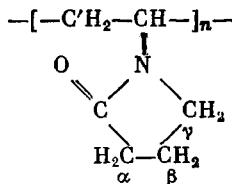


УДК 541.64:543.422.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАТАЦИИ ПОЛИ-Н-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА  
МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ*Кобяков В. В., Овсепян А. М., Панов В. П.*

Методом ИК-спектроскопии исследовано взаимодействие между поли-*N*-винилпирролидоном (ПВП) и молекулами воды D<sub>2</sub>O. Измерены спектральные параметры полос поглощения ПВП в спектрах гидратированных пленок и растворов полимера при различных значениях мольных отношений воды и звеньев полимера  $R_m = [D_2O] : [ПВП]$ ,  $0 \leq R_m \leq 260$ . Обнаружены различные состояния лактамных колец ПВП в зависимости от  $R_m$ . При  $R_m = 0$  основная часть групп C=O ПВП вступает в слабое донорно-акцепторное взаимодействие с CH<sub>2</sub>-группами полимера, другая часть групп C=O свободна. Гидратация ПВП осуществляется через две неподеленные пары электронов карбонильных кислородов (неподеленные пары *p*-электронов атомов азота не участвуют в гидратации полимера). При малых степенях гидратации ( $R_m < 1,7$ ) пленок ПВП обнаружены ассоциаты лактамных привесков с одной молекулой воды, а при  $R_m > 1,7$  — с двумя. В растворе ПВП в воде ( $R_m = 260$ ) существует равновесие ассоциатов с одной и двумя молекулами воды. Это равновесие при понижении температуры раствора смещается в сторону образования ассоциатов с двумя молекулами воды.

Поли-*N*-винилпирролидон (ПВП) растворим в воде и в большинстве органических растворителей, включая и слабополярные [1]. Природа столь универсальной способности ПВП к сольватации до сих пор неясна. Особый интерес представляет исследование взаимодействия ПВП с водой, поскольку водные растворы ПВП находят разнообразное применение в технике, а также используются в медицине в качестве эффективного плазмозаменителя крови, обладающего дезинтоксикационным действием [2]. Очевидно, что растворимость ПВП в воде обусловлена наличием в лактамном кольце полярной амидной группы с третичным атомом азота



Исследования взаимодействия ПВП с водой ограничены небольшим числом работ [3—8]. Получены изотермы сорбции воды твердым полимером с использованием гравиметрического метода [3—5], изучены ИК-спектры водных растворов ПВП в области 1,4 мкм [6], измерены времена спин-решеточной релаксации ядер дейтерия в растворах ПВП в D<sub>2</sub>O [7, 8]. В целом результаты и выводы опубликованных к настоящему времени работ отличаются неопределенностью, в отдельных аспектах противоречат друг другу.

В данной работе методом ИК-спектроскопии исследовано взаимодействие ПВП с молекулами воды D<sub>2</sub>O.

Изучали образцы ПВП с молекулярными массами  $2,5 \cdot 10^4$  («Коллидон», ФРГ) и  $1 \cdot 10^6$  (Болоховский химкомбинат). Н-метилцирролидон (МП) очищали от примесей двойной перегонкой на ректификационной колонке [9], сушили над безводным сульфатом магния и перегоняли при 0,5 тор в атмосфере сухого аргона. Использовали среднюю фракцию, которая, согласно ИК-спектрам, не содержала  $\text{H}_2\text{O}$ . Хлороформ освобождали от этанола путем многократного встряхивания с водой, сушили гидридом кальция и перегоняли. Изотопная чистота  $\text{D}_2\text{O}$  составляла 99,9%.

Сорбция  $\text{D}_2\text{O}$  пленками ПВП исследовали в терmostатируемой камере из латуни с окошками из  $\text{CaF}_2$ , в течение опыта камера находилась в кюветном отделении спектрофотометра. Подложкой образца служило одно из съемных окошек камеры. Пленки ПВП готовили из водных растворов при комнатной температуре на окошке, установленном строго горизонтально. Однородность пленок по толщине проверяли спектрофотометрически. В измерительный канал ИК-спектрофотометра помещали экранирующую пластинку с отверстием  $1,2 \times 1,2 \text{ mm}^2$ , соответственно экранировали канал сравнения с помощью компенсационной диафрагмы прибора. Если при перемещении подложки с пленкой относительно неподвижного отверстия наблюдали совпадение спектров различных участков пленки, то такой образец считали однородным по толщине и использовали для работы. Необходимую величину влажности в камере создавали путем продувки газа-носителя. Аргон с постоянной скоростью ( $3 \text{ cm}^3/\text{с}$ ) пропускали через слой  $\text{D}_2\text{O}$  в сатураторе из кварца, снабженном водяной терmostатирующей рубашкой; далее газовая смесь аргона с  $\text{D}_2\text{O}$  проходила через теплообменник камеры и, приняв ее температуру, поступала в рабочий объем камеры с образцом ПВП. Из камеры газы попадали в атмосферу через выходную трубку с длиной, достаточной для воспрепятствования натеканию в камеру паров атмосферной воды. При постоянной скорости газа-носителя содержание  $\text{D}_2\text{O}$  в газовой смеси зависело от температуры сатуратора. Количество воды, сорбированное пленкой, определяется температурой образца (температурой камеры) и увлажненностью аргона (температурой сатуратора). Исследования сорбции  $\text{D}_2\text{O}$  пленками ПВП проводили при температуре камеры  $35^\circ$ . Изменением температуры сатуратора достигали различных степеней сорбции молекул  $\text{D}_2\text{O}$  пленкой ПВП. При изменении концентрации  $\text{D}_2\text{O}$  в газовом потоке сорбционное равновесие устанавливалось в течение 10 мин. Спектры пленок регистрировали через 15 мин после достижения образцом сорбционного равновесия, признаком которого считали сохранение во времени интенсивности полос поглощения  $\text{D}_2\text{O}$  в области частот валентных колебаний.

Для приготовления растворов ПВП в  $\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{CHCl}_3$  навески полимера сушили до постоянного веса в вакууме над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Растворы готовили в пикнометрах. Спектры растворов ПВП в  $\text{D}_2\text{O}$  записывали против  $\text{D}_2\text{O}$  с использованием разборных и парных по толщине кювет из  $\text{CaF}_2$ . Измерительная кювета имела толщину поглощающего слоя  $38,3 \text{ мкм}$ . Компенсацию поглощения растворителя проверяли по полосе поглощения  $\text{D}_2\text{O}$  при  $3850 \text{ cm}^{-1}$ . Спектры ПВП в  $\text{CHCl}_3$  записывали против  $\text{CHCl}_3$  в неразборных кюветах из  $\text{NaCl}$  с толщиной  $60 \text{ мкм}$ . Смеси  $\text{D}_2\text{O} : \text{МП}$  готовили также в пикнометрах, содержание компонент в растворе определяли по весу. Для записи спектров  $\text{D}_2\text{O}$  в смесях  $\text{D}_2\text{O} : \text{МП}$  использовали разборную кювету из  $\text{CaF}_2$  с толщиной слоя  $15,30 \pm 0,15 \text{ мкм}$ . При записи спектров растворов кюветы терmostатировали. Толщину кюветы определяли интерферометрически.

Спектры пленок записывали на спектрофотометре UR-20 («Цейсс», ГДР), спектры растворов — на спектрофотометре 577 («Перкин — Эльмер», Англия). При работе в области  $1500$ — $1800 \text{ cm}^{-1}$  приборы продували сухим воздухом. Интегральную интенсивность полос измеряли весовым способом.

При сорбции молекул воды спектр пленки ПВП претерпевает значительные изменения. При низких и средних степенях сорбции  $\text{D}_2\text{O}$  образцы ПВП с  $M=2,5 \cdot 10^4$  и  $1 \cdot 10^6$  ведут себя одинаково. При высокой степени гидратации низкомолекулярный образец полимера переходит в состояние раствора. При тех же условиях пленка из высокомолекулярного ПВП сохраняет целостность; с увеличением содержания воды в пленке растет ее геометрическая толщина, однако количество полимерного вещества на пути проходящего через образец света остается неизменным, о чем свидетельствует сохранение интенсивности полос поглощения в спектрах пленки до и после десорбции воды. В остальном спектральные проявления сорбции  $\text{D}_2\text{O}$  пленками ПВП с  $M=2,5 \cdot 10^4$  и  $1 \cdot 10^6$  совершенно идентичны и зависят только от содержания воды в исследуемом объекте. Из-за устойчивости к высокой влажности основные опыты с пленками ПВП были выполнены на высокомолекулярном образце. Вначале необходимо было установить тип сорбционного процесса, присущий пленкам ПВП (адсорбционный или абсорбционный). С этой целью были изучены спектры пленок ПВП различной толщины. Оценивали интенсивность полос  $\nu(\text{OD})$  сорбционной воды по отношению к интенсивности полос полимера, в част-

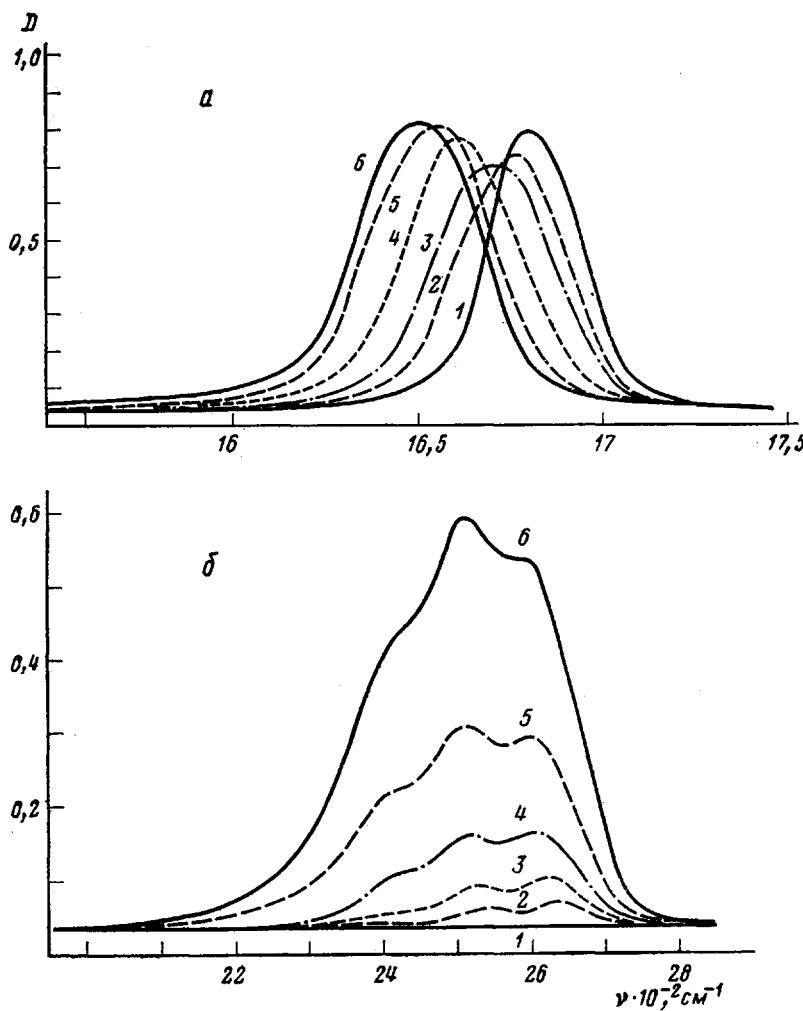


Рис. 1. ИК-спектры пленки ПВП при различной степени гидратации в области полосы  $\nu(C=O)$  (а) и в области валентных полос  $D_2O$  (б) при  $35^\circ$ :  $R_m = 0$  (1); 0,2 (2); 0,5 (3); 1,2 (4); 2,7 (5) и 5,2 (6)

ности полос  $\nu(CH)$ . При фиксированных температурах камеры, сатуратора, а также скорости газа-носителя отношение интенсивностей полос поглощения воды и полимера одно и то же в спектрах пленок с различной толщиной, что свидетельствует о равномерном распределении молекул  $D_2O$  в толще полимерного слоя. Таким образом, исследуемый сорбционный процесс может быть отнесен к абсорбционному типу.

На рис. 1 представлены спектры пленки ПВП при различных степенях абсорбции молекул  $D_2O$  в области  $1550-1750\text{ см}^{-1}$ , где проявляется наиболее интенсивная полоса полимера, обусловленная главным образом колебаниями  $\nu(C=O)$  лактамных колец (колебание амид I), а также в области  $2000-2800\text{ см}^{-1}$ , где расположены полосы колебаний  $\nu(OD)$  молекул  $D_2O$ , абсорбированных образцом. Частота максимума  $\nu_0$ , полуширина  $\Delta\nu_{1/2}$ , значение оптической плотности в максимуме, а также форма контура полосы  $\nu(C=O)$  существенно изменяются при изменении содержания воды, абсорбированной полимером. В свою очередь, и полимер оказывает влияние на спектральные свойства молекул воды — наблюдается изменение частот максимумов и контуров полос  $\nu(OD)$ .

Спектральные параметры полос поглощения полимера были количественно связаны с содержанием абсорбционной воды. Каждое равновесное

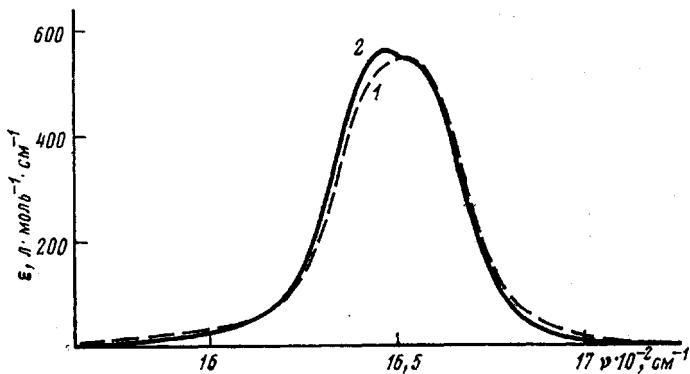


Рис. 2. Полосы поглощения  $\nu$  (C=O) ПВП в растворе D<sub>2</sub>O при 35° (1) и 5° (2); [ПВП]=123 моль/л ( $R_m=260$ )

состояние гидратированной пленки ПВП характеризовали величиной  $R_m$ , равной среднему числу молекул воды, приходящихся на одно звено полимера. Значения  $R_m$  определили экспериментально.

Полоса  $\nu$  (C=O) в спектре сильно гидратированной пленки ПВП характеризуется параметрами  $\nu_0=1652$  и  $\Delta\nu_{1/2}=38\text{ cm}^{-1}$ . В спектре полимера в D<sub>2</sub>O (35°) полоса  $\nu$  (C=O) имеет те же значения  $\nu_0$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$  и ту же форму контура (рис. 1 и 2). При увеличении содержания воды в пленке ПВП интегральная интенсивность полосы  $\nu$  (C=O) возрастает и при определенных степенях гидратации (значительно меньших чем гидратация, которой соответствует кривая 6 на рис. 1) практически не изменяется. Отсюда можно заключить, что полоса  $\nu$  (C=O) в спектрах ПВП в растворе и в сильно гидратированной пленке обладает одним и тем же значением интегрального мольного коэффициента поглощения  $B=(2,3/cl)\int D(\nu)d\nu$ .

Значение этого коэффициента измерено по спектрам растворов ПВП в D<sub>2</sub>O при 35° ( $B=(5,5\pm 0,2)\cdot 10^4\text{ л}\cdot \text{моль}^{-1}\cdot \text{см}^{-2}$ ). По величине коэффициента  $B$  и наблюдаемой интегральной интенсивности полосы  $\nu$  (C=O) в спектре сильно гидратированной пленки ПВП (рис. 1, кривая 6) легко рассчитать содержание полимерного вещества в слое, которое оставалось постоянным при всех степенях абсорбции воды пленкой высокомолекулярного ПВП.

Более сложную экспериментальную задачу представляло определение количества абсорбционной воды в пленке ПВП. В качестве системы, моделирующей состояние воды в пленке ПВП, были исследованы смеси D<sub>2</sub>O : МП с различным мольным отношением компонент  $R_m=[D_2O]:[MP]$ .

При увеличении концентрации молекул воды в смесях D<sub>2</sub>O : МП наблюдалась аналогичная картина смещения максимумов полос  $\nu$  (OD) и изменения формы их контуров. Интегральный коэффициент интенсивности полосы  $\nu$  (OD) весьма слабо зависит от  $R_m$ .

$R_m$	0,19	0,31	0,55	1,11	1,50	2,20	3,30	4,70
$B \cdot 10^{-4}$	4,2	4,2	4,3	4,5	4,7	4,6	4,7	4,8

Начиная с  $R_m>1,5$  значение  $B$  остается постоянным и практически совпадает со значением  $4,9\cdot 10^4\text{ л}\cdot \text{моль}^{-1}\cdot \text{см}^{-2}$ , которое было вычислено нами для чистой D<sub>2</sub>O на основании оптических постоянных воды, заимствованных из работы [10]. Усредненное значение коэффициента  $B=4,6\cdot 10^4\text{ л}\cdot \text{моль}^{-1}\cdot \text{см}^{-2}$  с достаточно высокой точностью может характеризовать поглощение молекул D<sub>2</sub>O в смесях D<sub>2</sub>O : МП в широком интервале значений  $R_m$  ( $0,2\leq R_m < \infty$ ). Приняв равенство значений коэффициентов  $B$  полос  $\nu$  (OD) молекул D<sub>2</sub>O в спектрах модельной системы и в спектрах гидратированного ПВП, можно рассчитать характеристики процесса абсорбции молекул воды полимером  $R_m=(5,5\cdot 10^4 S_{\nu(OD)})/(4,6\cdot 10^4 S_{\nu(C=O)})$ , где

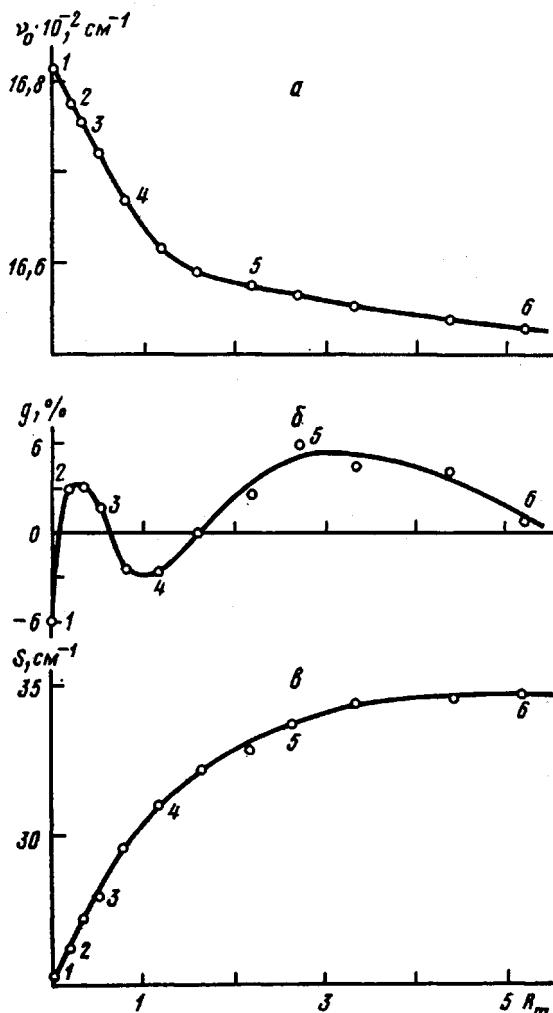


Рис. 3. Изменение частоты максимума  $v_0$  (а), параметра асимметрии  $g$  (б) и интегральной интенсивности  $S=\int D(v)d(v)$  (в) полосы  $\nu$  ( $C=O$ ) ПВП в зависимости от степени гидратации. Цифрами указаны значения параметров соответствующих полос, показанных на рис. 1, а

$S_{\nu(OD)}$  — наблюдаемая интегральная интенсивность полосы  $\nu$  (OD) в спектре гидратированной пленки ПВП,  $S_{\nu(C=O)}$  — наблюдаемая интегральная интенсивность полосы  $\nu$  ( $C=O$ ), измеренная в спектре сильногидратированной пленки ПВП.

Согласно проведенному расчету, спектральным кривым 1–6 на рис. 1 соответствуют значения  $R_m=0(1); 0,2(2); 0,5(3); 1,2(4); 2,7(5)$  и  $5,2(6)$ .

Степень гидратации полимера оказывает существенное влияние на спектральные параметры полосы  $\nu$  ( $C=O$ ) (рис. 3). Кривая  $\nu_0=f(R_m)$  имеет четко выраженный излом в области  $R_m=1$ . Для сухой пленки ( $R_m=0$ ) значение  $\nu_0=1682 \text{ см}^{-1}$ . Абсорбция полимером воды (в расчете одна молекула воды на одно звено ПВП) сопровождается низкочастотным сдвигом на  $20 \text{ см}^{-1}$ , дальнейшая абсорбция воды (до пяти молекул на одно звено ПВП) вызывает сдвиг всего лишь на  $10 \text{ см}^{-1}$ . Наиболее существенные изменения происходят с формой контура полосы. При  $R_m=0$ ,  $\Delta\nu_{\nu_0}=29 \text{ см}^{-1}$  асимметричный контур полосы (рис. 1, а, кривая 1) можно представить как состоящий из двух перекрывающихся компонент — сильной с  $\nu_0$  1680 и слабой с  $\nu_0 \sim 1695 \text{ см}^{-1}$ . При абсорбции одной молекулы воды на пять звеньев ПВП ( $R_m=0,2$ ) наблюдается резкое изменение контура полосы,

$\Delta\nu_{12}$  увеличивается до  $35 \text{ см}^{-1}$ , пиковая интенсивность полосы падает, она расширяется с низкочастотной стороны, где достаточно четко проявляется слабая компонента в виде перегиба около  $1660 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1, а, кривая 2). Можно предположить, что карбонильные группы полимера, которые в спектре сухой пленки имели полосу  $\sim 1695 \text{ см}^{-1}$ , в первую очередь связывают молекулы воды, им будет соответствовать полоса  $\sim 1660 \text{ см}^{-1}$ . Увеличение содержания воды в ПВП до  $R_m=0,5$  сопровождается значительным изменением контура полосы (рис. 1, а, кривая 3). Видно, что интенсивность компоненты полосы около  $1680 \text{ см}^{-1}$  уменьшилась, но при этом возросла интенсивность компоненты около  $1660 \text{ см}^{-1}$ , в результате наблюдаемая кривая стала уплощенной в области максимума. «Перекачка» интенсивностей указанных компонент полосы продолжается в процессе возрастания степени гидратации. Пиковая интенсивность компоненты полосы около  $1660 \text{ см}^{-1}$  начинает увеличиваться и уплощенность контура полосы исчезает. На следующих ступенях гидратации полимера появляется новая компонента около  $1640 \text{ см}^{-1}$ , которая вначале проявляется в виде слабо выраженного плача на низкочастотном склоне полосы, затем с увеличением  $R_m$  она продолжает расти и при  $R_m=5,2$  полоса вновь становится почти симметричной с уплощением в области максимума.

Степень асимметрии полосы может быть выражена через параметр

$$g = \frac{(\nu_h - \nu_0) - (\nu_0 - \nu_l)}{(\nu_h - \nu_l)} \cdot 100\%, \text{ где } \nu_0 \text{ — наблюданная частота максимума по-}$$

лосы,  $\nu_h$  и  $\nu_l$  — значения частот полосы, измеренные на уровне ее полувысоты, с высокочастотной ( $h$ ) и низкочастотной ( $l$ ) сторон относительно  $\nu_0$ . Зависимость  $g=f(R_m)$ , показанная на рис. 3, б, убедительно подтверждает развитое выше представление о механизме наблюдаемой трансформации формы контура полосы  $\nu(C=O)$  при изменении содержания в полимере абсорбционной воды. Контур полосы с увеличением  $R_m$  четырежды становится симметричным и трижды меняет знак асимметрии. Такой вид зависимости  $g=f(R_m)$  свидетельствует о существовании четырех — пяти индивидуальных полос  $\nu(C=O)$  с различными спектральными параметрами, что, в свою очередь, свидетельствует о соответствующем числе ассоциатов молекул воды с ПВП, состав и строение которых зависят от  $R_m$ . Получено прямое доказательство, что и в растворе полимера в  $D_2O$  (при  $R_m=260$ ) наблюдаемая полоса  $\nu(C=O)$  имеет сложную структуру (рис. 2). При понижении температуры раствора с  $35$  до  $5^\circ$  происходит четкое разделение полосы на две компоненты с частотами максимумов около  $1640$  и  $1660 \text{ см}^{-1}$ .

Зависимость интегральной интенсивности  $S=f(R_m)$  полосы  $\nu(C=O)$  представлена на рис. 3, в. Наиболее существенно интенсивность полосы возрастает в интервале значений  $0 < R_m < 2$ , при  $R_m > 3$  значение  $S$  практически остается неизменным. Выше полосе  $\nu(C=O)$  сильно гидратированного полимера ( $R_m=5,2$ ) было приписано значение коэффициента  $B=5,5 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ . Согласно экспериментальным данным, отношение интенсивностей полос  $\nu(C=O)$  в спектрах пленки ПВП с  $R_m=5,2$  и 0 составляет 1,37. Отсюда следует, что полимер, не содержащий воды, характеризуется полосой  $\nu(C=O)$  с коэффициентом  $B=4,0 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ . Близкое значение  $B$  получено для полосы  $\nu(C=O)$  ПВП в растворе  $CHCl_3$ , где  $B=4,2 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ .

Спектральная кривая жидкой  $D_2O$  в области частот  $\nu(OD)$  состоит из трех перекрывающихся полос с максимумами около  $2590$ ,  $2510$  и  $2430 \text{ см}^{-1}$ , которые относят соответственно к асимметричным ( $\nu_3$ ) и симметричным ( $\nu_1$ ) валентным колебаниям молекул  $D_2O$  и обертону плоскостного деформационного колебания DOD ( $2\nu_2$ ) [11]. Взаимодействие ПВП с молекулами воды оказывает существенное влияние на частоты  $\nu_1$  и  $\nu_3$  колебаний абсорбционной  $D_2O$  (рис. 1, б и 4). Но начиная с  $R_m > 2$  наблюдаемые значения частот  $\nu_1$  и  $\nu_3$  молекул абсорбционной  $D_2O$  практически

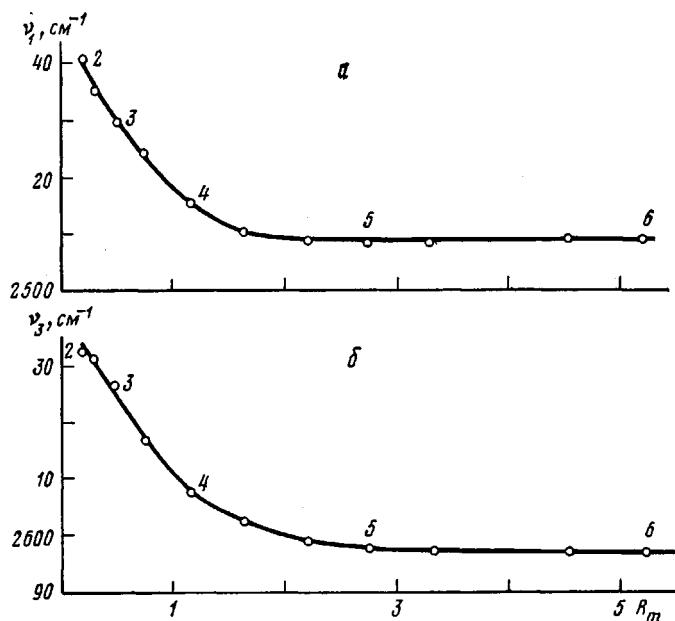


Рис. 4. Изменение частот максимумов полос  $\nu_1$  (а) и  $\nu_3$  (б) колебаний  $D_2O$  в зависимости от степени гидратации ПВП. Цифрами указаны значения частот соответствующих полос, показанных на рис. 1, б

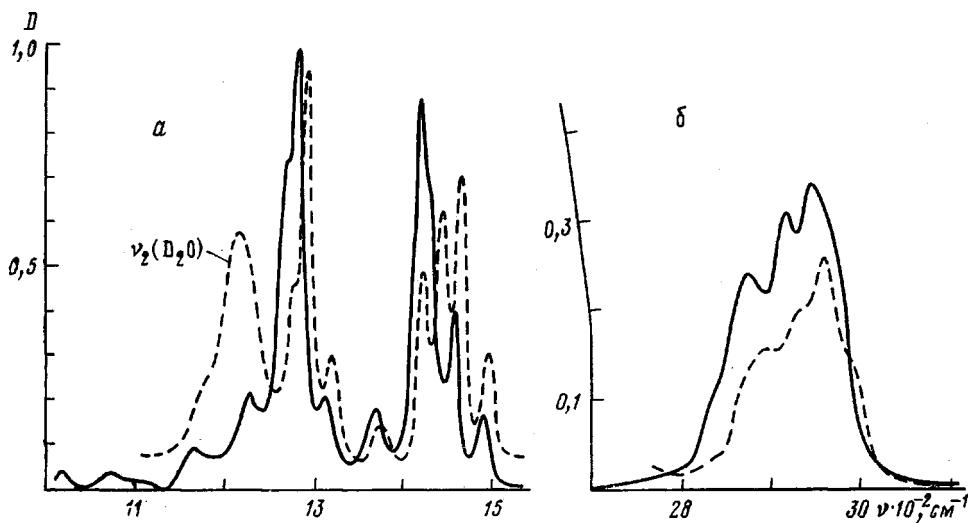


Рис. 5. ИК-спектры ПВП в областях  $1100-1500$  (а) и  $2800-3000\text{ cm}^{-1}$  (б) при степенях гидратации  $R_m=0$  (сплошная линия) и  $5$  (штриховая)

совпадают со значениями частот соответствующих полос чистой  $D_2O$ . Обращает на себя внимание изменение интенсивностей полос  $\nu_1$  и  $\nu_2$ . В спектре чистой  $D_2O$  полоса  $\nu_3$  проявляется в виде плеча на склоне полосы  $\nu_1$ . С уменьшением количества абсорбционной воды в полимере помимо высокочастотного смещения полос  $\nu_3$  и  $\nu_1$  наблюдается относительное перераспределение интенсивностей — в интервале  $0 < R_m < 1$  полоса  $\nu_3$  становится более интенсивной, чем полоса  $\nu_1$ . Кроме того, необходимо отметить, что при вычитании спектра  $D_2O$ , когда  $R_m=2,2$ , из спектра  $D_2O$ , когда  $R_m=5,2$ , дает разностную кривую, которая совпадает с кривой поглощения чистой  $D_2O$ . Таким образом, можно прийти к заключению, что на одно звено ПВП приходится два места связывания молекул воды.

Значительные изменения наблюдаются и в других областях спектра ПВП при его гидратации. На рис. 5 представлены спектры пленки полимера в областях 1000–1500 и 2800–3000  $\text{см}^{-1}$  для двух крайних степеней абсорбции  $\text{D}_2\text{O}$  ( $R_m=0$  и 5). Полосы ПВП в этих областях спектра менее интенсивны, чем полосы  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , поэтому была исследована пленка с толщиной в 4 раза больше. Спектры промежуточных степеней гидратации не приведены, поскольку не было обнаружено резких спектральных изменений в зависимости от  $R_m$ . Важно подчеркнуть, что вид спектра ПВП при  $R_m=5$  соответствует спектру ПВП в растворе  $\text{D}_2\text{O}$  [12]. Совпадение спектров еще раз убедительно подтверждает правомочность использования значения коэффициента  $B$  полосы  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , измеренного для раствора ПВП в  $\text{D}_2\text{O}$  при анализе спектров его пленки, когда  $R_m=5$ .

В отличие от низкочастотного сдвига полосы  $\nu(\text{C}=\text{O})$  при увеличении степени гидратации пленки все остальные полосы полимера смещаются в пределах 4–13  $\text{см}^{-1}$  в противоположном направлении (рис. 5). Наблюдаемые изменения частот и интенсивностей полностью обратимы и зависят только от степени гидратации полимера. Наиболее поразительные изменения обнаружены в областях 1400–1500 и 2800–3000  $\text{см}^{-1}$ , где расположены соответственно частоты плоскостных деформационных и валентных колебаний метиленовых групп полимера. Звено ПВП содержит четыре  $\text{CH}_2$ -группы, одна из которых принадлежит основной цепи ( $\text{C}'\text{H}_2$ ), а остальные – лактамному привеску ( $\text{C}''\text{H}_2$ ,  $\text{C}^{\circ}\text{H}_2$ ,  $\text{C}'\text{H}_2$ ). Ввиду химической неэквивалентности  $\text{CH}_2$ -групп звена следует ожидать, что частоты их колебаний будут различаться. Действительно, в спектре ПВП в области 1400–1500  $\text{см}^{-1}$  присутствуют четыре полосы.

При гидратации ПВП интенсивность полосы 1424  $\text{см}^{-1}$  значительно уменьшается, ее максимум сдвигается к 1428  $\text{см}^{-1}$ ; соседняя полоса, проявляющаяся в спектре безводного полимера в виде плеча  $\sim 1435 \text{ см}^{-1}$  смещается до 1448  $\text{см}^{-1}$ , а ее интенсивность, по-видимому, увеличивается; интенсивности полос 1462 и 1496  $\text{см}^{-1}$  возрастают, их максимумы соответственно сдвигаются к 1469 и 1500  $\text{см}^{-1}$ .

Перераспределение интенсивностей полос  $\delta(\text{CH}_2)$  сопровождается значительным общим падением интенсивности перекрывающихся полос валентных колебаний  $\nu_s$  и  $\nu_{as}$  групп  $\text{CH}_2$ .

Ранее отмечалось [13], что при взаимодействии молекул  $\text{D}_2\text{O}$  с N- этил-пирролидоном наблюдается уменьшение интенсивности полосы при 1425  $\text{см}^{-1}$  без существенных изменений параметров соседних полос. Там же были качественно сопоставлены спектры сухой пленки ПВП и его раствора в  $\text{D}_2\text{O}$  (спектры не опубликованы) и было указано на аналогичное поведение соответствующих полос полимера. Исходя из предположения, что колебания  $\delta(\text{CH}_2)$  нечувствительны к гидратации лактамного кольца, автор отнес полосу 1425  $\text{см}^{-1}$  к колебанию  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , объясняя падение интенсивности полосы при гидратации образованием комплекса молекулы воды с лактамным кольцом через неподеленную пару электронов атома азота. Как показано в настоящем исследовании, реальная картина спектральных изменений намного сложнее. Колебания  $\text{CH}_2$ -групп ПВП столь же чувствительны к гидратации полимера, как и колебания  $\nu(\text{C}=\text{O})$ . Таким образом, полосу 1425  $\text{см}^{-1}$  разумно отнести к колебанию  $\delta(\text{C}''\text{H}_2)$ . Это согласуется с отнесением соответствующей полосы в спектре  $\alpha$ -пирролидона [14], сделанного на основании известного факта, что полоса деформационных колебаний метиленовых групп, непосредственно присоединенных к карбонилу, смещена в сторону меньших частот приблизительно на 40  $\text{см}^{-1}$  по сравнению с частотой полосы колебаний  $\delta(\text{CH}_2)$  углеводородов при 1460  $\text{см}^{-1}$  [15]. Деформационные колебания  $\text{CH}_2$ -групп ПВП в  $\beta$ -положении колец в основной цепи должны проявляться в области  $\sim 1460 \text{ см}^{-1}$ , что и наблюдается в спектре полимера. Полосу около 1440  $\text{см}^{-1}$ , по-видимому, следует связать с колебаниями  $\text{C}'\text{H}_2$ -групп, так как уменьшенное значение частоты  $\delta(\text{C}'\text{H}_2)$  колебания может быть объ-

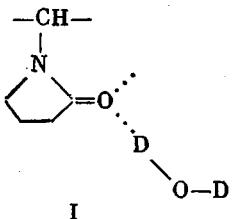
яснено влиянием полярной амидной группы [15]. Отнесение полосы около  $1500 \text{ см}^{-1}$  к чисто деформационному колебанию  $\text{CH}_2$ -групп затруднительно из-за слишком высокого значения частоты этой полосы. Можно предположить, что при колебании с частотой  $\sim 1500 \text{ см}^{-1}$  кроме угла  $\text{HCH}$  изменяются и другие колебательные координаты.

Образование водородной связи между карбонильной и протонодонорной группами вызывает уменьшение частоты колебаний  $\nu(\text{C=O})$  по сравнению с частотой неассоциированной группы [16]. Очевидно, что наблюдаемое уменьшение частоты  $\nu(\text{C=O})$  при гидратации ПВП обусловлено образованием водородных связей между карбонильными группами полимера и молекулами воды, которые в нашем случае выступают донорами дейтонов. Одним из важных спектроскопических признаков образования донорно-акцепторной связи типа  $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}-\text{C}$  ( $\text{X}$  и  $\text{Y}$  – атомы  $\text{O}$  или  $\text{N}$ ) является также возрастание интенсивности полосы  $\nu(\text{XH})$  [17]. Влияние водородной связи на интенсивность полосы колебания  $\nu(\text{YC})$  экспериментально почти не исследовано, хотя с теоретической точки зрения [17] на этой полосе следует ожидать тот же эффект, что и на полосе  $\nu(\text{XH})$ , но в меньшей степени. Действительно, ассоциация карбоксильных групп ПВП с молекулами воды вызывает увеличение интенсивности полосы  $\nu(\text{C=O})$  в 1,4 раза (рис. 3, *в*).

Донорно-акцепторное взаимодействие между ПВП и молекулами воды может реализоваться через две неподеленные пары электронов атомов кислорода (обе  $sp^2$ -орбитали расположены в плоскости лактамного кольца) и, возможно, через неподеленную пару электронов атомов азота. Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что звено ПВП имеет две вакансии для связывания молекул воды. Наиболее вероятными местами связывания должны быть неподеленные пары электронов атома кислорода карбонильной группы. Теоретический конформационный анализ позволил установить, что карбонильные атомы кислорода ПВП не имеют стерических препятствий для контакта с молекулами растворителя, тогда как атомы азота полимера мало доступны даже для таких небольших молекул, как молекулы воды [18]. Неподеленные  $p$ -электроны атома азота в амидной группе частично делокализованы из-за резонанса структур  $\text{N}-\text{C=O}\rightleftharpoons\text{N}^+=\text{C}-\text{O}^-$ , поэтому водородная связь молекулы воды с атомом азота амидной группы энергетически менее выгодна, чем с атомом кислорода. В спектрах отсутствуют спектроскопические признаки, указывающие на участие неподеленных  $p$ -электронов атомов азота в гидратации ПВП. По мере увеличения  $R_m$  наблюдается уменьшение частоты и возрастание интенсивности полосы  $\nu(\text{C=O})$ , что хорошо объясняется ассоциацией молекул воды с атомами кислорода карбонильных групп ПВП. При образовании водородных связей молекул воды с атомами азота полимера следует ожидать противоположных изменений частоты и интенсивности  $\nu(\text{C=O})$ . При этом взаимодействии степень делокализации  $p$ -электронов атома азота уменьшается и возрастает весовой вклад резонансной структуры  $\text{N}-\text{C=O}$ , следствием чего должно быть возрастание частоты и уменьшение интенсивности полосы  $\nu(\text{C=O})$ , что не наблюдается в действительности.

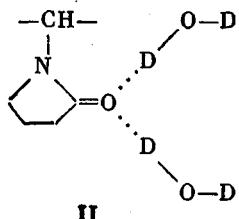
Существование дискретного ряда полос  $\nu(\text{C=O})$  ПВП в интервале  $0 \leq R_m \leq 260$  с частотами  $\sim 1695, 1680, 1660$  и  $1640 \text{ см}^{-1}$  может быть отнесено к нескольким состояниям лактамных колец полимера. Наиболее высокочастотную компоненту ( $1695 \text{ см}^{-1}$ ), наблюданную в спектре безводного ПВП следует приписать карбонильным группам, которые свободны от донорно-акцепторного взаимодействия. Меньшему значению частоты основной компоненты в спектре безводного ПВП ( $1680 \text{ см}^{-1}$ ) может отвечать слабое донорно-акцепторное взаимодействие карбонильных групп с протонами метиленовых групп полимера. Это значение близко к значению частоты полосы  $\nu(\text{C=O})$  ПВП ( $1677 \text{ см}^{-1}$ ), когда полимер взаимодействует с таким слабым донором протонов, как  $\text{CHCl}_3$ . Водородные

связи типа  $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$  были обнаружены в коллагенах, имеющих родственные элементы структуры [19]. Полоса  $1660 \text{ cm}^{-1}$ , появляющаяся в спектре ПВП при малых степенях гидратации, может быть отнесена к колебаниям  $\nu(\text{C}=\text{O})$  в ассоциатах типа



I

Полосу  $1640 \text{ cm}^{-1}$ , которая становится заметной в спектре ПВП начиная приблизительно с  $R_m > 1,7$ , можно связать с ассоциатами типа



II

В растворе ПВП в  $\text{D}_2\text{O}$  наблюдается равновесие ассоциатов I=II, которое при понижении температуры сдвигается в сторону ассоциата II.

Можно заключить, что в растворе ПВП первый гидратный слой состоит из одной-двух молекул воды. Если учесть, что интенсивность полосы  $\nu(\text{C}=\text{O})$  перестает расти при  $R_m \approx 5$  (рис. 3, б), тогда второй гидратный слой включает две-три молекулы воды. Влияние молекул воды второго слоя на интенсивность полосы  $\nu(\text{C}=\text{O})$  объясняется тем, что образование водородных связей между молекулами второго и первого слоев увеличивает протоно(дайтоно)-донорную способность последних в водородных комплексах  $\text{C}=\text{O}\cdots\text{D}-\text{O}$ .

Вызывает затруднение трактовка изменений частот полос валентных и деформационных колебаний метиленовых групп ПВП, обнаруженная при взаимодействии полимера с молекулами воды. Увеличение интенсивности полос  $\nu(\text{CH})$  и их низкочастотный сдвиг в спектре безводного ПВП могут быть вызваны донорно-акцепторными взаимодействиями типа  $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$ . Сложная картина спектральных изменений в области частот колебаний  $\delta(\text{CH}_2)$  также заставляет предполагать действие иных факторов. В частности, образование водородных связей между карбонильными группами и молекулами воды вследствие перераспределения электронной плотности на атомах О и С карбонильной группы может сопровождаться изменением электронной плотности на остальных атомах кольца.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт технологии кровезаменителей  
и гормональных препаратов

Поступила в редакцию  
16 XI 1979

#### Литература

1. P. Moleynieux, In Water. A comprehensive treatise, v. 4, ed by F. Franks, Plenum Press, N. Y., 1975, стр. 650.
2. Ф. Н. Сидельковская, Химия N-винилпирролидона и его полимеров, «Наука», 1967.
3. M. Dole, I. L. Faller, J. Amer. Chem. Soc., 72, 414, 1950.
4. H. H. G. Jellinek et al., Kolloid-Z., 220, 122, 1967; 232, 758, 1969.
5. R. L. Riley, C. R. Lyons, U. Merten, Desalination, 8, 177, 1970.
6. J. D. Worley, I. M. Klotz, J. Chem. Phys., 45, 2868, 1966.
7. J. A. Glasel, J. Amer. Chem. Soc., 92, 375, 1970.
8. D. D. Eley, M. J. Hey, B. L. Winteringham, J. Solution Chem., 5, 787, 1976.

9. В. А. Гранжан, О. Г. Кириллова, Ж. прикл. химии, 39, 1399, 1966.
  10. В. Н. Золотарев, А. В. Демин, Оптика и спектроскопия, 43, 271, 1977.
  11. Г. В. Юхневич, Инфракрасная спектроскопия воды, «Наука», 1973.
  12. А. М. Овсепян, В. В. Кобяков, В. И. Дубровин, В. П. Панов, Хим.-фарм. ж., 1978, № 11, 121.
  13. W. G. Rotshild, J. Amer. Chem. Soc., 94, 8676, 1972.
  14. M. Rey-Lafon, M. T. Forel, J. Lascombe, J. chim. Phys., 64, 1435, 1967.
  15. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
  16. Л. Беллами, Новые данные по ИК-спектроскопии сложных молекул, «Мир», 1971, стр. 134.
  17. Дж. Пиментел, О. Мак-Келлан, Водородная связь, «Мир», 1964, стр. 212.
  18. В. И. Дубровин, В. П. Панов, Высокомолек. соед., A21, 2341, 1979.
  19. G. N. Ramachandran, C. Ramakrishnan, In Fibrous Proteins, ed by W. Crewther, Butterworths, 1967, p. 71.
- 

## STUDY OF THE HYDRATION OF POLY-N-VINYLPYRROLIDONE BY IR-SPECTROSCOPY METHOD

*Kobyakov V. V., Ovsepyan A. M., Panov V. P.*

### Summary

The interaction between poly-N-vinylpyrrolidone (PVP) and D<sub>2</sub>O molecules has been studied by IR-spectroscopy method. The spectral parameters of absorption bands of PVP in the spectra of hydrated polymer films and solutions at various molar ratios  $R_m = [D_2O] : [PVP]$ ,  $0 \leq R_m \leq 260$ , are measured. Various states of lactam rings of PVP depending on  $R_m$  are found. At  $R_m=0$  the main part of C=O groups in PVP slightly interacts with CH<sub>2</sub> groups of the polymer by donor-acceptor mechanism, while another part of C=O groups is free. The hydration of PVP is realized by means of two unshared pairs of carbonyl oxygens electrons (the unshared pairs of p-electrons of nitrogen atoms do not take part in the polymer hydration). At low degrees of hydration ( $R_m < 1.7$ ) of PVP films the associates of lactam residues with one water molecule are revealed, while at  $R_m > 1.7$  – with two molecules. In the solution of PVP in water ( $R_m = 260$ ) the associates with one and two water molecules are in equilibrium. At decreasing of the solution temperature this equilibrium is displaced to the formation of the associates with two molecules of water.

---