

ВТОРОЙ ВИРИАЛЬНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

А.П. Платонов, С.Г. Ковчур

Многие полимеры диссоциируют в растворе на заряженный полиион и противоионы. Систему, содержащую полиионы и противоположно заряженные малые ионы, называют раствором полиэлектролита. Наличие дальнедействующего электростатического потенциала приводит к значительным отличиям как в экспериментальном плане, так и в теоретическом описании полиэлектролитов от незаряженных полимеров и от растворов низкомолекулярных электролитов. Отклонения от идеальности растворов полиэлектролитов базируются на представлении об исключенном объеме и выражаются через вириальные коэффициенты. Вириальные коэффициенты используются в уравнениях, описывающих концентрационные зависимости осмотического давления, интенсивности светорассеяния и обратных кажущихся молекулярных масс при приближении к седиментационному равновесию. Вириальные коэффициенты рассчитываются по уравнению:

$$\Pi = R \cdot T \cdot \left[\frac{C}{M} + \sum_{n=2} (n-1) \cdot B_n \cdot C^n \right], \quad (1)$$

где Π – осмотическое давление,
 C – весовая концентрация полиэлектролита,
 B – вириальный коэффициент.

Ограничиваясь областью достаточно разбавленных растворов, в которой достаточно применения только второго вириального коэффициента B_2 , можно установить следующую связь между B_2 и осмотическим коэффициентом ϕ [1]:

$$\phi = \frac{1}{P} + \frac{B_2 \cdot m \cdot M^2}{P^2}, \quad (2)$$

где P – степень полимеризации,
 M – молярная масса полиэлектролита,
 m – концентрация мономерных звеньев (моль/кг растворителя).

В настоящей работе использовались следующие водорастворимые полиэлектролиты: полистиролсульфокислота (НР) и хлорид поливинилбензилтриметиламмония (СІР). Полистиролсульфокислота получена сульфированием полистирола с молярной массой, равной 200000. Степень сульфирования составила практически 100 %. В качестве водорастворимого поликатионита использовалась соль СІР со средней молярной массой 150000. Степень аминирования составила 0,95. Очистка полиэлектролитов осуществлялась с помощью диализа, концентрирование растворов проводилось их упариванием при 50 °С.

Известно [2], что вторые вириальные коэффициенты полимеров с $M = 10^5$ (для НР и СІР молярная масса мономерного звена ≈ 200 , $P = 500$) определяются геометрической формой их молекул в растворе. Для полимеров, молекулы которых имеют форму длинных стержней ($L/d = 100$, L – длина стержня, d – его диаметр),

второй вириальный коэффициент имеет величину порядка 10^{-6} л/г², для полимеров с гибкими макромолекулами в хорошем растворителе $B_2 = 10^{-7}$ л/г², а для твердых шарообразных молекул $B_2 = 10^{-8}$ л/г².

Связь между вторым вириальным коэффициентом и коэффициентом активности полиэлектролита дается уравнением:

$$\frac{1}{M} \cdot \frac{\partial \ln \gamma}{\partial C} = \sum_{n \geq 2} n \cdot (n-1) \cdot B_n \cdot C^{n-1}, \quad (3)$$

при $n = 2$

$$\ln \gamma = 2 \cdot M \cdot B_2 \cdot C = \frac{2 \cdot B_2 \cdot M^2 \cdot m}{P}. \quad (4)$$

Сопоставление полученных нами экспериментальных величин коэффициентов активности с величинами γ , предсказанными уравнением (4), показывает, что при не слишком высоких концентрациях полистиролсульфонаты ведут себя подобно стержнеобразным молекулам ($B_2 = 10^{-6}$), а соли поливинилбензилтриметиламмония ближе по свойствам к шарообразным молекулам или молекулам с гибкими цепями в хорошем растворителе (рис. 1).

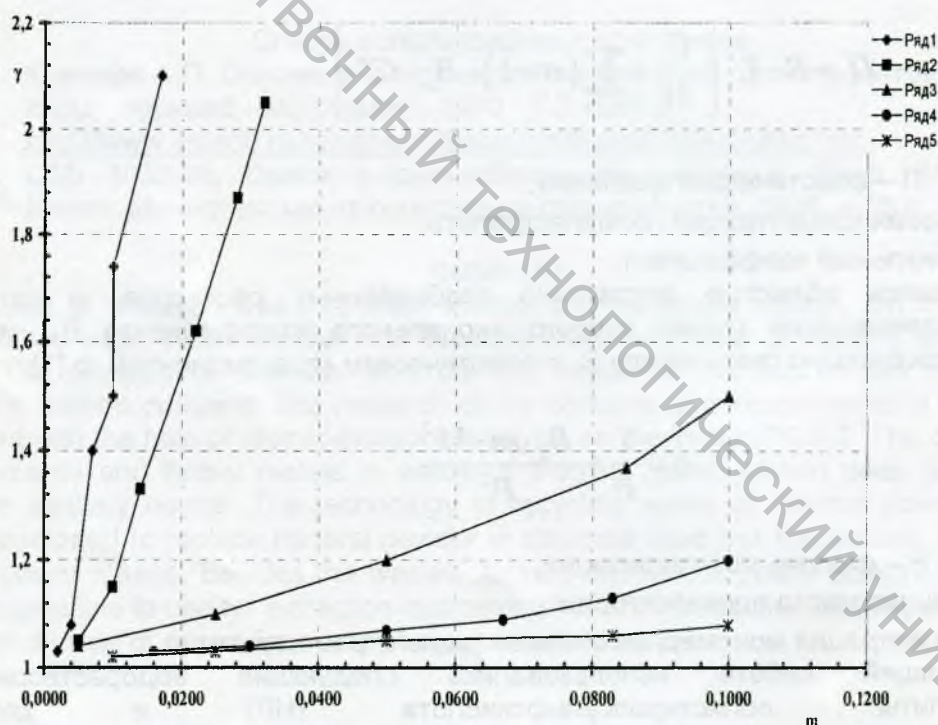


Рисунок 1 – Зависимость коэффициентов активности полиэлектролитов от концентрации в сравнении с величинами γ , рассчитанными по уравнению (4): 1 – $B_2 = 10^{-6}$ л/г²; 2 – НР; 3 – $B_2 = 10^{-7}$ л/г²; 4 – СІР; 5 – $B_2 = 10^{-8}$ л/г².

Большой исключенный объем в растворах полиэлектролитов сам по себе является важнейшей причиной отклонения их от идеальности даже в отсутствии каких-либо взаимодействий в растворе. Растворы полиэлектролитов неидеальны уже потому, что размеры молекул растворенного вещества и растворителя резко

различны. Степень отклонения от идеальности может уменьшаться при ассоциации макромолекул, приводящей к уменьшению исключенного объема. В случае рассматриваемых полиэлектролитов возможно взаимное отталкивание одноименно заряженных полиионов. Следствием этого должен быть резкий рост коэффициента активности с увеличением концентрации, что вызывается увеличением относительной доли исключенного объема. В то же время, при высоких концентрациях полиэлектролита рост γ с концентрацией меньше предсказываемого по уравнению (4) [1]. Это характерно для ассоциации макромолекул или переплетения их цепей, что выражается в уменьшении исключенного объема. Это явление характерно для полиэлектролитов, вязкость которых с ростом концентрации увеличивается быстрее, чем по линейному закону.

Вклад различных составляющих в общий коэффициент активности полиэлектролита [1]:

$$\gamma = \gamma_+^{v\alpha_+} \cdot \gamma_-^{v\alpha_-} \cdot \gamma_{+/-}^{(1-\alpha_+)} \quad (5)$$

где α_i – степень диссоциации,

v – число частиц, на которое распадается структурная единица молекулы полиэлектролита.

Некоторые свойства γ непосредственно следуют из этого уравнения, если $\alpha \ll 1$. При этом условии величина γ должна определяться практически только последним сомножителем:

$$\gamma = \gamma_{+/-} \quad (6)$$

т.е. отклонение полиэлектролитов от идеального поведения зависит в основном от начальной степени диссоциации и, если она не слишком велика, от свойств недиссоциированной части макромолекулы.

Зависимость активности растворителя в растворах полиэлектролита от ее мольной доли x_w дает существенную дополнительную информацию о взаимодействии в этих растворах. На рис.2 представлена диаграмма $a_w = f(1 - x_w) = f(x_i)$. Активность воды рассчитывалась по уравнению:

$$\lg a_w = -0,00782 \cdot \phi \cdot m \quad (7)$$

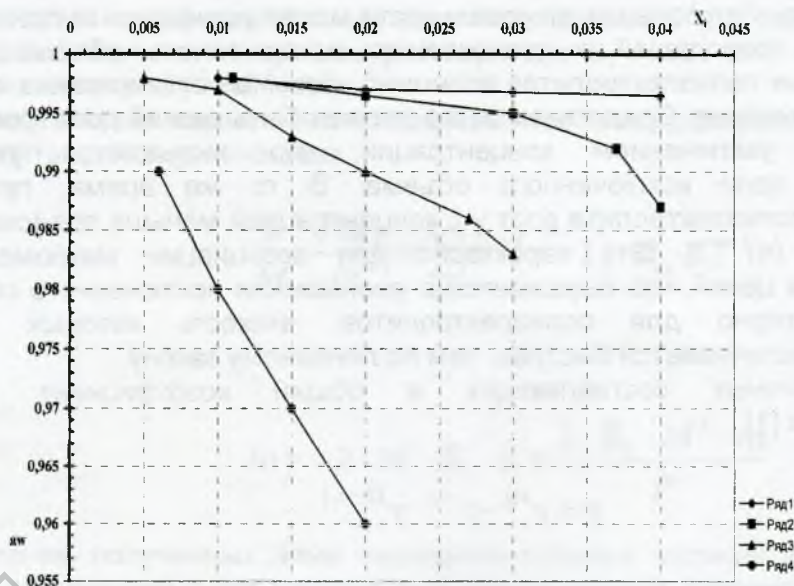


Рисунок 2 – Активность растворителя в системе полиэлектролит-вода (1 – $B_2 = 10^{-7}$ л/г²; 2 – СІР; 3 – НР; 4 – НСІ).

Из рис. 2 следует, что в области малых концентраций полиэлектролитов наблюдаются значительные положительные отклонения от идеальности. Такое поведение совершенно не характерно для растворов электролитов. Положительные отклонения тем больше, чем меньше степень диссоциации полиэлектролитов и чем меньше энергия гидратации противоионов. Положительные отклонения от идеальности вызываются эффектом исключенного объема, выражающимся в том, что эффективный объем пространства, доступный для движения молекул воды, меньше геометрического объема. Подтверждение этого можно получить путем сопоставления активности раствора модельной системы с полимером, поведение которого описывается уравнением со вторым вириальным коэффициентом $B_2 = 10^{-7}$ л/г² (рис. 2). Поведение полиэлектролита промежуточно. При низких концентрациях полиэлектролит влияет на активность воды так же, как неионизированный полимер. С увеличением концентрации уменьшается исключенный объем за счет переплетения цепей полимера. С другой стороны, возрастает доля молекул воды, гидратирующих полиэлектролит. Поэтому поведение полиэлектролита начинает приближаться к поведению обычных электролитов.

Возрастающее применение полиэлектролитов как поверхностно-активных веществ, флокулянтов, добавок к пигментам, пролонгаторов действия лекарств делает необходимым исследование строения их молекул, а также изучение природы межмолекулярных взаимодействий в их растворах.

Список использованных источников

1. Платонов А.П., Ковчур С.Г., Гречаников А.В. Осмотические коэффициенты и коэффициенты активности полиэлектролитов // Вестник УО «ВГТУ», 2005. - № 7. – С. 132-136.
2. Платонов А.П. Исследование осмотических и ионообменных свойств растворов полиэлектролитов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04/Ин-т общ. и неорг. химии. – Минск, 1980. – 19 с.

SUMMARY

The second virial coefficients for polymers solutions with molar weight 10^5 were calculated. The cause of deflexion from ideal system in aqueous solutions of polyelectrolytes: polystyrenesulfonate acid and polyvinilbenzyltrimethylammonium chloride has been analysed. The osmotic coefficients and activity coefficients of polyelectrolytes were calculated.