

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ СМЕШЕНИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН–ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ¹

© 2001 г. В. К. Герасимов*, А. А. Чалых**, А. Е. Чалых*, В. М. Разговорова*,
М. М. Фельдштейн**

*Институт физической химии Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 31

**Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 28.12.2000 г.
Принята в печать 14.03.2001 г.

Методами интервальной и интегральной сорбции паров воды исследована система поливинилпирролидон (ПВП)–ПЭГ. Получены изотермы сорбции, рассчитаны свободные энергии смешения систем ПВП–вода, ПЭГ–вода, смеси полимеров–вода и ПВП–ПЭГ. Показано, что свободная энергия смешения изученных систем, включая ПВП–ПЭГ, отрицательна. Характер изменения ΔG_m^* в области концентраций ПВП > 67 мас. % позволяет говорить о возможной тенденции к “аморфному расслоению” смесей. Оценены составы сосуществующих фаз и рассчитаны парные параметры взаимодействия в исследованных системах.

Среди методов исследования термодинамики смешения полимеров значительное распространение получил метод сорбции общего растворителя и последующий расчет свободной энергии смешения по циклу Гессса [1–5]. Его традиционно используют для оценки совместимости пар полимерных компонентов, подразумевая, что сорбат не оказывает влияния ни на конформационное состояние полимеров в смеси, ни на парный параметр взаимодействия полимерной пары. Представлялось интересным оценить возможность применения этого подхода к бинарным полимерным системам, компоненты которых проявляют специфические взаимодействия как между собой, так и с сорбатом. Этим условиям удовлетворяет система поливинилпирролидон (ПВП)–ПЭГ–вода. Для нее в работах [6, 7] методами ИК-фурье спектроскопии, РСА, ДСК однозначно установлено наличие специфических взаимодействий между зве-

нями ПВП, гидроксильными группами ПЭГ и молекулами воды. При этом показано, что растворы являются гомогенными.

Цель настоящей работы – исследование сорбции паров воды смесями полимеров ПВП и ПЭГ и определение термодинамических параметров взаимодействия компонентов смеси.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали ПЭГ 400 (Lutrol E-400) $M_w = 400$, $M_w/M_n = 1.01$, $T_c = -70^\circ\text{C}$ и ПВП (Kollidon K90) $M_n = 3.6 \times 10^5$, $M_w/M_n \sim 3$, $T_c = 178^\circ\text{C}$ производства BASF (ФРГ). Смеси полимеров разного состава готовили через общий растворитель – этиловый спирт. Все измерения проводили на пленках толщиной 200–250 мкм, которые были получены поливом на ПЭТФ-подложку из 3–5 мас. % растворов. Сушку пленок проводили при нормальных условиях до постоянной массы, а затем вакуумированием при остаточном давлении 10^{-5} мм рт. ст. и температуре 50°C . Остаточное содержание воды, определенное методами термогравиметрии и масс-термического анализа, не превышало 4–5 мас. %.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33466) и Фонда гражданских исследований и разработок США (CRDF) (грант RC1-2057).

E-mail: vladger@mail.ru (Герасимов Владимир Константинович).

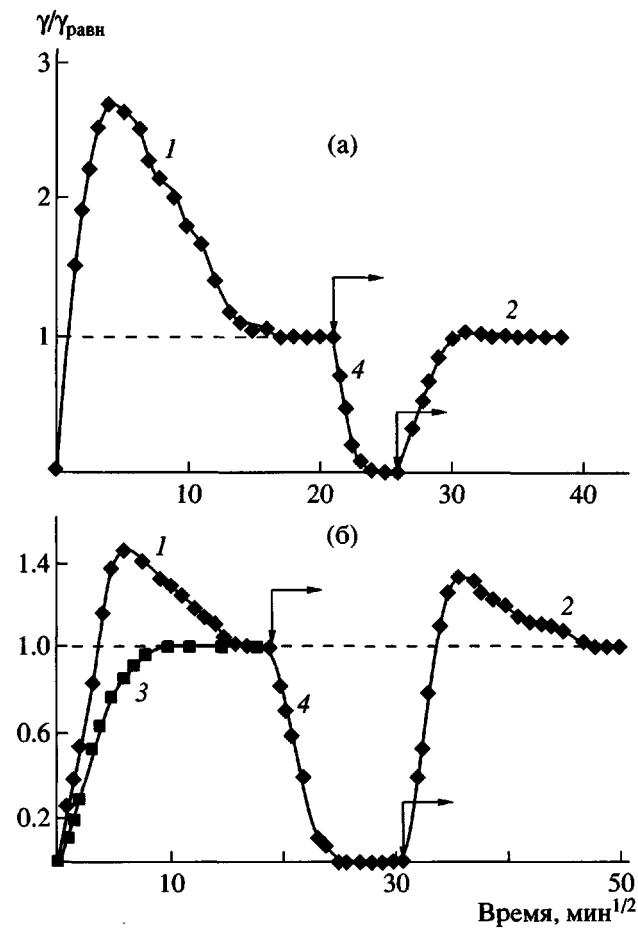


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции (1–3) и десорбции (4) воды ПВП (а) и смесью ПВП : ПЭГ = 2 : 1 (б). Интервал изменения влажности 0.56 → 0.73 (1), 0.59 → 0.76 (2), 0 → 0.34 (3) и 0.73 → 0.59 p/p_s (4). γ – относительная сорбция паров воды на указанном интервале p/p_s . Стрелками отмечены переходы от сорбции к десорбции и ко второму циклу сорбции.

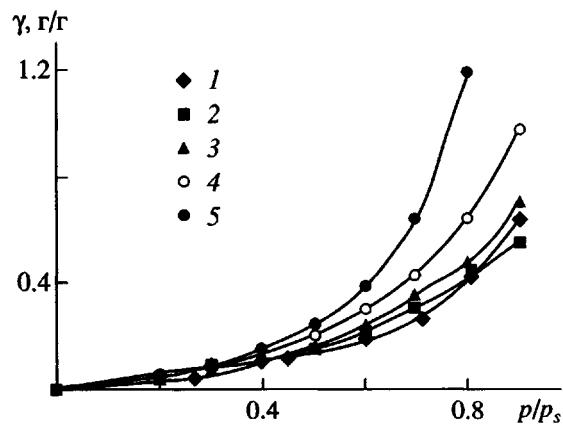


Рис. 2. Изотермы сорбции воды ПВП (1), смесями ПВП : ПЭГ в соотношении 3 : 1 (2), 2 : 1 (3), 1 : 1 (4) и ПЭГ (5) при 298 К.

Сорбцию воды гомополимерами и их смесями исследовали экспираторным методом и на вакуумных весах Мак-Бена при температуре 298 К. В обоих случаях использовали стандартные методики проведения экспериментов [8]. Активность паров воды изменяли в интервале 0.2–1.0 p/p_s . В экспираторном методе применяли интегральную методику сорбции, а на вакуумных весах Мак-Бена – интервальную, что позволило изучить кинетику установления сорбционного равновесия. Циклы сорбции–десорбции проводили только для кинетических кривых аномального вида.

Оптические наблюдения показали, что все пленки, как исходные, так и насыщенные водой при различной влажности, были однородными, гомогенными, прозрачными, следовательно, системы ПВП–вода, ПЭГ–вода, ПВП–ПЭГ–вода однофазны в условиях эксперимента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные кинетические кривые сорбции паров воды ПВП и его смесей с ПЭГ представлены на рис. 1. Видно, что в области низкой активности пара для исследованных сорбатов, как правило, имеет место фиксовская кинетика сорбции. В области средних и высоких значений p/p_s наблюдается экстремальная кинетика сорбции для всех систем за исключением ПЭГ [9]. Специфика поведения сорбатов состоит в воспроизводимости максимума при повторных циклах сорбции–десорбции. Для системы ПВП–вода максимум на кинетической кривой в изобарно-изотермических условиях проведения процесса появляется при p/p_s , соответствующих расстекловыванию полимера, и не воспроизводится, как показано на рис. 1а, при последующих циклах сорбции–десорбции. Для смесевых сорбентов, несмотря на то, что при температуре эксперимента они находятся выше температуры стеклования [6, 7], наблюдается хорошо воспроизводимый максимум при многочисленных циклах сорбции–десорбции. Причины появления максимумов на кинетических кривых сорбции в данных системах обсуждались ранее [9]. В связи с этим для построения изотерм сорбции из кинетических кривых были взяты равновесные значения количества поглощенной влаги, полученные экспираторным методом после длительной (до 2×10^4 мин) выдержки в парах воды, и лишь для системы ПВП–вода – изотермы, полученные как в первом, так и на последующих циклах сорбции (рис. 2).

Анализ полученных изотерм сорбции (рис. 2) показывает, что, во-первых, все изотермы вогнуты, не имеют точек перегиба и по классификации

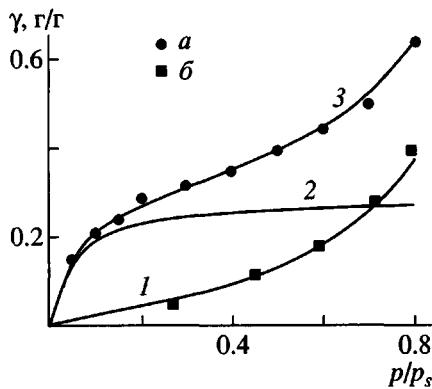


Рис. 3. Экспериментальные изотермы сорбции ПВП паров воды: исходное состояние ПВП (а) и равновесная изотерма сорбции (б). Расчетные изотермы сорбции: 1 – мода Флори–Хаггинса, 2 – мода Ленгмюра, 3 – сумма двух мод.

Роджерса [10] относятся к четвертому типу, который традиционно описывается в рамках теории полимерных растворов Флори–Хаггинса [11, 12], несмотря на то, что гомополимеры и их смеси относятся к гидрофильным полимерам и содержат различные типы активных центров сорбции; вторых, по количеству сорбированной влаги общая тенденция расположения изотерм согласуется с гидратными числами соответствующих полимерных сорбентов [13, 14]; в-третьих, изотерма сорбции ПВП–вода на первом цикле сорбции, в отличие от всех остальных сорбатов, имеет S-образный вид, третий тип по Роджерсу. В рамках модели двойной сорбции [15] она удовлетворительно описывается, как следует из рис. 3, сочетанием изотерм Ленгмюра и Флори–Хаггинса. Важно отметить, что равновесная изотерма сорбции,

полученная при последующих циклах сорбции–десорбции, близка к выделенной моде Флори–Хаггинса. Из этих результатов следует, что ленгмюровская мода носит неравновесный характер, связана с термической предысторией сорбента и наличием доступных функциональных групп ПВП, расположенных на “поверхности” избыточного свободного объема.

Полученные изотермы сорбции были использованы для определения свободных энергий смешения ($\Delta G_m/kT$) системы ПВП–ПЭГ. Для этого была использована методология, предложенная в работах [1, 2]: определение химического потенциала гомополимеров и их смесей с использованием уравнения Гиббса–Дюгема в виде $\Delta\mu_2 = -\int_0^{a_1} \frac{\Phi_1}{a_1 \Phi_2} da_1$

[16], где Φ_i – объемные доли компонентов, $a_1 = p/p_s$ в предположении, что смесь ПВП–ПЭГ можно рассматривать при расчете как один компонент; определение свободной энергии смешения ПВП, ПЭГ и их смесей с водой и парциальных свободных энергий полимерных компонентов; расчет свободной энергии смешения пары ПВП–ПЭГ с использованием цикла Гесса.

На рис. 4 представлены зависимости $\Delta G_m/kT$ от содержания воды в растворах. Видно, что экспериментально найденные значения $\Delta G_m/kT$ определены в сравнительно узком концентрационном интервале (до 50–60%). Чтобы расширить концентрационный диапазон описания исследованных систем, была использована следующая процедура. Из значений $\Delta G_m/kT$ для каждой экспериментальной точки

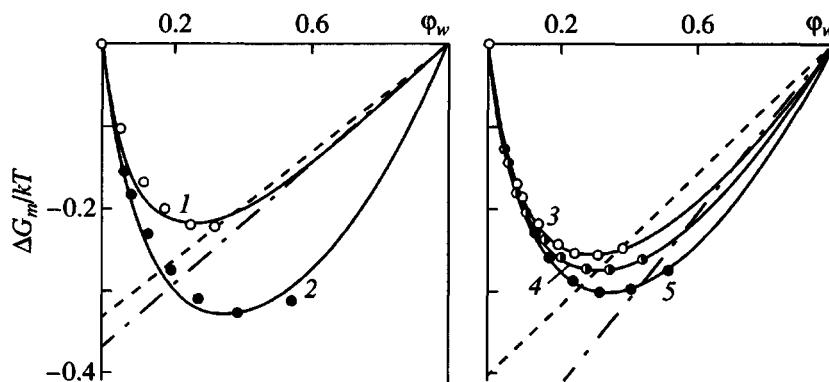


Рис. 4. Концентрационные зависимости свободной энергии смешения с водой ПВП (1), ПЭГ (2) и их смесей состава 3 : 1 (3), 2 : 1 (4) и 1 : 1 (5) при 298 К. Сплошные линии – расчет по уравнению (1), штрихпунктирная – по методике [19].

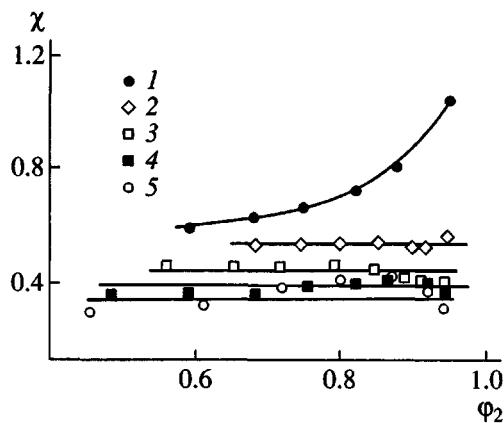


Рис. 5. Концентрационные зависимости параметра Хаггинаса для систем вода–ПВП (1), вода–смеси полимеров ПВП : ПЭГ = 3 : 1 (2), 2 : 1 (3), 1 : 1 (4) и вода–ПЭГ (5) при 298 К.

рассчитывали по уравнению (1) величины парных параметров взаимодействия χ

$$\frac{\Delta G_m}{kT} = \phi_w \ln(\phi_w) + (1 - \phi_w) \frac{\ln(1 - \phi_w)}{r} + \chi \phi_w (1 - \phi_w), \quad (1)$$

где ϕ_w – объемная доля воды; r – степень полимеризации гомополимеров; для смесевого полимерного компонента эффективную степень полимеризации рассчитывали двумя способами: $r = kr_{\text{ПВП}} + (1 - k)r_{\text{ПЭГ}}$ и $\frac{1}{r} = \frac{k}{r_{\text{ПВП}}} + \frac{1 - k}{r_{\text{ПЭГ}}}$, k – объемная доля ПВП в смеси полимеров, χ – эффективный параметр взаимодействия. Для системы ПВП–вода $\chi = \chi_{12}$, ПЭГ–вода $\chi = \chi_{13}$.

Концентрационные зависимости χ приведены на рис. 5. Значения χ во всех случаях положительны, несмотря на очевидное наличие водородного связывания между сорбатом и сорбентом, и закономерно изменяются от одной бинарной системы к другой, от максимального значения χ для системы ПВП–вода ($\chi_{12} = 1$, 1) до минимального значения ПЭГ–вода $\chi_{13} = 0.31$. Следует отметить, что выбор степени полимеризации для смесевого полимерного компонента оказывается на абсолютных значениях χ , сохраняя общую тенденцию изменения их с составом системы. Так, для системы 3 на рис. 5 при $r = kr_{\text{ПВП}} + (1 - k)r_{\text{ПЭГ}}$ $\chi = 0.400$, а при $\frac{1}{r} = \frac{k}{r_{\text{ПВП}}} + \frac{1 - k}{r_{\text{ПЭГ}}}$ $\chi = 0.493$.

Считая усредненные значения χ постоянными во всем концентрационном интервале, рассчиты-

вали $\Delta G_m/kT$ по тому же уравнению (1). Полученные таким путем кривые также нанесены на рис. 4. Экспериментальные точки и описывающие их кривые находятся в хорошем согласии между собой. Анализ кривых $\Delta G_m/kT$ от состава показывает, что все значения свободной энергии смешения имеют отрицательный знак, кривые не имеют точек перегиба и, как следствие, системы однофазны и термодинамически устойчивы.

Парциальную свободную энергию полимерных компонентов $\Delta G_i/kT$ рассчитывали, придерживаясь тех же методик, т.е. проводя секущую через последнюю экспериментальную точку и точку $\Delta G_m/kT$ при $\phi_w = 1$ (штриховые линии на рис. 4) и касательные к рассчитанным значениям $\Delta G_m/kT$ вблизи точки $\phi_w = 1$ (штрихпунктирные линии на рис. 4). Из рис. 4 видно, что полученные значения парциальной свободной энергии смешения $\Delta G_i/kT$ по вполне понятным причинам отличаются друг от друга.

Расчет свободной энергии смешения пары ПВП–ПЭГ проводили по уравнению [2]

$$\Delta G_m^* = \Delta G_{\text{ПВП/ПЭГ}} - (\omega_{\text{ПВП}} \Delta G_{\text{ПВП}} + \omega_{\text{ПЭГ}} \Delta G_{\text{ПЭГ}}), \quad (2)$$

где ω_i – массовая доля гомополимера.

Полученные таким образом зависимости свободной энергии смешения системы ПВП–ПЭГ от состава системы приведены на рис. 6. Из полученных зависимостей следует несколько интересных выводов. Во-первых, видно, что, несмотря на то, что наблюдается некоторое несоответствие количественных характеристик ΔG_m^* , связанное с выбранным способом расчета, концентрационные зависимости свободной энергии смешения демонстрируют качественное согласие: для всех составов ΔG_m^* находится в отрицательной области. Во-вторых, характер изменения ΔG_m^* на той и другой кривой в области концентраций ПВП > 67 мас. % позволяет говорить о возможной тенденции к “аморфному расслоению” смесей. Об этом свидетельствует наличие точек перегиба на зависимости свободной энергии смешения от состава. В-третьих, в отличие от многочисленных полимер–полимерных и полимер–олигомерных систем [4] эта область предполагаемого двухфазного состояния находится вблизи высокомолекулярного компонента. Наконец, из построений, показанных на рис. 6, состав “одной” из существующих фаз можно оценить как ~60–65 мас. % ПВП. Для определе-

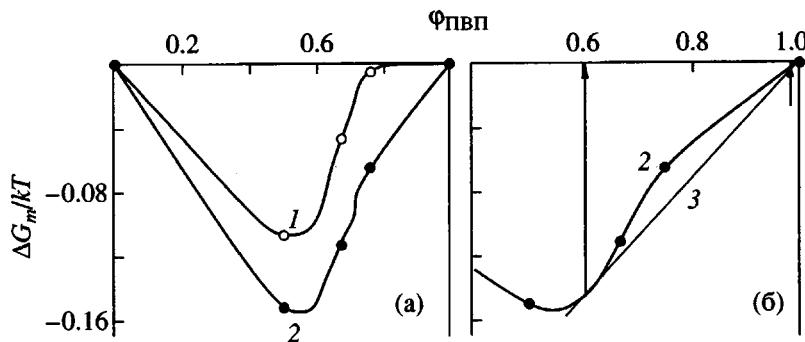


Рис. 6. Концентрационная зависимость свободной энергии смешения системы ПВП–ПЭГ при 298 К (а) и ее фрагмент (б); расчет ΔG_m^* по методике Тагер [1, 2] (1), по методике Свельина [19] (2). 3 – общая касательная. Стрелками обозначены составы сосуществующих фаз.

ния состава другой “фазы” по экспериментальным значениям ΔG_m^* и уравнению

$$\frac{\Delta G_m^*}{kT} = \Phi_{\text{ПВП}} \frac{\ln(\Phi_{\text{ПВП}})}{r_{\text{ПВП}}} + \Phi_{\text{ПЭГ}} \frac{\ln(\Phi_{\text{ПЭГ}})}{r_{\text{ПЭГ}}} + \chi_{23} \Phi_{\text{ПЭГ}} \Phi_{\text{ПВП}} \quad (3)$$

(r_i – степени полимеризации гомополимеров, χ_{23} – параметр Хаггинса полимерной пары) была рассчитана концентрационная зависимость парного параметра взаимодействия в системе ПВП–ПЭГ (рис. 7). Эта зависимость была использована нами для уточненного расчета ΔG_m^* – $\Phi_{\text{ПВП}}$ в интересующей области составов (рис. 6 б). Ниже приводятся уточненные составы сосуществующих фаз: 61 и 98 мас. % ПВП.

Полученные результаты можно трактовать с различных точек зрения. Во-первых, по характеру изменения концентрационной зависимости свободной энергии смешения систему, как сказано выше, можно охарактеризовать как аморфно расслаивающуюся, однако прямых доказательств этого нами не получено, так как исследованные образцы смесей полимеров были гомогенны и прозрачны. В то же время в работе [17] было отмечено, что смеси ПВП–ПЭГ при определенных условиях обнаруживают две температуры стекловаления, которые авторы трактовали как стеклование “фазы гидратированного ПВП с малым содержанием остаточного ПЭГ” и стеклование “гидратированного комплекса ПВП–ПЭГ”. Во-вторых, по данным ИК-спектроскопии для этих систем зафиксировано наличие комплекса стехиометрического состава [17], в котором общее количество взаимодействующих звеньев ПВП не превышает 56%. О возможном существовании комплекса, самоизвестно образующегося при сорбции, могут

свидетельствовать и обратимые экстремальные кинетические кривые сорбции паров воды. Однако на зависимости ΔG_m^* – $\Phi_{\text{ПВП}}$ отсутствуют сингулярные точки, характерные для образования фазы комплекса [18]. В-третьих, мы не исключаем влияние неравновесности ПВП и процессов перехода в высокоэластическое состояние системы ПВП–ПЭГ, которое реализуется, согласно работе [17], именно в этой области концентраций.

В заключение необходимо остановиться на парных параметрах взаимодействия. Следует обратить внимание на то, что системы, в которых заранее присутствуют специфические взаимодействия между компонентами, демонстрируют положительные значения и постоянство парных параметров взаимодействия во всей исследованной области составов. Это касается как системы ПЭГ–вода, так и смесей (ПВП–ПЭГ)–вода. Исключение составляет система ПВП–вода, в которой при

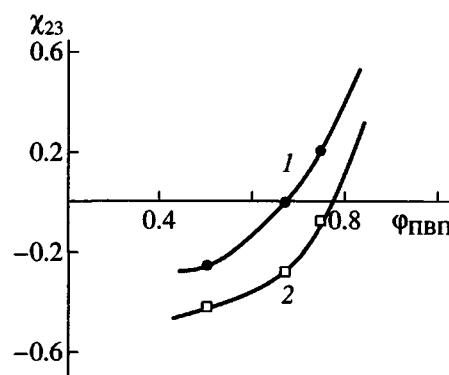


Рис. 7. Зависимости парных параметров взаимодействия χ_{23} от состава смеси ПВП–ПЭГ, рассчитанные на основании ΔG_m^* , полученных по методике Тагер [1, 2] (1), по методике Свельина [19] (2).

положительных значениях χ_{13} наблюдается достаточно выраженная концентрационная зависимость. С этой точки зрения система ПВП–ПЭГ “аномальна”, поскольку в достаточно большом концентрационном интервале для нее характерны отрицательные значения параметра Хаггинаса, и только в области концентраций, близких к чистому ПВП, величина χ_{23} имеет тенденцию к росту и переходу к положительным значениям.

Совокупность представленных термокинетических данных позволяет отнести смесь ПВП–ПЭГ–вода к сложным системам, свойства которых не являются простой суммой свойств составляющих ее компонентов. Причиной этого, вероятно, является множественность параллельно протекающих в системе процессов: взаимодействие функциональных групп, образование комплексов, конкуренция между различными взаимодействиями в разных концентрационных зонах и т.п.

Детализация механизмов взаимодействия требует, во-первых, создания модели поведения системы с учетом всех возможных межмолекулярных взаимодействий с участием функциональных групп цепей и, во-вторых, проведения температурных исследований, которые позволят выявить вклад различных процессов в суммарную величину свободной энергии смешения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А., Шолохович Т.И., Цилипогтина М.В. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 6. С. 1423.
2. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
3. Несторов А.Е., Липатов Ю.С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1984.
4. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
5. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1995.
6. Фельдштейн М.М., Лебедева Т.Л., Шандрюк Г.А., Котомин С.В., Купцов С.А., Игонин В.Е., Гроховская Т.Е., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 8. С. 1316.
7. Feldstein M.M., Hadgraft J., Jordansky A.L., Vasiliev A.E., Plate N.A. // Proc. Int. Symp. Control. Release Bioactive Mater. 1995. V. 22. P. 638.
8. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983. Т. 1.
9. Разговорова В.М., Чалых А.Е., Герасимов В.К., Фельдштейн М.М. // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. Казань: Унипресс, 1999. Вып. VI. С. 15.
10. Rogers C.E. // Engineering Design for Plastics / Ed. by Bayer E. New York: Rainhold Publ. Corp., 1967.
11. Краков В.Э. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1988.
12. Chalykh A.E. // Molecular Dynamics of Additives in Polymer / Ed. by Kovarsky A.L. Utrecht, 1997. P. 225.
13. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
14. Чалых Т.И. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МИТХТ, 2000.
15. Aitken C.L., Koros W.J., Paul D.R. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 13. P. 3424.
16. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Чертков В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 12. С. 2077.
17. Фельдштейн М.М., Лебедева Т.Л., Шандрюк Г.А., Игонин В.Е., Авдеев Н.Н., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 8. С. 1331.
18. Герасимов Я.И., Гайдерих В.А. Термодинамика растворов. М.: МГУ, 1980.
19. Сведин Р.А. Термодинамика твердого состояния. М.: Металлургия, 1968.

Thermodynamic Potentials of Mixing in a Poly(vinylpyrrolidone)–Poly(ethylene glycol) System

V. K. Gerasimov*, A. A. Chalykh**, A. E. Chalykh*,
V. M. Razgovorova*, and M. M. Fel'dshtein**

*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia

**Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

Abstract—The poly(vinylpyrrolidone)–poly(ethylene glycol) system was studied by the methods of interval and integral sorption of water vapor. The sorption isotherms were constructed, and the free energies of mixing were calculated for poly(vinylpyrrolidone)–water, poly(ethylene glycol)–water, polymer blends–water, and poly(vinylpyrrolidone)–poly(ethylene glycol) systems. It was shown that the free energy of mixing of the examined systems, including the blend composed of poly(vinylpyrrolidone) and poly(ethylene glycol), is negative. The pattern of a variation in ΔG_m^* in the range of poly(vinylpyrrolidone) concentrations > 67 wt % makes it possible to suggest that the blends show a tendency toward amorphous phase separation. The compositions of the coexisting phases were estimated, and the pair interaction parameters in the studied systems were determined.