

УДК 541.64:536.7

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА
НА ОСНОВЕ ПОЛИФОСФАТА НАТРИЯ, ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ
И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОСРЕДНИКА – 4,4'-ДИПИРИДИЛА**

© 2009 г.

*Н.Н. Смирнова, Л.Я. Цветкова, А.В. Маркин*Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

smimova@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 04.05.2009

Калориметрически изучена теплоемкость интерполимерного комплекса на основе полифосфата натрия, полиакриловой кислоты и низкомолекулярного посредника – 4,4'-дипиридила в области 6–420 К. Выявлено превращение из стеклоподобного мезофазного в жидкокристаллическое мезофазное состояние в интервале 311–366 К. Вычислены термодинамические функции: $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области от $T \rightarrow 0$ К до 366 К, оценено значение нулевой энтропии, рассчитаны стандартные энтропия образования комплекса и энтропия гипотетической реакции его получения из исходных компонентов при $T = 298.15$ К.

Ключевые слова: теплоемкость, термодинамические функции, интерполимерный комплекс.

Трёхкомпонентные интерполимерные комплексы с низкомолекулярным посредником (ИПКП) – это новый класс интерполимерных соединений с надмолекулярной структурой [1, 2]. Принципиальное отличие ИПКП от других известных интерполимерных комплексов в том, что в их составе, наряду с двумя высокомолекулярными компонентами с одинаковым электрическим зарядом, в качестве обязательного компонента присутствует низкомолекулярное двухосновное соединение–посредник, функциональные группы которого имеют заряд, противоположный заряду полиэлектролитов. Функция низкомолекулярного посредника в ИПКП – осуществление контактов между полимерными компонентами.

Одним из примеров интерполимерных комплексов является комплекс на основе полифосфата натрия (ПФ), полиакриловой кислоты (ПАК) и 4,4'-дипиридила (ДП) – ИПКП-1, условия получения и некоторые физико-химические характеристики которого приведены в работах [1–3].

Теплоемкость (C_p^0) интерполимерного комплекса на основе ПФ, ПАК и низкомолекулярного посредника ДП, содержащего 0.5 мол.% воды (ИПКП-1'), измерена авторами работы [4] в области 5–340 К. Выявлено превращение из стеклоподобного мезофазного в жидкокристаллическое мезофазное состояние, рассчитаны

термодинамические функции комплекса для области 0–340 К.

Цель настоящей работы – изучение термодинамических свойств ИПКП-1: измерение его теплоемкости в области 6–420 К; выявление возможных физических превращений и определение их термодинамических характеристик; расчет термодинамических функций в широкой области температур, стандартной энтропии образования при 298.15 К, а также стандартной энтропии гипотетической реакции получения комплекса из исходных компонентов при той же температуре; оценка значения фрактальной размерности D в функции теплоемкости мультифрактального варианта теории теплоемкости твердых тел Дебая; сравнение теплоемкостей комплекса и соответствующей аддитивной смеси компонентов.

Экспериментальная часть

Калориметрические методы исследования.

Для измерения C_p^0 от 6 до 340 К применяли адиабатический вакуумный калориметр, конструкция которого и методика работы описаны в работах [5, 6]. Проверка надежности работы установки измерениями C_p^0 эталонных образцов особо чистой меди, корунда и бензойной кислоты показала, что аппаратура и методика измерений позволяют получать значения C_p^0 ве-

ществ с погрешностью $\pm 2\%$ до 15 К, $\pm 0.5\%$ в интервале 15–40 К и $\pm 0.2\%$ в области 40–340 К.

В области 300–420 К для изучения теплоемкости и температур физических превращений использовали автоматизированный термоаналитический комплекс, работающий по принципу тройного теплового моста [7, 8]. Надежность работы калориметра проверяли измерениями теплоемкости стандартных образцов синтетического корунда, меди особой чистоты, температур и энтальпий плавления индия, олова и свинца. В результате установили, что аппаратура позволяет проводить измерения C_p^0 веществ с погрешностью $\pm 2\%$ во всем интервале температур, температур превращений – с погрешностью не более ± 0.5 К и энтальпий переходов $\pm 1\%$. Однако поскольку теплоемкость исследуемого вещества в интервале 300–340 К измеряли также и в адиабатическом вакуумном калориметре, то условия измерения в АДКТТМ подбирали специально. Так отметим, что сканирование выполняли при малых скоростях нагрева и охлаждения, заполнение калориметрической ампулы навеской вещества было близким к 100%-ному. Это позволило достичь совпадения результатов, полученных разными методами, с приемлемой ошибкой, и полагали, что при $T \geq 340$ К C_p^0 измеряется с погрешностью $\pm(0.5-1.5)\%$.

Характеристики изученного образца. Образец ИПКП-1 синтезирован в Институте нефтехимического синтеза РАН (Москва) по методике, описанной в работах [1–3]. Исходную ПАК получали полимеризацией акриловой кислоты по ранее разработанной методике [9], ее молекулярную массу $M_w = 2.3 \times 10^5$ определили вискозиметрически. Полифосфат натрия получали термической поликонденсацией Na_2HPO_4 при $T = 1070$ К [10], его $M_w = 3.2 \times 10^4$ определили также вискозиметрически. 4,4'-Дипиридил квалификации «х. ч.» фирмы «Chemarol» (Прага) использовали без дополнительной очистки. Для получения интермолекулярного комплекса водный раствор ПФ и ДП смешивали с водным раствором ПАК. Реакция происходила при комнатной температуре в процессе интенсивного перемешивания раствора ($pH = 2.5$). Продукт реакции самопроизвольно осаждался из раствора. Его отделяли от жидкости, промывали водой и высушивали при обычной температуре. В результате получали каучукоподобный продукт белого цвета. В восьми различных синтезах соотно-

шение молей исходных компонентов в нём было (1.95-2.3)ПФ:1ДП:(2.05-2.5)ПАК. Приняли, что в исследуемом комплексе ИПКП-1 оно является средним из полученных в указанных опытах: состав повторяющегося мономерного звена – $[(\text{ПФ})_{2.1}(\text{ДП})(\text{ПАК})_{2.4}]$, брутто-формула $\text{C}_{17.2}\text{H}_{17.6}\text{O}_{11.1}\text{N}_{2.1}\text{P}_{2.1}\text{Na}_{2.1}$, $M = 542.76$ г/моль. По данным работ [1–3] изученный образец не содержал воду.

Результаты и их обсуждение

Теплоемкость. Теплоемкость ИПКП-1 измерена в области 6–420 К. Масса образца, помещенного в калориметрическую ампулу адиабатического калориметра, составляла 0.4766 г, динамического калориметра – 0.6960 г. Данные о теплоемкости в адиабатическом вакуумном калориметре получили в двух сериях измерений, а в динамическом калориметре – при скорости нагрева 1.5 К/мин. Теплоемкость изученного образца в исследуемой области температуры составляла от 30 до 80% от суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом.

Экспериментальные значения C_p^0 вместе со сглаженной кривой $C_p^0 = f(T)$ приведены на рис. 1. Сглаживание экспериментальных точек C_p^0 проводили с помощью степенных и полулгарифмических полиномов так, чтобы среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений C_p^0 от сглаженной кривой не превышало погрешности измерений теплоемкости.

В работе [2] на основе рентгенографических исследований ИПКП-1 был сделан вывод о наличии в нем определенного мезофазного порядка во взаимном расположении молекул посредника и звеньев ПФ и ПАК относительно друг друга. Так, при низких температурах ИПКП-1 находится в стеклоподобном мезофазном состоянии. При нагревании он переходит из стеклоподобного мезофазного в жидкокристаллическое мезофазное состояние. Вид кривой $C_p^0 = f(T)$ в интервале перехода (рис. 1, участок БД) напоминает по форме расстеклование. Наблюдаемое релаксационное превращение можно отнести к переходам G-типа.

Описанный переход происходит в интервале 311–366 К. Температура перехода $T_{\text{пер}}^0 = 342 \pm 1$ К оценена методом Алфорда и Дола [11], как это обычно делается в случаях определения температур стеклования. Увеличение теплоемкости

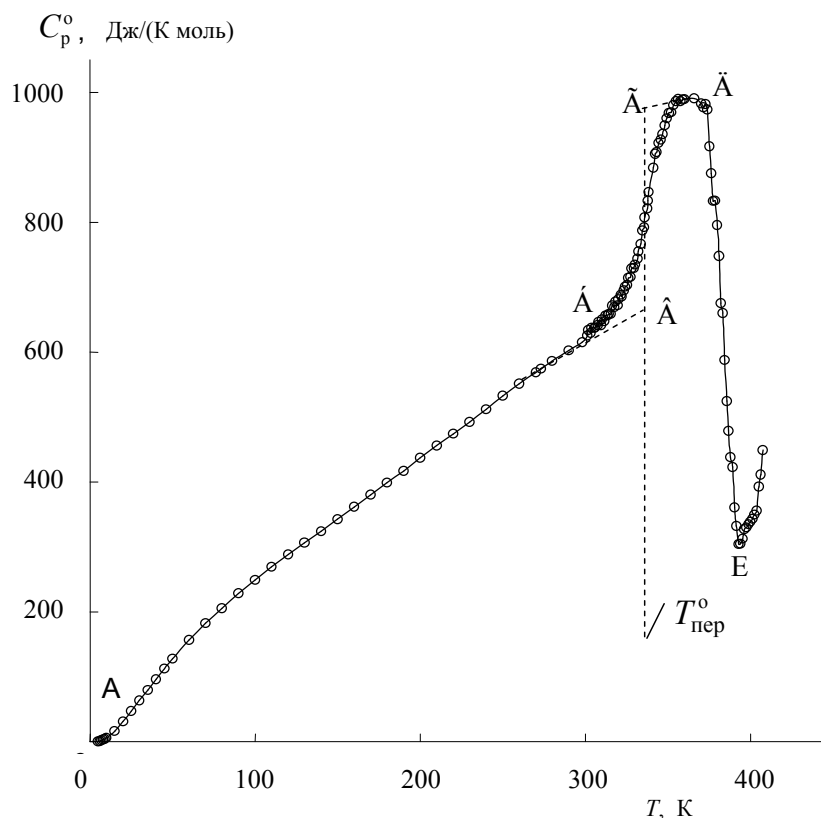


Рис. 1. Теплоемкость ИПКП-1: АБВ – стеклоподобного мезофазного, ВГ – увеличение теплоемкости при температуре перехода, ГД – жидкокристаллического мезофазного, ДЕ – кажущаяся теплоемкость, соответствующая термической деструкции

при переходе $\Delta C_p^{\circ}(T_{\text{пер}}^{\circ}) = 323.2$ Дж/(К моль) определили графически (рис. 1, участок ВГ). Это значение использовали для оценки конфигурационной энтропии комплекса по формуле

$$S_{\text{эио}}^{\circ} = \Delta C_p^{\circ}(T_{\text{пер}}^{\circ}) \ln 1.29. \quad (1)$$

Получили $S_{\text{эио}}^{\circ} = 82.3$ Дж/(К моль). В работе [12] показано, что численное значение $S_{\text{эио}}^{\circ}$ обычно близко к значению нулевой энтропии полимера $S^{\circ}(0)$, и это обстоятельство можно использовать для оценки абсолютных значений энтропии ИПКП-1.

Отметим, что авторы работы [4] для комплекса ИПКП-1' приводят значения $T_{\text{пер}}^{\circ} = 247 \pm 1$ К и $S_{\text{эио}}^{\circ} = 111$ Дж/(К моль), существенно отличающиеся от полученных нами для не содержащего воды интерполимерного комплекса, что говорит о поведении воды как эффективного пластификатора в системе $\{[(\text{ПФ})_{2.1}(\text{ДП})(\text{ПАК})_{2.4}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Начиная с температуры $T \approx 368$ К на кривой $C_p^{\circ} = f(T)$ наблюдается резкое уменьшение тепло-

емкости (рис. 1, участок ДЕ), имеет место выделение энергии. Вплоть до $T = 420$ К теплоемкость аномально изменяется с ростом температуры, что обусловлено термической деструкцией образца (цвет выгруженного из ампулы образца изменился, масса его уменьшилась). После нагрева образца ИПКП-1 до $T = 420$ К его охладили до $T = 300$ К и провели повторное измерение C_p° до ~ 380 К, при этом переход из стеклоподобного мезофазного в жидкокристаллическое мезофазное состояние не воспроизвелся, кривая $C_p^{\circ} = f(T)$ имела отличный от исходной вид и лежала заметно ниже. По окончании эксперимента уменьшилась масса образца и изменилась его окраска. Вероятнее всего, под действием температуры происходит разрыв связей между ДП, ПФ и ПАК и последующее разрушение низкомолекулярного посредника.

Следует отметить, что теплоемкость ИПКП-1, имеющего более сложную структуру по сравнению с цепными полимерами, для которых надежно установлена закономерность $C_p^{\circ} \sim T^1$ в широкой области температур [13], является линейной функцией температуры в интервале 100–300 К.

Представлялось интересным оценить значение фрактальной размерности D – важнейшего параметра фрактального варианта теории теплоемкости Дебая [14, 15]. Без существенной погрешности можно принять, что в интервале температур $20 \leq T \leq 50$ $C_p^0 = C_v$. Тогда D и Θ_{\max} можно определить, используя экспериментальные данные о C_p^0 в указанном температурном интервале и уравнение (2):

$$C_v = 3D(D-1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)(T/\Theta_{\max})^D, \quad (2)$$

где N – число атомов в молекуле соединения, k – постоянная Больцмана, $\gamma(D+1)$ – γ -функция, $\xi(D+1)$ – ξ -функция Римана, Θ_{\max} – характеристическая температура. Уравнение (2) может быть записано в виде

$$\ln C_v = \ln A + D \ln T, \quad (3)$$

где $A = 3D(D-1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)/(\Theta_{\max})^D$.

По графику $\ln C_v$ от $\ln T$ нашли, что в интервале 20–50 К $D = 1.8$ и $\Theta_{\max} = 233.8$ К. В работе [15] показано, что $D = 1$ соответствует цепочечной структуре, $D = 2$ – слоистой и $D = 3$ – пространственной. Дробные значения D говорят о наличии смешанных структур. Найденное нами для исследуемого комплекса значение $D = 1.8$ указывает на слоисто-цепочечную топологию его структуры. В работе [4] для комплекса ИПКП-1', содержащего 0.5 мол.% воды, показано, что теплоемкость является линейной функцией температуры в интервале 60–190 К, а значения D и Θ_{\max} в области 20–30 К равны 2.06 и 178.7 К соответственно.

Таким образом, согласно данным фрактальной обработки низкотемпературной теплоемкости, ИПКП-1 и ИПКП-1' имеют один тип топологии структуры. Линейные полимеры ПФ и ПАК, сшиваясь низкомолекулярным посредником ДП, образуют интерполимер с плоской гетеродинамической упаковкой.

Для расчета стандартных термодинамических функций (табл. 1) температурную зависимость C_p^0 экстраполировали от 6 до 0 К по функции теплоемкости Дебая

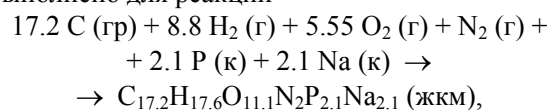
$$C_p^0 = nD(\theta_D/T), \quad (4)$$

где D – символ функции теплоемкости Дебая, $n = 6$ и $\theta_D = 85.61$ – специально подобранные параметры, с которыми уравнение (4) описывает экспериментальные значения C_p^0 в интервале 6–13 К с погрешностью $\pm 1\%$. При расчете функций по известным методикам [16] принимали, что при $T < 8$ К это уравнение воспроизводит значения C_p^0 с той же погрешностью.

Представлялось интересным сравнить значения теплоемкости изученного ИПКП-1 и соответствующей аддитивной смеси компонентов.

Точные данные о C_p^0 ПАК взяты из [17], ДП – [18], ПФ – неопубликованные данные авторов; ПАК и ПФ – стеклообразные, ДП – кристаллический. Получили, что температурная зависимость теплоемкости интерполимера лежит всюду ниже теплоемкости аддитивной смеси компонентов, причем различия увеличиваются с ростом температуры. Так, например, при $T = 50$ К различие составляет 4%, а при $T = 200$ К – 8%. Наблюдаемые различия вполне закономерны и обусловлены значительным взаимным влиянием составляющих интерполимера. Следует таким образом заключить, что взаимодействия между составляющими в ИПКП-1 больше, чем между отдельными составляющими. Наибольшее влияние, вероятно, оказывает низкомолекулярный посредник как сшивающий агент линейных полимерных цепей. Аналогичные зависимости были получены авторами [4] для ИПКП-1'.

Вычисление энтропии образования ИПКП-1 из простых веществ в их стандартных состояниях при $T = 298.15$ К $\Delta S_f^0 = -2041 \pm 3$ Дж/(К моль) выполнено для реакции

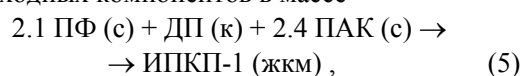


где в круглых скобках указаны физические состояния реагентов: г – газообразное, к – кристаллическое, жкм – жидкокристаллическое мезофазное, гр – графит. Значения энтропий простых веществ взяты в справочнике [19], для ИПКП-1 использованы данные настоящей работы (табл. 1), при этом за численное значение нулевой энтропии $S^0(0)$ принято значение

$$S_{\text{iii}}^0.$$

Большая убыль энтропии в рассматриваемой реакции обусловлена связыванием более 15 молей газообразных реагентов. Полученное значение хорошо согласуется с приведенным в работе [4] соответствующим значением ΔS_f^0 (ИПКП-1') = -1942 ± 3 Дж/(К моль).

Гипотетическая реакция получения ИПКП-1 из исходных компонентов в массе



где с – стеклообразное состояние, при $T = 298.15$ К и стандартном давлении сопровождается уменьшением энтропии $\Delta S_{\text{ii}}^1 = -38 \pm 3$ Дж/(К моль).

Таблица

Стандартные термодинамические функции ИПКП-1 [(ПФ)_{2,1}·ДП·(ПАК)_{2,4}],
M = 542.76 г/моль

T, К	$C_p^0(T)$, Дж/(К моль)	$H^0(T)-H^0(0)$, кДж/моль	$S^0(T)-S^0(0)$, Дж/(К моль)	$-[G^0(T) - H^0(0)]$, кДж/моль
Стеклоподобное мезофазное состояние				
5	0.739	0.00100	0.258	0.000323
10	5.88	0.0158	2.04	0.00463
15	16.7	0.0692	6.26	0.0247
20	31.00	0.1920	12.77	0.06330
25	47.04	0.382	21.58	0.1575
30	63.46	0.659	31.39	0.2825
35	79.95	1.017	42.63	0.4752
40	96.37	1.457	54.27	0.7136
45	112.4	1.980	66.66	1.020
50	127.9	2.578	79.18	1.381
60	156.6	4.006	105.2	2.308
70	182.4	5.691	131.1	3.488
80	205.5	7.645	157.2	4.933
90	228.5	9.831	182.9	6.635
100	249.3	12.22	208.1	8.590
110	269.4	14.81	232.8	10.80
120	288.3	17.60	257.1	13.24
130	306.3	20.58	280.9	15.93
140	324.2	23.73	304.2	18.86
150	342.6	27.06	327.2	22.02
160	361.4	30.58	349.9	25.40
170	380.2	34.29	372.4	29.02
180	398.5	38.18	394.6	32.85
190	416.9	42.26	416.7	36.91
200	437.3	46.53	438.6	41.18
210	456.2	50.99	460.3	45.68
220	474.4	55.65	482.0	50.39
230	492.3	60.48	503.5	55.32
240	512.0	65.49	524.8	60.46
250	532.9	70.72	546.1	65.81
260	551.3	76.14	567.4	71.38
270	568.8	81.74	588.5	77.16
280	586.0	87.51	609.5	83.15
290	602.6	93.46	630.4	89.35
298.15	615.3	98.42	647.2	94.56
300	618.1	99.56	651.1	95.76
310	631.9	105.8	671.6	102.4
320	643.5	112.2	691.8	109.2
330	652.5	118.7	711.8	116.2
340	658.6	125.2	731.3	123.4
342	660	126	735	125
Мезофазное жидкокристаллическое состояние				
342	983	126	735	125
350	985	134	758	131
360	994	144	786	139
366	990	150	802	143

Значения абсолютных энтропий реагентов, необходимые для расчета $\Delta S_{\text{пол}}^{\circ}$, взяты для ПАК в работе [17], ДП – [18], ПФ – неопубликованные данные авторов; для ИПКП-1 использованы данные настоящей работы.

Рассчитанное нами значение энтропии реакции получения ИПКП-1 сильно отличается от соответствующего значения для реакции получения ИПКП-1', что, по-видимому, говорит о существенном влиянии даже малых количеств воды (0.5 мол.%) на термодинамические характеристики реакции (5).

Список литературы

1. Каргина О.В., Праздничная О.В., Авраменко Н.В. и др. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1611–1615.
2. Праздничная О.В., Юргенс И.Д., Кораблева С.В., Кузьмин Н.Н., Каргина О.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1316–1321.
3. Каргина О.В., Праздничная О.В., Юргенс И.Д., Багина Е.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1408–1410.
4. Быкова Т.А., Лебедев Б.В., Каргина О.В., Комарова О.П. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия. химич. 2000. Вып. 2. С. 151–159.
5. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623–637.
6. Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шibaкин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195–199.
7. Ягфаров М.Ш. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 6. С. 1620–1625.
8. Gusev E.A., Dalidovich S.V., Vechev A.A. // Thermochim. Acta. 1985. V. 92. P. 379–385.
9. Каргина О.В., Мишустина Л.А., Свергун В.И., Луковкин Г.М., Евдаков В.П., Кобанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 8. С. 1755–1764.
10. Воскресенская Н.К., Соколова И.Д. // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 10. С. 1894–1911.
11. Alford S., Dole M. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 18. P. 4774–4776.
12. Bestul A., Chang S.S. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 12. P. 3731–3733.
13. Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н. Химическая термодинамика полиалканов и полиалкенов. Н. Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та, 1999. 285 с.
14. Якубов Т.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. С. 145–149.
15. Изотов А.Д., Шебершнева О.В., Гавричев К.С. // Тр. Всерос. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань, 1996. С. 200–202.
16. Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143–149.
17. Кулагина Т.Г., Веридусова В.В., Лебедев Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 10. С. 1595–1601.
18. Кулагина Т.Г., Смирнова Н.Н., Быкова Т.А., Лебедев Б.В. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70. Вып. 6. С. 902–907.
19. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1972. Вып. 1–6.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF INTERPOLYMER COMPLEX BASED ON SODIUM POLYPHOSPHATE, POLYACRYLIC ACID AND LOW-MOLECULAR FIXER 4,4'-DIPYRIDYL

N.N. Smirnova, L.Ya. Tsvetkova, A.V. Markin

A calorimetric study has been done of the heat capacity of interpolymer complex based on sodium polyphosphate, polyacrylic acid and low-molecular fixer 4,4'-dipyridyl in the 6–420 K range. The transformation of glassy mesophase to liquid-crystal mesophase state over the range from $T = 311$ to 366 K has been detected. The thermodynamic functions $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, $S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)$, $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ for the range from $T \rightarrow 0$ to $T = 366$ K have been calculated, the zero entropy has been estimated, the standard entropy of complex formation and entropy of hypothetical reaction of its production from initial components at $T = 298.15$ K have been calculated.

Keywords: heat capacity, thermodynamic functions, interpolymer complex.