

УДК 541.64 : 532.77 : 536.7

© 1990 г. А. А. Тагер, А. П. Сафонов, С. В. Шарина,
И. Ю. Галаев

ТЕРМОДИНАМИКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛКАПРОЛАКТАМА

Исследованы термодинамические свойства водных растворов поливинилкапролактама. Получена диаграмма состояния этой системы, представляющая собой бинодаль с нижней критической температурой растворения, лежащей в интервале 305–307 К для образцов различной ММ. При 298 К измерены энергия Гиббса, энталпия и энтропия смешения поливинилкапролактама с водой. Все термодинамические функции смешения отрицательны во всей области составов. При повышении температуры экзотермичность смешения уменьшается. Из температурной зависимости энталпии рассчитаны значения средней избыточной теплоемкости в интервале 293–303 К во всей области составов. При 298 К измерена теплоемкость разбавленных водных растворов поливинилкапролактама и рассчитана предельная царциальная теплоемкость данного полимера в бесконечно разбавленном растворе. Полученные результаты показывают, что в водных растворах поливинилкапролактама наблюдается и гидрофильная, и гидрофобная гидратация. В области температур и составов, близких к бинодали, преобладает гидрофобная гидратация, вследствие чего взаимная смешиваемость полимера с водой уменьшается, и раствор претерпевает фазовое разделение.

Среди водорастворимых полимеров, широко применяемых в промышленности и имеющих огромное значение в биологии, важное место занимают азотсодержащие полимеры. Это объясняется тем, что атом азота в валентно насыщенных соединениях часто имеет неподеленную пару электронов, т. е. является типичным *p*-донором электронов, способным к образованию сильных водородных связей с молекулами воды, что приводит к хорошему растворению в воде веществ, содержащих в молекуле такие атомы азота.

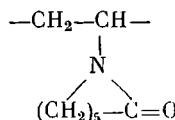
Взаимодействие растворенных веществ с водой, называемое гидратацией, представляет собой сложный процесс, особенно если растворяются органические соединения, в том числе органические полимеры. В их молекулах содержатся полярные группы, часто способные к образованию водородных связей с молекулами воды, и неполярная углеводородная часть, между которой и водой проявляется только дисперсионное взаимодействие. В связи с этим принято делить гидратацию на гидрофильную (взаимодействие воды с полярными группами) и гидрофобную (взаимодействие воды с неполярными группами) [1].

Гидрофильная и гидрофобная гидратации имеют различный механизм. В первом случае образуются прочные связи между молекулами воды и функциональными группами растворенного вещества. Это является основной причиной хорошей растворимости вещества в воде и упорядочения ее структуры в непосредственной близости от молекул растворенного вещества. Гидрофобность означает отсутствие сродства данного вещества к воде. Тем не менее оно в небольших количествах проникает в ажурную структуру воды, вызывая также упорядочение и уплотнение данной структуры и, как следствие, упрочнение связей между молекулами воды.

Пониманию сложного механизма гидратации в водных растворах в значительной степени способствует их термодинамическое исследование, позволяющее получить информацию о фазовом равновесии, энергии Гиббса,

энтальпии и энтропии смешения, теплоемкости и т. д. Однако, несмотря на важность водных растворов полимеров, их термодинамические свойства мало изучены.

Цель настоящей работы — изучение термодинамики водных растворов поливинилкапролактама (ПВК), формула основного звена макромолекулы которого приведена ниже.



Объектом исследования служили два образца ПВК с $M=1,2 \cdot 10^4$ (I) и $8,8 \cdot 10^5$ (II), определенной методом светорассеяния. Их синтез описан в работе [2]. Рентгенографически была показана их аморфная структура.

Фазовые диаграммы получали методом точек помутнения (методом Алексеева), нагревая и охлаждая ампулы с растворами разной концентрации со скоростью 2–3 К/ч.

Энергию Гиббса смешения рассчитывали на основании изучения сорбции паров воды на образцах обоих полимеров, используя весовой вариант последовательной изотермической сорбции с чувствительностью спиралей $(0,3-0,5) \cdot 10^3$ м/кг. Подробно установка описана в работе [3]. Равновесное давление паров воды определяли с погрешностью 3 Па. Общая погрешность измерений составляла $\pm 2\%$.

Интегральные энталпии растворения и разбавления измеряли с помощью калориметра типа Кальве с чувствительностью ячеек 0,032 В/Вт и объемом камер 10 см^3 . Площадь под кривой тепловыделения рассчитывали на ЭВМ. Общая погрешность не превышала $\pm 2\%$.

Теплоемкость разбавленных растворов полимеров C_p определяли с помощью калориметра МИД-200 с чувствительностью ячеек 0,22 В/Вт и объемом камер 100 см^3 по методу Кальве [4]. Разбавленные растворы полимера помещали в рабочую камеру калориметра; в камеру-свидетель наливали равные количества воды. После терmostатирования в обе камеры одновременно подавали постоянную электрическую мощность 125 мВт. Разность теплоемкостей раствора C_{px} и воды $C_{p \text{ H}_2\text{O}}$ пропорциональна площади S под кривой тепловыделения

$$(C_{px} - C_{p \text{ H}_2\text{O}}) = KS \quad (1)$$

Коэффициент пропорциональности K определяли предварительной калибровкой, заполняя обе камеры разными количествами воды и подавая в них электрическую мощность 125 мВт. Зная разность теплоемкостей камер, заполненных разными количествами воды, и площадь под кривой тепловыделения, строили график зависимости этих величин. Он имел вид прямой, из наклона которой находили K . Погрешность определения C_{px} не превышала $\pm 0,1\%$.

На рис. 1 приведены фазовые диаграммы систем ПВК — вода для образцов разной ММ. Пограничные кривые представляют собой бинодали с нижней критической температурой растворения (НКТР). Они асимметричны, т. е. критические концентрации очень малы. Для систем, содержащих полимер с большей ММ, НКТР ниже и критическая концентрация меньше. Все это характерно для любых систем полимер — растворитель. НКТР для раствора образца I составляет 306,6 К, для раствора образца II — 304,8 К. Критические концентрации соответственно равны 0,13 и 0,03 вес. доли. Ниже бинодали лежит область, отвечающая гомогенным однофазным растворам, выше — гетерогенным двухфазным системам. Полученные данные свидетельствуют о том, что при комнатной и более низких температурах оба полимера неограниченно смешиваются с водой, а при нагревании система расслаивается.

Энергию Гиббса смешения определяли при 298 К, т. е. в области однодофазных растворов, в непосредственной близости к бинодали. Изотермы сорбции имеют вид S-образных кривых с выпуклым начальным участком, что типично для рыхлоупакованных стеклообразных полимеров. Выпуклый участок в начальной области сорбции является следствием двух одновременно происходящих процессов: объемного заполнения молекулярных неплотностей (микропор) и набухания полимера в сорбируемой жидкости [5]. Неплотность молекулярной упаковки возрастает у стеклообразных полимеров с увеличением их ММ [6]. Поэтому в начальной области сорбции сказывается вклад, обусловленный рыхлостью упаковки, вследствие чего изотерма сорбции паров воды на образце с большой ММ проходит немного выше изотермы образца с более низкой ММ.

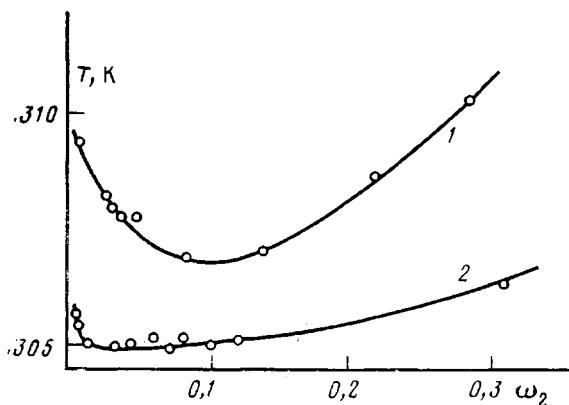


Рис. 1

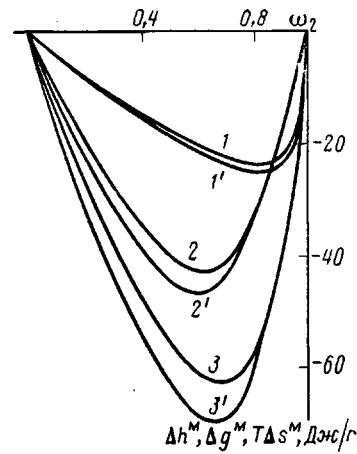


Рис. 2

Рис. 1. Диаграмма состояния системы ПВК – вода, для образцов I (1) и II (2)
Рис. 2. Термодинамические функции смешения ПВК с водой для образцов I (1–3) и II (1'–3'). 1, 1' – Δg^m ; 2, 2' – $T\Delta s^m$; 3, 3' – Δh^m

На основании полученных изотерм сорбции по приведенным ниже уравнениям были рассчитаны разности удельных химических потенциалов воды $\Delta\mu_1$, полимера $\Delta\mu_2$ и средние удельные энергии Гиббса смешения Δg^*

$$\Delta\mu_1 = \frac{RT}{M_1} \ln P_1/P_1^0 \quad (2)$$

$$\Delta\mu_2 = \int_{-\infty}^{\Delta\mu_1} \frac{\omega_1}{\omega_2} d\Delta\mu_1 \quad (3)$$

$$\Delta g^* = \omega_1 \Delta\mu_1 + \omega_2 \Delta\mu_2, \quad (4)$$

где ω_1 и ω_2 – весовые доли воды и ПВК в образующихся в результате поглощения воды растворах.

Расчеты проводили согласно работе [6] с помощью ЭВМ.

Концентрационная зависимость Δg^* приведена на рис. 2. Видно, что в области $\omega_2 > 0,6$ величины Δg^* для растворов образцов ПВК разной ММ немного отличаются. При $\omega_2 < 0,6$ кривые сливаются, т. е. термодинамическое сродство к воде у этих образцов практически одинаково.

На рис. 2 представлена также концентрационная зависимость энталпии смешения, значение которой рассчитывали из данных по экспериментально измеренным интегральным теплотам растворения $\Delta H_{\text{раст}}$ и разбавления $\Delta H_{\text{разб}}$. Типичный график зависимости $\Delta H_{\text{разб}}$ от состава раствора приведен на рис. 3, на основании которого по методу [6] с помощью следующего уравнения были рассчитаны средние энталпии смешения

$$\Delta h^* = (\Delta H_{\text{раст}} - \Delta H_{\text{разб}}) \omega_2 \quad (5)$$

Здесь ω_2 – весовая доля полимера в предварительно приготовленном растворе, который разбавляется.

Здесь Δg^* и Δh^* , по уравнению $\Delta g^* = \Delta h^* - T\Delta s^*$ рассчитывали величины $T\Delta s^*$, концентрационная зависимость которых также приведена на рис. 2. Как видно, во всей области составов все термодинамические функции смешения отрицательны.

Известно, что отрицательные значения Δh^* и $T\Delta s^*$ характерны и для гидрофильной, и для гидрофобной гидратации [1], поскольку, несмотря на различный механизм, в обоих случаях происходит упорядочение и уплотнение структуры воды. Для выяснения вопроса о превалирующей роли типа гидратации необходимо было использовать другие критерии, од-

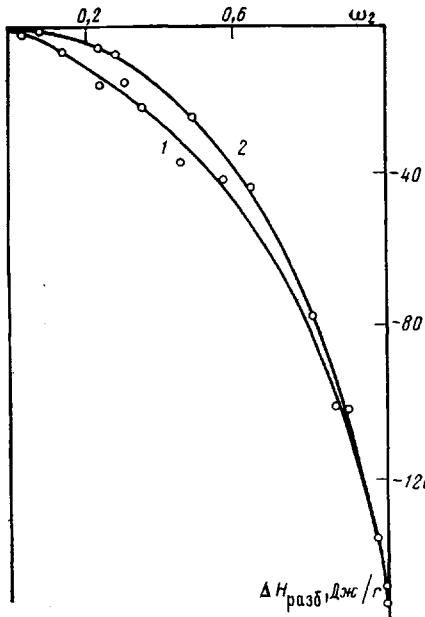


Рис. 3

Рис. 3. Концентрационная зависимость энталпии разбавления в системе ПВК – вода при 298 К для образцов I (1) и II [2]

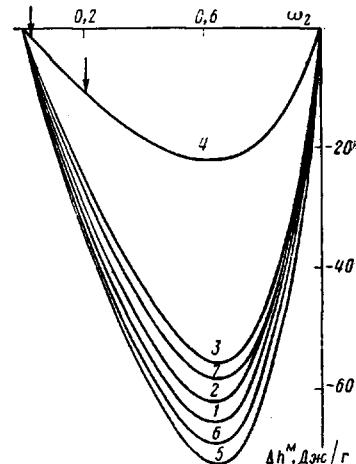


Рис. 4

Рис. 4. Концентрационная зависимость энталпии смешения ПВК с водой для образцов I (1–4) и II (5–7) при 293 (1, 5), 298 (2, 6), 303 (3, 7) и 308 К (4)

ним из которых является знак и величина избыточной теплоемкости водного раствора и парциальной теплоемкости растворенного вещества при бесконечном разбавлении [1, 7].

Теплоемкость жидкости при постоянном объеме C_v является очень информативным параметром, отражающим различные виды молекулярных движений, т. е. степеней свободы, и взаимодействия между молекулами. Однако данных о C_v водных растворов неэлектролитов очень мало вследствие трудностей определения этой величины экспериментально. Обычно для жидкостей и жидких растворов определяют теплоемкость при постоянном давлении C_p , в величину которой входит вклад, связанный с тепловым расширением жидкости. Однако, как указано в работе [1], концентрационные зависимости избыточных теплоемкостей C_v^E и C_p^E многих растворов очень близки, в результате чего часто рассматривают величины C_p^E , являющиеся температурным коэффициентом энталпии смешения

$$C_p^E = \left(\frac{\partial \Delta H^*}{\partial T} \right)_p$$

Такие данные получены для многих неводных растворов. На основании этих данных сформулирован ряд закономерностей. Для систем, в которых определяющим является дисперсионное взаимодействие, $C_p^E < 0$, C_p^E невелика по абсолютным значениям и очень незначительно изменяется с температурой. Для растворов полярных ассоциированных жидкостей в неполярных жидкостях $C_p^E > 0$, т. е. положительные значения ΔH^* , обычно наблюдающиеся в таких системах, возрастают при повышении температуры. Для систем, компоненты которых сами не ассоциированы, а между ними существуют сильные специфические взаимодействия, приводящие к комплексообразованию, наблюдаются очень большие по величине экзотермические тепловые эффекты, убывающие с повышением температуры. Следовательно, $C_p^E > 0$, и их значения очень сильно изменяются с температурой.

Водные растворы органических веществ имеют особенности [1]. Так, при гидрофильной гидратации $C_p^E < 0$, и отрицательные значения имеют

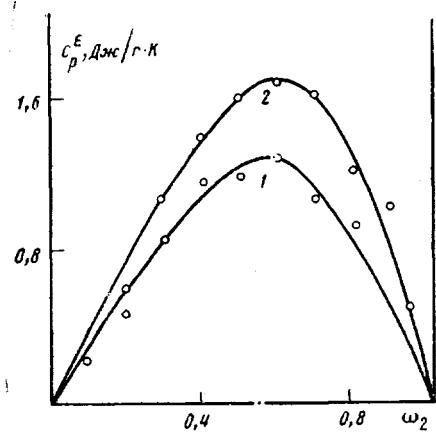


Рис. 5

Рис. 5. Концентрационная зависимость средней избыточной теплоемкости системы ПВК – вода для образцов I (1) и II (2), в интервале температур 293–303 К

Рис. 6. Концентрационная зависимость удельной теплоемкости разбавленных водных растворов ПВК (образец I) при 298 К

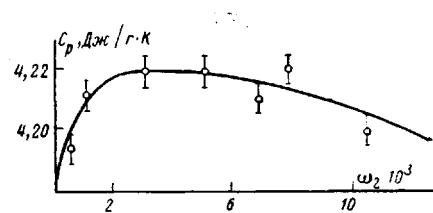


Рис. 6

парциальные теплоемкости растворенного неэлектролита \bar{C}_{p2}^∞ при бесконечном разведении. Эти критерии носят эмпирический характер и не имеют строго теоретического объяснения [7].

Избыточные теплоемкости водных растворов ПВК были рассчитаны из данных по температурной зависимости энталпии смешения, представленных на рис. 4. Эти данные получены для области однофазных систем, ниже бинодалей при T , близких к T фазового разделения, а также для гетерогенной области выше бинодали. Видно, что во всей области изученных температур $\Delta h^* < 0$, т. е. соблюдается термодинамический критерий НКТР. При всех температурах высокомолекулярный образец растворяется с большим экзотермическим эффектом, чем низкомолекулярный, что согласуется с полученными ранее данными и связано с увеличением рыхлости упаковки стеклообразных полимеров с ростом их ММ.

Стрелками на кривой 4 показана область составов, которая отвечает фазовому разделению при данной температуре. В отличие от систем жидкость – жидкость [8] для растворов полимеров эта область отвечает разбавленным растворам и на кривой зависимости $\Delta h^* = f(\omega_2)$ нет переломов.

Поскольку отрицательные значения Δh^* с повышением температуры уменьшаются, $C_p^E > 0$ и концентрационная зависимость C_p^E выражается плавной кривой с максимумом (рис. 5).

На рис. 6 приведена концентрационная зависимость теплоемкости разбавленных водных растворов ПВК. Согласно графику $C_{pH,O}^{298} = 4,18$ кДж/кг·К, что соответствует справочным данным [9]. Теплоемкость разбавленных растворов ПВК во всей изученной области составов больше C_p воды.

C_p раствора связана с парциальными теплоемкостями компонентов известным уравнением, которое для разбавленного раствора ПВК можно записать в виде

$$C_p = \bar{C}_{p1}^\infty \omega_1 + \bar{C}_{p2}^\infty \omega_2 \quad (\text{для раствора}), \quad (6)$$

где \bar{C}_{p1}^∞ и \bar{C}_{p2}^∞ – парциальные теплоемкости воды и ПВК, а ω_1 и ω_2 – их весовые доли в растворе.

Заменяя ω_1 через $(1-\omega_2)$ и производя небольшие преобразования, получим уравнение

$$C_p = \bar{C}_{p1}^\infty + (\bar{C}_{p2}^\infty - \bar{C}_{p1}^\infty) \omega_2 \quad (\text{для раствора}), \quad (7)$$

которое в координатах $C_p = f(\omega_2)$ представляет собой уравнение прямой, тангенс угла наклона которой равен $(\bar{C}_{p2}^\infty - \bar{C}_{p1}^\infty)$. При бесконечном разбавлении $\bar{C}_{p1}^\infty = C_{pH,O}$, и отсюда можно рассчитать \bar{C}_{p2}^∞ . Такой расчет показал, что $\bar{C}_{p2}^\infty \gg 0$ и равна 4,29 кДж/моль·К.

Полученные значения C_p^E и \bar{C}_{p2}^∞ свидетельствуют о том, что в области температур от 293 до 303 К для растворов ПВК в воде соблюдаются критерии гидрофобной гидратации. По-видимому, отрицательные значения

Δh^∞ и $T\Delta s^\infty$ являются следствием как гидрофильной гидратации, обвязанной образованию водородных связей между молекулами воды и атомами кислорода и азота циклических заместителей, так и гидрофобной гидратации, обусловленной взаимодействием углеводородных групп с молекулами воды, приводящей к упорядочению структуры последней возле этих групп. В области температур, близких к бинодали, преобладает гидрофобная гидратация, вследствие чего взаимная смешиваемость ПВК с водой уменьшается, и раствор претерпевает фазовое разделение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белоусов В. П., Панов М. Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л., 1983. С. 264.
2. Kirsch Yu. E., Soos T. A., Karaputadze T. M. // Europ. Polymer J. 1983. V. 19. № 7. P. 639.
3. 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.
4. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М., 1963. С. 140.
5. Тагер А. А., Цилиноткина М. В. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 1. С. 152.
6. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд., перераб. М., 1978. С. 544.
7. Кесслер Ю. М., Абакумова Н. А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1982. Т. 25. № 2. С. 162.
8. Белоусов В. П., Морачевский А. Г. Теплоты смешения жидкостей. Л., 1970. 256 с.
9. Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. Мищенко К. П., Равдель А. А. Л., 1974. С. 197.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
25.10.88

A. A. Tager, A. P. Safronov, S. V. Sharina, I. Yu. Galaev

THERMODYNAMICS OF AQUEOUS SOLUTIONS OF POLYVINYLCAPROLACTAM

Summary

Thermodynamic properties of aqueous solutions of poly-1-vinylcaprolactam have been studied. The diagram of the state of this system being the binodal having lower consolute temperature in the 305-307 K range for samples of various MM was derived. The Gibbs energy, enthalpy and entropy of mixing with water were measured at 298 K. All thermodynamic functions of mixing were negative in all the composition range. Enhancing of temperature resulted in decrease of exothermal character of mixing. From the temperature dependence of enthalpy the values of the average excessive heat capacity were calculated for the 293-303 K range and all the range of compositions. Heat capacity of dilute solutions was measured at 298 K and its limit partial value in the infinitely dilute solution was calculated. The obtained results point out the hydrophilic and hydrophobic hydration in aqueous solutions of poly-1-vinylcaprolactam. In the region of temperatures and compositions close to binodal the hydrophobic hydration is predominant. As a result the mutual mixing of the polymer with water is decreased and the phase separation proceeds.