как набухание чисто натриевой формы полиэлектролитов всегда сопровождается частичным гидролизом. В табл. 1 представлены термодинамические функции набухания карбоксильных катионитов с одинаковым мольным процентом сшивателя (4 мол. %) и одинаковой обменной емкостью (10 м.экв./г).

Из данных табл. 1 видно, что катионит КМТ-М в обеих формах (и водородной, и натриевой) гидратирован больше, чем стандартный гелевый катионит КБ-4П-2. По-видимому, это связано с особенностями строения полимерной матрицы КМТ-М — наличием большого количества пор с размером порядка 100 Å [7, 8]. С другой стороны, различия в свободной энергии набухания для гелевой (КБ-4П-2) и пористой (КМТ-М) структур не слишком велики. Для обоих сополимеров процесс набухания энергетически невыгоден — энтальпия набухания положительна и увеличивается с увеличением степени ионизации карбоксильных групп. Из литературы известно [9], что набухание полиэлектролитов с сильнокислотными группами, как правило, сопровождается уменьшением энтальпии. Можно предполагать, что при взаимодействии полимерной матрицы с растворителем определяющим фактором являются тип и особенности ионизации функциональной группы.

Ионизация сшитых полиэлектролитов. Ионизация карбоксильных групп в набухших полимерах проходит на фоне диссоциации воды. Процесс ионизации заключается в перераспределении иона водорода между карбоксильной группой полимера и молекулой растворителя



Как указывалось ранее в работе [10], такое описание дает возможность рассчитать безразмерную константу процесса  $K = K_a / K_w$ . Мы ограничились

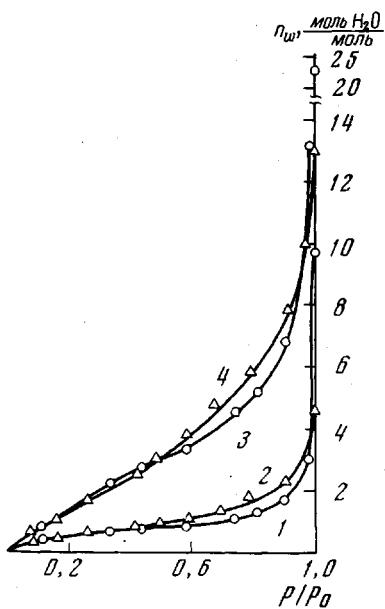


Рис. 1

Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды карбоксильными полиэлектролитами:

1 — КМТ-М, Н-форма; 2 — КБ-4П-2, Н-форма [6]; 3 — КМТ-М, Na-форма; 4 — КБ-4П-2, Na-форма [6]

Рис. 2. Зависимость дифференциальной энталпии ионизации спиртных полиэлектролитов от степени ионизации для КМТ-М (1), КБ-4П-2 (2) и растворимой ПМАК [11] (3)

Рис. 3. Зависимость парциальной энталпии ионизации от степени ионизации КМТ-М (1) и КБ-4П-2 (2)

рассмотрением размерной константы ионизации  $K_a$ , которую определяли из данных потенциометрического титрования. В табл. 2 приведены значения  $pK_{\text{хар}}$  ( $K_{\text{хар}} = K_a$  при степени ионизации  $\alpha = 0,5$ ) катионитов КМТ-М и КБ-4П-2.

Изменение свободной энергии процесса ионизации карбоксильных групп рассчитывали по формуле

$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{хар}}$$

Из температурной зависимости  $pK_{\text{хар}}$  по изотерме Вант-Гоффа оценили изменение энталпии (предполагая, что теплоемкость системы мало зависит

Таблица 2  
Влияние температуры на  $pK_{\text{хар}}$   
спиртных карбоксильных полиэлектролитов

T, °C	$pK_{\text{хар}} \pm 0,1$ ед. pH	
	КМТ-М	КБ-4П-2
7	7,1	6,8
23	6,7	6,7
37	6,5	6,4

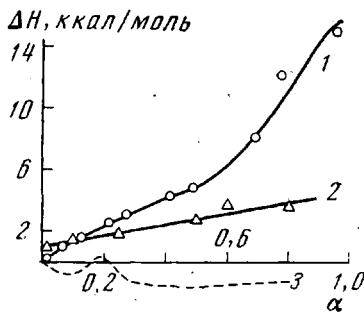


Рис. 2

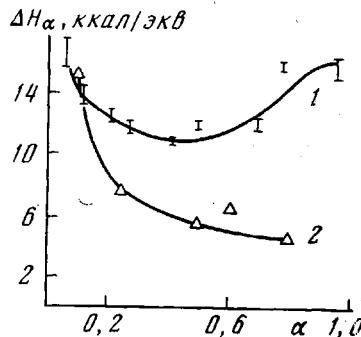


Рис. 3

сит от температуры)

$$\Delta H_{\text{вр}} = -R \frac{\partial (\ln K_{\text{хар}})}{\partial (1/T)}$$

и

$$\Delta S_{\text{вр}} = \frac{\Delta H_{\text{вр}} - \Delta G}{T}$$

Рассчитанные таким образом значения термодинамических функций  $\Delta G$ ,  $\Delta H_{\text{вр}}$  и  $\Delta S_{\text{вр}}$  для КМТ-М и КБ-4П-2 приведены в табл. 3. Там же для

Таблица 3

Термодинамические функции процесса ионизации синых карбоксильных полиэлектролитов

Система	$K_{\text{хар}}$ при $23^\circ$ , моль/л	$\Delta G$	$\Delta G_{\text{ион}}^\circ$	По температурной зависимости $pK_{\text{хар}}$		Из микрокалориметри- ческих измерений	
		(при $23^\circ$ ) ккал/экв *	—	$\Delta H_{\text{вр}},$ ккал/экв	$\Delta S_{\text{вр}},$ кал/экв· град	$\Delta H_{\text{ион}}^\circ,$ ккал/экв	$\Delta S_{\text{ион}}^\circ,$ кал/экв· град
КМТ-М	$5 \cdot 10^{-7}$	9,1	11,4	8,3	-2,5	11,6	0,7
КБ-4П-2	$5 \cdot 10^{-7}$	9,1	11,9	4,0	-17,2	5,5	-21,6
ПМАК	$1 \cdot 10^{-6}$	8,1	—	—	—	-1,4 **	—
Изомасляная кислота	$1,5 \cdot 10^{-5}$	6,6	—	-1,3	-26,7	—	—

\* Переход к размерности ккал/экв связан с тем, что расчет энергетических величин ведется на ионизированную карбоксильную группу.

\*\* Данные работы [11].

сравнения указаны данные по ионизации карбоксильных групп изомасляной кислоты — мономерного насыщенного аналога структурного звена исследованных полимеров. Для слабых мономерных кислот работа, затрачиваемая на ионизацию незаряженной карбоксильной группы, не зависит от того, какая часть молекул уже ионизирована. Влияние полимерной матрицы сказывается в уменьшении характеристической константы ионизации по сравнению с мономером из-за увеличения энергетических затрат на ионизацию. В полимерных системах при ионизации каждой следующей карбоксильной группы совершается все большая работа при удалении иона водорода из непрерывно растущего с ионизацией электростатического поля уже заряженных групп. Суммарный энергетический эффект ионизации определяется разницей между работой удаления протона и энергией гидратации заряженных карбоксильных групп, т. е.  $\Delta G_{\text{ион}}$  рассчитано как разность

$$\Delta G_{\text{ион}} = \Delta G - \Delta G_w,$$

где  $\Delta G_w$  — энергия гидратации, оцененная из изопиестических данных (табл. 1). Полученные таким образом величины  $\Delta G_{\text{ион}}$  приведены в табл. 3. Для изученных полимеров, которые характеризуются одинаковыми значениями  $pK_{\text{хар}}$  при  $23^\circ$  и незначительно различаются по энергиям гидратации, величины  $\Delta G_{\text{ион}}$  близки.

Результаты прямого микрокалориметрического исследования тепловых эффектов ионизации катионитов КМТ-М и КБ-4П-2 представлены на рис. 2. Для сравнения приведены данные для растворимой полиметакриловой кислоты (ПМАК), полученные ранее [11]. Для ПМАК энталпия ионизации представляет собой небольшую отрицательную величину, причем зависимость  $\Delta H(\alpha)$  меняет знак в области значений  $\alpha$ , при которых происходит конформационный переход. Для участков полимерных цепей ПМАК, элементы которых обладают относительной свободой вращения, энергетическая невыгодность процесса ионизации может компенсироваться за счет изменения конформации цепи при отталкивании отрицательно

заряженных карбоксильных групп [12]. В спитых системах ионизация карбоксильных групп отличается от ионизации статистического клубка в растворе. Фиксированное ковалентной спивкой геометрическое расположение цепей ПМАК обеспечивает определенную жесткость (в смысле устойчивости к конформационным изменениям) матриц сополимеров. Это подтверждается увеличением энталпии ионизации при переходе от ПМАК к спитым системам. В случае КМТ-М угол наклона начального участка больше, чем для КБ-4П-2, и, начиная с некоторого значения степени ионизации ( $\alpha \sim 0,5$ ), наблюдается сильное отклонение от линейности, которое может свидетельствовать об изменении характера процесса ионизации.

Парциальная энталпия ионизации  $\Delta H_\alpha = \Delta H/\alpha$  характеризует количество тепла, необходимого для ионизации одной карбоксильной группы при данной степени ионизации  $\alpha$ . Зависимость этой расчетной величины от степени ионизации показана на рис. 3. Для сополимера КМТ-М на первом участке (до  $\alpha \sim 0,5$ ) процесс ионизации карбоксильных групп имеет положительную кооперативность: ионизация одной группы облегчает ионизацию соседней (сама величина  $\Delta H$  сохраняет большие положительные значения). На втором участке, где  $\alpha > 0,5$ , ионизация характеризуется отрицательной кооперативностью, т. е. отрыв  $H^+$  от каждой следующей группы требует все больших затрат тепла. Различный характер зависимости  $\Delta H_\alpha (\alpha)$  для КМТ-М и КБ-4П-2, вероятно, связан со структурными особенностями этих систем. Наличие трех двойных связей в молекуле ГТА, а также гетерогенность плотности матрицы КМТ-М (регулируемая растворителем в процессе синтеза [8]) приводят к образованию трехмерной сетки, более жесткой, чем гелевая структура КБ-4П-2. Это дает основание считать полимерную матрицу КМТ-М более устойчивой к конформационным изменениям при ионизации, чем обычные гелевые иониты [13]. Ионогенные группы на участках цепей между узлами спивки гелевых и конформационно-устойчивых матриц находятся в различных условиях. Относительное уменьшение парциальной теплоты ионизации в зависимости от  $\alpha$  в случае КБ-4П-2 может объясняться большей подвижностью элементов структуры гелевой матрицы этого катионита, которая обеспечивает энергетическую компенсацию отталкивания одноименно заряженных групп за счет изменения конформации. Это ослабляет влияние заряженной группы на ионизацию соседней. Подвижность структурных элементов в матрице КМТ-М меньше, поэтому энергетические затраты на ионизацию карбоксильных групп возрастают при больших степенях ионизации.

Значения интегральной энталпии процесса перехода полизэлектролита из водородной формы в натриевую  $\Delta H_{\text{ион}}$  получены интегрированием парциальной энталпии ионизации  $\Delta H_\alpha$  от  $\alpha=0$  до  $\alpha=1$ . Стандартную энталпию процесса рассчитывали по формуле

$$\Delta H_{\text{ион}}^\theta = \Delta H_{\text{ион}} - \Delta H_w,$$

где  $\Delta H_w$  — энталпия гидратации, определяемая микрокалориметрически (табл. 1). В качестве стандартного выбрано состояние при  $\alpha=0,5$ . Полученные значения  $\Delta H_{\text{ион}}^\theta$  приведены в табл. 3.

Расхождение в значениях  $\Delta H$ , полученных двумя методами, можно объяснить тем, что при расчете по изотерме Вант-Гоффа не учитывается температурная зависимость теплоемкости полимера.

Из данных табл. 3 следует, что ионизация карбоксильных групп в ряду мономер — полимер — гелевый сополимер — пористый сополимер требует все больших энергетических затрат.

Сравнение данных табл. 1 и 3 показывает, что для сополимера КМТ-М изменение энталпии при набухании (1,1 ккал/моль) значительно меньше энталпии процесса ионизации (11,6 ккал/моль), т. е. вклад набухания составляет 10—15% от суммарного эффекта процесса. В то же время для

стандартного гелевого катионита КБ-4П-2 изменение энталпии набухания при переходе от водородной формы к натриевой (1,0–1,6 ккал/моль) существенно меньше отличается от энталпии собственно ионизации (5,5 ккал/моль). Таким образом, структурные особенности сшитых полизеэлектролитов определяют более высокие значения энталпии ионизации карбоксильных групп в случае КМТ-М по сравнению с КБ-4П-2.

Вопрос ионизации функциональных групп полизеэлектролитов в присутствии молекул физиологически активных веществ представляет часть исследования механизма сорбции органических ионов и цвиттер-ионов (аминокислот и белков) на этих системах. На практике при титровании карбоксильных катионитов органическими основаниями константа ионизации карбоксильных групп уменьшается [14, 15]. В таких системах избирательная сорбция органических ионов сопровождается значительной десорбцией полизеэлектролита, что определяет изменение термодинамических функций сорбции органических ионов.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
10 V 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. V. Samsonov, Pure Appl. Chem., 38, 151, 1974.
2. Г. С. Либинсон, Физико-химические свойства карбоксильных катионитов, «Наука», 1969, стр. 57.
3. Г. В. Самсонов, В. А. Пасечник, Ж. физ. химии, 36, 2727, 1962.
4. Р. Робинсон, Р. Стокс, Растворы электролитов, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 595.
5. Н. Р. Gregor, K. M. Held, J. Bellin, Analyt. Chem., 23, 620, 1951.
6. Г. В. Самсонов, В. А. Динабург, С. Ф. Белая, В. А. Пасечник, Г. Э. Елькин, В. С. Юрченко, К. М. Генендер, Ж. прикл. химии, 44, 859, 1971.
7. Л. К. Шатаева, Н. Н. Кузнецова, К. М. Рожецкая, Х. Г. Мармор, Ю. С. Надежин, Г. В. Самсонов, Высокомолек. соед., B17, 770, 1975.
8. Н. Н. Кузнецова, К. М. Рожецкая, Б. В. Москвичев, Л. К. Шатаева, А. А. Селезнева, И. М. Огородникова, Г. В. Самсонов, Высокомолек. соед., A18, 355, 1976.
9. Г. В. Самсонов, В. А. Пасечник, Успехи химии, 38, 1257, 1969.
10. R. P. Bell, The Proton in Chemistry, N. Y., 1959.
11. F. Delben, V. Crescenzi, F. Quadrifoglio, Европ. Polymer J., 8, 933, 1972.
12. Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, М. С. Шиканова, Высокомолек. соед., A10, 1530, 1968.
13. И. А. Чернова, Л. К. Шатаева, Г. В. Самсонов, Ионный обмен и хроматография, Тезисы доклада IV Всесоюзной конференции, Воронеж, 1976, стр. 146.
14. А. В. Михалев, Н. Л. Исаева, Л. Ф. Яхонтова, Б. П. Брунс, Коллоидн. ж., 31, 102, 1969.
15. Л. К. Шатаева, И. А. Чернова, Г. В. Самсонов, Второй Всесоюзный симпозиум по термодинамике ионного обмена, Минск, 1975, стр. 3.

#### THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE IONIZATION OF CROSS-LINKED POLYELECTROLYTES

Chernova I. A., Yurchenko V. S., Pisarev O. A., Samsonov G. V.

#### Summary

The thermodynamic functions of swelling and ionization of cross-linked carboxyl polyelectrolytes have been calculated on the basis of the experimental data obtained by the isopiestic method, differential microcalorimetry and from the temperature dependence of the characteristic ionization constant of carboxyl groups. The enthalpy of the ionization process of conformationally stable cationite KMT-M exceeds considerably the value characteristic of standard gel ionite KB-4P-2.