

УДК 541(64+49):536.7

ЭНТАЛЬПИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОМПОЗИЦИИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА С ГЕПТАМОЛИБДАТОМ АММОНИЯ: ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ¹

© 2003 г. А. П. Сафонов, А. Н. Зырянова, Ю. М. Габдрафикарова, А. А. Остроушко

Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 16.12.2002 г.
Принята в печать 28.05.2003 г.

Калориметрическим методом исследовано взаимодействие ПВС с гептамолибдатом аммония в пленках и водном растворе в широкой области составов при 298 К. Показано, что энталпия смешения компонентов в пленках отрицательна; это свидетельствует о сильном энергетическом взаимодействии в полимерно-солевой композиции и происходящих структурных изменениях. Изучение энталпии растворения и разбавления растворов полимерно-солевых композиций разного состава показало, что при малом содержании гептамолибдата аммония в композициях сохраняется надмолекулярная структура частично кристаллического полимера со стеклообразной аморфной частью, характерная для ПВС. При высоком содержании соли в композиции происходит перекристаллизация, сопровождаемая релаксацией энталпии аморфных стеклообразных участков в структуре полимера. Исследование комплексообразования между ПВС и гептамолибдатом аммония в разбавленных водных растворах показало, что этот процесс сопровождается выделением тепла и может быть описан как стерически затрудненная адсорбция звеньев ПВС на полианионах.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к процессам комплексообразования водорастворимых полимеров и неорганических солей всегда был обусловлен потребностями технологии получения и использования новых функциональных материалов. Наряду с традиционными областями применения ион-полимерных систем, такими как ионный обмен, металлокомплексный катализ [1, 2], в последние годы возник ряд новых перспективных областей использования ион-полимерных комплексов, например, в качестве ион-проводящих матриц в электрохимических элементах [3, 4], предшественников в процессах высокотемпературного синтеза сложнооксидных керамик [5].

В ион-полимерных системах равновесие сольватации/комплексообразования в координационной сфере неорганического иона существует с

процессами сольватации макромолекулярных цепей, их конформационных изменений, электростатического взаимодействия неорганических и макроионов [6]. Одним из методов исследования этих видов взаимодействия является калориметрия, позволяющая непосредственно измерить изменение энталпии в ходе комплексообразования неорганических ионов с полимерами как в твердом состоянии, так и в растворе. Однако данные об энталпии взаимодействия неорганических ионов с водорастворимыми полимерами крайне немногочисленны.

Цель настоящего исследования состояла в получении такой информации для системы ПВС–гептамолибдат аммония (ГМА), которую на практике используют для синтеза сложных оксидов на основе молибдена. Как показано в литературе [5], свойства получаемых материалов во многом определяются комплексообразованием соли и ПВС в водном растворе, а затем и в образующейся полимерно-солевой пленке.

Систему ПВС–ГМА никак нельзя назвать модельной. Оба ее компонента демонстрируют ско-

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32777) и Американского фонда гражданских исследований (CRDF) (грант REC 005.2000).

E-mail: Alexander.safronov@usu.ru (Сафонов Александр Петрович).

рее специфические, нежели общие свойства для своего класса соединений. Хорошо известны особенности поведения ПВС в водных растворах и гелях [7], обусловленные микрокристаллическими частицами в его структуре. С другой стороны, в отличие от неорганических катионов молибдаты в водном растворе склонны к формированию цепочечных олигомеров из конденсированных многогранников ионов Mo^{6+} и O^{2-} [8]. Ранее для системы ПВС–ГМА рентгенографически было показано образование полимерно-солевого комплекса [9]. На концентрационной зависимости приведенной вязкости водных растворов ПВС и ГМА был обнаружен максимум, обычно наблюдаемый в растворах полимеров с ЖК-упорядочением [10]. Было получено изотермическое сечение фазовой диаграммы системы ПВС–ГМА–вода [11] и показано, что присутствие ПВС в растворе увеличивает растворимость ГМА, а наличие ГМА в свою очередь подавляет гелеобразование ПВС. Все эти результаты свидетельствуют о наличии комплексообразования ГМА с ПВС, однако термодинамические данные, характеризующие протекание этого процесса, в литературе отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

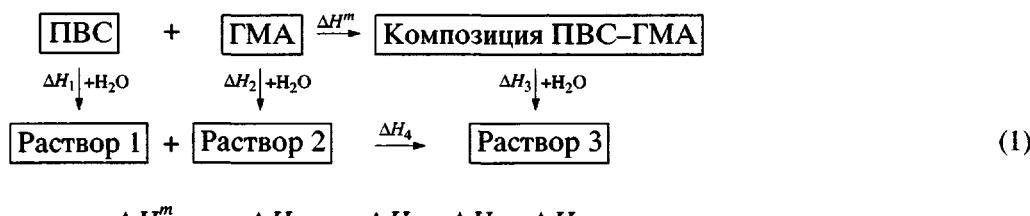
Объектами исследования служили ПВС (“Aldrich”) с $M = 5 \times 10^4$, определенной методом вискозиметрии, и ГМА с брутто-формулой $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ квалификации ч.д.а. Для приготовления пленок и термохимических исследований использовали дважды перегнанную воду. Пленки полимерно-солевых композиций получали методом полива смешанных 5%-ных водных

растворов на стеклянную подложку. Гомогенизацию проводили при 363 К до образования однородных прозрачных растворов. Гелеобразования при охлаждении полимерно-солевых растворов в данной области концентраций не наблюдали. Пленки сушили на воздухе, а затем в вакууме до постоянной массы при 298 К. Калориметрические измерения выполняли на калориметрах типа Кальве ДАК-1-1 (объем камеры 10 см³, чувствительность 0.71 В/Вт) и МИД-200 (объем камеры 100 см³, чувствительность 0.22 В/Вт) в изотермических условиях при 298 К. Пленки ПВС–ГМА разного состава в количестве 0.01–0.03 г помещали в тонкостенные стеклянные ампулы объемом 0.5 мл; в таких же ампулах готовили растворы: при низкой концентрации – путем добавления воды, при высокой – путем сорбции паров воды. Ампулы запаивали и термостатировали. В калориметрической камере с 10 мл воды ампулы разбивали и фиксировали тепловые эффекты растворения и разбавления. Энталпии смешения водных растворов ПВС и ГМА измеряли в калориметре с поворачивающимся ядром. Относительная погрешность измерения тепловых эффектов не превышала 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Энталпия смешения бинарной системы ПВС–ГМА

В индивидуальном состоянии при 298 К ПВС представляет собой кристаллический полимер, а ГМА – кристаллическую соль, которые непосредственно не смешиваются друг с другом. Поэтому для определения энталпии смешения ΔH^∞ использовали термохимический цикл



где ω_1 , ω_2 – массовые доли ПВС и ГМА в композиции, ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_3 – энталпия растворения ПВС, ГМА и композиции в избытке воды, ΔH_4 – энталпия смешения водных растворов ПВС и ГМА.

На рис. 1 представлена концентрационная зависимость энталпии смешения ПВС с ГМА при 298 К. Видно, что она представляет собой плавную вогнутую кривую, полностью лежащую в об-

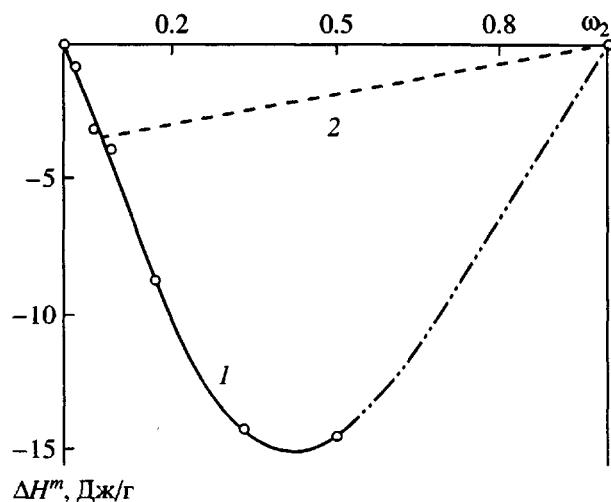


Рис. 1. Энталпия смешения ПВС с ГМА при 298 К в зависимости от содержания ГМА в пленке (1), а также ожидаемая концентрационная зависимость энталпии смешения в равновесной макрогетерогенной смеси ПВС и ГМА (2).

ласти отрицательных значений энталпии. Отрицательный знак ΔH^m свидетельствует об энергетически выгодном взаимодействии ПВС и ГМА в пленке. Вызывает некоторое удивление тот факт, что концентрационная зависимость ΔH^m имеет вид, характерный для аморфных растворов [12], несмотря на то, что оба компонента являются кристаллическими. Согласно данным работы [11], растворимость ГМА в ПВС при 298 К составляет около 6%, и все бинарные системы, содержащие большее количество ГМА, являются гетерогенными. Действительно, образцы композиций ПВС–ГМА с содержанием ГМА 10 мас. % и выше были оптически неоднородными. Известно [12], что энталпия смешения гетерогенных систем в отсутствие развитой межфазной границы и сопутствующих поверхностных эффектов представляет собой аддитивную сумму энталпий смешения сосуществующих фаз, и области гетерогенности отвечает прямолинейный участок на концентрационной зависимости ΔH^m . Поэтому для гетерогенной дисперсии кристаллов ГМА в полимерной матрице ПВС в ряде случаев следовало ожидать прямолинейной концентрационной зависимости ΔH^m от состава в области 6–100% ГМА в смеси (штриховая линия на рис. 1). Однако наблюдаемый характер зависимости ΔH^m от состава, представленной на рис. 1, совершенно иной. Это означает, что в гетерогенных пленках компо-

зиций ПВС–ГМА большую роль играют явления, происходящие на границах раздела имеющихся фаз.

Хорошо известно, что надмолекулярная структура частично кристаллических и стеклообразных полимерных пленок метастабильна и зависит от предыстории их получения [13, 14]. При этом измеряемые величины изменения термодинамических потенциалов смешения характеризуют не только взаимодействие компонентов, но также структуру пленок и степень ее неравновесности [15, 16]. Поскольку эти характеристики полимерной композиции зависят от ее состава, термодинамические функции смешения конкретных образцов не являются простой аддитивной суммой величин для существующих фаз [17].

С учетом этого измеренные значения энталпии смешения композиций ПВС–ГМА можно представить в виде суммы следующих вкладов:

$$\Delta H^m = \Delta H_{\text{взаим}} + \Delta H_{\text{пл ГМА}} + \Delta H_{\text{структур ПВС}} \quad (2)$$

Здесь $\Delta H_{\text{взаим}}$ – вклад межмолекулярного взаимодействия в энталпию смешения, $\Delta H_{\text{пл ГМА}}$ – вклад разрушения кристаллической структуры ГМА, $\Delta H_{\text{структур ПВС}}$ – вклад, обусловленный изменениями в структуре кристаллических и аморфных участков ПВС и межфазных слоев. По своему физическому смыслу вклад $\Delta H_{\text{пл ГМА}}$ соответствует эндотермическому процессу. Поскольку интегральное значение ΔH^m отрицательно, это означает, что преобладающее влияние на данную величину оказывают вклады $\Delta H_{\text{структур ПВС}}$ и $\Delta H_{\text{взаим}}$. Представляет интерес проанализировать вклады по отдельности.

Энталпия разбавления растворов в системе ПВС–ГМА–вода

Энталпия разбавления полимерного раствора $\Delta H_{\text{разб}}$ представляет собой изменение энталпии системы полимер–растворитель при переходе из состояния раствора конечной концентрации в состояние бесконечно разбавленного раствора. Ранее было показано, что вид концентрационной зависимости $\Delta H_{\text{разб}}$ является очень чувствительным к процессам структурного упорядочения и зависит от соотношения вкладов межмолекулярного взаимодействия, разрушения кристаллических образований и релаксации энталпии аморф-

ных стеклообразных участков в структуре полимера [18–20].

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости $\Delta H_{\text{разб}}$ водных растворов ПВС и ряда композиций ПВС–ГМА с разным соотношением компонентов, полученные при добавлении избытка воды к раствору определенной концентрации при 298 К. Величины $\Delta H_{\text{разб}}$ отнесены к 1 г полимерно-солевой композиции. Все кривые имеют сложный вид с несколькими экстремумами. Концентрационная зависимость $\Delta H_{\text{разб}}$ растворов ПВС полностью лежит в области отрицательных значений энталпии. По мере увеличения содержания ГМА в композиции кривые $\Delta H_{\text{разб}}$ смещаются в область положительных значений энталпии, и для композиции ПВС–ГМА с соотношением компонентов 2:1 разбавление становится эндотермическим во всей области составов.

Концентрационная зависимость $\Delta H_{\text{разб}}$ растворов ПВС состоит из четко выраженных трех участков: прямолинейного с отрицательным наклоном в области массовой доли полимера $\omega_2 = 0$ –0.3, участка с положительным наклоном в области $\omega_2 = 0.3$ –0.5 и выпуклого участка с отрицательным наклоном при $\omega_2 = 0.5$ –1.0. Такой характер концентрационной зависимости $\Delta H_{\text{разб}}$ в литературе описан для растворов частично кристаллических полимеров, аморфная часть которых находится в стеклообразном состоянии [21]. На первом участке наблюдаются тепловые эффекты разбавления регулярного жидкого раствора, второй участок отвечает разбавлению раствора с различной долей кристаллитов полимера, на третьем участке на первые два процесса накладывается релаксация энталпии стеклообразной аморфной части, пластифицированной растворителем. В целом $\Delta H_{\text{разб}}$ представляет собой сумму перечисленных трех вкладов

$$\Delta H_{\text{разб}} = \Delta H_{\text{разб в3}} + \Delta H_{\text{разб пл}} + \Delta H_{\text{разб ст}}, \quad (3)$$

которые могут быть рассчитаны по следующим уравнениям [21]:

$$\Delta H_{\text{разб в3}} = \chi RT \phi_2 \quad (4)$$

$$\Delta H_{\text{разб пл}} = 0 \text{ (на первом участке)} \quad (5a)$$

$$\Delta H_{\text{разб пл}} = \Delta H_{\text{пл}}^0 \frac{\phi_2 - \phi_{2 \text{ нас}}}{\phi_2(1 - \phi_{2 \text{ нас}})} \quad (5b)$$

(на втором участке)

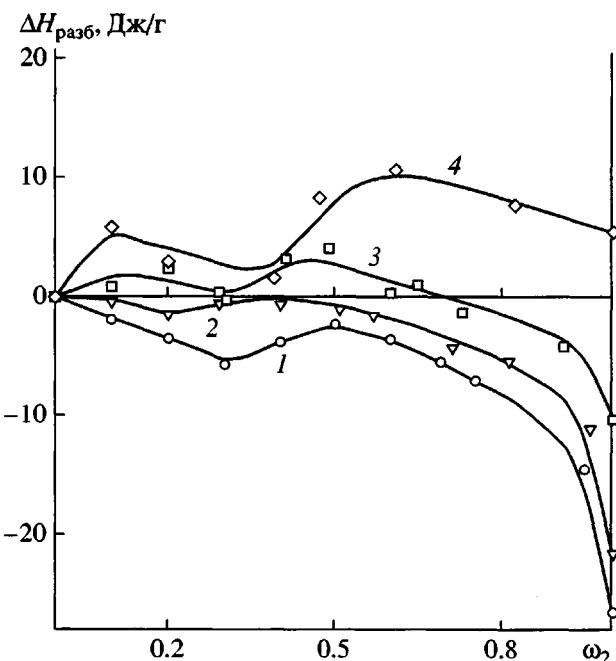


Рис. 2. Энталпия разбавления водных растворов композиций ПВС–ГМА при 298 К в зависимости от содержания полимерно-солевой композиции в исходном растворе. Содержание ГМА в композиции 0 (1), 4 (2), 17 (3) и 33 мас. % (4).

$$\Delta H_{\text{разб пл}} = \alpha \Delta H_{\text{пл}}^0 \text{ (на третьем участке)} \quad (5b)$$

$$\Delta H_{\text{разб ст}} = \varepsilon_{22} \Phi_V^0 \Phi_2^{1/\Phi_V^0 - 2}, \quad (6)$$

где Φ_2 – объемная доля полимера в растворе, χ – параметр взаимодействия Флори–Хаггинса, $\phi_{2 \text{ нас}}$ – объемная доля полимера в растворе, насыщенном относительно кристаллитов, существующих с этим раствором, α – степень кристалличности полимера, $\Delta H_{\text{пл}}^0$ – энталпия плавления кристаллов полимера при температуре опыта, ε_{22} – энергия когезии аморфного стеклообразного полимера, Φ_V^0 – доля метастабильных вакансий в стеклообразной структуре. Модельный вид концентрационной зависимости этих вкладов и их суммы представлен на рис. 3.

Из сопоставления рис. 2 и 3 следует, что вид концентрационной зависимости $\Delta H_{\text{разб}}$ водных растворов ПВС находится в полном соответствии с известными особенностями структуры ПВС, которая содержит микрокристаллическую фазу и стеклообразную аморфную часть. Экспериментальные зависимости $\Delta H_{\text{разб}}$ на рис. 2 были интер-

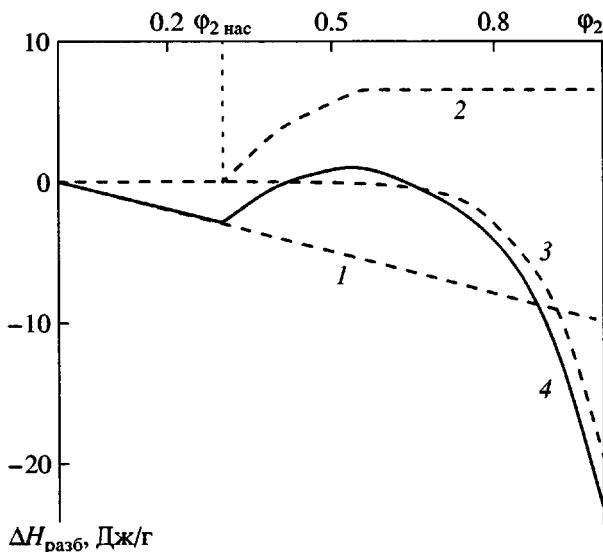


Рис. 3. Схематичная концентрационная зависимость вкладов в энталпию разбавления растворов частично кристаллического полимера: 1 — межмолекулярное взаимодействие, 2 — плавление кристаллитов, 3 — релаксация энталпии стеклообразной аморфной части, 4 — интегральная энталпия разбавления. $\chi = -1$, $\Delta H_{\text{пл}}^0 = 6$ Дж/г, $\Phi_2^{\text{рас}} = 0.3$, $\alpha = 0.6$, $\varepsilon_{22} = -20$ Дж/г, $\phi_V^0 = 0.1$.

полированы уравнениями (3)–(6) с помощью пакета TableCurve. Границы участков, необходимые для использования уравнений (5а)–(5в), а также величины α и $\Phi_2^{\text{рас}}$ определяли из положения экстремумов на зависимостях $\Delta H_{\text{разб}}$, как описано в работе [21]. Параметры $\Delta H_{\text{пл}}^0$, χ , ε_{22} и ϕ_V^0 рассматривали в качестве подгоночных. Коэффициент корреляции во всех случаях был выше 0.98. Полученные значения энергетических и структурных параметров для ПВС и композиций приведены в табл. 1. Видно, что параметр Флори–Хаггинса взаимодействия ПВС с водой отрицателен, что согласуется с фазовым поведением его растворов [7]. В структуре ПВС велика доля упорядоченных

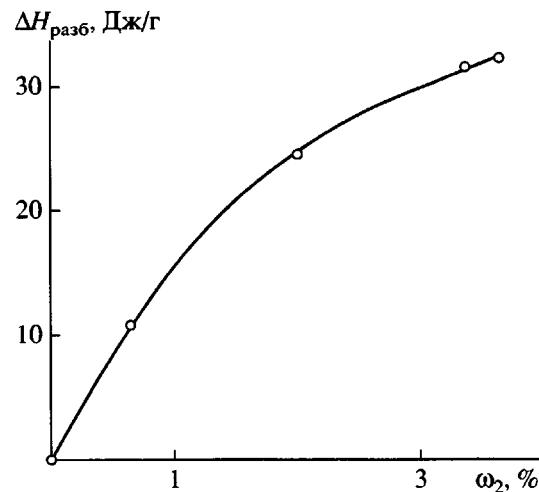


Рис. 4. Энталпия разбавления водных растворов ГМА при 298 К в зависимости от исходной концентрации ГМА (мас.%).

микрокристаллических участков, а в стеклообразных аморфных участках присутствуют метастабильные вакансии.

При добавлении ГМА к ПВС общий вид концентрационной зависимости $\Delta H_{\text{разб}}$ в целом сохраняется в диапазоне составов $\omega_2 = 0.1$ – 0.8 , но кривая закономерно смещается в область положительных значений энталпии. В области растворов с $\omega_2 < 0.1$ на концентрационной зависимости появляется выпуклый участок с максимумом, увеличивающимся по мере возрастания концентрации ГМА. Появление этого максимума обусловлено собственной энталпийей разбавления раствора ГМА. Концентрационная зависимость этой величины представлена на рис. 4. Видно, что $\Delta H_{\text{разб}}$ растворов ГМА принимает положительные значения, а концентрационная зависимость имеет вид выпуклой кривой в области разбавленных растворов. Поскольку растворимость ГМА в водном растворе ПВС по данным работы [11] не превышает 10%, в более концентрированных растворах этот вклад не проявляется.

Таблица 1. Значения энергетических и структурных параметров композиций ПВС–ГМА

ГМА, мас. %	χ	$\alpha, \%$	$\Delta H_{\text{пл}}^0$, Дж/г	ε_{22} , Дж/г	ϕ_V^0
0	-0.13	66	10.8	-270	0.06
4	-0.11	67	6.9	-270	0.05
17	-0.11	66	8.5	-140	0.04
33	-0.09	70	20.0	0	0

ции, вырождается и исчезает. Для анализа возможных структурных изменений удобно использовать значения параметров, представленных в табл. 1. Поскольку смеси ПВС–ГМА относятся к квазибинарным системам, эти величины являются лишь эффективными.

Из табл. 1 видно, что параметр взаимодействия Флори–Хаггинса χ мало изменяется при введении ГМА в пленку ПВС. То же можно сказать и о доле упорядоченных микрокристаллических областей α . Существенно изменяется энталпия изотермического плавления микрокристаллитов $\Delta H_{\text{пл}}^0$: при добавлении 4% ГМА эта величина несколько уменьшается, что по-видимому, обусловлено конкурентным взаимодействием цепей ПВС с ГМА, однако при дальнейшем увеличении содержания ГМА значения $\Delta H_{\text{пл}}^0$ начинают возрастать и для композиции с 33% ГМА почти в 2 раза превышают $\Delta H_{\text{пл}}^0$ для индивидуального ПВС.

Ввиду того, что собственная кристаллизация ГМА в смеси подавлена, можно предположить, что наблюдаемое значение $\Delta H_{\text{пл}}^0$ относится к изотермическому плавлению комплексов ПВС–ГМА. Известно, что для ГМА характерно образование цепочечных конденсированных полианионов [8], представляющих собой анизотропные сильно вытянутые частицы. В работе [10] было высказано предположение, что цепи ПВС входят в состав комплекса в конформации плоского зигзага, связываясь с атомами кислорода молибдатных многогранников водородными связями групп OH. При такой структуре комплекса вполне разумным выглядит предположение, что полианионы ГМА могут непосредственно встраиваться в складчатые микрокристаллиты ПВС, вызывая их перекристаллизацию. С этим выводом вполне согласуется постоянство доли микрокристаллитов α в композициях разного состава (табл. 1). Образование микрокристаллитов комплексов является энергетически выгодным процессом и вносит отрицательный вклад в величину $\Delta H_{\text{структур ПВС}}$ в уравнении (2).

Как видно из данных табл. 1, при добавлении ГМА происходят изменения и в аморфной части ПВС: с повышением содержания ГМА уменьшается до нуля доля метастабильных вакансий ϕ_v^0 и

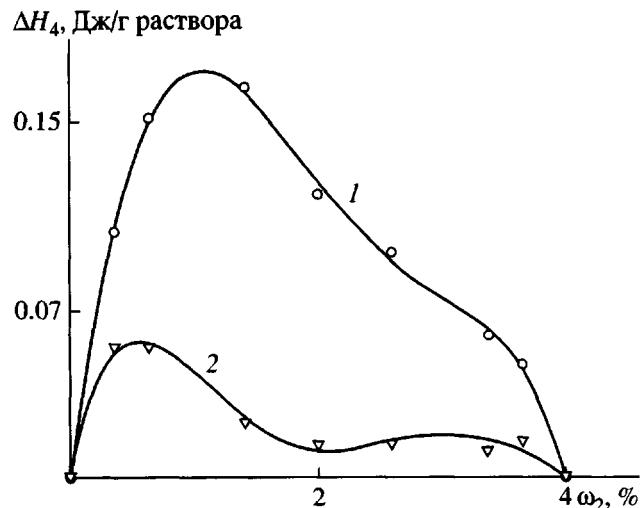


Рис. 5. Энталпия смешения 4%-ных водных растворов ГМА с 4%-ными водными растворами ПВС (1) и этиленгликоля (2) при 298 К в зависимости от конечной концентрации ГМА в смешанном растворе (мас. %).

энергия когезии ε_{22} , запасаемая в вакансии. В результате аморфная часть композиции ведет себя не как стеклообразный полимер. В определенном смысле кристаллический ГМА выступает своеобразным “пластификатором” ПВС. Однако нам представляется, что это лишь формальная аналогия. Вряд ли в результате взаимодействия ПВС с ГМА будет возрастать подвижность макромолекул. Вместе с тем, вполне возможно, что при образовании аморфной части пленки композиции ПВС–ГМА олигомерные анионы последнего будут внедряться в метастабильные неплотности упаковки в структуре ПВС и тем самым способствовать релаксации энталпии системы. Релаксация энталпии стекла является энергетически выгодным процессом [20] и вносит отрицательный вклад в величину $\Delta H_{\text{структур ПВС}}$ в уравнении (2).

Энталпия смешения водных растворов ПВС и ГМА

Для анализа энталпии взаимодействия в системе ПВС–ГМА необходимо исследовать поведение разбавленных водных растворов, поскольку избыток растворителя разрушает надмолекулярные структуры, существовавшие в композиции.

Интегральная энталпия смешения при 298 К 4%-ных водных растворов ПВС и ГМА, взятых в различных соотношениях, в зависимости от концентрации ГМА в конечном смешанном растворе

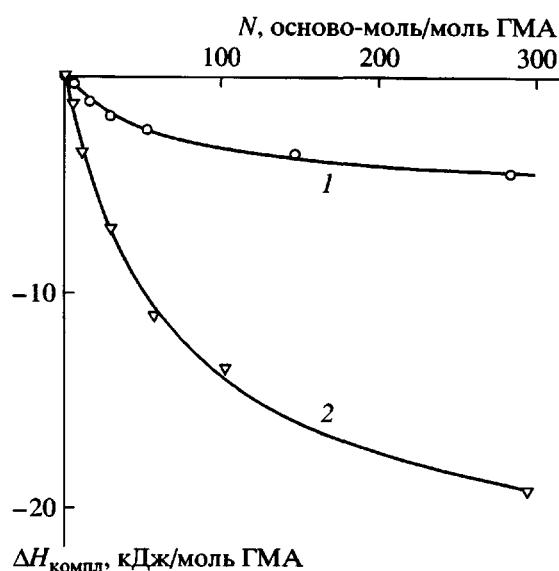


Рис. 6. Энталпия комплексообразования ГМА с ПВС (1) и этиленгликолем (2) в водном растворе при 298 К в зависимости от числа звеньев (групп ОН), приходящихся на анион ГМА.

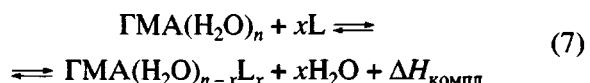
представлена на рис. 5. Оба смешиваемых раствора были предварительно прогреты при 363 К и являлись макроскопически гомогенными. Значения энталпии смешения отнесены к 1 г смешанного раствора, по смыслу они соответствуют величине ΔH_4 в термохимическом цикле (уравнение (1)). На этом же рисунке приведены зависимости энталпии смешения ГМА с водными растворами этиленгликоля, который мы рассматривали в качестве низкомолекулярного аналога звена ПВС.

Видно, что смешение растворов сопровождается поглощением тепла. Положительные значения ΔH_4 для системы ПВС–ГМА больше, чем для системы этиленгликоль–ГМА. В полученные величины ΔH_4 была введена поправка на энталпию разбавления растворов индивидуальных компонентов, для чего были использованы данные, представленные на рис. 2 и 4. Энталпия разбавления 4%-ного раствора ПВС принимает небольшие отрицательные значения и не оказывает существенного влияния на ΔH_4 . Напротив, $\Delta H_{\text{раз}}$ раствора ГМА значительно больше по величине (рис. 4), и именно она определяет общий знак ΔH_4 .

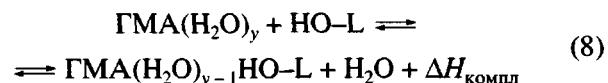
На рис. 6 приведены рассчитанные с учетом поправки на разбавление значения энталпии комплексообразования $\Delta H_{\text{компл}}$ ГМА с ПВС и этиленгликолем в 4%-ном растворе при 298 К в расчете на моль ГМА в зависимости от числа звеньев

ПВС (или групп ОН), приходящихся на один анион ГМА в растворе. Видно, что $\Delta H_{\text{компл}}$ принимает отрицательные значения и изменяется по кривой с насыщением. Величины $\Delta H_{\text{компл}}$ более отрицательны в низкомолекулярной системе ГМА–этиленгликоль.

По физическому смыслу величина $\Delta H_{\text{компл}}$ представляет собой разность между изменением энталпии при добавлении к раствору ГМА раствора полимера и изменение энталпии при простом разбавлении данного раствора водой. В водном растворе анионы ГМА существуют в виде гидратных комплексов [8]. При добавлении раствора полимера происходит изменение в координационной сфере комплексообразующего иона. Появляющиеся в системе органические лиганды L (звенья ПВС) способны вытеснять молекулы воды из координационной сферы.



Отрицательные значения $\Delta H_{\text{компл}}$ свидетельствуют о том, что связывание органического лиганда более энергетически выгодно, чем гидратация аниона ГМА. Увеличение отрицательных значений $\Delta H_{\text{компл}}$ по кривой с насыщением характеризует сдвиг равновесия реакции (7) при повышении относительного содержания полимера в растворе. При формально строгом [22] рассмотрении равновесия реакции комплексообразования (7) необходимо знать координационное число иона комплексообразователя n и степень замещения x . Для низкомолекулярных комплексов эти величины обычно известны, что позволяет рассчитывать константу равновесия реакции (7). Однако в рассматриваемой системе нам неизвестны ни координационное число полимолибдатных анионов в растворе, ни степень замещения гидратных молекул воды на звенья макромолекул ПВС при образовании комплекса. Поэтому вместо реакции (7) рассмотрим элементарный акт комплексообразования



Реакция (8) формально эквивалентна процессу адсорбции молекулы лиганда на координационных центрах полианиона ГМА. Поскольку размеры полианиона значительно превышают размеры

звеньев ПВС и молекул этиленгликоля, такое рассмотрение реакции (8) имеет физический смысл. Приняв, что величина $\Delta H_{\text{компл}}$ пропорциональна количеству присоединившихся групп OH, используем уравнение Ленгмюра [23] для описания равновесия (8):

$$\Delta H_{\text{компл}} = \Delta H_{\text{компл}}^{\infty} \frac{KN}{1 + KN}, \quad (9)$$

где $\Delta H_{\text{компл}}^{\infty}$ – энталпия комплексообразования в условиях насыщения всех координационных центров, K – эффективная константа равновесия реакции адсорбции (8), N – мольное отношение полимер–соль в растворе.

Интерполяция данных рис. 6 уравнением (9) позволила получить значения предельной энталпии комплексообразования и эффективной константы адсорбционного равновесия, которые приведены в табл. 2. Видно, что эффективная константа практически одинакова при адсорбции на ГМА как ПВС, так и его низкомолекулярного аналога этиленгликоля. По-видимому, это свидетельствует об одинаковом механизме элементарной реакции (8) в обоих случаях. Значения $\Delta H_{\text{компл}}^{\infty}$ отрицательны, что указывает на энергетический выигрыш при образовании комплексов. В этой связи есть все основания считать, что величины $\Delta H_{\text{взаим}}$, которые входят в уравнение (2) и описывают взаимодействие ПВС и ГМА в пленках, также являются отрицательными.

Для низкомолекулярного аналога звена значения $\Delta H_{\text{компл}}^{\infty}$ в ~4 раза больше по абсолютной величине, чем для ПВС. Оставаясь в рамках адсорбционного подхода, можно сделать вывод о том, что молекулам этиленгликоля доступно значительно большее число координационных центров на "поверхности" полианионов ГМА, чем звеньям ПВС. Учитывая неизбежные стерические затруднения, возникающие при связывании звеньев ПВС с полианионами ГМА, такой вывод представляется разумным.

Суммируя результаты изучения энталпии взаимодействия ПВС с ГМА в изотермических условиях, можно отметить следующее. ПВС и гептамолибдат аммония энергетически сильно взаимодействуют друг с другом как в бинарной композиции, так и в присутствии воды. Такое

Таблица 2. Параметры процесса комплексообразования ГМА с ПВС и этиленгликolem

Система	$\Delta H_{\text{компл}}^{\infty}$, кДж/моль	K , отн. ед.
ГМА-ПВС	-5.43	0.015
ГМА-этиленгликоль	-23.6	0.014

взаимодействие вызывает структурные изменения пленок ПВС при введении в них ГМА, которые, как можно предположить, заключаются в перекристаллизации микрокристаллитов ПВС и релаксации энталпии стеклообразных аморфных участков в его структуре. Эти структурные изменения являются энергетически выгодными, что совместно с вкладом межмолекулярного взаимодействия обуславливает общий экзотермический эффект смешения гетерогенных пленок полимерно-солевых композиций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Кудайбергенов С.Е. Полимерные комплексы и катализаторы. Алма-Ата: Наука, 1982.
- Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988.
- Кедринский И.А., Дмитриенко В.Е., Грудянов И.И. Литиевые источники тока. М.: Энергатомиздат, 1992.
- Скундин А.М. // Электрохим. энергетика. 2001. Т. 1. № 1. С. 5.
- Остроушко А.А // Росс. хим. журн. 1998. Т. 42. № 1-2. С. 123.
- Полинский А.С., Пшежецкий В.С., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 72.
- Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1995.
- Поп М.С. Гетерополи и изополиоксометаллаты. Новосибирск: Наука, 1990.
- Остроушко А.А., Могильников Ю.В., Попов К.А. // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 6. С. 923.
- Остроушко А.А., Вилкова Н.В., Могильников Ю.А. // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 72. № 1. С. 3.
- Остроушко А.А., Вилкова Н.В. // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 8. С. 1374.

12. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Теплоты смешения жидкостей. Л.: Химия, 1970.
13. Тагер А.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 8. С. 1659.
14. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
15. Чалых А.Е., Сапожникова И.Н., Медведева Л.И., Герасимов В.К. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1895.
16. Адамова Л.В., Тагер А.А., Разинская И.Н., Извоздчикова В.А., Лебедев В.П., Неруш Н.Т., Корнев А.М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1312.
17. Блинов В.С., Тагер А.А., Чалых А.Е., Родионова Т.А., Кронман А.Г., Рубцов А.Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2286.
18. Сафронов А.П., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2198.
19. Сафронов А.П., Ковалев А.А. // Высокомолек. соед. 1999. Т. 41. № 6. С. 1008.
20. Safronov A.P., Adamova L.V. // Polymer. 2002. V.43. P. 2653.
21. Сафронов А.П., Суворова А.И., Королева Е.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 275.
22. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнни Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975.
23. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1988.

Enthalpy of Interaction in Poly(vinyl alcohol)-Ammonium Heptamolybdate Composition: Effect of Complex Formation and Structural Changes

A. P. Safronov, A. N. Zyryanova, Yu. M. Gabdrafikova, and A. A. Ostroushko

*Ural State University,
pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia*

Abstract—The interaction of poly(vinyl alcohol) (PVA) with ammonium heptamolybdate in films and aqueous solutions within a wide composition range at 298 K was studied by calorimetry. It was shown that the enthalpy of component mixing in films is negative, thus suggesting that the energy of interaction in the polymer-salt composition is strong and that structural changes take place. The enthalpies of dissolution and dilution for solutions of polymer-salt systems with different compositions were measured. It was demonstrated that when the content of ammonium heptamolybdate in the compositions is small, the supermolecular structure of a partially crystalline polymer with a glassy amorphous part characteristic of PVA is preserved. At high salt contents in the composition, recrystallization occurs with the subsequent relaxation of the entropy of amorphous glassy regions in the polymer. The study of complex formation between PVA and ammonium heptamolybdate in dilute aqueous solutions demonstrated that this process is accompanied by heat release and can be regarded as a sterically hindered adsorption of PVA units on polyanions.