

УДК 541.64:532.72

## ВЗАИМО- И САМОДИФФУЗИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН-ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ<sup>1</sup>

© 2005 г. А. Е. Чалых\*, В. К. Герасимов\*, Р. Ш. Вартапетян\*,  
Д. Ф. Байрамов\*\*, А. А. Щербина\*

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

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

Поступила в редакцию 29.12.2004 г.  
Принята в печать 23.06.2005 г.

Методами ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля и оптической интерферометрии изучена трансляционная подвижность макромолекул в смесях ПЭГ-поливинилпирролидон в зависимости от состава и ММ компонентов. Определены коэффициенты взаимодиффузии и парциальные коэффициенты самодиффузии, рассчитаны энергии активации трансляционной подвижности, термодинамические параметры смешения компонентов. Установлены зависимости параметров сетки физических зацеплений от состава смеси. Показано, что трансляционная подвижность в растворах описывается в рамках теории свободного объема и рептационной модели де Женна. Оценены времена жизни ассоциатов и их эволюция с изменением состава системы от разбавленных до предельно концентрированных.

В последнее время система поливинилпирролидон (ПВП)-ПЭГ подвергается тщательному исследованию с разных точек зрения. Методом ДСК [1] была установлена концентрационная зависимость температуры стеклования. Методом ИК-спектроскопии [2] показано, что между концевыми гидроксильными группами ПЭГ и карбонильными группами звеньев ПВП образуются водородные связи. Авторы интерпретируют это как “сшивку макромолекул ПВП короткими цепями ПЭГ”. Однако в одной из последних работ [3] методом модуляционного ДСК была выявлена область составов смесей, в которой наблюдали две температуры стеклования. Следует отметить, что, трактуя эти результаты, авторы не говорят о двухфазности смеси, а приводят гипотетические схемы строения сшитых сеткой водородных связей ассоциатов ПВП-ПЭГ, обладающих, по их мнению, высоким избыточным свободным объемом. В то же время прямые измерения свободного объема в растворах ПВП-ПЭГ методом анни-

гиляции позитронов показали, что суммарный свободный объем раствора описывается аддитивной зависимостью [4].

Методами статической сорбции [5] были определены свободные энергии смешения  $\Delta G_m$  системы ПВП-ПЭГ и отмечено, что, несмотря на однофазность системы по результатам оптических измерений и отрицательной свободной энергией смешения, в области разбавленных по ПЭГ растворов наблюдается изменение  $\Delta G_m$ , характерное для аморфного расслоения бинарных систем.

Первая попытка изучения молекулярной динамики в смесях ПЭГ-ПВП методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля была предпринята в работе [6]. В области составов ~36 мас. % ( $T_c \approx 20^\circ\text{C}$ ) обнаружена “частично ограниченная” диффузия молекул ПЭГ 400. Высказано предположение о том, что при перераспределении молекул ПЭГ в смеси происходит их “вовлечение” в комплекс с ПВП, который характеризуется собственными транспортными свойствами. В работах [6, 7] различными методами показано, что с течением времени структура и свойства смесей ПВП-ПЭГ в процессе “созревания равновесной структуры раствора” непрерыв-

<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).

но меняется. Это проявляется в изменении температуры стеклования, молекулярной подвижности компонентов системы, адгезионных и реологических характеристик смесей, появлении на кинетических кривых сорбции паров воды максимумов [5].

Резюмируя сказанное, отметим, что большинство упомянутых выше исследований, демонстрирующих “аномальное” поведение термодинамических, кинетических, сорбционных параметров смесей ПВП–ПЭГ, выполнено в сравнительно узком концентрационно-температурном диапазоне – вблизи стеклования системы. В такой ситуации принципиальное значение имеет информация о термодинамических и диффузионных свойствах растворов ПВП–ПЭГ в широкой области температур, составов и ММ полимеров. Именно эта задача являлась целью настоящей работы. Особое внимание было удалено не только изучению молекулярной подвижности компонентов, но и определению термодинамических параметров смешения, свободного объема, характеристик сетки физических узлов зацеплений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали образцы поли-N-винилпирролидона (BASF) и полиэтиленгликоля (“Aldrich”) разной ММ, характеристики которых приведены в таблице.

Взаимодиффузию исследовали на пленках ПВП, полученных в различных условиях. В случае низкомолекулярных ПВП-1 и ПВП-2 ( $T_c < 130^\circ\text{C}$ ) пленки толщиной 100 мкм готовили прессованием порошков при  $140^\circ\text{C}$  и давлении 5 атм. Для высокомолекулярных образцов ПВП-3 и ПВП-4,  $T_c$  которых близка к температуре деструкции ( $\approx 190^\circ\text{C}$ ), пленки получали поливом из разбавленных водных растворов на антиадгезионную подложку (ПТФЭ). Сушку образцов проводили сначала при комнатной температуре в течение 1–3 суток, затем – в сушильном шкафу при  $105^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Предварительными исследованиями было показано, что в области предельно концентрированных по ПВП (более 90 мас. %) растворов на интерферограммах возникает оптическая граница, приходящаяся на область расстекловывания ПВП. Поэтому дополнительно исследовали смеси ПВП с ПЭГ, содержание которого изменялось от 15 до 30 мас. %.

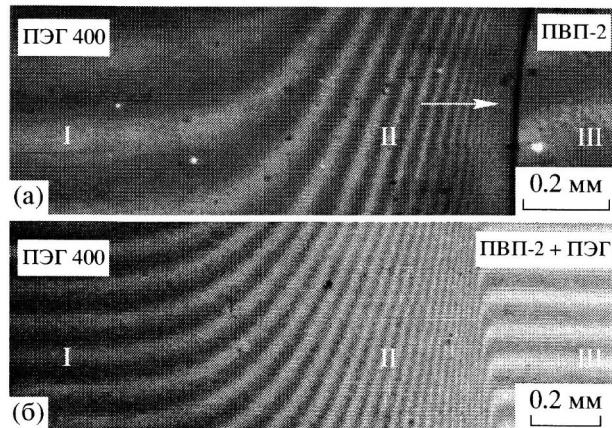
Характеристики объектов исследования

Полимер	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$T_c, ^\circ\text{C}$
ПВП-1	1.3	2.5	93
ПВП-2	2.5	9.0	129
ПВП-3	12	40	168
ПВП-4	360	1250	178
ПЭГ 200	0.2	0.2	-82
ПЭГ 400	0.4	0.4	-82
ПЭГ 600	0.6	0.6	-81
ПЭГ 1000	1.0	1.1	-
ПЭГ 1500	1.5	1.8	-
ПЭГ 3000	3.0	3.6	-
ПЭГ 6000	6.0	7.2	-

Методика проведения измерений концентрационных профилей и обработки интерферограмм не отличалась от традиционной [8, 9]. Пленку ПВП помещали в оптический клин, образованный двумя полупрозрачными стеклянными пластинками. Нагреванием до  $120$ – $150^\circ\text{C}$  ее приводили в оптический контакт с пластинами, внутренняя поверхность которых была металлизирована. Приготовленную таким образом диффузионную ячейку термостатировали при температуре эксперимента и заполняли предварительно термостатированным при той же температуре расплавом ПЭГ. Момент соприкосновения фаз считали началом диффузионного эксперимента.

Измерения выполняли на автоматическом оптическом диффузометре ОДА-3 ИФХ РАН [10] в интервале  $20$ – $150^\circ\text{C}$ . Коэффициенты взаимодиффузии рассчитывали по методу Матано–Больцмана [11]. Погрешность определения коэффициентов взаимодиффузии в области средних концентраций не превышала 8%.

В отличие от измерений взаимодиффузии, происходящих при самопроизвольном смешении компонентов ПВП и ПЭГ под действием градиента концентраций и теплового движения макромолекул, измерения самодиффузии – парциальной трансляционной подвижности компонентов проводили в предварительно приготовленных растворах заданной концентрации. С этой целью полимеры растворяли в воде и смешивали в необходимых пропорциях. Далее растворы помещали в ампулы, вакуумировали при  $378\text{ K}$  до достижения



**Рис. 1.** Интерферограммы переходных диффузионных зон в системах ПЭГ 400–ПВП-2 (а) и ПЭГ 400–ПВП-2 + 19% ПЭГ 400 (б). Время контакта 25 мин,  $T = 80^\circ\text{C}$ . Пояснения в тексте.

постоянной массы (несколько суток), после чего ампулы запаивали. Термогравиметрические измерения показали, что приготовленные таким образом смеси ПВП–ПЭГ 400 содержали не более 5 мас. % воды.

Самодиффузию индивидуальных ПЭГ и парциальные коэффициенты самодиффузии компонентов в смесях ПВП–ПЭГ 400 различного состава определяли методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля в интервале 20–80°C. Измерения проводили на диффузиометре FEGRIS-400 (Университет, Лейпциг, ФРГ), с частотой резонанса протонов 400 МГц. Использовали последовательность стимулированного эха, состоящую из трех радиочастотных импульсов ( $\pi/2 - \tau_1 - \pi/2 - \tau_2 - \pi/2 - \tau_1$ ) с двумя идентичными импульсами градиента магнитного поля, следующими за первым и третьим импульсами [12–14] ( $\tau_1$  и  $\tau_2$  – интервалы между радиочастотными импульсами).

Зависимость диффузионного затухания  $S$  от времени  $t_d$  изучали в интервале 13–203 мс. Здесь  $t_d = \tau_1 + \tau_2 - \delta/3$  – время наблюдения за диффузией. Интервал времени  $\tau_1$  не превышал 3 мс, продолжительность импульсов градиента магнитного поля  $\delta$  выбиралась в интервале 0.2–1.85 мс, при этом максимальная амплитуда градиента  $g$  составляла 25 Тл/мин. Температуру измерений поддерживали с точностью  $\pm 1$  К.

Информацию о коэффициентах диффузии получали из анализа диффузионного затухания норм-

ированной амплитуды стимулированного эха, используя уравнение

$$S_{\text{inc}}(q, t_d) = p_1 \exp(-q^2 t_d D_1) + p_2 \exp(-q^2 t_d D_2),$$

где  $p_1$  и  $p_2$  ( $p_1 + p_2 = 1$ ) – относительная доля компонентов, характеризующихся коэффициентами самодиффузии  $D_1$  и  $D_2$  соответственно;  $q = \gamma \delta g$ ,  $\gamma$  – гиromагнитное отношение. Ошибка в измерениях не превышала 10%.

Дополнительно исследовали концентрационные зависимости показателей преломления смесей ПВП–ПЭГ. Измерения проводили на рефрактометре Аббе ИРФ-454Б2М при 20°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Диффузионные зоны

На рис. 1 показаны интерферограммы зон взаимодиффузии для систем ПВП–ПЭГ (рис. 1а) и (ПВП + ПЭГ)–ПЭГ (рис. 1б). Видно, что в диффузионной зоне, самопроизвольно возникающей при соприкосновении фаз, интерференционные полосы, характеризующие изменение оптической плотности и состава растворов, плавно и непрерывно переходят от одного чистого компонента к другому. Специфической особенностью образцов первой группы является то, что вблизи чистого ПВП наблюдается оптическая граница, представляющая собой темную полосу шириной до 10–20 мкм. Концентрационное положение этой границы<sup>2</sup> с формальной точки зрения совпадает с положением максимума  $(dn/dx)_{\text{max}}$  на кривой распределения градиента показателя преломления, т.е. фактически – с положением фронта ПЭГ, диффундирующего в fazу стеклообразного ПВП.

С течением времени положение границы смешается вместе с фронтом ПЭГ в ПВП, ширина ее несколько возрастает, а интенсивность почернения падает. Доказательством того, что граница является оптической, а не фазовой, служит ее отсутствие в частично пластифицированном ПВП (рис. 1б). Показано, что введение в состав ПВП небольшого количества ПЭГ (до 20%) снижает величину градиента показателя преломления. При таком соотношении показателей преломле-

<sup>2</sup> Угловое отклонение светового пучка  $\alpha$  по Винеру превышает апертуру  $\alpha_{\text{ап}}$  объективной линзы интерферометра ( $\alpha_{\text{ап}} < \alpha$ ).

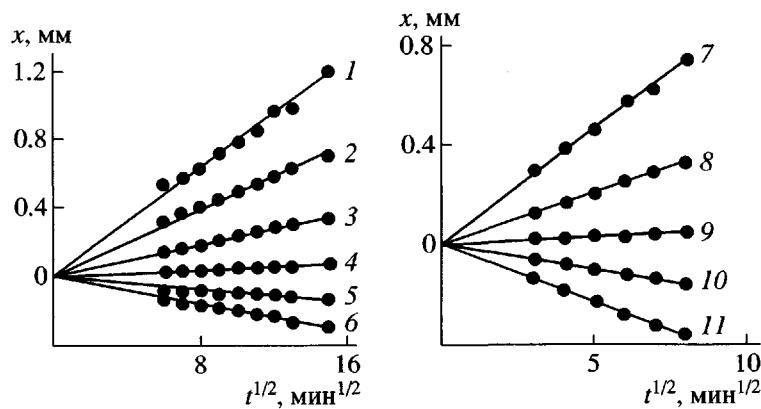


Рис. 2. Движение изоконцентрационных фронтов в системе ПВП-2-ПЭГ 400 (1-6) и ПВП-3-ПЭГ 400 (7-11).  $T = 60^\circ\text{C}$ . [ПЭГ] = 0 (1, 7), 0.04 (2), 0.15 (3), 0.30 (4), 0.48 (5), 1 (6), 0.11 (8), 0.29 (9), 0.51 (10) и 0.8 (11).

ния соотношение между углом апертурной диафрагмой и отклонением светового пучка изменяется, в результате чего весь световой пучок участвует в формировании интерференционной картины [15]. Особо отметим, что во всем концентрационном диапазоне ни на интерферограммах, ни на концентрационных профилях, ни в области высоких, ни в области низких температур не наблюдается оптических картин, характерных для фазового распада в области 30–40 мас.% ПЭГ.

Кинетика изменения общей протяженности диффузионной зоны и положения изоконцентрационных плоскостей относительно лабораторной системы отсчета подчиняются традиционным законам диффузионной кинетики (рис. 2) независимо от того, при какой температуре проводили измерения, в каком физическом состоянии находился ПВП – стеклообразном, высокомолекулярном, был ли он низкомолекулярным или высокомолекулярным, чистым или пластифицированным. Особенности всех этих систем проявлялись лишь в скорости движения диффузионных потоков, определяемых коэффициентами взаимодиффузии, точнее их концентрационными зависимостями [16, 17].

Приведенные результаты позволяют утверждать, что большинство исследованных систем ПВП-ПЭГ полностью совместимы ( $\Delta G_m < 0$ ) во всей выбранной температурно-концентрационной области, включая диапазон концентраций 30–40% ПЭГ, в котором в работах [3, 5] были обнаружены две температуры стеклования и характер-

ные изменения свободной энергии смешения Гиббса. Исключение составляют системы ПВП-ПЭГ 3000 и ПВП-ПЭГ 6000, для которых внутри диффузионной зоны наблюдаются фазовые границы, отделяющие область истинных растворов ПВП в ПЭГ, от растворов ПЭГ в ПВП. Показано, что состав существующих фаз, устанавливающийся по обе стороны от фазовой границы, не зависит от времени наблюдения, а определяется только температурными условиями проведения процесса диффузионного смешения. В последующем эти данные были использованы для построения бинодальных кривых фазового состояния (рис. 3). Дальнейшее увеличение ММ полигликоля приводит к резкому снижению взаимной растворимости полимеров. Можно утверждать, что уже ПЭГ 6000 практически несоставим с ПВП.

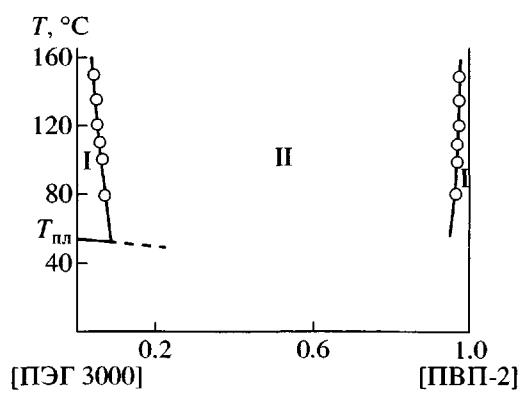


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы ПВП-2-ПЭГ 3000: I – область истинных растворов, II – область двухфазного состояния.

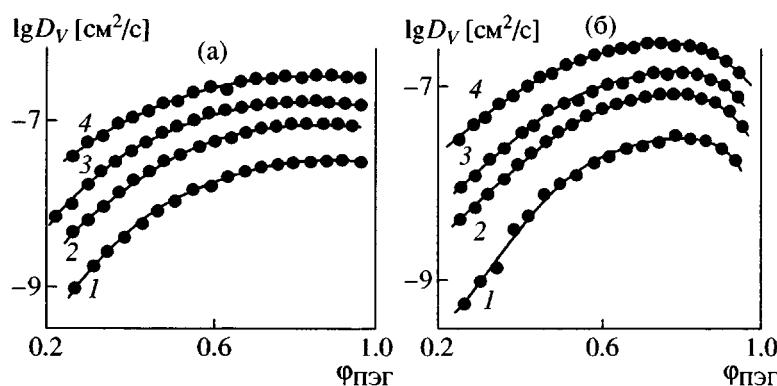


Рис. 4. Концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии в системах ПВП-2-ПЭГ 400 (а) и ПВП-4-ПЭГ 400 (б) при 40 (1), 60 (2), 80 (3) и 100°C (4).

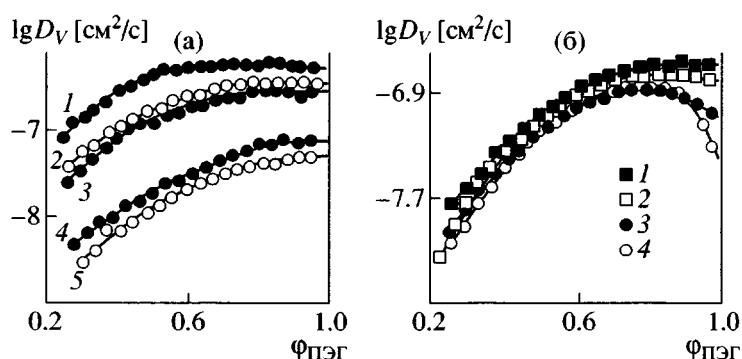


Рис. 5. Концентрационная зависимость  $D_V$ : а: ПВП-2 с ПЭГ 200 (1), ПЭГ 400 (2), ПЭГ 600 (3), ПЭГ 1000 (4) и ПЭГ 1500 (5),  $T = 100^\circ\text{C}$ ; б: ПЭГ 400 с ПВП-1 (1), ПВП-2 (2), ПВП-3 (3) и ПВП-4 (4),  $T = 80^\circ\text{C}$ .

### Взаимодиффузия

Анализ представленных на рис. 4 и 5 концентрационных зависимостей  $D_V$  в системах ПВП-ПЭГ разных ММ показал, что общие закономерности изменения трансляционной подвижности макромолекул от состава растворов гидрофильных полимеров хорошо согласуются с аналогичными данными, описанными в монографии [16] для различных полимерных систем. Видно, что концентрационные зависимости  $D_V$  в полулогарифмической системе координат изменяются по выпуклым кривым со слабо выраженным максимумом, находящимся в средней области составов. Высота максимума и общее изменение  $D_V$  при переходе от разбавленных растворов ПЭГ в ПВП ( $\phi_1 \rightarrow 0$ ) к разбавленным растворам ПВП в ПЭГ<sup>3</sup> ( $\phi_1 \rightarrow 1$ ) зависят от двух параметров – соотношения ММ компонентов  $M_{\text{ПВП}} : M_{\text{ПЭГ}}$  и зна-

чений предельных коэффициентов взаимодиффузии  $D_{12} = D_{V(\phi_1 \rightarrow 0)}$  и  $D_{21} = D_{V(\phi_1 \rightarrow 1)}$ . При  $M_{\text{ПВП}} : M_{\text{ПЭГ}} < 10$  и  $D_{21} : D_{12} < 20$  (данное условие реализуется в области высоких температур) максимум на концентрационной зависимости  $D_V$  не наблюдается, а зависимости  $D_V$  от состава имеют вид выпуклых кривых. Во всех остальных случаях  $M_{\text{ПВП}} : M_{\text{ПЭГ}} > 10$  и  $D_{21} : D_{12} \leq 20$  имеет место экстремальный характер изменения коэффициентов взаимодиффузии с составом.

Для всех исследованных систем во всей области концентраций наблюдается аррениусовская зависимость коэффициентов взаимодиффузии от температуры (рис. 6). Рассчитанные по этим зависимостям кажущиеся энергии активации процесса диффузии  $E$  представлены на рис. 7. Видно, что величина  $E$  плавно убывает с повышением концентрации ПЭГ. Для разбавленных растворов ПВП в ПЭГ энергия активации взаимодиффузии

<sup>3</sup>Здесь и далее индекс “1” будет относиться к ПЭГ, индекс “2” – к ПВП.

близка к энергии активации самодиффузии ПЭГ [18] и слабо зависит от молекулярной массы ПВП. В области концентрированных растворов ПВП, где коэффициент взаимодиффузии в большей степени определяется трансляционной подвижностью ПЭГ в матрице ПВП, имеет место тенденция роста кажущейся энергии активации диффузии с повышением ММ и ПЭГ, и ПВП. Как уже отмечалось выше при анализе кинетики смешения компонентов, на концентрационной зависимости энергии активации в области растворов, содержащих 30–40% ПЭГ, нет никаких особенностей, которые позволили бы нам говорить о возможном стабильных образований типа “сшитых” комплексов, ограничивающих трансляционную подвижность макромолекул ПЭГ.

### Самодиффузия

На рис. 8 представлены типичные концентрационные и температурные зависимости парциальных коэффициентов самодиффузии ПЭГ  $D_1^*$  в растворах с ПВП. Видно, что характер изменения  $D_1^*$  с составом в измеренном диапазоне концентраций и температурой подчиняется традиционным закономерностям, описанным в работах [16, 18] для других систем полимер–олигомер и полимер–полимер. Приведенные результаты были использованы для определения парциальных коэффициентов диффузии ПЭГ в растворах ПВП при их температурах стеклования и расчета свободного объема растворов. Экстраполировали как концентрационные, так и температурные зависимости  $D_1^*$  до составов или температур, соответствующих стеклованию растворов [1]. Показано (рис. 9), что значения коэффициента диффузии ПЭГ в его растворах с ПВП в температурно-концентрационной области перехода в стеклообразное состояние (заштрихованная область) изменяются от  $3 \times 10^{-11}$  до  $2 \times 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ . Следует отметить, что способ экстраполяции по температурной зависимости при постоянном составе ( $D_1^*(T)_{\phi = \text{const}}$ ) или по концентрационной зависимости при постоянной температуре ( $D_1^*(\phi)_{T = \text{const}}$ ) слабо сказывается на получаемых значениях коэффициентов трансляционной подвижности.

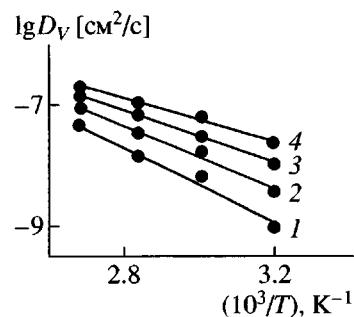


Рис. 6. Температурная зависимость  $D_V$  в координатах Аррениуса для систем ПВП-4-ПЭГ 400.  $[\text{ПЭГ}] = 0.3$  (1), 0.4 (2), 0.5 (3) и 0.9 (4).

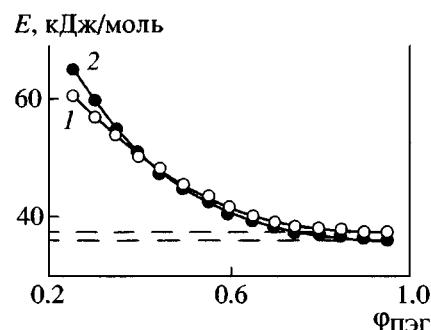


Рис. 7. Энергия активации процесса взаимодиффузии в системах ПВП-2-ПЭГ 400 (1), ПВП-4-ПЭГ 400 (2). Штриховыми линиями ограничена область энергий активации самодиффузии ПЭГ.

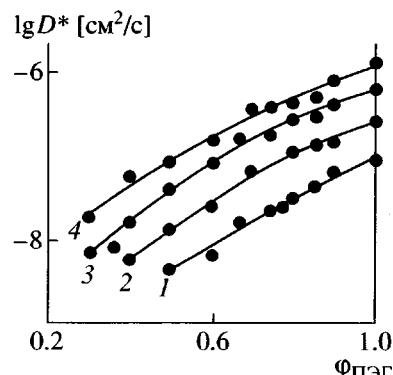
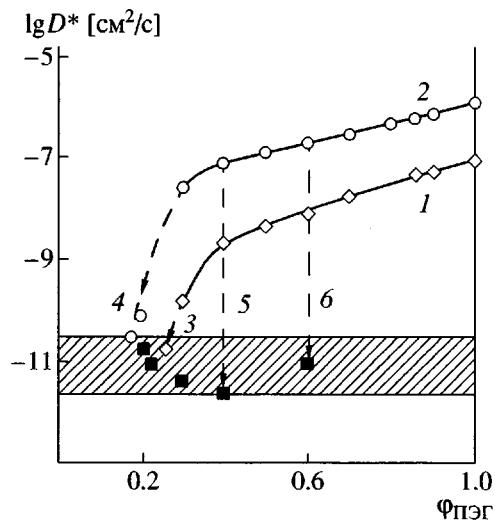


Рис. 8. Концентрационная зависимость коэффициента самодиффузии в ПЭГ в смесях с ПВП-4.  $T = 20$  (1), 40 (2), 60 (3) и 80°C (4).

Свободный объем растворов ПВП-ПЭГ при различных температурах и составах рассчитывали, используя классическое уравнение Фуджиты [16, 18]

$$\ln \frac{D_1^*}{D_{11}^*} = B \left( \frac{1}{f_1} - \frac{1}{f} \right)$$



**Рис. 9.** Концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии ПЭГ в растворах с ПВП.  $T = 80$  (1) и  $20^\circ\text{C}$  (2). Стрелками показано направление экстраполяции 3 и 4 по концентрационной зависимости, 5 и 6 – по температурной зависимости. Заштрихована область стекловидного состояния растворов.

Здесь  $B$  – постоянная, близкая к единице,  $D_{11}^*$  – коэффициент самодиффузии чистого ПЭГ,  $f_1$  – доля свободного объема ПЭГ, которую для разной температуры рассчитывали по уравнению  $f_1 = 0.025 + 4.8 \times 10^{-4}(T - T_c)$  [19].

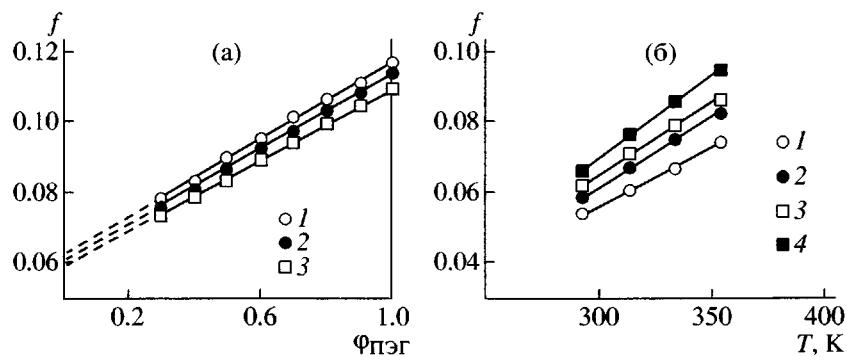
Полученные таким образом концентрационные и температурные зависимости доли свободного объема представлены на рис. 10. Видно, что свободный объем растворов в достаточно протяженной области составов растворов ПВП-4–ПЭГ 400 удовлетворительно описывается аддитивной зависимостью  $f = f_1\phi_1 + f_2(1 - \phi_1)$ , где  $f_2$  – до-

ля свободного объема ПВП (рис. 10а). Следует отметить, что, во-первых, при  $\Phi_1 \rightarrow 0$  для всех диффузантов значение свободного объема одно и то же, оно определяется температурой. Например, при  $373\text{ K}$  величина  $f_2 \approx 0.06 \pm 0.005$ . И, во-вторых, рассчитанные значения свободного объема согласуются с данными по аннигиляции позитронов (рис. 11). Эти факты позволяют заключить, что парциальная трансляционная подвижность олигомерных молекул ПЭГ в растворах с ПВП удовлетворительно описывается в рамках классической теории свободного объема.

#### Сравнение взаимо- и самодиффузии

На рис. 12 представлены экспериментальные данные по взаимо- и самодиффузии для систем ПВП–ПЭГ при разной температуре. Видно, что в области концентрированных по ПВП растворов ( $\Phi_1 < 0.5$ ) коэффициенты взаимо- и самодиффузии близки. В области  $\Phi_1 > 0.5$  значение  $D_1^* > D_V$ . Наибольшее расхождение между ними наблюдается в области разбавленных растворов  $\Phi_1 > 0.9$ . Для сравнения на рис. 12б наряду с  $D_V$  и  $D_1^*$  представлены результаты измерения парциального коэффициента самодиффузии ПВП  $D_2^*$  при  $\Phi_1 > 0.8$ . В данном случае, как и следовало ожидать, величина  $D_2^*$  меньше чем  $D_V$  и  $D_1^*$ . При  $\Phi_1 \rightarrow 1$  значение  $D_{21}^* \approx D_V$ .

На рис. 13 представлены концентрационные зависимости кажущихся энергий активации взаимо- и самодиффузии. Видно, что в области  $\Phi_1 < 0.6$  значения энергии активации совпадают между собой. При  $\Phi_1 > 0.6$ , как правило, кажущаяся эн-



**Рис. 10.** Концентрационные (а) и температурные (б) зависимости доли свободного объема а: ПВП-2 с ПЭГ 200 (1), ПЭГ 600 (2), ПЭГ 1500 (3).  $T = 100^\circ\text{C}$ ; б: ПВП-4–ПЭГ 400; [ПЭГ] = 0.4 (1), 0.6 (2), 0.7 (3) и 0.9 (4).

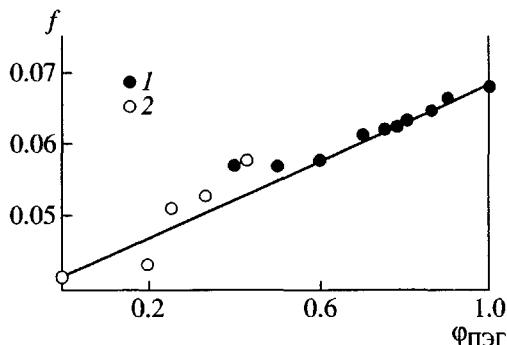


Рис. 11. Концентрационная зависимость доли свободного объема растворов ПВП-ПЭГ при 298 К, рассчитанного по диффузионным данным (1) и по результатам исследования аннигиляции позитронов (2) [4].

гия активации взаимодиффузии несколько меньше, чем кажущаяся энергия активации самодиффузии ПЭГ в его растворах в ПВП.

Из термодинамической теории диффузии [16] следует, что между коэффициентами взаимо- и самодиффузии имеют место соотношения

$$D_V = D_1^* \left[ 1 - \left( 1 - \frac{r_1}{r_2} \right) \varphi_1 - 2r_1 \chi \varphi_1 \varphi_2 \right] \quad (1)$$

$$D_V = D_2^* \left[ 1 - \left( 1 - \frac{r_2}{r_1} \right) \varphi_2 - 2r_2 \chi \varphi_1 \varphi_2 \right], \quad (2)$$

где  $\varphi_1, \varphi_2$  – объемная концентрация компонентов,  $r_1, r_2$  – их степень полимеризации,  $\chi$  – парный параметр взаимодействия.

В рассматриваемом случае  $r_1 \ll r_2$ , следовательно, уравнения (1) и (2) приобретают следующий вид:

$$D_V = D_1^* [1 - \varphi_1 - 2\chi\varphi_1\varphi_2] \quad (3)$$

$$D_V = D_2^* [1 - r_2\varphi_2(1 + \chi\varphi_1)]$$

Из уравнения (3) путем простых преобразований получаем

$$D_V = D_1^* \varphi_1 [1 - 2\chi\varphi_1] \quad (4)$$

Согласно феноменологической теории диффузии Биккермана [20], коэффициент взаимодиффузии, определенный относительно объемно фиксированного сечения (плоскость Матано–Больцмана), и относительный коэффициент диффузии  $D_1$ , определенный относительно сечения Хитторфа и характеризующий парциальную подвижность компонента при наличии градиента концентрации, связаны между собой соотношением

$$D_V = D_1 \varphi_2 \quad (5)$$

Тогда, с учетом формул (4) и (5), имеем

$$D_1 = D_1^* [1 - 2\chi\varphi_1] \quad \text{или} \quad \frac{D_1}{D_1^*} = [1 - 2\chi\varphi_1]$$

Таким образом, различие в значениях парциальных коэффициентов диффузии  $D_1^*$  и  $D_1$ , а также  $D_2^*$  и  $D_{21}$  в полимерных растворах определяется величиной параметра взаимодействия Флори–Хаггинса при различных концентрациях.

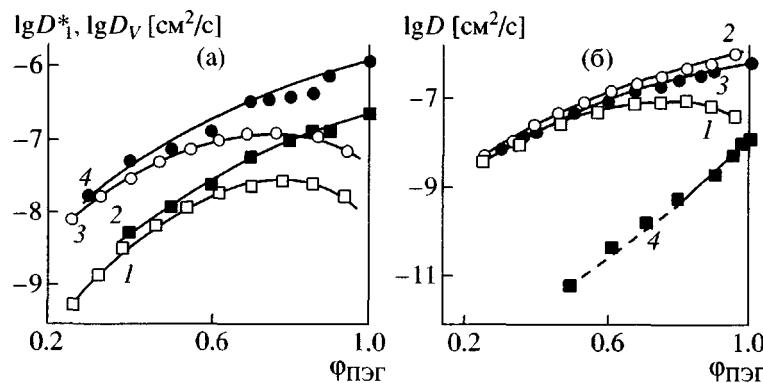
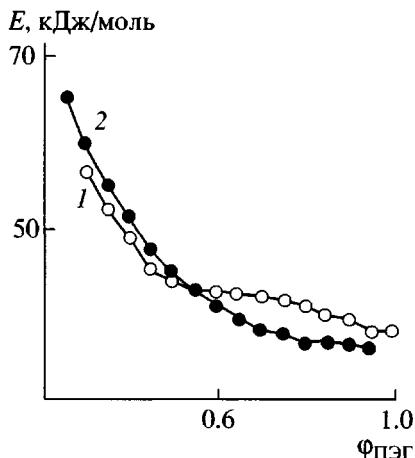
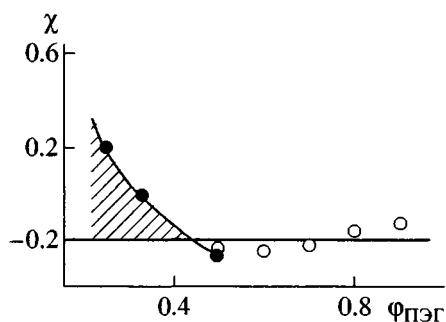


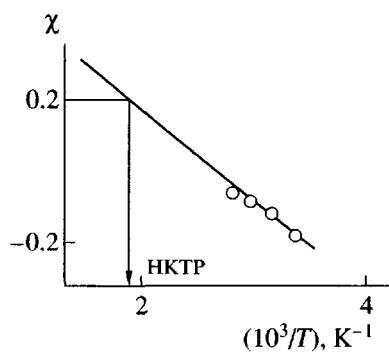
Рис. 12. Концентрационные зависимости коэффициентов взаимо- и самодиффузии в системе ПВП-4-ПЭГ 400. а –  $D_V$  (1, 3) и  $D_1^*$  (2, 4) при 20 (1, 2) и 60°C (3, 4); б –  $D_V$  (1),  $D_1$  (2),  $D_1^*$  (3) и  $D_2^*$  (4) при 60°C.



**Рис. 13.** Концентрационная зависимость энергии активации процесса самодиффузии ПЭГ 400 (1) и взаимодиффузии в системе ПВП-4-ПЭГ 400 (2).



**Рис. 14.** Концентрационная зависимость  $\chi$  в системе ПВП-4-ПЭГ 400 по диффузионным измерениям (светлые точки) и данным двойной сорбции (темные) [5]. Пояснения в тексте.



**Рис. 15.** Температурная зависимость параметра взаимодействия в системе ПВП-4-ПЭГ 400.

Среднее значение  $\bar{\chi}$  было рассчитано экстраполяцией концентрационной зависимости относительного коэффициента диффузии из области  $\Phi_1 \leq 0.9$  к  $\Phi_1 = 1$  с помощью соотношения  $(D_1/D_{11}^*)_{\Phi_1=1} = 1 - 2\bar{\chi}$ .

Численные значения парного параметра взаимодействия приведены на рис. 14. Видно, что  $\bar{\chi}$  мало меняется с составом. Сравнение  $\bar{\chi}$  с результатами, полученными статической сорбцией, показывает достаточно хорошее совпадение [5]. Следует особо отметить, что в широком концентрационном диапазоне парный параметр взаимодействия отрицателен ( $\bar{\chi} \approx -0.2$ ). Это свидетельствует о том, что в концентрированных по ПЭГ растворах ПВП-ПЭГ имеют место специфические взаимодействия между компонентами раствора, связанные с наличием водородных связей [2].

В работе [16] показано, что энергии активации взаимодиффузии  $E_V$  и самодиффузии  $E^*$  связаны соотношением

$$E_V = E^* + k\Delta H_m \frac{\Phi_1}{1 - \Phi_1},$$

где  $k$  – константа, равная  $\approx 2$ ,  $\Delta H_m$  – энтальпия смешения. В соответствии с данными рис. 13, энтальпия смешения отрицательна и составляет  $\approx 1$  кДж/моль.

Температурная зависимость параметра взаимодействия представлена на рис. 15. Видно, что, как в системе ПВП–вода [21], параметр  $\chi$  возрастает с повышением температуры, изменяет свой знак и достигает критического значения  $\chi_{kp} = 0.13$  при  $T > T_c$  ПВП. Такой характер температурной зависимости  $\chi$  указывает на то, что системы ПВП–ПЭГ относятся к системам с НКТР, значение которой  $\sim 350^\circ\text{C}$ .

Для низкомолекулярных олигоэтиленгликолей ( $M < 10^3$ ) НКТР расположена в области термодеструкции ПВП. Для ПЭГ больших ММ ( $> 3 \times 10^3$ ) НКТР становится ниже температуры плавления ПЭГ (рис. 3).

#### Влияние молекулярной массы

Детальное изучение влияния молекулярной массы ПЭГ на коэффициент взаимодиффузии в системе проводили на примере низкомолекулярного ПВП-2 (рис. 5а). Увеличение ММ от 200 до 1500 приводит к падению  $D_V$  во всем концентрационном диапазоне более чем на один порядок.

Для интерпретации влияния ММ на подвижность компонентов были выбраны две концент-

рационные области. Первая ( $\phi_1 = 0.3$ ), в которой  $D_V$  характеризует трансляционную подвижность молекул ПЭГ в матрице ПВП; вторая ( $\phi_1 > 0.9$ ) – в разбавленных растворах ПВП в ПЭГ. В этой области  $D_V$  описывает трансляционную подвижность молекул ПВП в ПЭГ.

На рис. 16а в логарифмических координатах приведена зависимость  $D_V$  в концентрированных растворах ( $\phi_1 = 0.3$ ) от молекулярной массы ПЭГ, которая удовлетворительно аппроксимируется прямой линией с углом наклона 1.97. Несмотря на то, что молекулярная масса ПЭГ мала для образования собственной сетки зацеплений, полученная величина угла наклона близка к значению, равному двум, предсказываемому рептационной теорией диффузии в расплавах полимеров [22, 23]. Можно предположить, что полученный результат свидетельствует не об образовании сетки зацеплений молекулами ПЭГ между собой, а об образовании сетки зацеплений молекул ПВП и ПЭГ друг с другом. Этот вопрос пока остается открытым, поскольку интервал значений молекулярной массы ПЭГ невелик, а его расширение невозможно по термодинамическим причинам.

На рис. 16б в той же системе координат и в той же концентрационной области представлены зависимости коэффициентов диффузии ПЭГ 400 от молекулярной массы ПВП, образующего диффузционную среду. В данном случае коэффициенты диффузии низкомолекулярного компонента плавно уменьшаются, асимптотически приближаясь к некоторому предельному значению. Можно полагать, что критическое значение молекулярной массы ПВП составляет  $\approx 10^5$ .

Описанные выше концентрационные и температурные зависимости коэффициентов взаимодиффузии и парных параметров взаимодействия были использованы для расчета по уравнениям (1) и (2) парциальных коэффициентов самодиффузии ПВП. Результаты расчетов представлены на рис. 12б, 17, 18.

Видно, во-первых, что рассчитанные значения  $D_2^*$  количественно согласуются с данными прямых измерений (рис. 12б, кривая 4). Во-вторых, концентрационные зависимости парциальных коэффициентов самодиффузии ПВП, представленные в логарифмических координатах, в полном соответствии с концепцией скейлинга [22, 24, 25],

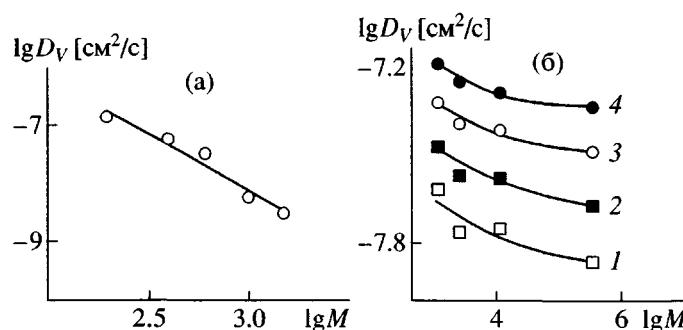


Рис. 16. Зависимость  $D_V$  от молекулярной массы ПЭГ (а) и ПВП (б). а: система ПВП-2-ПЭГ,  $T = 100^\circ\text{C}$ ,  $\phi_1 = 0.3$ ; б: система ПВП-ПЭГ 400,  $T = 80^\circ\text{C}$ ,  $\phi_2 = 0.3$  (1), 0.35 (2), 0.4 (3) и 0.45 (4).

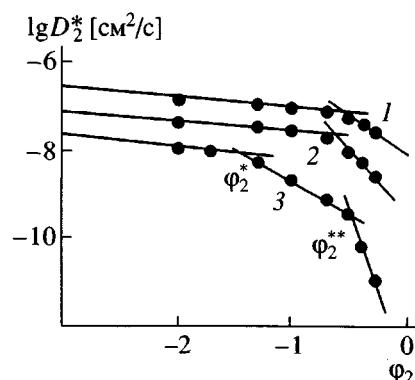


Рис. 17. Концентрационная зависимость парциального коэффициента самодиффузии ПВП  $D_2^*$  в растворах ПЭГ 400 с ПВП-1 (1), ПВП-3 (2), ПВП-4 (3) при  $80^\circ\text{C}$ .

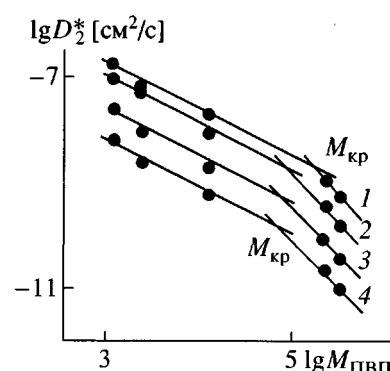


Рис. 18. Зависимость парциального коэффициента самодиффузии ПВП от его молекулярной массы. [ПЭГ] = 0.9 (1), 0.8 (2), 0.6 (3), 0.4 (4) при  $80^\circ\text{C}$ .

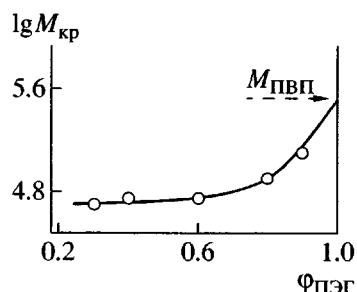


Рис. 19. Концентрационная зависимость  $M_{\text{kp}}$  ПВП при 80°C.

образуют линейные участки, для которых показатель степени  $n$  в уравнении  $D_2^*(\phi_2) \approx \phi_2^n$  изменяется в последовательности 0.7, 1.7, 5.8. Точки пересечения прямых на рис. 17 соответствуют нижней (концентрация перекрывания клубков  $\phi_2^*$ ) и верхней ( $\phi_2^{**}$ ) границам полуразбавленных растворов. Значения граничных концентраций составляют  $\approx 0.03$  для  $\phi_2^*$  и 0.3 для  $\phi_2^{**}$ . Близкие результаты граничных концентраций для растворов ПС и ПЭГ в различных растворителях приведены в работе [18]. Согласно скейлинговой модели, в области полуразбавленных растворов ( $\phi_2^* \leq \phi_2 \leq \phi_2^{**}$ ) показатели степени  $D_2^*(\phi_2) \approx \phi_2^{1.75}$  практически совпадают с полученными значениями. В области концентрированных растворов ( $\phi_2 \geq \phi_2^{**}$ ), полученный показатель степени несколько выше теоретического  $D_2^*(\phi_2) \approx \phi_2^3$ . Тем не менее, можно полагать, что скейлинговая модель вполне удовлетворительно описывает области полуразбавленных и концентрированных растворов ПВП в низкомолекулярном ПЭГ.

Приведенная на рис. 18 информация была использована для оценки параметров сетки зацеплений смесей ПВП–ПЭГ. Зависимости описываются двумя линейными участками с различными углами наклона. В соответствии с рептационной моделью диффузии макромолекул [18, 24, 25] точка пересечения этих зависимостей определяется как критическая ММ, при которой возникает эффективная сетка зацеплений  $M_{\text{kp}}$ . Видно, что в области  $M \leq M_{\text{kp}}$  ПВП наблюдается зависимость  $D_2^* \propto M^{-1.2}$ , характерная для самодиффузии неза-

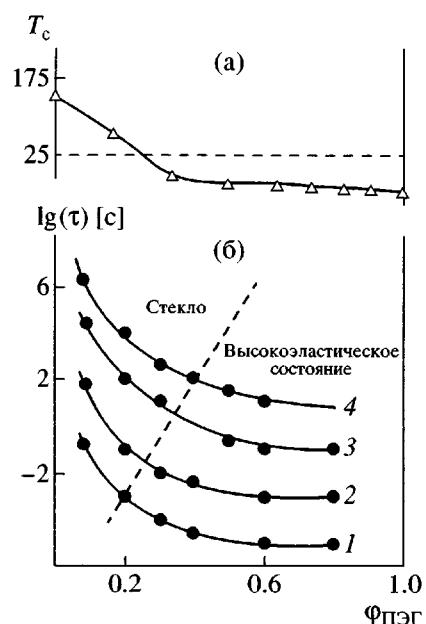


Рис. 20. Концентрационные зависимости температуры стеклования (а) и времени жизни ассоциатов ПВП–ПЭГ (б). Размер ассоциатов 10 (1), 100 (2) и 1000 нм (3, 4).  $T = 80$  (1–3) и 20°C (4).

цепленных макромолекул [22, 25]. Для высокомолекулярных ПВП при  $M \geq M_{\text{kp}}$  величина  $D_2^* \propto M^{-2}$ .

Концентрационные зависимости  $M_{\text{kp}}$  показаны на рис. 19. Видно, что в области концентрированных растворов ПВП–ПЭГ ( $\phi \geq \phi_2^{**}$ )  $M_{\text{kp}} \approx (3.5–4) \times 10^4$ , что по порядку величины близко к наиболее часто приводимым в литературе значениям  $M_{\text{kp}}$  для других полимеров [26–28]. Интересно отметить, что при переходе к полуразбавленным, а затем и разбавленным растворам,  $M_{\text{kp}}$  плавно увеличивается, асимптотически приближаясь к молекулярной массе ПВП.

Таким образом, можно сделать следующие выводы. Во-первых, во всем исследованном температурно-концентрационном диапазоне система находится в однофазном состоянии, которое разделяется на две области концентрационной зависимости температуры стеклования (рис. 20а). Именно к застеклованной области относится выделенное штриховкой отклонение параметра Хаггинса от константы на рис. 14. Во-вторых, в смесях ПВП–ПЭГ в широком диапазоне составов существует сетка физических узлов зацеплений, мало меняющаяся при изменении температуры. При концентрации ПЭГ до 60% расстояние между

узлами зацеплений меняется слабо (рис. 19). В-третьих, можно утверждать, что в растворе присутствует система водородных связей, которые предположительно образуются между концевыми гидроксильными группами ПЭГ и карбонильной группой ПВП. В отличие от сетки физических узлов зацеплений сетка водородных связей характеризуется различной лабильностью в разных концентрационных областях. Это означает, что необычное поведение системы при  $\phi_1 < 40\%$  связано не с "фазовой" природой процессов, а с кинетикой установления равновесной структуры раствора в области, близкой к температуре (концентрации) стеклования.

С формальной точки зрения оценку лабильности структурных перестроек можно провести, используя представления о времени жизни (растворения) флуктуации концентрации. Согласно работе [29], кинетика растворения флуктуаций подчиняется механизму диффузии из точечного источника. Тогда характерное время будет определяться как  $\tau_D \cong R^2/D$ , где  $D$  – коэффициент взаимодиффузии. Изменяя размер флуктуации  $R$ , можно рассчитать время ее рассасывания. Задавшись размерами лабильных надмолекулярных образований, которые по смыслу можно отождествить с флуктуациями концентрации, от 10 до 1000 нм, и используя экспериментальные значения коэффициентов диффузии, оценили концентрационные зависимости времени диффузионной релаксации таких образований (рис. 20). Видно, что, с одной стороны, при понижении температуры, а с другой – при приближении к области стеклообразных растворов, время жизни ассоциатов резко увеличивается и становится сравнимым с временем наблюдения. В этом случае возможно прямое экспериментальное наблюдение различных концентрационных неоднородностей в системе. Именно с такими неоднородностями связано аномальное поведение растворов ПВП–ПЭГ вблизи температуры стеклования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Feldstein M.M., Shandryuk G.A., Kuptsov S.A., Plate N.A. // Polymer. 2000. V. 41. P. 5327.
2. 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. 1316.
3. Feldstein M.M., Roos A., Chevallier C., Creton C., Dormidontova E.E. // Polymer. 2003. V. 44. P. 1819.
4. Zhang Y.L., Chen H., Zhang J., Suzuki R., Ohdaira T., Feldstein M.M., Jean Y.C. // Biomacromolecules. 2003. V. 4. № 6. P. 1386.
5. Герасимов В.К., Чалых А.А., Чалых А.Е., Разголова В.М., Фельдштейн М.М. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2141.
6. Vartapetian R.Sh., Khozina E.V., Karger J., Geschke D., Rittig F., Feldstein M.M., Chalykh A.E. // Colloid. Polym. Sci. 2001. V. 279. № 6. P. 532.
7. Vartapetian R.Sh., Khozina E.V., Karger J., Geschke D., Rittig F., Feldstein M.M., Chalykh A.E. // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 203. № 12. P. 2648.
8. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
9. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Фазовые диаграммы в полимерных системах. М.: Янус-К, 1998.
10. Чалых А.Е., Загайтов А.И., Громов В.В., Коротченко Д.П. Оптический диффузиометр ОДА-2. Препринт ИФХ РАН 3d-96, 1996, 36 с.
11. Crank J. Mathematics of Diffusion. Oxford: Oxford Univ. Press, 1975.
12. Kärger J., Bär N.-K., Heink W., Pfeifer H., Seiffert G. // Z. Naturforsch. 1995. B. 50. S. 86.
13. Kärger J., Pfeifer H., Heink W. // Adv. Magn. Reson. 1988. V. 12. P. 1.
14. Tanner J.E., Stejskal E.O. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 2888.
15. Шишиловский А.Л. Прикладная физическая оптика. М.: Наука, 1971.
16. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
17. Bairamov D.F., Chalykh A.E., Feldstein M.M., Siegel R.A. // Macromol. Chem. Phys. 2002. V. 203. № 18. P. 2674.
18. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд-во Казанского гос. ун-та, 1987.
19. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
20. Beerman R.J. // J. Phys. Chem. 1961. V. 61. № 6. P. 1961.
21. Байрамов Д.Ф. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС РАН, 2002.

22. *Doi M., Edwards S.F. The Theory of Polymer Dynamics.* Oxford: Clarendon, 1989.
23. *Kramer E.J., Green P., Palmstrom C.J. // Polymer.* 1984. V. 25. P. 473.
24. *Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров.* М.: Мир, 1982.
25. *Хохлов А.Р., Кучанов С.И. Лекции по физической химии полимеров.* М.: Мир, 2000.
26. *Дементьев О.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН, 2000.*
27. *Composto R.J., Kramer E.J. // Polymer.* 1990. V. 31. P. 2320.
28. *Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров.* М.: Химия, 1977.
29. *Фабелинский И.Л. Молекулярное рассеяние света.* М.: Наука, 1975.

## Interdiffusion and Self-Diffusion in a Poly(vinylpyrrolidone)–Poly(ethylene glycol) System

**A. E. Chalykh\*, V. K. Gerasimov\*, R. Sh. Varapetyan\*,  
D. F. Bairamov\*\*, and A. A. Shcherbina\***

*\*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 translational mobility of macromolecules in poly(ethylene glycol)–poly(vinylpyrrolidone) blends in relation to the composition and molecular mass of components was studied by pulsed magnetic field gradient NMR spectroscopy and optical interferometry. Interdiffusion coefficients and partial self-diffusion coefficients were determined, and activation energies of translational mobility and thermodynamic parameter of mixing of components were calculated. Relationships between parameters of physical network of entanglements and composition of blends were examined. It was shown that translational mobility in solutions is described by the free volume theory and De Gennes reptation model. Lifetimes of associates were estimated, and their evolution with composition of the system from dilute to maximally concentrated was estimated.