

УДК 541.64:547.1'128

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИКАРБОНАТ-ПОЛИСИЛОКСАНОВОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДОМ И ПОЛИ-Н-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

© 2004 г. Г. Г. Никифорова*, И. М. Райгородский**, М. Н. Ильина*, А. Ф. Гришина**,
А. Г. Григорьев**, Е. С. Оболонкова***, В. М. Копылов****, В. С. Папков*

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Государственный научно-исследовательский институт медицинских полимеров
117246 Москва, Научный пр., 10

*** Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколова
Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

**** Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38

Поступила в редакцию 24.09.2003 г.
Принята в печать 17.02.2004 г.

Показано, что введение полиэтиленоксида и поли-Н-венилпирролидона в поликарбонат-полисилюксановый блок-сополимер позволяет существенно увеличить гидрофильность его пленок при сохранении их высокой газопроницаемости и хороших механических свойств. Проанализировано влияние морфологии смесевых пленок блок-сополимер-полиэтиленоксид и блок-сополимер-поли-Н-венилпирролидон, полученных из раствора в общем растворителе (метиленхлорид) на их физические свойства. Для оценки совместимости полимерных компонентов и установления влияния фазового распада в растворе на конечную морфологию смесевых пленок исследовано фазовое состояние тройной системы метиленхлорид-блок-сополимер-полиэтиленоксид в широком интервале составов.

В последнее время особый интерес вызывают полимерные материалы медицинского назначения, которые сочетают в себе хорошую газопроницаемость, гидрофильность и высокие механические характеристики.

Одним из перспективных подходов к решению этой проблемы и вообще к созданию новых композиционных полимерных материалов с различными функциональными свойствами является использование многокомпонентных полимерных смесей [1–3].

Известно, что свойства полимерных смесей зависят как от характеристик самих полимерных компонентов, так и от уровня их диспергирования друг в друге. В этом аспекте несомненный интерес представляют смеси гомополимеров с блок-сополимерами в связи с широкими возможностями регулирования совместимости, морфологии и

соответственно конечных свойств композиционных материалов.

Среди различных блок-сополимеров особого внимания заслуживают органо-силоxановые блок-сополимеры, в частности поликарбонат-полисилюксановые блок-сополимеры (ПКС). Эти блок-сополимеры с успехом используют в биологии и медицине, например для создания оксигенирующих мембран в аппаратах “искусственное легкое” и “дышащих” покрытий, способствующих заживлению ран и ожогов [4], а также в качестве имитаторов натуральной кожи для высвобождения лекарственных веществ [5]. Однако они проявляют ярко выраженные гидрофобные свойства, и придание им гидрофильности представляется важной научной и практической задачей.

В настоящей работе нами исследованы возможности направленной модификации свойств ПКС путем смешения их с гидрофильными поли-

E-mail: ggn@ineos.ac.ru (Никифорова Галина Григорьевна).

мерами – ПЭО и поли-N-винилпирролидоном (ПВП). Последние широко применяют в медицинской практике, поскольку являются плазмо(водо)растворимыми и гемосовместимыми полимерами, способными к комплексообразованию с лекарствами и биологически активными веществами.

Ниже представлены результаты изучения совместимости ПКС с ПЭО и ПВП, морфологии смесей, их механических характеристик, газопроницаемости, паропроницаемости и гидрофильтрующих свойств поверхности смесевых пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Блок-сополимер ПКС синтезировали по описанной ранее методике [6]; число ПК-блоков 7, число ПДМС-блоков 30. Использовали коммерческие ПЭО и ПВП. Молекулярная масса и некоторые характеристики [7] исследованных полимеров приведены в табл. 1.

Метиленхлорид очищали по стандартной методике.

Смешение компонентов проводили через раствор в метиленхлориде. Для этого готовили их совместные растворы концентрации 5 мас. % в метиленхлориде. Пленки толщиной 40 ± 5 мкм получали при температуре 25°C поливом на стекло или целлофан при медленном (в течение 2–3 дней) испарении растворителя. Полученные пленки сушили до постоянной массы в вакууме при 80°C.

Образцы исследовали методом фотоэлектронной спектроскопии на приборе ХСАМ фирмы "Katos" (Великобритания) в вакууме $\sim 10^{-10}$ мм рт. ст.; возбуждение фотоэлектронных линий осуществляли характеристическим излучением магния ($h\nu = 1253.6$ эВ). Количественный анализ проводили на основе интегральных интенсивностей фотоэлектронных линий. Распределение силоксанового компонента в приповерхностных слоях образца оценивали при двух углах выхода фотоэлектронов: 90° и 35°, что соответствует глубине анализируемого слоя 50 и 30 Å [8].

Краевой угол смачивания "сидящей" капли воды на поверхности образца измеряли с помощью горизонтального микроскопа с гoniометрической шкалой [9, 10].

Таблица 1. Некоторые характеристики исследованных полимеров

Полимер	n_D	Параметры растворимости $\delta \times 10^3 (\text{Дж}/\text{м}^3)^{0.5}$	$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	$M_n \times 10^{-3}$
ПК	1.589	20.1	1.20	–
ПДМС	1.406	14.6	0.98	–
ПКС	1.539	–	1.1	32*
ПЭО	1.507	20.6	1.24	20
ПВП	1.530	20.8	1.19	35

* $M_w = 53.3 \times 10^3$.

Деформационно-прочностные характеристики пленок определяли на испытательной машине UTS-10 с силовым датчиком 20N. Скорость растяжения образца составляла 50 мм/мин, базовая длина образца 50 мм.

Набухание пленок оценивали весовым методом при 25°C.

Газопроницаемость пленок по кислороду, диоксиду углерода и азоту определяли волюметрическим методом [11], а проницаемость по параметрам воды – гравиметрическим методом "стаканчика".

Микроструктуру пленок исследовали на сканирующем микроскопе фирмы "Jeol" JSM-5300 LV. Методика препарирования образцов для просмотра не отличалась от общепринятой.

Термомеханические характеристики образцов изучали на приборе УИП-70 при скорости нагревания 2.5 град/мин и нагрузке 0.1 МПа.

Температуру и теплоту плавления полимеров оценивали методом ДСК на приборе ДСМ-3 при скорости нагревания (охлаждения) 8 град/мин, массе образцов ~ 25 мг. За $T_{\text{пп}}$ принимали положение максимума пика плавления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку смесевые пленки получены методом полива на подложку из раствора в общем растворителе, нами было исследовано фазовое состояние тройной системы метиленхлорид–ПКС–ПЭО при 25°C. Мутность растворов и пленок определяли визуально. На рис. 1 представлена диаграмма состояния этой системы. Видно, что область истинных растворов очень узкая. Основное

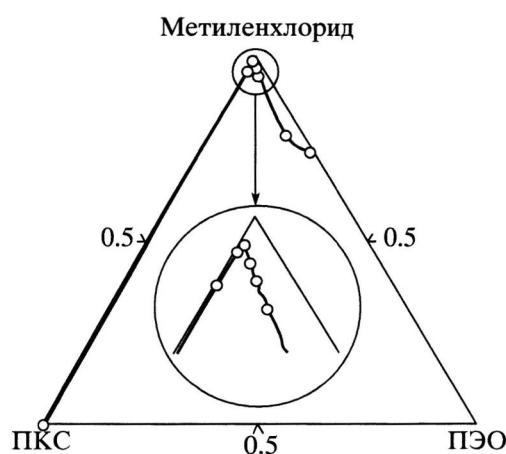


Рис. 1. Диаграмма состояния системы метиленхлорид-ПЭО-ПКС при 25°C. На врезке показана область, близкая к критической точке.

концентрационное поле диаграммы занимает область гетерофазных структур.

Показано, что только при соотношении ПКС : ПЭО = 99 : 1 смесевая пленка, полученная из метиленхлорида, прозрачна. Отметим, что

прозрачность этой пленки необязательно свидетельствует о совместности обоих компонентов. Известно, что прозрачность пленок может быть связана как с истинной термодинамической совместимостью полимеров, так и с наноразмерами одной из дисперсных фаз (менее 100 нм), обусловленными специфическими условиями равновесия [1, 2].

Ранее [2, 3] нами было показано, что возможно образование прозрачных смесевых пленок и при большем содержании инородного гомополимера, не совместимого с блоками в блок-сополимере. Не исключено, что в растворе макромолекулы ПЭО способны частично “входить” в клубки молекул ПКС. Возможно, что при быстром испарении растворителя при пленкообразовании такая структура “замораживается”, т.е. прозрачность пленки является следствием незавершенного фазового расслоения (“псевдосовместимости”).

На микрофотографиях, представленных на рис. 2, видно, что введение гидрофильных компонентов в ПКС приводит к существенному изменению структуры пленок. При содержании в смеси

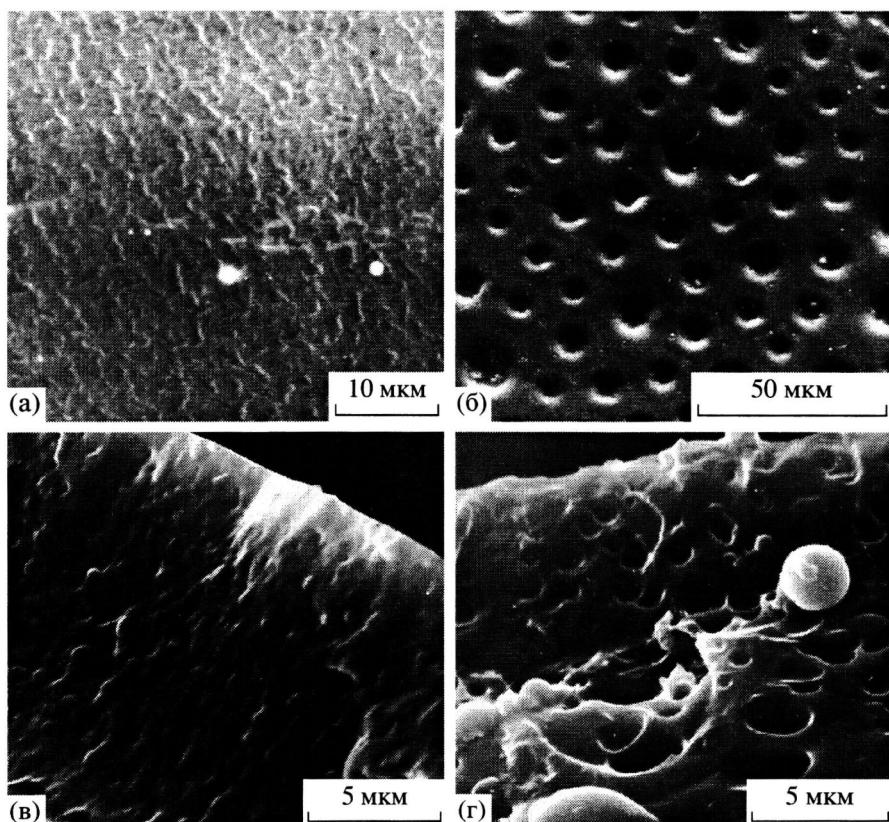


Рис. 2. Электронные микроскопии свободных поверхностей (а, б) и поверхностей сколов (в, г) смесевых пленок, содержащих 5 мас. % ПЭО (а, в) и 20 мас. % ПВП (б, г).

5 мас. % ПЭО или ПВП (рис. 2а) на свободной поверхности пленки появляются характерные текстурированные удлиненные образования, состоящие из отдельных сегрегированных частиц размером $\sim 0.5\text{--}1$ мкм, а при содержании 20 мас. % ПЭО и ПВП (рис. 2б) на поверхности видны достаточно регулярно расположенные сферические образования диаметром порядка ~ 7 мкм. Аналогичные образования наблюдаются и на поверхности сколов пленок (рис. 2в, 2г). Их размеры изменяются в интервале от ~ 0.5 мкм при содержании гидрофильного компонента 5 мас. %, и 3–5 мкм при концентрации его 20 мас. %. Очевидно, что подобная структура пленки связана с фазовым распадом раствора компонентов в процессе испарения растворителя. Такая морфология, как известно, характерна для гетерогенных полимерных тел, образующихся при распаде неравновесных растворов полимеров на две фазы [12].

Гетерогенная структура смесевых пленок определяет их деформационное поведение при термомеханических исследованиях. Согласно данным работы [13], в блок-сополимерах только блоки ПЭО низкой ММ ($\sim 4 \times 10^3$) совместимы с блоками ПК. Температура стеклования ПК-блока исследованного нами ПКС находится в районе 100°C (рис. 3). При смешении ПКС с ПЭО ($M \sim 2 \times 10^4$) температура стеклования микрофазы ПК, как и следовало ожидать, не изменяется. Термомеханические кривые исходного ПКС характеризуются постепенным развитием необратимой деформации выше T_c . Это связано с тем, что выше T_c ПК-блоков физические узлы в ПКС разрушаются, и он приобретает способность течь. Введение ПЭО в ПКС приводит к появлению S-образной ступени развития деформации на термомеханических кривых (рис. 3), которая с увеличением содержания гидрофильного компонента становится выше и смещается в сторону более низких температур. Появление этой ступени не связано с понижением T_c ПК-блока, которая, согласно данным ДСК, остается неизменной, а обусловлена уменьшением модуля упругости смесевого образца после плавления дисперсных частиц ПЭО ($T_{\text{пл}} = 48.1^\circ\text{C}$, $\Delta H_{\text{пл}} = 36$ Дж/г). Вторая стадия развития деформации в этих системах связана, как и в случае чистого блок-сополимера, с распадом физических узлов после расстекловывания блоков ПК.

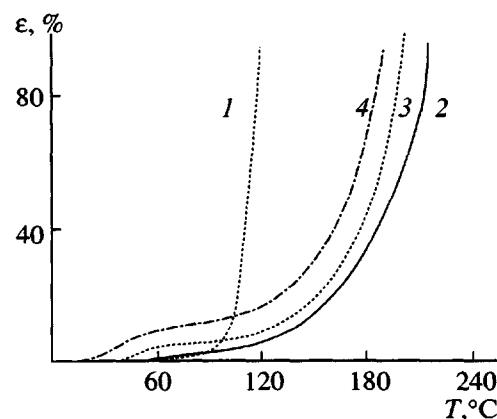


Рис. 3. Термомеханические кривые ПК-блока с $M = 2 \times 10^3$ (1), ПКС (2) и смесей ПКС : ПЭО = 99 : 1 (3) и 90 : 10 (4).

Введение ПЭО и ПВП в ПКС существенно сказывается на его деформационно-прочностных характеристиках (рис. 4). Это проявляется в падении начального модуля упругости, предела вынужденной эластичности и разрывного напряжения. Интересно отметить, во-первых, что добавление 1 мас. % ПЭО приводит к уменьшению предела вынужденной эластичности и модуля упругости в ~ 2 раза (рис. 5) и, во-вторых, при более высоком содержании ПЭО (15–30 мас. %) все кривые растяжения группируются достаточно близко друг к другу. В случае ПВП наблюдается аналогичная картина (рис. 4б). Изменение механического поведения блок-сополимера, содержащего фазы ПЭО и ПВП, можно связать с изменением морфологии сополимера на микронном уровне – появлением микровключений фаз гомополимеров. Однако резкое понижение механических характеристик при введении 1 мас. % гидрофильного компонента заставляет предположить, что изменение морфологии может происходить и на нанометровом уровне, т.е. быть связанным с изменением размеров и пространственного расположения силоксановых и ПК-блоков в ПКС-матрице. Это в свою очередь подразумевает специфическое влияние малых добавок ПЭО и ПВП на фазовое расслоение раствора смеси в процессе испарения растворителя. Можно предположить, что добавки стабилизируют начальные стадии формирования зародышей новой фазы по механизму, описанному в работах [14–16].

На рис. 6 представлена зависимость угла смачивания водой верхней поверхности пленок из смесей ПКС-ПЭО и ПКС-ПВП от их состава

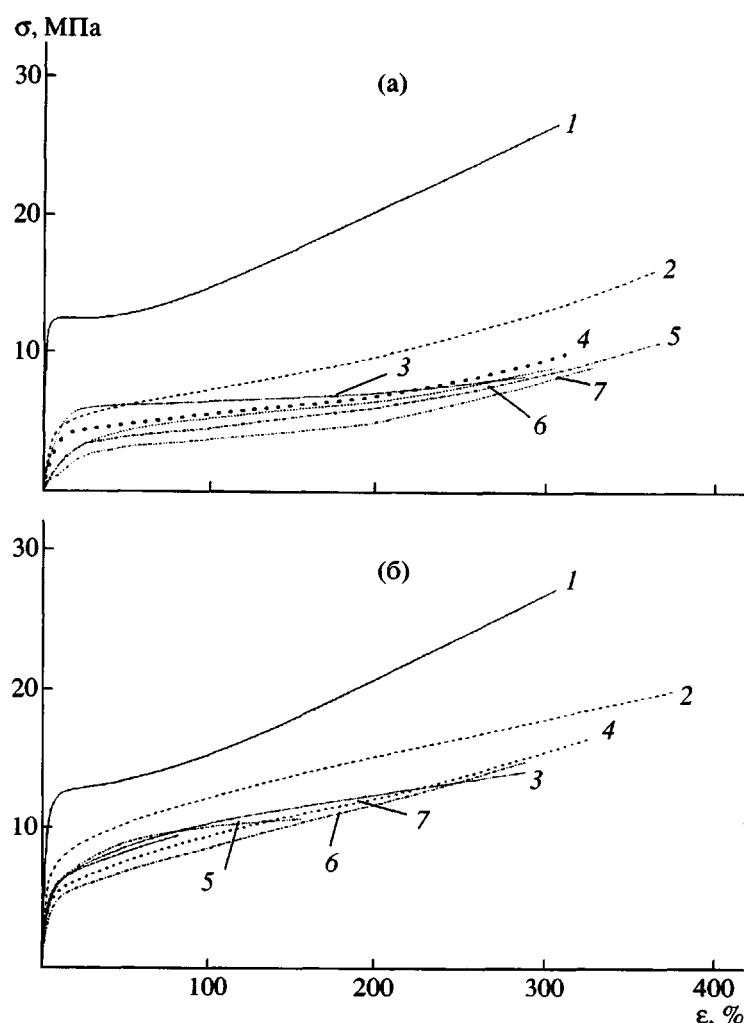


Рис. 4. Кривые растяжения пленок на основе смесей ПКС : ПЭО (а) и ПКС : ПВП (б) состава 100 : 0 (1), 99 : 1 (2), 95 : 5 (3), 90 : 10 (4), 85 : 15 (5), 80 : 20 (6) и 70 : 30 (7).

(кривые 1 и 2). Отметим прежде всего, что угол смачивания θ зависит от условий, при которых формировалась свободная верхняя поверхность. Высокое значение θ ($\sim 90^\circ$) свободной поверхнос-

ти пленки ПКС отражает ее ярко выраженную гидрофобность. Это свойство является общим для блок-сополимеров, содержащих ПДМС-блоки, которые “выходят” на поверхность образца [17, 18]. Угол смачивания свободной поверхности смесевых пленок слабо зависит от содержания гидрофильного компонента, т.е. можно предполагать, что и в данном случае поверхность также обогащена блоками ПДМС. Заметное уменьшение θ до 65° наблюдается для смесей ПКС-ПВП при содержании модификатора выше 15 мас. %.

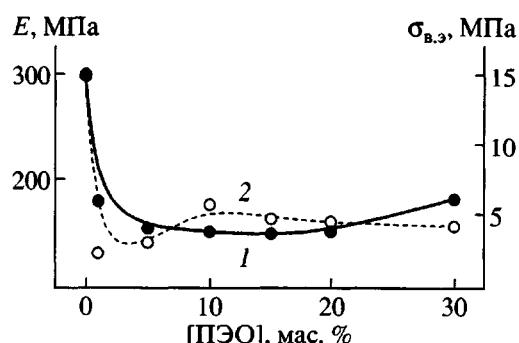


Рис. 5. Зависимость модуля упругости (1) и напряжения вынужденной эластичности (2) от содержания ПЭО в смеси ПКС-ПЭО.

Из сопоставления зависимостей θ верхней и нижней поверхностей пленок от содержания ПЭО видно, что угол смачивания нижней поверхности смесей, полученных на целлофановой подложке, в отличие от свободной поверхности существенно уменьшается уже при содержании

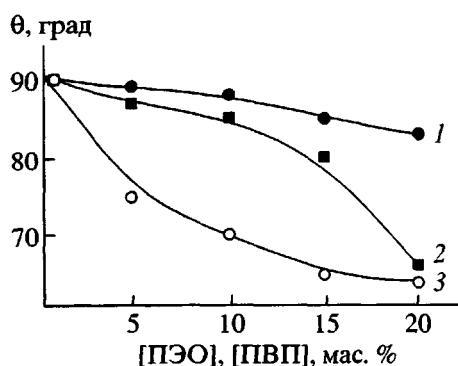


Рис. 6. Зависимость угла смачивания θ верхней (1, 2) и нижней (3) поверхностей смесевых пленок ПКС-ПЭО (1, 3) и ПКС-ПВП (2) от содержания водорастворимого полимера в смеси.

ПЭО более 5 мас. % (рис. 6). Следует отметить, что краевой угол смачивания нижней поверхности пленок смесей ПКС-ПВП вообще не удалось измерить из-за растекания капли воды. Такие низкие значения θ этих поверхностей указывают повышенное содержание в поверхностном слое микрофаз гидрофильных компонентов смесей.

Поскольку параметры растворимости ПЭО и ПВП практически одинаковы (табл. 1), большую гидрофильность поверхности пленок, содержащих ПВП, следует, вероятно, отнести к тому, что кристаллизация молекул ПЭО может препятствовать их выходу на поверхность.

Данные анализа химического состава поверхностей пленок ПКС и смесей ПКС-ПЭО (толщиной 30–50 Å) показывают, что верхняя поверхность пленок действительно обогащена ПДМС-блоками (табл. 2). Их концентрация достигает 89% и слабо зависит от состава смесей. Содержание ПДМС в нижнем приповерхностном слое всех пленок близко к содержанию звеньев ПДМС в ПКС. Это означает, что данный слой толщиной 30–50 Å образован преимущественно молекулами ПКС, а молекулы ПЭО и ПВП находятся на самой поверхности пленок.

Рисунок 7 дает представление о влиянии гидрофильных компонентов на газо- и паропроницаемость смесей ПКС. Зависимости коэффициентов газо- и паропроницаемости от состава для обоих типов смесей характеризуются небольшим максимумом в области концентрации гидрофильных компонентов 1–5 мас. %. Этот эффект выходит за пределы принятой концепции изменения

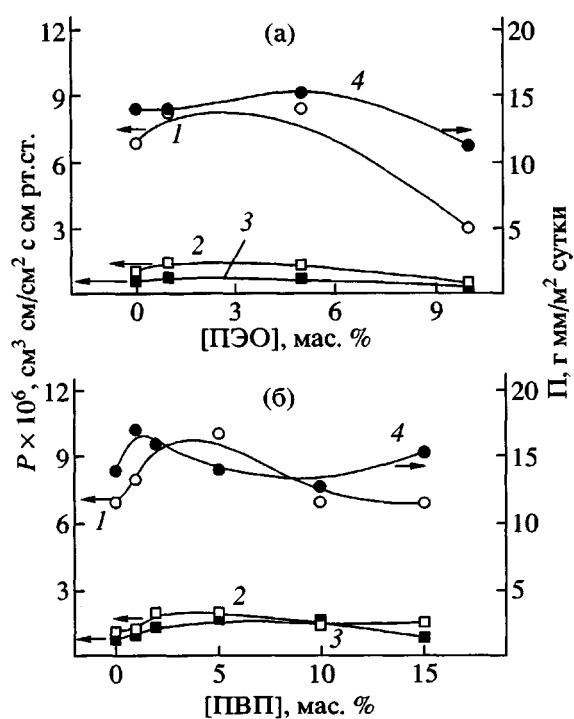


Рис. 7. Зависимость от состава смеси коэффициентов газопроницаемости P и паропроницаемости Π смесевых пленок ПКС-ПЭО (а) и ПКС-ПВП (б) для CO₂ (1), O₂ (2), N₂ (3) и H₂O (4).

проницаемости смесей полимеров, согласно которой при введении в более проницаемую матрицу (например, проницаемость ПДМС [19–21] по O₂ – 10000×10^{-12} см³ см/см² с см рт. ст.) фазы менее проницаемого компонента (проницаемость ПЭО по O₂ – 46×10^{-12} см³ см/см² с см рт. ст. [21]) общая проницаемость смесей должна уменьшаться [1]. Наиболее вероятно, что наличие максимума проницаемости смесевых пленок при малых концентрациях ПЭО и ПВП связано с изменением морфологии ПКС-фазы. Выше при рассмотрении де-

Таблица 2. Содержание ПДМС на поверхности пленок

Образец	Содержание ПДМС*, %	
	со стороны воздуха	со стороны подложки
ПКС	89.6/80.6	69.8/58.9
ПКС-ПЭО (95 : 5)	88.0/80.0	58.8/58.8
ПКС-ПЭО (80 : 20)	89.2/80.0	–/58.0

* В числителе – при толщине слоя – 30 Å, в знаменателе – 50 Å; содержание ПДМС в исходном ПКС – 47.4%.

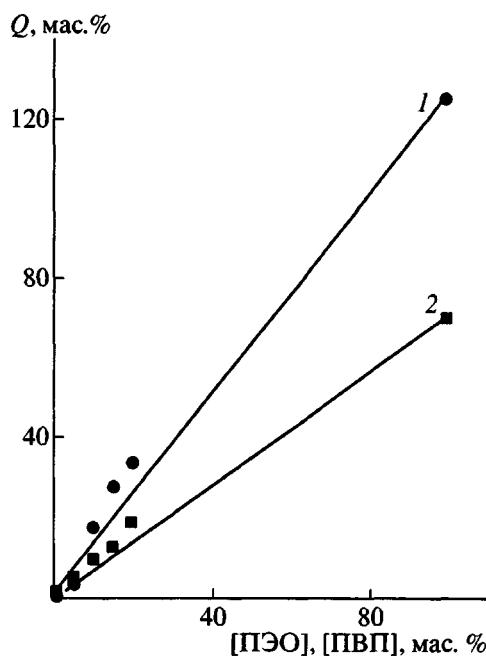


Рис. 8. Зависимость степени набухания Q в воде смесевых пленок ПКС-ПЭО (1) и ПКС-ПВП (2) от состава смеси. Точки при 100 мас. % ПЭО и ПВП определены в работе [22].

формационно-прочностных свойств смесевых пленок было высказано предположение о том, что “псевдосовместимость” ПЭО и ПВП с ПКС в этой области составов может приводить к уменьшению размеров доменов ПДМС и ПК, что в свою очередь должно сопровождаться увеличением содержания межфазных областей, которые вследствие рыхлой упаковки макромолекул в них могут обладать повышенной газопроницаемостью.

Степень набухания в воде смесевых пленок ПКС-ПЭО и ПКС-ПВП (рис. 8) зависит от содержания в них гидрофильных компонентов. При этом существенно, что, во-первых, степень набухания пленок возрастает с увеличением содержания гидрофильных компонентов пропорционально их концентрации и, во-вторых, степень набухания смесей определяется сродством модификаторов к воде [22].

Таким образом, смеси блок-сополимера поликарбонат-полисилоксан с ПЭО и ПВП характеризуются сложной фазовой структурой. Для нее характерна, во-первых, бимодальность размеров дисперсных фаз, которая связана сnanoуровнем сегрегированных блоков ПК в блок-сополимере и микронным уровнем фаз ПЭО и ПВП; во-вто-

рых, частичным “проникновением” макромолекул ПЭО и ПВП в межфазные слои доменов ПК; в-третьих, неоднородностью состава по сечению смесевых пленок – обогащением приповерхностных слоев свободной поверхности блоками ПДМС и макромолекулами ПЭО и ПВП – поверхности, сформированной в контакте с высокоэнергетической подложкой; в-четвертых, сложным градиентным строением приповерхностного слоя (30 Å и более), в котором состав композиции изменяется, постепенно обогащаясь блоками ПДМС. Такая структура смесевых пленок формируется, по-видимому, уже на начальных этапах процесса испарения растворителя в результате сорбции молекул гидрофильных компонентов на поверхности подложки и фазового разделения в объеме раствора.

Авторы выражают благодарность А.Е. Чалых за плодотворную дискуссию при обсуждении статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981. Т. 1.
2. Papkov V.S., Nikiforova G.G., Nikolsky V.G., Krasotkina I.A., Obolonkova E.S. // Polymer. 1998. V. 39. N 3. P. 631.
3. Папков В.С., Никифорова Г.Г., Сторожук И.П., Райгородский И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 8. С. 1431.
4. Райгородский И.М., Колганова И.В., Кирилин А.Д., Копылов В.М., Матюшин Г.А. // Мембранные технологии: критические технологии. 2002. № 14. С. 10.
5. Feldstein M. M., Raigorodskii I. M., Iordanskii A. L., Hadgraft J. // J. Controlled Release. 1998. V. 52. P. 25.
6. Райгородский И.М., Ковалев Г.Н., Кобзева Г.Н., Макарова Л.В., Эльцефон Б.С. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 25.
7. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Грищенко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
8. Pertsin A.J., Gorelova M.M., Levin V.Yu., Makarova L.I. // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 45. P. 1195.
9. Bigelow W.C., Pickett D.L., Zisman W.A. // J. Colloid Sci. 1946. V. 1. P. 513.

10. Современные физические методы исследования полимеров / Под ред. Слонимского Г.Л. М.: Химия, 1982.
11. Pasternak R.A., Mc'Nulty J.A. // Modern Packaging. 1970. V. 43. № 5. P. 89.
12. Папков С.П. Равновесие фаз в системе полимер-растворитель. М.: Химия, 1981.
13. Goldberg E.P. // J. Polym. Sci. C. 1963. № 4. P. 707.
14. Кулезнев В.Н., Клыкова В.Д., Чернин Е.И., Евреинов Ю.В. // Коллоид. журн. 1975. Т. 37. № 2. С. 267.
15. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
16. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1984.
17. Kendrick T.C., Kingston B.M., Lloyd N.C., Owen M.J. // J. Colloid Interface Sci. 1967. V. 24. P. 135.
18. Gorelova M.M., Pertsin A.J., Levin V.Yu., Makarova L.I., Filimonova L.V. // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 45. P. 2075.
19. Warrick E.L., Pierce O.R., Polmanteer K.E., Saam J.C. // Rubber Chem. Techhnol. 1978. V. 52. P. 437.
20. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974.
21. Osburn J.O., Kammermeyer K., Laine R. // J. Appl. Polym. Sci. 1971. V. 15. № 3. P.739.
22. Герасимов В.К., Чалых А.А., Чалых А.Е., Разголова В.М., Фельдштейн М.М. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2141.

Modification of the Polycarbonate–Polysiloxane Block Copolymer by Poly(ethylene oxide) and Poly(N-vinylpyrrolidone)

G. G. Nikiforova*, I. M. Raigorodskii**, M. N. Il'ina*, A. F. Grishina**,
A. G. Grigor'ev**, E. S. Obolonkova***, V. M. Kopylov****, and V. S. Papkov*

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

**State Unitary Enterprise, State Research Institute of Medical Polymers,
Nauchnyi pr. 10, Moscow, 117246 Russia

***Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

****Federal State Unitary Enterprise, State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds,
sh. Entuziastov 38, Moscow, 111123 Russia

Abstract—The introduction of poly(ethylene oxide) and poly(N-vinylpyrrolidone) into the polycarbonate–polysiloxane block copolymer is shown to significantly enhance the hydrophilicity of its films while preserving their high gas permeability and favorable mechanical properties. The effect of the morphology of the block copolymer–poly(ethylene oxide) and block copolymer–poly(N-vinylpyrrolidone) blended films obtained from a solution in a common solvent (methylene chloride) on their physical properties is analyzed. To estimate the compatibility of the polymeric components and to establish the influence of phase decomposition in solution on the final morphology of the blended films, the phase state of the methylene chloride–block copolymer–poly(ethylene oxide) ternary system is studied within a wide range of composition.