

УДК 541.64:536.7

**ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ
С ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНОКСИДОМ**

*Нургалиева Ф.Ф., Хамидова Г.Р., Сагдиева З.Г.,
Ташмухамедов С.А.*

Методами вискозиметрии и потенциометрического титрования исследованы реакции комплексообразования полиметакриловой кислоты с поливинилпиридиноксидом разных молекулярных масс в воде и водно-этанольной среде. Вязкость комплекса уменьшается с увеличением температуры в водных растворах и увеличивается в смешанном растворителе. Получены термодинамические характеристики процесса комплексообразования. Образование комплекса характеризуется отрицательными значениями средней свободной энергии и положительными – энталпиией и энтропией процесса. Данные потенциометрии и вискозиметрии находятся в удовлетворительном согласии друг с другом.

Изучение кооперативных реакций между макромолекулами является новой, интенсивно развивающейся областью химии высокомолекулярных соединений. Интерес к таким исследованиям обусловлен не только уникальностью свойств продуктов этих реакций – поликомплексов, но и возможностью моделировать данными реакциями процессы, протекающие в сложных биологических системах.

Известно, что полимерные N-окиси обладают противосиликозной активностью, однако в литературе отсутствуют данные об их комплексообразующих свойствах. Представляет интерес экспериментальное исследование взаимодействия поли-4-винилпиридиноксида (ПВПО) с полиметакриловой кислотой (ПМАК), комплексы которой с неионогенными полимерами изучены достаточно полно [1, 2].

Цель данной работы – исследование термодинамики комплексообразования ПВПО с ПМАК по данным температурной зависимости вязкости и кривых потенциометрического титрования.

ПМАК получена радикальной полимеризацией мономера с инициатором ДАК в бензоле при 359 К по методу [3], поливинилпиридин – радикальной полимеризацией дважды перегнанного мономера 4-винилпиридинина в метаноле с инициатором ДАК при 343 К в запаянных ампулах. Полимер дважды переосаждали в воду (бидистиллат). Поли-4-винилпиридин далее окисляли в ПВПО в среде уксусной кислоты перекисью водорода при 343–348 К [4]. Для получения ПВПО разных молекулярных масс варьировали время окисления (24, 35, 48 ч). Степень окисления достигала 100%, о чем судили из ИК-спектров полимера по смещению полосы 1600 см⁻¹, характерной для пиридинового кольца [5], и по появлению полосы при 1250 см⁻¹, свидетельствующей о наличии N-окисной группы в полимере. Молекулярные массы ПМАК и ПВПО определяли вискозиметрически в 0,002 н. HCl при 303 К и 0,1 н. KОН при 298 К соответственно, используя *K* и *a* для ПМАК из работы [6]; для ПВПО *K* и *a* определяли методом светорассеяния (*K*=8,66·10⁻⁵, *a*=0,682).

В работе использовали ПМАК *M*·10³=206, образцы ПВПО с *M*·10³=211, 109 и 22. Вязкость измеряли в вискозиметре Уббелоде с временем истечения бидистиллата 108 с. Потенциометрическое титрование проводили на pH-метре типа pH-262 со стеклянным электродом типа ЭСЛ-11Г-05 в качестве измерительного. Концентрация ПМАК 0,004 осново-моль/л; соотношение компонентов в комплексе 1 : 1. Титрование проводили 0,1 н. NaOH с точностью до 0,04 ед. pH. В одном опыте использовали 20 мл раствора ПМАК или комплекса, поэтому поправку на разбавление не вводили. Кривые титрования перестраивали в координатах pH – α , где α – степень ионизации,

а $pK = pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$; обработку кривых титрования, полученных при разных температурах, проводили по методу [7]. Расчеты ΔG выполнили графическим интегрированием зависимостей $pK=f(\alpha)$ экстраполируя кривую $pK(\alpha)$ с области высоких α до пересечения с кривой pK . Погрешность определения площадей $\pm 10\%$.

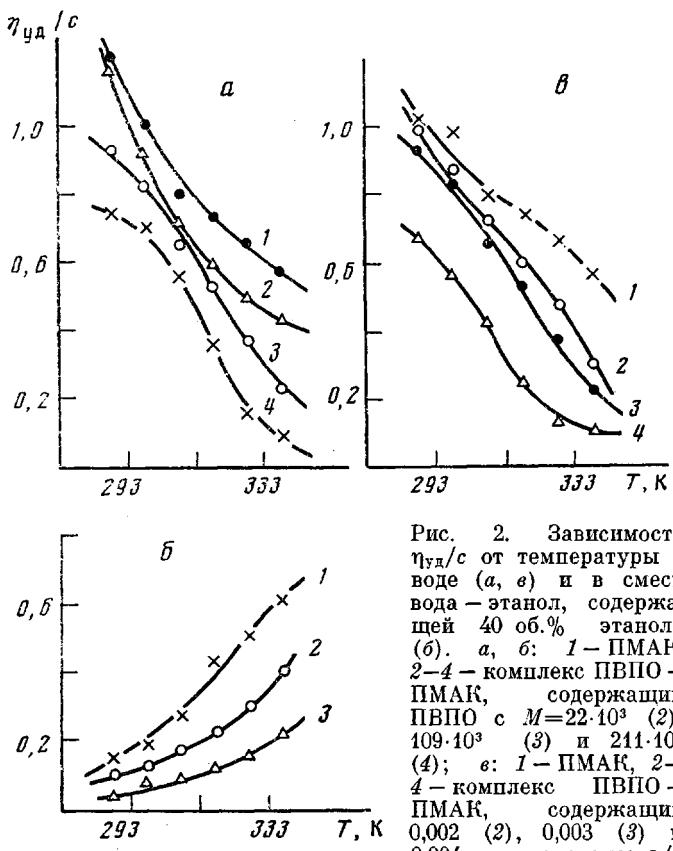


Рис. 2. Зависимость η_{ud}/c от температуры в воде (а, в) и в смеси вода – этанол, содержащей 40 об.% этанола (б). а, б: 1 – ПМАК, 2–4 – комплекс ПВПО – ПМАК, содержащий ПВПО с $M=22 \cdot 10^3$ (2), $109 \cdot 10^3$ (3) и $211 \cdot 10^3$ (4); в: 1 – ПМАК, 2–4 – комплекс ПВПО – ПМАК, содержащий 0,002 (2), 0,003 (3) и 0,004 осново-моль/л ПВПО (4)

В работе [8] показано, что ПМАК и ПВПО реагируют в водных растворах с образованием комплекса эквимольного состава, стабилизированного кооперативной системой водородных связей между NO-группами ПВПО и карбоксильными группами ПМАК. Образование поликомплекса сопровождается значительным понижением вязкости и повышением pH растворов до соотношения компонентов в смеси 1 : 1. Растворы компонентов с концентрацией $>0,01$ осново-моль/л опалесценциируют. Резкое падение вязкости растворов свидетельствует о процессе глобуляризации частиц комплекса вследствие экранирования полярных групп макромолекул ПМАК и ПВПО при их связывании в комплекс. Низкие значения вязкости комплекса указывают на его компактную структуру, которая помимо водородных связей может быть стабилизирована и гидрофобными взаимодействиями [1, 2]. На рис. 1 представлены результаты изучения устойчивости поликомплексов ПМАК – ПВПО в водной и водно-этанольной средах в зависимости от температуры. Как видно из рис. 1, ход кривых различен – с повышением температуры η_{ud}/c комплекса уменьшается в воде и увеличивается в водно-этанольной среде. Понижение вязкости системы, содержащей ПВПО разных ММ и ПМАК, при повышении температуры означает, что реакция между компонентами идет в сторону образования поликомплекса.

Уменьшение вязкости связано с усилением гидрофобных взаимодействий с температурой, приводящих к компактизации частиц комплекса. Как отмечалось в работе [9], для растворов комплекса ПМАК с ПЭГ при высоких температурах, т. е. при полностью сдвинутом равновесии вправо, характерны малые значения приведенной вязкости, не зависящие от ММ компонентов и от концентрации комплекса, тогда как для комплекса ПВПО – ПМАК глобулярная структура выражена гораздо менее ярко, чем комплексов ПМАК – ПЭГ [1, 2, 9]. Последнее связано, по-видимому с тем, что образование компактных частиц затруднено вследствие стерических эффектов (объемное кольцо ПВПО). Однако, как видно из рис. 1, а,

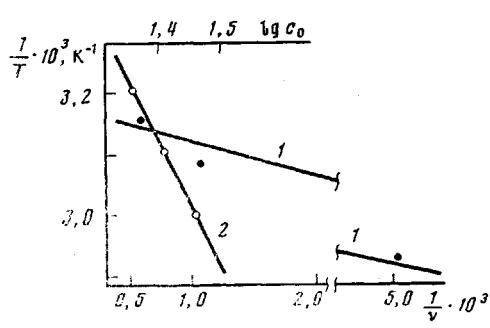


Рис. 2

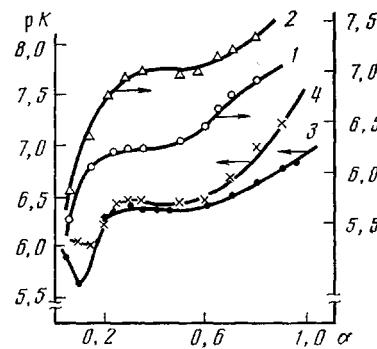


Рис. 3

$\Delta G, \text{Дж/осново-моль}$

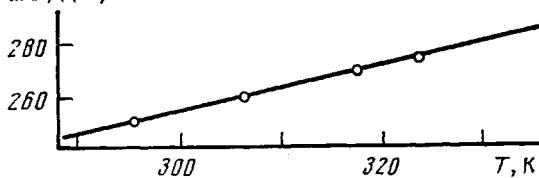


Рис. 4

Рис. 2. Зависимость $1/T$ от $1/v$ (1) и логарифма концентрации ПВПО (2)

Рис. 3. Зависимость pK от α растворов ПМАК (1) и комплекса ПВПО – ПМАК, содержащего ПВПО с $M=109 \cdot 10^3$ (2–4) при 295 (1, 2), 306 (3) и 317 К (4)

Рис. 4. Зависимость изменения средней свободной энергии от температуры при образовании комплекса, рассчитанной из кривых потенциометрического титрования

б, более компактная структура комплексов образуется при больших молекулярных массах ПВПО. Другая зависимость $\eta_{\text{прив}}$ комплекса в смешанном растворителе от температуры (рис. 1, б) объясняется наличием другого типа взаимодействий, стабилизирующих комплекс. В смешанном растворителе вода – спирт гидрофобные взаимодействия, стабилизирующие комплекс в воде, разрушены, а водородные связи с повышением температуры ослабляются, что приводит к увеличению вязкости. На рис. 1, в приведены данные температурной устойчивости комплексов в воде при разных концентрациях ПВПО: с увеличением концентрации ПВПО кривые располагаются ниже. Из данных рис. 1 по методу, предложенному в работе Кабанова и Паписова [1], который основан на модели реакции комплексообразования как адсорбции олигомера (в данном случае ПВПО) на одномерной решетке – матрице ПМАК, рассчитывали изменения термодинамических потенциалов комплексообразования, используя следующие уравнения:

при постоянной температуре

$$\ln c_0 = A_1 v + B_1,$$

где $A_1 = \Delta G^*/RT$, $B_1 = -\ln z$;

при постоянной длине олигомера

$$1/T^* = A_2 \ln c_0 + B_2,$$

где $A_2 = R/\nu \Delta H$, $B_2 = 1/T_{\text{пп}} + A_2 \ln z$;

при постоянной концентрации олигомера c_0

$$1/T^* = A_3 \frac{1}{v} + B_3,$$

где $A_3 = R[\ln z \cdot c_0]/\Delta H^*$;

$T_{\text{пп}}$ — температура полураспада комплекса при длине макромолекулы $\rightarrow \infty$; z — параметр, зависящий от значения функции $f(\beta)$ при $\beta=0,5$ ($f(\beta)$ — приведенная вязкость, β — степень заполнения матрицы олигомером); c_0 , v_0 — концентрация и степень полимеризации ПВПО; ΔG^* и ΔH^* — величины ΔG , ΔH при условии, когда эффективная степень заполнения макромолекул ПМАК макромолекулами ПВПО равна 0,5. Для изучаемой системы из графиков зависимостей $1/T^*$ от $\ln c_0$ и от $1/v$ (рис. 2) и зависимости $\ln c^*$ от v , представляющих прямые линии, найдены вспомогательные константы A_1 , A_2 , A_3 и B_1 , B_2 , B_3 , из которых получены следующие значения термодинамических параметров: $\Delta G^*=-342$ и $\Delta H^*=+60,6$ Дж/осново-моль; $\Delta S^*=+1,38$ Дж/осново-моль·град.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что комплексообразование ПМАК с ПВПО сопровождается положительными значениями энталпии и энтропии системы. С повышением температуры устойчивость комплексов в воде растет, что указывает на положительную энтропию процесса комплексообразования. Тепловой эффект реакции ΔH — небольшая положительная величина, т. е. процесс с комплексообразованием эндотермический. Это необходимо подтвердить калориметрическими измерениями. Полученные данные термодинамических параметров комплексообразования попытались сопоставить с результатами расчета этих же величин из кривых потенциометрического титрования. Для этого проводили потенциометрическое титрование ПМАК и комплекса ПВПО — ПМАК при разных температурах. Из рис. 3 видно, что кривые титрования имеют вид, характерный для ПМАК. Зависимость pK от α изображается кривыми, имеющими небольшое плато в области $\alpha 0,2-0,5$. Обработкой кривых титрования по методу [7] получаем $\Delta G/2,3RT$ и затем ΔG . График зависимости ΔG от температуры указывает на повышение прочности комплекса в воде с увеличением температуры (рис. 4), т. е. изменение энтропии этого процесса — положительная величина. Из данных рис. 4 найдено (при 298 К): $\Delta G=-284,2$ Дж/осново-моль; $\Delta H=+52,25$ Дж/осново-моль; $\Delta S=+1,13$ Дж/осново-моль·град. Величины ΔG , ΔH и ΔS , полученные двумя методами, достаточно близки друг к другу. Теплота взаимодействия полимеров при комплексообразовании практически близка к нулю, т. е. уменьшение свободной энергии при комплексообразовании обусловлено энтропийным фактором. Так как энтропия при ассоциации частиц в поликомплекс, очевидно, должна понижаться, положительное изменение при комплексообразовании связано с увеличением энтропии молекул воды. При ассоциации макромолекул вытесняется сразу много молекул растворителя, находящихся в контакте с исходными цепями, что приводит к значительному выигрышу в энтропии системы. Но комплекс ПМАК — ПВПО характеризуется меньшими абсолютными значениями средней энергии Гиббса, т. е. он менее термодинамически устойчив, чем комплекс ПМАК — ПЭГ. (При 313 К для комплекса ПМАК — ПЭГ $\Delta G=-357$ Дж/моль [9], для ПМАК — ПВПО (рис. 4) — 284,2 Дж/моль.) Это может быть связано с меньшим числом водородных связей между макромолекулами ПМАК и ПВПО вследствие стерических эффектов, на это указывают и большие значения вязкости комплекса.

Таким образом, полученные результаты по термодинамическим параметрам комплексообразования свидетельствуют о том, что структура комплекса ПМАК — ПВПО в воде определяется в основном гидрофобными взаимодействиями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Паписов И. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 243.
2. Бектуров Е. А., Бимендина Л. А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата: Наука, 1977, с. 44.
3. Бимендина Л. А., Роганов В. В., Бектуров Е. А. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 12, с. 2810.
4. Gregson L., Holt P. Makromolek. Chem., 1969, B, 128, S. 193.
5. Панов В. П., Казарин Л. А., Дубровин В. И., Гусев В. В., Кирш Ю. Э. Журн. прикл. спектроскопии, 1974, т. 21, № 5, с. 862.
6. Katchalsky A., Eisenberg H. J. Polymer Sci., 1951, v. 6, № 1, p. 145.

7. Некрасова Т. Н., Габриэлян А. Г., Птицын О. Б. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 2, с. 297.
8. Нургалиева Ф. Ф., Сагдиева З. Г., Ташмухамедов С. А., Тиллаев Р. С. Докл. АН УзССР, 1983, № 8, с. 38.
9. Паписов И. М., Барановский В. Ю., Сергеева Е. И., Антипина А. Д., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 5, с. 1133.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
3.III.1984

**THERMODYNAMICS OF FORMATION OF COMPLEXES
OF POLYMETHACRYLIC ACID WITH POLY-4-VINYLPYRIDINE OXIDE**

***Nurgalieva F. F., Khamidova G. R., Sagdieva Z. G.,
Tashmukhamedov S. A.***

S u m m a r y

The formation of complexes of polymethacrylic acid with polyvinylpyridine oxide of various molecular masses in water and water-ethanol medium has been studied by viscometry and potentiometric titration methods. The viscosity of the complex is decreased with increasing of temperature in aqueous solutions and is increased in the mixed solvent. The thermodynamic characteristics of the process have been obtained. The average free energy is negative, while enthalpy and entropy are positive. The data of potentiometry and viscometry coincide satisfactorily.