

УДК 541.64:536.7:532.72

## ДИФФУЗИЯ И ТЕРМОДИНАМИКА СМЕШЕНИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН–ВОДА<sup>1</sup>

© 2003 г. А. Е. Чалых\*, Д. Ф. Байрамов\*\*, В. К. Герасимов\*,  
А. А. Чалых\*, 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 28.01.2003 г.  
Принята в печать 01.07.2003 г.

Исследована взаимо- и самодиффузия в растворах поливинилпирролидон–вода в широкой области температур и составов. Определены концентрационные зависимости коэффициентов диффузии, кажущиеся энергии активации, рассчитаны парные параметры взаимодействия компонентов. Результаты диффузионных исследований сопоставлены с данными статической сорбции. Показано, что парные параметры взаимодействия, полученные из сорбционных и кинетических данных, согласуются между собой.

В настоящее время существует несколько принципиально различных способов определения термодинамических параметров смешения полимеров [1–4]. Одни базируются на определении составов сосуществующих фаз и их эволюции с изменением температуры, другие – на определении размеров межфазных границ, третьи – на оценке размеров полимерных клубков, четвертые – на анализе различных физико-химических проявлений двухфазности полимерной смеси.

Наряду с такими подходами есть возможность оценки термодинамики взаимодействия компонентов раствора и расплава по данным об их трансляционной подвижности.

Известно, что между коэффициентами взаимодиффузии и парциальными коэффициентами самодиффузии компонентов раствора имеет место соотношение [5, 6]

$$D^V \approx D_i^* \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln \phi_i}, \quad (1)$$

где  $D^V$  – коэффициент взаимодиффузии,  $D_i^*$  – парциальный коэффициент самодиффузии  $i$ -го

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32991).

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

компонентента,  $a_i$  – активность диффундирующего вещества,  $\phi_i$  – объемная доля  $i$ -го компонента. Это уравнение можно преобразовать к следующему виду:

$$D^V \approx D_{i,\phi}^* \frac{\phi_i \partial \mu_i}{RT \partial \phi_i} \quad (2)$$

Здесь  $\mu_i$  – химический потенциал  $i$ -го компонента,  $R$  – универсальная газовая постоянная. Уравнение (2) открывает принципиальную возможность получения количественных данных о концентрационной зависимости химического потенциала компонента из независимо определенных концентрационных зависимостей коэффициентов взаимо- и самодиффузии компонентов в растворах (расплатах). Попытки решения такой задачи предпринимались неоднократно [6–9]. Однако измерения и расчеты в цитируемых работах выполнены на ограниченном числе объектов и, самое главное, в узких концентрационных и температурных интервалах, что не позволяет оценить общность соотношения (2).

Уровень современных исследований дает возможность преодолеть этот барьер и получить каждую из необходимых величин (коэффициенты взаимодиффузии, парциальные коэффициенты самодиффузии и активности компонен-

тов) независимым экспериментальным способом и в широком интервале составов и температур.

Цель настоящей работы – реализовать эту возможность на примере системы поливинилпирролидон (ПВП) – вода.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил поли-*N*-винилпирролидон (BASF) с  $M_n = 12 \times 10^3$  и  $M_w = 40 \times 10^3$  и температурой стеклования 168°C.

Все измерения проводили на пленках толщиной 200–250 мкм, которые получали поливом на ПЭТФ-подложку из 3–5%-ных растворов в воде. Пленки сушили при нормальных условиях до постоянной массы, а затем вакуумированием при остаточном давлении  $1.3 \times 10^{-3}$  Па и температуре 50°C. Остаточное содержание воды, определенное методами термогравиметрии и масс-термического анализа, не превышало 4–5 мас. %.

Сорбцию воды гомополимером исследовали экскаторным методом и на вакуумных весах Мак-Бена при 25°C [10]. Активность паров воды изменяли в интервале  $(0.2–1.0)p/p_s$ . В экскаторном методе применяли интегральную методику сорбции, а на вакуумных весах Мак-Бена – интервальную. Кинетические кривые сорбции обрабатывали на их конечных участках, т.е. при степенях заполнения сорбента сорбатом выше 0.7, применяя соответствующее решение второго закона Фика [11, 12].

Оптические наблюдения показали, что все пленки, как исходные, так и насыщенные водой при различной влажности, были однородными, гомогенными, прозрачными. Следовательно, системы ПВП–вода однофазны в условиях эксперимента. Дополнительно к нашим данным использовали литературные данные по изотермам сорбции воды ПВП, полученные в аналогичных условиях [13].

Взаимодиффузию в системе ПВП–вода измеряли на автоматическом диффузиометре ОДА-2 [14]. Методики приготовления диффузионных ячеек, получения интерферограмм, обработки изображения и расчета коэффициентов диффузии не отличались от стандартных.

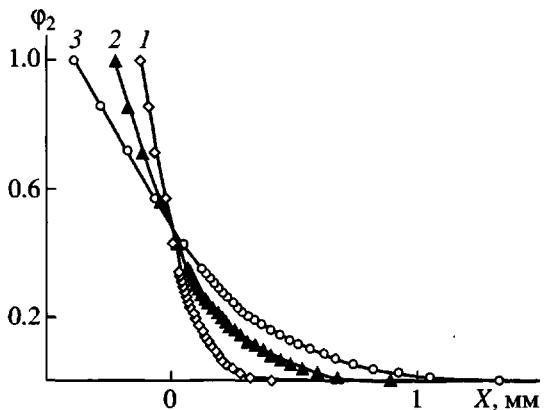


Рис. 1. Профили концентрации полимера в системе ПВП–вода в зависимости от времени диффузии, равного 1 (1), 4 (2) и 11 мин (3).  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Все измерения взаимодиффузии проводили в изотермических условиях в интервале 25–150°C с точностью терmostатирования  $\pm 1^\circ$ .

Коэффициенты самодиффузии воды определяли в интервале 20–80°C на ЯМР-спектрометре с импульсным градиентом магнитного поля [15]. Парциальные коэффициенты диффузии воды в растворах с ПВП заимствованы из работы [16].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Диффузия в системе ПВП–вода

О кинетике самопроизвольного смешения компонентов позволяют судить профили их концентрации в зоне взаимной диффузии системы ПВП–вода (рис. 1). Они определены во всей области концентраций, что свидетельствует о полной совместимости бинарной системы. Профили асимметричны; это типично для систем полимер–низкомолекулярное вещество [7, 17]. Максимальные величины градиента концентрации локализованы в области предельно концентрированных растворов ПВП, где наиболее активно проходит процесс пластификации и расстекловывания полимера.

Информацию о механизме смешения можно получить из анализа движения изоконцентрационных плоскостей [6]. Как показано на рис. 2, для всех концентраций наблюдаются линейные зависимости положения изоконцентрационных плоскостей от времени в координатах  $X - t^{1/2}$ . Это однозначно указывает на диффузионный механизм взаимного растворения компонентов, несмотря

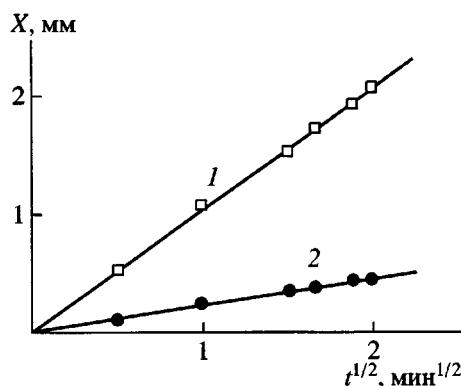


Рис. 2. Кинетика уширения зоны взаимодиффузии в системе ПВП–вода (1) и движения фронта воды в ПВП (2).  $T = 25^\circ\text{C}$ .

на наличие специфических взаимодействий мономерных звеньев ПВП с молекулами воды [18].

При анализе кинетики сорбции определяются коэффициенты диффузии  $D_1$ , рассчитанные относительно плоскости Хитторфа, а в интерференционных измерениях — коэффициенты взаимодиффузии  $D^V$ , определенные относительно плоскости Матано. Связь между этими коэффициентами, согласно работам [6, 19], имеет вид  $D_1 = D^V/\phi_2$ , где  $\phi_2$  — объемная доля полимера. На рис. 3 суммированы концентрационные зависимости коэффициентов диффузии, полученные нами и заимствованные из литературы [16, 20]. Видно, что в области предельно концентрированных по полимеру растворов  $\phi_1 < 0.4$  ( $\phi_1$  — объемная доля воды) относительные коэффициенты диффузии, характеризующие парциальную подвижность молекул воды при наличии градиента концентраций (рис. 3, кривая 2), и парциальные коэффициенты самодиффузии в отсутствие градиента концентрации (рис. 3, кривая 1), в пределах погрешности эксперимента совпадают между собой. Близки к ним и коэффициенты взаимодиффузии (рис. 3, кривая 3). Наибольшие различия в значениях  $D_1^*$ ,  $D_1$  и  $D^V$  наблюдаются в области  $\phi_1 > 0.4$ . При этом примечательно, что  $D_1 < D_1^*$ .

С повышением температуры коэффициенты диффузии закономерно возрастают во всей области составов. При этом их температурная зависимость линейна в координатах уравнения Аррениуса. Рассчитанные значения кажущихся энергий активации приведены на рис. 4. Видно, что в обла-

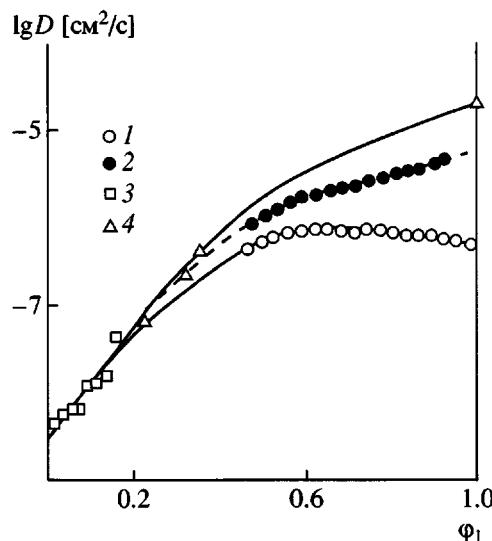


Рис. 3. Концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии  $D^V$  (1), относительной диффузии  $D_1$  (2) и самодиффузии молекул воды  $D_1^*$  (3, 4) для растворов ПВП–вода. 3 — по данным о кинетике сорбции–десорбции, 4 — по данным ЯМР [16].  $T = 25^\circ\text{C}$ .

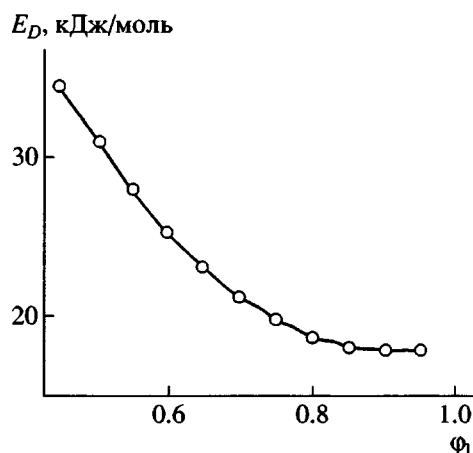


Рис. 4. Концентрационная зависимость энергии активации процесса взаимодиффузии в системе ПВП–вода.

сти разбавленных растворов кажущиеся энергии активации взаимодиффузии близки к энергии активации самодиффузии воды 17 кДж/моль [20]. С увеличением содержания ПВП энергия активации растет.

#### Термодинамика смешения ПВП с водой

Как следует из уравнений (1), (2), из концентрационных зависимостей коэффициентов взаимо-

мо- и самодиффузии может быть рассчитана концентрационная зависимость химического потенциала диффузанта, в нашем случае – воды, в растворе. Очевидно, что найденный потенциал следует сравнивать с химическим потенциалом воды, полученным независимым способом по изотермам сорбции. Однако, как показано на рис. 5, изотермы сорбции воды для ПВП имеют S-образный характер, обусловленный неравновесностью стеклообразного сорбента. Эта неравновесность имеет релаксационную природу и связана, как нам представляется, с избыточным свободным объемом, который может быть снижен за счет термического отжига (рис. 5, кривые 2, 3). Этой же причиной объясняются и расхождения в изотермах сорбции, измеренных разными авторами. Неопределенная степень неравновесности, присущая в сорбционных данных и проявляющаяся в рассчитанном из них химическом потенциале сорбата, не позволяет корректно сравнивать эти данные во всем концентрационном интервале с данными, полученными из диффузионных экспериментов.

Разделение изотермы сорбции на две составляющие – равновесную (изотерму Флори–Хаггинаса) и неравновесную (изотерму Ленгмюра) – в рамках модели двойной сорбции [12, 21] (рис. 6) показало, что все равновесные изотермы, полученные разными авторами, находятся в хорошем количественном согласии между собой. Следует отметить, что изотермы описываются близкими парными параметрами взаимодействия, изменяющими в интервале 0.50–0.58.

На этом основании мы полагаем, что сравнение сорбционных и диффузионных данных необходимо проводить не по получаемым химическим потенциалам, а по парным параметрам взаимодействия. Поэтому уравнения (1), (2) были представлены [6] как

$$D^V = D_1^* \left[ 1 - \left( 1 - \frac{r_1}{r_2} \right) \phi_1 - 2\chi\phi_1\phi_2 \right] \quad (3)$$

Поскольку  $r_1 \ll r_2$ , и  $r_1 \approx 1$ , уравнение (3) приобретает простой вид

$$D^V = D_1^*(\phi_2 - 2\chi\phi_1\phi_2) \quad (4)$$

или  $D_1 = D_1^*(1 - 2\chi\phi_1)$

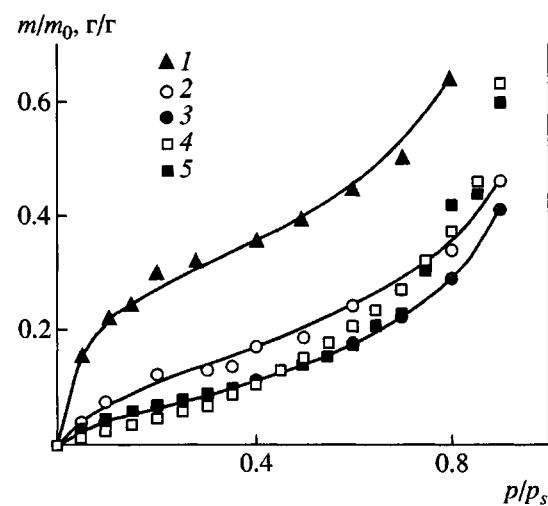


Рис. 5. Изотермы сорбции паров воды образцами ПВП с различной термической предысторией: 1 – исходные порошки ПВП; 2, 3 – ПВП после термического отжига при 160°C в течение 1 (2) и 3 ч (3); 4, 5 – данные работы [13].

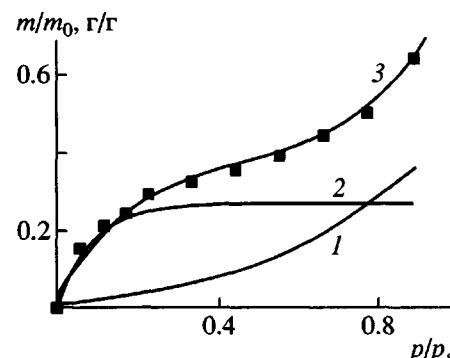


Рис. 6. Разложение изотермы сорбции воды образцом ПВП при 25°C на составляющие Флори–Хаггинаса (1) и Ленгмюра (2). Точки – экспериментальные значения, 3 – суммарная кривая.

Из концентрационных зависимостей  $D^V$ ,  $D_1$  и  $D_1^*$  нами рассчитаны значения парного параметра взаимодействия в широком концентрационном интервале. Как видно из рис. 7, для водных растворов ПВП численные значения параметра Хаггинаса, рассчитанные по сорбционным и диффузионным данным, удовлетворительно согласуются. Следовательно, сочетание сорбционных и диффузионных методов позволяет в широком интервале составов получать концентрационную зависимость  $\chi$ . Эта зависимость с хорошей достоверностью описывается уравнением  $\chi = \chi_0 + \chi_1\phi_1$  [3].

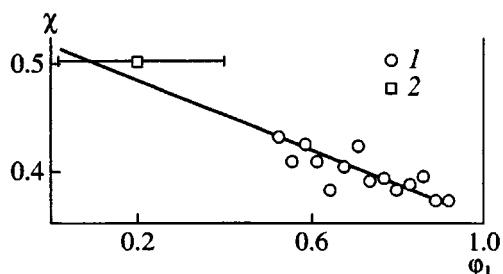


Рис. 7. Концентрационная зависимость параметра взаимодействия в системе ПВП–вода по диффузионным данным (1) и по изотермам сорбции [22] (2).  $T = 25^\circ\text{C}$ .

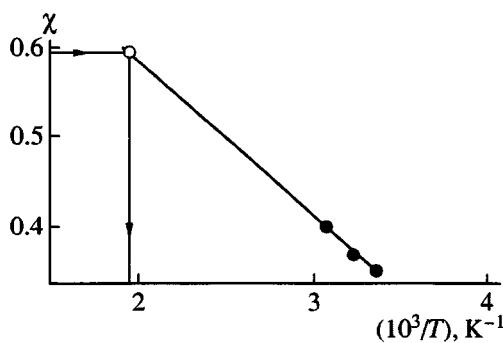


Рис. 8. Температурная зависимость парного параметра взаимодействия в системе ПВП–вода. Светлая точка соответствует  $T_{kp}$ , полученной линейной экстраполяцией.

Расчет средних значений парных параметров взаимодействия в интервале концентраций 0.6–0.9 по отношению  $(D_1/D_1^*)_{\varphi_1 \rightarrow 1} = 1 - 2\chi$  был использован для получения температурной зависимости  $\chi$ . Как показано на рис. 8, температурная зависимость  $\chi$  имеет вид, характерный для растворов полимеров с НКТР. Значение НКТР оценивали путем экстраполяции температурной зависимости  $\chi$  к критической величине  $\chi$  ( $\chi_{kp} = 0.595$ ), найденной по известному уравнению

$$\chi_{kp} = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1}{\sqrt{r_2}} \right)^2 \quad (5)$$

Наличие НКТР обычно связывают [2, 3] с наличием в растворе специфических взаимодействий, например водородных связей, возникающих в водных растворах ПВП [23].

Из рис. 8 видно, что значение НКТР для системы ПВП–вода составляет около  $240^\circ\text{C}$ , что сравнимо с данными [23] ( $\sim 170^\circ\text{C}$ ).

Таким образом, в работе показаны возможности определения равновесных термодинамических характеристик бинарных систем по результатам диффузионных измерений. Получение равновесной термодинамической информации из кинетических исследований позволяет сделать вывод, что в условиях проведения диффузионных экспериментов в каждой точке концентрационного градиента имеет место локальное равновесие. В свою очередь это означает, что в области концентрированных и разбавленных растворов время установления локального термодинамического равновесия меньше времени диффузионной релаксации [24]. Ранее аналогичные результаты были получены на системах ПС–декалин, ПС–циклогексан [25] и ПБ–эфиры фталевой кислоты [26].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
2. Несторов А.Е., Липатов Ю.С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1984.
3. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1995.
4. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
5. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967.
6. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
7. Васенин Р.М., Чалых А.Е., Коробко В.И. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 4. С. 593.
8. Vrentas J.S., Vrentas C.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1998. V. 36. № 7. P. 2607.
9. Gall T.P., Kramer E.J. // Polymer. 1991. V. 32. № 1. P. 255.
10. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983. Т. 1.
11. Николаев Н.И. Диффузия в мембранных. М.: Химия, 1980.
12. Герасимов В.К., Чалых А.А., Чалых А.Е., Разголова В.М., Фельдштейн М.М. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2141.

13. *Zhang J., Zografi G.* // *J. Pharm. Sci.* 2000 V. 89. № 8. P. 1063.
14. Чалых А.Е., Загайтова А.И., Громов В.В., Коротченко Д.П. Оптический диффузиометр ОДА-2. Препринт Зд-96, 1996.
15. Чалых А.Е., Шмалий О.Н., Чертов В.Г. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 10. С. 1736.
16. *Hancock B.C., Zografi G.* // *Pharm. Res.* 1993. V. 10. № 6. P. 791.
17. Бобков А.С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1990.
18. Тимофеева Л.М., Кабанова Е.Ю., Мартыненко А.М., Топчиев Д.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 933.
19. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. Са-модиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд-во Казанского гос. ун-та, 1987.
20. Байрамов Д.Ф. Дис. ... канд. хим. наук, М.: ИНХС РАН, 2001.
21. *Aitken C.L., Koros W.J., Paul D.R.* // *Macromolecules.* 1992. V. 25. № 13. P. 3424.
22. *Hancock B.C., Zografi G.* // *Pharm. Res.* 1993. V. 10. № 9. P. 1262.
23. Кирш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998.
24. Чалых А.Е. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 12. С. 2304.
25. Загайтова А.И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН, 1999.
26. Чертов В.Г. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1985.

## Diffusion and Thermodynamics of Mixing in a Poly(vinylpyrrolidone)-Water System

**A. E. Chalykh\*, D. F. Bairamov\*\*, V. K. Gerasimov\*,  
A. A. Chalykh\*, 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**—Interdiffusion and self-diffusion in poly(vinylpyrrolidone)-water solutions were studied in a wide range of temperatures and compositions. Concentration dependences of diffusion coefficients and apparent activation energies were determined, and the pair interaction parameters of components were calculated. The results from diffusion measurements were compared with the static sorption data. It was shown that there is good agreement between the pair interaction parameters derived from sorption and kinetic experiments.