

**Для цитирования:**

Радугин М.В., Лебедева Т.Н., Прусов А.Н. Зависимость энтальпии растворения поливинилпирролидона в воде от его начального влагосодержания. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 5. С. 27-29.

**For citation:**

Radugin M.V., Lebedeva T.N., Prusov A.N. Dependence of dissolution enthalpy of polyvinylpyrrolidone in water on its initial moisture content. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 5. P. 27-29.

УДК 536.1

**М.В. Радугин, Т.Н. Лебедева, А.Н. Прусов**

Михаил Владимирович Радугин (✉), Татьяна Николаевна Лебедева, Александр Николаевич Прусов  
Лаборатория «Физическая химия гетерогенных систем полимер-жидкость», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045  
E-mail: mvr@isc-ras.ru (✉), ltn@isc-ras.ru, anp@isc-ras.ru

**ЗАВИСИМОСТЬ ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА В ВОДЕ  
ОТ ЕГО НАЧАЛЬНОГО ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ**

*Определены изменения интегральной и дифференциальной энтальпии растворения поливинилпирролидона (ПВП) различной молекулярной массы в воде от начального влагосодержания полимера. Рассчитаны числа гидратации.*

**Ключевые слова:** поливинилпирролидон, энтальпия растворения, числа гидратации

**M.V. Radugin, T.N. Lebedeva, A.N. Prusov**

Mikhail V. Radugin (✉), Tatiana N. Lebedeva, Alexander N. Prusov  
Laboratory of Physical Chemistry of Polymer-Liquid Heterogeneous Systems, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia  
E-mail: mvr@isc-ras.ru (✉), ltn@isc-ras.ru, anp@isc-ras.ru

**DEPENDENCE OF DISSOLUTION ENTHALPY OF POLYVINYLPIRROLIDONE IN WATER  
ON ITS INITIAL MOISTURE CONTENT**

*Changes in integral and differential enthalpies of dissolution of polyvinylpyrrolidone (PVP) of different molecular weight in water were determined as a function of initial moisture content of the polymer. Hydration numbers were calculated.*

**Key words:** polyvinylpyrrolidone, dissolution enthalpy, hydration numbers

Поливинилпирролидон (ПВП) относится к группе веществ, которые способны выступать в производственных процессах в качестве загустителей, осветлителей, стабилизаторов и диспергирующих агентов. Кроме того, ПВП находит широкое применения в медицине, при производстве мембран, косметических и моющих веществ [1]. Такой широкий спектр применения поливинилпирролидона обусловлен, в первую очередь, структурой, а также химико-физическими свойствами соединения.

Поглощение воды является одним из характерных свойств полимерных материалов, применяемых в различных отраслях промышленности. Благодаря изучению процесса взаимодействия гидрофильных веществ с водой можно подойти не только к решению практических вопросов, но и к выяснению сущности этого процесса. Термохимический метод исследования является одним из методов, позволяющих получить термодинамические функции, характеризующие процесс связывания воды. Данная работа посвящена калориметрическому изучению процесса растворения ПВП в воде при различной начальной влажности изучаемого полимера.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Термохимическим методом при 298,15 К в воде получены энтальпии растворения поливинилпирролидона в зависимости от начальной влажности полимера. Измерения проводили на герметичном ампульном калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой. Численные значения тепловых эффектов находили как среднее в серии из 6-8 опытов. Относительная погрешность определения тепловых эффектов не превышала 1-1,5%.

Исследуемые образцы помещались во взвешенные стеклянные ампулы и выдерживались длительное время над растворами серной кислоты различных концентраций при 298,15 К. Перед калориметрическим опытом ампулы с полимером взвешивались. Определялась начальная влажность исходного образца.

ПВП фирмы "ALDRICH", регистрационный номер CAS 9003-39-8, сушили под вакуумом над пентаоксидом фосфора при 333,15 К. Для исследования использовали образцы с молекулярной массой 10000, 29000 и 55000 г/моль. Конечная концентрация ПВП в калориметрическом опыте составляла 1,6 г/л.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [2] нами для определения емкости целлюлозы использовался метод [3], основанный

на определении энтальпии взаимодействия нескольких образцов с водой, различающихся начальной влажностью образца. В этом случае экспериментальные данные линейризуются в координатах  $-\Delta_{sol}H=f(\lg m_0)$ , где  $-\Delta_{sol}H$  – экспериментальный тепловой эффект взаимодействия, отнесенный к 1 г сухого полимера;  $m_0$  – начальное влагосодержание образца полимера, г/г сухого полимера. Аналогичный прием использован нами и для поливинилпирролидона.

На рис. 1 представлена зависимость интегральной энтальпии растворения в воде от начального влагосодержания поливинилпирролидона.

Видно, что для всех молекулярных масс ПВП зависимость тепловых эффектов растворения от предварительно поглощенной полимером влаги описывается линейным уравнением

$$\Delta_{sol}H = A + B \cdot \lg m_0 \quad (1)$$

с коэффициентами линейной корреляции равными 0,98-0,99. Коэффициенты А и В линейного уравнения в зависимости от молекулярной массы ПВП соответственно составляют (таблица).

Таблица

Параметры уравнения (1)  
Table. Параметры уравнения (1)

| ММ    | А   | В    | $m_{\infty}, \%$ | N   |
|-------|-----|------|------------------|-----|
| 10000 | 206 | -95  | 147              | 9,1 |
| 29000 | 239 | -111 | 142              | 8,8 |
| 55000 | 244 | -112 | 146              | 9,0 |

Откуда легко находятся количество связанной воды  $m_{\infty}$  и число гидратации N.

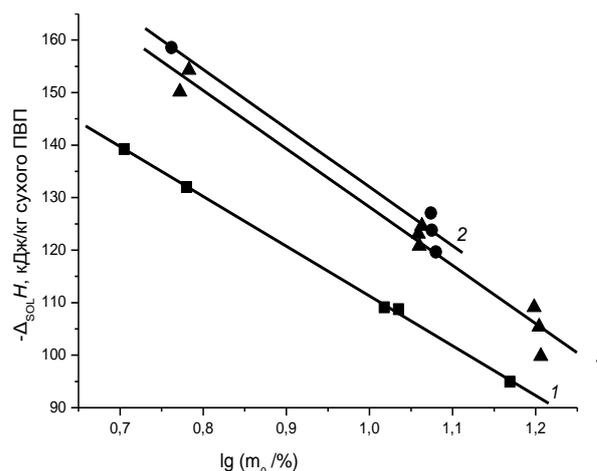


Рис. 1. Зависимость интегральной энтальпии растворения ПВП от первоначальной влажности полимера; ММ = 10000 (1), 29000 (2), 55000 (3)

Fig. 1. The dependence of dissolution integral enthalpy on the initial moisture content of PVP polymer; ММ = 10000 (1), 29000 (2), 55000 (3)

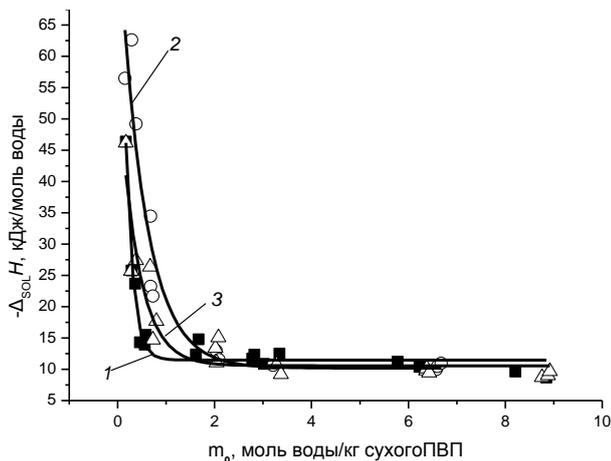


Рис. 2. Зависимость дифференциальной энтальпии растворения ПВП от первоначальной влажности полимера; ММ = 10000 (1), 29000 (2), 55000 (3)

Fig. 2. The differential enthalpy of dissolution of PVP vs the initial moisture content of the polymer; MM = 10000 (1), 29000 (2), 55000 (3)

Относительно большие числа гидратации обусловлены наличием лактамной группировки и особенностями структуры воды [4]. Найдено [5], что поливинилпирролидон обладает способностью сорбировать молекулы воды, причем сорбция так велика, что, по-видимому, каждая пептидная связь является сорбирующим центром. Обращает на себя внимание тот факт, что полученные

экспериментальные данные хорошо согласуются с литературными [6-7], в которых приведенные числа гидратации колеблются от нескольких единиц до нескольких десятков для полисахаридов и содержащих пептидные связи аминокислот.

На рис. 2 приведена зависимость дифференциальной энтальпии растворения в воде от начальной влажности поливинилпирролидона. Видно, что молекулярная масса полимера мало влияет на эти зависимости.

Кривые дифференциальной энтальпии, представленные на этом рисунке, состоят из двух участков – первого, на котором величина энтальпии уменьшается с увеличением влагосодержания образцов ПВП, и второго, на котором  $\Delta_{\text{sol}}H$  не меняется. Это говорит о независимости энергии присоединения воды к гидрофильным группам поливинилпирролидона от количества предварительно адсорбированной воды в данном интервале влажности. Экстраполяцией данной зависимости до нулевого содержания воды получена энтальпия сорбционного взаимодействия поливинилпирролидона с водой, которая находится в пределах  $-13 \pm 0,5$  кДж/моль воды. Эта величина мало отличается от энергии водородной связи вода-вода, которая составляет  $-15,5$  кДж/моль.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука. 1970. 150 с.
2. Прусов А.Н., Радугин М.В., Лебедева Т.Н., Прусова С.М., Захаров А.Г. // Боеприпасы. 2010. № 2. С.44-49.
3. Думанский А.В., Некряч Е.Ф. // Коллоидн. журн. 1953. Т.15. № 2. С.91-98.
4. Радугин М.В., Лебедева Т.Н., Прусов А.Н., Захаров А.Г. // Журн. физ. химии. 2011. Т.85. № 5. С. 987-989.
5. Dole M., Faller I.L. // J. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 414-419.
6. Тагер А. Растворы высокомолекулярных соединений. М.: Госхимиздат. 1951. 208 с.
7. Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю., Рябова В.В. // Журн. структ. химии. 2004. Т. 45. С. 883-888.

## REFERENCES

1. Sidelkovskaya F.P. Chemistry of N-vinylpyrrolidone and its polymers. M.: Nauka. 1970. 150 p (in Russian).
2. Prusov A.N., Radugin M.V., Lebedeva T.N., Prusova S.M., Zakharov A.G. // Boeripasy. 2010. N 2, P. 44-49 (in Russian).
3. Dumanskiy A.V., Nekryach E.F. // Colloid. Zhurn. 1953. V. 15. N 2. P. 91-98 (in Russian).
4. Radugin M.V., Lebedeva T.N., Prusov A.N., Zakharov A.G. // Zhurn. Fizich. Khim. 2011. V. 85. N 5. P. 987-989 (in Russian).
5. Dole M., Faller I.L. // J. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 414-419.
6. Tager A. Solutions of polymers. M.: Goskhimzdat. 1951. 208 p. (in Russian).
7. Afanasyev V.N., Tyunina E.Yu., Ryabova V.V. // Zhurn. Strukt. Khim. 2004. V. 45. P. 883-888 (in Russian).

Поступила в редакцию 03.12.2015  
Принята к опубликованию 21.04.2016

Received 03.12.2015  
Accepted 21.04.2016