

УДК 541(64+49)

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СМЕСЯХ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ¹

© 1999 г. М. М. Фельштейн, Т. Л. Лебедева, Г. А. Шандрюк,
С. В. Котомин, С. А. Купцов, В. Е. Игонин, Т. Е. Гроховская, В. Г. Куличихин

Совместная лаборатория биоадгезионных полимеров
и терапевтических систем Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева
Российской академии наук и Акционерного общества "Биотехнология"
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 17.12.98 г.
Принята в печать 04.02.99 г.

Методами ДСК, ИК-фурье спектроскопии, реологии и РСА исследованы совместимость и механизм взаимодействия высокомолекулярного поли-N-винилпирролидона ($M_w = 1 \times 10^6$) с жидким ПЭГ ($M = 400$) в смесях, полученных высушиванием растворов исходных компонентов в общем растворителе (этиловый спирт). Растворимость поли-N-винилпирролидона в ПЭГ 400 является результатом образования водородных связей между карбонильными группами звеньев поли-N-винилпирролидона и концевыми гидроксилами коротких цепей ПЭГ. Диметиловый эфир ПЭГ 400 не совместим с поли-N-винилпирролидоном. Механизм смешения указанных полимеров представляет собой двустадийный процесс. Первая стадия (пластификация и комплексообразование) сопровождается резким падением температуры стеклования смеси (более чем на 200°C) и значительным увеличением доли свободного объема. Эта стадия завершается при достижении состава композиции, при котором 15 макромолекул ПЭГ 400 приходится на 100 звеньев поли-N-винилпирролидона (36 мас. % ПЭГ). Последующее смешение полимеров можно рассматривать как стадию набухания и постепенного растворения в жидком ПЭГ 400 комплекса поли-N-винилпирролидон–ПЭГ, сформированного на предыдущей стадии. Результатом связывания звеньев макромолекул поли-N-винилпирролидона с концевыми гидроксилами ПЭГ является образование гибкой сетки, придающей материалу свойства эластомера, подобного слабосшитым каучукам.

Смешение полимеров является распространенным методом получения материалов со свойствами, промежуточными между свойствами исходных компонентов [1,2]. Поскольку изменение энтропии при смешении макромолекул как правило значительно меньше энтропии смешения молекул низкомолекулярных веществ, фактором, определяющим термодинамическую совместимость смесей полимеров, является отрицательное изменение энталпии. Такое экзотермическое смешение наблюдается обычно при специфическом взаимодействии между макромолекулами компонентов, например при образовании водородных или ионных связей. Снижение ММ одного из компонентов также способствует их смешению [3].

В относительно редких случаях, когда, например, полимерные компоненты смеси способны образовывать друг с другом интерполимерные комплексы, представляющие собой новые химические соединения, смешение полимеров может приводить к появлению материалов с качественно новыми свойствами. Интерполимерные комплексы образуются за счет кооперативного связывания звеньев комплементарных макромолекул, таких как разноименно заряженные полиэлектролиты [4] или полимеры, звенья которых способны образовывать друг с другом водородные связи [5]. Они применяются в промышленности и медицине, например, в качестве флокулянтов при очистке сточных вод [6] или носителей лекарственных веществ при создании пероральных препаратов пролонгированного действия [7]. Такие поликомплексы получают смешением растворов исходных компонентов или матричной полимеризацией

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда гражданских исследований и разработок США (CRDF) (грант RN2-409).

одного компонента на макромолекулах другого. Механизм их образования и свойства в растворах изучены детально [8], тогда как физические свойства поликомплексов в твердой фазе остаются недостаточно исследованными.

Как было недавно показано [9], поли-N-винилпирролидон (**ПВП**) и ПЭО примерно одинаковых ММ ($(2.4\text{--}3.5) \times 10^4$) практически несовместимы друг с другом в смесях, полученных в результате сушки их растворов в общем растворителе (хлороформ). Это не удивительно, поскольку звенья ПВП и ПЭО содержат лишь электронодонорные функциональные группы (карбонил амидной связи в пирролидоновом кольце ПВП и атом кислорода оксиэтиленовых звеньев ПЭО). Азот амидной связи ПВП недоступен для связывания вследствие экранирования основной цепью и пирролидоновым кольцом в боковой цепи [10]. Таким образом, макромолекулы ПВП и ПЭО не являются комплементарными, а конкурируют друг с другом за образование водородных связей с такими донорами протонов как, например, ПАК и полиметакриловая кислота (**ПМАК**) [11]. Показано, что ПВП вытесняет ПЭО из его стехиометрических комплексов с поликислотами в водных и водно-органических растворах [12, 13].

Картина коренным образом меняется, если заменить высокомолекулярный ПЭО на его жидкий олигомерный аналог (**ПЭГ**) с $M < 1000$. Короткоцепной ПЭГ можно рассматривать как телехелик, несущий на концах цепи две реакционноспособные протонодонорные гидроксильные группы. Их вкладом в совместимость короткоцепного ПЭГ с другими полимерами нельзя пренебречь. При комнатной температуре стеклообразный ПВП способен легко растворяться в избыточном (например, пятикратном) количестве жидкого ПЭГ 400, давая истинные, прозрачные растворы [14]. При относительно небольших концентрациях в смеси ПЭГ 400 пластифицирует стеклообразный ПВП. При этом совместимые смеси ПВП–ПЭГ обнаруживают качества, не свойственные исходным полимерам: высокую эластичность, присущую вулканизированному каучуку, а также липкость и способность давать прочные адгезионные соединения с субстратами самой разнообразной природы – стеклами, металлами, камнем, полимерными пленками, резиной, кожей человека и другими биологическими тканями [15, 16]. Это позволило нам предположить наличие специфического взаимодействия между высокомолекулярным ПВП и короткоцепным ПЭГ 400, механизм которого в существенной степени определяется вкладом концевых групп ПЭГ.

Гидрогели на основе смесей ПВП с ПЭГ 400 в настоящее время находят все более возрастающее применение в медицине как универсальные диффузионные матрицы для контролируемой трансдермальной подачи лекарственных веществ различной структуры, физико-химических свойств и терапевтической активности [17–19]. Главное функциональное свойство таких матриц – контроль скорости высвобождения растворенных в них лекарственных веществ, которая определяется диффузионной подвижностью сегментов макромолекул, а также адгезия по отношению к коже [20].

Хорошо известно, что физические свойства полимерных материалов в конечном счете являются функцией их молекулярной и надмолекулярной структуры. Следовательно, чтобы управлять функциональными свойствами диффузионных матриц ПВП–ПЭГ необходимо понять механизм смешения компонентов, природу и молекулярную структуру продуктов взаимодействия полимеров, а также исследовать зависимость различных физических свойств смесей от их состава и строения. Настоящая работа суммирует наши представления о механизме взаимодействия ПВП с ПЭГ 400 и структуре образующегося комплекса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

В работе использовали высокомолекулярный ПВП ($M_w \geq 1 \times 10^6$, $[\eta] = 1.7\text{--}2.3$ дL/g) производства Болоховского химкомбината (Россия) и ПВП марки Kollidon K 90 ($M_w = 1 \times 10^6$) производства компании BASF (Германия). По результатам настоящего исследования существенных различий между этими образцами не выявлено, исключая степень гидратации. При получении смесей ПВП с ПЭГ различия корректировали, рассчитывая состав композиции на массу сухого ПВП. Низкомолекулярная фракция ПВП с $M_w = (2\text{--}8) \times 10^3$ получена с Болоховского химкомбината. ПЭГ 400 (Lutrol E 400) поставлен компанией BASF. Диметиловый эфир ПЭГ 400 (**ДМПЭГ**) получен компанией "Fluka" (Германия). Содержание абсорбированной воды в нем и в ПЭГ 400 не превышало 1%. Все исходные продукты использовали без дополнительной очистки.

Смеси ПВП с ПЭГ 400 и его эфиром, охватывающие широкий диапазон композиций, готовили растворением полимерных компонентов в этиловом спирте с последующей сушкой при 25°C до полного испарения растворителя. О степени готовности образцов судили, сравнивая массу смеси с массой исходных полимерных компонентов с

учетом их влажности. В зависимости от массы и толщины слоя образцов процесс сушки занимал от одной недели до 3–4 месяцев. Равновесная влажность приготовленных таким образом смесей, называемых в дальнейшем гидратированными смесями, составляла 7.22 ± 2.16 мас. %. Полученные значения равновесной степени гидратации смесей ПВП–ПЭГ типичны для гидрогелей такого гигроскопичного полимера, как ПВП. Так называемые сухие смеси, полученные досушиванием гидратированных до постоянной массы при 105°C , содержали $0.70 \pm 0.02\%$ абсорбированной воды. Чтобы минимизировать эффект колебаний влажности атмосферного воздуха на степень гидратации гидрогелей ПВП–ПЭГ [21], гидратированные образцы хранили при 25°C в эксикаторе над водным раствором серной кислоты плотности $1.335 \text{ г}/\text{см}^3$, который обеспечивает постоянное значение относительной влажности воздуха 50%. Степень гидратации образцов оценивали из термограмм ДСК по отношению энталпии испарения воды из смеси ПВП–ПЭГ к стандартной величине энталпии испарения чистой воды ($2255 \text{ Дж}/\text{г}$), а также по потере массы при высушивании. Результаты определения влажности образцов этими методами как правило различались не более, чем на 1%. Возможность использования стандартного значения энталпии испарения воды для определения влажности смесей ПВП–ПЭГ по термограммам ДСК была доказана также путем прямого сравнения данных ДСК с результатами термогравиметрического анализа тех же образцов.

Методы

ИК-фурье спектры снимали в вакууме при 2 мм рт. ст. на спектрометре “Brucker IFS-113v” с разрешением 1 см^{-1} и усреднением по 128 сканированиям. Образцы в виде пленок толщиной 10–15 мкм получали поливом на Si-пластины растворов в этаноле с последующей сушкой при комнатной температуре.

Разделение полос ИК-спектров смеси с целью идентификации вкладов комплекса проводили в соответствии с ранее описанной процедурой [22]. При смешении компонентов контуры полос ИК-спектров, соответствующие колебаниям взаимодействующих функциональных групп, приобретают как правило более сложную форму. Полосы ИК-спектров представляют собой суперпо-

зицию вкладов разных типов взаимодействия данной функциональной группы. Для разделения полос спектра на такие вклады строили зависимость второй производной оптической плотности от частоты колебаний. Эта процедура позволяет определить как число компонент, вносящих вклад в полосу спектра, так и их положение на шкале волновых чисел.

Исследования смесей с помощью ДСК выполняли на калориметре фирмы “Mettler TA 4000”, снабженном приставкой DSC-30 и калиброванном по индиию. Образцы исходных компонентов и их смесей массой от 10 до 30 мг помещали в кюветы, с крышкой с отверстием, обеспечивающим свободное испарение абсорбированной воды при нагревании смеси. Образцы взвешивали до и после каждого сканирования. Термограммы нагревания в области $-100\dots+250^\circ\text{C}$ получали при сканировании со скоростью 20 град/мин. За температуру стеклования принимали середину температурного интервала скачка теплоемкости. Температуры фазовых переходов (кристаллизации и плавления ПЭГ или его эфира, а также испарения воды) определяли по положению соответствующих пиков с использованием сервисных программ прибора.

Дифференциальный ТГА исходных компонентов и их смесей выполняли на термогравианализаторе “Mettler TG 50” при нагревании образцов от 25 до 200°C со скоростью 10 град/мин.

Вязкоупругие свойства гидрогелей ПВП–ПЭГ исследовали методом плоскопараллельного сжатия с помощью высокоточного линейного дилатометра на базе термомеханического анализатора ДТМД, описанного ранее [23]. Метод позволяет одновременно измерить ряд важных реологических характеристик гидрогелей в ходе единого испытания на одном образце. При фиксированной нормальной нагрузке от 1 до 500 г, приложенной к цилиндрическому кварцевому штоку диаметром 6 мм с плоской поверхностью, образец гидрогеля сжимали, регистрируя перемещение штока с точностью до 1 мкм. В этом режиме возможно измерение кривых текучести и предела текучести образцов, обладающих вязкостью от 10 до 10^7 Па с в интервале скоростей сдвига $1\dots10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и сдвиговых напряжений $10^2\dots10^4 \text{ Па}$. Предел текучести определяли как критическую величину усилия сдвига, при котором образец утрачивает текучесть. После снятия сжимающей нагрузки со штока образец претерпевал релаксацию деформации, приподнимая

пластину, что позволило рассчитать податливость и релаксационный модуль [24]. Величину релаксационного модуля и времени релаксации гидрогелей оценивали методом моделирования зависимости модуля смеси ПВП–ПЭГ от времени по программе, описанной Gordon и Show [25].

Рентгеноструктурные исследования выполняли при комнатной температуре на установке ДРОН-3 (излучение CuK_α , фокусирующий монохроматор на первичном пучке, съемка на прохождение) в Московском педагогическом государственном университете. Образцы в виде пленок толщиной 1 мм получали высушиванием соответствующих растворов в этиловом спирте. Дифрактограммы жидкого ПЭГ получали в кюветах с окнами из пленки ПЭТФ толщиной 4 мкм, не рассеивающей рентгеновские лучи.

Оптическую поляризационную микроскопию пленок ПВП–ПЭГ применяли с целью обнаружения их оптической анизотропии при комнатной температуре, используя при этом микроскоп "Rola L 213".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вклад концевых гидроксильных групп ПЭГ в его совместимость с ПВП

Термограммы ДСК нагревания равновесно гидратированных образцов ПВП, ПЭГ 400 и их смесей, представленные на рис. 1, позволяют охарактеризовать фазовое состояние продуктов смешения компонентов. Термограмма первого сканирования исходного ПВП обнаруживает лишь широкий симметричный эндотермический пик испарения воды при 100°C. Равновесное содержание воды в полимере, рассчитанное по энталпии соответствующего пика, составляет 13.2 мас. %. Это значение в точности совпадает с величиной влагосодержания ПВП, рассчитанной по потере массы того же образца при высушивании в ходе сканирования, что свидетельствует о правомерности отнесения данного пика к процессу испарения воды. Отсутствие эндотермического пика плавления воды в области около 0°C указывает на то, что вся сорбированная вода связана со звеньями ПВП. Повторное сканирование уже не показывает наличия воды в высушенном в ходе первого сканирования полимере и позволяет выявить переход через стеклование ($T_c = 168^\circ\text{C}$, $\Delta C_p = 0.26 \text{ Дж/г К}$).

По сравнению с ПВП исходный ПЭГ значительно менее гидратирован (влагосодержание 1.1%), однако сдвиг пика испарения воды к 127°C свидетельствует о ее прочном связывании (рис. 1). Пик плавления использованного в работе образца ПЭГ 400

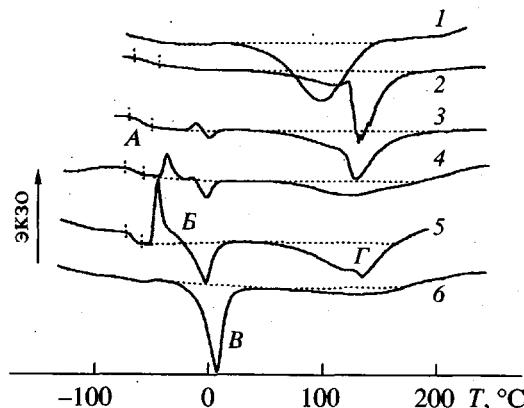


Рис. 1. Термограммы ДСК нагревания ПВП (1), ПЭГ (6) и их смесей равновесной влажности. Состав смесей 36 (2), 53 (3), 69 (4) и 85 мас. % ПЭГ (5). Значения теплового потока нормированы в расчете на навеску 10 мг. А – стеклование, Б – кристаллизация ПЭГ, В – плавление ПЭГ, Г – испарение воды.

приходится на 6°C. ПЭГ – высококристаллический полимер, и в связи с этим определение его температуры стеклования по данным ДСК сопряжено с некоторыми трудностями, поскольку при возрастании степени кристалличности полимеров скачок теплоемкости в интервале стеклования исчезает. Чтобы заметить интервал стеклования на термограмме ПЭГ, необходимо понизить кристалличность образца полимера. Для этого мы воспользовались увлажнением ПЭГ. Введение даже небольшого количества воды (3.7%) приводит к выявлению интервала стеклования ($T_c = -71^\circ\text{C}$, $\Delta C_p = 0.49 \text{ Дж/г К}$).

Смешение ПВП с ПЭГ приводит к резкому падению температуры стеклования смеси от T_c ПВП до T_c ПЭГ по мере роста концентрации ПЭГ в смеси (рис. 2). Наличие единственной температуры стеклования, зависящей от состава смеси, является свидетельством совместимости полимерных компонентов; ПЭГ пластифицирует ПВП. Наблюдаемый экзотермический пик и сопряженная с ним высокотемпературная эндотерма, лежащая при $T > T_c$, характеризуют соответственно процессы кристаллизации и плавления ПЭГ в смесях с ПВП. Высокотемпературный эндотермический пик при $T \geq 100^\circ\text{C}$, энталпия которого пропорциональна содержанию влаги в композиции, отражает испарение воды. Отсутствие замерзающей воды вплоть до достижения ее концентрации около

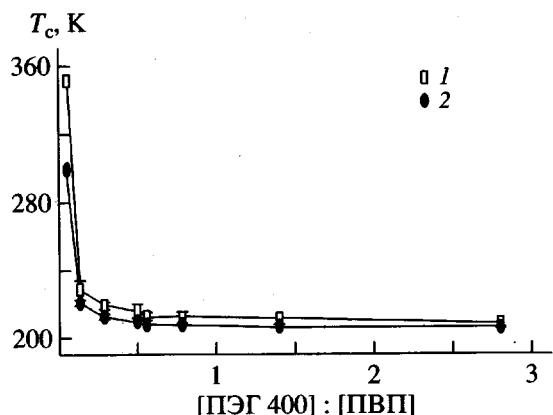


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования сухих (1) и равновесно гидратированных (2) смесей ПВП–ПЭГ от состава композиции, выраженной в количестве молей ПЭГ 400, приходящихся в смеси на 1 моль мономерных звеньев ПВП.

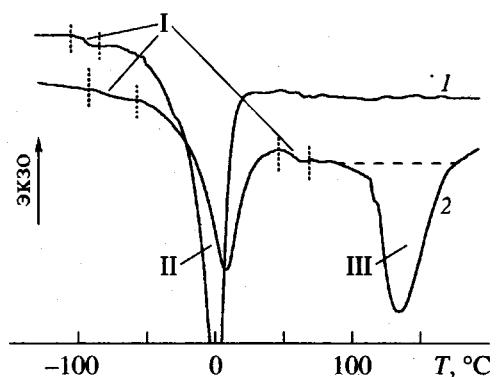


Рис. 3. Термограммы нагревания образцов массой 10 мг ДМПЭГ 400 (1) и его смеси с ПВП (2), содержащей 67.9 мас. % ДМПЭГ (влажность смеси 4.5 %). I – стеклование, II – плавление ДМПЭГ, III – испарение воды.

35 мас. % указывает на полное ее связывание и высокую абсорбирующую способность композиции.

Кристаллическая и аморфная фазы находятся в равновесии друг с другом, на которое влияет состав и степень гидратации смеси. Кристаллическая фаза ПЭГ появляется лишь в смесях, содержащих его избыток (более 50%). Ранее нами было показано [26], что температура кристаллизации ПЭГ в процессе нагревания закаленных смесей при сканировании определяется температурой стеклования композиции. Эта зависимость может быть

выражена в аналитической форме через энергию активации вязкого течения. Высокая вязкость смесей при температуре стеклования препятствует росту кристаллической фазы внутри аморфной. Количество воды, абсорбированной смесями ПВП–ПЭГ, в свою очередь определяется составом композиции [21, 27] и сложным образом воздействует на параметры фазовых и релаксационных переходов: температуру, теплоту и энтропию плавления избыточного ПЭГ, изменение теплоемкости в интервале стеклования смеси [28]. Детальное рассмотрение динамики равновесия фаз в смесях ПВП–ПЭГ выходит за рамки настоящей статьи. Обнаруженные взаимосвязи между термодинамическими параметрами фазовых переходов в совокупности с зависимостью этих параметров от состава композиции типичны для совместимых смесей полимеров.

Решающий вклад концевых гидроксильных групп низкомолекулярного ПЭГ в механизм его смешения с ПВП на молекулярном уровне становится понятным из сравнения фазового состояния смесей ПВП–ПЭГ 400 и ПВП–ДМПЭГ 400. Этерификация концевых групп ПЭГ 400 ведет к потере его совместимости с ПВП, о чем свидетельствует наличие двух переходов стеклования в смеси ($T_c = -85$ и 50°C), которые соответствуют аморфным фазам ДМПЭГ и гидратированного ПВП (рис. 3). Анализ энталпии пиков плавления ДМПЭГ в смесях с ПВП показывает, что в отличие от ПЭГ 400 весь содержащийся в композиции ДМПЭГ доступен для кристаллизации. Несовместимость ДМПЭГ с ПВП коррелирует с фазовой несовместимостью смесей ПЭО ($M = 3.5 \times 10^4$) с ПВП [9]. С увеличением молекулярной массы ПЭГ концентрация его концевых гидроксильных групп понижается, в результате чего ПЭГ перестает смешиваться с ПВП. Влияние молекулярной массы ПЭГ на его совместимость с ПВП рассмотрено нами отдельно [29].

Полученные данные дают основание предположить, что концевые гидроксильные группы короткоцепочного ПЭГ способны образовывать водородные связи со звеньями ПВП. Метод ИК-фурье спектроскопии обеспечивает прямое доказательство сделанному предположению. Образование водородных связей между функциональными группами комплементарных молекул проявляется в ИК-спектрах по сдвигу их характеристических частот колебаний в область более низких волновых чисел. Закон Гука применим в колебательной спектроскопии и позволяет оценить энергию образования связей между взаимодействующими группами по величине сдвига полосы, соответствующей

колебаниям Н-донорной группы, в данном случае – гидроксильной. В ИК-спектрах полосы колебаний гидроксильных групп проявляются в области 3600–3200 см⁻¹, тогда как соответствующие полосы карбонильных групп лежат между 1720 и 1650 см⁻¹ [30]. Анализ спектров исходных компонентов (рис. 4, 5) свидетельствует о том, что все карбонильные группы ПВП гидратированы, а концевые OH-группы жидкого ПЭГ 400 либо ассоциированы друг с другом с образованием циклических водородно-связанных структур, либо взаимодействуют с атомами кислорода оксиэтиленовых звеньев соседних цепей [31]. Смешение ПВП с ПЭГ 400 ведет к сдвигу полосы колебаний гидратированных карбонильных групп в звеньях ПВП с 1679 к 1655 см⁻¹ и соответствующему смещению полосы колебаний гидроксилов на концах цепей ПЭГ 3455 → 3332 см⁻¹; это указывает на образование сильных Н-связей между этими группами ($\Delta H = 21.42$ кДж/моль [32]).

Дифференциальный спектр комплекса ПВП–ПЭГ был получен вычитанием спектров исходных компонентов из спектра смеси. Полосы 1716, 1680 и 1650 см⁻¹ (рис. 4) соответствуют колебаниям свободных, а также слабо- и сильносвязанных в комплексе с ПЭГ карбонилов ПВП. В диапазоне колебаний OH-групп ПЭГ (рис. 5), полоса 3455 см⁻¹, отвечающая образованию водородных связей с оксиэтиленовыми звеньями соседних цепей [33], расщепляется на полосы 3600 и 3332 см⁻¹, которые соответственно отражают появление свободных и связанных в комплексе со звеньями ПВП концевых гидроксилов ПЭГ [31]. Следует особо подчеркнуть, что смешение ПВП с ПЭГ приводит к переориентации цепей ПЭГ, в результате которой концевые гидроксильные группы перестают ассоциироваться друг с другом и с оксиэтиленовыми звеньями соседних цепей. В то же время оксиэтиленовые звенья цепей ПЭГ, связанных в комплексе со звеньями ПВП, не вовлечены во взаимодействие с ПВП, а образуют ван-дер-ваальсовы связи со звеньями соседних цепей ПЭГ. Об этом свидетельствует отсутствие существенных различий между пятью характеристическими полосами ИК-спектров смеси ПВП–ПЭГ и исходного ПЭГ 400 в области 1200–1000 см⁻¹ [31].

Хотя связывание карбонильных групп ПВП с концевыми OH-группами ПЭГ и вызывает частичную дегидратацию звеньев ПВП, это не приводит к образованию свободной воды, что проявляется в отсутствии соответствующей полосы (3755 см⁻¹) в ИК-спектрах и отсутствии замерза-

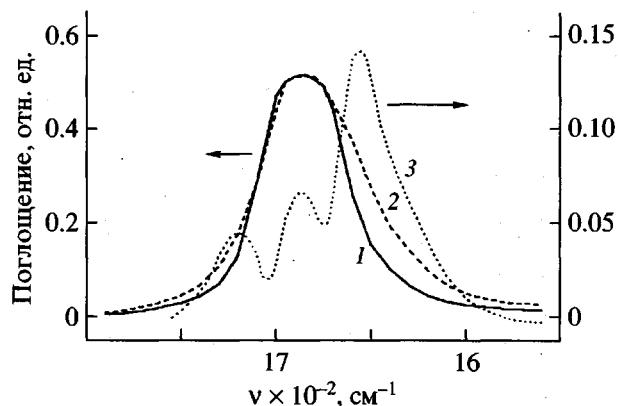


Рис. 4. ИК-фурье спектры ПВП (1), смеси ПВП–ПЭГ (36 мас. % ПЭГ) (2) и дифференциальный спектр комплекса ПВП–ПЭГ (3) в области колебаний карбонильной группы.

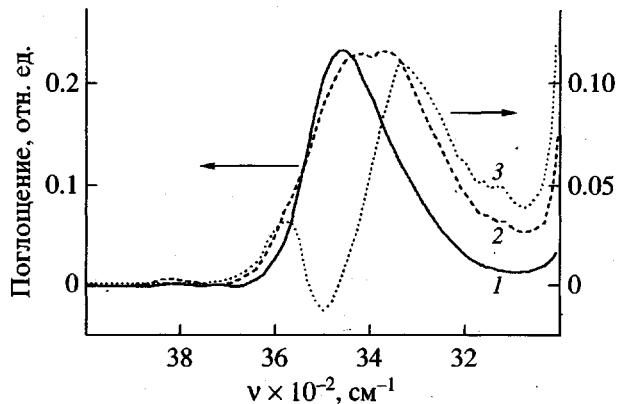


Рис. 5. ИК-фурье спектры ПЭГ (1), смеси ПВП–ПЭГ (36 мас. % ПЭГ) (2) и дифференциальный спектр комплекса ПВП–ПЭГ (3) в области колебаний гидроксильной группы.

щей воды в термограммах ДСК смесей ПВП–ПЭГ.

Логично предположить, что комплексообразование концевых гидроксильных групп коротких цепей ПЭГ с карбонильными группами звеньев значительно более длинных макромолекул ПВП должно приводить к формированию характерных супрамолекулярных структур типа той, что в упрощенном виде схематически изображена на рис. 6. Выстраивание каркаса из гибких цепей ПЭГ 400 внутри стеклообразного ПВП в свою очередь должно сопровождаться увеличением свободного объема и пластификацией ПВП. Метод ДСК позволяет проверить это предположение. Доказательство образования сетки в смесях

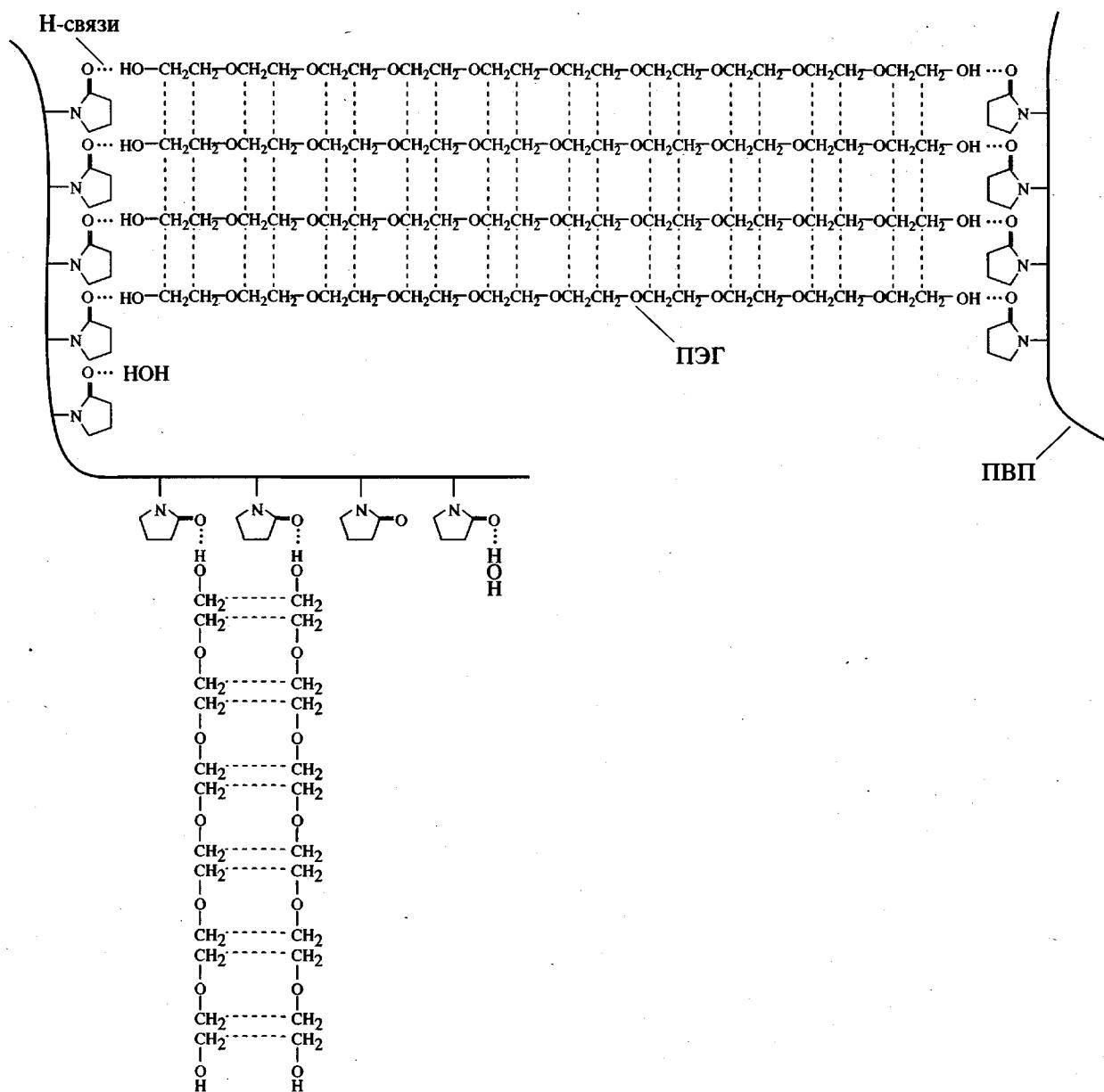


Рис. 6. Постулируемая структура комплекса высокомолекулярного ПВП и короткоцепочного ПЭГ.

ПВП-ПЭГ требует привлечения методов реологии полимеров. Наконец, данные об особенностях взаимной ориентации цепей ПВП и ПЭГ в комплексе могут быть получены с помощью РСА и поляризационной микроскопии. Результаты применения этих методов с целью обоснования строения комплекса ПВП-ПЭГ представлены ниже.

Механизм пластифицирующего действия ПЭГ и структура комплекса ПВП-ПЭГ

Эффект пластификации полимеров может быть оценен по снижению их T_c при смешении с

пластификатором. На рис. 2 приведена зависимость T_c сухих и равновесно гидратированных композиций ПВП-ПЭГ от количества молей ПЭГ 400, приходящихся в смеси на 1 моль звеньев ПВП. Смешение ПВП с жидким ПЭГ 400 представляет собой двустадийный процесс. Пластификация ПВП протекает практически полностью на первой стадии, когда относительно небольшое количество пластификатора добавлено к ПВП ($[\text{ПЭГ } 400] : \text{ПВП}] \leq 0.15$). При этом T_c смеси падает более чем на 200°C , приближаясь к пределу, соответствующему T_c ПЭГ. Дальнейшее добавление ПЭГ 400 уже не сопровождается сколь-нибудь значительным

снижением T_c , и эта стадия может представлять собой процесс постепенного растворения комплекса ПВП–ПЭГ, сформированного на стадии пластификации в избытке пластификатора. Температуры стеклования сухих смесей ПВП–ПЭГ лишь незначительно превышают T_c гидратированных композиций, свидетельствуя, что вклад абсорбированной воды в процесс пластификации ПВП несравним с вкладом ПЭГ.

На молекулярном уровне пластификация полимеров заключается в существенном ослаблении либо разрушении межцепных связей под влиянием сорбции пластификатора. Согласно работе [34], T_c является функцией координационного числа мономерного звена макромолекулы Z и суммы энергий связи атомов, составляющих это звено $\langle D_0 \rangle$

$$T_c = 0.445 \frac{Z \langle D_0 \rangle}{R}, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная. Падение T_c с увеличением концентрации ПЭГ в смеси, таким образом, объясняется ростом свободного объема и понижением плотности упаковки звеньев макромолекул полимера, которое в свою очередь ведет к ослаблению взаимодействия между цепями ПВП. Доля флюктуационного свободного объема f в материале при температуре T легко может быть рассчитана из температуры стеклования смеси с помощью комбинации уравнений Вильямса–Ландела–Ферри и Дулиттла [35]

$$\begin{aligned} \ln \frac{\eta}{\eta_g} &= \frac{1}{f} - \frac{1}{f_g} = -\frac{N f_c}{f_g} \frac{T - T_c}{f_g / \Delta \alpha + (T - T_c)} = \\ &= -\frac{40.16(T - T_c)}{51.6 + (T - T_c)} \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь η и η_g – микровязкость полимера при температурах T и T_c соответственно, f_g – доля свободного объема в полимерном материале при T_c ($f_g \approx 0.025$), f_c – критический свободный объем, требующийся для совершения элементарного акта перемещения сегмента цепи макромолекулы, состоящего из N звеньев ($N f_c \approx 1$); $\Delta \alpha$ – скачок температурного коэффициента объемного расширения полимера при T_c ($\Delta \alpha \approx 4.8 \times 10^{-4}$ град $^{-1}$), T – температура. Зависимость свободного объема системы при 20°C от состава смесей ПВП–ПЭГ, оцененная по уравнению (2), показана на рис. 7. Следует отметить, что свободный объем смесей стеклообразного ПВП, содержащих даже относительно не-

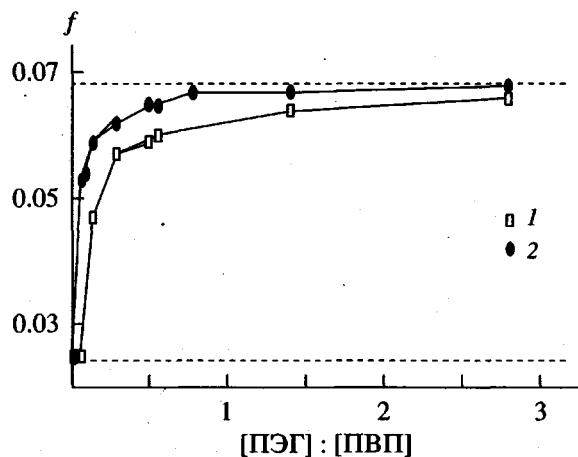


Рис. 7. Зависимость доли флюктуационного свободного объема от состава сухих (1) и влажных (2) смесей ПВП–ПЭГ при 20°C. Верхний предел соответствует свободному объему жидкостей (ПЭГ 400), нижний – стеклообразных полимеров (ПВП).

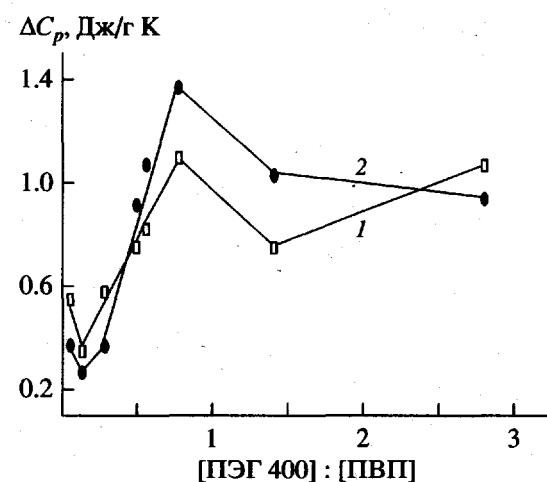


Рис. 8. Зависимость изменения теплоемкости при температуре стеклования сухих (1) и гидратированных (2) смесей ПВП–ПЭГ от их состава.

большое количество ПЭГ 400, приближается по своей величине к значениям, типичным для вязких жидкостей, к которым принадлежит ПЭГ 400.

Другим фундаментальным параметром, характеризующим стеклование полимеров, является величина изменения теплоемкости полимера ΔC_p при постоянном давлении в процессе его перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Зависимость ΔC_p от состава композиций ПВП–ПЭГ имеет сложный характер (рис. 8). Суммарное изменение теплоемкости полимера

при T_c является комбинацией конформационного и колебательного вкладов, а также вклада свободного объема [36]. Согласно Танака [37],

$$\Delta C_p = \left[\frac{d}{dT} RT^2 d \ln Z_{\text{конф}(T)} / n \right]_p - \left[\frac{d}{dT} RT^2 \frac{d \ln V}{dT} \right]_p + \frac{dH_0}{dT} + 1.5R, \quad (3)$$

где $Z_{\text{конф}(T)}$ – конформационная статистическая сумма изолированной цепи при температуре T ; V – мольный свободный объем, приходящийся на одну структурную единицу; n – степень полимеризации и H_0 – энергия молекулярной когезии звена полимера. Анализируя форму кривых, на рис. 8 с помощью уравнения (3), можно видеть, что начальное падение ΔC_p при добавлении ПЭГ к ПВП объясняется преобладающим вкладом увеличения свободного объема в полимере (рис. 7), тогда как дальнейший рост величины ΔC_p , по-видимому, является следствием усиления межмолекулярного взаимодействия между макромолекулами ПВП и ПЭГ при увеличении концентрации ПЭГ, гидроксильные группы которого способны образовывать водородные связи со звеньями ПВП. Наконец, некоторое снижение величины ΔC_p в области больших содержаний ПЭГ связано с повышением степени кристалличности смеси.

Анализ параметров стеклования как функции состава композиции ПВП–ПЭГ дает важнейшую информацию о механизме взаимодействия компонентов на молекулярном уровне. За последние годы предложен ряд уравнений, описывающих зависимость T_c полимеров от концентрации пластификатора, обзор которых дан в работе [38]. Большинство из этих уравнений не учитывает специфического взаимодействия полимера и пластификатора, в связи с чем отклонения экспериментальных данных от предсказанной зависимости рассматриваются как мера силы такого взаимодействия. Оценка композиционной зависимости T_c смеси ПВП с ПЭГ 400 в терминах этих уравнений, представленная в работе [39], свидетельствует о весьма сильном взаимодействии ПВП с ПЭГ 400 и образовании избыточного объема смешения на стадии пластификации, которая также может быть трактована как стадия формирования комплекса ПВП–ПЭГ. Показано, что стадию постепенного растворения пластифицированного ПВП в жидким ПЭГ 400 нельзя интерпретировать как продолжение смешения исходного

ПВП с ПЭГ, а скорее как смешение комплекса ПВП–ПЭГ с ПЭГ 400 [39]. Смесь ПВП–ПЭГ, содержащая 36 мас. % ПЭГ 400 ([ПЭГ 400] : [ПВП] = 0.15), соответствует границе между стадиями комплексообразования (пластификации) и дальнейшего растворения комплекса в жидким ПЭГ 400. Таким образом, состав данной композиции в наибольшей степени отвечает полностью сформированному комплексу ПВП–ПЭГ.

Результаты анализа эффекта пластификации ПВП короткоцепным ПЭГ подтверждают и детализируют наши представления о структуре и механизме образования комплекса ПВП–ПЭГ (рис. 6). Связывание концевых групп ПЭГ 400 со звеньями ПВП приводит к образованию сшивок между звеньями соседних цепей ПВП. Однако вследствие значительной длины и большой гибкости цепей ПЭГ 400, выступающих в качестве сшивок, образование сетки ПВП–ПЭГ не сопровождается уменьшением межцепных расстояний, отверждением материала и увеличением T_c . Наоборот, оно ведет к значительному повышению дополнительного свободного объема, который придает подвижность ветвям сетки и переводит стеклообразный ПВП в высокоЭластическое состояние при относительно малой концентрации пластификатора ([ПЭГ 400] : [ПВП] = 0.15).

Формирование свободного объема, снижающего T_c системы, является характерной особенностью сшивания цепей ПВП короткоцепным ПЭГ 400, отличающей сетчатый комплекс ПВП–ПЭГ от классических интерполимерных комплексов, получаемых за счет кооперативного образования водородных связей между звеньями комплементарных макромолекул. Межцепное сшивание в таких системах обычно сопровождается повышением T_c [40]. Сетка, образующаяся в системе ПВП–ПЭГ, представляет собой гибкий каркас цепей ПЭГ внутри ПВП, энергия когезии звеньев которого определяет высокое значение T_c этого полимера.

Характеристика сетки в смесях ПВП–ПЭГ

Для проявления текучести, т.е. способности к необратимой деформации в структурированных смесях полимеров, необходимо преодоление определенного энергетического барьера, связанного с разрушением этой структуры, например сетки водородных связей или сетки зацеплений. Предел текучести в подобных системах определяется как граничное механическое напряжение, выше которого происходит разрушение структуры материала и развивается (либо резко ускоряется)

процесс течения, а ниже него течение прекращается или резко замедляется. Величина предела текучести, таким образом, является фундаментальной характеристикой когезионной прочности материала. Предел текучести для структурированных жидкостей можно определить экспериментально как критическое значение напряжения сдвига из кривых течения, получаемых с помощью вискозиметрии.

Смесь высокомолекулярного ПВП с олигомерным ПЭГ 400, соответствующую по составу полностью сформированному комплексу ПВП–ПЭГ, можно рассматривать как 64%-ный раствор ПВП в жидком ПЭГ. В этом случае нужно принимать во внимание существование двух физических сеток в гидрогеле ПВП–ПЭГ: водородно-связанной сетки, образованной сравнительно короткими и гибкими цепями ПЭГ, сшивавшими звенья ПВП (рис. 6), и флюктуационной сетки зацеплений длинных цепей ПВП. Плотность водородно-связанной сетки, определяемая степенью связывания звеньев ПВП с гидроксильными группами ПЭГ, не должна существенно зависеть от молекулярной массы ПВП, тогда как вклад сетки физических зацеплений в когезионную прочность материала можно значительно ослабить или даже исключить за счет использования низкомолекулярной фракции ПВП.

На рис. 9 представлены кривые течения смесей высокомолекулярного ПВП ($M_w = 1 \times 10^6$) и его низкомолекулярной фракции ($M_w = (2-8) \times 10^3$) с 36 мас. % ПЭГ 400 ([ПЭГ 400] : [ПВП] = 0.15). Наличие ярко выраженного предела текучести для обеих смесей является доказательством их сетчатой структуры. Прочность сетки высокомолекулярного ПВП в ~60 раз больше, чем его низкомолекулярной фракции. Это характеризует существенный вклад сетки зацеплений цепей ПВП в когезионную прочность гидрогеля. При напряжениях сдвига, превышающих предел текучести, полимерная сетка начинает разрушаться, ее деформирование приводит к появлению необратимых деформаций, и материал переходит в состояние аномального неьютоновского течения. При дальнейшем повышении напряжения сдвига вязкость постепенно понижается и полимер переходит в режим установившегося течения, при котором вязкость гидрогеля больше не зависит от усилия сдвига и скорости деформации. Это состояние характеризуется значением вязкости, соответствующей предельной степени разрушения структуры полимерной сетки. Достижение установившегося течения отражает равновесие между процессами разрыва и восстановления связей между макромолекулами в смеси. В промежуточной области не-

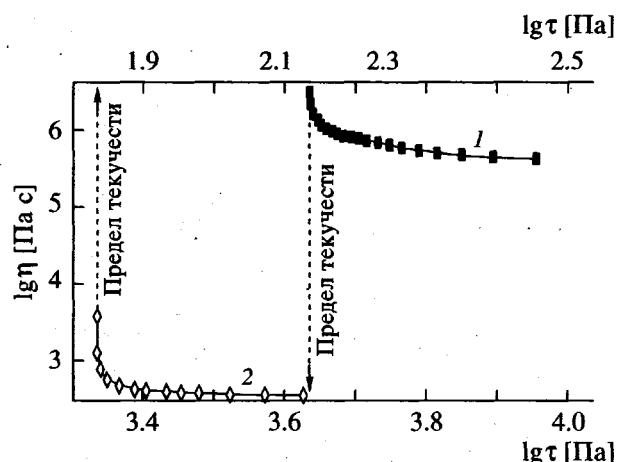


Рис. 9. Влияние молекулярной массы ПВП на кривые течения смесей состава [ПЭГ 400] : [ПВП] = 0.15 при 20 (1) и 25°C (2). 1 – высокомолекулярный ПВП, $M_w = 1 \times 10^6$; 2 – низкомолекулярный фракционированный ПВП, $M_w = (2-8) \times 10^3$.

ニュтоновского течения значение вязкости пропорционально плотности узлов сетки, уменьшаясь с их разрушением. Связывая вязкость с напряжением сдвига, кривые течения одновременно отражают плотность и прочность сетки [41].

Кривые течения на рис. 9 не являются полными. Показано, что увеличение скорости деформации и напряжения сдвига до 10^7 Па приводит к уменьшению вязкости смеси данного состава высокомолекулярного ПВП с ПЭГ 400 до 10^4 Па с, т.е. еще на два порядка. По-видимому, в области более высоких значений напряжения сдвига кривая течения имеет еще одну область аномального и установившегося течения. Подобные двуступенчатые кривые течения известны для некоторых ЖК-полимеров [42]. Можно предполагать, что две ступени кривой течения соответствуют процессам разрушения водородно связанный сетки и сетки зацеплений, времена релаксации и прочность которых значительно различаются.

Температурная зависимость предела текучести указывает на важную роль водородных связей в формировании сетки. При повышении температуры до 40°C величина предела текучести гидрогеля ПВП–ПЭГ практически не меняется. Дальнейший рост температуры приводит к постепенному снижению предела текучести. Начиная с 70°C он падает на два порядка и при достижении 135°C, когда водородные связи перестают существовать, вообще исчезает [24].

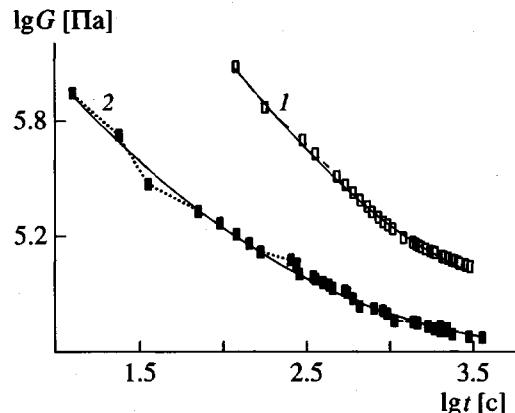


Рис. 10. Изменение модуля релаксации смеси ПВП-ПЭГ состава [ПЭГ 400]: [ПВП] = 0.15 при 20 (1) и 50°C (2) после снятия сжимающей нагрузки 1 и 0.5 Н соответственно. Точки – экспериментальные данные, кривые – результаты компьютерного моделирования по модифицированному уравнению Шассэ–Тирьона.

После снятия нормальной нагрузки со сжатого гидрогеля ПВП-ПЭГ он релаксирует подобно таким эластомерам, как спицовые каучуки, и релаксация деформации может быть измерена по кинетике подъема штока. Процесс релаксации изотермического модуля эластичности гидрогеля $E(t)$ описывается модифицированным уравнением Шассэ–Тирьона [43]

$$E(t) = E_e \frac{1 + (1 + u)(t/\tau)^{-m}}{1 + u(t/\tau)^{-m}}, \quad (4)$$

где E_e – равновесный модуль, τ – время релаксации, m – экспонента и u – индекс сетки. Величина m пропорциональна плотности сетки и расстоянию между ее узлами. Для спицовых каучуков $m = -0.1\text{--}0.3$. Физический смысл t^m – относительное неотрелаксированное напряжение через 1 с после снятия нагрузки. Параметр u соотносит модуль сетки (плато) E_N с равновесным модулем и общую плотность спиц v_N с плотностью сетки в состоянии механического равновесия v

$$\frac{E_N}{E_e} = \frac{1 + u}{u} = \frac{v_N}{v} \quad (5)$$

Для спицовых каучуков величина u изменяется от 0 (густоспицевые сетки) до 0.5 (слабоспицевые сетки). При $u = 0$ уравнение (5) сводится к первоначальному уравнению Шассэ–Тирьона [43], справедливому для густо спицевых сеток

$$E(t) = E_e[1 + (t/\tau)^{-m}] \quad (6)$$

Средняя ММ отрезка полимерной цепи между узлами сетки M_c может быть определена из E_N для слабо спицевых сеток и из E_e для густо спицевых [25].

Результаты компьютерного моделирования релаксации модуля эластичности гидрогеля ПВП-ПЭГ по уравнению (4) приведены на рис. 10. Точки соответствуют экспериментально измеренным значениям модуля, а сплошные линии – аппроксимации по уравнению (4). Модифицированная модель Шассэ–Тирьона достаточно хорошо описывает релаксацию деформации гидрогеля при $E_e = 6.41 \times 10^4$ Па, $\tau = 1810$ с и $m = 0.992$ при 20°C и $E_e = 3.65 \times 10^4$ Па, $\tau = 610$ с и $m = 0.696$ при 50°C. Для обоих образцов параметр u оказался равным нулю, свидетельствуя, что гидрогель ПВП-ПЭГ ведет себя как густо спицкий полимер. На это же указывают найденные значения экспоненты m . Таким образом, процесс релаксации деформации гидрогеля ПВП-ПЭГ описывается уравнением Шассэ–Тирьона в оригинальной форме (6). Однако величины равновесных модулей E_e для смеси ПВП-ПЭГ оказываются в 3–30 раз меньше значений равновесных модулей для слабо спицевых каучуков [25]. В отличие от ковалентно спицевых каучуков, водородно связанный сетка в гидрогеле ПВП-ПЭГ гуще, но ее механическая прочность ниже. Расчет средней ММ между узлами сетки в гидрогеле дает значения $M_c = 13.4 \times 10^4$ для образца при 20°C и $M_c = 2.6 \times 10^5$ при 50°C. Такие значения характерны для слабо спицевых сеток.

Упругость гидрогелей ПВП-ПЭГ является функцией не только их состава, но и степени гидратации. Гидратация ведет к набуханию сетки и уменьшению ее плотности. Анализ релаксации модуля эластичности сравнительно сухого гидрогеля, содержащего менее 3% воды, при 50°C показал, что модифицированная модель Шассэ–Тирьона адекватно описывает экспериментальные данные, давая значения $E_e = 1.74 \times 10^5$ Па, $\tau = 787$ с, $m = 1.318$, $u = 0.038$ и $E_N = 5.18 \times 10^5$ Па. Величина модуля сетки соответствует $M_c = 5.0 \times 10^4$.

Таким образом, уравнения (4) и (6), хорошо описывающие процесс релаксации ковалентно спицевых каучуков, дают аномально высокие значения экспоненты m , и лишь в принципе применимы для сетчатого гидрогеля ПВП-ПЭГ. Причина этого может заключаться как в физической природе сравнительно плотной, но механически непрочной водородно связанный сетки, так и в различии механизмов процесса релаксации напряжения в спицевых каучуках (метод, использованный при получении данных сравнения) и релаксации деформации в гидрогеле (метод, принятый в нашей

работе). По сути метод плоскопараллельного сжатия характеризует податливость материала. Известно [25], что модель Шассэ–Тирьона применима для описания релаксации податливости полимерных сеток при ползучести, однако этот вопрос еще недостаточно исследован. Тем не менее реологическое поведение гидрогелей ПВП–ПЭГ неоднозначно свидетельствует об их сетчатой структуре, подтверждая схему строения комплекса, изображенную на рис. 6.

Взаимное расположение цепей ПВП и ПЭГ в их комплексе

Концевые гидроксильные группы ПЭГ 400 разделены девятью оксиэтиленовыми звеньями, что позволяет им взаимодействовать с карбонилами ПВП практически независимо друг от друга. Относительно высокая T_c ПВП указывает на сильное когезионное взаимодействие его цепей. Резкое падение T_c и увеличение доли свободного объема при смешении ПВП с ПЭГ объясняется тем, что в результате комплексообразования цепи ПЭГ располагаются в среднем перпендикулярно соответствующим сегментам ПВП, выстраивая гибкий каркас между ними. Подобный механизм связывания ведет к утрате контактов между звеньями соседних цепей ПВП и к увеличению молекулярной мобильности сегментов макромолекул посредством преодоления сил их когезионного взаимодействия. При образовании водородной связи макромолекула ПЭГ может зафиксироваться на любом звене цепи ПВП. Однако диффузионная подвижность сегментов цепей полимерной смеси, T_c которых лежит ниже -40°C , и относительно короткое время жизни водородной связи позволяют связанным макромолекулам ПЭГ перемещаться от звена к звену ПВП, собираясь в энергетически более выгодные ассоциаты, подобно тем, что показаны на рис. 6. Движущей силой самоассоциации цепей ПЭГ является достижение возможности реализовать максимальное количество связей между звеньями соседних цепей. Аналогичные процессы самосборки описаны, например, при образовании электростатических комплексов ионогенных ПАВ с противоположно заряженными полиэлектролитами [44, 45].

Исходя из этих соображений, мы вправе ожидать наличия некоторого порядка в ориентации цепей ПВП и ПЭГ в их комплексе (рис. 6). При отрицательных температурах ПЭГ 400 переходит в кристаллическое состояние, в котором кристаллы образованы полностью выпрямленными цепями [46]. Следовательно, структуру, изображенную на рис. 6, при отрицательных температурах

можно трактовать как кристаллиты ПЭГ, на торцах которых концевые ОН-группы образуют водородные связи с карбонилами ПВП. Сорбция ПВП на гранях кристаллов ПЭГ способна понизить их свободную энергию и повысить температуру плавления. Такая тенденция действительно обнаружена для сухих смесей ПВП–ПЭГ [28]. При комнатной температуре ПЭГ 400 находится в состоянии расплава. Однако даже при переходе из кристаллического в жидкое состояние макромолекулы ПЭГ сохраняют параллельную ориентацию цепей.

Рентгенографические исследования показали [47], что в расплаве олигомеров ПЭГ упаковка цепей в базисной плоскости близка к гексагональной. Средние межплоскостные расстояния для “двумерной решетки” ПЭГ составляют ~ 0.434 нм, а их флуктуации ~ 0.08 – 0.15 нм. Размеры областей корреляции в плоскости, перпендикулярной направлению цепей, распространяются на 1–2 координационные сферы и охватывают около 20 цепей ПЭГ. Эти данные согласуются с полученными нацими результатами ИК-фурье спектроскопии жидкого ПЭГ 400, которые показывают высокую степень связывания концевых гидроксилов ПЭГ с атомами кислорода оксиэтиленовых звеньев соседних цепей в расплаве при сохранении связей между оксиэтиленовыми звеньями соседних цепей ПЭГ [31]. Понятно, что такое связывание должно вызывать ориентацию цепей, аналогичную той, что наблюдается в комплексе ПВП–ПЭГ. Таким образом, на основании постулированной молекулярной структуры комплекса ПВП–ПЭГ можно ожидать, что ориентация цепей ПЭГ 400 в комплексе должна либо соответствовать их ориентации в расплаве, либо обнаруживать более высокую упорядоченность. В то же время смешение с ПЭГ должно приводить к ликвидации межцепных контактов ПВП.

Поляризационная микроскопия исходного ПЭГ и его смесей с ПВП при комнатной температуре не показывает признаков оптической анизотропии, указывающих на существование достаточно крупных упорядоченных структур типа нематических жидкких кристаллов. Дифрактограмма ПВП (рис. 11) при 20°C характеризуется двумя широкими максимумами, локализованными при 11.3° и 21.3° , которые отвечают периодичности 0.718 и 0.417 нм. Согласно работам [48, 49], первый максимум связан в основном с межцепной интерференцией и периодичностью макромолекул ПВП, тогда как второй соответствует рассеянию на пиоролидоновых кольцах. Кривая рассеяния жидкого ПЭГ 400 имеет гало при 21.3° , обусловленное упорядоченностью параллельного расположения

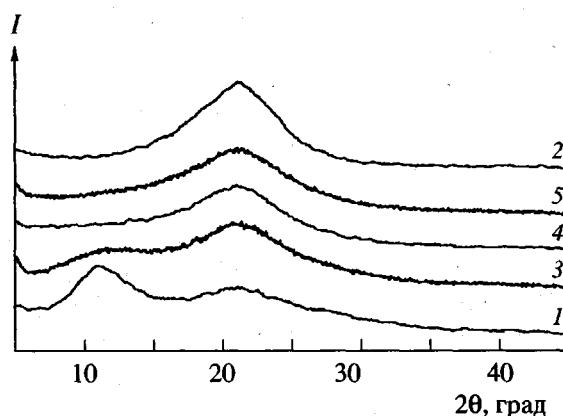


Рис. 11. Рентгеновские дифрактограммы ПВП (1), ПЭГ 400 (2) и их смесей, содержащих 36 (3), 53 (4) и 69 (5) мас. % ПЭГ при комнатной температуре.

цепей. Смешение ПВП с ПЭГ действительно приводит к быстрому уменьшению интенсивности гало при 11.3° , которое свидетельствует об ослаблении контактов между звеньями соседних цепей ПВП в результате образования каркаса цепей ПЭГ между ними и формирования свободного объема. Если для смеси, содержащей 36 мас. % ПЭГ, т.е. соответствующей по составу границе стадий комплексообразования (пластификации) и последующего смешения комплекса с жидким ПЭГ, межцепные контакты ПВП еще проявляются в виде плеча на кривой рассеяния, то дальнейшее набухание сетки комплекса в ПЭГ 400 полностью уничтожает их. При этом межцепные контакты звеньев ПЭГ, характеризуемые максимумами функции интенсивности при 21.3° , реализуются в полной мере в смесях любого состава. Данные РСА подтверждают модель взаимной ориентации цепей в комплексе ПВП-ПЭГ, показанную на рис. 6, и находятся в согласии с результатами ИК-фурье спектроскопии, указывающими на отсутствие взаимодействия между оксиэтиленовыми звеньями ПЭГ и звеньями ПВП, а также на ван-дер-ваальсовы связи между звеньями соседних цепей ПЭГ в комплексе.

Продукт образования водородных связей между гидроксильными группами на концах коротких цепей олигомера ПЭГ и карбонилами звеньев ПВП представляет собой комплекс, характеризуемый определенным составом и специфической молекулярной структурой. Гибкое каркасное строение этого комплекса определяет разнообразие его физических свойств. Например, наиболее выраженные адгезионные свойства демонстрируют именно те смеси, что по составу соответствую-

ют границе стадий комплексообразования и растворения комплекса в избытке ПЭГ [16]. Небольшое изменение состава в сторону уменьшения или увеличения содержания ПЭГ в смеси приводит к резкой потере адгезионной способности таких гидрогелей.

Авторы искренне признательны А.Е. Чалыху за его творческий вклад в данное исследование, а также Н.А. Платэ, А.Б. Зезину и профессору Рональду Сигелю за весьма полезное обсуждение результатов и продуктивные советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
2. Polymer Blends / Ed. by Paul D.R., Newmann S. New York: Acad. Press, 1978.
3. Липатов Ю.С. Физикохимия многокомпонентных полимерных смесей. Киев: Наукова думка, 1986. Т. 1, 2.
4. Кабанов В.А., Зезин А.В. // Makromol. Chem., Suppl. 1984. V. 6 P. 259.
5. Кабанов В.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
6. Калюжная Р.И., Хульчаев Х.Х., Касацкин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 257.
7. Кеменова В.А., Мустафин Р.И., Алексеев К.В., Скородинская А.М., Зезин А.Б., Тенцова А.И., Кабанов В.А. // Фармация. 1991. № 1. С. 69.
8. Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 183.
9. Cestros L.C., Quintana J.R., Fernandez J.A., Kartme I.A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. № 13. P. 2567.
10. Кирш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998.
11. Паписов И.М., Барановский В.Ю., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 9. С. 2104.
12. Паписов И.М., Литманович А.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 716.
13. Паписов И.М., Барановский В.Ю., Сергиева Е.И., Антипина А.Д., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 5. С. 1133.

14. *Buhler V.* Kollidon: Polyvinylpyrrolidone for the pharmaceutical industry. Ludwigshafen: BASF, 1996.
15. *Feldstein M.M., Igonin V.E., Grokhovskaya T.E., Platé N.A.* // Proc. Int. Symp. Control. Release Bioactive Mater. 1996. V. 23. P. 749.
16. *Feldstein M.M., Chalykh A.A., Chalykh A.E., Platé N.A.* // Proc. 4th Eur. Conf. Adhesion EURADH'98 – 1st World Congress Adhesion and Relative Phenomena WCARP-1. Garmisch-Partenkirchen, Germany: DECHEMA. 1998. V. 2. P. 157.
17. *Feldstein M.M., Tohmakhchi V.N., Malkhazov L.B., Vasilev A.E., Platé N.A.* // Int. J. Pharm. 1996 V. 131. № 2. P. 229.
18. *Feldstein M.M., Raigorodskii I.M., Jordanskii A.L., Hadgraft J.* // J. Control. Release. 1998. V. 52. № 1. P. 25.
19. *Feldstein M.M., Markin V.S., Jordanskii A.L., Hadgraft J., Platé N.A.* // J. Control. Release. 1997. V. 48. № 3. P. 361.
20. *Feldstein M.M., Igonin V.E., Grokhovskaya T.E., Lebedeva T.L., Kotomin S.V., Kulichikhin V.G., Platé N.A.* // Perspectives of Percutaneous Penetration / Ed. by Brain K.R., James V.J., Walters K.A. Cardiff: STS Publ. 1997. V. 5b. P. 228.
21. *Chalykh A.E., Chalykh A.A., Feldstein M.M.* // Proc. Int. Symp. Control. Release Bioactive Mater. (в печати).
22. *Lebedeva T.L., Zoubarev E.R., Rogovoi V.N., Talroze R.V.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 11. P. 3081.
23. *Котомин С.В., Куличихин В.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 12. С. 2079.
24. *Kotomin S.V., Igonin V.E., Feldstein M.M., Kulichikhin V.G., Platé N.A.* // Proc. Int. Symp. Control. Release Bioactive Mater. 1998 V. 25. P. 906.
25. *Gordon G.V., Show M.T.* Computer Programs for Rheologists. New York: Hanser Publ., 1994. P. 48.
26. *Igonin V.E., Feldstein M.M., Grokhovskaya T.E., Jordanskii A.L., Platé N.A.* // Proc. Int. Symp. Control. Release Bioactive Mater. 1997. V. 24. P. 449.
27. *Feldstein M.M., Grokhovskaya T.E., Igonin V.E.* // Proc. Int. Symp. Control. Release Bioactive Mater. 1998. V. 25. P. 902.
28. *Feldstein M.M., Grokhovskaya T.E., Igonin V.E.* // Proc. Int. Symp. Control. Release Bioactive Mater. 1998. V. 25. P. 904.
29. *Feldstein M.M., Shandryuk G.A., Platé N.A.* // Proc. Int. Symp. Control. Release Bioactive Mater. (в печати).
30. *Bellamy L.J.* Advances in Infrared Group Frequencies. Suffolk, Gr. Brit.: Methuen, 1968.
31. *Lebedeva T.L., Igonin V.E., Feldstein M.M., Platé N.A.* // Proc. Int. Symp. Control. Release Bioactive Mater. 1997. V. 24. P. 447.
32. *Иогансен А.В., Рассадин Б.В.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1969. Т. 11. № 5. С. 828.
33. *Prabhumirashi L.S., Jose C.I.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1975. V. 71. № 9. P. 1545.
34. *Аскадский А.Л., Матвеев Ю.И.* Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. С. 24, 48.
35. *Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
36. *Годовский Ю.К.* Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982. С. 40.
37. *Tanaka N.* // Polymer. 1978. V. 19. № 7. P. 770.
38. *Aubin M., Prud'homme R.E.* // Macromolecules. 1988. V. 21. № 10. P. 2945.
39. *Feldstein M.M.* // Proc. Int. Symp. Control. Release Bioactive Mater. 1998. V. 25. P. 848.
40. *Schneider H.A.* // Polymer. 1989. V. 30. № 5. P. 771.
41. *Виноградов Г.В., Малкин А.Я.* // Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
42. *Kulichikhin V.G., Volkov V.S., Platé N.A.* // Comprehensive Polymer Science / Ed. by Aggraval S., Russo S. Oxford: Pergamon Press, 1992.
43. *Chasset R., Thirion P.* // Proc. Int. Conf. Phys. Non-Cryst. Solids. New York: Elsevier, 1965, P. 345.
44. *Фельдштейн М.М., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Молек. биология. 1974. Т. 8. № 2. С. 218.
45. *Ponomarenko E.A., Waddon A.J., Bakeev K.N., Tirrell D.A., MacKnight W.J.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 12. P. 4340.
46. *Вундерлих Б.* // Физика макромолекул. М.: Мир, 1979. Т. 2. С. 216.
47. *Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.В., Кругляк Н.Е.* Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наукова думка, 1982. С. 95.
48. *Ruland W.* // Prog. Colloid and Polym. Sci. 1975. V. 57. № 1. P. 192.
49. *Killian H.G., Boueke K.* // J. Polym. Sci. 1962. V. 58. № 16. P. 311.

Complex Formation in Poly(vinyl pyrrolidone)–Poly(ethylene glycol) Blends

**M. M. Fel'dshtein, T. L. Lebedeva, G. A. Shandryuk, S. V. Kotomin, S. A. Kuptsov, V. E. Igonin,
T. E. Grokhovskaya, and V. G. Kulichikhin**

*Joint Laboratory of Bioadhesive Polymers and Therapeutic Systems,
Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis (Russian Academy of Sciences),
Biotehnologiya Joint-Stock Company,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

Abstract—The compatibility and mechanism of interaction of a high-molecular-mass poly(*N*-vinyl pyrrolidone) (PVP, $M_w = 1 \times 10^6$) and liquid poly(ethylene glycol) (PEG, $M = 400$) in the blends obtained upon drying solutions of the initial components in a common solvent (ethyl alcohol) were studied by DSC, FTIR spectroscopic, rheological, and X-ray diffraction (WAXS) techniques. The solubility of PVP in PEG-400 is related to the formation of hydrogen bonds between carbonyl groups of the PVP units and terminal hydroxyl groups of the short PEG chains. Dimethyl ester of PEG-400 is incompatible with PVP. The blending of PVP with PEG is a two-stage process. In the first stage (PVP plasticization and PVP–PEG complex formation), the glass transition temperature of the blend sharply drops (by more than 200°C) and the free volume fraction significantly increases. This stage terminates on reaching a composition comprising 15 PEG-400 macromolecules per 100 PVP units (36 wt % PEG). The subsequent stage can be considered as the swelling and dissolution of the PVP–PEG complex in liquid PEG-400. The binding of PVP units to terminal hydroxyl groups of PEG results in the formation of a flexible network, whereby the material acquires the properties of an elastomer similar to low-crosslinked rubbers.