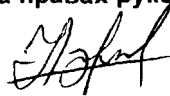


На правах рукописи



Новиков Михаил Борисович

**АДГЕЗИЯ И ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ГИДРОФИЛЬНЫХ
СИСТЕМ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН - ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ**

02.00.06 - Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва - 2005

Работа выполнена в ордена Трудового Красного Знамени Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Научный руководитель: кандидат химических наук
Фельдштейн Михаил Майорович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Шершнев Владимир Андреевич

доктор химических наук, профессор
Антипов Евгений Михайлович

Ведущая организация: Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова РАН

Защита состоится «17» марта 2005 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.234.01 в Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, д. 29, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.

Автореферат разослан «15» февраля 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук *Сорокина Е.Ю.*

Сорокина Е.Ю.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Широко используемые в различных отраслях промышленности и в медицине адгезивы, чувствительные к давлению (АЧД), составляют особый класс материалов, которые образуют прочное адгезионное соединение с поверхностью субстрата при приложении небольшого внешнего воздействия (например, нажатия пальцем) в течение короткого промежутка времени (несколько секунд). Как правило, АЧД представляют собой многокомпонентные полимерные материалы, в основе которых лежат каучуки и другие гидрофобные полимеры. Однако, современные технологии требуют создания гидрофильных и гидрогелевых адгезивов. Гидрогели обладают уникальными транспортными свойствами, что, в конечном итоге, определяет их потенциальное применение в сельском хозяйстве, медицине, биотехнологии и т.д. Проблема создания материалов, сочетающих в себе свойства гидрогелей и АЧД, является весьма актуальной.

Адгезивы на основе смесей высокомолекулярного поливинилпирролидона (ПВП) и низкомолекулярного полиэтиленгликоля (ПЭГ) служат типичным и наиболее хорошо охарактеризованным примером гидрофильных адгезивов. Они находят применение в медицине в качестве универсальных матриц для трансдермальной подачи лекарств в организм человека.

Известно, что адгезия в системе ПВП-ПЭГ возникает в чрезвычайно узком диапазоне концентраций полиэтиленгликоля и сорбированной воды и является следствием образования водородных связей между гидроксильными концевыми группами ПЭГ и карбонильными группами в мономерных звеньях ПВП. Это делает систему ПВП-ПЭГ удобной моделью для исследования физико-химической природы возникновения адгезии, в применении к системам со специфическим взаимодействием.

Ряд функциональных особенностей поведения систем ПВП-ПЭГ по сравнению с типичными АЧД стимулировали интенсивные исследования структуры и физико-химических свойств этих смесей. Несмотря на это, ряд вопросов, связанных с особенностями деформационного, реологического и адгезионного поведения, остаются малоизученными. Поскольку адгезионные свойства тесно связаны с деформацией адгезива, сопровождающей как образование адгезионного соединения, так и его разрушение, исследования взаимосвязи между адгезионными и механическими свойствами позволяют не только оптимизировать свойства адгезива ПВП-ПЭГ, но и понять механизм функционирования таких адгезивов.

Цель работы заключалась в систематическом изучении и поиске корреляций между адгезионными, механическими и реологическими свойствами чувствительных к давлению, гидрофильных адгезивов на основе смесей ПВП-ПЭГ.

В работе решались следующие задачи:

- Сопоставление адгезионных и механических свойств систем ПВП-ПЭГ и других классических (гидрофобных) чувствительных к давлению адгезивов.
- Выявление типичных и отличительных особенностей поведения гидрофильных и гидрофобных адгезивов.
- Анализ вкладов различных типов структур, образующихся в смесях ПВП с ПЭГ, в адгезионные и механические свойства.
- Исследование взаимосвязи релаксационного поведения и адгезионных свойств гидрогелей и классических АЧД.

Научная новизна работы.

- Впервые установлены сходства и отличительные черты в адгезионных и механических свойствах классических и гидрофильных АЧД.
- Впервые показано, что адгезионные и вязкоупругие свойства гидрофильного адгезива ПВП-ПЭГ в области больших деформаций

и в точке разрыва обусловлены решающим вкладом сетки, образованной водородными связями.

- Продемонстрирована важность знания релаксационного поведения АЧД для оценки их адгезионной способности. Впервые изучены релаксационные свойства АЧД в условиях, моделирующих образование адгезионного соединения, и сформулированы релаксационные критерии, ответственные за адгезию, чувствительную к давлению
- Установлено, что фактором, контролирующим адгезионную способность АЧД, является специфический баланс между когезионной прочностью материала и величиной свободного объема, который в числе прочих факторов может быть связан с максимальным относительным удлинением при разрыве.

Практическая значимость работы.

- Полученные результаты положены в основу разработки новых гидрофильных адгезивов для косметических и медицинских нужд, и методов оптимизации их функциональных свойств.

Автор выносит на защиту:

- Механизмы деформации гидрогелевых адгезивов на основе ПВП-ПЭГ при малых и больших деформациях.
- Результаты сравнительного анализа адгезионного и механического поведения систем ПВП-ПЭГ и классических АЧД.
- Влияние молекулярных масс ПВП, ПЭГ и концевых гидроксильных групп полиэтиленгликоля на адгезионные и механические свойства смесей ПВП-ПЭГ.
- Релаксационные критерии адгезии, чувствительной к давлению на стадии формирования адгезионного соединения.

- Оценку вкладов сетки, образованной водородными связями и сетки зацеплений длинных макромолекул ПВП, в адгезионные и механические свойства системы ПВП-ПЭГ.

Апробация работы.

Основные результаты работы были представлены на ежегодных международных симпозиумах адгезионного общества: 2002г. (Орландо, США), 2003 г. (Мертл Бич, США), 2004 г. (Вилмингтон, США), на 31 ежегодном симпозиуме по контролируемой подаче лекарственных веществ в 2004 г. (Гонолулу, США), на Гордоновской конференции по адгезии в 2002 г. (Нью-Хемпшир, США), на 21 и 22 Симпозиумах реологического общества им. Г.В. Виноградова: 2002 г. (Осташков), 2004 г. (Валдай); и на семинаре реологического общества 2003 г. (г. Барнаул)

Структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, заключения и списка цитируемой литературы, включая 83 рисунка и 5 таблиц. Общий объем составляет 180 стр.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Обзор литературы

Охарактеризованы основные методы оценки прочности адгезионных соединений для АЧД. Обсуждены теоретические подходы к описанию явления адгезии. Проанализированы результаты исследований взаимосвязи адгезионных и вязкоупругих свойств классических АЧД. Рассмотрены структура и физико-химические свойства гидрофильных адгезивов ПВП-ПЭГ. Обоснованы главные направления и задачи диссертационной работы.

Глава 2. Объекты исследования

В работе использованы гидрофобные адгезивы, чувствительные к давлению, на основе смесей стирол-изопрен-стирольного (СИС) триблок сополимера с усилителем адгезии (Regahte 9100) и/или пластификатором низкомолекулярным полиизопреном (Isolene 400). Также были использованы смеси бутилкаучука с низкомолекулярным полиизобутиленом. В качестве типичного АЧД, использовали адгезив на основе СИС (DURO-TAK 34-4230) Продукты сополимеризации

винилпирролидона с диакрилатом ПЭГ и монометилметакрилатом ПЭГ были рассмотрены с позиции адгезивов, содержащих ковалентные связи. В качестве гидрофильных АЧД использовали смеси на основе ПВП и ПЭГ различных молекулярных масс и смеси ПВП с диметилловым эфиром ПЭГ. Смеси гидрофильных адгезивов получали растворением компонентов в общем растворителе. Растворы наносили слоем заданной толщины на антиадгезионное покрытие или пленку-подложку и сушили до удаления растворителя. Влагосодержание всех исследованных образцов гидрофильных адгезивов измеряли гравиметрическим методом при высушивании при 105 °С в течение 48 часов до и после эксперимента.

Глава 3. Методы исследования

Адгезионные свойства систем гидрофильных и гидрофобных АЧД исследовали методами отслаивания адгезива от стандартного ПЭТФ субстрата под углом 180° на разрывной машине INSTRON 1122. Методом зондирования липкости (probe tack) на разрывной машине MTS 810 и на анализаторе поверхности TAXT2 были изучены механизмы и микромеханика отрыва металлического цилиндрического штока от поверхности адгезива. Вязкоупругие свойства адгезивов исследовали методом динамического механического анализа на реометре RDA II компании Реометрикс с рабочим узлом плоскость-плоскость. Измерения проведены в диапазоне температур от 25 до 135 °С, частот 0,05 - 100 Гц и амплитуды деформации менее 1 %. Упруго-прочностные свойства АЧД изучали методом одноосного растяжения на разрывной машине INSTRON 1122. Релаксационные свойства адгезивов исследовали на dilatометре высокого разрешения. Картины поверхности разрыва, а также размер и форму образующихся трещин на поверхности регистрировали с помощью поляризационного микроскопа ПОЛАМ Л-213. Метод двойного лучепреломления был использован для подтверждения процесса ориентации (возникновение анизотропии) сегментов макромолекул при одноосном растяжении. Метод

дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) использован для определения температур фазовых и релаксационных переходов исходных компонентов АЧД и смесей.

Глава 4. Результаты и их обсуждение

4.1. Адгезионные свойства гидрофильных и гидрофобных АЧД

Максимальной адгезией обладают смеси ПВП-ПЭГ-400, содержащие 36 мас. % ПЭГ-400, причем изменение концентрации ПЭГ-400 всего лишь на 10 % приводит практически к полной потере адгезионной способности. Такое поведение связано с особенностями межмолекулярного взаимодействия в смеси ПВП с ПЭГ, где ПЭГ, образуя водородные связи по двум концевым гидроксильным группам с карбонильными группами в мономерных звеньях ПВП, выступает в качестве сшивающего агента. Образующийся сетчатый комплекс ПВП-ПЭГ обладает определенной стехиометрией (каждое пятое звено ПВП сшито через ПЭГ-400 в широком диапазоне составов смесей). Анализ кривых отслаивания для ряда АЧД и смесей на основе ПВП-ПЭГ-400 показывает, что смеси на основе ПВП-ПЭГ-400 проявляют адгезионное поведение, схожее с классическими (гидрофобными) АЧД.

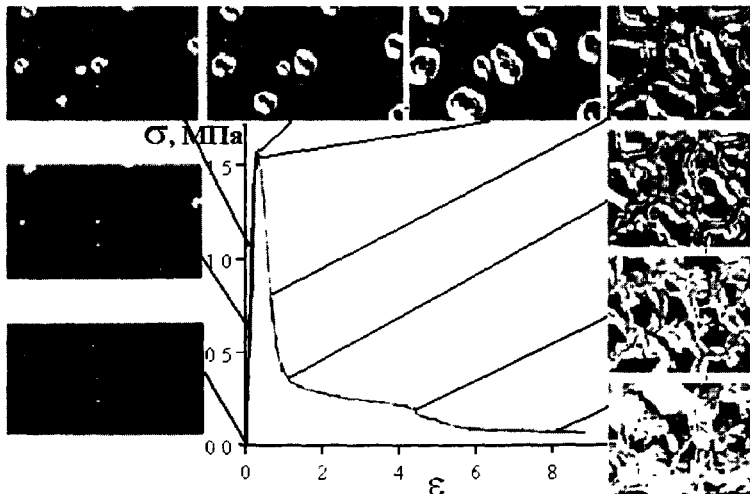


Рис. 1. Микромеханика отрыва штока от поверхности адгезива ПВП-ПЭГ 36% при скорости 1 мкм/сек

Метод зондирования липкости позволяет измерение кривой напряжение (σ) - деформация (ϵ) в процессе отрыва штока с заданной скоростью от поверхности пленки адгезива (рис. 1). Микроскопический механизм, сопровождающий отрыв пленки адгезива под углом 90° от плоского стального субстрата, разделяется на четыре стадии (Рис. 1):

- 1) Гомогенная деформация адгезива до достижения $\sigma_{\text{макс}}$.
- 2) Начало процесса кавитации в объеме слоя адгезива или на границе раздела адгезив - поверхность штока в области $\sigma_{\text{макс}}$. На микрофотографиях, представленных на рис. 1 и сделанных в направлении приложенного разрывающего усилия, образующиеся полости видны в виде белых пятен, тогда как сплошной адгезионный слой выглядит как темный фон.
- 3) Быстрый латеральный рост полостей в области резкого снижения номинального напряжения, и, в случае появления плато на деформационной кривой, постепенное увеличение размеров полостей в направлении, параллельном направлению движения штока.
- 4) Дальнейшее удлинение и уменьшение толщины стенок между полостями (фибриллизация адгезива). В конечной зоне деформации происходит либо когезионный разрыв образовавшихся фибрилл, или их отрыв от поверхности штока.

При медленном разрушении адгезионного соединения часть адгезива между образовавшимися полостями не отрывается от металлической поверхности штока, в то время как полимерные цепи в тонких слоях, ориентируясь вдоль главной оси деформации, инициируют процесс фибриллизации, что приводит к возникновению плато на деформационной кривой. При высоких скоростях отрыва штока, образовавшиеся полости коалесцируют, разрушение адгезива происходит в области максимума на деформационной кривой. Резкое изменение профилей деформационных кривых, а следовательно механизмов разрушения адгезива ПВП-ПЭГ, происходит в узком

диапазоне варьирования скорости отрыва штока, что является уникальным и не обнаружено ни для одного АЧД. Такое поведение свидетельствует о существовании строго определенного времени релаксации, контролирующего механизм разрушения адгезионного соединения.

Для смеси ПВП с 41% ПЭГ-400 работа деформации слоя адгезива определяется преимущественно величиной максимального удлинения, в то время как максимальное значение напряжения, оставаясь достаточно низким, не меняется в зависимости от скорости отрыва штока. Для смеси, содержащей 31% ПЭГ-400, работа деформации контролируется величиной $\sigma_{\text{макс}}$, при этом значение $\epsilon_{\text{макс}}$ невелико и не меняется в зависимости от скорости отрыва штока.

Работа разрушения адгезионного соединения между штоком и адгезивом для смеси, содержащей 36% ПЭГ-400, определяется вкладом обоих факторов. Иначе говоря, система ПВП-ПЭГ-400 36% проявляет наиболее сбалансированные свойства, которые обусловлены определенным соотношением высокой когезионной прочности, характеризуемой величиной $\sigma_{\text{макс}}$, и высокой податливости (величиной $\epsilon_{\text{макс}}$).

Известно, что адгезионные свойства тесно связаны с вязкоупругим поведением адгезива. Сравнительный анализ этих свойств может пролить свет на механизм возникновения адгезии.

4.2. Вязкоупругие свойства смесей ПВП-ПЭГ

На рисунке 2 представлены температурные зависимости модуля упругости и потерь, а также $\tan \delta$, полученных методом ДМА при частоте 1 Гц и деформации менее 1%. При данных условиях испытания и комнатной температуре, величина G' для ПВП-ПЭГ-400 составляет 3 - 5 МПа. Это противоречит эмпирическому критерию Дальквиста, который гласит, что адгезив теряет липкость при $C > 0.1$ МПа. Известно, что типичные АЧД обладают наилучшей адгезией в начале плато высокоэластичности. Напротив, для ПВП-ПЭГ оптимальные адгезионные свойства проявляются в середине

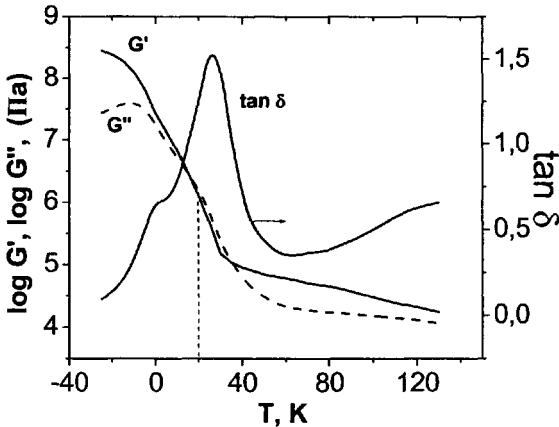


Рис.2. Кривые G' и G'' , а также $\tan \delta$ как функция температуры для адгезионной смеси ПВП с ПЭГ-400 (36 %), содержащей 11 % сорбированной воды. $\omega_{ref} = 1 \text{ Hz}$

переходной области и вблизи пика $\tan \delta$. Для смеси ПВП-ПЭГ-400 (36%) $\tan \delta$ при 20 °С равен 1,25, тогда как для гидрофобных адгезивов он лежит в пределах 0,1-0,7. Это означает, что адгезионные гидрогели ПВП-ПЭГ-400 в

значительно большей степени рассеивают энергию в процессе деформирования по сравнению с типичными адгезивами, чувствительными к давлению. В то же время, повышенное значение модуля упругости указывает, что по сравнению с обычными АЧД, система ПВП - ПЭГ-400 обладает более высокой когезионной прочностью.

Другая отличительная особенность адгезивов ПВП - ПЭГ заключается в мультимодальности профиля $\tan \delta$. Фазовое поведение смесей ПВП-ПЭГ обнаруживает наличие двух релаксационных переходов в диапазоне концентраций ПЭГ 20-40%, температуры которых идентифицируются как точки стеклования (T_g). Сравнение с данными ДСК показывает, что пик $\tan \delta$ соответствует верхней T_g , тогда как плечо - нижней T_g . Высокотемпературный максимум на кривой $\tan \delta$ при 120 °С, отвечает разрушению сетки водородных связей, что подтверждается исчезновением предела текучести при этой температуре. Об однофазности и совместимости смесей говорит существование только одной популяции свободного объема,

определенного методом аннигиляции позитронов, кроме того, методом микроинтерференции ранее показана полная совместимость ПВП с ПЭГ-400 во всем интервале составов. Однако, косвенным свидетельством в пользу гетерофазности смесей ПВП-ПЭГ является бимодальность температурной зависимости $\tan \delta$. В данной работе мы следуем не традиционному определению фазы, как гомогенной части гетерогенной системы. Под фазой мы понимаем часть системы, обладающей свойствами, отличающимися от свойств, других ее частей. Фазы, отвечающие температурам двух релаксационных переходов, имеют одинаковый композиционный состав, но различные физические свойства вследствие существования двух типов водородного связывания в системе ПВП-ПЭГ. Возникновение плеча на кривой $\tan \delta$ в диапазоне концентраций ПЭГ 20 - 40 % обусловлено существованием водородно-сшитой структуры ПВП-ПЭГ, где ПЭГ преимущественно образует водородные связи по двум концевым гидроксильным группам с макромолекулами ПВП. Второй релаксационный процесс (пик на кривой $\tan \delta$) обусловлен наиболее выраженными диссипативными процессами и характеризует процесс релаксации сетки зацеплений макромолекул ПВП пластифицированных ПЭГ. Таким образом, два типа взаимодействия ПЭГ с ПВП определяют вязкоупругие свойства системы. Значения энергий активации двух релаксационных переходов соответствуют 300 кДж/моль для плеча и 200 кДж/моль для пика на кривой $\tan \delta$. Оценка молекулярной массы между узлами зацеплений макромолекул ПВП дает значение 40000 ± 5000 г/моль. Полученные значения следует рассматривать как усредненную эмпирическую величину, характеризующую плотность сетки образованной как физическими узлами, так и водородными связями. Необходимо принять во внимание плотность сетки образованной водородными связями, где лишь каждое пятое звено ПВП сшито через ПЭГ-400 и количество сшитых звеньев уменьшается с ростом молекулярной массы ПЭГ.

Данные ДМА на рис. 2 относятся к линейной области вязкоупругости, где деформация полимера не превышает 1 %. Однако, деформация АЧД в процессе разрушения адгезионного

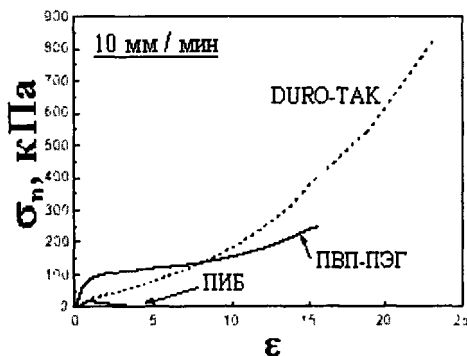


Рис. 3. Кривые деформации смесей на основе ПВП-ПЭГ, АЧД на основе СИС (DURO-TAK) и ПИБ при скорости растяжения 10 мм / мин

соединения, может достигать сотен процентов. Целесообразно сравнить механические свойства гидрофильного адгезива на основе ПВП-ПЭГ и классических АЧД в условиях одноосного растяжения при больших степенях удлинения.

увеличение скорости растяжения в значительно большей степени меняет характер деформационных кривых системы ПВП-ПЭГ (рис.3 и 4). Вероятно, резкое изменение формы кривых и механизмов деформирования от податливого к хрупкому в узком диапазоне скоростей растяжения связано с временем жизни и релаксационной способностью сетки, образованной водородными связями. Эти

В отличие от поведения типичных представителей АЧД,

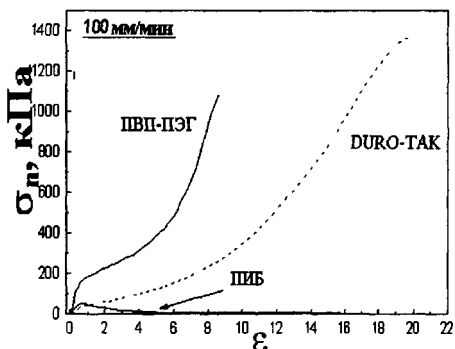


Рис. 4. Кривые деформации смесей на основе ПВП-ПЭГ, АЧД на основе СИС (DURO-TAK) и ПИБ при скорости растяжения 100 мм / мин

результаты хорошо согласуются с данными по зондированию липкости.

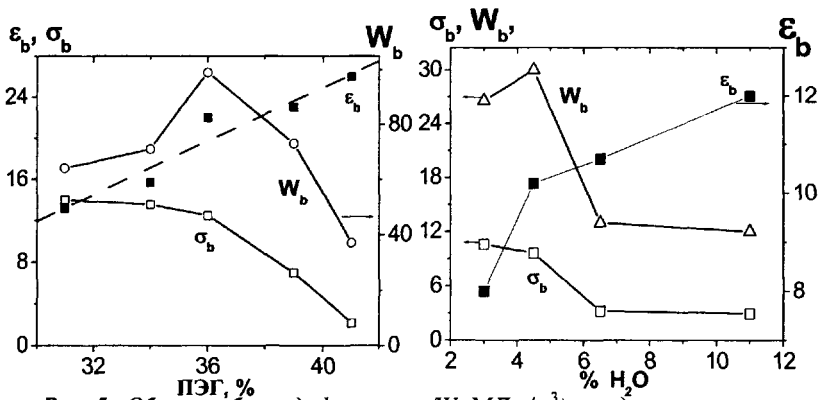


Рис. 5. Общая работа деформации (W , МДж/м³), предел прочности (σ_b , МПа) и удлинение (ϵ_b) как функция состава и влажности смесей ПВП-ПЭГ.

Сорбированная вода и ПЭГ, являясь пластификаторами в смеси ПВП-ПЭГ, закономерно снижают T_g ПВП и обладают аналогичным действием на деформационно-прочностные свойства системы (рис. 5). Смесей, содержащие более 11% сорбированной воды, и / или 41% ПЭГ проявляют свойства, характерные для вязко-текучих полимерных материалов. Сухие смеси и системы с малым содержанием ПЭГ деформируются как хрупкие материалы. Увеличение концентрации пластификатора выше 36% приводит к постепенному смещению баланса этих свойств в сторону преобладания вклада процессов течения, что закономерно приводит к резкому снижению a_g (рис.5). На молекулярном уровне действие пластификаторов на деформационные свойства смеси ПВП-ПЭГ-вода различно. В то время как предел прочности для смеси ПВП-ПЭГ монотонно снижается при увеличении содержания сорбированной воды, когезионная прочность систем до 36%-ой концентрации ПЭГ практически не меняется, а при степени гидратации 6% величина σ_b проходит через максимум в области 36%-ой концентрации ПЭГ. Вероятно, сорбированная вода оказывает эффект внутримолекулярной пластификации, а ПЭГ вызывает межструктурную пластификацию.

Исследование свойств материала в условиях циклического нагружения позволило оценить вклады упругой и пластической составляющей деформации. Минимум механических потерь наблюдается в области 36%-ого содержания ПЭГ и 6.5% степени гидратации. Вклад упругой составляющей деформации возрастает с увеличением концентрации пластификаторов и проходит через максимум при 36%-ой концентрации ПЭГ и 6.5% степени гидратации. Таким образом, смеси, содержащие 36% ПЭГ, обладают наиболее сбалансированными упругими свойствами.

4.3. Релаксационные свойства АЧД на стадии формирования адгезионного соединения

Представляет интерес выявить закономерности процессов релаксации в полимерных системах в условиях формирования адгезионного соединения и связать их структурой полимерного материала, обладающего адгезией. Изучен процесс восстановления деформации (ретардации) гидрофильных и гидрофобных АЧД после снятия сжимающей нагрузки.

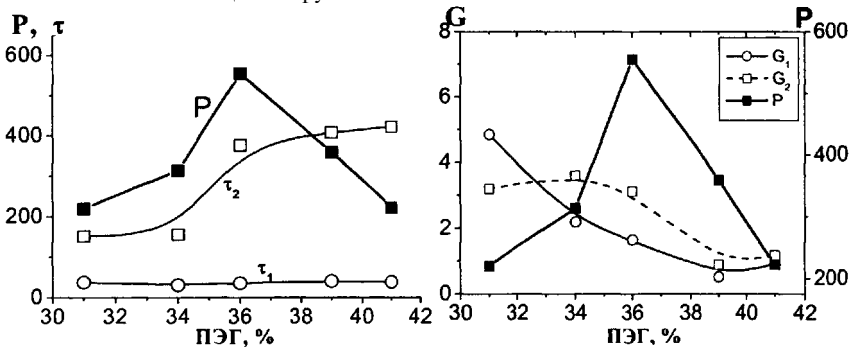


Рис. 6. Времена ретардации (τ , сек), характеристические модули (G , МПа) и усилие отслаивания (P , Н/м) для смесей ПВП-ПЭГ-400

Несмотря на различную химическую природу гидрофобных адгезивов и систем ПВП-ПЭГ оказалось, что их релаксационное поведение характеризуется двумя временами ретардации: коротким (10-110 сек) и большим (120-900 сек). Добавление пластификаторов

и/или усилителей адгезии к полимерам изначально не обладающим адгезией приводит к значительному увеличению τ_2 , и росту усилия отслаивания (P), в то время как короткое время ретардации практически не меняется. Так, например, для коммерческого АЧД на основе СИС (DURO-TAK) $P \approx 700$ Н/м, а времена ретардации и характеристические модули составляют, соответственно $\tau_1 = 10 - 17$ сек, $G_1 = 0.30 - 0.74$ МПа и $\tau_2 = 356 - 375$ сек, $G_2 = 1.12 - 2.48$ МПа.

В то время как T_i практически не зависит от концентрации ПЭГ, а τ_2 является монотонно убывающей функцией состава смеси ПВП-ПЭГ-400, величины модулей G_1 и G_2 снижаются с увеличением концентрации пластификатора ПЭГ (рис. 6). Адгезия систем ПВП-ПЭГ проходит через максимум в области 36%-ой концентрации пластификатора. В области максимума адгезии $\tau_1 = 2.6 - 4.6$ сек, $G_1 = 1.3 - 2.17$ МПа, and $\tau_2 = 325 - 430$ сек, $G_2 = 2.94 - 3.3$ МПа соответственно. Интересно отметить, что возрастание адгезии преимущественно связано с ростом большего времени ретардации для всех исследованных АЧД. Таким образом, можно сформулировать релаксационные критерии адгезии, чувствительной к давлению.

1. Адгезивам чувствительным к давлению присущи два времени ретардации: короткое 10-50 секунд и большое 300-750 секунд.
2. Наилучшие адгезионные свойства проявляются в случае, если $G_2 > G_1$. Для проявления адгезии, чувствительной к давлению, важны долготекущие процессы, которые характеризуются большим временем ретардации.
3. Оптимум адгезии достигается в случае, если абсолютные значения характеристических модулей лежат в диапазоне $G_2 = 2.5 - 3.3$ и $G_1 = 0.70 - 2.20$ МПа соответственно.

Для того, чтобы оценить вклад сетки водородных связей в релаксационное поведение и адгезионные свойства системы, были

исследованы свойства систем ПВП-ПЭГ, в которых водородные связи полностью (сополимеры ВП-ПЭГДА) или частично (сополимеры ВП-ПЭГММА) заменены на ковалентные. Отметим, что 25 звеньев сшивающего агента ПЭГДА, приходящихся на 100 мономерных звеньев ВП, обеспечивают такую же плотность сетки водородных связей в смеси ПВП-ПЭГ, проявляющей лучшую адгезию. Полное замещение водородных связей на ковалентные приводит к резкому снижению большего времени ретардации и практически к полной потере адгезии. В случае 50% замещения, величина t_2 значительно возрастает по сравнению с ВП-ПЭГДА и, как следствие, возрастает адгезионная способность сополимера ВП с ПЭГММА. Величина большего времени ретардации сополимера ВП с ПЭГДА находится в диапазоне 123-186 секунд, что значительно ниже времени ретардации, необходимого для проявления адгезии (300-750 секунд). Кроме того, абсолютные значения характеристических модулей ковалентно сшитых сополимеров на порядок ниже тех же значений для типичных АЧД. Таким образом, сетка водородных связей играет решающую роль в проявлении материалом адгезии, чувствительной к давлению. Ее высокая релаксационная способность и лабильность, обеспечивает важнейшее условие и механизм, управляющий формированием и разрушением адгезионного соединения.

4.4. Связь адгезии и механических свойств со структурой материала ПВП-ПЭГ

Наглядный подход к разделению вкладов сетки водородных связей и сетки зацеплений основан на сравнительном анализе деформационно-прочностных и адгезионных свойств смесей ПВП-ПЭГ, в которых последовательно варьировали ММ полимеров. Изменение ММ ПВП позволяет регулировать плотность сетки зацеплений, тогда как увеличение ММ ПЭГ в смеси с ПВП приводит к снижению плотности сетки водородных связей.

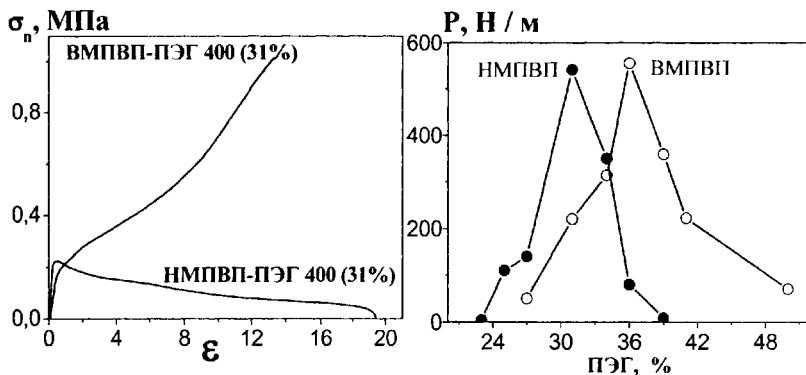


Рис. 7. Деформационные кривые для смесей низкомолекулярного (НМ) ПВП и высокомолекулярного (ВМ) ПВП с ПЭГ 31% и усилие отслаивания (P) как функция состава смесей.

Снижение ММ ПВП и плотности сетки зацеплений полностью меняет характер и механизм деформации при одноосном растяжении и отслаивании. Смесей НМ ПВП с ПЭГ-400 не проявляют высокоэластических свойств и механизм их деформации присущ скорее вязким жидкостям, нежели эластомерам (рис. 7). Кривая усилия отслаивания (P) для смеси НМ ПВП-ПЭГ-400 смещена в область более низких концентраций пластификатора по отношению к кривой для смесей ВМ ПВП с ПЭГ-400. Снижение молекулярной массы и плотности сетки зацеплений основного полимера (ПВП) компенсируется увеличением его концентрации. Таким образом, сетка зацеплений обуславливает высокоэластические свойства системы, не отвечая за возникновение адгезии.

С целью изучения влияния концевых гидроксильных групп ПЭГ на свойства смесей ПВП-ПЭГ, ПЭГ в системе был замещен на его диметилловый эфир (ПЭГДМЭ-350). Согласно данным ДСК, смеси ПВП с ПЭГДМЭ лишь частично совместимы во всем диапазоне концентраций пластификатора. Смесей ПВП с ПЭГДМЭ не проявляют адгезии во всем диапазоне составов. Деформационные свойства таких

систем характерны для жестких пластиков. Таким образом, адгезионная способность смесей ПВП-ПЭГ, определяется вкладом концевых гидроксильных групп ПЭГ.

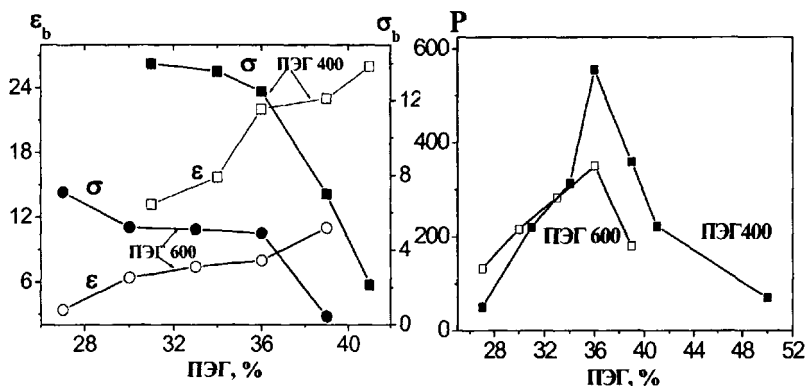


Рис. 8. Предел прочности (σ_b , МПа), максимальное удлинение (ϵ_b) и усилие отслаивания (P , Н/м) как функция состава смесей ПВП с ПЭГ-400 и ПЭГ-600

Более плотная сетка водородных связей в смесях ПВП-ПЭГ-400 по сравнению с ПЭГ-600 улучшает упруго прочностные и адгезионные свойства материала (рис.8). Адгезионные свойства систем ПВП-ПЭГ обусловлены не только вкладом концевых гидроксильных групп, но и определенной длиной макромолекул ПЭГ и плотностью сетки водородных связей.

На молекулярном уровне адгезия, чувствительная к давлению является следствием специфического баланса между высокой энергией когезии и большим свободным объемом. Для смесей ПВП-ПЭГ баланс этих свойств достигается за счет взаимного влияния двух типов взаимопроникающих сеток: сетки водородных связей и сетки образованной зацеплениями макромолекул ПВП. Установленная линейная зависимость флуктуационного свободного объема, измеренного методом аннигиляции позитронов и максимального удлинения при растяжении от состава смесей ПВП-ПЭГ показывает, что величина ϵ_b косвенным образом характеризует свободный объем и молекулярную мобильность, а разрывное напряжение σ_b является

мерой когезионной прочности Материала и энергии межмолекулярного взаимодействия. Величина отношения σ_b/ϵ_b равная $2-9 \cdot 10^5$ Па, соответствует критерию Дальквиста для АЧД. Таким образом, на молекулярном уровне, эмпирический критерий Дальквиста соотносит энергию когезии (σ_b) и свободный объем (ϵ_b).

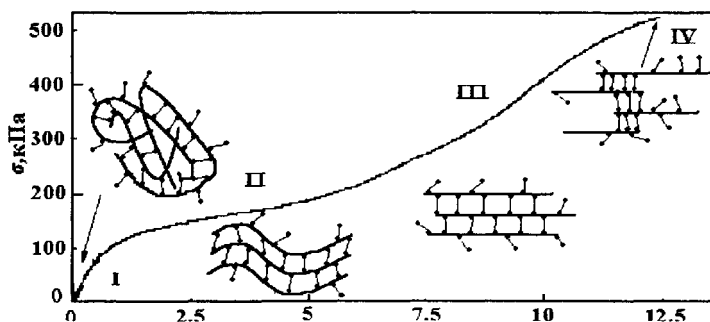


Рис. 9. Схематическое представление механизма деформации при одноосном растяжении системы ПВП-ПЭГ

На основании проведенных исследований мы предлагаем модель структурной реорганизации системы ПВП-ПЭГ в процессе одноосного растяжения. На рис. 9 схематически представлен предполагаемый механизм деформирования системы ПВП-ПЭГ.

В области (I) система ПВП-ПЭГ имеет изотропную структуру. При одноосном растяжении зацепления разрушаются, и сегменты макромолекул ориентируются вдоль оси действия силы (II). Ориентационная способность макромолекул ПВП подтверждена методом двулучепреломления. Вследствие более высокой лабильности, в отличие от узлов физических зацеплений ПВП, водородные связи способны реформироваться в процессе деформирования. В третьей области, на деформационной кривой наблюдается рост напряжения. Такое поведение материала характерно только при больших скоростях растяжения 50 и 100 мм/мин. Водородные связи не успевают релаксировать и играют роль специфических шивков, упрочняя полимерную систему. При скорости растяжения 10 мм/мин времена жизни сетки водородных

связей сопоставимы со скоростью растяжения, значения напряжения остаются достаточно низкими и характерного упрочнения материала не происходит. Рост напряжения в третьей области связан не только с ориентацией макромолекул ПВП. В конечной зоне деформации наблюдается процесс фибриллизации, который наиболее выражен для образцов, содержащих более 41% ПЭГ или же при малых скоростях растяжения. Поскольку прочность ковалентных связей в основных цепях ПВП значительно выше прочности водородных связей, естественно предположить, что длинные цепи ПВП скользят друг относительно друга, и прочность материала в конечной зоне деформации определяет сетка водородных связей.

Выводы

1. Возникновение чувствительной к давлению адгезии в смесях ПВП-ПЭГ является следствием влияния сетки, образованной водородными связями, на вязкоупругие свойства системы и определяется ее высокой лабильностью и релаксационной способностью.
2. На молекулярном уровне адгезия, чувствительная к давлению, является компромиссом между высокой энергией когезии и большим свободным объемом, которые определяют величины предела прочности и максимального удлинения при разрыве.
3. Сформулированы релаксационные критерии адгезии, чувствительной к давлению. Показана определяющая роль долгого времени ретардации (300-700 сек) для образования прочного адгезионного соединения.
4. Предложена модель структурной реорганизации систем ПВП-ПЭГ в условиях одноосного растяжения. Согласно этой модели, в области малых деформаций свойства системы преимущественно контролируются вкладом сетки зацеплений,

тогда как при больших деформациях возрастает вклад сетки водородных связей

Заключение

Основным итогом данной работы является идентификация типа молекулярных структур в смесях гидрофильных полимеров, отвечающих за их адгезионную способность. В связи с этим, открывается возможность целенаправленного получения гидрофильных АЧД. Для оптимизации свойств новых адгезивов предстоит разработать подходы к регулированию баланса между когезионной прочностью и свободным объемом.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в следующих работах:

- 1 Chalykh A A , Chalykh A E No\iko\ MB Feldstein MM Pressure-Sensitive Adhesion in the Blends of Poly(N-vinyl pyrrolidone) and Poly(ethylene glycol) of Disparate Chain Lengths // J Adhesion, 78(8), 2002, p 667-694
- 2 Creton C, Roos A, Novikov MB Feldstein MM Viscoelasticity and tack of poly(N-vinyl pyrrolidone) - poly(ethylene glycol) blends // J Polym Sci , Polym Phys , 40, 2002, p 2395-2409
- 3 Novikov MB, Roos A Creton C Feldstein MM Dynamic mechanical and tensile properties of poly(N-vinyl pyrrolidone)—poly(ethylene glycol) blends // Polymer, 44 2003, p 3561-3578
- 4 Novikov M B Borodulina T A Kotomin S V Kulicukhin V G Feldstein M M Relaxation properties of pressure sensitive adhesives upon withdrawal of bonding pressure // J Adhesion 81 2005 p 1-31
- 4 Novikov MB Feldstein MM Rubber-like elasticity and fracture of H-bonded network in adhesive hydrogels under tensile stress / Proceed 25th Annual Meeting Adhesion Soc and 2nd World Congress on Adhesion and Related Phenomena, February» 2002, Orlando, FL, vol 2 (Poster Presentations), p 93-95
- 6 Novikov MB Borodulina TA Kotomin SV Kulicukhin VG Feldstein MM Relaxation times featured for pressure sensitive adhesives / Proceed 26th Annual Meeting of the Adhesion Soc , February 2003, Myrtle Beach, SC, (Oral presentation), p 402-404.
- 7 Creton C Roos A Novikov MB Feldstein MM Small and large strain mechanical properties of a model hydrophilic Adhesive Gel / Proceed 26th Annual Meeting of the Adhesion Soc , February 2003, Myrtle Beach, SC, (Oral presentation), p 34-36

8. *Novikov M.B., Feldstein M.M., Creton C.* Contributions of polymer chain entanglements and hydrogen bonding to adhesive and mechanical properties of poly(N-vinylpyrrolidone) blends with Poly(ethylene glycol)./ Proceed. 27th Annual Meeting of the Adhesion Soc, February 2004, Wilmington, NC, (Oral presentation), p. 379-381.
9. *Feldstein M.M., Novikov M.B., Valuev I.L., Singh P., Faasse A.L., Cleary G.W.* Corplex™ Adhesive Polymers for Skin and Mucosal Applications: Hydrogen Bonding versus Covalent Crosslinks / Transactions 31st Annual Meeting Control. Release Soc, June 12-16, 2004, Honolulu, Hawaii, USA, # 441
- Ю. *Новиков М.Б., Фельдштейн М.М., Механические свойства смесей поливинилпирролидона и полиэтиленгликоля при одноосном растяжении / материалы 21 Симпозиума по реологии «Реологическое общество им. Г.В. Виноградова» 24-29 июня, г. Осташков, 2002, с. 73.*
- п. *Новиков М.Б., Фельдштейн М.М., Куличихин В.Г. Влияние различных типов сеток на адгезионные и механические свойства гидрофильного адгезива на основе смеси поли (N-винилпирролидона) (ПВП) и полиэтиленгликоля (ПЭГ) /материалы 22 Симпозиума по реологии «Реологическое общество им. Г.В. Виноградова» 21-26 июня, г. Валдай, 2004, с. 91.*

055(02)2

Ротапринт ИКИ РАН
Москва, 117997, Профсоюзная 84/3

Подписано к печати 03.02.2005

Заказ 1982 Формат 70 x 108/32 Тираж 100 1,0 уч.-изд.л.

02.00

312

22 APR 2005