

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2000, том 42, № 7, с. 1246–1251

УЛК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОНАБУХАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СОЛЕЙ 5-ВИНИЛТETРАЗОЛА С ВОДОЙ

© 2000 г. В. Н. Кижняев*, Н. А. Цыпина*, Л. В. Адамова**, О. П. Горковенко*

**Иркутский государственный университет
664001 Иркутск, ул. К. Маркса, 1*

**Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 07.04.1999 г.
Принята в печать 14.02.2000 г.

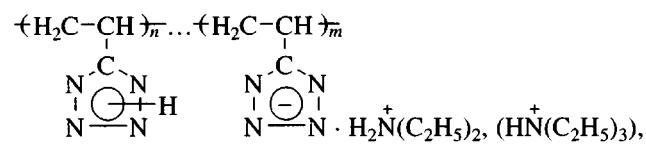
Изучена термодинамика взаимодействия с водой набухающих полимерных солей 5-винилтетразола с диэтил- и триэтиламином. Набухание полимерных солей в воде характеризуется отрицательными значениями энергий смешения Гиббса и энталпий смешения. При этом изменения энтропии системы при формировании водных композиций лежат в области положительных величин. Это указывает на то, что при взаимодействии с водой ограниченно набухающих полимерных солей основной вклад в изменение энтропии системы вносит процесс разрушения полимерной структуры, который в полной мере не компенсируется образованием совместных структур полимер-вода.

Поли-5-винилтетразол (ПВТ), проявляющий свойства слабой полимерной кислоты, в неионизованной (Н-форме) не растворим в воде. Ионизация повышает термодинамическое средство полимера к воде; полимерные соли, полученные обработкой ПВТ-основаниями, неограниченно смешиваются с водой. Была изучена термодинамика взаимодействия с водой неионизованного ПВТ и его водорастворимой натриевой соли, полученной обработкой полимера раствором NaOH [1]. Установлено, что растворение Na-соли ПВТ в воде сопровождается значительным экзотермическим эффектом и необычайно сильным понижением энтропии системы полимер–вода; это свидетельствует об образовании в растворе упорядоченных структур.

Другой способ синтеза солевых продуктов на основе ПВТ, описанный в работах [2, 3], представляет собой процесс спонтанной полимеризации 5-винилтетразола (**ВТ**) в присутствии оснований. Химическое строение полимерных солей, синтезированных разными способами, идентично. Однако во втором случае при использовании в качестве оснований алкиламинов получаются не водорастворимые, а водонабухающие полимерные продукты. Природа формирования макромо-

лекулярной "сетки" у водонабухающих полимерных солей до сих пор не ясна. Вероятно, образование продуктов, способных к ограниченному набуханию в воде, обеспечивается за счет сильно-го межмолекулярного электростатического взаимодействия и водородных связей, так как набухшие гидрогели необратимо разрушаются при повышенных температурах и высокой ионной силе, образуя вязкие опалесцирующие растворы [3].

В настоящей работе приведены результаты исследования термодинамики взаимодействия с водой ограниченно набухающих полимерных солей ВТ с диэтил- (ДЭА) и триэтиламином (ТЭА) с различным соотношением солевой и Н-форм мономерных звеньев



а также аналогичных солей сополимеров ВТ с метилметакрилатом (**MMA**) и 2-метил-5-винилтетразолом (**MBT**).

Характеристики полимерных солей, полученных в системе ВТ–алкиламин

Образец, №	Полимерная соль	Противоион ($R = C_2H_5$)	Состав полимерной соли, мол. доли			$K_{\text{наб}} \text{ в воде}$ при 298 К
			H-форма звеньев ВТ	солевая форма звеньев ВТ	сомономер	
1	Гомополимера ВТ	$H_2NR_2^+$	–	~1.0	–	3.6
2	Гомополимера ВТ	$H_2NR_2^+$	0.38	0.62	–	76.6
3	Сополимера ВТ с МВТ	$H_2NR_2^+$	0.16	0.33	0.51	79.3
4	Сополимера ВТ с MMA	$H_2NR_2^+$	0.30	0.20	0.50	121.6
5	Гомополимера ВТ	HNR_3^+	0.75	0.25	–	131.0
6	Гомополимера ВТ	HNR_3^+	0.58	0.42	–	234.0
7	ПВТ*	Na^+	–	1.0	–	Растворима

* Натриевая полимерная соль получена обработкой ПВТ раствором NaOH.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимерные соли ВТ и его сополимеров с MMA и МВТ получали по методикам [2, 3]. К раствору ВТ в ацетоне (или другом органическом растворителе) добавляли эквимольное количество ДЭА (ТЭА) и смесь выдерживали 5–30 мин при комнатной температуре. При обработке реакционной системы диэтиловым эфиром выделяли вязкую массу белого или желтоватого цвета, представляющую собой, по данным спектрального анализа, смесь мономерных и олигомерных солей ВТ. Полученную массу подвергали вакуумированию, и приблизительно через 1–2 суток она превращалась (в зависимости от использованного в реакции амина и растворителя) в каучукоподобный или стеклообразный полимерный продукт. Ранее [2, 3] было показано, что химическая структура полимерных солей, полученных в системе ВТ–амин, не отличается от структуры солей, синтезированных обработкой готового ПВТ соответствующими аминами.

Введение в макромолекулы полимерных солей звеньев MMA и МВТ осуществляли добавлением сомономеров к выделяемой массе мономерной соли ВТ до момента ее самопроизвольной полимеризации (до вакуумирования). Вовлекаясь в дальнейшем в процесс полимеризации, MMA и МВТ образуют тройные сополимеры с солевой и H-формами ВТ. Синтезированные описанным выше способом полимерные соли гомополимера

и сополимеров ВТ в интервале 273–343 К ограниченно набухают в воде.

Состав образующихся полимерных продуктов определяли по данным элементного анализа, по результатам прямого и обратного потенциометрического титрования в воде соответственно растворами 0.1 N NaOH и 0.1 N HCl. Кинетику набухания полимерных солей в воде изучали гравиметрическим методом. Степень набухания вычисляли по формуле

$$K_{\text{наб}} = (M_t - M_0)/M_0,$$

где M_t – масса набухшего гидрогеля в момент времени t , M_0 – масса сухого полимера. Характеристики изученных полимерных солей 5-ВТ представлены в таблице.

Энергии смешения Гиббса полимеров с водой Δg_m рассчитывали на основании изотерм сорбции паров воды, полученных при 298 К с помощью весового варианта сорбционного метода. Энталпии набухания $\Delta H_{\text{наб}}$ образцов полисолей в большом количестве воды и энталпии разбавления $\Delta H_{\text{разб}}$ предварительно приготовленных гидрогелей разной степени набухания измеряли на микрокалориметре ДАК-1-1А. Средние удельные энталпии смешения полимеров с водой Δh_m рассчитывали по выражению

$$\Delta h_m = \omega_2(\Delta H_{\text{наб}} - \Delta H_{\text{разб}}) [4]$$

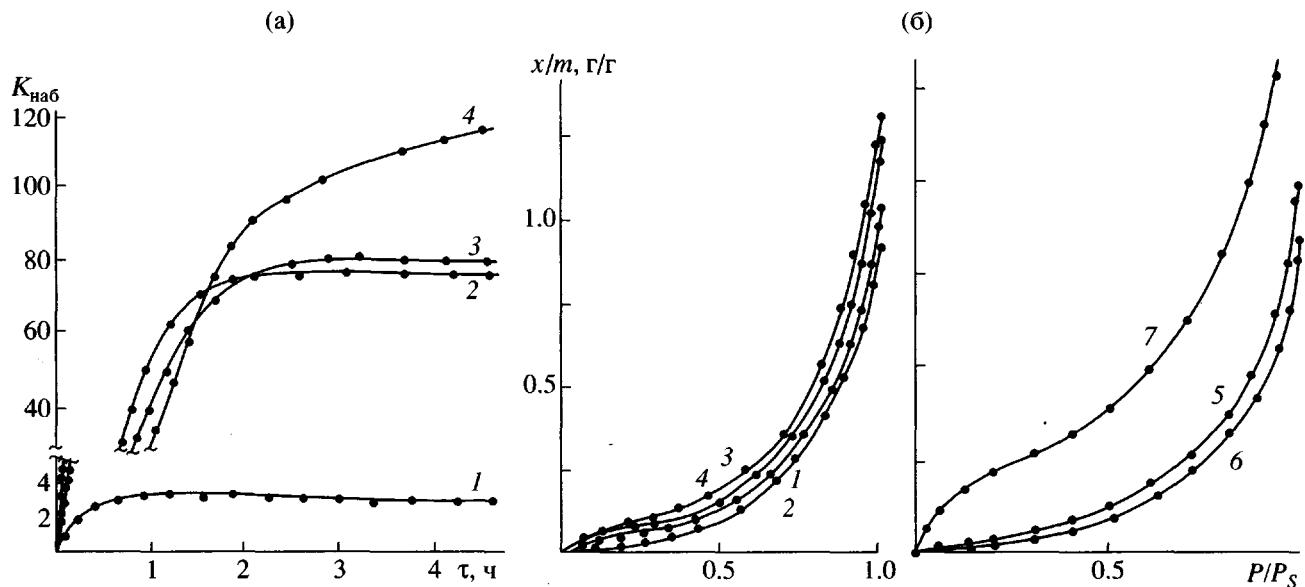


Рис. 1. Кинетические кривые набухания в воде (а) и изотермы сорбции паров воды при 298 К (б) ДЭА-солями гомополимера ВТ (1, 2), сополимера ВТ-МВТ (3), сополимера ВТ-ММА (4), Na-соли ПВТ (7), а также ТЭА-солями гомополимера ВТ (5, 6). Здесь и на рис. 2 и 3 номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

(ω_2 – массовая доля полимера в предварительно приготовленных гидрогелях), а средние энтропии смешения Δs по уравнению $\Delta g_m = \Delta h_m - T\Delta s$. Подробно методики определения и расчетов термодинамических параметров взаимодействия полимеров с низкомолекулярными жидкостями представлены в работах [5–7]. Расчет функций кластерообразования G_{11}/V_1 и размеров кластеров N_c воды в полимерной матрице проводили в соответствии с методиками [8, 9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс набухания в воде синтезированных в системе ВТ–ДЭА (ТЭА) полимерных солей характеризуется высокими скоростями (равновесное набухание достигается за 10–60 мин) (рис. 1а). Увеличение содержания неионизированных (Н-) звеньев ВТ в полимерных ДЭА-солях ВТ, как и введение в макромолекулу неионогенных звеньев MMA или МВТ, существенно повышает степень водопоглощения. Если предположить, что образование макромолекулярной структуры, обеспечивающей полисолям способность ограниченно обратимо набухать в воде, обусловлено сильным электростатическим межмолекулярным взаимодействием, то наличие фрагментов Н-формы ВТ, МВТ, MMA должно понижать плотность заряда в полимерной цепи, оказывая “разрыхляющее” действие на систему межмолекулярных связей и плотность упаковки макромолекул. Следствием

этого является наблюдаемое увеличение $K_{\text{наб}}$ полимера в воде за счет повышения гибкости полимерной “сетки” и заполнения молекулами воды образующихся пустот в макромолекулярной упаковке. Следует отметить, что для полимерных ТЭА-сольей ВТ (в отличие от ДЭА-сольей) степень набухания в воде возрастает с увеличением содержания в полимерном продукте солевых форм звеньев ВТ (таблица). Возможно, данный эффект обусловлен большим размером и большей гидрофобностью, а, следовательно, “разрыхляющим” действием триэтиламмониевого катиона, аналогичным эффекту, создаваемому введением в макромолекулу звеньев MMA и МВТ.

Изотермы сорбции паров воды для изученных полимерных ДЭА (ТЭА)-сольей ВТ упираются в ось ординат (что характерно для ограниченно набухающих полимеров) (рис. 1б) и лежат существенно ниже аналогичной сорбционной кривой для водорастворимой Na-соли ПВТ (кривая 7). В отличие от последней изотермы сорбции набухающих полисолей не имеют S-образного вида. В результате анализа этих кривых можно отметить следующее.

1. S-образный вид изотерм сорбции паров воды водорастворимой Na-солью ПВТ характерен для полимолекулярной адсорбции, при которой энергия взаимодействия молекул сорбент–сорбат больше энергии взаимодействия молекул сорбата между собой. Тип изотерм сорбции водонабуха-

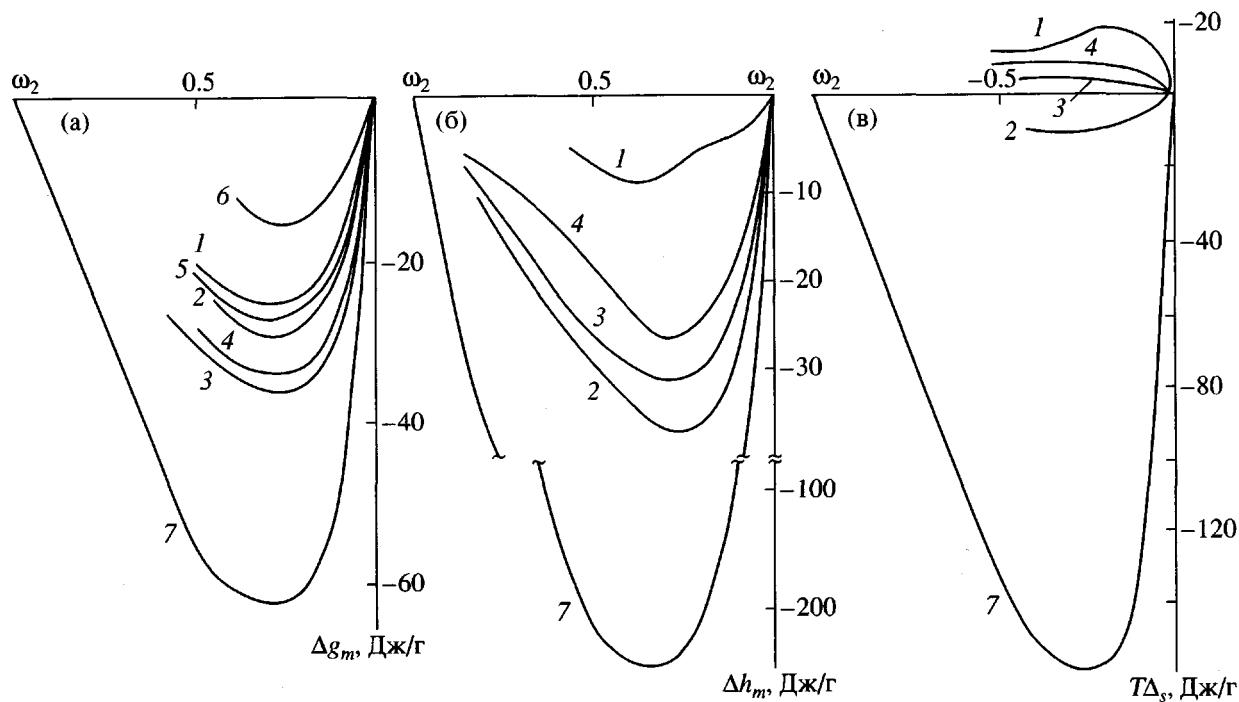


Рис. 2. Средние удельные энергии смешения Гиббса (а), средние удельные энталпии смешения (б) и средние удельные энтропии смешения (в) с водой при 298 К для ДЭА-солей гомополимера ВТ (1, 2), сополимера ВТ–МВТ (3), сополимера ВТ–ММА (4), ТЭА-солей гомополимера ВТ (5, 6), Na-соли ПВТ (7).

щими ДЭА (ТЭА)-солями ВТ соответствует адсорбции для случая, при котором большей является энергия взаимодействия сорбат–сорбат [10]. Это указывает на меньшее сродство к воде набухающих продуктов, полученных спонтанной полимеризацией ВТ в присутствии алкиламинов, по сравнению с водорастворимой Na-солью, синтезированной из готового ПВТ.

2. Для водонабухающих полимерных продуктов наблюдается снижение сорбции паров воды (во всей области p/p_s) при увеличении содержания в макромолекулах звеньев солевой формы ВТ. Этот факт в некоторой степени подтверждает предположение о значительной роли электростатических межмолекулярных взаимодействий в формировании структуры полисолей, обеспечивающей им свойство ограниченного набухания. Чем выше плотность заряда, тем более жесткая формируется “сетчатая” структура, тем меньшая сорбционная способность полисоли. Кроме того, отмеченный выше факт является подтверждением того, что возрастание $K_{\text{наб}}$ в воде у полимерных ТЭА-солей с повышением содержания солевых структур ВТ обусловлено уменьшением плотности упаковки макромолекул и большим количеством пустот, которые может заполнять вода, а не увеличением сродства полимера к воде.

3. При сопоставимом соотношении солевых и Н-форм звеньев ВТ сорбционная способность полимерной ДЭА-соли выше (рис. 1б, кривая 2), чем ТЭА-соли (рис. 1б, кривая 6), что, вероятно, связано с большей гидрофобностью триэтиламмониевого противоиона. Поэтому наблюдаемые большие значения $K_{\text{наб}}$ в воде для ТЭА-солей обусловлены разрыхляющим действием противоиона на сетчатую структуру.

Рассчитанные из изотерм сорбции концентрационные зависимости $\Delta g_m(\omega_2)$ для полимерных солей представлены на рис. 2а. Все кривые лежат в области отрицательных значений энергии Гиббса и вторая производная $d^2\Delta g_m/d\omega_2^2 > 0$, т.е. системы термодинамически устойчивы до массовой доли полимера, отвечающей максимальному набуханию. Сопоставление с аналогичной зависимостью $\Delta g_m(\omega_2)$ для водорастворимой Na-соли ПВТ свидетельствует о существенном снижении сродства к воде у набухающих полимерных ДЭА (ТЭА)-солей ВТ. Следует отметить, что тенденция повышения сродства к воде (увеличение отрицательных значений Δg_m) у набухающих солей с ДЭА в качестве противоиона в целом коррелируют со степенью набухания этих полимеров в воде (исключение составляет полимерная соль, содержащая звенья гидрофобного ММА).

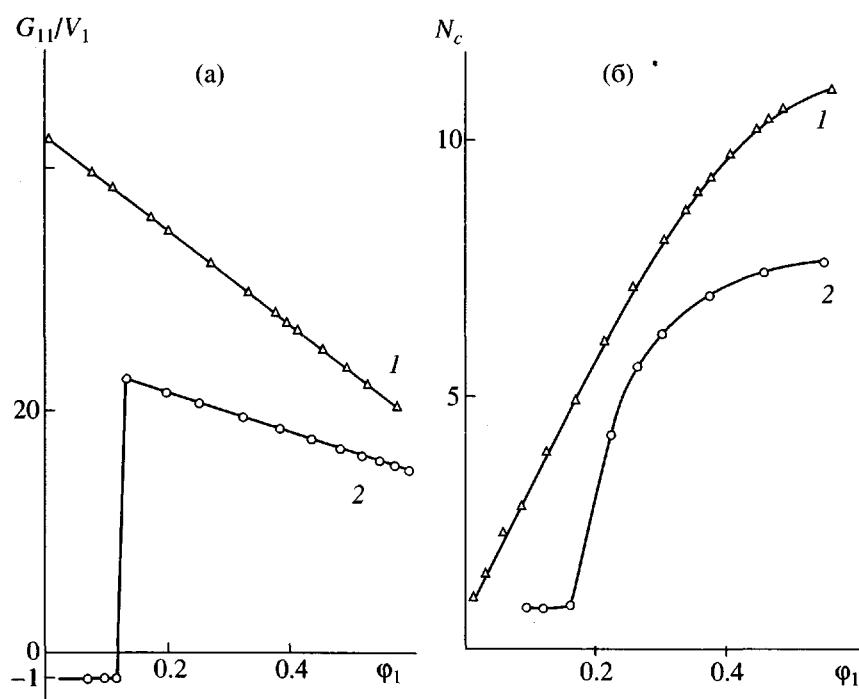


Рис. 3. Зависимость функции кластерообразования воды G_{11}/V_1 (а) и размеров кластеров воды N_c (б) от ее объемной доли для систем вода–полимерная соль гомополимера ВТ (образец 1) (1); вода–полимерная соль сополимера ВТ–ММА (образец 4) (2).

Взаимодействие с водой полимерных ДЭА-солей ВТ, как и водорастворимых солей ПВТ, сопровождается значительными экзотермическими эффектами. Кривые $\Delta h_m(\omega_2)$ лежат в области отрицательных значений (рис. 2б), однако абсолютные величины энталпий смешения для набухающих полисолей значительно меньше, чем для водорастворимой Na-соли ПВТ даже при одинаковом содержании солевых форм звеньев ВТ (кривые 1 и 7). С одной стороны, данный факт может быть следствием различной природы противоиона в полимерных солях, а с другой, ограниченное набухание существенно снижает доступность гидрофильных заряженных тетразольных фрагментов для молекул воды и, как следствие, приводит к уменьшению суммарного теплового эффекта взаимодействия полимерной соли с водой. В связи с этим можно было ожидать корреляции между тепловым эффектом взаимодействия и степенью водопоглощения полимерной соли. Однако в большей степени значения Δh_m зависят не от $K_{\text{наб}}$ полисоли в воде, а от природы второго неионизованного сомономера. Например, взаимодействие с водой полимерных ДЭА-солей, содержащих звенья ВТ в Н-форме и звенья МВТ, отличается более отрицательными значениями Δh_m (кривые 2, 3) от взаимодействия с водой полисолей, содержащих звенья ММА (кривая 4), несмотря на большее значение $K_{\text{наб}}$ в воде у последнего полимера. Более

высокое средство к воде тетразольных фрагментов по сравнению с гидрофобными звеньями MMA обуславливает большую экзотермичность процесса набухания соответствующих полимерных солей в воде.

Наиболее выраженное различие при взаимодействии с водой водонабухающих и водорастворимых полимерных солей ВТ проявляется в изменении энтропии системы при формировании водных композиций. Растворение в воде Na-соли ПВТ характеризуется большими отрицательными значениями Δs , что свидетельствует об образовании в растворе прочных упорядоченных совместных структур полимер–вода [1]. Для процесса набухания полимерных ДЭА-солей ВТ, находящихся при 298 К в высокоэластическом состоянии, $\Delta s > 0$ (рис. 2в). Наибольшие положительные значения энтропии смешения отмечены для процесса взаимодействия с водой полимера с наименьшей степенью набухания. Следовательно, в отличие от водорастворимой Na-соли ПВТ, при взаимодействии с водой ограничено набухающих полимерных солей основной вклад в изменение энтропии системы вносит процесс разрушения полимерной структуры, который в полной мере не компенсируется образованием совместных структур полимер–вода.

Тенденции, наблюдаемые в изменении энтропии системы при формировании гидрогелей, проявляются и в изменении значений функции кластерообразования и размеров кластеров воды в полимерной матрице в процессе набухания полимерных ДЭА-солей ВТ. Для образцы, набухание в воде которого характеризуется более высокими положительными значениями Δs (рис. 2в, кривая 1), отмечена большая склонность молекул воды к кластеризации (рис. 3а, кривая 1) (если функция кластерообразования $G_{11}/V_1 = -1$, то вода кластеров не образует, если $G_{11}/V_1 > -1$ – кластеры есть [9]) и большие размеры кластеров (рис. 3б, кривая 1). При набухании полимерной соли с повышенным сродством к воде и меньшими положительными значениями Δs (рис. 2в, кривая 4) есть область составов системы полимер–вода, в которой ассоциаты молекул воды не образуются (рис. 3а, кривая 2), а при образовании их размеры меньше, чем в предыдущем случае (рис. 3б, кривая 2). Следовательно, усиление взаимодействия солей с водой влечет за собой повышение склонности образования совместных структур полимер–вода, что выражается в уменьшении энтропии системы при формировании гелеобразных композиций. Еще в большей степени это проявляется при образовании истинного раствора полимерной соли в воде.

Таким образом, исследование термодинамики формирования водных композиций на основе водорастворимых и водонабухающих полимерных солей ВТ показало, что наличие “трехмерной макромолекулярной сетки” у полимеров, синтези-

рованных в системе ВТ–амин, препятствует взаимодействию полимер–растворитель и приводит к снижению сродства полимера к воде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кижняев В.Н., Горковенко О.П., Сафонов А.П., Адамова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 527.
2. Кижняев В.Н., Круглова В.А., Верещагин Л.И., Богенс А.К. // Химия гетероциклического. соед. 1984. № 7. С. 994.
3. Кижняев В.Н., Круглова В.А., Верещагин Л.И. // Журн. прикл. химии. 1990. № 12. С. 2721.
4. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. М.: Химия, 1978.
5. Сафонов А.П., Тагер А.А., Клюжин Е.С., Адамова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 700.
6. Адамова Л.В., Клюжин Е.С., Сафонов А.П., Неруш Н.Т., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 7. С. 893.
7. Тагер А.А., Клюжин Е.С., Адамова Л.В., Сафонов А.П. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 8. С. 1357.
8. Тагер А.А., Адамова Л.В., Сафонов А.П., Клюжин Е.С. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 12. С. 10.
9. Zimm B.H., Lundberg J.L. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. № 4. P. 425.
10. Тагер А.А., Цилипокина М.В. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 1. С. 152.

Thermodynamics of Swelling of Poly(5-vinyltetrazole) Salts in Water

V. N. Kizhnyaev*, N. A. Tsypina*, L. V. Adamova**, and O. P. Gorkovenko*

*Irkutsk State University,
ul. K. Markska 1, Irkutsk, 664001 Russia

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

Abstract—The thermodynamics of the interaction between water and swelling polymeric salts of 5-vinyltetrazole diethyl- and triethylamine was studied. Water swelling of polymeric salts is characterized by the negative values of the Gibbs free energy and the enthalpy of mixing, with the entropy values being positive. This fact suggests that the degradation of the polymer structure during the limited swelling of polymeric salts is mainly responsible for a change in the entropy of the system that is not fully compensated for by the formation of polymer–water structures.