

УДК 541.64:536.7:546.212

ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ С ВОДОЙ

© 1997 г. В. Н. Кижняев*, О. П. Горковенко*, А. П. Сафонов**, Л. В. Адамова**

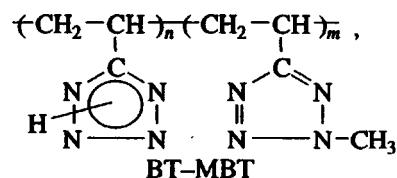
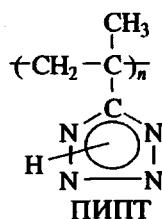
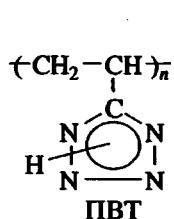
* Иркутский государственный университет
664003 Иркутск, ул. Карла Маркса, 1** Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51Поступила в редакцию 18.04.96 г.
Принята в печать 24.05.96 г.

Изучена термодинамика взаимодействия тетразолсодержащих полиэлектролитов с водой при 298 К. Растворение и набухание поли-С-винилтетразолов в воде характеризуется отрицательными значениями энергии Гиббса, энталпии и энтропии смешения. Зависимости энталпий разбавления (смешения) от состава системы полимер–вода для неионизованных поликислот имеют дополнительные экстремумы при содержании воды в системе 10–20%. Дано объяснение наблюдаемому факту с точки зрения “структурообразующего” и “деструктурообразующего” действия воды. Ионизация поли-С-винилтетразолов значительно повышает их сродство к воде. При этом изменение термодинамических параметров растворения полимеров зависит от конформационного состояния макромолекул, которое определяется их гидрофильно-гидрофобным балансом.

Наличие кислого протона в звеньях полимеров на основе незамещенных С-винилтетразолов придает этим полимерам свойства слабых поликислот и обуславливает проявление ими физиологической активности [1, 2]. В зависимости от строения мономерного звена полимеры в неионизованной (Н-форме) могут либо растворяться, либо ограниченно набухать в воде. Перевод в солевую форму способствует повышению сродства поли-С-винилтетразолов к воде; полимерные соли неограниченно смешиваются с водой. Полиэлектролитные свойства тетразолсодержащих полимеров хорошо изучены [3–5], но совершенно отсутствуют данные о термодинамике их водных растворов. Кроме того, к настоящему времени накоплен значительный материал по термодинамике

взаимодействия с водой гомо- и сополимеров акриловых кислот и отмечен ряд специфических особенностей, не характерных для систем полимер–вода [6–9]. Изучение термодинамики водных растворов поли-С-винилтетразолов может представлять интерес в плане понимания процессов растворения в воде полимерных кислот различной природы и свойств их водных растворов.

В настоящей работе исследована термодинамика взаимодействия с водой поли-5-винилтетразола (ПВТ), поли-5-изопропенилтетразола (ПИПТ) и сополимера 5-винилтетразола (ВТ) с 2-метил-5-винилтетразолом (МВТ) в неионизованной и солевой формах. Структурные формулы полимеров даны ниже.

где $n : m = 0.7 : 0.3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПВТ ($M_w = 45.0 \times 10^4$), ПИПТ ($M_w = 14.5 \times 10^4$) и сополимер ВТ–МВТ состава 0.7 : 0.3 синтезировали радикальной полимеризацией винилтетразолов по методикам [3, 5]. Степень нейтрализации варьировали, обрабатывая полимеры соответст-

вующим количеством NaOH. Фазовую диаграмму системы ПВТ–вода получали методом равновесного набухания образца полимера в парах воды при заданной температуре. Энергии смешения Гиббса Δg_m рассчитывали на основании изотерм сорбции паров воды, полученных при 298 К весовым

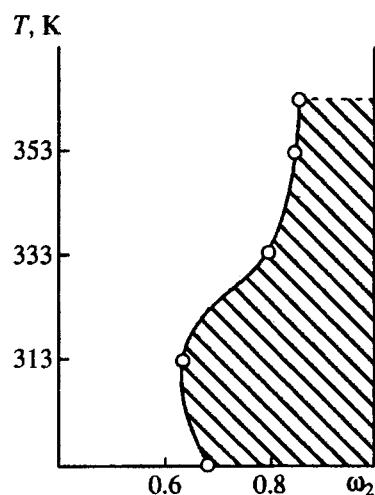


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы ПВТ-вода.

вариантом сорбционного метода. Энталпии растворения $\Delta H_{\text{раств}}$ образцов полимеров в большом количестве воды и энталпии разбавления $\Delta H_{\text{разб}}$ предварительно приготовленных водных растворов разной концентрации измеряли на микрокалориметрах МИД-200 и ДАК-1-1А. Средние удель-

ные энталпии смешения Δh_m рассчитывали по уравнению [10]

$$\Delta h_m = \omega_2(\Delta H_{\text{раств}} - \Delta H_{\text{разб}}),$$

где ω_2 — массовая доля полимера в предварительно приготовленных растворах. По уравнению $\Delta g_m = \Delta h_m - T\Delta s$ рассчитывали средние энтропии смешения Δs_m . Подробно методики определения и расчетов термодинамических параметров изложены в работах [6–9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ПИПТ образует с водой гомогенные смеси при любых соотношениях компонентов в интервале 273–373 К. ПВТ ограниченно набухает в воде; фазовая диаграмма для системы ПВТ-вода приведена на рис. 1. Гомогенные смеси с водой ПВТ образуют в области составов с массовой долей полимера $\omega_2 > 0.63$. Вследствие этого изотерма сорбции паров воды для ПВТ упирается в ось ординат (рис. 2, кривые 1–5), что характерно для ограниченно набухающих полимеров. Аналогичная сорбционная кривая наблюдается и для сополимера ВТ-МВТ. Из-за большей термодинамической гибкости

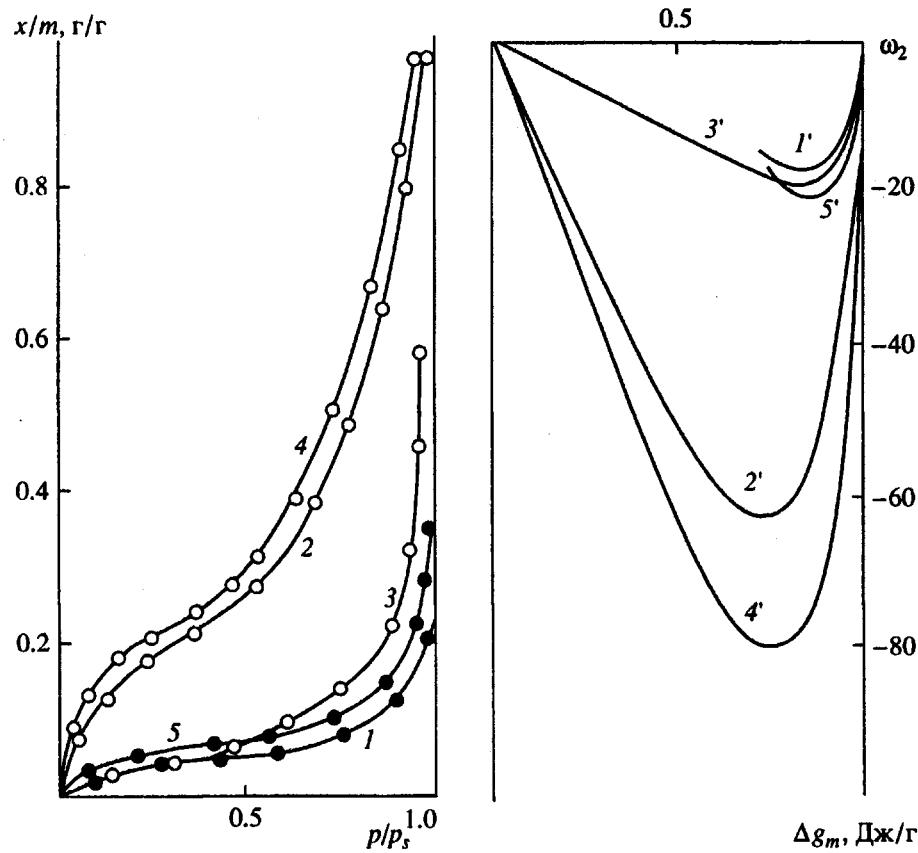


Рис. 2. Изотермы сорбции паров воды (x/m — отношение массы воды и полимера) при 298 К и средние удельные энергии смешения Гиббса для ПВТ (1, 1') и его Na-соли (2, 2'); ПИПТ (3, 3') и его Na-соли (4, 4'), а также для сополимера ВТ-МВТ (5, 5').

макромолекул, содержащих звенья МВТ, максимальная степень набухания сополимера (количество воды, поглощенное одним граммом полимера при отношении давления пара к равновесному $p/p_s = 1$) при 298 К выше, чем у гомополимера ПВТ. Для ПИПТ изотерма сорбции воды асимптотически стремится к бесконечности при $p/p_s \rightarrow 1$ и по виду идентична сорбционным кривым ПАК в Н-форме [6, 7]. Ионизация ПВТ и ПИПТ способствует возрастанию термодинамического сродства полимеров к воде, что проявляется в увеличении их сорбционной способности (рис. 2, кривые 1–5). Изотермы сорбции воды Na-солями поливинилтетразолов имеют S-образный вид, характерный для случая, когда при температуре опыта полимер переходит из стеклообразного состояния в высокоэластическое [11].

Концентрационные зависимости $\Delta g_m(\omega_2)$ для поливинилтетразолов в ионизованной и Н-формах представлены на рис. 2, кривые 1'–5'. Все кривые лежат в области отрицательных значений энталпии Гиббса, и вторая производная $d^2\Delta g_m/d\omega_2^2 > 0$, т.е. системы термодинамически устойчивы. Системы ПВТ–вода и ВТ–МВТ–вода устойчивы только до массовой доли полимера, отвечающей равновесному набуханию. Разница в значениях Δg_m для изученных поливинилтетразолов в Н-форме незначительна и может быть вызвана отличием в ММ образцов полимеров. Для ионизованных форм ПИПТ и ПВТ термодинамическое сродство к воде у первого полимера выше.

Взаимодействие с водой всех изученных поливинилтетразолов и их Na-солей сопровождается экзо-эффектом, величина которого увеличивается с ростом степени ионизации α (рис. 3). Следует обратить внимание на характер изменения энталпии растворения $\Delta H_{\text{раст}}(\alpha)$ по мере ионизации поликислот. Для ПВТ и сополимера ВТ–МВТ зависимость $\Delta H_{\text{раст}}(\alpha)$ описывается плавной кривой, а в случае ПИПТ на кривой имеется горизонтальный участок при $0.2 < \alpha < 0.5$. Именно в этой области α для ПИПТ (в отличие от ПВТ) характерно существование конформационного перехода макромолекул [3]. Вероятно, изменение конформации полимерных клубков сопряжено с поглощением тепла, вызванным разрывом внутримолекулярных связей. Это в некоторой степени компенсирует рост абсолютной величины энталпии растворения ПИПТ в воде с увеличением α .

На рис. 4 (кривые 1–3) изображены экспериментальные кривые теплот разбавления для поливинилтетразолов в Н-форме; все кривые лежат в области отрицательных значений энталпии. Взаимодействие поливинилтетразолов с водой более сильное, чем у ПАК, для которой характерны положительные теплоты разбавления [6, 7]. Это обусловлено более сильными кислотными свой-

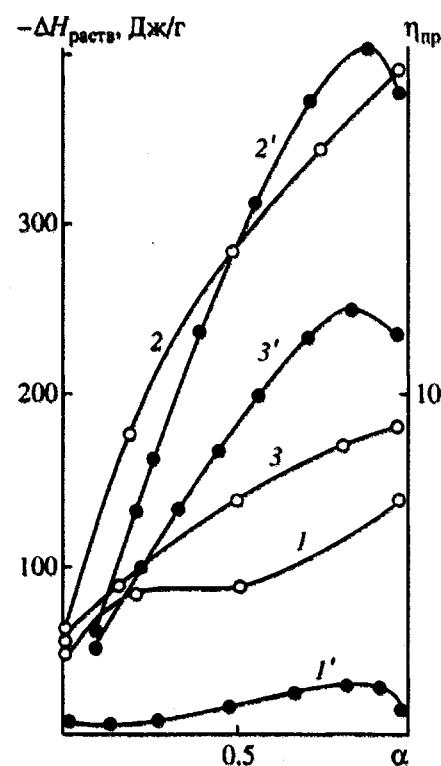
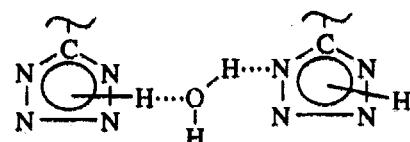


Рис. 3. Зависимость энталпии растворения в воде (1–3) и приведенной вязкости водных растворов (1'–3') от степени ионизации поликислоты для ПИПТ (1, 1'), ПВТ (2, 2') и сополимера ВТ–МВТ (3, 3').

ствами тетразолсодержащих полиэлектролитов (pK_0 поливинилтетразолов в пределах 4.5–5.0 [3], против 6.4 [12] у ПАК). Кроме того, тетразольный цикл в водных средах при образовании водородных связей может выступать не только как протонодонор, но и, подобно поли-N-винилазолам [13, 14], как протоноакцептор



На кривых $\Delta H_{\text{раст}}(\omega_2)$ неионизованных поливинилтетразолов имеются выраженные максимумы в области $\omega_2 = 0.8–0.9$. Для ПАК существование дополнительных экстремумов относили к влиянию структурных изменений поликислоты, вызванных конформационным переходом макромолекул. Для систем вода–ПВТ возможно другое объяснение. При малом содержании воды ($\omega_1 = 0.1–0.2$) она может выступать как своеобразный “сшиватель”, упрочняя систему межмолекулярных водородных и ионных связей, характерную для ПВТ [3]. Как следствие, возрастают затраты тепла на разрушение структуры полимера. При большем содержании воды в смеси ($\omega_1 > 0.2$) она выступает как

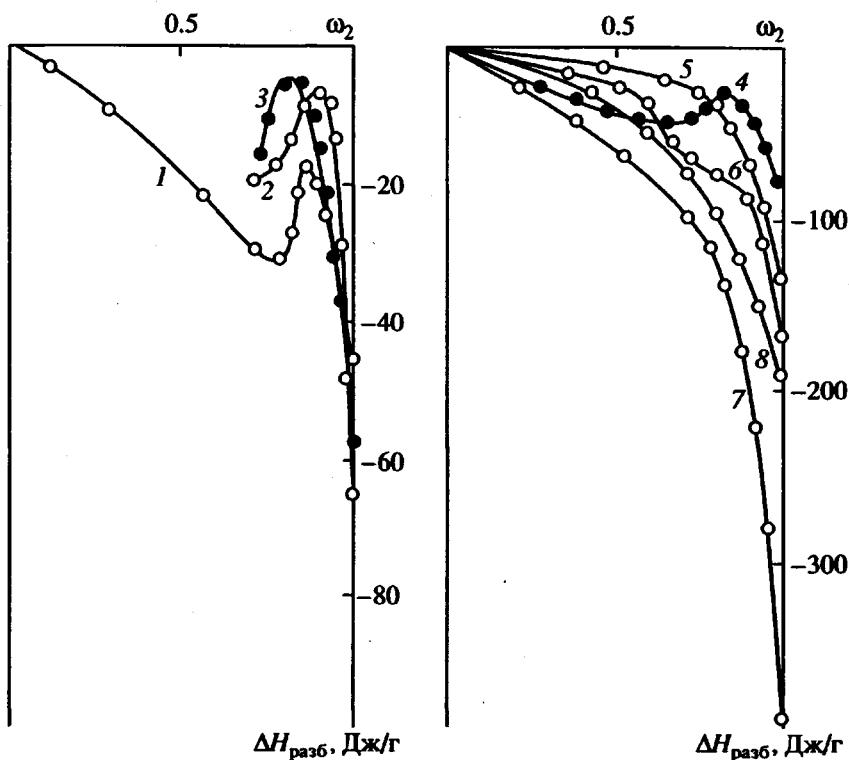


Рис. 4. Энталпии разбавления при 298 К водных растворов ПИПТ (1, 4, 5), ПВТ (2, 6, 7) и сополимера ВТ-МВТ (3, 8). Степень ионизации 0 (1-3), 0.2 (4, 6) и 1.0 (5, 7, 8).

“разрушитель” системы межмолекулярных связей в полимере. Значит, снижаются затраты тепла на раздвижение макромолекул, и величина суммарного экзо-эффекта возрастает. Указанные процессы обусловливают наличие на кривых $\Delta H_{\text{разб}}(\omega_2)$ максимумов, которые сохраняются при малой степени ионизации ($\alpha = 0.2$) полимеров и отсутствуют у полностью ионизованных образцов (рис. 4, кривые 4–8).

Для ПИПТ в Н-форме дополнительные экстремумы наблюдаются и на кривой $\Delta h_m(\omega_2)$ (рис. 5, кривые 1, 1', 2, 3), но отсутствуют на аналогичной кривой, полученной при растворении ПИПТ в воде при 333 К. Повышение температуры способствует увеличению подвижности макромолекул и разрушению системы межмолекулярных связей, компенсируя “структурообразующее” действие малых добавок воды, которое проявляется при 298 К.

Анализируя зависимости $\Delta h_m(\omega_2)$, полученные при растворении ПВТ, следует отметить ряд фактов.

1. Для тетразолсодержащих полимеров в ионизированной и Н-форме $\Delta h_m < 0$ во всей области составов.

2. Значение Δh_m для ПВТ ниже, чем для ПИПТ (рис. 5, кривые 1, 1', 2, 3). Частично это можно объяснить различием ММ полимеров; у ПВТ молекулярная масса выше. Для стеклообразных полимеров с повышением ММ рыхлость упаковки

возрастает и увеличивается экзотермический тепловой эффект взаимодействия с растворителем [10]. В целом же наблюдается тенденция уменьшения экзотермичности процесса взаимодействия полимеров с водой при введении гидрофобных метильных групп в гетероцикл (сополимер ВТ-МВТ) или в углеводородную цепь (ПИПТ).

3. Особенно сильно различие в значениях Δh_m (и $\Delta H_{\text{разб}}$) ПИПТ и ПВТ проявляется при ионизации макромолекул (рис. 5, кривые 4–8): разность Δh_m для Н-форм ПВТ и ПИПТ составляет 18 Дж/г, для образцов этих же полимеров с $\alpha = 0.2$ –60 Дж/г, а для полностью ионизованных ПВТ и ПИПТ – 144 Дж/г.

На первый взгляд может показаться странной большая разница в тепловых эффектах растворения в воде полимеров, макромолекулы которых несут одинаковый боковой заместитель (тетразольный цикл) и различаются лишь строением углеводородного скелета. Тем более, исходя из значений Δg_m , можно было ожидать приблизительно одинаковое сродство к воде у ПВТ и ПИПТ, как в Н-форме, так и в ионизованном состоянии. Причина, вероятно, заключается в следующем. Экзотермический тепловой эффект взаимодействия ПВТ и ПИПТ с водой обусловлен двумя факторами: образованием водородных связей между неионизованными, ионизованными тетразольными циклами и молекулами воды (гидрофильная

гидратация) и взаимодействием углеводородного скелета с молекулами воды (гидрофобная гидратация).

В Н-форме из-за сильного водородного связывания макромолекулы обоих полимеров находятся в плотно свернутой конформации. Кроме того, гидрофобные взаимодействия, которые появляются с введением в полимерную цепь метильных радикалов [3], дополнительно стабилизируют свернутую конформацию ПИПГ. Отсюда небольшое различие в теплотах растворения в воде ПИПГ и ПВТ в неионизованном состоянии.

При ионизации гидрофильность макромолекул повышается вследствие появления заряженных структур, способных к образованию сильных водородных связей с молекулами воды. Этот процесс должен сопровождаться ростом отрицательной энталпии смешения. Одновременно с увеличением α происходит разворачивание полимерных цепей (полиэлектролитный эффект), что приводит к большей доступности гидрофильных тетразольных циклов для молекул воды. В совокупности оба эффекта (образование заряженных структур и увеличение их доступности) вызывают резкий рост экзотермичности процесса растворения полиэлектролита в воде.

Наличие дополнительного гидрофобного взаимодействия в макромолекулах ПИПГ в некоторой степени препятствует разворачиванию полимерных цепей, что наглядно проявляется в зависимости вязкости растворов ПВТ от α (рис. 3). Следовательно, доступность ионогенных групп ПИПГ по мере ионизации должна возрастать не так резко, как для ПВТ. Кроме того, можно предположить, что с увеличением α у ПИПГ будет проявляться тенденция "втягивания" гидрофобной углеводородной части макромолекулы, несущей дополнительный метильный радикал, во внутреннюю область полимерного клубка. Поэтому будет снижаться вклад гидрофобной гидратации в суммарный тепловой эффект растворения. Такое отличие в конформационных изменениях макромолекул ПВТ и ПИПГ при ионизации, на наш взгляд, обуславливает столь значительную разницу в теплотах растворения Na-солей этих полимеров.

Сказанное выше можно привлечь для объяснения изменения энтропии при растворении в воде ионогенных ПВТ различного строения. При растворении Н-формы ПИПГ энтропия смешения $T\Delta s$ меняет знак и близка к нулю (рис. 6). В случае Na-соли ПИПГ $T\Delta s < 0$, но невелика по абсолютной величине. Компактная конформация макромолекул ПИПГ (и ее соли) не способствует образованию в растворе упорядоченных совместных структур полимер–вода и обуславливает преобладание комбинаторного вклада в энтропию смешения, вызванного обменом местами макромолекулярных цепей ПИПГ и молекул воды. В отличие

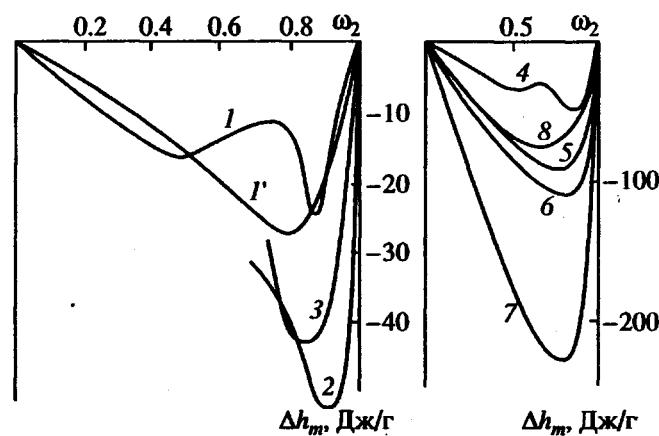


Рис. 5. Средние удельные энталпии смешения с водой при 298 К ПИПГ (1, 4, 5), ПВТ (2, 6, 7) и сополимера ВТ–МВТ (3, 8). Степень ионизации 0 (1–3), 0.2 (4, 6) и 1.0 (5, 7, 8). Кривая I' соответствует ПИПГ при 333 К.

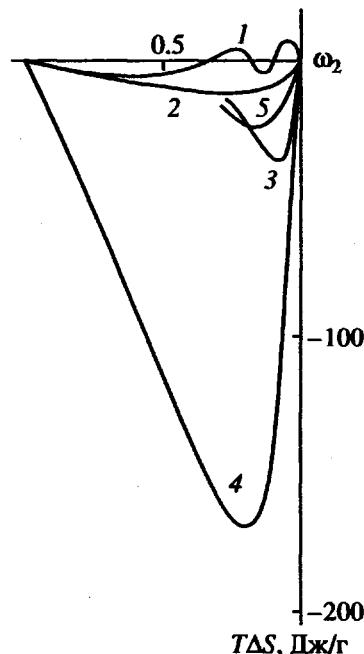


Рис. 6. Средние удельные энтропии смешения с водой при 298 К ПИПГ (1, 2), ПВТ (3, 4) и сополимера ВТ–МВТ (5).

от ПИПГ (а также ПАК [6, 7]) энтропия взаимодействия Н-формы ПВТ (сополимер ВТ–МВТ) с водой отрицательна, что может являться следствием упорядочения молекул воды вблизи как ионогенных тетразольных фрагментов, так и гидрофобных двутяжных участков цепи, характерных для данного полимера [3]. Ионизация ПВТ приводит к необычайно резкому снижению энтропии системы полимер–вода. Это указывает на образование в растворе прочных упорядоченных совместных структур, что наряду с эффектом полиэлектролитного набухания может быть причиной больших вязкостей водных растворов Na-солей ПВТ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В поведении N-Н- и карбоновых поликислот при взаимодействии с водой есть общие и отличительные черты. Это подтверждают результаты сопоставления термодинамических характеристик систем вода-ПВТ (ПИПТ) и вода-ПАК. Специфическая особенность ПАК, состоящая в наличии дополнительных экстремумов на кривых $\Delta H_{\text{разб}}(\omega_2)$ и $\Delta h_m(\omega_2)$ [6, 7], проявляется и для ПВТ. Вероятно, это общая особенность полиэлектролитов, склонных к образованию системы межцепных водородных связей. Вода может являться либо структурирующим, либо деструктурирующим агентом в данной системе, вызывая изменение структурного вклада в общую энталпию растворения стеклообразных полимеров. В отличие от ПАК взаимодействие ПВТ с водой характеризуется отрицательными термодинамическими параметрами Δg_m , Δh_m и $T\Delta s$, что в большей степени соответствует поведению полимеров в водных средах [10]. Термодинамические параметры взаимодействия ПВТ с водой существенно зависят от конформационного состояния макромолекул. Отличие в гидрофильно-гидрофобном балансе макромолекул ПВТ и ПИПТ обусловливает различие в конформациях их цепей и, как следствие, в значениях энталпии и энтропии смешения. Наиболее сильно это проявляется в ионизованном состоянии полимеров.

Авторы благодарят Н.Т. Неруш за помощь в проведении эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Круглова В.А., Анненков В.В., Москвитина Л.Т., Бойко Н.М., Бузилова С.Р., Казимировская В.Б.,

- Левина М.Н. // Хим.-фармацевт. журн. 1989. № 2. С. 195.
2. Кижняев В.Н., Смирнов А.И., Бирюкова Е.И., Новиков В.И., Апарин П.Г. // Хим.-фармацевт. журн. 1992. № 11/12. С. 55.
3. Кижняев В.Н., Круглова В.А., Анненков В.В., Вещагин Л.И. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 6. С. 420.
4. Анненков В.В., Круглова В.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2050.
5. Кижняев В.Н., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 12. С. 1997.
6. Тагер А.А., Адамова Л.В., Сафонов А.П., Клюжин Е.С., Жигалова Е.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 12. С. 10.
7. Сафонов А.П., Тагер А.А., Клюжин Е.С., Адамова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 700.
8. Адамова Л.В., Клюжин Е.С., Сафонов А.И., Неруш Н.Т., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 7. С. 893.
9. Тагер А.А., Клюжин Е.С., Адамова Л.В., Сафонов А.П. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 8. С. 1357.
10. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. М.: Химия, 1978.
11. Тагер А.А., Цилипоткина М.В. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 1. С. 152.
12. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 39.
13. Тагер А.А., Сафонов А.П., Лопырев В.А., Ермакова Т.Г., Татарова Л.А., Кашик Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2421.
14. Тагер А.А., Сафонов А.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 67.

Thermodynamics of the Interaction between Tetrazole-Containing Polyelectrolytes and Water

V. N. Kizhnyaeve*, O. P. Gorkovenko*, A. P. Safronov**, and L. V. Adamova**

*Irkutsk State University, ul. Karla Marks 1, Irkutsk, 664003 Russia

**Ural State University, pr. Lenina 51, Ekaterinburg, 620083 Russia

Abstract—Thermodynamics of the interaction between tetrazole-containing polyelectrolytes and water was studied at 298 K. The Gibbs free energies, enthalpies, and entropies of mixing are negative for the dissolution and swelling of poly(C-vinyltetrazoles) in water. For un-ionized polyacids the plots of the enthalpies of dilution (mixing) for un-ionized polyacids versus the composition of polymer–water system exhibit additional extrema at a water content 10–20%. This fact is explained by the “ordering” and the “disorderings” effects of water. The affinity of poly(C-vinyltetrazoles) to water is significantly enhanced on ionization of the polymers considered. The changes in the thermodynamic parameters of polymer dissolution depend on the conformational state of macromolecules, which is determined by their hydrophilic-hydrophobic balance.