

УДК 541.64:532.77

© 1989 А. П. Сафонов, А. А. Тагер, С. В. Шарина, В. А. Лопырев,
Т. Г. Ермакова, Л. А. Татарова, Т. Н. Кашик

ПРИРОДА ГИДРАТАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИ-1-ВИНИЛАЗОЛОВ

Изучена концентрационная зависимость теплоемкости разбавленных водных растворов поли-1-винилимидазола и поли-1-винил-1,2,4-триазола и концентрационная зависимость коэффициента диффузии воды в пленках этих полимеров при 298 К. Удельная теплоемкость разбавленных водных растворов уменьшается с ростом концентрации полимера в растворе. Рассчитаны величины предельных парциальных теплоемкостей полимеров. Коэффициент диффузии воды увеличивается по мере возрастания концентрации воды в пленке. Результаты обсуждены с точки зрения критериев гидрофобной и гидрофильной гидратации. Сделан вывод о том, что в системах поли-1-венилазол — вода превалирует гидрофильная гидратация.

Известно, что водные растворы во многом отличаются от неводных вследствие особенностей воды, обусловленных наличием в ней рыхлой сетки водородных связей [1]. Существование в воде ажурной структуры с большим свободным объемом во многом определяет особенности гидратации — совокупности явлений, связанных с взаимодействием растворенного вещества с водой. Различают гидрофильную и гидрофобную гидратацию. Под гидрофильной гидратацией понимают взаимодействие с водой полярных групп растворенного вещества, в особенности групп, способных к образованию водородных связей с молекулами воды. Под гидрофобной гидратацией подразумевают взаимодействие воды с неполярной частью молекул растворенного вещества, в особенности в бесконечно разбавленном растворе [2]. При гидрофильной гидратации происходит упорядочение молекул воды, прочно связанных с полярными группами растворенного вещества. При гидрофобной гидратации молекулы растворенного вещества проникают в полости ажурной структуры воды и вызывают усиление взаимодействия молекул воды друг с другом, что также приводит к упорядочению структуры. Несмотря на различный механизм, оба вида гидратации характеризуются отрицательными значениями избыточных энталпий и энтропии.

Как правило, молекулы растворенного органического соединения содержат как полярные, так и неполярные группы, что приводит к проявлению гидрофильной и гидрофобной гидратации. Представляет интерес выяснение превалирующего вида гидратации в конкретных системах.

Одним из критериев типа гидратации является величина и знак избыточной теплоемкости. Так, показано [2—4], что гидрофобная гидратация характеризуется большими положительными значениями избыточной теплоемкости раствора и парциальной теплоемкости растворенного вещества в бесконечно разбавленном растворе. При этом на концентрационной зависимости удельной теплоемкости раствора наблюдается острый максимум в области малых концентраций [4]. При гидрофильной гидратации величины избыточной теплоемкости раствора и парциальной теплоемкости растворенного вещества значительно меньше и могут быть даже отрицательными [2, 3]. Указанные критерии носят эмпирический характер и не могут быть строго обоснованы теоретически [3].

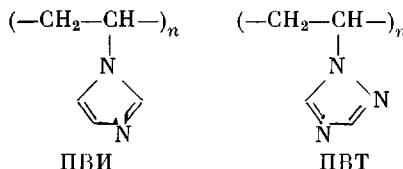
Гидрофильная и гидрофобная гидратация наблюдается и в водных растворах полимеров. Так, известна роль гидрофобной гидратации в вод-

ных растворах белков, имеются указания на наличие гидрофобной гидратации в водных растворах ПЭО [5].

Гидрофобная гидратация приводит к ассоциации молекул воды в водных растворах во всей области составов. Образующиеся ассоциаты или кластеры, обладают пониженной подвижностью по сравнению с одиночными молекулами, что проявляется в уменьшении коэффициента диффузии воды с ростом ее концентрации в растворе. Так, показано [6], что коэффициент диффузии воды в гидрофобной полимерной пленке понижается по мере увеличения содержания воды.

Цель данной работы – изучение теплоемкости разбавленных водных растворов поли-1-винилазолов и коэффициента диффузии воды в пленках этих полимеров с целью выяснения превалирующего вида гидратации в этих системах. Термодинамические функции смешения этих полимеров с водой были определены ранее [7].

Исследовали поли-1-винилимидазол (ПВИ) и поли-1-винил-1,2,4-триазол (ПВТ), химические формулы звеньев которых приведены ниже.



Средневесовая ММ полимеров, определенная на ультрацентрифуге МОМ 3170, составила $2,04 \cdot 10^4$ для ПВИ и $6,95 \cdot 10^4$ для ПВТ. Степень полидисперсности соответственно равнялась 1,78 и 1,58. Рентгенографически было показано, что исследованные образцы имели аморфную структуру. Методика синтеза и сушки полимеров описана в работе [7].

Для термодинамических измерений использовали трижды перегнанную воду.

Теплоемкость разбавленных водных растворов при 298 К определяли на калориметре МИД-200 типа Кальве с чувствительностью ячеек 0,22 В/Вт и рабочим объемом 100 см³ по методике, описанной в работе [8]. В рабочую камеру калориметра помещали раствор полимера, а в камеру-свидетель – равную массу чистой воды, после чего в обе ячейки одновременно подавали одинаковую тепловую мощность с помощью электрического нагревателя и регистрировали зависимость термо-ЭДС от времени. Разность теплоемкостей ячеек пропорциональна площади под этой кривой

$$C_p \text{ раствор} - C_p \text{ H}_2\text{O} = KS,$$

где K – коэффициент пропорциональности, который определяли калибровочными опытами, помещая в рабочую ячейку и ячейку-свидетель разное количество воды, задавая тем самым определенную разность теплоемкостей ячеек. Зная вес раствора и воды и разность их теплоемкостей, рассчитывали удельную теплоемкость раствора, погрешность определения которой не превышала 0,1%.

Коэффициент диффузии воды в полимерных пленках рассчитывали по кинетическим кривым сорбции паров воды на сухих и набухших в воде пленках ПВИ и ПВТ по методике, описанной в работе [9]. Изотермы сорбции определяли весовым вариантом сорбционного метода [10].

На рис. 1 представлен типичный вид кривых термо-ЭДС, полученных при измерении теплоемкости водных растворов ПВИ и ПВТ. Концентрационная зависимость удельной теплоемкости разбавленных водных растворов ПВИ и ПВТ при 298 К представлена на рис. 2. Кривые концентрационных зависимостей удельной теплоемкости водных растворов обоих полимеров пересекаются с осью ординат в точке, отвечающей теплоемкости чистой воды. Полученное экстраполяцией значение, равное 4,18 Дж/г·К, хорошо согласуется с литературными данными.

Для обеих систем удельная теплоемкость растворов меньше удельной теплоемкости воды. Для водных растворов ПВИ C_p изменяется по кривой с минимумом, и можно предположить, что минимум на кривой C_p для ПВТ смещен в область более концентрированных растворов.

Удельная теплоемкость бесконечно разбавленного раствора C_p^∞ связана с парциальной теплоемкостью воды \bar{C}_{p1}^∞ и полимера \bar{C}_{p2}^∞ известным соотношением

$$C_p^\infty = \omega_1 \bar{C}_{p1}^\infty + \omega_2 \bar{C}_{p2}^\infty,$$

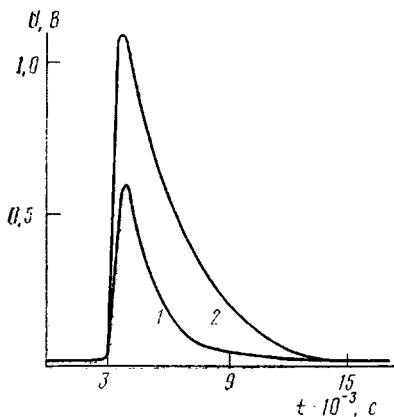


Рис. 1. Экспериментальная зависимость термо-ЭДС от времени для водных растворов ПВТ концентрации 0,380 (1) и 0,982% (2)

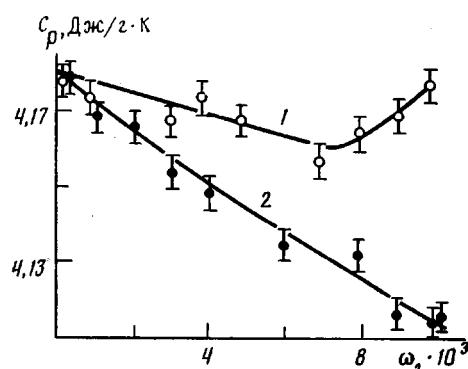


Рис. 2. Концентрационная зависимость удельной теплоемкости водных растворов ПВИ (1) и ПВТ (2) при 298 К

которое преобразуется к виду

$$C_p^\infty = \bar{C}_{p1}^\infty + (\bar{C}_{p2}^\infty - \bar{C}_{p1}^\infty) \omega_2$$

Это уравнение описывает прямую в координатах $C_p = f(\omega_2)$. Определяя наклон этой прямой и приравнивая \bar{C}_{p1}^∞ к удельной теплоемкости чистой воды, рассчитывали предельную парциальную теплоемкость полимеров в бесконечно разбавленном растворе. Полученные данные приведены в таблице вместе с величинами предельных парциальных энталпий $\Delta\bar{H}_2^\infty$ для этих же систем, полученных ранее [7].

Видно, что для обеих систем $\Delta\bar{H}_2^\infty < 0$, а \bar{C}_{p2}^∞ имеют разные знаки.

Согласно работе [3], отрицательное значение \bar{C}_{p2}^∞ свидетельствует о гидрофильном характере гидратации в системе ПВТ — вода; очевидно, именно с этим связано и отрицательное значение $\Delta\bar{H}_2^\infty$ в этой системе. Положительное значение \bar{C}_{p2}^∞ , приведенное в таблице для системы ПВИ — вода, очень близко к имеющимся в литературе данным для системы имидазол — вода [2] (182 Дж/моль·К), несмотря на то, что в звене ПВИ имеется гидрофобный участок ($-\text{CH}_2-\text{CH}-$), который отсутствует у имидазола.

Можно было ожидать, что для ПВИ гидрофобная гидратация должна играть большую роль, чем для имидазола. Инкремент группы ($-\text{CH}_2-\text{CH}-$), рассчитанный согласно работе [2], составил ~ 100 Дж/моль·К, т. е. величина \bar{C}_{p2}^∞ для звена ПВИ, рассчитанная по аддитивной схеме, должна была быть ~ 280 Дж/моль·К. Тот факт, что \bar{C}_{p2}^∞ для ПВИ составляет 161 Дж/моль·К, а также отсутствует максимум на концентрационной зависимости удельной теплоемкости раствора, свидетельствует о том, что и в этой системе превалирует гидрофильная гидратация.

Меньшие значения \bar{C}_{p2}^∞ свидетельствуют о меньшем числе степеней свободы звена ПВТ по сравнению со звеном ПВИ в разбавленном водном растворе. По-видимому, это связано с тем, что каждое звено ПВТ может образовывать две водородные связи с молекулами воды с участ-

Предельные парциальные значения теплоемкости и избыточной энталпии поли-1-винилазолов в водном растворе при 298 К

| Полимер | \bar{C}_p^∞ | | $\Delta\bar{H}_2^\infty$ | |
|---------|--------------------|-----------|--------------------------|----------|
| | Дж/г·К | Дж/моль·К | Дж/г | кДж/моль |
| ПВИ | 1,712 | 161 | -119 | -11,2 |
| ПВТ | -3,005 | -285 | -68,9 | -6,55 |

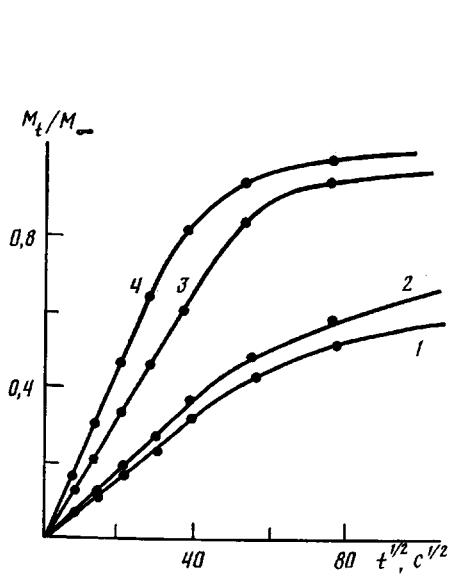


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции паров воды на пленках ПВТ, содержащих 0 (1), 2 (2), 10 (3) и 15% воды (4) при 298 К

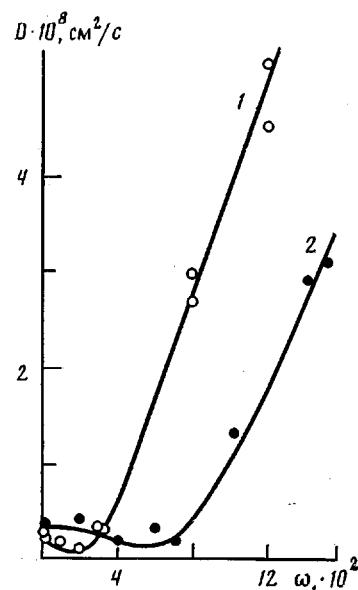


Рис. 4. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии воды в пленках ПВИ (1) и ПВТ (2) при 298 К

тием неподеленных электронных пар «пиридиновых» атомов азота, тогда как звено ПВИ — только одну [7]. Несмотря на то что водородные связи триазольного цикла с молекулами воды более слабые, чем водородные связи имидазольного цикла [7, 11], общее их количество больше, что обеспечивает большую гидрофильность ПВТ.

Таким образом, данные по теплоемкости разбавленных водных растворов ПВИ и ПВТ, предельной парциальной теплоемкости полимеров, избыточным энталпиям, энтропии и энергии Гиббса смешения этих полимеров с водой [7] говорят о том, что в данных системах превалирует гидрофильная гидратация. Об этом же свидетельствуют полученные значения коэффициента диффузии воды в пленках ПВИ и ПВТ.

На рис. 3 представлен типичный вид кинетических кривых сорбции паров воды на пленках ПВИ и ПВТ при 298 К в общепринятых координатах, где M_t — сорбция к моменту времени t ; M_∞ — равновесная сорбция при данном давлении пара. Из рис. 3 следует, что экспериментальные зависимости выражаются кривыми с насыщением, имеющими прямолинейный начальный участок, т. е. имеет место «фиксовская» диффузия. По полученным кривым были рассчитаны коэффициенты диффузии воды в пленках ПВИ и ПВТ по уравнению

$$D = \frac{1}{16} \pi K^2 l^2,$$

где l — толщина пленки, K — наклон начального участка кинетической кривой. Концентрационная зависимость рассчитанных значений D представлена на рис. 4.

Вид кривых для обеих систем одинаков. В начальной области проникновения воды в пленку полимера наблюдается незначительное снижение коэффициента диффузии. При дальнейшем увеличении содержания воды коэффициент диффузии начинает быстро возрастать. Коэффициент диффузии воды в ПВИ несколько выше, чем в ПВТ. По-видимому, это обусловлено большим сродством воды к ПВИ, как показано в работе [7].

Резкое возрастание D с увеличением содержания воды в пленке свидетельствует об отсутствии существенной ассоциации молекул воды, что подтверждает наличие гидрофильной гидратации.

В целом преобладание гидрофильной гидратации в водных растворах поли-1-винилазолов находится в соответствии с данными, полученными для водных растворов низкомолекулярных аминов, в которых взаимодействие компонентов также обеспечивается водородными связями, возникающими благодаря неподеленным электронным парам атома азота. Как следует из литературных данных [2], в этих системах вклад гидрофильной гидратации также превалирует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Franks F. Water: A Comprehensive Treatise.* V. 1. N. Y., 1972. P. 361.
2. *Белоусов В. П., Панов М. Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л., 1983. С. 264.
3. *Кесслер Ю. М., Абакумова Н. А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1982. Т. 25. № 2. С. 162.
4. *Анисимов М. А., Заугольникова Н. С., Оводов Г. И., Оводова Т. М., Сейфер А. Л.* // Молекулярная физика и биофизика водных систем/Под ред. Вукса М. Ф. Вып. 3. Л., 1976. С. 79.
5. *Kjellander R., Florin E.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. 1. 1981. V. 77. № 9. P. 2053.
6. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М., 1987. С. 312.
7. *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.
8. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М., 1963. С. 140.
9. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М., 1979. С. 301.
10. *Тагер А. А.* Физикохимия полимеров. 3-е изд., перераб. М., 1978. С. 544.
11. 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
15.07.88

Иркутский институт органической химии
СО АН СССР

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

NATURE OF HYDRATION IN AQUEOUS SOLUTIONS OF POLY-1-VINYLAZOLES

Summary

The concentrational dependence of heat capacity of dilute aqueous solutions of poly-1-vinylimidazole and poly-1-vinyl-1,2,4-triazole and the concentrational dependence of the coefficient of diffusion of water in films of these polymers at 298 K has been studied. The specific heat capacity of dilute aqueous solutions is decreased with increase of the polymer concentration in solution. The values of limit partial heat capacities of polymers have been calculated. The coefficient of diffusion of water is increased with increase of water concentration in a film. Results are discussed from the view-point of hydrophobic and hydrophilic hydration criteria. The predominance of hydrophilic hydration in the poly-1-vinyllazole – water systems is concluded.