

УДК 541.

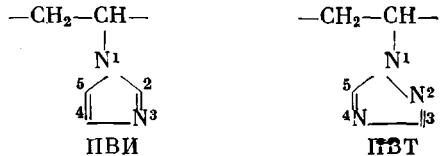
**ТЕРМОДИНАМИКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ПОЛИ-1-ВИНИЛИМИДАЗОЛА
И ПОЛИ-1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА**

Тагер А. А., Сафонов А. П., Лопырев В. А.,
Ермакова Т. Г., Татарова Л. А., Кашик Т. Н.

Проведены термодинамические исследования водных растворов поли-1-венилимидазола и поли-1-венил-1,2,4-триазола. Определены энталпии, парциальные энталпии, энтропии и энергии Гиббса смешения обоих полимеров с водой при 298 К во всей области составов. Все термодинамические функции смешения этих полимеров отрицательны, что объясняется образованием водородных связей между атомами азота гетероциклических звеньев и молекулами воды. Поли-1-венилимидазол характеризуется большим сродством к воде по сравнению с поли-1-венил-1,2,4-триазолом, что согласуется с большей основностью имидазольного цикла по сравнению с триазольным.

Поли-1-венилимидазол (ПВИ) и поли-1-венил-1,2,4-триазол (ПВТ) обладают комплексом ценных свойств. На базе ПВИ получены полимерные красители, катализаторы и ионообменные смолы [1]. ПВИ и ПВТ используют в качестве моделей биологически активных макромолекул [2], носителей лекарственных веществ [3], закалочных сред [4], они образуют комплексы с ионами переходных металлов [5] и другими полимерами [6]. Однако несмотря на их большое практическое значение, термодинамика водных растворов не изучена.

Цель данной работы — определение энергии Гиббса, энталпии, энтропии смешения с водой ПВИ и ПВТ, химическое строение звеньев которых приведено ниже.



Как показано в работе [7], ПВИ обладает высокой термодинамической гибкостью, его сегмент Куна, определенный для раствора в этаноле равен 2,0 нм. Величина оптической анизотропии цепи ПВИ свидетельствует о свободном вращении пятичленного бокового цикла вокруг связи, соединяющей его с главной цепью макромолекулы. Сегмент Куна ПВТ, определенный в водном растворе, равен 3,3 нм [8], т. е. он также обладает высокой термодинамической гибкостью. Исследуемые полимеры при комнатной температуре смешиваются с водой во всех отношениях.

Энергию Гиббса смешения ПВИ и ПВТ с водой рассчитывали на основании данных о сорбции на них водяных паров, энталпию смешения определяли калориметрически, энтропию смешения рассчитывали на основании уравнения

$$\Delta G^m = \Delta H^m - T\Delta S^m$$

ПВИ синтезирован радикальной полимеризацией 1-венилимидазола по методике, описанной в работе [9], и очищен многократным переосаждением из абсолютного этанола в сухой ацетон. ПВТ получен по методике работы [10] и очищен переосаждением из сухого ДМФА в смесь абсолютного этанола и сухого ацетона в соотношении 1 : 3. Следы воды удаляли азеотропной перегонкой с бензолом. Непосредственно

перед термодинамическими измерениями полимеры высушивали до постоянного веса при 320 К и остаточном давлении ~ 10 Па.

ММ полимеров определяли на ультрацентрифуге МОМ-3170. Средневесовое значение ММ, определенное по соотношению коэффициентов седиментации и диффузии, составило $2,07 \cdot 10^4$ для ПВИ и $6,95 \cdot 10^4$ для ПВТ. Из результатов определения ММР было найдено отношение M_w/M_n , которое составило для ПВИ 1,76 и для ПВТ 1,58.

Рентгенографически было показано, что оба исследованных полимера имели аморфную структуру.

Для термодинамических измерений использовали трижды перегнанную воду. Сорбционные измерения проводили весовым вариантом сорбционного метода с использованием дифференциального оптического манометра при 298 К и при остаточном давлении 10^{-2} Па [11]. Погрешность измерений $<2\%$.

На основании изотерм сорбции по приведенным ниже уравнениям рассчитывали изменение химических потенциалов воды $\Delta\mu_1$ и полимера $\Delta\mu_2$, а также среднюю энергию Гиббса смешения ΔG^m [12]

$$\Delta\mu_1 = \frac{RT}{M_1} \ln \frac{p_1}{p_1^0} \quad (1)$$

$$\Delta\mu_2 = \int_{-\infty}^{\omega_1} \frac{\omega_1}{\omega_2} d\Delta\mu_1 \quad (2)$$

$$\Delta G^m = \omega_1 \Delta\mu_1 + \omega_2 \Delta\mu_2, \quad (3)$$

где M_1 – ММ воды; p_1 – давление паров воды над раствором заданной концентрации при 298 К; p_1^0 – давление насыщенных паров воды при той же температуре; ω_1 – весовая доля воды в растворе заданной концентрации; ω_2 – весовая доля полимера. Уравнение (2) интегрировали с введением поправки на неучтенную площадь [12].

Интегральные теплоты растворения полимеров в большом количестве растворителя и интегральные теплоты разбавления растворов заданной концентрации измеряли на калориметре типа Тиана – Кальве с чувствительностью ячеек 0,032 В/Вт при 298 К [13]. Погрешность измерений $<2\%$.

Средние энталпии смешения полимеров с водой рассчитывали из интегральных теплот растворения $\Delta H_{раст}$ и разбавления $\Delta H_{разб}$ по методу, изложенному в работе [12], по уравнению

$$\Delta H^m = (\Delta H_{раст} - \Delta H_{разб}) \omega_2$$

Парциальную энталпию воды рассчитывали непосредственно из концентрационной зависимости теплот разбавления следующим образом:

$$\Delta H_1 = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial m_1} \right)_{m_2, p, T} = \left(\frac{\partial (\Delta H_{раст} - \Delta H_{разб}) m_2}{\partial m_1} \right)_{m_2, p, T}$$

При дифференцировании в этих условиях

$$\partial m_1 = \partial (1/\omega_2) m_2$$

Учитывая, что $\Delta H_{раст}$ не зависит от концентрации, окончательно имеем

$$\Delta H_1 = - \left(\frac{\partial \Delta H_{разб}}{\partial (1/\omega_2)} \right)_{m_2, p, T} = \left(\frac{\partial \Delta H_{разб}}{\partial \omega_2} \right)_{m_2, p, T} \cdot \omega_2^2$$

Парциальную энталпию полимеров рассчитывали по уравнению

$$\Delta H_2 = \frac{1}{\omega_2} (\Delta H^m - \Delta H_1 \omega_1)$$

Все расчеты проводили на ЭВМ.

На рис. 1 приведены изотермы сорбции паров воды образцами ПВИ и ПВТ при 298 К. Они имеют вид вогнутых кривых, асимптотически возрастающих при $p_1/p_1^0 \rightarrow 1$, что согласуется с неограниченным растворением полимеров в воде.

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости теплот разбавления растворов ПВИ и ПВТ. Видно, что тепловые эффекты в обоих случаях отрицательны, что говорит о сильном энергетическом взаимодействии изученных полимеров с водой. Следует отметить, что тепловые эффекты наблюдались вплоть до очень разбавленных растворов. Концентрационная зависимость теплот разбавления для ПВИ имеет вид плавной вогнутой кривой, на аналогичной кривой для ПВТ имеется перегиб, происхождение которого будет обсуждено ниже.

Концентрационные зависимости энталпий, энтропий и энергий Гиббса растворения ПВИ и ПВТ в воде при 298 К представлены на рис. 3. Видно,

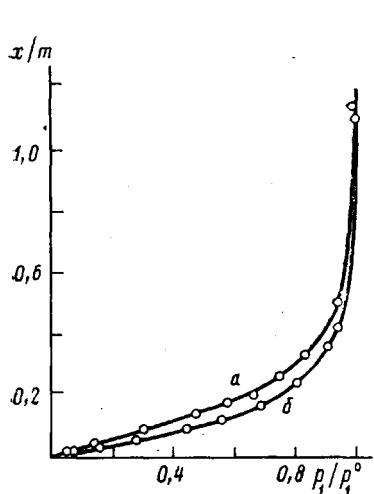


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды на образцах ПВИ (a) и ПВТ (b) при 298 К

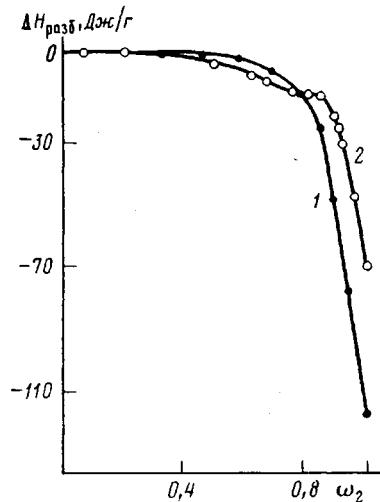


Рис. 2. Концентрационные зависимости теплот разбавления водных растворов ПВИ (1) и ПВТ (2) при 298 К

что для обеих систем все параметры смешения лежат в отрицательной области. Зависимости ΔH^m , $T\Delta S^m$, ΔG^m для ПВИ (рис. 3, a) и ΔG^m для ПВТ (рис. 3, б) имеют вид плавных кривых, на зависимостях ΔH^m и $T\Delta S^m$ для ПВТ (рис. 3, б) имеется перегиб. Кривые ΔH^m , $T\Delta S^m$ и ΔG^m для ПВИ лежат ниже соответствующих кривых для ПВТ.

Для водных растворов низкомолекулярных соединений было показано [14], что отрицательные значения энталпии и энтропии смешения могут быть связаны как с сильным энергетическим взаимодействием компонентов в растворе, так и с явлением гидрофобной гидратации, т. е. уплотнением и упрочнением структуры воды вокруг молекул растворенного вещества, слабо взаимодействующего с молекулами воды. Это зависит от соотношения энергий водородных связей между молекулами воды и растворенного вещества и водородных связей в чистой воде. Так, энергия Н-связей между молекулами воды и простых эфиров меньше, чем энергия Н-связей между молекулами воды и неподеленными электронными парами атомов азота выше, чем энергия Н-связей молекул воды друг с другом, что и обуславливает экзотермический эффект смешения в данном случае.

Аналогично этому, экзотермический тепловой эффект и отрицательную энтропию смешения ПЭО с водой связывают с гидрофобной гидратацией [15]. В отличие от ПЭО экзотермический тепловой эффект растворения ПВИ и ПВТ в воде связан, по-видимому, с сильным энергетическим взаимодействием звеньев полимеров с молекулами воды за счет образования Н-связей с участием неподеленных электронных пар атомов азота гетероциклов и атомов водорода воды. Сильное энергетическое взаимодействие обуславливает упорядочение и большие отрицательные значения некомбинаториальной энтропии смешения так, что несмотря на то что полимеры гибкоцепные, значения ΔS^m существенно отрицательны. Соотношение величин ΔH^m и $T\Delta S^m$ таково, что энергия Гиббса смешения ПВИ и ПВТ с водой отрицательна во всей области составов и вид концентрационной зависимости свидетельствует о термодинамической устойчивости растворов.

Из сопоставления рис. 3, a и б следует, что величины ΔH^m , $T\Delta S^m$ и ΔG^m зависят от химического строения звеньев изученных полимеров.

В звеньях ПВИ и ПВТ атом азота, связанный с главной цепью ($N=1$), не может взаимодействовать с молекулами воды, так как его неподеленная электронная пара участвует в образовании ароматического секстета гетероцикла. В случае ПВИ Н-связи с молекулами воды могут быть образованы за счет неподеленной электронной пары атома N-3. Известно, что

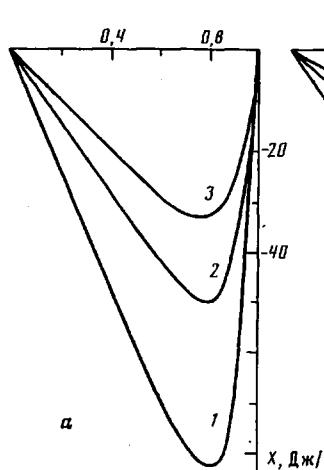
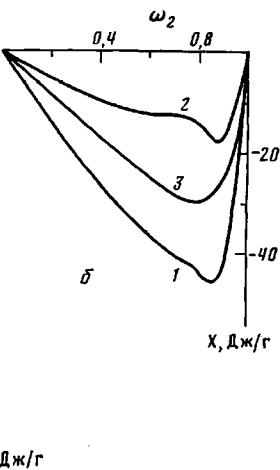


Рис. 3



б

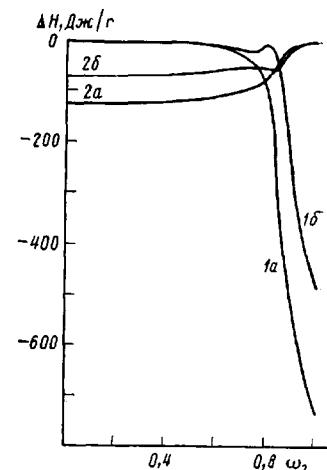


Рис. 4

Рис. 3. Концентрационные зависимости X : энталпии ΔH^m (1), энтропии $T\Delta S^m$ (2) и энергии Гиббса ΔG^m (3) смешения с водой ПВИ (а) и ПВТ (б) при 298 К

Рис. 4. Концентрационные зависимости парциальных энталпий ΔH воды (1) и полимера (2) для водных растворов ПВИ (а) и ПВТ (б) при 298 К

у 1-замещенных 1,2,4-триазолов максимальная электронная плотность у N-4 [16]. Поэтому логично предположить, что водородные связи в случае ПВТ образуются с участием неподеленной электронной пары именно этого атома.

Как следует из рис. 3, а, концентрационные зависимости ΔH^m , $T\Delta S^m$ и ΔG^m смешения ПВИ с водой имеют минимум при концентрации 80% полимера в смеси. Это свидетельствует в пользу того, что с одним звеном ПВИ наиболее энергетически сильно взаимодействует одна молекула воды. На концентрационных зависимостях ΔH^m и $T\Delta S^m$ смешения ПВТ с водой (рис. 3, б) также имеется минимум в области 80% полимера в смеси, свидетельствующий о связывании звеном одной молекулы воды, но имеется и вырожденный минимум при 70% полимера в смеси, свидетельствующий об образовании некоторой доли структуры с двумя молекулами воды на одно звено ПВТ. В этой области составов наблюдаются экстремумы на концентрационных зависимостях парциальных энталпий для системы ПВТ – вода, которые отсутствуют для системы ПВИ – вода (рис. 4). Однако образование структуры с двумя молекулами воды на звено ПВТ менее энергетически выгодно, чем образование структуры с одной молекулой воды на звено, что обусловлено малой электронной плотностью атома N-2.

Однако помимо общего числа водородных связей, образующихся в растворе, имеет значение и их прочность, зависящая от электронодонорной способности атомов азота.

Хорошо известна взаимосвязь между основностью органических соединений и прочностью водородной связи [17]. Основность имидазола на ~5 порядков выше, чем у 1,2,4-триазола [18]. Отсюда становится понятным более высокое сродство к воде у ПВИ по сравнению с ПВТ (рис. 1).

Из сопоставления рис. 3, а и б видно, что абсолютные значения ΔH , $T\Delta S$, ΔG смешения для ПВИ больше, чем для ПВТ. Наглядно это пред-

Термодинамические функции растворения ПВИ и ПВТ в воде при 298 К

Полимер	ΔH	$T\Delta S$	ΔG
	Дж/г полимера		
ПВИ	-119,0	-74,9	-44,1
ПВТ	-68,9	-34,1	-37,8

ставлено в таблице. Ее данные свидетельствуют о том, что несмотря на несколько большее число водородных связей в растворе, образуемых каждым звеном ПВТ, эти связи существенно слабее, чем в случае ПВИ, что хорошо согласуется с данными по их основности [18].

ЛИТЕРАТУРА

1. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М., 1972. С. 406.
2. Overberger C. G., Podsiadly C. J. // Bioorgan. Chem. 1974. V. 3. № 1. P. 16.
3. Ludwick A. G., Overberger C. G. // Rev. roum. chim. 1980. V. 25. № 7. P. 1011.
4. Воронков М. Г., Лопырев В. А., Кухарская Э. В., Ермакова Т. Г., Татарова Л. А., Звягин В. Б., Воронкова В. М. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 1. С. 190.
5. Кокорин А. И., Полинский А. С., Пшежецкий В. С., Кузнецова Н. П., Ермакова Т. Г., Лопырев В. А., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1834.
6. Нефедов Н. К., Татарова Л. А., Ермакова Т. Г., Касаинин В. А., Лопырев В. А. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Интерполимерные комплексы». М., 1984. С. 61.
7. Эскин В. Е., Магарик С. Я., Жураев У. Б., Рудковская Г. Д. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2219.
8. Татарова Л. А., Ермакова Т. Г., Кедрина Н. Ф., Касаинин В. А., Новиков Д. Д., Лопырев В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 9. С. 697.
9. Скушинская А. И., Домнина Е. С., Скворцова Г. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 5. С. 372.
10. Татарова Л. А., Ермакова Т. Г., Берлин А. А., Разводовский Е. Ф., Лопырев В. А., Кедрина Н. Ф., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2205.
11. Тагер А. А., Адамова Л. В., Крякунов А. А., Гриншпан Д. Д., Савицкая Г. А., Капуцкий Ф. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 8. С. 593.
12. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. перераб. М., 1978. С. 544.
13. Бессонов Ю. С. Дис... канд. хим. наук. Свердловск: Урал. ун-т, 1974.
14. Белоусов В. П., Панов М. Ю. Термодинамика водных растворов незелектролитов. Л., 1983. С. 264.
15. Kjellander R., Florin E. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1981. V. 77. № 9. P. 2053.
16. Templ C. // Chem. of Heterocycl. Compounds. 1981. V. 37. P. 79.
17. Эпштейн Л. М. Водородная связь. М., 1981. С. 255.
18. Общая органическая химия. Т. 8. Пер. с англ. под ред. Кочеткова Н. К. М., 1985. С. 437.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
9.VI.1986

Иркутский институт органической химии
СО АН СССР

THERMODYNAMICS OF AQUEOUS SOLUTIONS OF POLY-1-VINYLIMIDAZOL AND POLY-1-VINYL-1,2,4-TRIAZOL

Tager A. A., Safronov A. P., Lopyrev V. A., Yermakova T. G.,
Tatarova L. A., Kashik T. N.

Summary

Thermodynamics of aqueous solutions of poly-1-vinylimidazol (PVI) and poly-1-vinyl-1,2,4-triazol (PVT) has been studied. Enthalpies, partial enthalpies, entropies and Gibbs energies of mixing of PVI and PVT with water at 298 K have been determined for all the composition range. All thermodynamic functions of mixing for both polymers are negative due to formation of hydrogen bonds between nitrogen atoms of heterocyclic units and water molecules. The high affinity of PVI to water comparing with PVT is shown being in agreement with higher activity of the imidazol cycle comparing with triazol one.