

© 1991 г. А. А. Тагер, А. П. Сафонов, Е. А. Березюк,
И. Ю. Галаев

ГИДРОФОБНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
И НИЖНЯЯ КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Исследованы термодинамические свойства водных растворов поли-1-винилпропиляцетамида, поли-1-винилкапролактама и его сополимеров с виниламином (3,8%) и с 1-винилпирролидоном (80%). Получены фазовые диаграммы, представляющие собой бинодали с НКТР, лежащими в интервале 304–314 К для всех систем за исключением водных растворов сополимера винилкапролактама и винилпирролидона, которые остались гомогенными в интервале 273–373 К. Для систем поли-1-винилпропиляцетамид – вода и сополи(винилкапролактам+винилпирролидон) – вода калориметрически измеряли энталпии смешения во всей области составов при 298 и 308 К и рассчитывали концентрационные зависимости средней избыточной теплоемкости раствора в этом интервале. Для всех систем при 298 К измеряли удельную теплоемкость разбавленных растворов и рассчитывали предельные парциальные теплоемкости полимеров. Полученные результаты обсуждены совместно с литературными данными с точки зрения соотношения гидрофильной и гидрофобной гидратации в водном растворе. В системах, являющихся гомогенными в широком интервале температур, преобладает гидрофильная гидратация, а в системах, характеризующихся фазовыми диаграммами с НКТР, гидратация имеет преимущественно гидрофобный характер.

Интерес к свойствам воды и водных растворов неэлектролитов возник в связи с необходимостью понимания роли, которую вода играет в стабильности и взаимодействиях биологически активных макромолекул. В качестве моделей биологических систем большей частью рассматриваются системы вода – органическое низкомолекулярное соединение, в которых проявляются гидрофильные и гидрофобные взаимодействия. Работы по термодинамике таких систем обобщены в книге [1], где показаны особенности термодинамики водных растворов неэлектролитов, обусловленные структурой воды и ее изменением с температурой, на что впервые было обращено внимание в работе [2]. В этом отношении большой интерес представляет работа [3], в которой авторы связывают НКТР, характерные для водных растворов неэлектролитов, с гидрофобными взаимодействиями. Нам представляется, что анализ, проведенный в работе [3], имеет большое значение и для водных растворов органических полимеров, которым посвящена данная работа, поэтому остановимся на нем подробнее.

Паттерсон исходит из известных экспериментальных фактов, свидетельствующих о том, что перенос гидрофобных групп из инертного растворителя в воду сопровождается следующими знаками избыточных термодинамических функций: $H^e < 0$, $TS^e \ll 0$, $C_p^e > 0$. Большие отрицательные значения TS^e приводят к положительным значениям $G^e = H^e - TS^e > 0$, т. е. к положительным отклонениям от идеальности и, следовательно, к плохому смешению воды с гидрофобными веществами. Эти особенности гидрофобного взаимодействия объяснены по-разному в теориях [4, 5]. Различия между этими подходами видны, если процесс смешения мысленно разделить на две стадии.

В работе [4] первая стадия представляется как беспорядочное распределение гидрофобного вещества в полостях, имеющихся в ажурной структуре воды. Энтропия смешения идеальная ($T\delta S^e = 0$). При этом не происходит разрывов водородных связей в воде, т. е. полости остаются неизменными, и $\delta H^e = 0$. Следовательно, на этой стадии $\delta G^e = 0$. Во второй стадии

процесса смешения происходит образование «айсбергов» воды и при этом $\delta H^{\circ} < 0$ и $T\delta S^{\circ} \ll 0$. Поэтому $\delta G^{\circ} > 0$, т. е. процесс образования «айсбергов» воды не благоприятствует смешению.

В работе [5] предполагается, что первая стадия смешения соответствует также беспорядочному распределению гидрофобного вещества в воде, т. е. $T\delta S^{\circ} = 0$. Однако при этом происходит разрушение водородных связей между молекулами воды, сопровождающееся поглощением тепла, т. е. $\delta H^{\circ} > 0$ и $\delta G^{\circ} > 0$. На второй стадии молекулы воды перестраиваются вблизи молекулы растворенного вещества, образуя «айсберги», т. е. вода в растворе более структурирована, чем чистая вода. При этом $\delta H^{\circ} \ll 0$, $T\delta S^{\circ} \ll 0$ и $\delta G^{\circ} < 0$, т. е. образование «айсбергов» благоприятствует смешению, так как оно стабилизирует структуру воды.

Различие этих подходов отчетливо проявляется в температурной зависимости термодинамических функций, в частности теплоемкости. Теория [4] предсказывает при гидрофобном взаимодействии увеличение положительных значений C_p° раствора с повышением температуры, согласно работе [5], C_p° с повышением температуры уменьшается. В работе [3] приведены экспериментальные данные, подтверждающие теорию [5]. Паттерсоном показано, что в области составов, обогащенных органикой (1–4% воды), где структура воды разрушена, вода ведет себя аналогично низшим спиртам. В этой области концентрация $C_p^{\circ} > 0$ и $\frac{\partial C_p^{\circ}}{\partial T} > 0$. В области составов, обогащенных водой, влияние структуры воды оказывается в наибольшей степени. В этой области концентраций, где проявляются гидрофобные взаимодействия, $C_p^{\circ} > 0$ и $\frac{\partial C_p^{\circ}}{\partial T} < 0$.

Одним из признаков гидрофобного взаимодействия является положительное значение парциальной теплоемкости растворенного вещества в воде при бесконечном разбавлении $\bar{C}_{p_2}^{\infty}$.

При гидрофильном взаимодействии также происходит увеличение порядка в структуре воды возле гидрофильных групп растворенного вещества, что сопровождается отрицательными значениями H° и $T\delta S^{\circ}$. Но при этом $G^{\circ} < 0$, т. е. наблюдаются отрицательные отклонения от идеальности. При этом $\bar{C}_{p_2}^{\infty}$ и C_p° отрицательны [1].

В работе [3] впервые показано, что НКТР, характерная для водных растворов, связана с гидрофобным взаимодействием, которое стабилизирует структуру воды и делает термодинамически выгодным образование однодифазного раствора ниже НКТР, несмотря на плохое взаимодействие компонентов. При нагревании раствора «айсберги» воды разрушаются, перестают стабилизировать структуру и происходит фазовое разделение.

Недавно было показано, что многие закономерности, характерные для водных растворов низкомолекулярных неэлектролитов, соблюдаются и для водных растворов азотсодержащих виниловых полимеров. Так, разбавленные водные растворы некоторых поли-1-винилазолов характеризуются отрицательными значениями $\bar{C}_{p_2}^{\infty}$ [6], а для водных растворов поли-1-винил-капролактама (ПВК) характерно $\bar{C}_{p_2}^{\infty} \gg 0$ [7]. Это было объяснено преобладанием в растворах поли-1-винилазолов гидрофильной, а в растворах ПВК – гидрофобной гидратации.

Цель данной работы – выяснение связи гидрофобной гидратации в растворах полимеров с НКТР.

Исследовали ПВК, поли-1-винилпропиляцетамид (ПВПА), сополимер 1-винилкапролактама с виниламином, содержащий 3% ВА (ВК+ВА) и сополимер 1-винилкапролактама с 1-винилпирролидоном, содержащий 80% ВП (ВК+ВП). Полимеры были синтезированы в НИИ технологии кровезаменителей и гормональных препаратов по методике [8]. Полимеры имели аморфную структуру и при комнатных температурах находились в стек-

Характеристики изученных полимеров

Полимер	Структурная формула	$[\eta]^*$, 100 см ³ /г
ПВК **	$-[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n-$ $\quad \quad \quad \begin{array}{c} \text{N} \\ \\ (\text{CH}_2)_5-\text{C=O} \end{array}$	-
Сополимер (ВК+ВА)	$-[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n-[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_m-$ $\quad \quad \quad \begin{array}{c} \text{N} \\ \\ (\text{CH}_2)_5-\text{C=O} \end{array} \quad \quad \quad \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{N} \end{array}$	0,323
Сополимер (ВК+ВП)	$-[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n-[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_m-$ $\quad \quad \quad \begin{array}{c} \text{N} \\ \\ (\text{CH}_2)_5-\text{C=O} \end{array} \quad \quad \quad \begin{array}{c} \text{N} \\ \\ (\text{CH}_2)_5-\text{C=O} \end{array}$	0,120
ПВПА	$-[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n-$ $\quad \quad \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{O} \end{array}$	0,290

* Характеристическая вязкость водных растворов при 298 К.
** $M=5,0 \cdot 10^6$.

лообразном состоянии. Перед опытами их сушили до постоянного веса при 298 К и остаточном давлении ~ 100 Па. В таблице приведены химические формулы звеньев полимеров. Для большинства из них отсутствуют значения констант уравнения Куна — Марка — Хаувинка, поэтому выше приведены только их характеристические вязкости.

Все полимеры при комнатной температуре полностью растворялись в воде. При нагревании неограниченное смешение с водой сохранялось только для ВК+ВП вплоть до $T_{\text{кип}}$ воды, растворы остальных полимеров претерпевали фазовое разделение.

Фазовые диаграммы получали методом точек помутнения (метод Алексеева). Стеклянные ампулы с точными навесками воды и полимера запаивали, гомогенизировали в течение месяца, а затем нагревали со скоростью 2–3 К/ч до появления помутнения. Последующим охлаждением убеждались в обратимости помутнения. За температуру фазового разделения принимали температуру возникновения и исчезновения помутнения. В опытах использовали дважды перегнанную воду.

Энтальпию смешения полимеров с водой определяли согласно работе [9]. Для этого экспериментально в калориметре типа Кальве с объемом камер 10 см^3 и чувствительностью ячеек 0,032 В/Бт измеряли энтальпии растворения полимеров в большом количестве растворителя $\Delta H_{\text{раст}}$ и энтальпии разбавления предварительно приготовленных растворов $\Delta H_{\text{раз}}$ с разной весовой долей полимера ω_2 . Численное интегрирование кривых тепловыделения проводили по методу трапеций на ЭВМ. Общая погрешность измерений не превышала 2 %. Значения средних энтальпий смешения Δh^m , отнесенных к 1 г раствора, рассчитывали по уравнению

$$\Delta h^m = \omega_2 (\Delta H_{\text{раст}} - \Delta H_{\text{раз}})$$

Теплоемкость разбавленных водных растворов определяли на калориметре МИД-200 с объемом камер 100 см^3 и чувствительностью ячеек 0,22 В/Бт по методике, подробно описанной в работах [6, 7]. Относительная погрешность измерений составляла 0,1 %.

На рис. 1 представлены фазовые диаграммы трех исследованных систем. Это бинодали с НКТР. Соответствующие температуры $T_{\text{НКТР}}$ и значе-

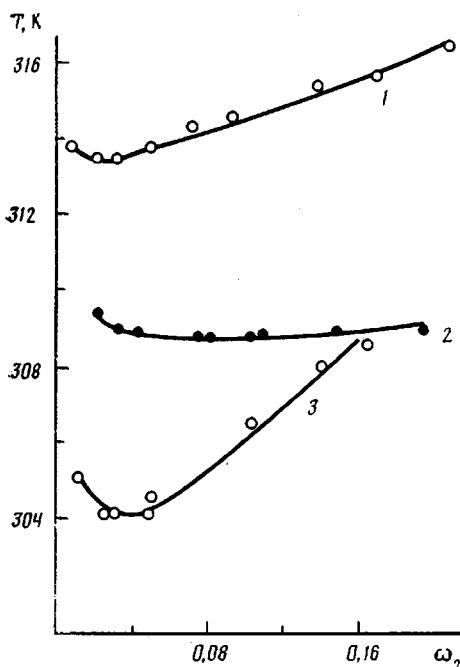


Рис. 1

Рис. 1. Фазовые диаграммы систем ПВПА – вода (1), ВК+ВА – вода (2) и ПВК – вода (3)

Рис. 2. Концентрационные зависимости энталпии смешивания ПВПА (а) и ВК+ВП (б) с водой при 298 (1) и 308 К (2)

ния критических концентраций ω_{kp} представлены ниже.

Полимер	ПВК	ПВПА	ВК+ВА
T_{NKT} , К	304,0	313,5	308,8
ω_{kp}	0,04	0,02	0,08

Как видно, значения ω_{kp} очень малы, что типично для растворов полимеров. Различия в величинах НКТР этих систем не превышают 10 К. Наиболее низкое значение НКТР наблюдается для водных растворов ПВК. Растворы ВК+ВА обладают более высокой НКТР, т. е. более широкой гомогенной областью. По-видимому, это связано с наличием в качестве заместителей аминных групп, которые хорошо взаимодействуют с водой. Система ПВПА – вода имеет еще более высокое значение НКТР.

Энталпию смешения определяли для двух систем, одна из которых не расслаивается в широкой области температур (ВК+ВП – вода), а другая обладает НКТР (ПВПА – вода). Данные по энталпии, энтропии и энергии Гиббса смешения системы ПВК – вода были представлены ранее [7].

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости Δh^m , полученные при двух температурах для изученных систем. Во всех случаях смешение сопровождается экзотермическим эффектом. На основании концентрационных зависимостей Δh^m были рассчитаны средние избыточные теплоемкости растворов в интервале 298–308 К, концентрационные зависимости которых представлены на рис. 3. Видно, что для растворов ВК+ВП, неог-

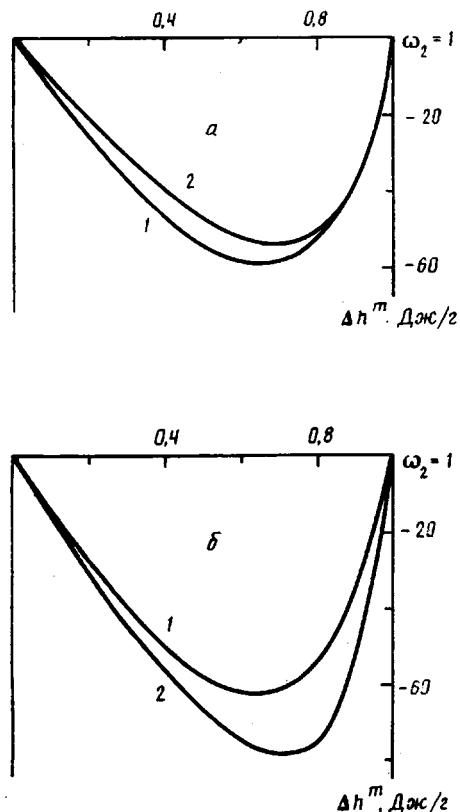


Рис. 2

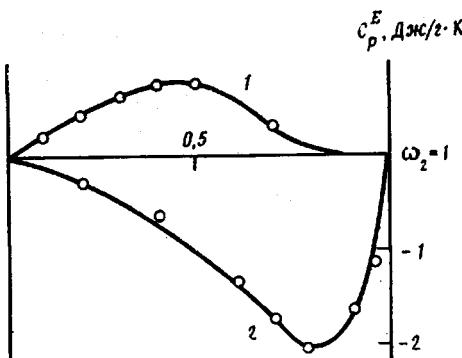


Рис. 3. Концентрационная зависимость средней избыточной теплоемкости водных растворов ПВПА (1) и ВК+ВП (2) в интервале температур 298–308 К

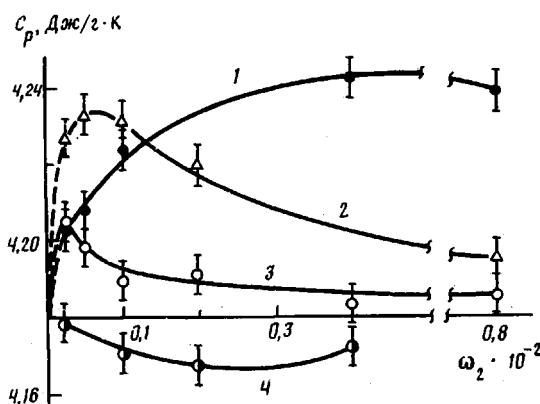


Рис. 4. Концентрационная зависимость удельной теплоемкости разбавленных водных растворов ВК+ВА (1), ПВК (2), ПВПА (3), ВК+ВП (4) при 298 К

раниченко смешивающихся с водой, $C_p^E < 0$, а для водных растворов ПВПА, характеризующихся НКТР, $C_p^E > 0$.

На рис. 4 представлена концентрационная зависимость удельной теплоемкости разбавленных водных растворов всех четырех изученных полимеров. Экстраполяция всех кривых приводит к точке, для которой $C_p = -4,18 \text{ Дж/К}\cdot\text{г}$, что отвечает значению удельной теплоемкости воды при 298 К. ($C_{p,\text{H}_2\text{O}}^0 = 4,1793 \text{ Дж/К}\cdot\text{г}$ [10]). Удельная теплоемкость разбавленных водных растворов ВК+ВП меньше удельной теплоемкости воды и изменяется с концентрацией по кривой с минимумом, C_p растворов остальных полимеров больше C_p^0 воды и изменяется с концентрацией по кривой с максимумом.

Начальные участки кривых можно аппроксимировать прямыми, которые описываются уравнением

$$C_p^\infty = \bar{C}_{p1}^\infty + (\bar{C}_{p2}^\infty - \bar{C}_{p1}^\infty) \omega_2, \quad (1)$$

где C_p^∞ — удельная теплоемкость бесконечно разбавленного раствора; \bar{C}_{p1}^∞ — парциальная теплоемкость воды при бесконечном разбавлении, которую можно принять за удельную теплоемкость чистой воды C_{p1}^0 ; \bar{C}_{p2}^∞ — предельная парциальная теплоемкость полимера в бесконечно разбавленном растворе.

По уравнению (1) были получены следующие значения $\bar{C}_{p_2}^{\infty}$ изученных азотсодержащих полимеров при 298 К.

Полимер $\bar{C}_{p_2}^{\infty}$, Дж/К·г	ВК+ВП -3,5	ПВК 158	ВК+ВА 136	ПВПА 67
----------------------------------------------	---------------	------------	--------------	------------

Видно, что в системе ВК+ВП – вода, неограниченно смешивающейся в широком интервале температур $\bar{C}_{p_2}^{\infty} < 0$ так же как и C_p^{∞} , что указывает на гидрофильный характер гидратации в растворе. В остальных системах, характеризующихся НКТР, $\bar{C}_{p_2}^{\infty} > 0$, так же как C_p^{∞} , что является признаком гидрофобной гидратации.

Полученные результаты позволяют высказать некоторые соображения о взаимодействии полимеров с водой. В большинстве органических полимеров имеются гидрофильные и гидрофобные группы. Поэтому в чистом виде гидрофильная и гидрофобная гидратация встречаются редко, и можно говорить только о преобладании того или иного типа гидратации. В водном растворе сополимера ВК+ВП, содержащего 80 % ВП, преобладает гидрофильная гидратация, так же как и в водных растворах поли-1-винилазолов [6]. Поэтому эти полимеры неограниченно смешиваются с водой в широком диапазоне температур, и при нагревании их растворов фазового разделения не происходит. В растворах ПВК, ПВПА и ВК+ВА преобладает гидрофобная гидратация, т. е. вода является для них плохим растворителем. Их неограниченное смешение с водой при температурах ниже НКТР возможно только благодаря гидрофобному взаимодействию, которое стабилизирует структуру воды и делает возможным образование однофазного раствора. С повышением температуры «айсберги» воды разрушаются, структура воды дестабилизируется и происходит фазовое разделение. Плохое качество растворителя, т. е. $G^{\infty} > 0$, само по себе не означает, что растворение невозможно. Фазовое разделение наступает тогда, когда G^{∞} достигает значения $\sim \frac{1}{2} RT$ [11]. Это происходит при НКТР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белоусов В. П., Панов М. Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л., 1983. 264 с.
2. Самойлов О. А. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., 1957. 182 с.
3. Costas M., Patterson D. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1985. V. 81. № 10. P. 2381.
4. Nemethy G., Sheraga H. A. // J. Phys. Chem. 1962. V. 36. № 12. P. 3401.
5. Shinoda K. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 5. P. 1300.
6. Сафронов А. П., Тагер А. А., Шарина С. В., Лопырев В. А., Ермакова Т. Г., Татарова Л. А., Кашик Т. Н. // Высомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2662.
7. Тагер А. А., Сафронов А. П., Шарина С. В., Галаев И. Ю. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 529.
8. Kirsch Yu. E., Soos T. A., Karaputadze T. M. // Europ. Polymer J. 1983. V. 19. № 7. P. 639.
9. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. 544 с.
10. Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. Мищенко К. П., Равделя А. А. Л., 1974. 197 с.
11. Rowlinson J. S. Liquids and Liquid Mixtures. L., 1959. 360 p.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
26.11.90

Научно-исследовательский институт
технологии кровезаменителей
и гормональных препаратов