

УДК 541.64.536.7.532.73

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ РАЗБАВЛЕНИЯ И СМЕШЕНИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛБЕНЗИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ИОННЫХ ФОРМАХ

© 1998 г. Ю. С. Перегудов, А. Н. Амелин, О. В. Лошак

Воронежская государственная технологическая академия  
394000 Воронеж, пр. Революции, 19

Поступила в редакцию 04.12.97 г.

Принята в печать 26.01.98 г.

На основе калориметрических исследований рассчитаны термодинамические характеристики взаимодействия полиэлектролита с водой и его солевых форм друг с другом. Показано, что увеличение радиуса анионов приводит к уменьшению энтропии разбавления полиэлектролитов. Высказано предположение, что энталпия смешения полиэлектролита с его солевыми формами существенно зависит от способов образования связи полион–противоион.

В результате сочетания полиэлектролитами свойств полимеров и низкомолекулярных электролитов они приобретают особенные специфические свойства, присущие только полиэлектролитам. Например, такие, как изменение конформации полионов при переводе полиэлектролита в ионную форму или возрастание притяжения противоионов к полиону с увеличением степени диссоциации полиэлектролита; сильное электрическое поле полииона влияет на характер распределения противоионов и другие свойства. Представляет интерес рассмотреть, как изменяются термодинамические характеристики процессов смешения и разбавления полиэлектролитов в зависимости от радиуса противоионов и степени их распределения в растворе и на полиионах. Поведение полианионных полиэлектролитов в процессах разбавления и смешения обсуждено в наших работах [1, 2].

Объектом настоящего исследования служил гидроксид поливинилбензилtrimетиламмония (ПВТА) – сильное полиоснование с функциональными группами  $\text{CH}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$ . Характеристики и методы подготовки гидроксида ПВТА и его ионных форм даны в работе [3]. Исследования проводили при 298 К на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200. Методики разбавления и смешения полиэлектролитов даны в работах [1, 2].

В представленных нами ранее работах содержатся экспериментальные данные по калориметрическим и осмометрическим исследованиям взаимодействия гидроксида ПВТА и его солевых форм с водой [3, 4]. В настоящей работе приведены термодинамические характеристики интег-

ральных значений, характеризующих процесс разбавления полиэлектролитов – энергии Гиббса  $\Delta G_p$ , энталпии  $\Delta H_p$  и энтропии  $\Delta S_p$ .

На рис. 1 представлена зависимость интегральной величины  $\Delta H_p$  от радиуса анионов. Как видно, с увеличением радиуса ионов эндотермический эффект процесса разбавления ионных форм полиэлектролита возрастает. Это может быть обусловлено растущими затратами энергии на разрушение связи полион–противоион в ряду  $\text{OH}^- \text{Cl}^- \text{Br}^- \text{I}^-$ . Однако известно, что увеличение размера противоионов приводит к росту длины связи и, как следствие, к ее ослаблению с полионом [5]. Для объяснения отмеченного противоречия необходимо учитывать специфическое связывание противоионов полиэлектролитами, например, образование ионных пар, ионных

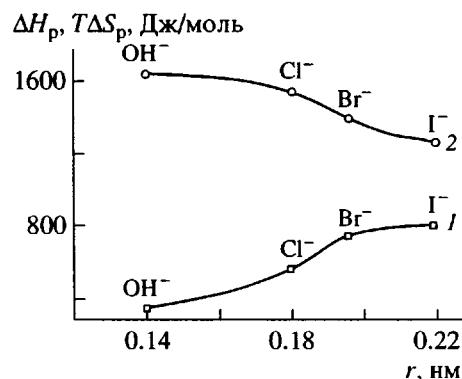


Рис. 1. Зависимость интегральных величин энталпии (1) и энтропии (2) разбавления полиэлектролитов от радиуса анионов.

тройников. Для этого рассмотрим, как изменяются величины  $\Delta G_p$  и  $\Delta S_p$  в зависимости от радиуса ионов. Согласно рис. 2, отрицательные величины  $\Delta G_p$  уменьшаются в такой же последовательности, в какой происходило возрастание  $\Delta H_p$  ионных форм ПВТА. Отсюда следует, что сродство полиэлектролита к воде с увеличением радиуса анионов становится меньше. Усиливается притяжение галогенидных ионов к полииону. Энергия образования ионных пар между ионами ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\Gamma$ ) и функциональными группами полиэлектролита, вероятно, будет превышать затраты энергии на разрушение этих пар.

Энтропия процесса разбавления ионных форм полиэлектролитов также уменьшается с ростом радиуса анионов (рис. 1). Процесс разбавления полиэлектролитов включает несколько стадий: диссоциацию ( $\Delta S_d$ ), гидратацию ( $\Delta S_r$ ), а также конформационные изменения полиионов ( $\Delta S_{\text{конф}}$ ), вызванные уменьшением концентрации полиэлектролита

$$\Delta S_p = \Delta S_d + \Delta S_r + \Delta S_{\text{конф}}$$

Процесс гидратации в свою очередь состоит из гидратации ионов ( $\Delta S_{r,i}$ ) и полиионов ( $\Delta S_{r,p}$ ) и изменения структуры воды при гидратации ионов ( $\Delta S_{H_2O}$ ):

$$\Delta S_r = \Delta S_{r,i} + \Delta S_{r,p} + \Delta S_{H_2O}$$

Ионы  $\text{OH}^-$  как упорядочивающие структуру воды имеют наименьшие значения  $\Delta S_{r,i}$  и  $\Delta S_{H_2O}$  по сравнению с ионами  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\Gamma$ , являющимися разрушителями структуры воды [6]. Необходимо учитывать, что гидроксид-ионы обладают большой подвижностью и являются сильногидратирующими, а ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\Gamma$  и полиионы ПВТА – слабогидратирующими. Склонность к образованию водородной связи будет уменьшаться от  $\text{OH}^-$  к  $\Gamma$ -ионам. Взаимодействие гидроксида ПВТА с водой должно сопровождаться наибольшими величинами  $\Delta S_d$  и  $\Delta S_r$ , а это в свою очередь приводит к возрастанию  $\Delta S_{\text{конф}}$ .

Из осмометрических исследований гидроксида ПВТА и его солевых форм [4] были рассчитаны значения параметра конденсации заряда  $\xi$  на полиионах ПВТА. Этот параметр представляет собой отношение бъерумовской длины к расстоянию между заряженными группами цепи. С ростом радиуса анионов параметр  $\xi$  увеличивается от 2.2 до 5.55 в следующей последовательности: ПВТА-ОН, ПВТА-Сl, ПВТА-Br, ПВТА-І. Структурная величина  $\xi$  для ПВТА составляет 2.21 [7]. Для солевых форм гидроксида ПВТА наблюдается превышение расчетной величины  $\xi$  над структурной величиной  $\xi$ . Как было показано в работе [5], основной причиной роста  $\xi$  является уменьшение расстояния между заряженными группами поли-

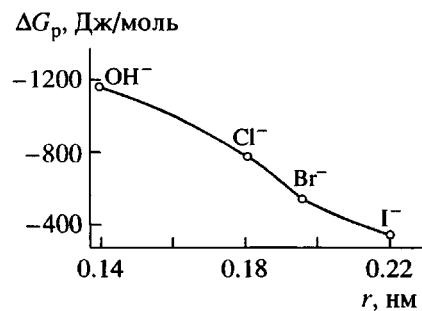


Рис. 2. Зависимость интегральной величины энергии Гиббса разбавления полиэлектролитов от радиуса анионов.

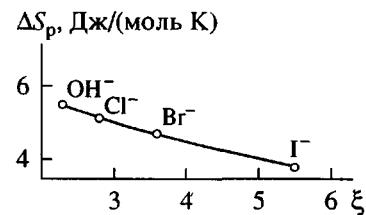


Рис. 3. Изменение энтропии разбавления полиэлектролитов в зависимости от параметра конденсации противоионов.

мерной цепи из-за сворачивания полииона. Полученные значения параметра  $\xi$  позволяют предположить, что полиионы в иодидной форме находятся в более свернутом состоянии по отношению к состоянию полиионов ПВТА-ОН. Природа анионов, связанных полиионами ПВТА, влияет на их конформационное состояние и, как следствие, на величину параметра  $\xi$ . Увеличение параметра  $\xi$  может быть одной из причин уменьшения  $\Delta S_p$  (рис. 3).

Специфическое связывание противоионов необходимо также учитывать и в процессах взаимодействия различных ионных форм полиэлектролитов между собой. Энталпия смешения  $\Delta H_{\text{см}}$  полиэлектролитов в зависимости от мольной доли ионной формы гидроксида ПВТА ( $x_{\text{An}^-}$ ) представлены на рис. 4. Полученные значения показаны стрелками, начало которых соответствует исходному состоянию, а конец – равновесному. Линия, проходящая на графике, соответствует дифференциальным теплотам смешения полиэлектролитов. Смешение растворов полиэлектролитов с одинаковой концентрацией ПВТА-ОН и ПВТА-Br, а также ПВТА-ОН и  $(\text{ПВТА})_2\text{SO}_4$ , сопровождается экзотермическими эффектами. Величина  $\Delta H_{\text{см}}$  для взаимодействия ПВТА-ОН и ПВТА-Br на порядок превышает аналогичную величину для смешения ПВТА-ОН с  $(\text{ПВТА})_2\text{SO}_4$ .

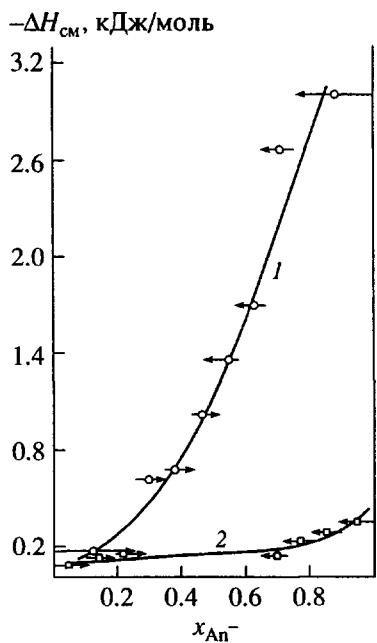


Рис. 4. Зависимость энталпии смешения водных растворов полиэлектролитов с концентрацией 0.1 моль/л от мольной доли ионной формы ПВТА: 1 — ПВТА-OH + ПВТА-Br; 2 — ПВТА-OH + + (ПВТА)<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>. Пояснения в тексте.

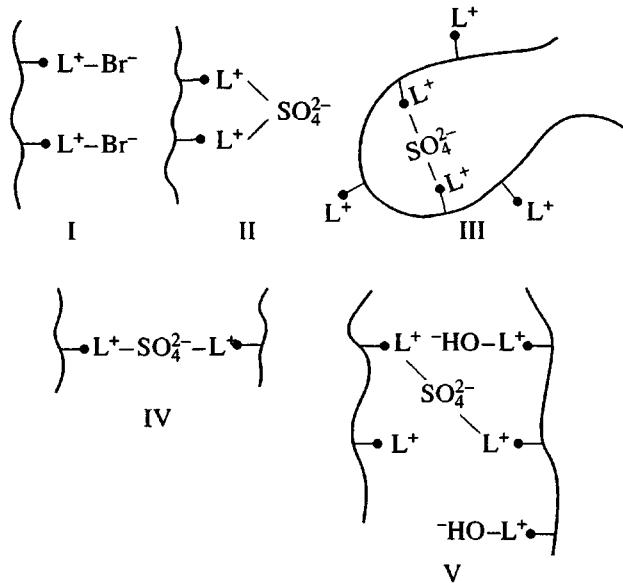


Рис. 5. Варианты взаимодействий анионов Br<sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> с полиэлектролитом. Группы CH<sub>2</sub>[N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> обозначены L<sup>+</sup>.

При  $x_{\text{An}^-} = 0.2$  для взаимодействия солевых форм OH<sup>-</sup> и Br<sup>-</sup> наблюдается резкое увеличение величины  $\Delta H_{\text{cm}}$ . Основные вклады в величину  $\Delta H_{\text{cm}}$

приходятся на ионный обмен  $\Delta H_{\text{и.о}}$  и конформационные изменения полионов ПВТА ( $\Delta H_{\text{конф}}$ )

$$\Delta H_{\text{cm}} = \Delta H_{\text{и.о}} + \Delta H_{\text{конф}}$$

Для объяснения полученных результатов необходимо рассмотреть возможные варианты взаимодействия противоион-полион в солевых формах гидроксида ПВТА, что, несомненно, отразится на конформационном состоянии полионов. Анион Br<sup>-</sup> может образовывать связи с функциональными группами  $-\text{CH}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$  одной и той же полимерной цепи. Для ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> возможны несколько вариантов возникновения связи не только с одной и той же цепью, но и с другой макромолекулой (рис. 5). Взаимодействие типов III и IV ограничивают подвижность макромолекул ПВТА, находящихся в сульфатной форме. Это приводит к уменьшению способности макромолекул (ПВТА)<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub> изгибаться и принимать различные конформации в процессе смешения полиэлектролитов. Часть обменных групп окажется в местах, затрудненных для обмена ионами. Число взаимодействий SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-2OH<sup>-</sup> при этом уменьшается, что, вероятно, и приводит к понижению  $\Delta H_{\text{cm}}$  по сравнению со взаимодействием Br<sup>-</sup>-OH<sup>-</sup> (рис. 4). Другой причиной меньшего значения  $\Delta H_{\text{cm}}$  для SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-2OH<sup>-</sup> может быть частичное перераспределение ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> на полионы ПВТА-OH, т.е. одна связь иона SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> остается на полионе (ПВТА)<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>, а другая переходит на полион ПВТА-OH (рис. 5, тип V). Такое перераспределение должно сопровождаться меньшим тепловыделением.

Согласно теории Manning [8–10], в растворах полиэлектролитов часть противоионов, равная  $\xi^{-1}|z|^{-1}$ , свободна, а остальная часть  $(1 - \xi^{-1}|z|^{-1})$  конденсирована. При использовании параметра конденсации для ПВТА-OH  $\xi = 2.21$  и заряда противоионов  $z_1 = 1$ ,  $z_2 = 1$  для системы ПВТА-OH-ПВТА-Br из расчетов получаем одинаковые доли конденсированных противоионов OH<sup>-</sup> и Br<sup>-</sup> (=55%) и свободных противоионов (~45%). Это указывает на то, что количество конденсированных и свободных противоионов OH<sup>-</sup> и Br<sup>-</sup> приблизительно одинаково. Для системы ПВТА-OH-(ПВТА)<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub> при том же значении  $\xi$  и  $z_1 = 1$ ,  $z_2 = 2$  доля конденсированных ионов OH<sup>-</sup> составляет 55% и ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 77%. Свободных ионов соответственно 45 и 23%. Значительная часть ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> конденсирована и не должна никак проявлять себя в растворе. Количество противоионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, участвующих в обмене SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-2OH, в 4.2 раза меньше связанных ионов полионами. При этом наблюдается

меньший экзотермический эффект (рис. 4). Количество противоионов  $\text{Br}^-$ , участвующих в обмене, в 1.2 раза меньше связанных макромолекулами ионов. В данном случае обмен ионами сопровождается большими значениями тепловых эффектов (рис. 4), чем в смеси ПВТА-ОН-(ПВТА)<sub>2</sub>- $\text{SO}_4^-$ .

Таким образом, конденсация части анионов поликатионами ПВТА оказывает существенное влияние на термодинамические характеристики взаимодействия различных ионных форм полyelectролита друг с другом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перельгин В.М., Амелин А.Н., Перегудов Ю.С. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 4. С. 79.
2. Амелин А.Н., Перегудов Ю.С., Перельгин В.М. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 11. С. 46.
3. Перегудов Ю.С., Амелин А.Н., Перельгин В.М. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 3. С. 127.
4. Перегудов Ю.С., Амелин А.Н., Перельгин В.М. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 2. С. 302.
5. Chu P., Marinsky J.A. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 13. P. 4352.
6. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984.
7. Матусевич В.В. Дис. ... канд. хим. наук. Минск: ИФХО АН БССР, 1988.
8. Manning G.S. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 3. P. 924.
9. Manning G.S. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1972. V. 23. P. 117.
10. Manning G.S. // Polyelectrolytes. Dordrecht; Boston, 1974. V. 1. P. 9.

### Thermodynamic Parameters of Dilution and Mixing of the Solutions of Poly(vinylbenzyltrimethyl ammonium) in Various Ionic Forms

**Yu. S. Peregudov, A. N. Amelin, and O. V. Loshak**

*Voronezh State Academy of Technology,  
pr. Revolyutsii 19, Voronezh, 394000 Russia*

**Abstract**—The data from calorimetric studies were used to calculate the thermodynamic parameters for the interaction of polyelectrolyte with water and between polyelectrolyte salt forms. The entropy of polyelectrolyte dilution decreases with increasing anion radius. It is suggested that the enthalpy of mixing of polyelectrolytes with their salt forms depends a great deal on the pattern of the polyion–counterion bond.