

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXX

1988

№ 11

УДК 541.64:536.7

ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИ-1-ВИНИЛПИРАЗОЛА, ПОЛИ-1-ВИНИЛИМИДАЗОЛА И ПОЛИ-1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА В ОРГАНИЧЕСКИХ ДОНОРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

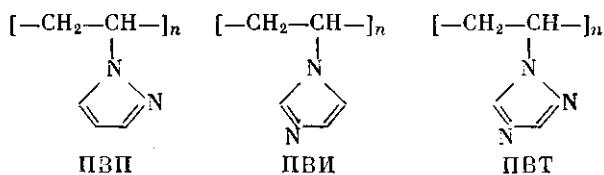
Сафонов А. П., Тагер А. А., Войт В. В., Лопырев В. А.,
Ермакова Т. Г., Татарова Л. А., Шаглаева Н. С.

Изучена концентрационная зависимость энталпии растворения и парциальных энталпий полимера и растворителя для растворов поли-1-винилпиразола, поли-1-венилимидаэзола, поли-1-венил-1,2,4-триазола в диметилформамиде, диметилацетамиде, 1-метил-2-пирролидоне при 298 К. Растворение во всех случаях сопровождается большими экзотермическими эффектами, указывающими на наличие донорно-акцепторного взаимодействия между молекулами растворителя и полимера.

Исследование термодинамики растворов поливинилазолов только начинается. Так, недавно были изучены термодинамические свойства растворов поли-1-венилимидаэзола (ПВИ) и поли-1-венил-1,2,4-триазола (ПВТ) в воде [1]. Эти гибкоцепные полимеры [2, 3] хорошо растворимы в воде вследствие образования водородных связей, являясь при этом акцепторами протонов воды, т. е. проявляют основные свойства. Представляет интерес поведение поливинилазолов в неводных донорных растворителях.

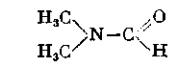
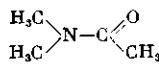
Цель настоящей работы — термохимическое исследование растворов ПВИ, ПВТ и поли-1-винилпиразола (ПВП) в сильнодонорных растворителях ДМФА, DMAA, 1-метил-2-пирролидоне (МП). Все три полимера в этих жидкостях неограниченно растворяются в диапазоне температур 270–400 К.

Химические формулы звеньев полимеров приведены ниже.



Характеристики растворителей

Таблица I

Растворитель	Химическая формула	Показатель преломления	Донорное число [9]	Акцепторное число [9]
ДМФА		1,4303 [10]	26,6	16,0
DMAA		1,4356 [10]	27,8	13,6
МП		1,4710 [11]	27,3	13,3

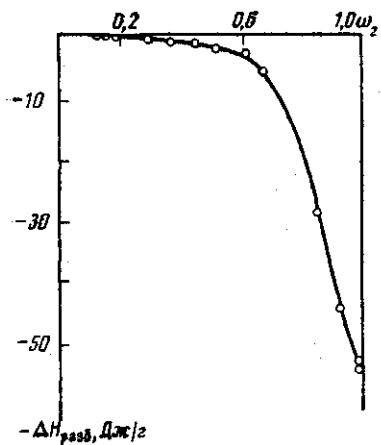


Рис. 1

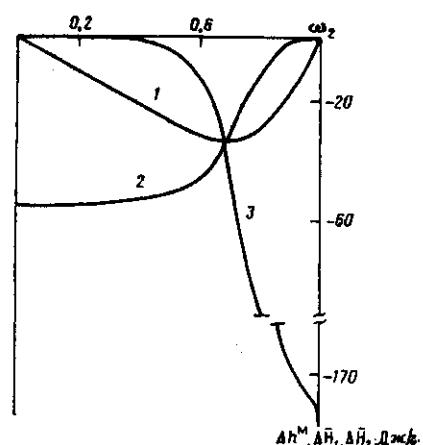


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость теплот разбавления растворов ПВТ в МП при 298 К от весовой доли полимера в растворе

Рис. 2. Зависимость энталпии растворения ПВТ (1), парциальных энталпий ПВТ (2) и МП (3) при 298 К от весовой доли полимера в растворе

Для проведения исследований синтезировали поливинилазолы с узким ММР и примерно одинаковой степенью полимеризации. Средневесовая ММ полимеров, определенная на ультраконцентрифуге МОМ-3170, составляла $1,89 \cdot 10^4$ для ПВП, $2,07 \cdot 10^4$ для ПВИ и $6,95 \cdot 10^4$ для ПВТ. Степень полидисперсности полимеров соответственно равна 1,46; 1,78 и 1,58. Поливинилазолы получали полимеризацией соответствующих 1-винилазолов по известным методикам [2, 4, 5]. Рентгенографически было показано, что все полимеры имеют аморфную структуру.

Растворители сушили над оксидом кальция и перегоняли при давлении 4 кПа. Их показатели преломления хорошо совпадали с литературными данными (табл. 1).

Интегральные теплоты растворения $\Delta H_{раств}$ и интегральные теплоты разбавления растворов заданной концентрации в большом количестве растворителя $\Delta H_{разб}$ при 298 К определяли в калориметре типа Кальве с чувствительностью ячеек 0,032 В/Вт. Погрешность измерений не превышала 2 %.

На рис. 1 в качестве примера приведена типичная кривая зависимости интегральных теплот разбавления $\Delta H_{разб}$ от весовой доли полимера w_2 в предварительно приготовленных растворах. Для всех систем они имеют аналогичный вид, свидетельствующий об уменьшении величины $\Delta H_{разб}$ с уменьшением w_2 . Однако даже при сильном разбавлении происходит взаимодействие растворителя с элементарным звеном полимера. Отрезок ординаты, отвечающий $w_2=1$, представляет собой интегральную теплоту растворения 1 г полимера в большом количестве растворителя $\Delta H_{раств}$.

На основании кривых интегральных теплот разбавления по методу, предложенному в работе [6], рассчитывали средние энталпии смешения, отнесенные к 1 г раствора Δh^M

$$\Delta h^M = (\Delta H_{раств} - \Delta H_{разб}) w_2 \quad (1)$$

и парциальные удельные энталпии растворителя по уравнению, приведенному в работе [1]

$$\Delta \bar{H}_1 = \left(\frac{\partial \Delta H_{разб}}{\partial w_2} \right)_{m_2, p, T} w_2^2, \quad (2)$$

где m_2 — масса полимера и w_2 — его весовая доля в растворе.

Парциальную удельную энталпию полимера $\Delta \bar{H}_2$ рассчитывали по уравнению

$$\Delta \bar{H}_2 = w_2^{-1} (\Delta h^M - w_1 \Delta \bar{H}_1)$$

Все расчеты производили с помощью ЭВМ по специальной программе.

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости Δh^M , $\Delta \bar{H}_1$ и $\Delta \bar{H}_2$ для одной из изученных систем. Для остальных систем эта зависимость сохраняется. Кривые имеют обычный вид, характерный для растворов полимеров: минимум кривой зависимости $\Delta h^M=f(w_2)$ смещен в сторону боль-

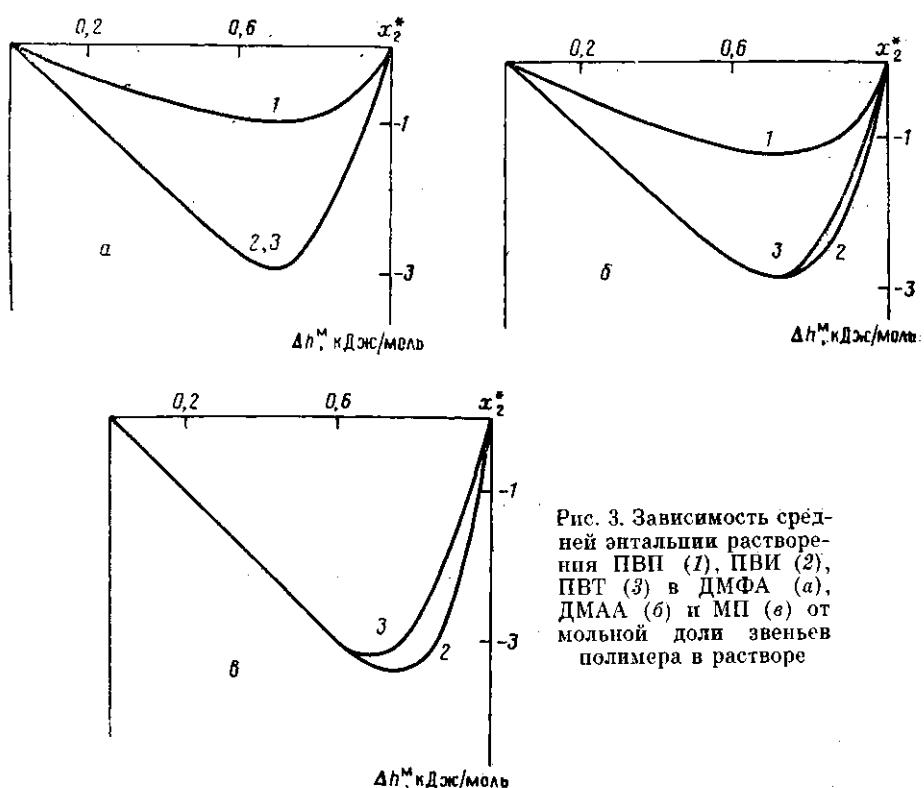


Рис. 3. Зависимость средней энталпии растворения ПВП (1), ПВИ (2), ПВТ (3) в ДМФА (а), ДМАА (б) и МП (в) от мольной доли звеньев полимера в растворе

ших концентраций полимера; кривые зависимости $\Delta\bar{H}_1=f(w_2)$ и $\Delta\bar{H}_2=f(w_1)$ пересекаются в точке минимума. Величина $\Delta\bar{H}_{2^\infty}$ (при $w_1=1$) отвечает теплоте растворения полимера в бесконечно большом количестве растворителя, величина $\Delta\bar{H}_{1^\infty}$ (при $w_2=1$) отвечает теплоте растворения растворителя в бесконечно большом количестве полимера, т. е. соответствует образованию бесконечно разбавленного раствора относительно растворителя.

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости Δh^M для всех изученных систем, а в табл. 2 приведены значения $\Delta\bar{H}_{1^\infty}$ и $\Delta\bar{H}_{2^\infty}$ в расчете на 1 моль звеньев полимера и 1 моль растворителя. Для сравнения приведены величины $\Delta\bar{H}_{1^\infty}$ и $\Delta\bar{H}_{2^\infty}$ для водных растворов указанных полимеров [4]. ПВП в воде не растворим, поэтому такие данные отсутствуют. Видно, что растворение всех полимеров сопровождается большими экзотермическими эффектами. Особенно наглядно это следует из анализа величин, отнесенных к 1 молью звеньев.

Чтобы оценить порядок приведенных величин, рассмотрим значения $\Delta H_{\text{раств}}$ некоторых других полимеров. Так, полизобутилен, натуральный каучук и другие полимерные углеводороды растворяются в *n*-алканах либо атермически, либо с выделением тепла, не превышающим 220 Дж/моль.

Таблица 2

Значения парциальных мольных энталпий растворителя $\Delta\bar{H}_1^\infty$
при $w_1=0$ и полимера $\Delta\bar{H}_{2^\infty}$ при $w_2=0$ при 298 К в различных растворителях

Поли- мер	$\Delta\bar{H}_1^\infty$	$\Delta\bar{H}_2^\infty$	$\Delta\bar{H}_1^\infty$	$\Delta\bar{H}_2^\infty$	$\Delta\bar{H}_1^\infty$	$\Delta\bar{H}_2^\infty$	$\Delta\bar{H}_1^\infty$	$\Delta\bar{H}_2^\infty$
	ДМФА	ДМАА	МП	H_2O [1]				
ПВП	-12,0	-2,17	-19,6	-2,43	-	-	-	-
ПВИ	-12,8	-4,47	-23,9	-4,51	-26,3	-5,09	-13,5	-11,2
ПВТ	-14,2	-4,54	-14,4	-4,70	-15,8	-5,27	-14,3	-6,55

Примечание. Все величины выражены в кДж/моль.

звеньев, что близко к теплотам смешения η -алканов друг с другом [7]. Во всех этих случаях между компонентами имеется только дисперсионное взаимодействие. Смешение полярных жидкостей друг с другом, как и растворение полярных полимеров в полярных жидкостях в отсутствие специфических взаимодействий, также сопровождается небольшими тепловыми эффектами [6, 7], поскольку энергия, затраченная на разрушения контактов между однородными молекулами, частично или полностью компенсируется выделенной энергией при образовании контактов между разнородными молекулами.

Большие экзотермические эффекты наблюдаются только при наличии специфических взаимодействий между противоположными по функциональности группами, принадлежащими разнородным молекулам, когда между ними образуются сильные водородные или электронодонорно-акцепторные (ЭДА) связи. Например, $\pi - \pi$ -взаимодействия между макромолекулами ПС и молекулами бензола приводят к энталпиям смешения, равным $-1,7$ кДж/моль звеньев. При растворении ПММА в дихлорэтане образуются ЭДА-связи между неподеленными парами электронов атомов кислорода полимера и атомами хлора, являющимися акцепторами электронов. Это сопровождается экзотермическим эффектом, равным $-5,2$ кДж/моль [6]. Большие экзотермические эффекты сопровождают растворение карбовых ароматических полимеров в тетрахлорэтане, ДМФА, ДМАА [8].

Как видно из табл. 2, отрицательные значения $\Delta\bar{H}_1^\infty$ и $\Delta\bar{H}_2^\infty$, наблюдающиеся при растворении ПВП, ПВИ, ПВТ в донорных растворителях, того же порядка. Это указывает на образование в изученных растворах ЭДА-связей, природа которых, однако, не очень ясна. Дело в том, что все изученные растворители обладают высокими донорными и низкими акцепторными числами по шкале Гутмана (табл. 1). Поэтому они выступают в качестве доноров электронов. Звенья полимеров имеют неподеленные пары электронов на атоме азота, т. е. являются p -донорами. Одновременно с этим ароматические кольца могут быть π -донорами. Известно, что смешение двух донорных жидкостей, как правило, сопровождается не выделением, а поглощением тепла. Это наблюдается, например, для систем ТГФ – пиридин, ДМФА – бензол [7] и т. д.

Можно предположить, что большие по величине экзотермические эффекты являются результатом взаимодействия неподеленной пары электронов ДМФА, ДМАА и МП с ароматической системой гетероциклов, выступающей в качестве акцепторов электронов. Данное предположение требует доказательства независимыми методами, но в его пользу свидетельствуют следующие факты.

1. Для всех трех полимеров при их растворении в ряду ДМФА, ДМАА, МП наблюдается увеличение абсолютных величин $\Delta\bar{H}_2^\infty$ и особенно $\Delta\bar{H}_1^\infty$, что коррелирует с увеличением донорных чисел растворителей в этой же последовательности (табл. 1). Интересно, что значения $\Delta\bar{H}_1^\infty$ для всех систем в донорных растворителях больше, чем при взаимодействии с водой. Величины $\Delta\bar{H}_2^\infty$, наоборот, наибольшие для водных растворов, в которых данные полимеры проявляют свои основные свойства, т. е. ведут себя как доноры электронов, образуя с молекулами воды водородные связи.

2. Указанные выше поливинилазолы имеют подвижные π -электронные системы вследствие резонанса с неподеленными парами электронов атомов азота.

Из табл. 2 следует, что величины $\Delta\bar{H}_1^\infty$ во всех случаях больше по абсолютной величине, чем $\Delta\bar{H}_2^\infty$, что объясняется различием в структуре бесконечно разбавленных растворов полимера и растворителя. Так, при $w_2 \rightarrow 1$ раствор является бесконечно разбавленным относительно растворителя, молекулы которого распределены в массе полимера независимо друг от друга и не взаимодействуют друг с другом. Поэтому наблюдаемый тепловой эффект – в основном результат сольватации, т. е. взаимодействия звеньев полимера с молекулами растворителя. При $w_1 \rightarrow 1$ раствор бесконечно разбавлен относительно полимера. В таком растворе находятся макромолекулярные клубки, звенья которых могут взаимодействовать друг с

другом. Поэтому полная сольватация звеньев полимера молекулами растворителя не достигается, что приводит к менее экзотермическому тепловому эффекту.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А., Сафронов А. П., Лопырев В. А., Ермакова Т. Г., Татарова Л. А., Кашик Т. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2421.
2. Эскин В. Е., Магарик С. Я., Жураев У. Б., Рудковская Г. Д. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2219.
3. Татарова Л. А., Ермакова Т. Г., Кедрина Н. Ф., Касаикин В. А., Новиков Д. Д., Лопырев В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 9. С. 697.
4. 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.
5. Скушников А. И., Домнин Е. С., Скворцова Г. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 9. С. 705.
6. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд., перераб. М., 1978. 544 с.
7. Белоусов В. И., Морачевский А. Г., Панов М. Ю. Температурные свойства растворов неэлектролитов. Справочник. Л., 1981. 264 с.
8. Тагер А. А., Бессонов Ю. С., Сивкова Е. Я., Ануфриев В. А., Выгодский Я. С., Салазкин С. Н. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2136.
9. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. Пер. с англ. М., 1984. 256 с.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Пер. с англ. М., 1976. 541 с.
11. Зарецкий М. И., Коган В. Б., Кононов Н. Ф., Подоляк В. Г., Толчинская Ф. К. // Журн. прикл. химии. 1970. Т. 43. № 6. С. 1299.

Уральский государственный
университет

Поступила в редакцию
15.VI.1987

Иркутский институт органической химии
СО АН СССР

ENTHALPIES OF DISSOLUTION OF POLY-1-VINYLPYRAZOLE, POLY-1-VINYLMIDAZOLE AND POLY-1-VINYL-1,2,4-TRIAZOLE IN ORGANIC DONOR SOLVENTS

Safronov A. P., Tager A. A., Voit V. V., Lopyrev V. A.,
Yermakova T. G., Tatarova L. A., Shaglaeva N. S.

Summary

The concentrational dependence of the enthalpy of dissolution and partial enthalpies of the polymer and solvent for solutions of poly-1-vinylpyrazole, poly-1-vinylimidazole, poly-1-vinyl-1,2,4-triazole in DMFA, DMAA and 1-methyl-2-pyrrolidone at 298 K has been studied. For all cases the dissolution is accompanied with high exothermal effects pointing out the existence of donor-acceptor interaction between solvent and polymer molecules.