

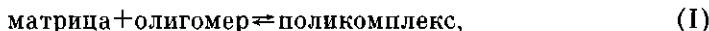
УДК 541(64+49+24)

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ  
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ  
С ПОЛИ-*N*-ВИНИЛПИРРОЛИДОНАМИ РАЗЛИЧНЫХ  
МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС**

Барановский В. Ю., Зенков И. Д., Кабанов В. А.

Методом потенциометрического титрования оценены термодинамические параметры комплексообразования полиметакриловой кислоты с поли-*N*-винилпирролидоном различной ММ в разбавленном водном растворе. Тепловой эффект реакции отрицателен и не зависит от ММ второго полимера. Изменение энтропии при комплексообразовании положительно и возрастает с увеличением его ММ.

Фундаментальным свойством реакций комплексообразования между синтетическими полимерами в растворах является высокая избирательность относительно химической природы и длины цепи реагирующих макромолекул [1]. Последнее означает, что в реакциях типа



где матрица — макромолекула, степень полимеризации которой существенно выше степени полимеризации комплементарной ей макромолекулы — олигомера, при недостатке матрицы в поликомплекс связывается преимущественно высокомолекулярная фракция полидисперсного олигомера [2].

Теоретическое рассмотрение модели реакции (I) объясняет избирательность по длине цепи олигомера исключительно энтропийным фактором, так как комбинаториальная энтропия исходной системы при одинаковой осново-мольной концентрации олигомера в растворе тем выше, чем меньше его степень полимеризации [3, 4]. Однако до настоящего времени в литературе отсутствуют экспериментальные данные по зависимости изменения энтропии в реакции (I) от длины цепи олигомера.

В связи с этим цель настоящей работы — экспериментальная оценка термодинамических параметров  $\Delta H$  и  $\Delta S$  для реакции комплексообразования (I) с олигомерами различной степени полимеризации. В качестве объекта исследования выбрана реакция комплексообразования матрицы — полиметакриловой кислоты (ПМК) с олигомерами различных ММ — поли-*N*-винилпирролидонами (ПВП) в водном растворе.

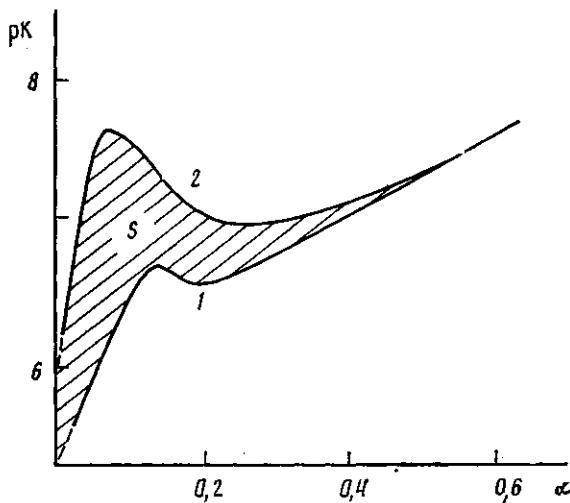
ПМК получали радикальной полимеризацией метакриловой кислоты «Fluka AG» в бензole (20 об. % мономера), при 60°, в атмосфере азота, используя в качестве инициатора ДАК. Значение ММ полимера, определенное вискозиметрически в 0,002 н. водном растворе HCl при 30° по уравнению  $[\eta] = 6,6 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.5}$  [5], составило  $2,5 \cdot 10^5$ .

ПВП с  $M_w \cdot 10^{-3} = 10, 25, 40$  и  $160$  «Fluka AG» дополнительной очистке не подвергали.

Потенциометрическое титрование водных растворов ПМК и поликомплекса (ПМК-ПВП) осуществляли на pH-метре OP-211/1 «Radelkis» (Венгрия), используя комбинированный стеклянный электрод OP-0808P.

Тепловой эффект реакции комплексообразования в водном растворе измеряли на микрокалориметре Кальве BT-215 в изотермическом режиме при 25° и атмосферном давлении. Максимальная погрешность определения  $\Delta H$  составляла  $\pm 1\%$ . Тепловой эффект рассчитывали на осново-моль ПМК.

Известно, что ПМК и ПВП в водных растворах образуют поликомплекс с осново-мольным составом [ПМК] : [ПВП] = 3 : 2, т. е. в поликомплексе

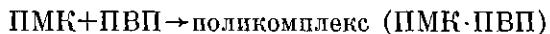


Кривые потенциометрического титрования водных растворов чистой ПМК (1) и поликомплекса (ПМК·ПВП) (2) 0,1 н. водным раствором NaOH в координатах  $pK - \alpha$ .  $[ПМК] = 0,1$ ;  $[ПВП] = 0,13$  г/дл. Молекулярная масса ПВП  $4 \cdot 10^4$ ;  $20^\circ$

(ПМК·ПВП) на каждые три звена ПМК приходится два звена ПВП [6]. Комплексообразование осуществляется путем возникновения водородных связей между недиссоциированными  $-COOH$ -группами ПМК и карбонильными группами ПВП. Поскольку в образовании водородных связей между полимерами участвуют непродиссоциировавшие протоны ПМК, эффективный  $pK$  ПМК возрастает при связывании с ПВП, и комплексообразование сопровождается сдвигом кислотно-основного равновесия диссоциации поликислоты. Поэтому кривая потенциометрического титрования раствора поликомплекса (ПМК·ПВП) щелочью в координатах  $pK - \alpha$  (где  $\alpha$  — степень ионизации поликислоты) проходит выше кривой титрования раствора чистой ПМК (рисунок).

Выше некоторого значения  $\alpha$  (на рисунке при  $\alpha > 0,5$ ) кривые титрования поликомплекса и ПМК совпадают, что указывает на разрушение всех водородных связей в поликомплексе и его распад на компоненты. При  $\alpha > 0,5$  в обоих случаях титруется свободная ПМК (ПВП не участвует в кислотно-основном равновесии в растворе).

Равновесие в реакции комплексообразования



при используемых в настоящей работе концентрациях и ММ компонентов полностью сдвинуто вправо [7], что позволяет отнести кривую титрования на рисунке к титрованию чистого поликомплекса (ПМК·ПВП). Потенциометрическое титрование поликомплекса выполнено при эквимольных соотношениях полимерных компонентов  $[ПМК] : [ПВП] = 1 : 1$ , так как в работе [8] имеются данные о возможном эквимольном составе поликомплекса (ПМК·ПВП). Если истинная стехиометрия поликомплекса, как указывалось выше, соответствует соотношению  $[ПМК] : [ПВП] = 3 : 2$ , то избыток ПВП, не участвующего в кислотно-основном равновесии, не должен влиять на процесс титрования поликомплекса.

Из данных потенциометрического титрования (рисунок) можно определить изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G^\circ$  при разрушении поликомплекса (ПМК·ПВП) при  $20^\circ$ . Теоретическое обоснование такого метода определения  $\Delta G^\circ$  реакций комплексообразования с участием слабых поликислот дано в работе [9]. Здесь же отметим только, что согласно этому методу,  $\Delta G^\circ$  распада поликомплекса (ПМК·ПВП), отнесенное к 1 осново-молю (молю звеньев) ПМК, находится по уравнению:

$$\Delta G^\circ = 2,3RTS, \quad (1)$$

Таблица 1

**Температурная зависимость  $\Delta G^\circ$  реакции распада поликомплексов  
(ПМК·ПВП) с различной ММ олигомера**

$M \cdot 10^{-3}$	$\Delta G^\circ$ , кДж/осново-моль				$M \cdot 10^{-3}$	$\Delta G^\circ$ , кДж/осново-моль			
	293 К	303 К	313 К	323 К		293 К	303 К	313 К	323 К
10	0,78	0,86	0,95	1,1	40	1,10	1,10	1,20	1,3
25	1,10	1,20	1,30	1,4	160	1,20	1,30	1,40	1,5

Таблица 2

**Термодинамические параметры реакции комплексообразования ПМК с  
ПВП различной молекулярной массы**

$M \cdot 10^{-3}$	$\Delta H^\circ$ , Дж/осново-моль·град		$\Delta S^\circ$ , Дж/(осново-моль·град) (потенциометрия)
	калориметрия	потенциометрия	
10	2300±30	2000±170	9,45±0,54
25	2340±30	2050±130	10,58±0,33
40	2360±30	2200±170	11,04±0,46
160	2380±30	2170±250	11,45±0,75

где  $S$  — площадь, ограниченная кривыми титрования поликомплекса и чистой ПМК (рисунок). Соответственно  $\Delta G^\circ$  образования поликомплекса по абсолютной величине равно  $\Delta G^\circ$  распада поликомплекса, но с обратным знаком.

Выполняя потенциометрическое титрование ПМК и поликомплексов (ПМК·ПВП) с различными ММ олигомера при различных температурах и находя соответствующие значения  $\Delta G^\circ$  распада (образования) поликомплексов, можно по температурной зависимости  $\Delta G^\circ$  оценить значения  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  распада (образования) поликомплекса.

Потенциометрическое титрование растворов ПМК и поликомплексов (ПМК·ПВП) с различными ММ олигомера было выполнено при 20, 30, 40 и 50°. Кривые титрования при 30, 40 и 50° имеют вид, аналогичный кривым титрования при 20°, различаясь только величиной площади  $S$ , и поэтому на рисунке не приводятся.

В табл. 1 представлены значения  $\Delta G^\circ$  распада поликомплексов (ПМК·ПВП) с различными ММ олигомера при разных температурах, определенные из результатов титрования по уравнению (1).

Из данных табл. 1, используя соотношение  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ , по методу наименьших квадратов были оценены энталпия  $\Delta H^\circ$  и энтропия  $\Delta S^\circ$  образования поликомплексов с различными ММ олигомера (табл. 2).

Как видно из табл. 2,  $\Delta H^\circ$  комплексообразования в пределах ошибки не зависит от ММ олигомера. Это обусловлено тем, что энталпия комплексообразования должна зависеть от общего количества водородных связей между ПМК и ПВП, которое сохраняется постоянным при варьировании ММ олигомера.

Прямое измерение теплоты комплексообразования ПМК и ПВП с различной ММ в водном растворе подтверждает данные потенциометрического титрования. Значения  $\Delta H^\circ$ , полученные калориметрически, для сравнения также приведены в табл. 2. Видно, что для реакции комплексообразования ПМК с ПВП  $\Delta S^\circ > 0$ . В принципе  $\Delta S$  процесса ассоциации нескольких макромолекул в одну частицу поликомплекса должно быть отрицательно, так как при этом уменьшается комбинаториальная энтропия системы. Возрастание энтропии системы при комплексообразовании между ПМК и ПВП обусловлено существенной ролью гидрофобных взаимодействий в интерполимерных реакциях в водных растворах [1, 3, 9]. Результирующее  $\Delta S$  процесса комплексообразования положительно именно по этой причине.

Из табл. 2 следует, что  $\Delta S^\circ$  монотонно возрастает при увеличении ММ олигомера. Это означает, что устойчивость поликомплекса (ПМК·ПВП) повышается с увеличением длины цепи ПВП.

Рост  $\Delta S^\circ$  комплексообразования с увеличением степени полимеризации ПВП объясняется тем, что при ассоциации коротких цепочек ПВП с ПМК комбинаториальная энтропия системы уменьшается в большей степени, чем при связывании более длинных цепочек ПВП с образованием одного и того же количества интерполимерных связей.

Фактически значения  $\Delta S_{10}^\circ$  комплексообразования ПМК и ПВП с  $M=10 \cdot 10^3$   $\Delta S_{40}^\circ$  комплексообразования с ПВП с  $M=40 \cdot 10^3$  должны быть связаны соотношением

$$\Delta S_{40}^\circ = \Delta S_{10}^\circ - \Delta S_{10 \rightarrow 40}^\circ,$$

где  $\Delta S_{10 \rightarrow 40}^\circ$  — изменение энтропии раствора при полимеризации ПВП от 10 до  $40 \cdot 10^3$ . Величина  $\Delta S_{10 \rightarrow 40}^\circ$  отрицательна, поэтому с увеличением ММ олигомера  $\Delta S^\circ$  комплексообразования возрастает. Подобные соображения уже были изложены в работе [9].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Паписов И. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
2. Литманович А. А., Кириш Ю. Э., Паписов И. М. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 2. С. 83.
3. Baranovsky V. Yu., Litmanovich A. A., Papisov I. M., Kabanov V. A. // Europ. Polymer J. 1981. V. 17. № 9. P. 969.
4. Litmanovich A. A., Papisov I. M., Kabanov V. A. // Europ. Polymer J. 1981. V. 17. № 9. P. 981.
5. Katchalsky A., Eisenberg H. // J. Polymer Sci. 1951. V. 6. № 1. P. 145.
6. Паписов И. М., Небялкова Ц. И., Абрамчук Н. Р., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 9. С. 2003.
7. Литманович А. А., Сусь Т. А., Карапутадзе Т. М., Кириш Ю. Э., Паписов И. М. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 3. С. 236.
8. Endo T., Nutazawa R., Okanaza M. // Makromolek. Chem. 1971. В. 148. № 1. S. 205.
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.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
7.VIII.1987

#### THERMODYNAMIC PARAMETERS OF COMPLEX FORMATION OF POLYMETHACRYLIC ACID WITH POLY-N-VINYLPYRROLIDONES OF VARIOUS MOLECULAR MASSES

Baranovskii V. Yu., Zenkov I. D., Kabanov V. A.

#### Summary

Thermodynamic parameters of complex formation of polymethacrylic acid with poly-N-vinylpyrrolidones of various molecular masses have been evaluated by potentiometric titration in dilute aqueous solution. The heat effect of the reaction is negative and does not depend on the MM of PVP, while the entropy change is positive and increases with increase of MM of PVP.