

УДК 541(24+64):536.7:546.212

## ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ РАЗНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ С ВОДОЙ

© 1993 г. А. П. Сафонов\*, А. А. Тагер\*, Е. С. Клюжин\*\*, Л. В. Адамова\*

\*Уральский государственный университет им. А.М. Горького  
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51\*\*Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров им. В.А. Каргина  
606006 Дзержинск, Нижегородской обл.

Поступила в редакцию 28.06.92 г.

При 298 К измерены энергия Гиббса, энタルпия и энтропия смешения с водой полиакриловой кислоты ПАК молекулярной массы от  $4 \times 10^3$  до  $2 \times 10^6$  во всей области составов. Зависимости энタルпии и энтропии смешения от состава раствора имеют вид, ранее не наблюдавшийся для растворов полимеров: для образцов всех ММ на кривых имеются дополнительный минимум и максимум при содержании ПАК в растворе 65 - 75%. Полученные результаты проанализированы с учетом стеклообразного состояния ПАК, взаимодействия ее звеньев с молекулами воды, критериев ВКТР и НКТР, конформационных изменений ПАК. Предполагается, что наблюдаемые дополнительные экстремумы на концентрационных зависимостях энタルпии и энтропии смешения обусловлены конформационными превращениями макромолекул ПАК.

Полиакриловая кислота (ПАК) – один из самых интересных водорастворимых полимеров. Это слабая кислота, взаимодействие которой с водой заметно усиливается при ее ионизации [1 - 4]. Полностью ионизированные образцы ПАК, полученные обработкой ее раствором NaOH, обладают высокой гидрофильностью, их взаимодействие с водой сопровождается большим экзотермическим эффектом, достигающим  $-100$  Дж/г раствора, и отрицательными значениями энтропии смешения. Соотношение  $\Delta h_{\text{см}}$  и  $T\Delta s_{\text{см}}$  таково,

что  $\Delta g_{\text{см}} < 0$  и  $\partial^2 \Delta g_{\text{см}} / \partial \omega_2^2 > 0$ , т.е. во всей области составов образуются термодинамически устойчивые растворы. С уменьшением степени ионизации ПАК происходит закономерное снижение отрицательных значений  $\Delta h_{\text{см}}$ ,  $T\Delta s_{\text{см}}$  и  $\Delta g_{\text{см}}$ . Для неионизированной ПАК  $T\Delta s_{\text{см}}$  становится даже положительной величиной. Все это было нами показано для образцов ПАК, имеющих  $M = 7.4 \times 10^4$  [4].

Цель настоящей работы – детальное исследование термодинамики взаимодействия с водой ПАК разной молекулярной массы в неионизированной форме.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали образцы ПАК, синтезированные методом радикальной полимеризации, инициированной пероксидом бензоила в изопропаноле при 343 К. Поскольку в литературе имеются данные об ухудшении растворимости ПАК в воде из-за частичной сшивки ее в процессе полимеризации [5], было обращено внимание на предотвращение

этого процесса. Получили образцы с ММ, равной  $4 \times 10^3$ ;  $1 \times 10^4$ ;  $7 \times 10^4$ ;  $1 \times 10^5$ ;  $1.2 \times 10^5$ . Использовали также ПАК марки "Carborol" фирмы "Goodrich" с  $M = 2 \times 10^6$ . Все образцы полностью растворялись в воде в диапазоне температур 280 - 400 К, образуя слегка мутные растворы, в противоположность совершенно прозрачным водным растворам ионизированных образцов ПАК. Перед исследованием все образцы ПАК высушивали до постоянной массы при 298 К и остаточном давлении 0.1 Па.

Экспериментально измеряли энタルпию растворения  $\Delta H_{\text{раст}}$  этих образцов в большом количестве воды и энталпию разбавления  $\Delta H_{\text{разб}}$  предварительно приготовленных водных растворов разной концентрации в калориметре МИД-200 типа Кальве с чувствительностью ячеек 0.22 В/Вт и объемом рабочих камер 100 см<sup>3</sup>. Общая погрешность измерений не превышала  $\pm 2\%$ . Средние удельные энタルпии смешения  $\Delta h_{\text{см}}$  рассчитывали по уравнению

$$\Delta h_{\text{см}} = \omega_2 (\Delta H_{\text{раст}} - \Delta H_{\text{разб}}) [6, 7], \quad (1)$$

где  $\omega_2$  – весовая доля полимера в растворах, приготовленных предварительно.

Теплоемкость разбавленных водных растворов определяли на калориметре МИД-200 при 298 К по методике, подробно описанной в работах [8, 9]. Относительная погрешность измерений составляла  $\pm 0.1\%$ .

Энергию смешения Гиббса рассчитывали на основании изотерм сорбции, полученных при 298 К весовым вариантом сорбционного метода [7]. На основании этих данных определяли разность

химических потенциалов воды по уравнению  $\Delta\mu_1 = RT \ln(p_1/p_1^0)$ , где  $p_1$  – давление пара воды над раствором,  $p_1^0$  – давление насыщенного пара воды при этой же температуре. По уравнению Гиббса–Дюгема рассчитывали  $\Delta\mu_2$  полимера и по уравнению  $\Delta g_{cm} = \omega_1 \Delta\mu_1 + \omega_2 \Delta\mu_2$  – среднюю энергию смешения Гиббса. Энтропию смешения  $T\Delta s_{cm}$  находили по уравнению  $\Delta h_{cm} = \Delta h_{cm} - T\Delta s_{cm}$ . Подробно методика расчета изложена в работе [7].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены изотермы сорбции паров воды на четырех образцах ПАК. Наибольшей сорбционной способностью обладает образец с  $M = 2 \times 10^6$ . Рассчитанные на основании изотерм сорбции значения средней энергии смешения Гиббса в зависимости от весовой доли полимера представлены на рис. 2. Они выражаются имеющими минимум плавными кривыми. Значения  $d^2\Delta g_{cm}/d\omega_2^2 > 0$ , т.е. растворы термодинамически устойчивы во всей области составов. В интервале ММ от 4 до  $70 \times 10^3$  величины  $\Delta g_{cm}$  мало изменяются с увеличением ММ. Для образца с  $M = 2 \times 10^6$  термодинамическое сродство к воде значительно больше. В целом ни на изотермах сорбции, ни на кривых зависимости  $\Delta g_{cm}-f(\omega_2)$  не было обнаружено никаких аномалий. С иной ситуацией мы столкнулись при рассмотрении энталпии и энтропии смешения.

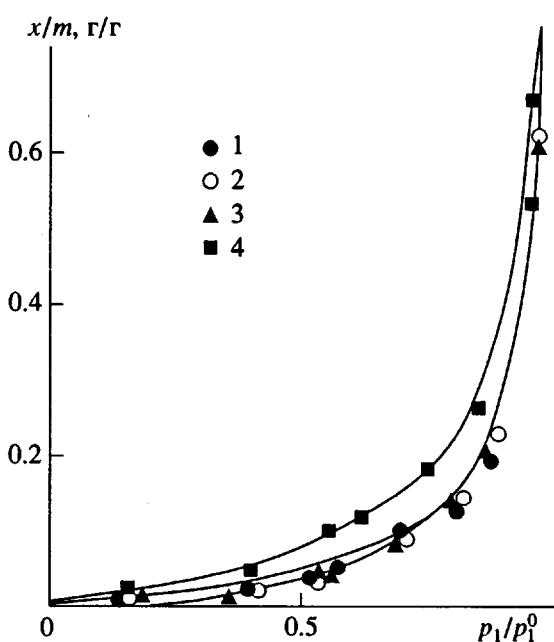


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды при 298 К образцами ПАК с  $M = 4 \times 10^3$  (1),  $1 \times 10^4$  (2),  $7 \times 10^4$  (3) и  $2 \times 10^6$  (4).

На рис. 3 показаны типичные экспериментальные кривые теплот разбавления. Точки, лежащие на оси ординат, при  $\omega_2 = 1$  отвечают теплотам растворения. Образцы более низкой ММ растворяются эндотермически; по мере возрастания ММ положительные значения  $\Delta H_{раст}$  закономерно уменьшаются, и образцы более высокой ММ растворяются экзотермически. Теплоты разбавления для всех образцов положительны, что наблюдается и для многих других полимеров и обусловлено преобладанием затрат тепла на разрушение структуры полимера над теплотой взаимодействия полимера с растворителем. Особенность ПАК состоит в том, что на всех кривых зависимости  $\Delta H_{раст}-f(\omega_2)$  имеются дополнительные максимумы и минимумы, которые обнаруживаются также на кривых зависимости  $\Delta h_{cm}-f(\omega_2)$ , рассчитанных на основании рис. 3 по уравнению (1) и представленных на рис. 4. Такие же дополнительные максимумы обнаружены и на зависимостях средних энтропий смешения от состава (рис. 5).

В ряде работ одним из нас подробно изучались зависимости  $\Delta h_{cm}-f(\omega_2)$  и  $\Delta s_{cm}-f(\omega_2)$  для самых разных полимеров: неполярных каучукоподобных полимеров, стеклообразных ПС и ПММА, ацетата целлюлозы [7], карбовых ароматических полимеров [10], поливинилазолов [11], образующих в органических растворителях электронодонорноакцепторные комплексы. Во всех случаях без исключения зависимости  $\Delta h_{cm}-f(\omega_2)$  и  $\Delta s_{cm}-f(\omega_2)$  выражались плавными кривыми с минимумом или максимумом, лежащими в положительной или отрицательной областях. Аналогич-

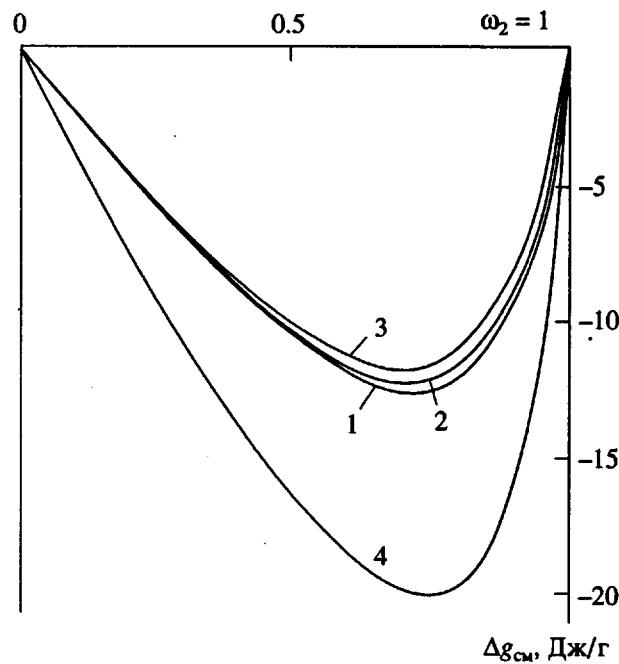


Рис. 2. Средние удельные энергии смешения Гиббса при 298 К образцов ПАК с  $M = 4 \times 10^3$  (1),  $1 \times 10^4$  (2),  $7 \times 10^4$  (3) и  $2 \times 10^6$  (4).

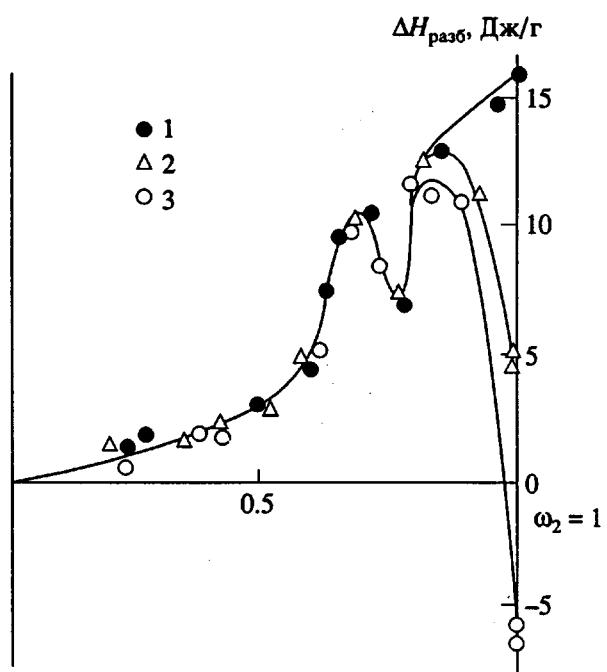


Рис. 3. Энталпии разбавления при 298 К водных растворов образцов ПАК с  $M = 4 \times 10^3$  (1),  $1 \times 10^4$  (2) и  $1 \times 10^5$  (3).

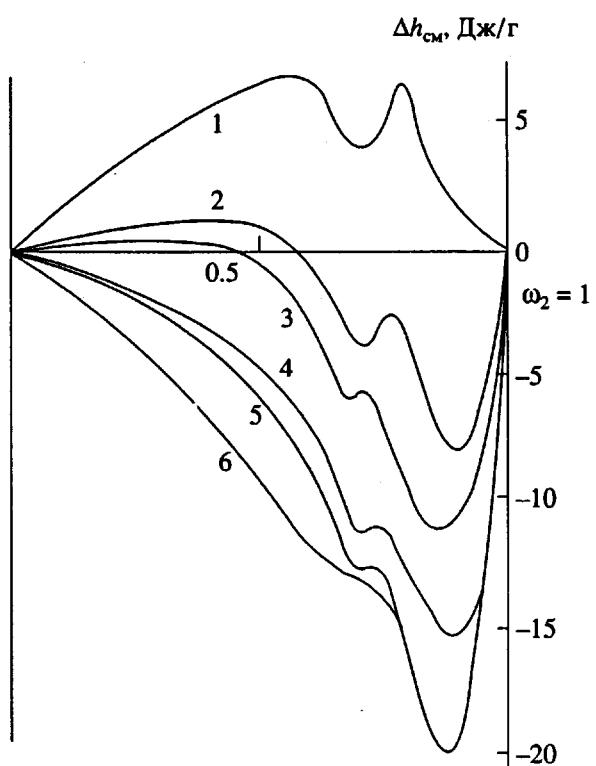


Рис. 4. Средние удельные энталпии смешения с водой при 298 К образцов ПАК с  $M = 4 \times 10^3$  (1);  $1 \times 10^4$  (2);  $7 \times 10^4$  (3);  $1 \times 10^5$  (4);  $1.2 \times 10^5$  (5) и  $2 \times 10^6$  (6).

ные плавные экстремальные кривые получены для растворов НЦ в органических жидкостях [12, 13] и для многих водных растворов полимеров [8, 9]. Такие же плавные кривые с одним минимумом обнаружены и для водных растворов ионизированной ПАК [4]. Ни в одной из работ по исследованию растворов полимеров аномальных кривых с дополнительными максимумами и минимумами, подобных представленным на рис. 4 и 5, до сих пор не наблюдалось. Уникальность этих данных требует детального обсуждения.

1. ПАК имеет гидрофобный углеводородный скелет и гидрофильные группы COOH, способные образовать с водой водородные связи, которые являются более слабыми, чем H-связи между молекулами воды. Тем не менее именно они обеспечивают растворение ПАК в воде. О слабости этих связей свидетельствуют очень небольшие тепловые эффекты, наблюдаемые при растворении ПАК в воде, которые на порядок меньше, чем при растворении ионизированных образцов [4], и положительные значения  $\Delta H_{\text{разб}}$ . ПАК при комнатной температуре является стеклообразным полимером, и отрицательные значения  $\Delta h_{\text{см}}$  и  $\Delta H_{\text{раст}}$  могут быть также обусловлены рыхлой упаковкой макромолекул, вследствие чего не требуется затраты энергии на их раздвижение. Поэтому стеклообразные полимеры очень часто растворяются и в органических растворителях экзотермически [7, 14]. С увеличением ММ рыхлость упаковки обычно возрастает и экзотермический тепловой эффект увеличивается. Это наблюдается и для водных растворов ПАК.

2. Экзотермические эффекты, обязанные рыхлой упаковке макромолекул или сильным взаимодействиям полимера и растворителя, отражают образование в растворе упорядоченных структур, что приводит к уменьшению энтропии [7]. Одной из особенностей ПАК являются положительные значения энтропии смешения с водой образцов всех ММ за исключением узкой области концентраций, отвечающей большим значениям  $\omega_2$ , где проявляется стеклообразное состояние ПАК (рис. 5). Положительные значения  $T\Delta s_{\text{см}}$  вообще не характерны для водных растворов. При гидрофильной гидратации уменьшение энтропии обусловлено упорядочением молекул воды вблизи полярных групп молекул растворенного вещества; при гидрофобной гидратации уменьшение энтропии связано с самоассоциацией и уплотнением структуры воды вблизи неполярных участков молекул растворенного вещества (iceberg formation). В случае водных растворов ПАК  $T\Delta s_{\text{см}} > 0$ , что свидетельствует о преобладании в этой системе комбинаторного вклада в энтропию смешения, обусловленного обменом местами гибких цепей ПАК и молекул воды.

3. Одним из признаков, по которым различают гидрофильную и гидрофобную гидратацию, является знак парциальной теплоемкости растворен-

ного вещества в очень разбавленном водном растворе  $\bar{C}_{p_2}^{\infty}$ , когда структура воды еще не разрушена. Это эмпирический критерий [15]. При гидрофобной гидратации  $\bar{C}_{p_2}^{\infty} \gg 0$ , при гидрофильной парциальная теплоемкость может быть отрицательной. На рис. 6 представлена концентрационная зависимость удельной теплоемкости  $C_p$  разбавленных водных растворов ПАК ( $M = 7 \times 10^4$ ) при 298 К. Начальный участок зависимости  $C_p = f(\omega_2)$  можно аппроксимировать прямой, описываемой уравнением

$$C_p^{\infty} = \bar{C}_{p_1}^{\infty} \omega_1 + (\bar{C}_{p_2}^{\infty} - \bar{C}_{p_1}^{\infty}) \omega_2, \quad (2)$$

где  $C_p^{\infty}$  – удельная теплоемкость бесконечно разбавленного раствора;  $\bar{C}_{p_1}^{\infty}$  – парциальная теплоемкость воды при бесконечном разбавлении, которую можно принять за теплоемкость чистой воды  $C_p^0$ ;  $\bar{C}_{p_2}^{\infty}$  – предельная парциальная теплоемкость полимера в бесконечном разбавленном растворе. Рассчитанное по данному уравнению значение  $\bar{C}_{p_2}^{\infty}$  для ПАК (+11.8 Дж/(гК)) значительно больше нуля, т.е. критерий гидрофобной гидратации формально соблюдается. Однако при гидрофобной гидратации обычно наблюдается очень незначительная растворимость вещества в воде или фазовое разделение при нагревании, причем НКТР лежит ниже  $T_{\text{кип}}$  воды [16]. Для растворов ПАК всех ММ не наблюдается фазового разделения при нагревании. Более того, зависимость  $\Delta h_{\text{см}} - f(\omega_2)$  в широкой области составов для всех образцов выражается вогнутой кривой, т.е.  $\partial^2 \Delta h_{\text{см}} / \partial \omega_2^2 < 0$ , что, согласно Пригожину и Дефею [17], должно наблюдаться для фазового разделения с ВКТР. Однако и при охлаждении водных растворов ПАК фазовое разделение нами не было обнаружено.

4. Таким образом, ПАК представляет собой полимер, для которого не наблюдаются очень многие закономерности, обнаруженные для многих водорастворимых полимеров. Но самая главная особенность водных растворов ПАК состоит в наличии дополнительных максимумов и минимумов на кривых зависимости  $\Delta h_{\text{см}} - f(\omega_2)$  и  $\Delta s_{\text{см}} - f(\omega_2)$ , и наблюдаются они для образцов, сильно отличающихся ММ, в одной и той же области концентраций  $\omega_2 \sim 0.65 - 0.75$ . Нам представляется, что эти дополнительные экстремумы не могут быть связаны с образованием стехиометрических молекулярных комплексов звена ПАК с водой, поскольку энталпия смешения очень мала и для некоторых образцов имеет положительное значение. По всей вероятности, эти дополнительные экстремумы обусловлены

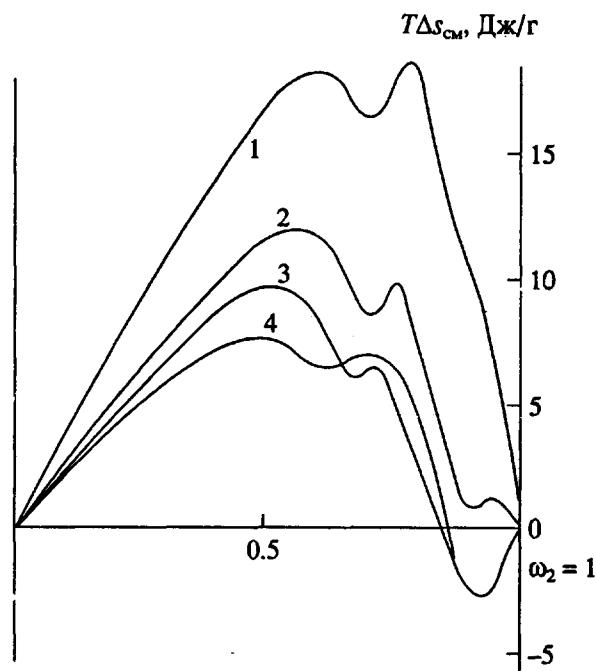


Рис. 5. Средние удельные энтропии смешения с водой при 298 К образцов ПАК с  $M = 4 \times 10^3$  (1),  $1 \times 10^4$  (2),  $7 \times 10^4$  (3) и  $2 \times 10^6$  (4).

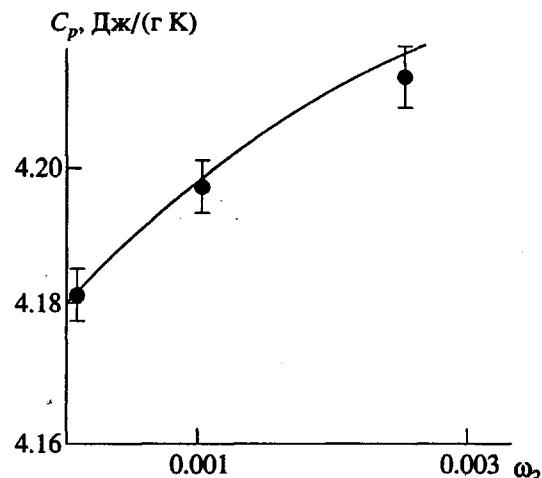


Рис. 6. Удельная теплоемкость разбавленных водных растворов ПАК с  $M = 7 \times 10^4$  при 298 К.

структурными изменениями, возможно, связанными с изменением конформаций макромолекул ПАК. Можно предположить, что при содержании воды в растворе ПАК  $\omega_1 = 0.25 - 0.35$  макромолекулы ПАК становятся достаточно подвижными и претерпевают конформационный переход. При этом наблюдается поглощение тепла, связанное с разрывом внутримолекулярных связей. Этому процессу отвечает максимум на кривых  $\Delta h_{\text{см}}$  и  $T\Delta s_{\text{см}}$ . Косвенным свидетельством в пользу такого предположения является знак энтропии сме-

шения, который указывает на процесс структурного разупорядочения в системе. В литературе имеются данные о конформационных превращениях ПАК и в особенности ПМАК в разбавленных растворах [1, 18]. Для концентрированных растворов такие данные отсутствуют. Поэтому для объяснения аномальных закономерностей концентрированных водных растворов ПАК требуется привлечение структурных методов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бекмурас Е.А., Бакауова З.Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. Алма-Ата: Наука, 1981.
2. Klein J., Sholte W. // Macromol. Chem. 1979. V. 180. N. 6. S. 1477.
3. Daoust H., Darveau R., Laberge F. // Polymer. 1990. V. 31. N. 10. P. 1946.
4. Тагер А.А., Адамова Л.В., Сафронов А.П., Клюжин Е.С., Жигалова Е.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 12. С. 10.
5. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1972.
6. Тагер А.А., Домбек Ж.С. // Коллоид. журн. 1953. Т. 15. № 1. С. 69.
7. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. перераб. М.: Химия, 1978.
8. Сафронов А.П., Тагер А.А., Шарина С.В., Лопырев В.А., Ермакова Т.Г., Татарова Л.А.; Кашик Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2662.
9. Тагер А.А., Сафронов А.П., Шарина С.В., Галаев И.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 529.
10. Тагер А.А., Колмакова Л.К., Ануфриев В.А., Бессонов Ю.С., Жигунова О.А., Виноградова С.В., Салазкин С.Н., Цилипогтина М.В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 10. С. 2367.
11. Тагер А.А., Сафронов А.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 67.
12. Гальперин Д.И., Мосеев Л.И. // Коллоид. журн. 1957. Т. 19. № 2. С. 167.
13. Цветков В.Г., Каймин Н.Ф., Иоелович М.Я., Прохоров А.В. // Термодинамика органических соединений. Горький, 1982. С. 54.
14. Сафронов А.П., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2198.
15. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983.
16. Costas M., Patterson D. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1985. V. 81. N. 10. P. 2381.
17. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
18. Zador L., Muresan J. // Rev. roum. chim. 1974. V. 19. N. 2. P. 353.

## Thermodynamics of the Interaction of Polyacrylic Acid with Water

A. P. Safronov\*, A. A. Tager\*, E. S. Klyuzhin\*\*, and L. V. Adamova\*

\*Gor'kii Ural State University, Prospr. Lenina 51, Ekaterinburg, 620083 Russia

\*\*Kargin Research Institute of Polymer Chemistry and Technology, Dzerzhinsk, 606006 Russia

**Abstract** – The Gibbs energies, enthalpies, and entropies of mixing water with polyacrylic acid (PAA) having a molecular mass (MM) in the range from  $4 \times 10^3$  to  $2 \times 10^6$  were determined over the entire range of compositions. The plots of the enthalpy and entropy of mixing versus the solution composition have shapes that have not been reported earlier for polymer solutions: the curves for all MMs exhibit additional minima and maxima at a PAA content of 65 - 75% in the solution. The results were analyzed taking into account the glassy-state of PAA, interactions between AA units and water molecules, UCST and LCST criteria, and conformational changes in PAA. It is suggested that the observed additional extrema in the concentration dependence of enthalpy and entropy of mixing are due to the conformational transitions in PAA macromolecules.