

УДК 541.64:536.6:532.77

КАЛОРИМЕТРИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗБАВЛЕНИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛБЕНЗИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ И ЕГО СОЛЕВЫХ ФОРМ

© 1993 г. Ю. С. Перегудов, А. Н. Амелин, В. М. Перельгин

Воронежский технологический институт

394000 Воронеж, пр. Революции, 19

Поступила в редакцию 12.05.92 г.

Исследован процесс разбавления солевых форм поливинилбензилтриметиламмония при 298, 308, 318 К калориметрическим и осмотрическими методами. Разбавление полиэлектролитов в гидроксильной и галогенидных формах с поликатионом сопровождается эндотермическим эффектом. Результаты термохимических исследований соответствуют изменениям коэффициентов активности, рассчитанных на основе осмотрических измерений.

Проведенный анализ литературных данных показал, что физико-химические свойства растворов поливинилбензилтриметиламмония (ПВТА) исследованы недостаточно. В работе [1], посвященной этому вопросу, приводятся только данные по вязкости, электропроводности, осмотическим свойствам. Отсутствуют сведения о термохимических исследованиях полиэлектролитов данного типа, влиянии температуры на физико-химические свойства растворов ПВТА. Представляет большой интерес установить связь строения макромолекул, содержащих поликатион и различные противоионы, с их термодинамическими функциями. Изучение разбавленных растворов полиэлектролитов дает информацию о свойствах индивидуальных макромолекул. Среди методов исследования полиэлектролитов калориметрический является весьма информативным.

Гидроксид ПВТА получали из водорастворимого анионита ВА-2 (Cl-форма) (ТУ 6-09-4145), производимого Олайненским заводом химреактивов из ПС с $M = 8.6 \times 10^4$. Степень аминирования ПВТА согласно данным элементного анализа, была равна степени метилирования и составляла 73.8%. Соли гидроксида ПВТА получали нейтрализацией соответствующими кислотами до экстремума на дифференциальной кривой pH-концентрация. Полученные моноформы полиэлектролитов подвергали очистке диализом. Концентрацию растворов полиэлектролитов определяли титрованием ионов OH^- после пропускания солевых форм полиэлектролитов через колонку с анионитом.

Исследования проводили на дифференциальному теплопроводящем калориметре МИД-200 при 298, 308, 318 К [2]. Осмотическое давление измеряли на мембранным осмотометре [1] для тех же температур.

Теплоты разбавления солевых форм ПВТА представлены на рис. 1. Из этих данных следует,

что процесс разбавления всех форм ПВТА сопровождается эндотермическим эффектом. С ростом концентрации полиэлектролита величина теплового эффекта увеличивается. Величина энталпии разбавления ΔH_r характеризует изменение внутренней энергии и изменение объема системы при разбавлении. Если энергия взаимодействия между однородными молекулами больше, то наблюдается поглощение тепла. В соответствии с уменьшением эндотермичности из полученных данных противоионы можно расположить в следующий ряд: $\Gamma > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{OH}^-$. При разбавлении солевых форм полиэлектролитов необходимо учитывать природу взаимодействующих компонентов в воде. Из анализа литературных данных по термодинамическим характеристикам гидратации указанных выше противоионов [3] следует, что анионы Cl^- , Br^- , Γ относятся к разрушителям воды, а OH^- – к структурообразователям. Анионы OH^- являются сильногидратирующими.

Процесс разбавления растворов состоит из двух процессов: диссоциации функциональных групп, сопровождающейся эндотермическим эффектом, и гидратации заряженных противоионов, протекающей самопроизвольно с большим экзоэффектом. По-видимому, для всех рассмотренных солевых форм ПВТА первый процесс преобладает над вторым. Значения энталпии разбавления для галогенидных ионов выше, чем для аниона OH^- , что свидетельствует о более сильном связывании противоионов в растворах ПВТА-Cl, ПВТА-Br, ПВТА- Γ , чем в растворе ПВТА- OH . Это, очевидно, связано с особенностью поведения OH^- -ионов в растворе, их большой подвижностью. Для раствора ПВТА- OH играет существенную роль и процесс гидратации ионов OH^- . Отрыв галогенидных анионов от полионов ПВТА связан с большими затратами энергии, чем OH^- -ионов. Энергетика разбавления форм ПВТА

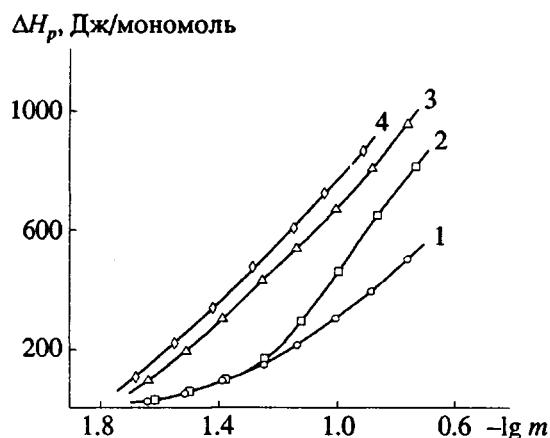


Рис. 1. Энталпия разбавления солевых форм ПВТА при 298 К. 1 - OH , 2 - Cl , 3 - Br , 4 - I .

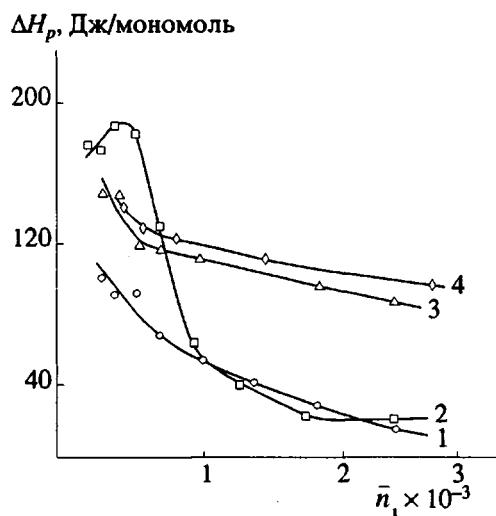


Рис. 2. Зависимость дифференциальных энталпий разбавления солевых форм ПВТА от количества молей воды, приходящихся на 1 моль полиэлектролита. 1 - OH , 2 - Cl , 3 - Br , 4 - I .

очевидно зависит не только от природы и поведения в растворе неорганических ионов, но и от органического полииона, содержащего функциональные группы $\text{CH}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$, которые обладают гидрофобным характером.

Полученная нами экспериментальная зависимость $\Delta H_p(\lg m)$ для солевых форм ПВТА совпадает с аналогичной зависимостью для сшитого аналога ПВТА - ионита Даэкс-1, содержащего те же функциональные группы в тех же солевых формах [4].

На рис. 2 энталпии процесса разбавления солевых форм ПВТА представлены в зависимости от количества молей воды \bar{n}_1 , приходящихся на 1 моль солевой формы ПВТА при его разбавле-

нии по методу, предложенному в работе [5]. На кривых $\Delta H_p(\bar{n}_1)$ наблюдается гидратационный феномен, на который указывалось в работе [5], заключающийся в том, что резкое изменение ΔH_p начинается в области $\bar{n}_1 = 500 - 1000$. При дальнейшем увеличении \bar{n}_1 энталпия разбавления уменьшается уже незначительно. Для каждой формы ПВТА гидратационный феномен различен, что, видимо, объясняется различием в радиусах и термодинамических функциях гидратации противоионов.

Исследовали также влияние температуры на процесс разбавления солевых форм ПВТА (рис. 3). При увеличении температуры для всех форм наблюдается уменьшение эндотермичности. Очевидно, это связано с ослаблением связи между слабогидратированными противоионами (Cl^- , Br^- , I^-) и слабогидратированными группами четвертичного аммония поликатиона, а также с тем, что уменьшаются затраты энергии на дегидратацию как противоионов, так и полионов, вследствие возрастания подвижности молекул воды, образующих их гидратные оболочки. При повышении температуры часть теплоты расходуется на разрыв водородных связей. Тепловое движение в растворе увеличивается с ростом температуры. В результате теплового движения макромолекулы полиэлектролита стремятся развернуться и принять стержнеобразную форму. При повышении температуры затраты энергии на разворачивание макромолекул уменьшаются.

Осмотическое давление солевых форм ПВТА растет в ряду $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{OH}^-$. При повышении температуры осмотическое давление для всех форм ПВТА увеличивается. Рассчитанные осмотические коэффициенты ПВТА при 298 К для ПВТА-ОН, ПВТА-СЛ, ПВТА-Бг хорошо согласуются с осмотическими свойствами полиэлектролитов [1]. Следует, однако, отметить, что в указанной работе исследования проводили только при одной температуре. При анализе полученных нами результатов можно отметить, что значения осмотических коэффициентов Φ растворов ПВТА с различными одновалентными противоионами увеличиваются с ростом концентрации растворов, в последовательности соответствующей указанному выше ряду противоионов для ΔH_p . Значения Φ для ПВТА-ОН наибольшие; это можно объяснить тем обстоятельством, что на осмотические свойства полиэлектролитов оказывают влияние размеры противоионов и их гидратируемость. Существенным фактором, как отмечено выше, является и влияние противоионов на структуру воды. При повышении температуры наблюдается некоторое увеличение осмотических коэффициентов для всех форм ПВТА.

На рис. 4 представлены коэффициенты активности солевых форм ПВТА, рассчитанные на ос-

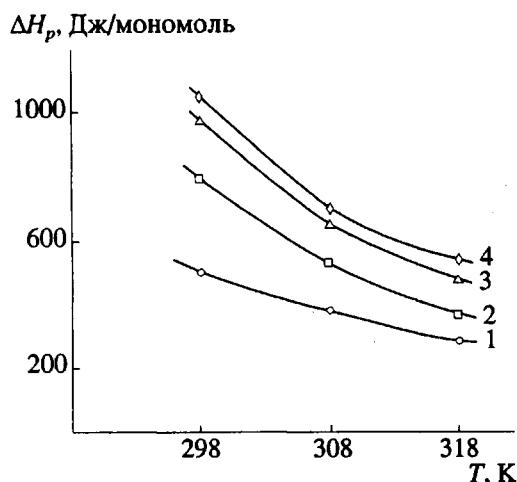


Рис. 3. Температурная зависимость энталпии разбавления солевых форм ПВТА при исходной концентрации полиэлектролита 0.17 мономоль/л. 1 – OH, 2 – Cl, 3 – Br, 4 – I.

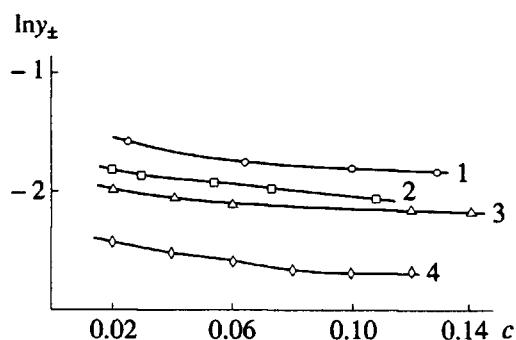


Рис. 4. Коэффициенты активности y_{\pm} солевых форм ПВТА. 1 – OH, 2 – Cl, 3 – Br, 4 – I.

нове осмометрических измерений по уравнению, предложенному в работе [1],

$$\ln y_{\pm} = \frac{\Phi - \Phi_0}{\Phi_0} + \int_0^c \frac{\Phi - \Phi_0}{\Phi_0} d \ln c + \ln (1.21 \Phi_0),$$

где Φ_0 – осмотические коэффициенты при бесконечном разбавлении, c – концентрация. Для всех форм ПВТА наблюдали уменьшение коэффициентов активности с увеличением концентрации полиэлектролита. Полученные значения коэффициентов активности позволяют расположить солевые формы ПВТА в следующий ряд в порядке их уменьшения: ПВТА-OH > ПВТА-Cl > ПВТА-Br > ПВТА-I. Полученный ряд коэффициентов совпадает с последовательностью изменения энталпий разбавления, полученной в результате калориметрических измерений. Качественное совпадение рядов свидетельствует о том, что селективность анионного обмена может в принципе определяться результатами калориметрических измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матусевич В.В. Дис. ... канд. хим. наук. Минск: ИФОХ АН БССР, 1988. 207 с.
2. Перегудов Ю.С., Амелин А.Н., Перельгин В.М. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 2. С. 99.
3. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. 2-е изд. Л.: Химия, 1984.
4. Boyd G.E., Soldano B.A. // Z. Electrochem. 1953. B. 57. N. 3. S. 162.
5. Daoust H., Hade A. // Macromolecules. 1976. V. 9. N. 4. P. 608.

Calorimetric Study of the Dilution of Solutions of Poly(vinylbenzyltrimethylammonium) and Its Salts

Yu. S. Peregudov, A. N. Amelin, and V. M. Perelygin

Voronezh Institute of Technology, Pr. Revolutsii 19, Voronezh, 394000 Russia

Abstract – Dilution of poly(vinylbenzyltrimethylammonium) salts was examined at 298, 308, 318 K using calorimetry and osmometry. The dilution of polyelectrolytes containing hydroxy or halide counterions was found to be endothermic. The results of thermochemical studies show good correlation with the variation of activity coefficients calculated on the basis of osmometric measurements.