

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

ТОМ 86

ВЫПУСК 4

АПРЕЛЬ

2013



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

«НАУКА»

КОНТРОЛЬНЫЙ ЭКЗЕМПЛЯР

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И ПЛЕНОК СМЕСЕЙ ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОМ И ПОВИАРГОЛОМ

© Л.И.Куценко, Ю.Г.Сантурян, Л.М.Калюжная, И.В.Гофман,
И.В.Абалов, А.М.Бочек, Е.Ф.Панарин

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург
E-mail: kutsenko@imc.macro.ru

Поступило в Редакцию 13 марта 2013 г.

Изучены вязкостные свойства разбавленных и концентрированных растворов в этиловом спирте смесей этилцеллюлозы с поливинилпирролидоном и бактерицидной композицией повияргола (наночастицы металлического серебра, стабилизированные поливинилпирролидоном). Изучены физико-механические и термомеханические свойства пленок, полученных из растворов смесей полимеров. Методом сорбции паров растворителей установлено, что этилцеллюлоза несовместима с поливинилпирролидоном и повиярголом в твердом состоянии во всем изученном интервале составов.

Изучение межмолекулярных взаимодействий в смесях полимеров, различающихся химическим строением и равновесной жесткостью макроцепей, в общем растворителе является актуальным, поскольку эти взаимодействия определяют вязкостные свойства растворов, их термодинамическую устойчивость, а также свойства композитных пленок, полученных на их основе.

В настоящее время повышенный интерес вызывают исследования полимерных смесей на основе полисахаридов и гидрофильных виниловых полимеров [1, 2], которые являются безвредными для человеческого организма и биodeградируемыми.

В данной работе проведены исследования вязкостных свойств разбавленных и концентрированных растворов этилцеллюлозы (ЭЦ) в этиловом спирте с поливинилпирролидоном (ПВП) и антисептиком повиярголом (ПВАГ), содержащим наночастицы металлического серебра, стабилизированные ПВП, а также изучены совместимость полимеров в твердом состоянии, физико-механические и термомеханические свойства композитных пленок, полученных из исследуемых растворов.

Этилцеллюлоза – простой эфир целлюлозы, полученный взаимодействием целлюлозы с хлористым этилом [3], широко применяемый в ряде отраслей промышленности, в том числе в пищевой и фарма-

цевтической в качестве упаковочного материала [4]. Поливинилпирролидон находит применение в медицине при производстве лекарственных форм и препаратов пролонгированного действия [5]. Повияргол представляет собой полимерную композицию наночастиц металлического серебра, стабилизированного ПВП [6], обладает широким спектром антимикробного действия, противовоспалительной, репаративной и иммуностимулирующей активностью [7]. Введение ПВП и ПВАГ в матрицу ЭЦ дает возможность получить пленочные материалы медицинского назначения; изучение их деформационно-прочностных характеристик является целесообразным для оценки эксплуатационных свойств таких пленок.

Экспериментальная часть

Объектами изучения являлись промышленные образцы ЭЦ со степенью замещения (СЗ) 2.5 и степенью полимеризации 200 (молекулярной массой ММ 46.4 кДа); ПВП с ММ 12.6 кДа и повияргол (СКТБ «Технолог», СПб), содержащий 8 мас% серебра. В качестве общего растворителя использовали 96%-ный этиловый спирт. Растворы смесей ЭЦ–ПВП и ЭЦ–повияргол готовили смешением растворов исходных полимеров одинаковых концентраций при соотношении компонентов 0.7:0.3, 0.5:0.5, 0.3:0.7 в массовых долях.

Вязкость разбавленных растворов измеряли на капиллярном вискозиметре Уббелюде при 20°C. Изучение реологических свойств умеренно концентрированных и концентрированных растворов смесей проводили с помощью реовискозиметра Реотест-2.1 в интервале напряжений сдвига 3–600 Па в интервале температур 20–30°C.

Для количественной оценки совместимости пар полимеров в твердом состоянии, а также сродства полимера с растворителем использовали метод сорбции паров растворителей [8]. Образцы пленок, полученных из 2%-ных растворов, сушили при температуре 20°C над фосфорным ангидридом до постоянной массы, затем их помещали в закрытый сосуд с этанолом и выдерживали в атмосфере насыщенного пара при комнатной температуре до достижения равновесного состояния. Определяли степень набухания пленок и на основании сорбционных характеристик рассчитывали параметры взаимодействия полимер–растворитель χ_1 и полимер–полимер χ_{23} .

Для механических и термомеханических испытаний пленки получали методом сухого формования из 10%-ных растворов смесей полимеров при комнатной температуре. Испытания проводили при комнатной температуре в режиме одноосного растяжения на универсальной установке для механических испытаний UTS10 (UTStestsysteme, Германия). Растяжение образцов с размерами рабочей части 20×2 мм проводили со скоростью 5 мм·мин⁻¹. В процессе испытаний регистрировали диаграмму растяжения образца, определяли величины модуля упругости E , предела пластичности σ_n , прочности σ_p и предельной деформации до разрушения ε_p .

Температуры релаксационных переходов определяли термомеханическим способом на установке УМИВ-3 в режиме нагрева образца со скоростью 5 град·мин⁻¹ при постоянной растягивающей нагрузке 0.5 МПа.

Для регистрации межмолекулярных взаимодействий исследуемых полимеров в разбавленных растворах определяли изменение характеристической вязкости $[\eta]$ смесей полимеров в зависимости от их составов (рис. 1). Известно, что отклонение экспериментальных значений $[\eta]_e$ от расчетных (идеальных) значений $[\eta]_p$ может рассматриваться как мера межмолекулярного взаимодействия полимеров в общем растворителе [9]. Расчетные значения $[\eta]_p$ определяли по формуле

$$[\eta]_p = [\eta]_{s1} W_1 + [\eta]_{s2} W_2, \quad (1)$$

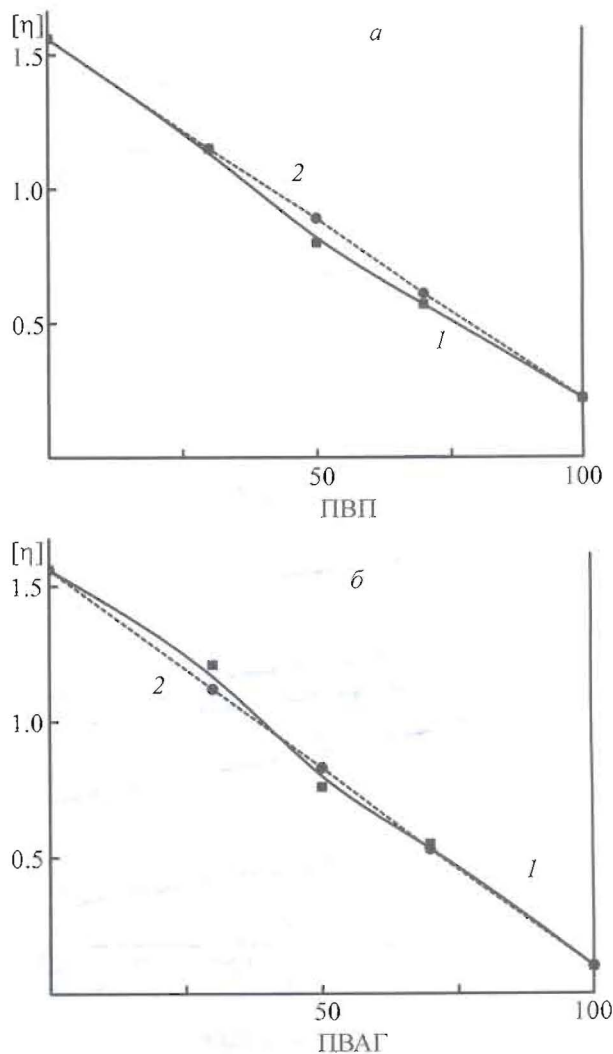


Рис. 1. Зависимость экспериментальных $[\eta]_e$ (1) и расчетных $[\eta]_p$ (2) значений характеристической вязкости $[\eta]$ (дл·г⁻¹) растворов смесей ЭЦ–ПВП (а) и ЭЦ–ПВАГ (б) в этиловом спирте от состава (мас%) при 20°C.

где $[\eta]_{s1}$ и $[\eta]_{s2}$ – экспериментальные значения характеристической вязкости первого и второго компонентов смеси, W_1 и W_2 – их массовые доли.

Для всех изученных составов смесей установлено незначительное отклонение экспериментальных значений $[\eta]_e$ от расчетных $[\eta]_p$, что может быть связано со слабым проявлением межмолекулярного взаимодействия разнородных полимеров в разбавленных растворах или с его отсутствием.

С целью изучения межмолекулярных взаимодействий полимеров в растворах их смесей концентраций 2 и 10 мас% были исследованы реологические свойства этих растворов в зависимости от концентрации, температуры и состава смесей. На рис. 2, а, б; 3, а, б представлены кривые течения 2 и 10%-ных растворов смесей ЭЦ–ПВП (а) и ЭЦ–

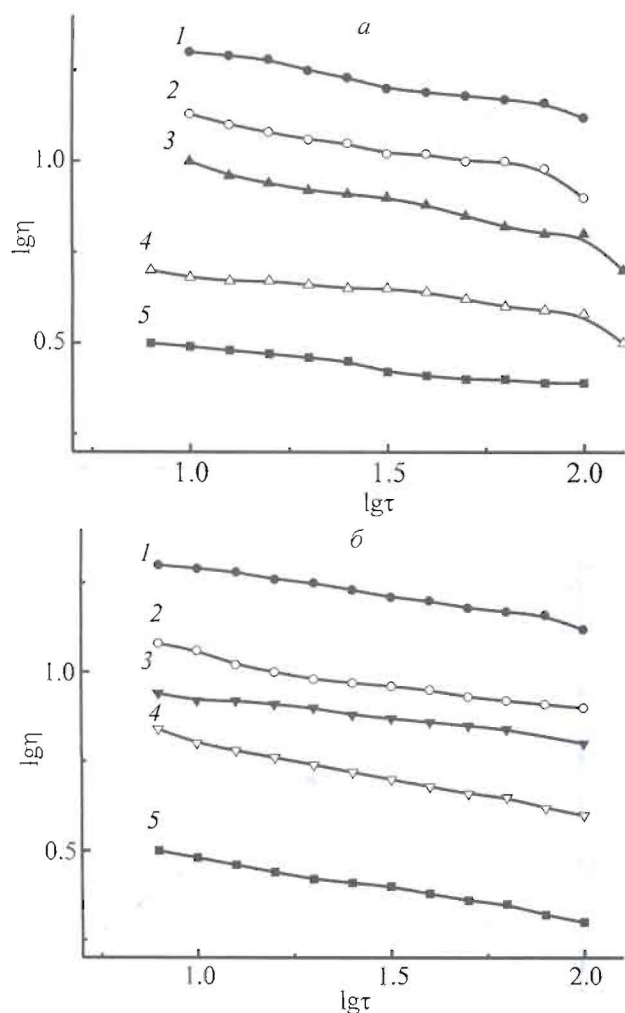


Рис. 2. Кривые течения 2%-ных растворов смесей ЭЦ-ПВП (а) и ЭЦ-ПВАГ (б) в этиловом спирте при 20°C. η – вязкость (мПа·с), τ – напряжение сдвига ($\text{Па} \cdot 10^{-1}$); то же для рис. 3.

а) 1 – ЭЦ; смесь с содержанием ПВП (%): 2 – 30, 3 – 50, 4 – 70; 5 – ПВП; то же для рис. 3.
б) 1 – ЭЦ; смесь с содержанием ПВАГ (%): 2 – 30, 3 – 50, 4 – 70; 5 – ПВАГ; то же для рис. 3.

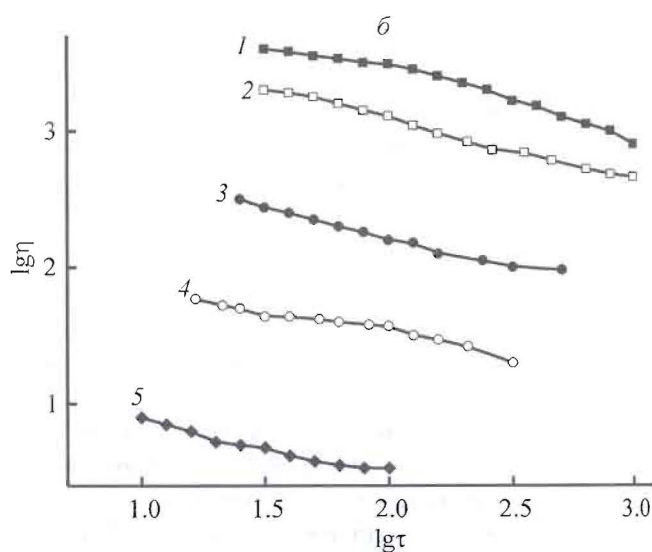
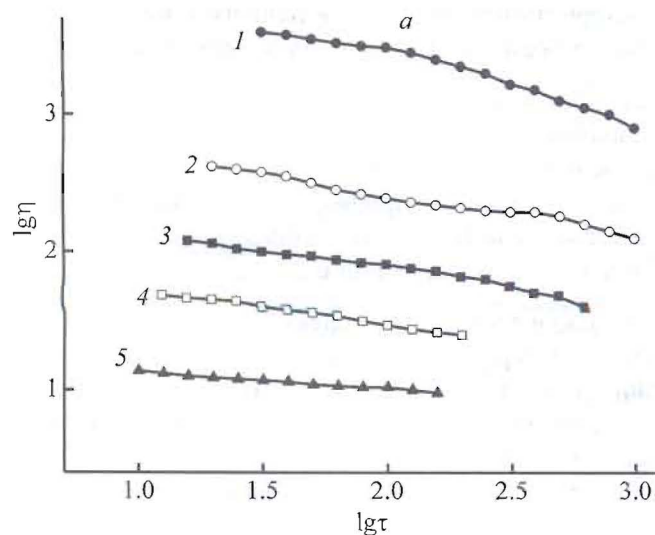


Рис. 3. Кривые течения 10%-ных растворов смесей ЭЦ-ПВП (а) и ЭЦ-ПВАГ (б) в этиловом спирте при 20°C.

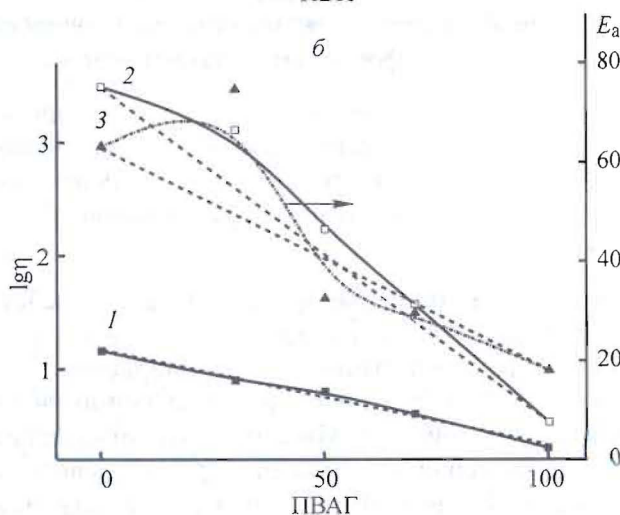
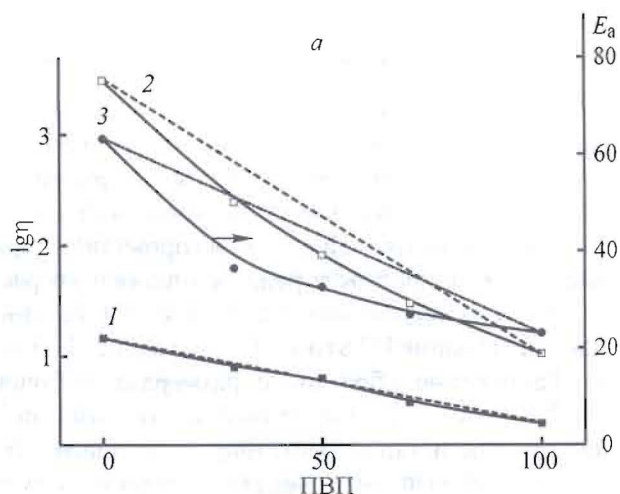


Рис. 4. Зависимость вязкости η (мПа·с) 2- (1), 10%-ных (2) растворов при 20°C и теплоты активации вязкого течения E_a ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) (3) 10%-ных растворов смесей ЭЦ-ПВП (а) и ЭЦ-ПВАГ (б) в этиловом спирте от состава (мас%) ($\lg \tau = 2.0$).

ПВАГ (б) при 20°C. Полученные кривые представляют собой кривые течения неньютоновских жидкостей. Наблюдается снижение вязкости смесей по мере увеличения в них доли ПВП или ПВАГ.

На рис. 4 приведены зависимости вязкости от состава растворов смесей разной концентрации. Значения аддитивных величин вязкости рассчитаны по формуле

$$\lg \eta_{\text{расч}} = \sum W_i \lg \eta_i, \quad (2)$$

где W_i – массовая доля компонента в растворе, $\lg \eta_i$ – логарифм вязкости раствора каждого из полимеров.

Характер зависимости вязкости 2%-ных растворов смесей от состава мало отличается от аналогичной зависимости для разбавленных растворов полимеров (рис. 4, а, б, кривые 1), тогда как для 10%-ных растворов наблюдаются различия в их поведении (кривые 2). Для смесей ЭЦ–ПВП обнаружено отрицательное отклонение вязкости от аддитивных величин, для системы ЭЦ–ПВАГ наблюдаются положительные отклонения вязкости от аддитивных значений. На основании температурных зависимостей вязкости (в интервале температур 20–30°C) были рассчитаны значения теплоты активации вязкого течения E_a (рис. 4, кривые 3), из которых видно, что в зависимости от количества введенного синтетического полимера структура растворов смесей может резко изменяться.

Для объяснения наблюдаемых различий в характере изменения вязкости в зависимости от состава растворов смесей ЭЦ–ПВП и ЭЦ–ПВАГ в этиловом спирте необходимо учитывать не только совместимость полимеров в растворах, но и влияние наночастиц серебра на формирование структуры растворов смеси ЭЦ–ПВАГ.

Ранее [2] были изучены реологические свойства водных умеренно концентрированных растворов смесей метилцеллюлозы с ПВП и совместимость полимеров в твердом состоянии. Показано, что наблюдается положительное отклонение вязкости растворов смесей от аддитивных величин, а в пленках наблюдается совместимость МЦ с ПВП с содержанием последнего до 40 мас%. В концентрированных водных растворах смесей метилцеллюлозы с ПВАГ также наблюдается положительное отклонение вязкости от аддитивных величин [10]. При этом полимеры в твердом состоянии (в пленках) совместимы уже во всем изученном интервале составов. Таким образом, можно предположить,

что присутствие в изучаемой системе наночастиц металлического серебра способствует образованию более однородной структуры растворов смесей полимеров, что в свою очередь приводит к расширению области составов, в которых метилцеллюлоза совместима с ПВП в твердом состоянии.

Полагаем, что и в случае растворов смесей ЭЦ–ПВП и ЭЦ–ПВАГ в этиловом спирте проявляется влияние на реологические свойства присутствия наночастиц в системе. Растворы смесей ЭЦ–ПВП отличаются от растворов ЭЦ–ПВАГ только наличием во второй смеси наночастиц металлического серебра. При смешении растворов ЭЦ с ПВП происходит разрушение структуры концентрированных растворов, характерной для растворов ЭЦ и ПВП. В случае плохой совместимости полимеров введение второго компонента в раствор эфира целлюлозы приводит к формированию менее прочной структуры, так как каждый из полимеров мешает другому полимеру в образовании системы внутри- и межмолекулярных водородных связей, что может приводить к снижению вязкости и прочности структуры раствора (E_a).

В растворе ПВАГ присутствуют наночастицы металлического серебра, стабилизированные (сольватированные) макромолекулами ПВП. Такие сольватированные наночастицы вносят свой вклад в формирование структуры раствора ПВАГ. При смешении растворов ЭЦ с ПВАГ, как и в случае смесей ЭЦ–ПВП, происходит изменение структуры растворов полимеров – ЭЦ и ПВП, что должно приводить к снижению вязкости. Наблюдаемое повышение вязкости и прочности структуры смесей ЭЦ–ПВАГ может быть связано с тем, что, как и в случае водных растворов смесей метилцеллюлозы с ПВАГ, наночастицы способствуют образованию более однородной по объему смешанной структуры полимеров – ЭЦ и ПВП. Также следует учитывать, что при смешении растворов ЭЦ и ПВАГ может происходить изменение состава сольватной оболочки вокруг наночастиц серебра, т.е. частичная замена макромолекул ПВП на макроцепи эфира целлюлозы (образование смешанной оболочки). В этом случае изменятся количественное соотношение полимеров в растворе, не связанных с поверхностью наночастиц и вносящих основной вклад в формирование системы водородных связей, а также и вклад самих наночастиц с измененной сольватной оболочкой. Таким образом, в растворах смесей ЭЦ–ПВАГ в этиловом спирте наблюдается влияние на их вязкость и структуру сольватированных наночастиц серебра.

Таблица 1

Количество сорбированного этилового спирта W и параметры взаимодействия* полимер-растворитель χ_1 и полимер-полимер χ_{23} для смесей ЭЦ (1)–ПВП (2) и ЭЦ (1)–ПВАГ (2)

Состав смеси, мас.доля		W, г·г ⁻¹	χ ₁	χ ₂₃
1	2			
Смесь ЭЦ-ПВАГ				
0.0	1.0	0.468	0.858	—
0.3	0.7	1.294	0.653	0.78
0.5	0.5	1.294	0.655	0.53
0.7	0.3	1.095	0.682	0.37
1.0	0.0	0.901	0.719	—
Смесь ЭЦ-ПВП				
0.0	1.0	1.013	0.694	—
0.3	0.7	1.326	0.655	0.22
0.5	0.5	1.510	0.637	0.28
0.7	0.3	1.662	0.626	0.41
1.0	0.0	0.901	0.719	—

* Расчет значений χ_1 и χ_{23} для смесей ЭЦ–ПВП и ЭЦ–ПВАГ проведен аналогично расчетам, описанным в работе [2].

Совместимость ЭЦ с ПВП и ПВАГ в зависимости от состава исследовали в пленках, сформированных из 2%-ных растворов, методом сорбции полимерами паров растворителя [8]. По количественным значениям величин параметра взаимодействия полимер-растворитель χ_1 и полимер-полимер χ_{23} с использованием теории Флори-Хаггинса [11] и уравнений Скотта [12] и Петерсона [13] можно определить области составов, в которых полимеры совместимы. Полимеры совместимы в случае отрицательных значений параметра χ_{23} . Расчет величин χ_1 и χ_{23} проводили согласно методике, описанной в работе [2]. В табл. 1 приведены количество этилового спирта W , сорбированного при 20°C индивидуальными полимерами и их смесями, параметры взаимодействия полимер-растворитель χ_1 и полимер-полимер χ_{23} .

Как видно из данных табл. 1, величина χ_{23} для всех изученных составов положительна. Это указывает на то, что ЭЦ несовместима с ПВП и ПВАГ во всем изученном интервале составов.

Таблица 2

Механические характеристики пленок в зависимости от состава смесей полимеров ЭЦ (1)–ПВП (2) и ЭЦ (1)–ПВАГ (2)

Состав смеси, мас%		E, ГПа	σ_n	σ_p	$\epsilon_p, \%$
1	2		МПа		
Смесь ЭЦ–ПВП					
100	–	2.21±0.05	57±1	58±1	22.3±1
97	3	2.16±0.08	57±2	62±2	18±3
95	5	2.20±0.08	58±1	62±1	19±3
90	10	2.19±0.05	57±1	63±3	24±3
80	20	2.16±0.05	–	48±3	3.0±1
Смесь ЭЦ–ПВАГ					
100	–	2.20±0.05	53±1	58±1	22.3±3
97	3	2.16±0.08	55±1	61±1	14.3±3
95	5	2.20±0.08	56±1	60±1	17±3
90	10	2.15±0.08	59±1	60±1	11±3

Результаты механических испытаний пленок исследуемых композиций обобщены в табл. 2. Отметим, что в силу низкого качества композитных пленок, приготовленных из 2%-ных растворов смесей, для определения механических характеристик использовали пленки, полученные из 10%-ных растворов смесей полимеров.

Видно (табл. 2), что введение ПВП и ПВАГ в матрицу ЭЦ в концентрациях до 10% практически не отражается на механических характеристиках пленок. Изменение характеристик пленок с различным содержанием ПВП и ПВАГ находится в пределах точности определения этих характеристик. Этот факт полностью согласуется с заключением об отсутствии межмолекулярных взаимодействий компонентов исследуемых композиций, сделанным ранее при исследовании их совместимости. Таким образом, введение как ПВП, так и ПВАГ в матрицу ЭЦ не приводит к образованию в системе новых межмолекулярных связей. Вместе с тем можно констатировать, что макроцепи ПВП и ПВАГ достаточно компактно располагаются в матрице ЭЦ без образования в ней существенного избыточного свободного объема. В противном случае введение ПВП и ПВАГ в матрицу ЭЦ неизбежно

но привело бы к снижению модуля упругости композиционных пленок.

Особо нужно отметить, что введение ПВП и ПВАГ в ЭЦ в концентрации до 10% не приводит к заметному снижению деформируемости пленок. Увеличение же содержания низкомолекулярного ПВП до 20% приводит к резкому падению деформируемости композитной пленки ϵ_p до 3%. Очевидно, этот эффект отражает формирование гетерогенной структуры композитного материала.

Термомеханические испытания пленок позволили зарегистрировать только один переход в области температур 120–140°C, который обусловлен процессом расстекловывания ЭЦ (он зарегистрирован как на композиционных пленках, так и на однокомпонентных образцах матричного полимера). Результаты, полученные методом ТМА, не позволяют делать однозначные выводы о степени совместимости компонентов исследованных композиций.

Действительно, температура стеклования T_g ПВП лежит в области 155–160°C [5], T_g ПВАГ – в области 170–175°C. В то же время при нагреве исследуемых композиционных пленок выше T_g этилцеллюлозы начинается резкий рост их податливости – образец «течет» даже при минимальной растягивающей нагрузке (10 мН). В этих условиях наблюдение переходов, реализуемых при более высоких температурах, невозможно даже в тех случаях, когда они имеют место в исследуемых материалах. Однако сам факт реализации в композиционных пленках релаксационного перехода в области T_g чистой ЭЦ позволяет предполагать наличие проблем с совместимостью компонентов исследуемых композиций.

Таким образом, проведенные испытания показывают, что при изменении количественного состава пленок (от чистой этилцеллюлозы до смесей с содержанием ПВП или ПВАГ до 10%) можно получать полимерные композиционные материалы, обладающие высокими деформационно-прочностными свойствами.

Выводы

1. В разбавленных и умеренно концентрированных растворах (2%-ных) смесей этилцеллюлоза–поливинилпирролидон и этилцеллюлоза–повидаргол в этиловом спирте наблюдаются незначительные отклонения экспериментальных значений вязкости

от аддитивных величин, что связано с отсутствием межмолекулярных взаимодействий между разнотипными полимерами. В концентрированных растворах (10%-ных) смесей этилцеллюлоза–поливинилпирролидон наблюдается отрицательное отклонение вязкости от аддитивных величин, обусловленное плохой совместимостью полимеров в растворе. В растворах смесей этилцеллюлоза–повидаргол наблюдается положительное отклонение вязкости от аддитивных значений. Это явление связано с влиянием на формирование структуры растворов смесей наночастиц металлического серебра.

2. Методом сорбции паров растворителей установлено, что этилцеллюлоза несовместима с поливинилпирролидоном и повидарголом в твердом состоянии.

3. Механические испытания пленок, сформированных из концентрированных растворов смесей с содержанием поливинилпирролидона и повидаргола до 10%, показали высокие прочностные и деформационные свойства, что является важным в плане их практического использования.

Список литературы

- [1] Князева Т.Е., Мясникова И.Б., Медведев В.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 2006. Т. 48Б. № 5. С. 864–864.
- [2] Куценко Л.И., Сантурян Ю.Г., Каретникова Е.Б. и др. // ЖПХ. 2007. Т. 80. № 5. С. 792–797.
- [3] Целлюлоза и ее производные. Т. 1 / Под общ. ред. Н.Байклза, Л.Сегала. М.: Мир, 1974. 495 с.
- [4] Бытенский В.Я., Кузнецова Е.П. Производство эфиров целлюлозы. Л.: Химия, 1974. 208 с.
- [5] Кириш Ю.Э. Поли-*N*-винилпирролидон и другие поли-*N*-виниламиды. М.: Наука, 1998. 252 с.
- [6] Пат. 2088234 (1994) РФ // Б.И. 1997. № 24.
- [7] Копейкин В.В., Панарин Е.Ф. // ДАН. 2001. Т. 243. № 2. С. 497–500.
- [8] Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.В.Киселева и В.П.Данцига. М.: МГУ, 1973. 447 с.
- [9] Staikos G.B. // Macromol. Chem. 1991. V. 192. N 11. P. 1073–1087.
- [10] Куценко Л.И., Сантурян Ю.Г., Гофман И.В. и др. // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 1. С. 105–111.
- [11] Тагер А.А. Физико-химия полимеров. 4-е изд. / Под ред. А.А.Аскадского. М.: Науч. мир, 2007. 576 с.
- [12] Scott R.L. // J. Polym. Sci. Part A. 1952. V. 9. N 5. P. 423–432.
- [13] Su C.S., Patterson D. // Macromolecules. 1974. V. 10. N 3. P. 708–712.