

УДК 541(64+49):539.2

## СТРУКТУРА СТАБИЛЬНЫХ Н-СВЯЗАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИ-Н-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ВОДОЙ<sup>1</sup>

© 2000 г. Т. Л. Лебедева\*, М. М. Фельдштейн\*, С. А. Купцов\*\*, Н. А. Платэ\*

\*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук  
117912 Москва, Ленинский пр., 29

\*\*Московский педагогический государственный университет  
119882 Москва, М. Пироговская ул., 1

Поступила в редакцию 07.10.1999 г.

Принята в печать 12.04.2000 г.

Система поли-Н-венилпирролидон–вода исследована с использованием физико-химических (ИК-фурье и электронная спектроскопия, рентгеновская дифракция и ДСК) и теоретических (квантовая химия) методов. Обнаружены стабильные Н-связанные комплексы воды со звеньями поли-Н-венилпирролидона, которые характеризуются различной стехиометрией и энергией комплексообразования. При нормальных условиях максимальная степень гидратации твердого поли-Н-венилпирролидона составляет две молекулы воды на одно звено полимера, что соответствует кластеру из четырех молекул воды, локализованных между двумя соседними звеньями полимера. Показано, что взаимодействие воды с твердым полимером при температурах выше  $T_c$  или в растворе приводит к изменению конформации макромолекулы (сближению пирролидоновых колец и распрямлению основной цепи). В этом случае молекулы воды связаны с полимерной матрицей довольно прочно (в системе полимер–вода наблюдается перенос заряда). Вода, сорбированная полимером при  $T < T_c$ , когда конформация макромолекулы не может меняться, связана с полимерной матрицей существенно слабее. Однако сближение полимерных звеньев в результате прессования или отжига стеклообразного полимера также приводит к возрастанию прочности связывания воды. Полученные данные позволяют объяснить некоторые непонятные ранее экспериментальные факты, например зависимость степени равновесной гидратации поли-Н-венилпирролидона от его предыстории.

Все большее распространение получает концепция, что вода при любом контакте с полимером, содержащим гетероатомы, является реагентом, активно влияющим на структуру, физико-химические свойства и реакционную способность полимера [1, 2]. Структура воды при этом также заметно меняется [1, 3].

Очевидно, что специфическое взаимодействие полимера с водой чаще всего осуществляется за счет водородного связывания. Однако экспериментальных данных о структуре Н-связанных комплексов в системе полимер–вода, а также об изменении структур полимера и воды при их взаимодействии крайне мало.

Настоящая работа, посвященная поли-Н-венилпирролидону (ПВП), продолжает серию проводимых нами структурных исследований полимеров, растворенных в воде или содержащих сорбированную равновесную воду [4–9].

ПВП – хорошо известный аморфный полимер, который широко используют в медицине и в различных отраслях промышленности [10, 11]. Поэтому структуру и свойства ПВП изучают давно и довольно активно (см., например, обзор [11]).

В то же время исследования взаимодействия ПВП с водой не столь многочисленны. Изучены изотермы сорбции воды твердым ПВП и выявлена зависимость  $T_c$  полимера от количества сорбированной воды [12–14]. Установлено, что ПВП растворяется в воде с выделением тепла, и вычислена (путем экстраполяции) его нижняя критическая температура растворения (170°C) [15]. Пока-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда гражданских исследований и разработок (CRDF) США (грант RN2-409).

зано, что ПВП, находясь в водном растворе, структурирует воду [16]. Более того, в растворах ПВП обнаружены ансамбли нескольких изолированных молекул воды, связанных с полимером, в которых взаимодействие вода–вода отлично от такого в жидкой воде [17]. В водном растворе наблюдается эффект “компактизации” ПВП, который объясняют иммобилизацией молекул воды в непосредственной близости от полимера [11].

Наиболее подробно взаимодействие твердого ПВП с водой ( $D_2O$ ) исследовано методом ИК-спектроскопии [18, 19]. В результате установлено, что звено ПВП имеет только две вакансии для Н-связывания молекул воды (неподеленные пары электронов атома кислорода карбонильной группы), тогда как неподеленные  $p$ -электроны атома азота в гидратации ПВП не участвуют. Следовательно, первый гидратный слой состоит не более чем из двух молекул воды на одно звено ПВП. Однако трактовка сложной картины зависимых от влажности спектральных изменений в области частот деформационных колебаний групп  $CH_2$ , вызвала у авторов затруднения и, как следствие, сомнения в однозначности интерпретации спектра безводного ПВП.

Таким образом, хотя взаимное влияние на структуру и энергетические характеристики ПВП и воды в настоящее время не вызывает сомнений, вопросы о стехиометрии и структуре Н-связанных комплексов в системе ПВП–вода остаются открытыми.

Цель настоящей работы – получить ответы на эти вопросы, а также выявить структурные изменения в полимере и в воде, вызванные их взаимодействием.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали поливинилпирролидон Белоховского химкомбината ( $M_w > 1 \times 10^6$ ,  $[\eta] = 1.7\text{--}2.3$  дL/g, мелкодисперсный порошок) – ПВП-1 и поливинилпирролидон фирмы BASF (Kollidon K-90,  $M_w = 1.1 \times 10^6$ , гранулированный) – ПВП-2. Полимеры хранили в негерметичных бюксах (в темноте) при нормальных условиях (20–25°C, относительная влажность 45–50% или 65–70%).

Термогравиметрические и микрокалориметрические исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре TA 4000 (фирмы “Mettler”), калиброванном по индию и снабженном приставкой DSC-30. Скорость нагревания меняли в интервале 5–30 град/мин. Образцы массой 5–20 мг помещали в стандартные алюминиевые чашечки, снабженные крышками с отверстиями для выхода паров воды. Во избежание

конденсации паров воды на сенсоре, измерительный отсек продували током сухого аргона. Содержание воды в ПВП оценивали по отношению энталпии эндотермического пика испарения воды на термограммах ДСК к энталпии испарения чистой воды (2255 Дж/г), а также по потере массы при высушивании полимера в ходе первого сканирования до 250°C.

ИК-фурье спектры снимали на спектрометре IFS-113v (фирмы “Bruker”). Образцы представляли собой 5%- и 20%-ные растворы в воде и в этаноле в виде слоя 5 мкм между пластинами  $CaF_2$  или  $NaCl$  и твердые пленки толщиной 10–15 мкм, полученные испарением растворителя из соответствующего раствора, помещенного на Si-пластину. Твердые образцы на Si-пластинках хранили в негерметичных бюксах при комнатной температуре и относительной влажности воздуха 45–50% или 60–70%, чтобы установилось равновесие между полимером и парами атмосферной воды. Термостатирование твердых образцов проводили в сушильном шкафу, спектры снимали сразу же (в вакууме), не охлаждая образцы.

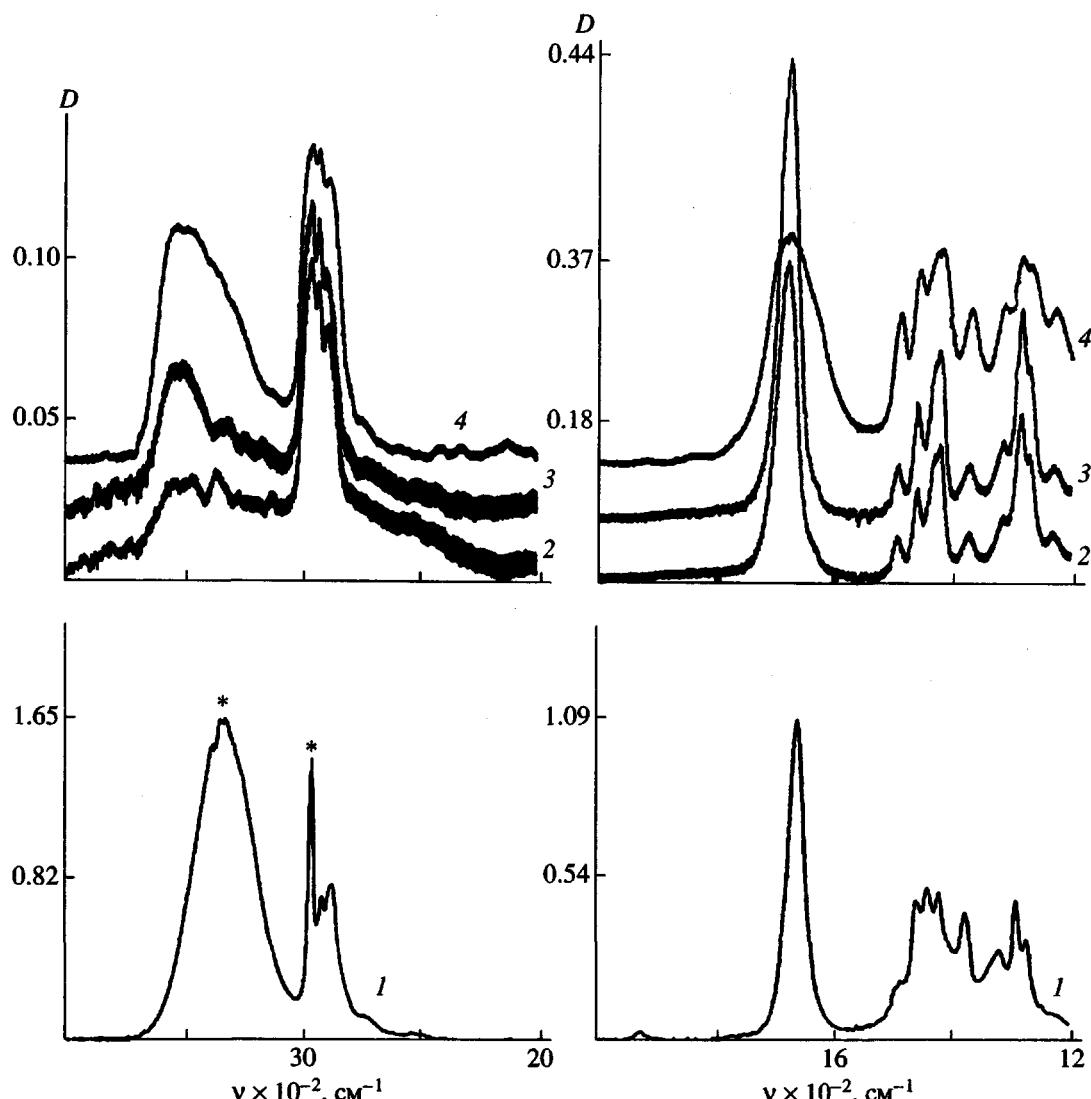
Электронные спектры 5%-ных растворов ПВП в воде и в этаноле регистрировали на спектрометре “Specord M-40”.

Рентгеноструктурные исследования проводили на установке ДРОН-3 (излучение  $CuK_{\alpha}$ , фокусирующий монохроматор на первичном пучке, съемка на прохождение). Образцы в виде порошка засыпали в кювету с окнами из пленки ПЭТФ толщиной 4 мкм, не рассеивающей рентгеновское излучение. Отжиг порошков ПВП проводили на воздухе в интервале 60–100°C в течение 15 мин, а затем помещали в кювету. Точность углового положения аморфного гало составляла  $\pm 0.05$  градуса.

Полуэмпирические квантово-химические расчеты модельных систем проводили с использованием программного пакета “МОПАК-6” в приближении АМ1 [20] с полной оптимизацией всех геометрических параметров.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализируя экспериментальные данные разных авторов, мы обнаружили, что во всех случаях степень “сухости” так называемого безводного полимера никак не контролировали. Даже в работе [19], посвященной ИК-спектральному исследованию ПВП, область спектра 4000–3000  $\text{cm}^{-1}$ , где проявляются полосы  $\nu_{OH}$  воды, не представлена. Как правило, полимер сушат до постоянной массы над  $P_2O_5$  в вакууме или в токе азота при комнатной температуре (или при 100–120°C) и после этого

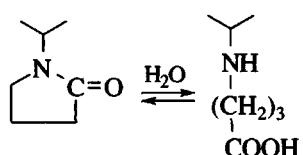


**Рис. 1.** ИК-фурье спектры ПВП-1: 1 – 20%-ный раствор в этаноле (звездочки – полосы этанола); 2 – твердая пленка, полученная испарением спирта из 2%-ного раствора полимера и высушеннная до постоянной массы при 70°C; 3 – та же пленка после хранения в течение 15 сут при влажности 45–50%; 4 – аналогичная пленка после хранения в течение 15 сут при влажности 60–70%.

считают его безводным. При ДСК-исследованиях ПВП считают сухим после первого сканирования образца до 200°C [21].<sup>2</sup>

На рис. 1 представлены ИК-фурье спектры раствора ПВП-1 в этаноле, а также соответствующих твердых образцов. Как видно, в спектрах твердых образцов ПВП-1 полосы растворителя (этанола) отсутствуют, но помимо характерных для этого полимера полос присутствует несколько довольно интенсивных полос в области 3600–3200 см<sup>-1</sup>, которые относятся к валентным колебаниям групп OH или NH. Таких групп в са-

мом ПВП-1 нет. Следовательно, они принадлежат примесям. Одной из них является вода. Другой примесью может быть продукт гидролиза амидной связи в пирролидоновом кольце



Этот продукт содержит карбоксильную группу, валентное колебание  $\nu_{\text{C=O}}$  которой очень характеристично. Соответствующая полоса проявляется в области 1760–1720 см<sup>-1</sup> и существенно

<sup>2</sup> Полимер термостабилен вплоть до 250°C.

более интенсивна, чем  $\nu_{\text{OH}}$  [22]. Подобных полос в спектре исходного ПВП-1 нет. Особенно четко это видно в спектре раствора ПВП-1 в этаноле (рис. 1, кривая 1). Следовательно, исходный ПВП-1 практически не гидролизован.<sup>3</sup> Аналогичный результат получен для ПВП-2.

Таким образом, полосы в области 3600–3200  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1) относятся исключительно к валентным колебаниям  $\nu_{\text{OH}}$  воды. В спектре условно “сухого” образца (рис. 1, кривая 2) эти полосы также наблюдаются. В области  $\nu_{\text{OH}}$  можно выделить как минимум три полосы: 3550, 3476 и 3337  $\text{cm}^{-1}$ , что соответствует энергиям Н-связей О–Н…О 19.9; 26.7 и 35.3 кДж/моль [25].

Следовательно, равновесная вода в ПВП присутствует в нескольких дискретных состояниях. При этом все протоны воды участвуют в Н-связывании.<sup>4</sup>

При высокой влажности воздуха (65–70%) равновесная вода в ПВП выделяется в отдельную фазу, о чем свидетельствует появление в спектре ПВП (рис. 1, кривая 4) полосы в области 2130  $\text{cm}^{-1}$  (обертон), характерной для колебаний воды, находящейся в жидкой или твердой фазах [27].

Каково же равновесное содержание воды в ПВП при нормальных условиях? Степень влажности твердого ПВП обычно оценивают, используя метод ДСК. Термограммы первого сканирования обнаруживают широкий эндотермический пик с экстремумом в области 100–110°C, который при повторном сканировании не наблюдается. На основании этого его относят к испарению воды, находящейся в ПВП [21]. Равновесное содержание воды в ПВП рассчитывают из интегральной величины этого пика с учетом энталпии испарения воды. Так, в работе [21] для ПВП-2 оно оценено как “несколько процентов”. Более конкретные данные приведены в работе [11] для ПВП-1: на одно звено полимера приходится 0.93 молекул воды, что соответствует 13.2 мас. %. Однако известно [21], что равновесное содержание воды в ПВП зависит как от условий промышленного приготовления полимера (осушки и формования), так и от условий его препарирования и хранения.

По данным ДСК (табл. 1), в исходном мелкодисперсном ПВП-1 при нормальных условиях содержит-

жится от 10 до 20 мас. % воды, т.е. на одно звено полимера приходится в среднем от 0.76 до 1.54 молекул воды в зависимости от влажности воздуха. Что касается исходного гранулированного ПВП-2, то его влажность находится в пределах 5–7 мас. % (около 0.5 молекул воды на одно звено полимера) независимо от влажности воздуха и длительности хранения. Это может быть связано как с уменьшением свободного объема в ПВП-2 в результате более плотной укладки цепей в процессе его гранулирования, так и с меньшей удельной поверхностью гранулированного ПВП-2 по сравнению с мелкодисперсным ПВП-1.

Таким образом, количество воды в полимере зависит от его предыстории.

Однако, как видно из данных табл. 1, и для ПВП-1, и для ПВП-2 значения влажности, рассчитанные как отношение интегральной величины эндотермического пика к энталпии испарения воды, на ~15% выше величин влагосодержания, рассчитанных из потери массы тех же образцов полимера при их высушивании в ходе первого сканирования до 200°C. Следовательно, теплота десорбции воды из твердого ПВП несколько выше теплоты испарения жидкой воды. Таким образом, установленный ранее для растворов факт более прочного Н-связывания молекул воды друг с другом вблизи ПВП по сравнению с Н-связыванием молекул воды в жидкой воде [17] справедлив и для молекул воды, сорбированных в твердом ПВП.

Предыстория полимера оказывается не только на количественных, но и на качественных характеристиках сорбированной воды. Как видно на рис. 2, для образцов ПВП-1 положение максимума эндотермического пика на термограммах исходного полимера слабо зависит от скорости сканирования и практически не зависит ни от величины навески, ни от влагосодержания, тогда как для образцов ПВП-2 оно существенным образом зависит от скорости сканирования. Наиболее вероятной причиной такого различия является повышенная энергия активации термодесорбции воды из более плотного гранулированного ПВП-2 по сравнению с мелкодисперсным порошком ПВП-1.<sup>5</sup> Результаты описанного ниже сравнительного анализа показывают, что состояние (качество) воды, сорбированной в ПВП, сильно зависит не только от предыстории исходного полимера, но и от препарирования образца.

<sup>3</sup> Этот результат не удивителен, поскольку известно [23], что пирролидоновое кольцо в ПВП является устойчивым к гидролизу в весьма жестких условиях (120–130°C, вода). Авторам работы [24] удалось гидролизовать ПВП всего на 4.2% в 1 N растворе HCl при 100°C (60 ч в запаянной ампуле).

<sup>4</sup> Согласно литературным данным [26], полоса валентных колебаний свободной OH-группы воды появляется в области 3740–3640  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>5</sup> Чтобы иметь возможность корректно сравнивать данные ДСК-анализа, была выбрана скорость сканирования 10 град/мин, при которой для образцов исходных ПВП-1 и ПВП-2 получены соизмеримые результаты (рис. 2).

Таблица 1. Данные ДСК-анализа ПВП

Образец, №	Условия хранения и дополнительное препарирование	Результаты первого сканирования				Результаты второго сканирования
		экстремум эндотермического пика, °C	потеря массы, %	влажность* ПВП, %	$T_c$ , °C	
ПВП-1						
1	Исходный, хранили при отн. влажности 45–50%	98	9.9	12.1	[...]**	178
2	Исходный, хранили при отн. влажности 60–70%	100	19.9	22.4	36	176 (178)***
3	Образец 2 сушили 3 суток при 105°C****	101	6.2	6.5	[...]**	Данных нет
4	Образец 2 растворяли в воде и быстро сушили (в тонком слое) до постоянной массы	122	20.5	21.9	36	168
5	Образец 2 слегка прессовали	112	16.8	18.2	42	168
ПВП-2						
6	Исходный, хранили при отн. влажности 45–50%	97	6.3	7.4	177	179
7	Образец 6 растворяли в воде и очень медленно сушили (в толстом слое) до постоянной массы	110	6.1	7.2	[...]**	175
8	Образец 7 после ДСК-анализа хранили 24 ч	122	3.5	4.1	[...]**	175

\* Рассчитана из интегральной величины эндотермического пика с учетом энталпии испарения воды.

\*\* Визуально не наблюдается, так как перекрывается широким эндотермическим пиком испарения воды [12–14].

\*\*\* Результат третьего сканирования.

\*\*\*\* Образец анализировали сразу же после сушки.

На рис. 3 представлены термограммы образцов ПВП, охарактеризованных в табл. 1. Видно, что температуры максимума эндотермических пиков на термограммах первого сканирования исходных ПВП-1 и ПВП-2 практически совпадают.

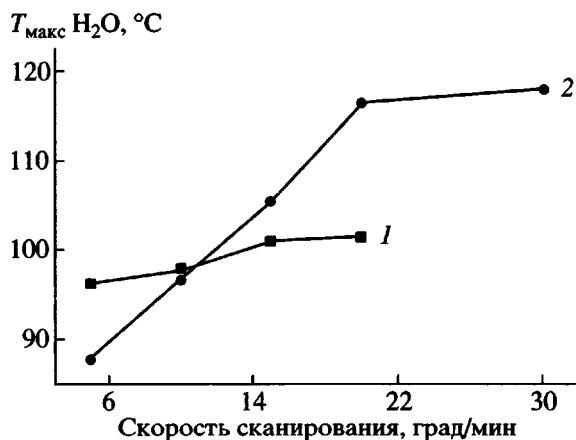


Рис. 2. Зависимость положения максимума эндотермического пика на термограммах ПВП от скорости сканирования: 1 – ПВП-1; 2 – ПВП-2.

Однако на термограммах ПВП, растворенного в воде и высушенного до постоянной массы при комнатной температуре или ~100°C, экстремум эндотермического пика смещается в область более высоких температур (110–130°C вместо 97–100°C), и это смещение тем больше, чем быстрее происходит высушивание полимера из раствора при подготовлении образцов для ДСК-анализа (табл. 1, образцы 4 и 7; рис. 3а, кривые 4 и 7). Если такой образец высушить в ходе первого и второго сканирований, а затем оставить его на некоторое время в ДСК-ячейке, то вновь сорбированная им вода будет иметь те же характеристики (табл. 1, образец 8; рис. 3а, кривая 8).

Смещение экстремума эндотермического пика испарения воды в область более высоких температур после растворения полимера в воде или после диализа в воде (с последующей сушкой до постоянной массы) наблюдали также в работе [21]. Растворение в этаноле (или метаноле [21]) такого заметного эффекта не дает. Однако слабое прессование влажного ПВП,  $T_c$  которого близка к комнатной, также приводит к сдвигу экстремума эндотерми-

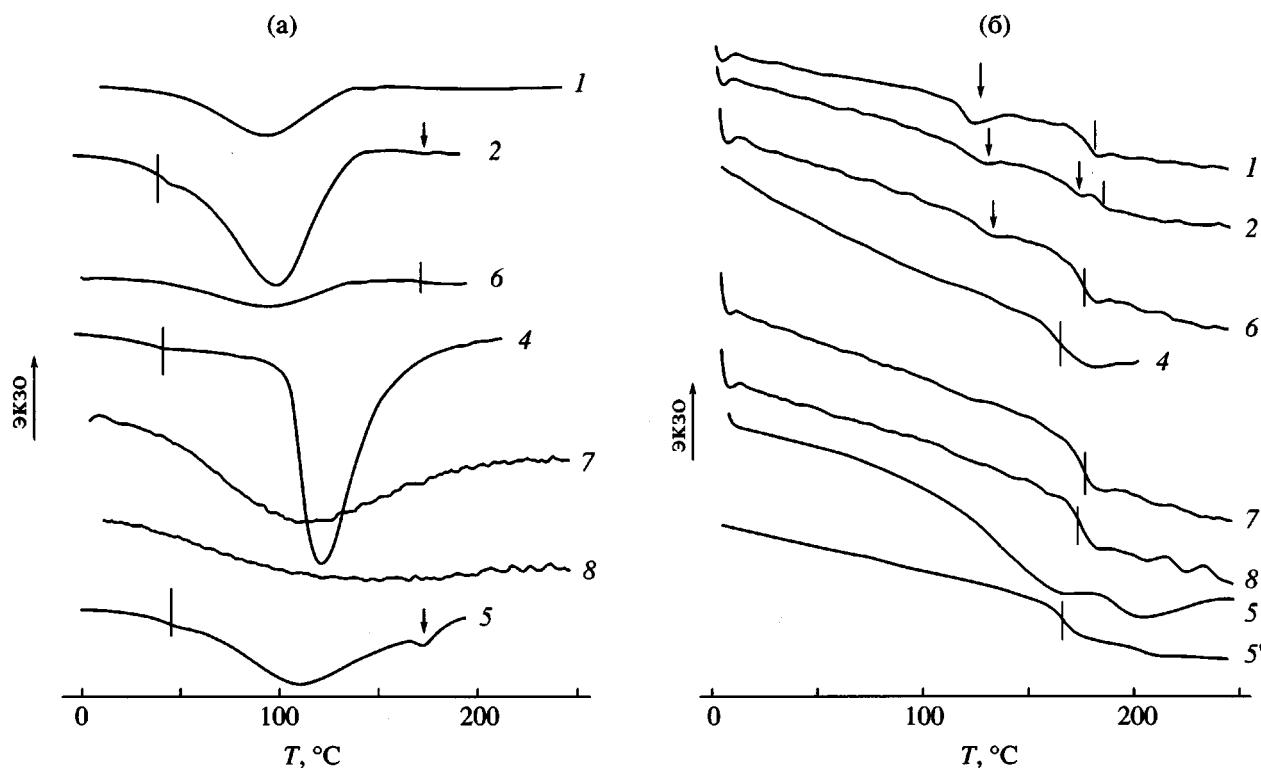


Рис. 3. Термограммы ПВП при первом (а) и втором (б) сканировании. Номера термограмм соответствуют номерам образцов в табл. 1. Значения тепловых потоков приведены к единице массы образца. Вертикальные линии обозначают  $T_c$ , стрелки – температуры эндотермических пиков, слабо выраженных в данном масштабе. 5' – третье сканирование.

ческого пика испарения воды в область более высоких температур (табл. 1, образец 5; рис. 3а, кривая 7).

Кроме того, на термограмме первого сканирования прессованного влажного образца 5 (рис. 3, кривая 5) отчетливо проявляется еще один эндотермический пик при 173°C. Тепловые эффекты в этой области обычно связывают с  $T_c$  высушенного в ходе сканирования ПВП. Однако, во-первых, как видно из рис. 3а, при температуре 173°C данный образец никак нельзя назвать сухим. Во-вторых, при третьем сканировании (рис. 3б, кривая 5'),<sup>6</sup> когда образец 5 уже действительно высушен в ходе первого и второго сканирований, скачок теплоемкости, связанный с  $T_c$ , наблюдается при более низкой температуре (167°C). Таким образом, пик при 173°C на термограмме первого сканирования образца 5 не связан со стеклованием, поскольку известно [12–14], что чем суще образец, тем выше  $T_c$ .

При более тщательном анализе термограмм исходного ПВП также удается обнаружить слабые

эндотермические пики в областях 120–130 и 160–175°C, как при первом, так и при втором сканированиях, хотя при втором сканировании потеря массы не зафиксирована<sup>7</sup> (см., например, рис. 3а, кривая 2 и рис. 3б, кривые 1, 2, 6).

Связь эндотермического пика в области 120–130°C с десорбией воды не вызывает сомнений. Что касается эндотермического пика в области 170°C, то хотя эта температура практически совпадает с НКТР [15], его связь с десорбией воды не столь очевидна.

Однако в ходе гравиметрического исследования ПВП (рис. 4) было показано, что при нагревании со скоростью 10 град/мин даже исходного ПВП-2 с малым содержанием влаги потеря массы происходит вплоть до 200°C. При этом можно наблюдать по крайней мере два процесса десорбции воды, характеризующиеся существенно разной скоростью: быстрый (потеря массы ~4.2%), который практически полностью завершается при 100°C, и медленный (потеря массы около 0.4 ± 0.05%), ко-

<sup>6</sup> При втором сканировании (рис. 3б, кривая 5') не удалось однозначно определить  $T_c$ .

<sup>7</sup> Площадь эндотермических пиков столь мала, что связанная с ними потеря массы может находиться за пределами точности взвешивания.

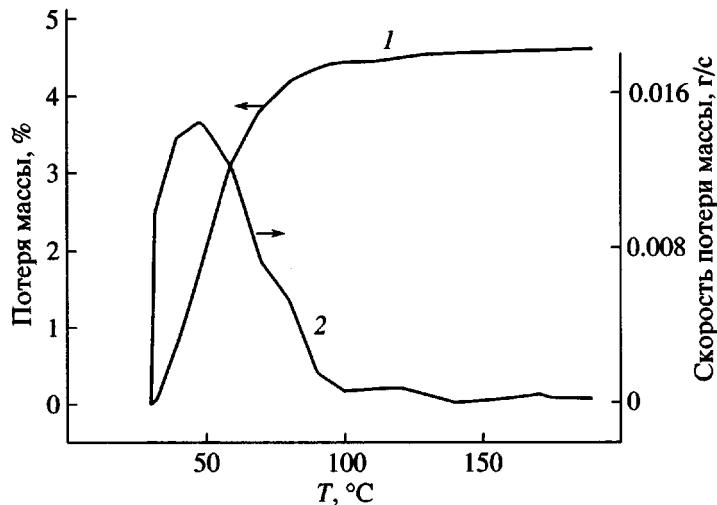


Рис. 4. Кривые ТГА (1) и ДТА (2) исходного ПВП-2.

торый дважды ускоряется (при 120–130 и 170–175°C), и длится вплоть до 190°C, когда, как будет показано ниже, он еще не завершается.

Таким образом, результаты калориметрических и гравиметрических исследований дают основание утверждать, что равновесная вода, сорбированная в исходном ПВП при нормальных условиях, находится как минимум в двух состояниях: слабо связанная и сильно связанная.

Растворение полимера в воде с последующим высушиванием или прессование при температурах, близких к  $T_c$ , приводит лишь к тому, что доля сильно связанной воды, сорбированной в ПВП, заметно возрастает.

На первый взгляд, этот вывод о разных состояниях воды в ПВП не является новым – и раньше фиксировали несколько состояний воды, сорбированной в ПВП [11, 19]. Однако во всех предыдущих работах речь шла о разных гидратных слоях воды [28] при высокой влажности полимера или в водном растворе. В данном случае максимальное количество сорбированной полимером воды (~1.5 молекул  $H_2O$  на звено ПВП) довольно далеко от заполнения первого гидратного слоя (2 молекулы  $H_2O$  на звено ПВП [18]). Следовательно, по крайней мере две структуры воды зафиксированы в первом гидратном слое, в котором молекулы воды непосредственно связаны с полимером.

Что это за структуры? Чтобы ответить на данный вопрос, были проведены исследования ПВП методом ИК-фурье спектроскопии. На рис. 5а представлен ИК-спектр твердого образца ПВП-1 (тонкая пленка на Si-пластинке, получен-

ная испарением 20%-ного спиртового раствора<sup>8</sup>), соответствующего влажности воздуха 60–70%, и того же образца, прогретого при  $150 \pm 5^\circ C$  в течение 15–20 мин (спектр снимали в вакууме сразу же, не охлаждая образцы). Как видно, полосы воды в области  $\nu_{OH}$  не исчезают, а лишь уменьшаются их интенсивность. При повторном прогревании при тех же условиях интенсивность полос  $\nu_{OH}$  не меняется.

В дифференциальном спектре (из спектра влажного образца вычтены спектр высушенного при  $150^\circ C$  образца) отчетливо видны все полосы испарившейся воды: 3560, 3200, 2130, 1630  $cm^{-1}$ . Ранее при исследовании ИК-спектров паров воды в матрицах инертных газов [29] было показано, что полоса 3580  $cm^{-1}$  характеризует ассоциаты, включающие не менее шести молекул воды. Таким образом, испарившаяся при  $T < 150^\circ C$  вода присутствовала в ПВП в виде довольно крупных ассоциатов молекул воды, связанных с полимерной матрицей. Если принять интегральную интенсивность полосы со сложным контуром в области 3600–3200  $cm^{-1}$  (вся вода в исходном ПВП) за единицу, то после прогревания она становится равной 0.25–0.30. Это означает, что содержание равновесной воды в ПВП заметно больше величины, рассчитанной на основании данных ДСК и гравиметрии.

Исходя из совокупности результатов ДСК, ИК-фурье спектроскопии, а также данных прямого измерения изотерм сорбции водяного пара [30], показано, что при влажности воздуха 60–70% равно-

<sup>8</sup> Приготовление твердых образцов методом прессования или растирания исключалось, поскольку это могло исказить структуру исходного ПВП.

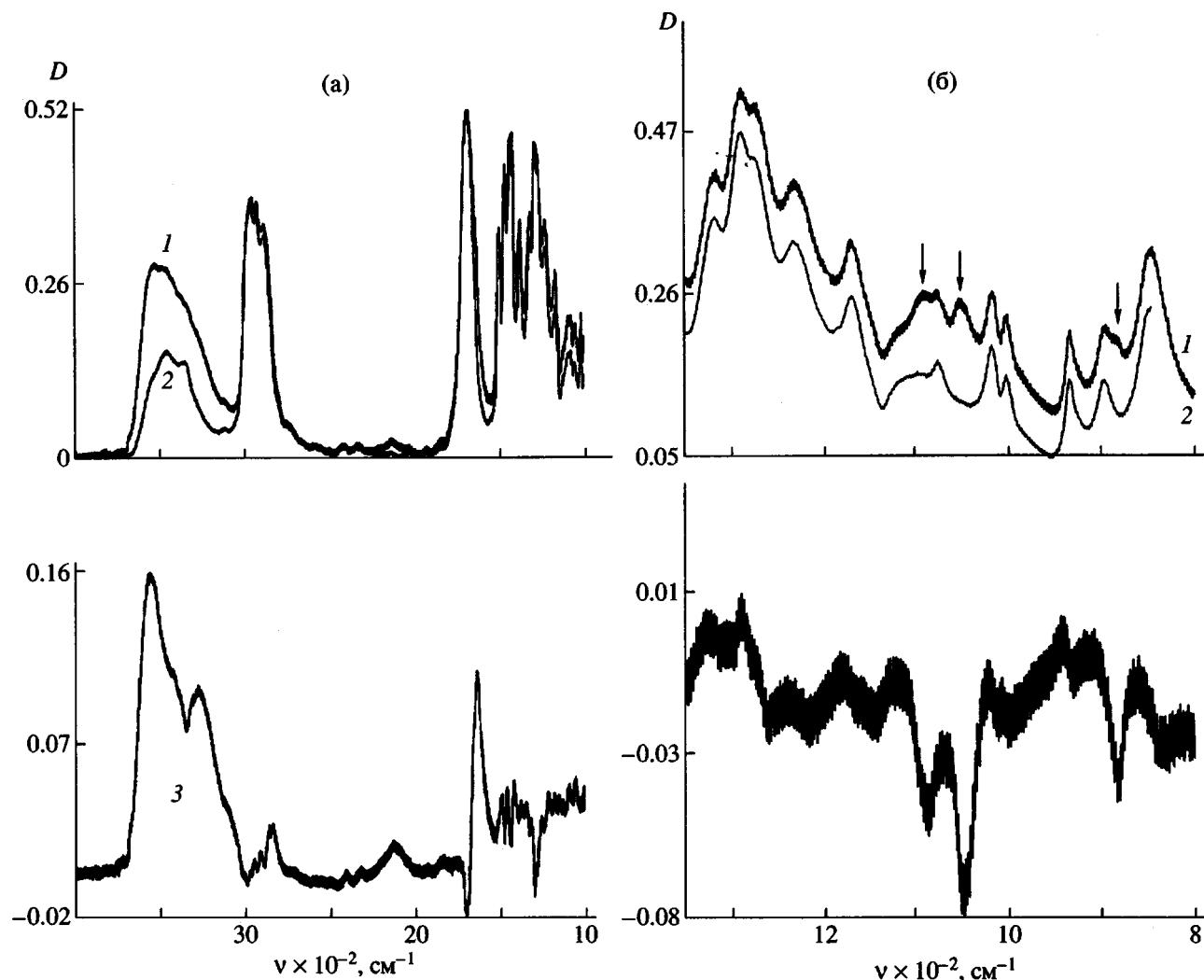
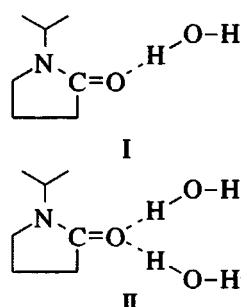


Рис. 5. ИК-фурье спектры пленок ПВП-1, полученных испарением растворителя: а – из водного раствора до (1) и после (2) термостатирования при 150°C в течение 20 мин; б – из растворов в этаноле (1) и в воде (2). 3 – дифференциальный спектр: из спектра 1 вычен спектр 2.

весное количество воды, сорбированной в ПВП, соответствует окончательному заполнению первого гидратного слоя (2 молекулы воды на одно звено ПВП). Таким образом, уже в первом гидратном слое молекулы воды присутствуют по крайней мере в трех состояниях: одни при нагревании десорбируются из полимера при температуре около 100°C, другие – при 120–150°C, а трети остаются в полимере вплоть до 250°C и выше.

Каким же образом вода связана с ПВП? Очевидно, что происходит взаимодействие атомов водорода воды с атомом кислорода амидной группы пирролидонового кольца. В связи с этим авторы, исследовавшие взаимодействие ПВП с водой

[10, 11, 19], используют для объяснения своих результатов следующие структурные модели:



Однако в данных структурах у каждой молекулы воды во взаимодействии участвует только один атом водорода, а второй атом свободен. Это про-

тиворечит приведенным выше данным ИК-фурье спектроскопии, согласно которым все атомы водорода воды, сорбированной в ПВП, участвуют в Н-связях, хотя и по-разному.

Поскольку молекула воды имеет два атома водорода и может взаимодействовать одновременно с двумя электронодонорами, мы считаем, что при построении структурных моделей сорбции воды полимером нельзя ограничиваться только одним его звеном, а необходимо учитывать наличие по крайней мере ближайших соседних звеньев (как вдоль цепи, так и от разных цепей).

Как было показано выше, при нормальных условиях минимальное количество воды, сорбированной в ПВП, составляет 0.5 молекул  $H_2O$  на 1 звено полимера. Этот результат совпадает с данными по сорбции воды найлоном [31, 32], для которого доказано, что при взаимодействии с сухим полимером каждая молекула воды образует две стабильные Н-связи с атомами кислорода двух амидных групп и является зародышем кластерообразования. Вблизи насыщения число молекул воды в кластере равно трем: вторая и третья молекулы воды связаны менееочно.

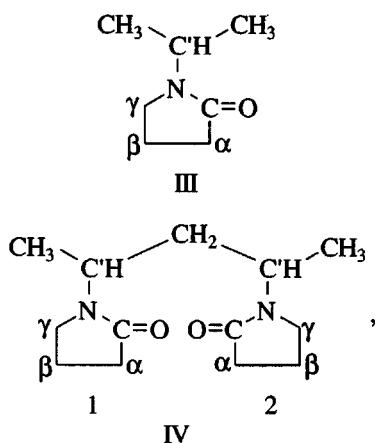
Однако, в отличие от вторичной амидогруппы в найлоне, ПВП содержит третичную амидогруппу, что неизбежно должно оказаться на количестве и качестве Н-связей как внутри кластера воды, так и между кластером и полимером. Более того, для низкомолекулярных аналогов звена ПВП (винил-, метил- и этилпирролидона) известно [33], что наибольшую прочность имеют гидратные ассоциаты, содержащие две молекулы воды на одно пирролидоновое кольцо.

Чтобы понять, что происходит в системе ПВП–вода, были проведены полуэмпирические квантово-химические расчеты модельных молекул. Мы использовали полуэмпирическую процедуру AM1, которая дает удовлетворительные результаты в расчетах соединений, содержащих атомы азота и кислорода [20].

Ранее [18] методом атом-атомных потенциалов были рассчитаны регулярные конформации ПВП. При этом было показано, что независимо от регулярности макроцепи наиболее устойчивым является фрагмент из четырех мономерных звеньев, которые имеют единый набор конформационных параметров.

Проведенные нами расчеты фрагментов ПВП, состоящих из одного, двух, трех и четырех мономерных единиц, показали, что основные изменения геометрических и электронных параметров пирролидонового цикла происходят при переходе

от мономерного к димерному фрагменту (табл. 2). Присоединение третьего и тем более четвертого мономерного звена практически не меняет величины рассчитываемых параметров, но существенно усложняет задачу. В соответствии с этим более подробный квантово-химический анализ был проведен для модельных молекул, содержащих одно (структур III – N-изопропилпирролидон) или два (структур IV) мономерных звена ПВП



а также продуктов их взаимодействия с молекулами воды. Поскольку известно [34], что при специфической сольватации за счет образования водородных связей основные изменения электронных характеристик молекул происходят в пределах первичной сольватной оболочки (последующие вносят лишь незначительные корректировки), стехиометрия рассмотренных комплексов ПВП–вода была выбрана из расчета не более двух молекул воды на звено ПВП).

По данным квантово-химического расчета, проведенного нами, пятичленное пирролидоновое кольцо является плоским как в структуре III, так и в структуре IV. Это совпадает с результатами расчета методом силового поля и исследования кристаллической структуры производных пирролидона [35], а также с результатами квантово-химического расчета (AM1 и PM3) N-винилпирролидона [36, 37].

Как видно из данных табл. 2, два соседних пирролидоновых кольца действительно влияют друг на друга. Особенно заметные изменения параметров происходят в области атома азота и ковалентно связанных с ним атомов углерода. Отрицательный заряд на атоме N увеличивается, а на атомах C<sup>γ</sup> и C<sup>β</sup> соответственно уменьшается и становится положительным; положительный заряд на атоме углерода амидной группы увеличивается. При этом возрастает электронная плотность (порядок связи) на амидной связи C–N, т.е. возраста-

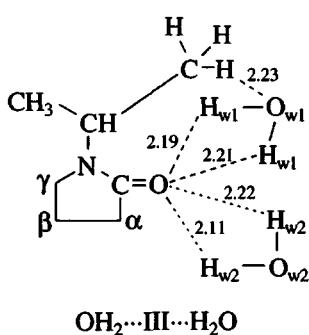
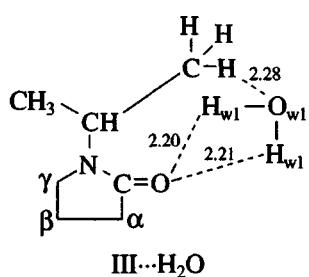
Таблица 2. Геометрические и электронные параметры пирролидоновых колец в исследуемых системах

Связи и атомы	Структура III (N-изо-пропилпирролидон)	Структура IV		Данные эксперимента [32, 33, 42] (усредненные)
		звено 1	звено 2	
Длина связей, Å				
C–N	1.425	1.443	1.445	1.47
N=C=O	1.400	1.394	1.395	1.35
C=O	1.239	1.240	1.239	1.22
C=C <sup>α</sup> =O	1.525	1.527	1.525	1.52
C <sup>α</sup> –C <sup>β</sup>	1.526	1.525	1.524	1.54
C <sup>β</sup> –C <sup>γ</sup>	1.544	1.545	1.545	1.54
N–C <sup>γ</sup>	1.451	1.449	1.448	1.47
Валентные углы, градус				
N–C–C <sup>α</sup>	110.02	109.38	109.37	—
C <sup>β</sup> –C <sup>γ</sup> –N	107.62	106.93	107.17	—
Заряд на атомах, ед. электрона				
C'	-0.066	+0.062	+0.061	—
N	-0.337	-0.347	-0.345	—
C	+0.300	+0.309	+0.308	—
O	-0.344	-0.345	-0.343	—
C <sup>α</sup>	-0.190	-0.190	-0.191	—
C <sup>β</sup>	-0.173	-0.172	-0.172	—
C <sup>γ</sup>	-0.035	-0.018	-0.020	—
Порядок связей (в индексах Вайберга [51])				
C–N	0.943	0.916	0.916	—
N=C=O	1.047	1.059	1.056	—
C=O	1.785	1.777	1.779	—
C=C <sup>α</sup> =O	0.920	0.917	0.917	—
C <sup>α</sup> –C <sup>β</sup>	0.989	0.989	0.989	—
C <sup>β</sup> –C <sup>γ</sup>	0.976	0.976	0.976	—
N–C <sup>γ</sup>	0.946	0.942	0.943	—

ет сопряжение. Одновременно связи C'-N, N-C<sup>γ</sup>, C-C<sup>α</sup> и C=O разрыхляются. Аналогичные изменения электронных параметров пирролидонового кольца отмечены при димерной самоассоциации N-винилпирролидона [38].

Рассмотрим теперь, что происходит при взаимодействии карбонильной группы пирролидонового кольца с молекулами воды. Ранее методами квантовой химии было изучено взаимодействие с водой N-изопропилпирролидона [11] и N-винилпирролидона (ВП) [37]. В том и другом случаях вторая молекула воды была связана с пирролидоновым кольцом опосредовано, т.е. рассматривали взаимодействие >C=O...H<sub>2</sub>O...H<sub>2</sub>O. Однако первая гидратная оболочка (по определению работы [28]) включает только те молекулы воды, которые непосредственно связаны с молекулой растворенного вещества. Поэтому прежде всего мы рассмотрели взаимодействие молекул воды с атомом кислорода карбонильной группы.

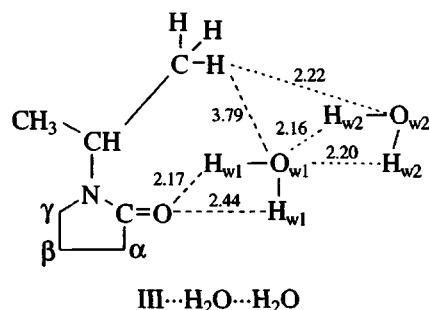
Для N-изопропилпирролидона наиболее энергетически выгодными оказались следующие структурыmono- и дигидрата (расстояния даны в Å):



В этих структурах плоскости обеих молекул воды расположены почти перпендикулярно плоскости пирролидонового цикла. Оба атома водорода как первой, так и второй молекул воды взаимодействуют непосредственно с атомом кислорода карбонильной группы N-изопропилпирролидона. При этом две молекулы воды отталкиваются друг от

друга, не образуя между собой H-связей (расстояние O<sub>w1</sub>...O<sub>w2</sub> равно 4.320 Å). В то же время, атом O<sub>w1</sub> довольно сильно поляризует одну из C-H-связей CH<sub>3</sub>-группы.

В дигидрате OH<sub>2</sub>...III...H<sub>2</sub>O атом кислорода карбонильной группы образует одновременно две H-связи. В этом случае, как известно [39, 40], происходит взаимное ослабление H-связей, что неизбежно отражается в ИК-спектрах на положении полосы ν<sub>C=O</sub> (высокочастотный сдвиг). Однако в ходе гидратации ПВП наблюдается систематическое понижение частоты ν<sub>C=O</sub>, что свидетельствует об усилении H-связывания молекул воды с полимером. Такое усиление появляется в результате формирования цепных или циклических ассоциатов [39, 41]. Поэтому мы рассмотрели также дигидрат с цепным присоединением молекул воды:



Энергетические параметры моно- и дигидратов N-изопропил-пирролидона представлены в табл. 3. Энталпии образования гидратов ΔH, рассчитанные методом AM1, обычно несколько завышены. Однако сравнительный анализ в рамках одного метода вполне корректен.

Как видно из данных табл. 3, формирование дигидрата III...H<sub>2</sub>O...H<sub>2</sub>O действительно энергетически выгоднее, чем дигидрата OH<sub>2</sub>...III...H<sub>2</sub>O. В среднем на каждую H-связь в дигидратах приходится соответственно 29.3 и 21.5 кДж/моль вместо 25.5 кДж/моль в моногидрате. Таким образом, при цепном соединении молекул воды в дигидрате происходит упрочнение H-связывания воды с веществом, а при непосредственном соединении с карбонильной группой – ослабление.

При этом используемый расчетный метод правильно передает индукционный и мезомерный эффекты, возникающие при формировании H-связей между амидной группой и молекулой воды. Наблюдаются увеличение положительного и отрицательного зарядов соответственно на атомах С и О пирролидонового кольца, а также увеличение

Таблица 3. Рассчитанные теплоты гидратации модельных систем

Система	Теплота гидратации (кДж·моль) <sup>*</sup> при соотношении H <sub>2</sub> O : пирролидоновый цикл			
	0.5 : 1	1 : 1	1.5 : 1	2 : 1
III ··· H <sub>2</sub> O		-25.5		
OH <sub>2</sub> ··· III ··· H <sub>2</sub> O				-43.0
III ··· H <sub>2</sub> O ··· H <sub>2</sub> O				-58.6
Литературные данные [38]				
VPI ··· H <sub>2</sub> O		-16.7		
VPI ··· H <sub>2</sub> O ··· H <sub>2</sub> O				-51.9
При T < T <sub>c</sub>				
IV ··· H <sub>2</sub> O	-28.3 (-14.1)			
IV ··· 2H <sub>2</sub> O		-52.4 (-26.2)		
IV ··· 3H <sub>2</sub> O			-76.2 (-38.1)	
IV ··· 4H <sub>2</sub> O				-95.9 (-47.9)
При T > T <sub>c</sub>				
или в растворе				
IV ··· H <sub>2</sub> O	-32.3 (-16.2)			
IV ··· 2H <sub>2</sub> O		-67.3 (-33.6)		
IV ··· 3H <sub>2</sub> O			-111.7 (-55.8)	
IV ··· 4H <sub>2</sub> O				-124.5 (-62.2)

\* В скобках приведены значения в расчете на 1 звено ПВП.

электронной плотности на связях C=O и N—C (возрастает сопряжение амидной группы). Однако следует отметить, что при гидратации изменения электронных параметров в структуре III не значительны, а изменений геометрических параметров практически не наблюдается.

Таким образом, по результатам расчета гидратации структуры III можно сделать вывод, что в данной системе первая гидратная оболочка содержит только одну молекулу воды. Это противоречит экспериментальным данным по гидратации ПВП [11]. Следовательно, структура III не может служить корректной моделью ПВП.

Рассмотрим теперь гидратацию структуры IV. Данная структура содержит два пирролидоновых кольца, поэтому было рассчитано ее последовательное взаимодействие с четырьмя молекулами воды.

Результаты расчета дали следующие оптимальные структуры гидратов ПВП (расстояния в Å):

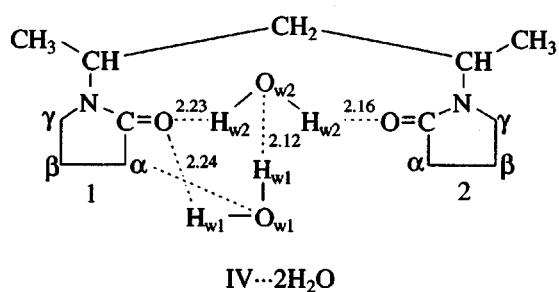
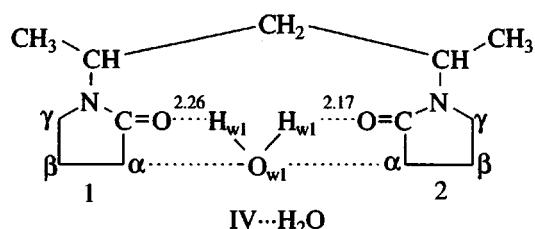
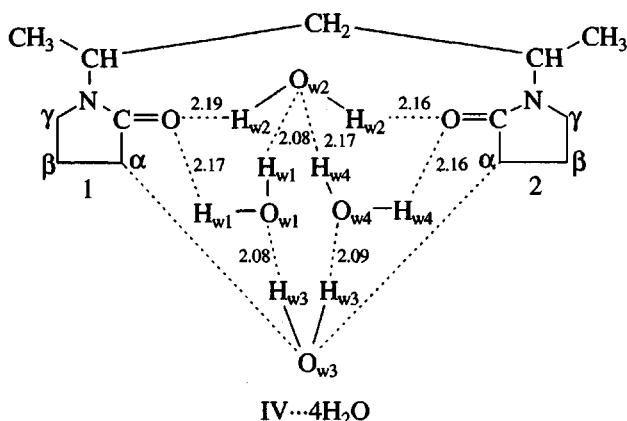
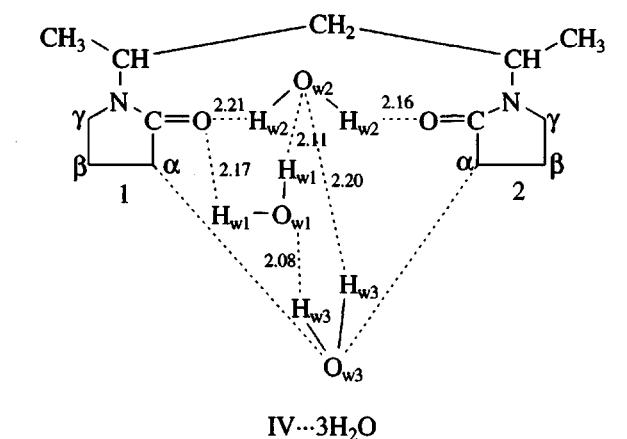


Таблица 4. Расстояния между одноименными атомами фрагментов 1 и 2 в исходной и гидратированной структурах IV

Система	Расстояния ( $\text{\AA}$ ) между атомами							
	$\text{CH}_3 \dots \text{CH}_3^*$	$\text{C}' \dots \text{C}'$	пирролидоновое кольцо					
			$\text{N} \dots \text{N}$	$\text{C} \dots \text{C}$	$\text{O} \dots \text{O}$	$\text{C}^\alpha \dots \text{C}^\alpha$	$\text{C}^\beta \dots \text{C}^\beta$	$\text{C}^\gamma \dots \text{C}^\gamma$
IV	4.741	2.573	3.439	4.250	4.029	5.458	5.488	3.973
IV... $\text{H}_2\text{O}$	4.806	2.575	3.334	3.795	3.514	4.727	4.780	3.873
IV...2 $\text{H}_2\text{O}$	4.821	2.568	3.278	3.845	3.477	4.993	5.059	3.938
IV...3 $\text{H}_2\text{O}$	4.829	2.571	3.255	3.743	3.298	4.904	5.069	3.985
IV...4 $\text{H}_2\text{O}$	4.830	2.571	3.257	3.764	3.302	4.912	5.004	3.954

\* Для транс-зигзага *n*-пентана 5.148  $\text{\AA}$ .



В отличие от гидратов структуры III, во всех изученных гидратах структуры IV взаимодействия молекул воды с алифатической цепью нет.

Полученные энергетические характеристики представлены в табл. 3. Видно, что процесс гидратации структуры IV заметно энергетически выгоднее, чем структуры III, хотя происходящие при

этом изменения электронных характеристик пирролидонового кольца менее существенны.

Чем же обусловлен такой выигрыш энергии?

На наш взгляд, есть две причины. Во-первых, это может быть связано с изменением конформации макромолекулы в ходе гидратации. Действительно, если "заморозить" подвижность основной цепи (реально такая ситуация существует при  $T < T_c$ ), то, как видно из данных табл. 3, выигрыш в энергии будет существенно меньше.

Во-вторых, выигрыш энергии может быть получен за счет более прочного связывания молекул воды в кластерах по сравнению с жидкой водой. В случае взаимодействия ПВП с водой, как будет показано ниже, реализуются обе эти причины.

Каким же образом меняется конформация макромолекулы? В отсутствие воды (структуре IV) пирролидоновые кольца, ковалентно связанные с основной цепью, располагаются в параллельных плоскостях<sup>9</sup> и в результате электростатического взаимодействия расходятся "веером" на максимально возможное расстояние<sup>10</sup>:  $r_{\text{cp}} = 4.622 \text{ \AA}$  (табл. 4). Это в конечном счете и определяет преимущественно спиральную конформацию участков макроцепей в безводном ПВП.

Если макромолекула сохраняет сегментарную подвижность (например, в растворе или при  $T > T_c$ ),

<sup>9</sup> В параллельных плоскостях лежат только оси пирролидоновых колец, плоскости пирролидоновых колец не параллельны и составляют с параллельными плоскостями угол  $\phi$  ( $-10^\circ \leq \phi \leq +10^\circ$ ).

<sup>10</sup>  $r_{\text{cp}}$  – расстояние между математическими центрами пирролидоновых колец.

то в ходе гидратации, как видно из приведенных схем, первая же молекула воды образует две Н-связи с атомами кислорода двух пирролидоновых колец. В результате расстояние между пирролидоновыми кольцами уменьшается до  $\sim 4.2$  Å и практически не зависит от степени гидратации (табл. 4). Все последующие молекулы воды располагаются между плоскостями пирролидоновых колец, взаимодействуя более сложным образом с атомами кислорода карбонильных групп и водорода при  $C^a$ , а также между собой. Сближение пирролидоновых колец приводит к распрямлению алифатической цепи (расстояние между концами фрагмента  $C_5$  увеличивается – табл. 4).

Вывод расчетов о распрямлении участков цепей макромолекулы при взаимодействии с водой подтверждается следующим экспериментальным фактом.

На рис. 5б представлены ИК-фурье спектры пленок ПВП, полученных на Si-пластинах испарением растворителя (при  $40^\circ\text{C}$ ) из водного и спиртового растворов. Видно, что эти спектры заметно различаются в области скелетных колебаний ( $1100$ – $800$  см $^{-1}$ ), которые чаще всего являются конформационно-чувствительными [42]. В спектрах пленок, полученных из воды, практически исчезают полосы  $1090$ ,  $1051$  и  $894$  см $^{-1}$ , характерные для спиральной конформации. Отметим для сравнения, что в ИК-спектре изотактического полистирола характерными для спиральной конформации являются полосы  $1084$ ,  $1053$  и  $898$  см $^{-1}$  [42].

Чтобы проверить вывод расчетов о сближении пирролидоновых колец в результате гидратации ПВП, было проведено его рентгеноструктурное исследование. Дифрактограмма исходного ПВП-1, хранившегося при влажности  $60$ – $70\%$ , характеризуется двумя диффузными максимумами, локализованными при  $11.3^\circ$  и  $21.3^\circ$  (рис. 6, кривая 1). Согласно работам [43, 44], первый диффузный максимум можно связать с межмолекулярной интерференцией, а второй – с внутримолекулярной интерференцией на боковом обрамлении, в данном случае на пирролидоновых колцах.

После отжига ПВП-1 при  $150^\circ\text{C}$  в течение  $15$  мин положение первого максимума на дифрактограмме не изменилось (рис. 6, кривая 2). Что касается второго максимума, то он сместился в сторону меньших углов на  $\sim 2.4^\circ$ , что соответствует увеличению среднего внутримолекулярного расстояния (между разупорядоченными пирролидоновыми колцами) на  $0.5$  Å. Этот результат практически совпадает с данными расчета (табл. 4).

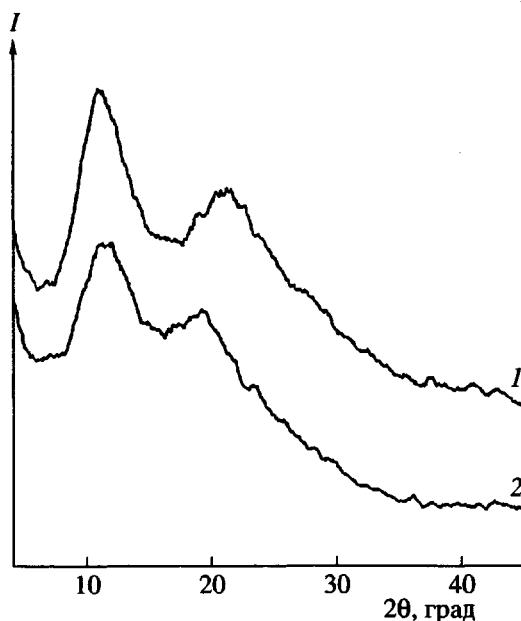


Рис. 6. Дифрактограммы исходного ПВП-1, хранившегося при влажности  $60$ – $70\%$ , до (1) и после (2) отжига при  $150^\circ\text{C}$  в течение  $15$  мин.

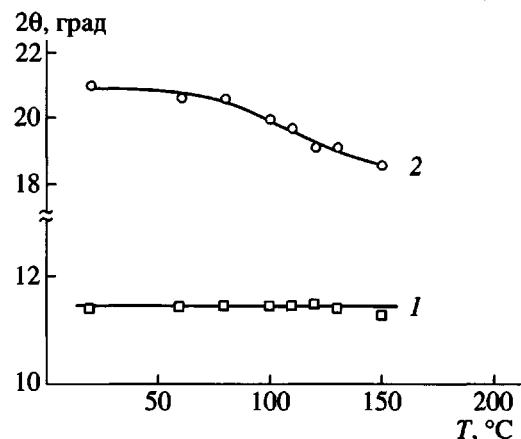


Рис. 7. Зависимость углового положения максимума первого (1) и второго (2) аморфного гало на дифрактограммах ПВП-1 от температуры отжига.

На рис. 7 приведены зависимости угловых положений максимумов первого ( $2\theta_1$ ) и второго ( $2\theta_2$ ) аморфных гало от температуры отжига  $T_{\text{отж}}$ . Видно, что с ростом  $T_{\text{отж}}$  угловое положение максимума  $2\theta_2$  систематически смещается в сторону меньших углов (рис. 7, кривая 2). Процесс смещения  $2\theta_2$  носит нелинейный характер. Наибольшие изменения эта величина претерпевает в интервале  $70$ – $120^\circ\text{C}$ , когда происходит наиболее интенсивная десорбция воды. В то же время, неизменность углового положения максимума  $2\theta_1$  свиде-

Таблица 5. Характеристики кластеров воды

Параметр	IV...H <sub>2</sub> O	IV...2H <sub>2</sub> O	IV...3H <sub>2</sub> O	IV...4H <sub>2</sub> O	Модели жидкой воды		Модель льда (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> -цикл
					(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> -цепь	
<b>Расстояния (в Å) между Н-связанными атомами кислорода в кластерах воды, локализованных в структуре IV</b>							
O <sub>w1</sub> ...O <sub>w2</sub>		2.63	2.56	2.65	3.07	2.80	2.60
O <sub>w1</sub> ...O <sub>w3</sub>			2.64	2.61			2.60
O <sub>w2</sub> ...O <sub>w3</sub>			3.03	—		2.89	2.60
O <sub>w2</sub> ...O <sub>w4</sub>				2.69			
O <sub>w3</sub> ...O <sub>w4</sub>				2.63			
<b>Суммарный заряд на молекулах воды</b>							
w1	-0.007	-0.010	0	+0.007	+0.002	+0.002	0
w2		+0.001	+0.00	+0.004	-0.002	-0.006	0
w3			-0.011	-0.008		+0.004	0
w4				-0.012			
<b>Суммарный заряд на кластере воды</b>							
	-0.007	-0.009	-0.008	-0.009	0	0	0
<b>Порядки Н-связей</b>							
O <sub>w1</sub> ...H <sub>w2</sub>		—	—	—	0.0040	0.0043	0.0049
O <sub>w2</sub> ...H <sub>w1</sub>		0.0075	0.0065	0.0062	—	—	—
O <sub>w2</sub> ...H <sub>w3</sub>			0.0055	—		0.0044	0.0049
O <sub>w1</sub> ...H <sub>w3</sub>			0.0093	0.0070			
O <sub>w4</sub> ...H <sub>w3</sub>				0.0075			
O <sub>w2</sub> ...H <sub>w4</sub>				0.0064			
O <sub>w3</sub> ...H <sub>w1</sub>							0.0049

тельствует о том, что межцепные расстояния в ПВП практически не зависят от влажности полимера (рис. 7, кривая 1). Следовательно, изменение расстояний между пирролидоновыми циклами в данном случае не приводит к заметному изменению расстояний между цепями.

Таким образом, совокупность теоретических и экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что взаимодействие воды с макромолекулой ПВП способно изменить конформацию поли-

мера не только в растворе, но и в твердой фазе при температурах<sup>11</sup> выше  $T_c$ .

Теперь рассмотрим состояние воды в гидратах структуры IV разной стехиометрии, схемы которых представлены выше. Рассчитанные параметры даны в табл. 5, 6. Там же для сравнения приведены рассчитанные расстояния для моделей жидкой воды (димер и линейный тример) и льда

<sup>11</sup>С увеличением влажности ПВП его  $T_c$  понижается и при содержании воды 25% приближается к 20–30°C (табл. 1).

Таблица 6. Некоторые геометрические и электронные параметры, характеризующие гидратные комплексы ПВП

Параметр	IV...H <sub>2</sub> O	IV...2H <sub>2</sub> O	IV...3H <sub>2</sub> O	IV...4H <sub>2</sub> O
Расстояние (Å) между атомами кислорода воды и атомами пирролидонового цикла				
C=O <sub>(1)</sub> ...O <sub>w1</sub>	3.14	3.05	3.05	3.05
C=O <sub>(2)</sub> ...O <sub>w1</sub>	2.68	—	—	—
C=O <sub>(1)</sub> ...O <sub>w2</sub>		3.02	2.89	2.76
C=O <sub>(2)</sub> ...O <sub>w2</sub>		2.67	2.64	2.64
C=O <sub>(2)</sub> ...O <sub>w4</sub>				3.03
O <sub>w1</sub> ...C <sub>(1)</sub> <sup>α</sup>	3.28	3.13	—	—
O <sub>w1</sub> ...C <sub>(2)</sub> <sup>α</sup>	3.27	—	—	—
O <sub>w3</sub> ...C <sub>(1)</sub> <sup>α</sup>			3.21	3.24
O <sub>w3</sub> ...C <sub>(2)</sub> <sup>α</sup>			3.18	3.19
Порядок Н-связей				
C=O <sub>(1)</sub> ...H <sub>w1</sub>	0.0033	0.0038	0.0052	0.0043
C=O <sub>(2)</sub> ...H <sub>w1</sub>	0.0049	—	—	—
C=O <sub>(1)</sub> ...H <sub>w2</sub>		0.0033	0.0033	0.0038
C=O <sub>(2)</sub> ...H <sub>w2</sub>		0.0042	0.0044	0.0044
C=O <sub>(2)</sub> ...H <sub>w4</sub>				0.0041
O <sub>w1</sub> ...H-C <sub>(1)</sub> <sup>α</sup>	0.0014	0.0027	—	—
O <sub>w1</sub> ...H-C <sub>(2)</sub> <sup>α</sup>	0.0009	—	—	—
O <sub>w3</sub> ...H-C <sub>(1)</sub> <sup>α</sup>			0.0041	0.0038
O <sub>w3</sub> ...H-C <sub>(2)</sub> <sup>α</sup>			0.0036	0.0034

(циклический тример). Как видно из табл. 5, в кластерах, связанных со структурой IV, расстояния между молекулами воды (атомами кислорода) ближе к таковым в структурах льда, нежели в жидкой воде.<sup>12</sup> В то же время расстояние между взаимодействующими атомами кислорода воды и пирролидонового цикла (табл. 6) соизмеримо с

<sup>12</sup>По данным эксперимента [45], в различных модификациях льда расстояния между атомами кислорода равны ~2.5–2.8 Å, тогда как для воды характерны расстояния ~2.7–3.1 Å.

расстоянием в жидкой воде (табл. 5). Известно, что для связей одного типа, в том числе и водородных, меньшая длина означает большую прочность. Действительно, как видно из табл. 5, порядки Н-связей между молекулами воды в кластерах, взаимодействующих со структурой IV, заметно больше, чем даже в модели льда, тогда как порядки Н-связей между молекулами воды и пирролидоновым кольцом (табл. 6) близки порядкам Н-связей, характерным для жидкой воды.

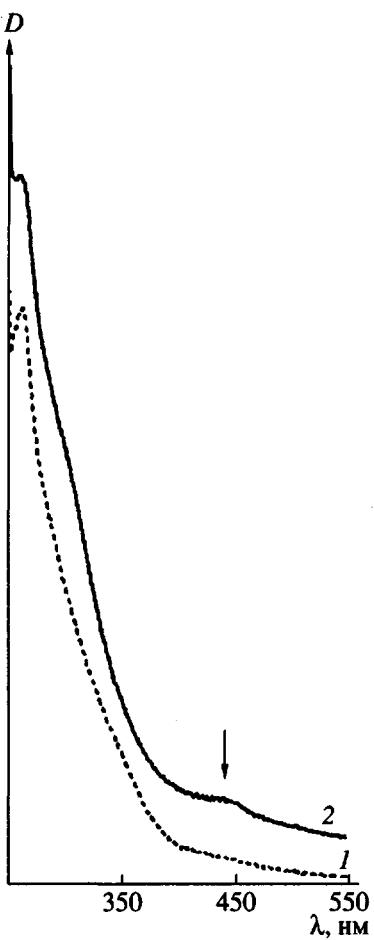


Рис. 8. Электронные спектры 5%-ных растворов ПВП-1 в этаноле (1) и в воде (2).

Таким образом, при термодесорбции преимущественно будет происходить отрыв кластера от полимера, нежели разрушение самого кластера. При этом, как видно из приведенных схем и табл. 6, кластеры, содержащие разное количество молекул воды, связаны с пирролидоновыми кольцами разным количеством Н-связей. В кластерах, состоящих из одной, двух, трех и четырех молекул воды, в среднем на одну молекулу воды приходится соответственно 4; 2; 1.7 и 1.5 Н-связей с полимером, т.е. в первую очередь дегидратация будет осуществляться за счет десорбции крупных кластеров. Этот вывод хорошо согласуется с данными описанных выше калориметрических и ИК-спектральных исследований.

И наконец, последний аспект рассматриваемой проблемы. При растворении ПВП в воде или в этаноле растворы приобретают слабую окраску (желто-оранжевую – в воде, лимонно-желтую – в

этаноле). Как показали ИК-спектроскопические исследования, никаких химических процессов (гидролиз, окисление, деструкция и т.д.) при этом не происходит.

Появление окрашивания обычно связывают с возникновением системы сопряжения [46], а также со смещением электронной плотности, происходящим при образовании комплексов с переносом заряда [47, 48]. Ни того, ни другого (в традиционной интерпретации) в нашей системе нет. Однако природа комплексов с переносом заряда и комплексов А–Н…В с сильными короткими<sup>13</sup> Н-связями имеет много общего [49, 50]. При этом перенос заряда от неподеленной пары В на разрывляющую σ-орбиталь связи А–Н вносит существенный вклад в общую энергию образования межмолекулярной Н-связи.

На рис. 8 представлены полученные нами электронные спектры 5%-ных растворов ПВП. В этих спектрах наблюдаются две полосы поглощения с максимумами 270 и 440 нм. Довольно узкую интенсивную полосу 270 нм УФ-части спектра естественно отнести к  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам сопряженной двойной связи карбонильной группы [46]. Что касается слабой полосы 440 нм в видимой части спектра, то ее обычно относят к  $n \rightarrow \pi^*$ -переходам несвязывающих электронов при наличии в молекуле гетероатома, обладающего неподеленной парой электронов [46]. Такие переходы требуют относительно небольшой энергии и отличаются малой интенсивностью. По нашему мнению, полоса 440 нм связана с  $p-\pi$ -сопряжением и переносом заряда при образовании Н-связанных комплексов пирролидонового кольца с молекулами воды. Этот вывод подтверждается данными квантово-химических расчетов. Во-первых, расстояние между атомами кислорода в кластерах воды порядка 2.6 Å (табл. 5). Во-вторых, как видно из табл. 6, кластер воды, связанный с двумя пирролидоновыми кольцами, приобретает отрицательный заряд, величина которого не зависит от степени гидратации. Соответствующий положительный заряд приобретает структура IV, поскольку комплекс нейтрален.

Заметная делокализация электронов при гидратации структуры IV обусловлена, по-видимому, кооперативным эффектом двух пирролидоновых

<sup>13</sup>Например, для связи O–H…O расстояние O…O меньше или равно 2.6 Å.

кольцо, что также дает свой вклад в энергию гидратации (табл. 3).

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что при взаимодействии ПВП с водой образуются Н-связанные комплексы различного стехиометрического состава. Кластер воды формируется на карбоксильных группах двух пирролидоновых колец и при условии сохранения макромолекулой сегментарной подвижности (в растворе или при  $T > T_c$ ) связан с полимерной матрицей довольноочно прочно (в системе полимер–вода наблюдается перенос заряда). Если сорбция воды осуществляется полимером при  $T < T_c$ , то вода связана с ПВП существенно слабее.

Гидраты ПВП весьма термостабильны. Абсолютно безводного полимера не удается получить даже при нагревании до 250°C. Тот факт, что разные исследователи, имеющие дело с образцами ПВП разного происхождения и предыстории, при изучении физико-химических свойств полимера получают воспроизводимые результаты, по-видимому, обусловлен тем, что гидраты ПВП ведут себя как индивидуальные химические соединения. Следовательно, вода, сорбированная ПВП в твердом состоянии, не является примесью.

Полученные данные дают основание предположить, что в реакциях комплексообразования с веществами различной химической природы ПВП участвует в гидратированном состоянии через посредство связанной воды. При этом вода может стабилизировать образующиеся межмолекулярные комплексы.

Авторы выражают благодарность Ю.Э. Киршу и Л.М. Тимофеевой за полезные консультации, а также В.Е. Игонину и Т.Е. Гроховской за проведение некоторых препаративных работ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вода в полимерах: Сб.статьй / Под ред. Роуленда С. М.: Мир, 1984.
2. Miasano G., Majolino D., Magliardo P., Venuto S., Aliotta F., Magazu S. // Molec. Phys. 1993. V. 78. № 2. P. 421.
3. Luu D.V., Cambon L., Mathlouthi M. // J. Mol. Struct. 1990. V. 237. P. 417.
4. Лебедева Т.Л., Мальчугова О.И., Валуев Л.И., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 9. С. 113.
5. Лебедева Т.Л., Веретяхина Т.Г., Опенгейм В.Д., Валуев Л.И., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 8. С. 1332.
6. Лебедева Т.Л., Веретяхина Т.Г., Купцов С.А. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 12. С. 2056.
7. Лебедева Т.Л., Иорданский А.Л., Кривандин А.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1113.
8. Лебедева Т.Л., Шаповалов С.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 12. С. 1986.
9. Plate N.A., Lebedeva T.L., Valuev L.I. // Polym. J. Jpn. 1999. V. 31. № 1. P. 22.
10. Buehler V. Kollidon: Polyvinylpyrrolidone for the Pharmaceutical Industry. Ludwigshafen: BASF, 1996.
11. Kirsh Yu.E. Water Soluble Poly-N-Vinylamides. Chichester; New York; Weinheim; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley, 1998.
12. Hancock B.C., Zografi G. // Pharmaceutical Res. 1993. V. 10. № 6. P. 791.
13. Hancock B.C., Zografi G. // Pharmaceutical Res. 1993. V. 10. № 9. P. 1262.
14. Hancock B.C., Zografi G. // Pharmaceutical Res. 1994. V. 11. № 4. P. 471.
15. Breitenbach J.W., Schmidt A. // Monatsh. Chem. 1954. V. 85. P. 52.
16. Worley J.D., Klotz I.M. // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. № 8. P. 2868.
17. Kaatze U. // Adv. Molec. Relaxation Processes. 1975. V. 7. № 2. P. 71.
18. Дубровин В.И., Панов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2741.

19. Кобяков В.В., Овсепян А.М., Панов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 1. С. 150.
20. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 13. P. 3902.
21. Turner D.T., Schwartz A. // Polymer. 1985. V. 26. № 5. P. 757.
22. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971.
23. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970.
24. Кириш Ю.Э., Семина Н.В., Януль Н.А., Шаталов Г.Е. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 9. С. 1584.
25. Иогансен А.В., Рассадин Б.В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1969. Т. 11. № 5. С. 828.
26. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966.
27. Rahmelow K., Hubner W. // Appl. Spectroscopy. 1997. V. 51. P. 160.
28. Лук В. // Вода в полимерах. М.: Мир, 1984. С. 50.
29. Лебедева Т.Л., Авакян В.Г., Жук Д.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 1. С. 106.
30. Chalykh A.E., Chalykh A.A., Feldstein M.M., Siegel R.A. // Proc. Int. Symp. Control. Release Bioact. Mater. 1999. V. 26. P. 393.
31. Разумовский Л.П., Маркин В.С., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 675.
32. Старквазер Х. // Вода в полимерах. М.: Мир, 1984. С. 412.
33. Топчиев Д.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Тимофеева Л.М. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 7. С. 1129.
34. Basilevsky M.V., Chudinov G.E., Napolov D.V., Timofeeva L.M. // Chem. Phys. 1993. V. 173. № 2. P. 345.
35. Tonelli A.E. // Polymer. 1982. V. 23. № 5. P. 676.
36. Топчиев Д.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Тимофеева Л.М., Оппенгейм В.Д., Шашков А.С., Драбкина А.М. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1242.
37. Тимофеева Л.М., Кабанова Е.Ю., Мартыненко А.И., Топчиев Д.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 933.
38. Clarke P.J., Pauling P.J., Pitcher T.J. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1975. P. 774.
39. Денисов Г.С., Кузина Л.А. // Молек. спектроскопия. 1990. № 8. С. 127.
40. Голубев Н.С. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1989.
41. Kleeberg H., Klein D., Luck W.A.P. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 12. P. 3200.
42. Пейнтер П., Коулмен М., Кёниг Дж. Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам. М.: Мир, 1986.
43. Ruland W. // Prog. Colloid. and Polym. Sci. 1975. V. 57. № 1. P. 192.
44. Killian H.G., Boueke J.S. // J. Polym. Sci. 1962. V. 58. № 16. P. 311.
45. Маленков Г.Г. // Журн. структур. химии. 1962. Т. 3. № 2. С. 220.
46. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. Квантовая органическая химия. М.: Мир, 1967.
47. Введение в фотохимию органических соединений / Под ред. Беккера Г.О. Л.: Химия, 1976.
48. Ламская Е.В., Котов Б.В. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 6. С. 1393.
49. Lebedeva T.L., Shandryuk G.A., Cycheva T.I., Besborodov V.S., Tal'roze R.V., Plate N.A. // J. Molec. Struct. 1995. V. 354. P. 89.
50. Билобров В.М. Водородная связь: внутримолекулярные взаимодействия. Киев: Наукова думка, 1991.
51. Wiberg K. // Tetrahedron. 1968. V. 24. P. 1083.

**Structure of Stable H-bonded Poly(N-vinylpyrrolidone)–Water Complexes****T. L. Lebedeva\*, M. M. Fel'dshtein\*, S. A. Kuptsov\*\*, and N. A. Platé\****\*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia**\*\*Moscow State Pedagogical University,  
Malaya Pirogovskaya ul. 1, Moscow, 119882 Russia*

**Abstract**—The system poly(N-vinylpyrrolidone)–water was studied by physicochemical methods (FTIR and electronic absorption spectroscopy, X-ray diffraction, and DSC) and using theoretical approaches (quantum chemistry). It was established that poly(N-vinylpyrrolidone) and water are involved in complex formation, and the resulting stable H-bonded complexes are distinguished by stoichiometry and the energy of complex formation. Under standard conditions, the maximum extent of hydration of solid poly(N-vinylpyrrolidone) makes up two water molecules per polymer unit. This corresponds to a cluster composed of four water molecules localized between two adjacent polymer units. It was demonstrated that the interaction of water with a solid polymer at temperatures above  $T_g$  or in solution leads to a change in the macromolecular conformation (drawing together of pyrrolidone rings and extension of the backbone). In this case, molecules of water are linked to a polymer matrix rather strongly (in the polymer–water system, charge transfer takes place). At  $T < T_g$ , when macromolecular conformation cannot alter, a bond formed between a polymer matrix and water sorbed by the polymer, is significantly weaker. However, drawing together of polymer units due to pressing or annealing of a glassy polymer also gives rise to an increase in the degree of water binding. The data obtained provide an opportunity to gain insight into some obscure experimental facts such as the effect of prehistory of poly(N-vinylpyrrolidone) on its extent of equilibrium hydration.