

11. Титов А. П., Голубков В. В., Порай-Кошиц Е. А. // Стеклообразное состояние. Л., 1983. С. 48.
12. Василевская Т. Н., Голубков В. В., Титов А. П., Порай-Кошиц Е. А. // Стеклообразное состояние. Л., 1983. С. 43.
13. Голубков В. В., Титов А. П., Василевская Т. Н., Порай-Кошиц Е. А. // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4. № 6. С. 633.
14. Benson T., Perks G. S. // J. Phys. Chem. 1931. V. 35. № 2. P. 2091.
15. Иржак В. И., Ростиашвили В. Г., Розенберг Б. А. // Стеклование полимеров. Л., 1987. 190 с.
16. Бартенев Г. М. // Высокомолек. соед. Л. 1987. Т. 29. № 1. С. 67.

Институт физической химии
Российской академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
07.02.92

УДК 541.64 : 536.6

© 1992 г. А. Н. Амелин, Ю. С. Перегудов, В. М. Переягин

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СМЕШЕНИЯ ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОНАТОВ

Исследован процесс смешения водных растворов с одинаковой концентрацией полииона полистиролсульфокислоты с ее калиевой, натриевой и медной солями при 298 К калориметрическим методом. Процесс смешения растворов полистиролсульфокислоты и полистиролсульфоната калия является экзотермическим, причем количество выделяющегося тепла растет с увеличением концентрации полииона. Взаимодействие раствора полистиролсульфокислоты с ее натриевой и медной солевыми формами сопровождается поглощением теплоты. Тепловой эффект для этих процессов уменьшается с повышением концентрации полииона. Проведено обсуждение полученных результатов с использованием теории Манишга.

Исследование растворов полиэлектролитов имеет большое значение для развития теории ионного обмена. Изучение смесей растворов синтетических полиэлектролитов, содержащих различные противоионы, представляет интерес в связи с тем, что полученные данные могут быть распространены на природные полиэлектролиты. Информацию о межионных взаимодействиях в растворах полиэлектролитов можно получить, измеряя тепловые эффекты смешения полиэлектролитных растворов, содержащих общий полийон и разные противоионы. Однако известно ограниченное число работ [1–3], посвященных данным исследованиям.

Были проведены калориметрические исследования смешения бессолевых водных растворов с одинаковой концентрацией полииона полистиролсульфокислоты (НПСС) с полистиролсульфонатами калия (ПССК), натрия (ПССNa), меди (ПСССCu) при 298 К.

НПСС получали сульфированием ПС с $M=2 \cdot 10^5$ серной кислотой при 373 К [4]. Очистку НПСС проводили диализом. Полистиролсульфонаты щелочных металлов получалинейтрализацией НПСС соответствующими растворами щелочей до экстремума на дифференциальной кривой pH – концентрация. ПСССи получали ионнообменным способом. Концентрацию солевых растворов полиэлектролитов определяли титрованием ионов водорода после пропускания солевой формы через колонку с катионитом.

Исследования проводили на дифференциальном теплонпроводящем калориметре МИД-200. В рабочую ячейку калориметра помещали раствор НПСС объемом 30–40 мл, а в стеклянный стаканчик – образец полисти-

ролсульфоната. Концентрация смешиваемых растворов полиэлектролитов была одинаковой. К полученному после смешения раствору добавляли определенное количество моноформы полиэлектролита или его солевой формы, равное удаленному количеству раствора после смешения. При этом общий объем смеси всегда оставался постоянным. Исследовали теплоту смешения растворов полиэлектролитов с различной ионной силой.

Энталпии смешения полистиролсульфонатов представлены на рис. 1. Значения тепловых эффектов смешения в Дж отнесены к числу молей полиэлектролита в смеси. Полученные значения показаны стрелками, начало которых соответствует исходному состоянию, а конец – равновесному. Линия, проходящая на графике, соответствует дифференциальным теплотам смешения полиэлектролитов. Из рис. 1 видно, что концентрационные зависимости энталпий смешения (ΔH_{cm}) близки к линейным. Процесс смешения для систем НПСС – ПССК сопровождается экзотермическим эффектом, который увеличивается с ростом концентрации полиэлектролита. Полученные величины ΔH_{cm} для НПСС – ПССК близки к результатам, приведенным для этой же системы в работе [2]. В случае смешения растворов НПСС и ПССNa, НПСС и ПССCu – эффект эндотермический, причем эндотермичность процесса увеличивается с уменьшением концентрации полииона. Это качественно согласуется с данными работы [1], в которой изучено смешение водных растворов НПСС и ПССMg.

Наши данные по теплотам смешения были представлены в виде зависимостей $\Delta H_{cm} = f([НПСС])$ (рис. 2). Как видно из рис. 2, эти зависимости имеют максимумы, на возможность существования которых указывалось в работе [2]. Полученные нами экспериментальные результаты для НПСС – ПССК и НПСС – ПССNa близки по значениям к результатам, представленным в настоящей работе, однако в последней приведены данные только для одной концентрации. Небольшая разница в ΔH_{cm} для этих систем в указанной работе и нашей, очевидно, объясняется различием ММ исходного полимера: в работе [2] использовали ПС с $M = 1 \cdot 10^5$.

Максимум на кривых ΔH_{cm} для водных растворов полистиролсульфонатов с одинаковыми мольными долями НПСС уменьшается с увеличением концентрации полииона для НПСС – ПССNa и НПСС – ПССCu, а для НПСС – ПССК, наоборот, максимум возрастает с повышением концентрации. Изменение знака теплового эффекта можно объяснить, используя данные о гидратации и радиусах противоионов [5]. При обмене между двумя упорядочивающими структуру воды ионами ($H^+ - Na^+$, $H^+ - Cu^{2+}$) наблюдается эндотермический эффект, а при обмене структуроупорядочивающего иона H^+ на структуроразупорядочивающий K^+ характерен экзоэффект. Теплоты смешения для двухвалентного противоиона Cu^{2+} больше, чем для одновалентного иона Na^+ , что также соответствует порядку гидратации данных ионов. Меньшие по абсолютной величине значения тепловых эффектов для НПСС – ПССCu по сравнению с системой НПСС – ПССK может быть объяснено большей степенью связывания ионов Cu^{2+} функциональными группами, чем ионов K^+ . Это было подтверждено калориметрическими [6] и осмотрическими [4, 6] исследованиями ПССCu, ПССK.

Для объяснения полученных результатов можно использовать представления о конденсации части противоионов на полионе для случая сильнозаряженных полиэлектролитов типа НПСС. Согласно теории Манинга [7], свободная избыточная энергия F^{ex} раствора полиэлектролита определяется по формуле

$$F^{ex}/RT = -\xi \ln \chi,$$

где χ – параметр экранирования по Дебаю, ξ – параметр плотности заряда, равный отношению бъерумовской длины к расстоянию между заряженными группами цепи.

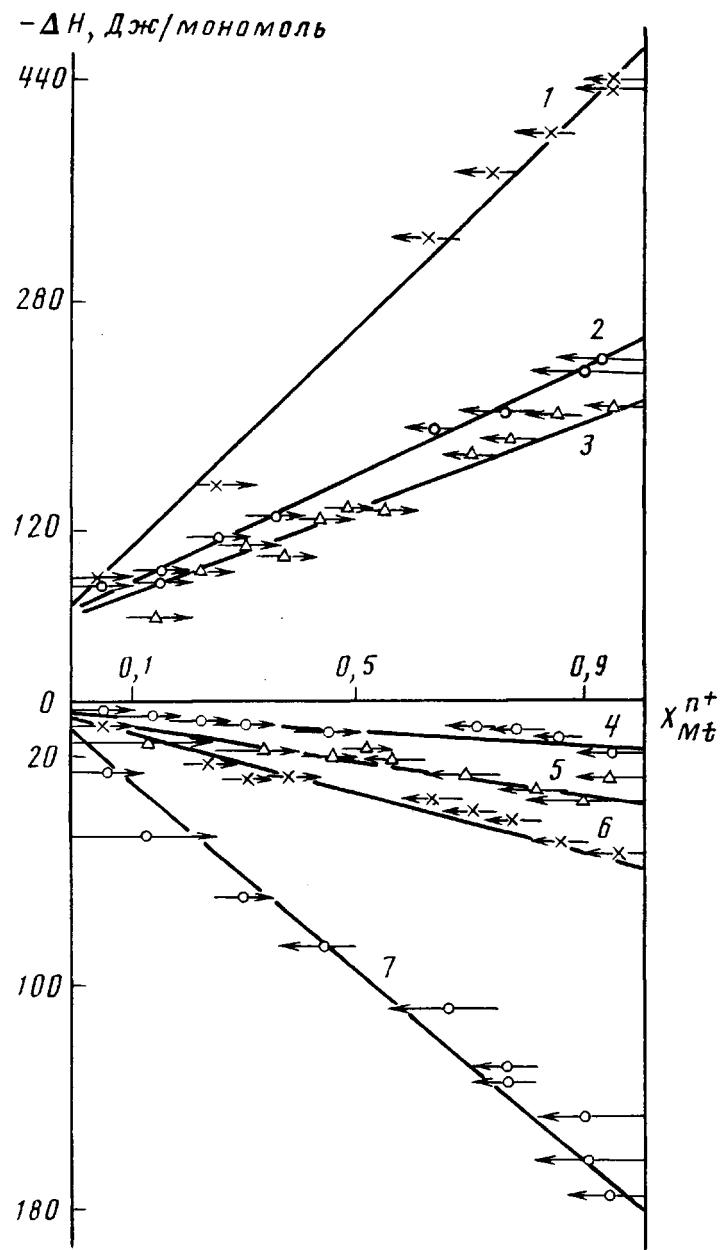


Рис. 1. Термический эффект смешения водных растворов полистиролсульфокислоты и ее солей при 298 К: 1 – НПСС–ПССК (0,35 мономоль/л); 2 – НПСС–ПССК (0,15 мономоль/л); 3 – НПСС–ПССК (0,07 мономоль/л); 4 – НПСС–ПССNa (0,25 мономоль/л); 5 – НПСС–ПССCu (0,33 мономоль/л); 6 – НПСС – ПССNa (0,11 мономоль/л); 7 – НПСС – ПССCu (0,086 мономоль/л)

Для полистиролсульфонатов $\xi=2,83$. Отсюда следует, что в растворах полистиролсульфонатов часть противоионов, равная $\xi^{-1}|z|^{-1}$, свободна, а остальная часть $(1-\xi^{-1}|z|^{-1})$ конденсирована. При $\xi=2,83$ и заряде противоионов $z_1=1$, $z_2=2$ для системы НПСС – ПССCu получаем, что доля конденсированных противоионов водорода составляет 65% и ионов меди 82%. Это указывает на то, что значительная часть ионов меди конденсиру-

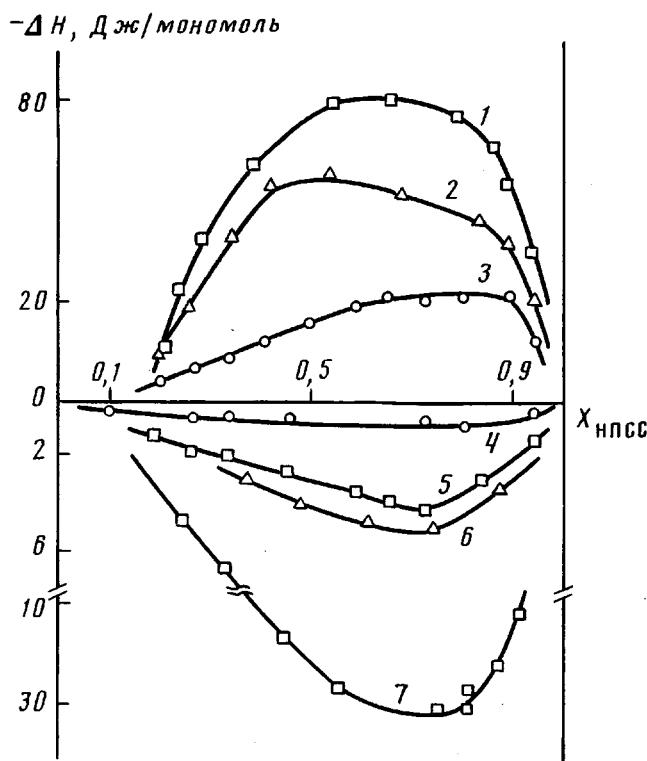


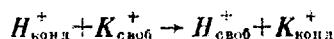
Рис. 2. Тепловой эффект смешения как функция эквивалентной мольной доли полистиролсульфокислоты в смеси растворов полизелектролитов при 298 К: 1 – НПСС–ПССК (0,35 мономоль/л); 2 – НПСС–ПССК (0,15 мономоль/л); 3 – НПСС–ПССК (0,07 мономоль/л); 4 – НПСС–ПССНа (0,25 мономоль/л); 5 – НПСС–ПССНа (0,11 мономоль/л); 6 – НПСС–ПСССи (0,33 мономоль/л); 7 – НПСС – ПСССи (0,086 мономоль/л)

зана и не должна никак проявлять себя в растворе. Такой вывод подтверждается коэффициентами активности НПСС, ПССК, ПССНа, ПСССи, рассчитанными из осмотических коэффициентов. С повышением концентрации полизелектролита наблюдается увеличение коэффициентов активности для НПСС, ПССК, ПССНа, а для ПСССи изменение незначительное. Коэффициенты активности НПСС и полистиролсульфонатов щелочных металлов превышают аналогичные значения для ПСССи.

На основе уменьшения коэффициентов активности полистиролсульфонаты можно расположить в следующий ряд: НПСС>ПССНа>ПССК>>ПСССи. Это обстоятельство указывает на большую степень связности ионов меди с сульфогруппами макромолекул полизелектролита. При смешении растворов НПСС – ПСССи сконденсированные и свободные ионы меди должны распределиться по всем полионам. При этом все ионы меди окажутся сконденсированы. Возможны три случая: $0 \leq X_1 < |z_2|^{-\frac{1}{2}}$, $|z_2|^{-\frac{1}{2}} \leq X_1 \leq |z_1|^{-\frac{1}{2}}$ и $|z_1|^{-\frac{1}{2}} \leq X_1 \leq 1$, где X_1 – доля ионов водорода в смеси. В последнем случае все ионы меди сконденсированы и частично сконденсированы также ионы водорода. Общим итогом смешения является возрастание плотности заряда полионов во всей системе, что приведет к увеличению избыточной электростатической энергии системы и, следовательно, должен наблюдаться эндоэффект. Теория Качальского – Лифсона, развитая Доларом и Скерьянцем [8], также фактически объясняет наблюдаемый эндоэффект ростом эффективной плотности заряда всех полионов

системы. Уменьшение эндоэффекта с повышением концентрации поляэлектролита может быть обусловлено возрастанием экранирования поликатиона, его сворачиванием, а следовательно, уменьшением избыточной электростатической энергии системы [4].

Учитывая коэффициенты активности, можно сделать вывод, что ионы калия связываются поликатионом сильнее, чем ионы водорода. Для системы НПСС – ПССК произойдет дополнительная конденсация ионов калия, и в смешанном растворе эффективная величина параметра для всех поликатионов будет такой же, как и в чистом растворе ПССК. Поскольку эффективная плотность заряда поликатиона после смешения будет ниже, это приведет к экзоэффекту. Вероятно, нужно учитывать реакцию



Данная реакция также должна сопровождаться выделением энергии, так как гидратированный ион калия имеет меньший радиус, чем гидратированный ион водорода. Влияние концентрации раствора на величину теплового эффекта определяется, по-видимому, как и для случая НПСС – ПССК, возрастанием ионной силы раствора и экранированием противоионами поликатиона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Skerjanc J. // J. Phys. Chem. 1975. V. 79, № 20. P. 2185.
2. Skerjanc J., Pavlin M. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81, № 12. P. 1166.
3. Boyd E. G., Wilson D. P. // Macromolecules. 1982. V. 15, № 1. P. 78.
4. Матусевич В. В. Дис. ... канд. хим. наук. Минск: ИФХХ АН БССР, 1988. 207 с.
5. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. 2-е изд. Л., 1984. 272 с.
6. Переходов Ю. С., Амелин А. И., Переягин В. М. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 2. С. 99.
7. Manning G. S. // Polyelectrolytes. Dordrecht; Boston, 1974. V. 1. P. 9.
8. Skerjanc J., Dolar D. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20, № 8. P. 1355.

Воронежский технологический
институт

Поступила в редакцию
08.02.92

УДК 541.64 : 542.943 : 547.553.2

© 1992 г. Е. А. Кутанов, Л. Г. Ильченко, С. К. Гибова,
С. Г. Бычков

О ТЕРМООКИСЛЕНИИ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ, ОТВЕРЖДЕННЫХ М-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ

Методом ИК-спектроскопии изучен процесс термоокислительной деструкции эпоксидных полимеров, отверженных *m*-фенилендиамином. Обнаружено, что начальный период окисления характеризуется снижением интенсивности полосы поглощения, отвечающей колебаниям связи СН бензольного кольца амина. Предложена схема процесса окисления, объясняющая снижение горючести термообработанных на воздухе полимеров объединением ароматических ядер амина и эпоксида в общую сопряженную структуру через простые эфирные связи.

В работе [1] было показано, что термообработка эпоксидных полимеров на основе диглицидиловых эфиров фенолов и *m*-фенилендиамина (МФДА) на воздухе в течение нескольких часов при 180–205° приводит