

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ИМ. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИНЭОС РАН)

На правах рукописи

БОВАЛЬДИНОВА КЕРМЕН АЛЕКСАНДРОВНА

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА «УМНЫХ» ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ К ДАВЛЕНИЮ
АДГЕЗИВОВ НА ОСНОВЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

академик,

доктор физико-математических наук,

профессор Хохлов Алексей Ремович

Москва – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1 ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ	11
1.1.1 МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ	12
1.1.2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ОБРАЗОВАНИЯ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ	15
1.1.3 ВЛИЯНИЕ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ЦЕПНЫХ ЗАЦЕПЛЕНИЙ МЕЖДУ КОМПЛЕМЕНТАРНЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ НА СТРУКТУРУ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ	18
1.2 ЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ К ДАВЛЕНИЮ АДГЕЗИЯ	19
1.3 СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МОДЕЛЬНОГО ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО К ДАВЛЕНИЮ АДГЕЗИВА НА ОСНОВЕ Н-СВЯЗАННОГО КОМПЛЕКСА ПОЛИ(Н-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА) С ОЛИГОМЕРНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ	28
1.3.1 МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИ(Н-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА) С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ	30
1.3.2 КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ АДГЕЗИЕЙ, СТРУКТУРОЙ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТЬЮ СМЕСЕЙ ПОЛИ(Н- ВИНИЛПИРРОЛИДОНА) С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ	35
1.4 «УМНЫЕ» АМФИФИЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ С НИЖНЕЙ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ СМЕШЕНИЯ	41
1.4.1 МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ПОВЕДЕНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ С НИЖНЕЙ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ СМЕШЕНИЯ	42
1.4.2 НИЖНЯЯ КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА СМЕШЕНИЯ АМФИФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ	45
1.4.3 ПОВЕДЕНИЕ НИЖНЕЙ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ СМЕШЕНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР, СВЯЗАННЫХ ТЕЛЕХЕЛАТНЫМИ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ	47
1.4.4 ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ, ИССЛЕДОВАННЫХ В РАБОТЕ	49
1.5. АДГЕЗИЯ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ	52
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	55

2.1	ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	55
2.1.1	ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ ПЛЁНОК	56
2.2	МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	57
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ		65
3.1	ЭНЕРГИЯ И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР – ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ – ВОДА	65
3.1.1	ОБРАЗОВАНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСАХ ПОЛИ(N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА) С ОЛИГОМЕРНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ	65
3.1.2	ВОДОРОДНОЕ СВЯЗЫВАНИЕ В СИСТЕМЕ ПОЛИ(N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМ) – ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ-400	67
3.1.3	МЕХАНИЗМ И ЭНЕРГИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В СИСТЕМЕ ПОЛИ(N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИД) – ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ	69
3.2	ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ N-ЗАМЕЩЁННЫХ ПОЛИАМИДОВ С ОЛИГОМЕРНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ	75
3.2.1	ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИСХОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ИХ СМЕСЕЙ С ПЭГ-400	75
3.2.2	ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИСХОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ	78
3.2.3	ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИ(N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМ) – ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ	81
3.2.4	ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИ(N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИД) – ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ	83
3.2.5	ИССЛЕДОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ ПОЛИ(N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА) И ЕГО СМЕСИ С ПЭГ-400	86
3.3	СТЕХИОМЕТРИЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА СМЕСЕЙ N-ЗАМЕЩЁННЫХ ПОЛИАМИДОВ С ОЛИГОМЕРНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ	88
3.3.1	ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КОМПОЗИЦИИ НА ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ	88
3.3.2	СТЕХИОМЕТРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ N-ЗАМЕЩЁННЫХ ПОЛИАМИДОВ С ОЛИГОМЕРНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ	90
3.3.3	РАСЧЁТ СТЕХИОМЕТРИИ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИ(N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМ) – ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ ПО ЭНТАЛЬПИИ ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ	92

3.3.4	КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ, СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ И ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ N-ЗАМЕЩЁННЫХ ПОЛИАМИДОВ С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ-400	93
3.4	ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПЛЕКСОВ N-ЗАМЕЩЁННЫХ ПОЛИАМИДОВ С ОЛИГОМЕРНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ С ВОДОЙ	97
3.4.1	ИЗОТЕРМЫ СОРБЦИИ ВОДЯНОГО ПАРА СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ-400	97
3.4.2	ИЗОТЕРМЫ СОРБЦИИ ВОДЯНОГО ПАРА В МОЛЯРНЫХ КООРДИНАТАХ	99
3.4.3	ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С N-ЗАМЕЩЁННЫМИ ПОЛИАМИДАМИ	103
3.4.4	ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ИССЛЕДУЕМЫМИ КОМПЛЕКСАМИ	104
3.5	ПАРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ N-ЗАМЕЩЁННЫЙ ПОЛИАМИД – ПЭГ – ВОДА	107
3.5.1	ПАРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ПВКЛ – ПЭГ – ВОДА	110
3.5.2	ПАРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ПНИПАМ – ПЭГ – ВОДА	114
3.6	АДГЕЗИОННЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПВКЛ - ПЭГ И ПНИПАМ – ПЭГ	116
3.6.1	ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПЛАСТИФИКАТОРА НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ N-ЗАМЕЩЁННЫХ ПОЛИАМИДОВ	116
3.6.2	ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРА, ТЕМПЕРАТУРЫ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ПЭГ-400	118
3.6.3	ЛИНЕЙНЫЕ ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ N-ЗАМЕЩЁННЫХ ПОЛИАМИДОВ С ОЛИГОМЕРНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ	122
3.7	ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ГИДРОГЕЛЕЙ ПНИПАМ – ПЭГ И ПВКЛ – ПЭГ	125
3.8	ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ АДГЕЗИИ ГИДРОГЕЛЕЙ ПВКЛ – ПЭГ И ПНИПАМ – ПЭГ	130

3.8.1	ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ АДГЕЗИИ КОМПЛЕКСОВ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ОЛИГОМЕРНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ	130
3.8.2	ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ АДГЕЗИИ К СУБСТРАТАМ РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТИ И ГИДРОФИЛЬНОСТИ	133
3.9	ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГИИ И МЕХАНИЗМА Н-СВЯЗЫВАНИЯ НА АДГЕЗИЮ СМЕСЕЙ ПВП, ПВКЛ И ПНИПАМ С ПЭГ-400	137
	ВЫВОДЫ	141
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	142
	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	143
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	146
	БЛАГОДАРНОСТИ	160
	ПРИЛОЖЕНИЕ А	161

ВВЕДЕНИЕ

История адгезионных материалов началась более века назад и развивалась чрезвычайно стремительно. В результате фундаментальных и прикладных исследований с опережением на десятилетия было создано множество новейших материалов, способных работать в самых разных условиях эксплуатации, в том числе – при высоких нагрузках, высоких температурах. В качестве полимеров, способных образовывать адгезионные соединения, традиционно, использовались изначально липкие материалы, такие как каучуки, полиизобутилен, стирол-изопрен-стирольный триблок сополимер, акриловые сополимеры, силиконовые каучуки, сополимеры этилена с винилацетатом. Все они являются гидрофобными и при взаимодействии с водой теряют адгезионные свойства.

Приоритетным направлением в науке и технологии чувствительных к давлению адгезивов (ЧДА) является получение гидрофильных адгезионных материалов. Но создание новых полимерных композиционных материалов с заранее заданными свойствами является одной из основных задач, для решения которой необходимо прогнозировать физико-химические свойства материалов в зависимости от их молекулярной структуры. Путём смешения полимеров можно получить материалы, свойства которых будут занимать промежуточное положение между свойствами исходных материалов или полностью отличаться от них.

В настоящее время созданы гидрофильные ЧДА на основе интерполимерных комплексов, в частности полиэлектролитных комплексов, а также хорошо изученных комплексов на основе поли(N-винилпирролидона) (ПВП) с полиэтиленгликолем (ПЭГ). Указанные итерполимерные комплексы характеризуются липкостью в условиях эксплуатации и отличаются от традиционных адгезивов и клеёв, поскольку формирование адгезионного соединения не требует повышения температуры, удаления растворителя и не сопровождается изменением химической природы исходного полимера. Они активно применяются при производстве бытовых и медицинских липких лент, пластырей, повязок и др. Такие адгезионные материалы обладают хорошими физико-механическими свойствами, плёнкообразующей способностью и достаточно высокой адгезией к различным субстратам.

Использование различных типов ЧДА в разнообразных отраслях науки и техники является на протяжении многих лет одной из основных задач научных и производственных лабораторий во всём мире. В ряде случаев желаемые свойства ЧДА могут быть обеспечены за счёт применения полимеров с уникальными свойствами. В настоящее время в различных лабораториях ведутся исследования по изучению

молекулярной структуры ЧДА для того, чтобы создавать материалы со свойствами, необходимыми для применения на практике.

Актуальность темы

Общеизвестно, что свойства различных материалов определяются их молекулярной структурой. Знание зависимости «структура – свойство» является крайне желательным для создания новых материалов с заданными свойствами. Однако исследование структуры материалов на молекулярном уровне требует использования самых современных методов и подходов и обоснованно рассматривается как проблема фундаментальной науки. В то же время, для управления свойствами материалов необходимо понимание молекулярных основ, ответственных за проявление этих свойств.

Чувствительные к давлению адгезивы (ЧДА) остро востребованы в различных областях промышленности, в быту и медицине. ЧДА – это материалы, образующие прочные адгезионные соединения с различными субстратами при приложении к плёнке адгезива небольшого внешнего давления (сравнимого с лёгким прижатием пальцем) в течение короткого промежутка времени (несколько секунд). Не будет преувеличением сказать, что жизнь современного человека немыслима без ЧДА. В этой связи, прикладная значимость проблемы разработки новых адгезивов не вызывает сомнений.

Настоящая работа сочетает фундаментальный подход с прикладным, так как работа направлена на удовлетворение потребностей промышленности и медицины в новых материалах с заданными функциональными характеристиками. Сочетание адгезионных свойств с высокой водопоглощающей способностью, типичной для гидрогелей, характеризует разрабатываемые в настоящей работе ЧДА на основе интерполимерных комплексов как особый класс полимерных композиций, обладающих уникальной комбинацией характеристических свойств. Благодаря наличию нижней критической температуры смешения (НКТС) в исходных полимерах адгезионные материалы на основе поли(N-винилкапролактама) (ПВКЛ) и поли(N-изопропилакриламида) (ПНИПАМ) с олигомерным полиэтиленгликолем (ПЭГ) можно классифицировать как переключаемые ЧДА. Такое необычное поведение переключаемых адгезивов кроется в их молекулярной и надмолекулярной структуре. Эти адгезивы могут обратимо отлипнуть или прилипнуть при определённых температуре, содержании абсорбированной воды и полярности субстрата, что определяет возможность их использования в широком спектре областей применения, таких как биомедицина, косметология и фармацевтика.

Целью настоящего исследования является изучение зависимости «структура – свойство» новых гидрофильных ЧДА, полученных путём смешения полимеров,

изначально не обладающих липкостью, но претерпевающих фазовый переход при НКТС, а также изучение механизма их молекулярного взаимодействия, фазового состояния, адгезионных и механических свойств.

При выполнении работы были поставлены и решены следующие задачи:

- Определить, являются ли смеси ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ чувствительными к давлению адгезивами, и если да, то, как наличие критической температуры смешения ПВКЛ и ПНИПАМ с водой влияет на адгезионное поведение смесей указанных интерполимерных комплексов.
- Изучить влияние НКТС на адгезионные свойства интерполимерных комплексов в целом.
- Исследовать механизмы межмолекулярного взаимодействия в системах ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ и сравнить их с модельными гидрофильными ЧДА на основе интерполимерных комплексов ПВП – ПЭГ.
- Исследовать фазовое поведение комплексов, построить диаграммы фазовых состояний систем в широком диапазоне составов смеси.
- Изучить физические свойства ЧДА на основе смесей ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ на макроскопическом уровне (реологические, адгезионные свойства, гидрофильность/гидрофобность к разным субстратам и влагопоглощение) как функции состава композиции.

Научная новизна работы

- Впервые были получены гидрофильные ЧДА на основе комплексов полимеров, обладающих НКТС, способные обратимо терять адгезию при определённом содержании поглощённой воды и температуры, а также гидрофильности субстрата.
- Определены типы молекулярных структур композиций, образованных в результате нековалентного взаимодействия функциональных групп плёнкообразующего полимера и олигомерного телехелика, ответственные за проявление гидрофильным комплексом чувствительной к давлению адгезии.
- Обоснована взаимосвязь между механизмами молекулярного взаимодействия функциональных групп макромолекул комплексов с фазовым поведением, вязкоупругими, механическими и адгезионными свойствами, а также сорбционной способностью стехиометрических водородно-связанных комплексов ЧДА.

Практическая значимость работы

Полученные ЧДА на основе комплексов ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ могут быть полезны в ряде практических применений, их можно использовать в различных

продуктах технического, бытового и медицинского назначения. В частности, адгезивы обратимо отлипающие от субстрата при температурах выше критической могут быть использованы для безболезненного снятия накожных аппликаций в медицине, для рекламных изделий многоразового использования, в энергосберегающих технологиях отмывки стеклянной, металлической и пластиковой тары от липких этикеток. Упомянутые возможные сферы использования термопереключаемых адгезионных композиций не исчерпывают список их потенциального применения.

Положения, выносимые на защиту

- Количественная взаимосвязь между молекулярной структурой, стехиометрией водородно-связанных комплексов N-замещённых полиамидов (ПВКЛ, ПНИПАМ) с олигомерным ПЭГ, с одной стороны, и их адгезионными свойствами, с другой стороны.
- Описание вкладов релаксационных, механических и адгезионных свойств, а также параметров парного взаимодействия гидрофильных переключаемых ЧДА в их адгезионное поведение.

Личный вклад автора

Постановка задач исследования, разработка подходов к их решению, непосредственное проведение экспериментов по синтезу полимеров, получении на их основе чувствительных к давлению адгезивов, подготовка образцов плёнок к испытаниям и проведение соответствующих испытаний, а также анализ и обобщение полученных результатов и их оформление в виде научных публикаций и докладов проведены автором лично, либо при непосредственном участии автора.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: 37-ой Ежегодный съезд Адгезионного сообщества (Сан-Диего, Калифорния, США, 23-26 Февраля 2014 г.), 39-й Ежегодный съезд Адгезионного сообщества (Сан-Антонио, Техас, США, 21-24 Февраля 2016 г.), Седьмая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры-2017» (Москва, 13-17 Июня 2017 г.), конференция-аттестация ИНЭОС РАН «Веснянка» (2014, 2015 и 2016 г.).

Публикации

Основное содержание работы опубликовано в 2-х статьях в научных журналах, рекомендованных ВАК для опубликования материалов диссертаций, главе в монографии, 6 тезисах в сборниках докладов российских и международных конференций.

Объём и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, выводов и списка литературы, включающего 278 источник. Работа изложена на 165 страницах, содержит 4 таблиц, 74 рисунка, 2 схемы, 34 уравнения и 1 приложение.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Нашу жизнь совершенно невозможно представить без липких материалов, так называемых ЧДА [1-4]. Для возникновения чувствительной к давлению адгезии полимер должен сочетать высокую текучесть под внешним усилием на стадии формирования адгезионного соединения с большой когезионной прочностью и эластичностью – на стадии разрушения адгезионной связи [5-7]. Последнее требование необходимо для сопротивления разрушающему напряжению и для диссипации механической энергии в процессе разрушения адгезионной связи под действием силы отрыва.

Настоящая работа посвящена комплексообразованию полимеров, обладающих НКТС, и адгезионным свойствам получаемых комплексов. В литературе представлено множество исследований, посвященных интерполимерным комплексам НКТС полимеров, однако практически полностью отсутствует какая-либо информация о взаимосвязи их структуры со свойствами, которые они проявляют, особенно в твёрдой фазе. Для того чтобы прогнозировать свойства материалов необходимо понимание их молекулярной структуры. Значит, для того чтобы создать ЧДА с заданными свойствами, необходимо ответить на самый главный вопрос: какие свойства полимерных материалов делают их липкими?

1.1 ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Поскольку ЧДА должны сочетать два противоположных свойства: большое незанятое пространство между соседними макромолекулами (свободный объём) и высокая энергия межмолекулярной когезии (сила сцепления), то несложно предположить, почему количество материалов, удовлетворяющих этим требованиям, мало [8]. Как показали предыдущие исследования, этим требованиям соответствуют интерполимерные комплексы (ИПК) - надмолекулярные сетчатые структуры, в которых высокая молекулярная подвижностью сочетается с высокой когезией. Образование интерполимерного комплекса происходит между макромолекулами полиоснования и поликислоты, высокая сила когезии обеспечивается водородной, электростатической или ионной связью между макромолекулами, несущими комплементарные реакционноспособные группы в повторяющихся звеньях их основных цепей, тогда как большой свободный объём может быть результатом возникновения петель и других дефектов надмолекулярной сетчатой структуры.

1.1.1 МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

ИПК можно разделить на четыре класса: водородно-связанные комплексы, полиэлектролитные комплексы (ПЭК), стереокомплексы и комплексы с переносом заряда [9]. ПЭК формируются путём смешения противоположно заряженных полиэлектролитов, поликатионов и полианионов, за счёт кулоновских взаимодействий. Водородные комплексы образуются путём комбинирования комплементарных полимеров, несущих протон-акцепторные и протон-донорные функциональные группы в их повторяющихся звеньях. Протон-акцепторные и протон-донорные комплементарные полимеры также включают полимеры, образующие поликатионы или полианионы при ионизации их реакционноспособных функциональных групп. Таким образом, в связи с этим, термин полиэлектролитные комплексы несколько неоднозначен, поскольку он также относится и к водородно-связанным комплексам незаряженных полиоснований и поликислот. В большинстве опубликованных работ описываются механизмы формирования ИПК и ПЭК в разбавленных растворах, однако задача создания новых липких материалов диктует необходимость исследования свойств интерполимерных комплексов в твёрдой фазе.

Теоретические исследования кооперативных механизмов образования Н-связанных ИПК начались в конце 1960-х и начале 1970-х годов, когда учёные Каргин В.А., Кабанов В.А., Паписов И.М. и Зезин А.Б. привлекли во внимание неблагоприятный вклад конформационной, трансляционной и комбинаторной энтропии в термодинамику ИПК и образование ПЭК в растворе [10-22]. В частности, в обзоре [11] рассмотрены теоретические аспекты и экспериментальные результаты кооперативной межмолекулярной связи и селективности образования как ИПК, так и ПЭК. Работа [10] была одной из первых, где образование ИПК рассматривалось как совместная селективная химическая реакция, при которой более сильный протон-донорный полимер вытесняет более слабый из ИПК, образованного в его смесях с протон-акцепторным полимером. Селективность конкурентных химических реакций, возникающих при формировании ИПК, была позже рассмотрена в работе [12].

Кооперативный механизм формирования ИПК определяется энтропийным фактором [9]. Поскольку одна из функциональных групп реагирует с комплементарной, то соседние функциональные группы повторяющихся звеньев имеют более благоприятную энтропию для образования новых межцепных связей. Таким образом, энергия активации наиболее высока для первичного образования межмакромолекулярных связей и понижается с увеличением числа соседних межцепных связей. По этой причине, реакция

между двумя комплементарными макромолекулярными цепями развивается очень быстро в соответствии с принципом «всё или ничего», подобно механизму «застёжки молнии», при котором сегменты взаимодействующих комплементарных макромолекул блокируются. В результате кооперативного механизма «застёжки молнии» между комплементарными макромолекулами, например, противоположно заряженными полиэлектролитами, может быть достигнута стехиометрия комплекса 1:1.

Термодинамика образования ИПК контролирует его стабильность. Выигрыш энтальпии является небольшим и сильно зависит от количества реакционноспособных функциональных групп в полимерных цепях, поскольку образование ИПК может рассматриваться как своего рода реакция замещения между двумя реагирующими друг с другом веществами. Стоит отметить, что в водных растворах также действуют и гидрофобные взаимодействия [9]. С другой стороны, изменение энтропии (ΔS_i) представляет собой сумму изменений энтропии, обусловленных изменением положения полимерной цепи и её конформаций (потеря трансляционной и конформационной свободы, ΔS_p), выигрышем энтропии, вызванного низкомолекулярными противоионами (ΔS_m), и изменением энтропии в результате гидрофобных взаимодействий (ΔS_h). Высвобождение противоионов происходит только при самосборке полиэлектролитов и отсутствует при образовании H-связанных ИПК. В том случае, когда увеличение ΔS_h и ΔS_m приводит к уменьшению ΔS_p , реакция между макромолекулярными цепями является энтропийно благоприятной.

Таким образом, количество и взаимное расположение реакционноспособных групп, т.е. химическая структура полимеров, диктует термодинамику комплексообразования, которая определяет структуру комплекса, и заведует свойствами комплекса, в частности – его адгезией. Общее изменение энтропии при образовании комплекса постепенно повышается с увеличением длины цепи полимерных компонентов.

Исследования механизмов комплексообразования дают важную информацию о надмолекулярных структурах и функциональных свойствах межмолекулярных комплексов. Первичные комплексы, образованные путём смешения комплементарных макромолекул, часто демонстрируют дальнейшие перестройки их надмолекулярной структуры и агрегацию при особых условиях. Ожидается, что комплекс будет иметь случайную конформацию в разбавленном растворе, поскольку реакции комплексообразования протекают очень быстро, так что ИПК, образующиеся при взаимодействии комплементарных полимерных макромолекул, существуют в метастабильном состоянии, а затем постепенно превращаются в более устойчивые

структуры. Таким образом, характерной особенностью образования ИПК является их самосборка в наиболее энергетически устойчивые надмолекулярные структуры.

Резюмируя выше сказанное, можно выделить три основных стадии при образовании интерполимерного комплекса, которые схематически показаны на Рис.1:

1. формирование первичного комплекса,
2. перегруппировка первичной структуры комплекса, включающая энергетически стабильное состояние,
3. процесс межкомплексной агрегации, т.е. образование надмолекулярной структуры.

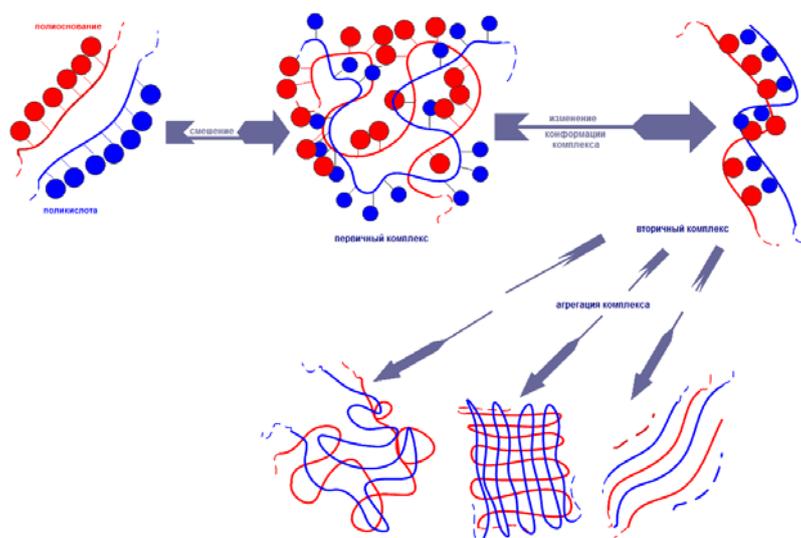


Рисунок 1 Схематическая иллюстрация ассоциации и агрегации ИПК [10].

Первый шаг происходит за счёт водородного связывания в ИПК или кулоновских взаимодействий в ПЭК. Следует особо подчеркнуть, что кулоновские силы являются дальнедействующими, тогда как образование Н-связей требует прямого контакта между донорными и акцепторными функциональными группами. Реакции на первой стадии протекают очень быстро. Второй этап требует нескольких часов, если комплекс образуется в разбавленных растворах, и сопровождается спонтанным разрушением связей и их последующим образованием в другом месте, что приводит к релаксации конформации полимерной цепи. Если образование комплекса происходит в концентрированном растворе или в расплаве, то продолжительность второй стадии увеличивается и может достигать нескольких недель в зависимости от длины цепи и температуры смешения. Третий этап представляет собой агрегацию вторичных комплексов в надмолекулярную структуру, главным образом, посредством гидрофобных взаимодействий.

Конечные агрегаты ПЭК и ИПК часто нерастворимы в воде, и их стехиометрия стремится к единице. Более того, в отличие от первичных комплексов, конечный продукт упакован более плотно [10]. Несмотря на гидрофильность и растворимость в воде исходных полиоснований и поликислот, во вторичных стехиометрических (1:1) комплексах все комплементарные гидрофильные группы сильно связаны через водородные связи или электростатическое взаимодействие, что приводит к гидрофобизации и агрегации фибриллярных лестничных структур. Как показано на Рис. 1, случайный первичный комплекс менее плотно упакован и имеет гораздо больший свободный объём, чем упорядоченный вторичный комплекс, образовавшийся в процессе ассоциации, приводящей к энергетически более благоприятному и стабильному состоянию.

Долготекущие процессы самосборки интерполимерных комплексов в термодинамически стабильные структуры с постоянными свойствами представляют собой фундаментальную проблему чрезвычайной важности. Многие исследователи считают её принципиально нерешаемой, что отчасти объясняет, почему вопросам свойств продуктов реакции интерполимерного комплексообразования уделено в литературе столь мало внимания. Однако решение этой фундаментальной проблемы поможет при создании новых полимерных материалов.

1.1.2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ОБРАЗОВАНИЯ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Несмотря на то, что большинство работ посвящено исследованию механизмов формирования и свойств интерполимерных и полиэлектролитных комплексов в растворах [10, 24, 25-29], в литературе практически отсутствуют экспериментальные данные о фазовом поведении ИПК и ПЭК в твёрдом состоянии [30-33]. Частично это объясняется процессами самосборки ИПК, делающими их материалами со свойствами, меняющимися в зависимости от длительности и условий хранения. Однако можно выявить и другие, в том числе не зависящие от времени, факторы, позволяющие получать поликомплексы со значительным свободным объёмом в петлях несвязанных сегментов макромолекул.

Если полиоснование и поликислота являются статистическими сополимерами, в которых реакционноспособные функциональные группы мономерных звеньев чередуются с инертными повторяющимися звеньями, то возникает стерическая несогласованность между расположением комплементарных групп вдоль цепей полиоснования и поликислот.

Теоретические модели, описывающие кооперативные процессы самосборки ИПК и ПЭК, можно рассматривать с точки зрения сочетания высокой молекулярной

подвижности (большого незанятого пространства между комплементарными макромолекулами) с энергией межмолекулярной когезии. Принимая во внимание, что энергия межмолекулярной когезии очень высока в процессе кооперативного формирования ИПК, наша главная задача - выявить факторы, благодаря которым образование свободного объема в ИПК и ПЭК становится наиболее благоприятным.

Большое количество исследований посвящено образованию и свойствам ИПК, однако сравнительно немногие из них рассматривали теоретические модели [11, 18-23]. В работах [34, 35] была предложена полуколичественная теоретическая модель, специально адаптированная для изучения ИПК, стабилизированных слабыми взаимодействиями, такими как H-связывание, в котором важную роль играет кооперативный эффект. Это означает, что олигомеры полимера типа А не могут быть объединены с длинной макромолекулой типа В, если длина цепи А недостаточно велика (т.е. если их степень полимеризации меньше критической длины цепи, l_c). В данных работах рассматривали смесь протон-акцепторного гомополимера (полиоснования, В) со случайным сополимером А с поликислотой Х, представляющей собой звено, которое не может взаимодействовать с блоками В (Рис. 2А).

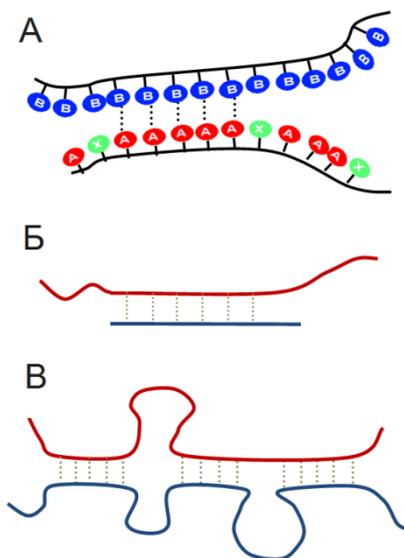


Рисунок 2 Влияние макромолекулярных стерических несоответствий на структуру ИПК.

А: процесс образования кооперативного ИПК между комплементарным полимером и сополимером.

Б: структура «застёжки молнии» 1:1 стехиометрического «лестничного» ИПК.

В: ИПК с неупорядоченными положениями межмолекулярных связей, состоящий из последовательностей, регулярно связанных («лестничных») и несвязанных повторяющихся звеньев (петель) [34, 35].

Таким образом, были учтены стерические несоответствия между положениями реакционноспособных повторяющихся звеньев в комплементарных полимерах [34]. Только полимеры или олигомеры со степенью полимеризации, равной или превышающей длину критической цепи, могут связываться с длинными цепями

комплементарного полимера. С термодинамической точки зрения образование одной нековалентной связи (Н-связывание, электростатическое притяжение) между двумя макромолекулами в растворе весьма маловероятно, поскольку при образовании большого числа таких связей получается термодинамически стабильный комплекс [9]. По этой причине многие авторы предложили механизм «застёжки молнии» для комплексообразования между комплементарными макромолекулами и «лестничную» структуру при образовании комплекса. Эта структура может быть представлена схемой, показанной на Рис. 2Б [35]. Очевидно, что если две комплементарные цепи очень длинные, то образование непрерывной «лестничной» структуры весьма маловероятно. Более того, экспериментальные результаты показали, что даже в случае пар гомополимеров комплексообразование не является совершенным: часть реакционноспособных мономеров не участвует в реакции образовании комплекса. Структура для таких комплексов схематично представлена на Рис. 2В [35].

Влияние содержания неактивной группы X на реакцию комплексообразования между гомополимером (полиоснованием) и сополимером (поликислотой) может быть весьма значительным. В разбавленном растворе и при низких значениях X комплекс обладает более компактной структурой, что приводит к резкому снижению вязкости. С другой стороны, в концентрированных растворах высокомолекулярных полимеров и при достаточно высоких значениях X получаются смеси с очень высокой вязкостью, что доказывает образование сетчатой надмолекулярной структуры.

Таким образом, как предсказывает теория, предложенная в работе [36], структура и свойства ИПК существенно зависят от гибкости цепи исходных комплементарных полимеров. Полиэтиленгликоль намного более гибкий полимер, чем поли-(N-винилпирролидон), поскольку сегмент Куна для ПЭГ состоит из 4-5 мономерных звеньев, тогда как для ПВП – из 11.

Влияние длин полимерных цепей на вязкость раствора ИПК, измеренное в работе [35], можно легко объяснить на основе статистической теории глобулярных полиэлектролитных комплексов, предложенной позднее в работе [37]. Одной из основных особенностей их подхода к структуре ПЭК, образованной между слабо заряженными полиэлектролитами, является рассмотрение перехода между случайным первичным комплексом и упорядоченным вторичным комплексом, показанный на Рис. 1 [9], как фазовый переход клубок – глобула. Основное различие между полимерным клубком и глобулой проявляется наиболее четко, когда степень полимеризации цепи N достаточно велика [38]. Равновесная плотность глобулы ρ , характеризующая её пространственную структуру, заполняет пространство приблизительно до постоянной плотности, которая

определяется балансом сил электростатического притяжения и отталкивания исключённого объёма и не зависит от N . С этой точки зрения, подход в работе [37] отличается от других моделей, которые рассматривали ПЭК как более или менее сжатый клубок. Рассмотрение ПЭК в виде полимерной глобулы не только позволяет применять статистическую теорию полимерных глобул [38, 39] и определять равновесные свойства ПЭК (плотность мономера, поверхностное натяжение коацерватных частиц и др.), но также помогает учитывать различные экспериментальные наблюдения (например, влияние солей) [40-42].

1.1.3 ВЛИЯНИЕ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ЦЕПНЫХ ЗАЦЕПЛЕНИЙ МЕЖДУ КОМПЛЕМЕНТАРНЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ НА СТРУКТУРУ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Как было отмечено выше, сильное межмолекулярное взаимодействие и кооперативный механизм формирования интерполимерных комплексов приводят к уменьшению среднего расстояния между соседними комплементарными макромолекулами и, следовательно, к уменьшению свободного объёма. Следовательно, для баланса сильной межмолекулярной связи с большим свободным объёмом, что является обязательным условием для проявления чувствительной к давлению адгезии [8], следует учитывать и технологические методы их получения.

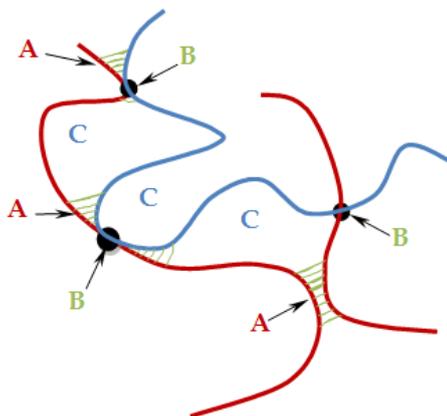


Рисунок 3 Схема нековалентно сшитой сетчатой структуры ИПК. А: нековалентные сшивки, состоящие из водородных, электростатических или ионных связей, образованных между функциональными группами мономерных звеньев комплементарных макромолекул. В: физические зацепления длинных полимерных цепей. С: петли несвязанных макромолекул [33].

Схема, показанная на Рис. 3 [33], соответствует смесям комплементарных полимеров ИПК. Высокая энергия когезии может быть обеспечена путём формирования межмолекулярных водородных, электростатических и ионных связей, которые сшивают цепи комплементарных полимеров в трёхмерные сетчатые структуры [8]. Когезионная

прочность сеток контролируется количеством и прочностью межцепных зацеплений. Можно различить два типа зацеплений. Зацепления А представляют собой «лестничные» последовательности межмакромолекулярных связей, а их сила зависит от энергии и количества этих связей, то есть от длины связей «лестничных» последовательностей. Зацепления В возникают за счёт физических зацеплений макромолекул в смеси. Их прочность и количество зависят от концентрации полимера в смеси, а также от длины цепи (молекулярной массы). Свободный объём интерполимерных комплексов наряду с другими дефектами структуры надмолекулярной сетки может быть обеспечен петлями (С) несвязанных макромолекулярных цепей (Рис. 3 [33]). Размер и число петель или их степень конверсии, при образовании интерполимерных комплексов в твёрдой фазе, определяются количеством и прочностью в полимерных цепях топологических зацеплений В. Эти зацепления обуславливают мобильность комплементарных полимерных цепей и препятствуют образованию «лестничных» зацеплений А. Иными словами, топологические зацепления комплементарных полимерных цепей В помогают остановить кооперативный процесс образования интерполимерных комплексов на промежуточной неравновесной стадии. Таким образом, свободный объём в смесях полимеров зависит не только не от вклада межмолекулярной энергии когезии, а также и от особенностей способа получения смесей.

Таким образом, ИПК и ПЭК отвечают основным требованиям для создания ЧДА, то есть они сочетают в себе межмолекулярную когезию и относительно большой свободный объём. Однако стоит отметить, что для создания таких ИПК необходимо:

- выбирать полимеры, в повторяющихся звеньях которых есть сравнительно слабые протон-акцепторные и протон-донорные группы;
- проводить смешение полимеров в количествах, которые отличаются от стехиометрического соотношения 1:1, и лучше в вязких средах: либо в концентрированных растворах, либо в расплавах.
- использовать полимеры с разной длиной цепи.

1.2 ЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ К ДАВЛЕНИЮ АДГЕЗИЯ

Для создания новых ЧДА, которые характеризуются высокой энергией внутримолекулярной когезии и высокой молекулярной подвижностью, необходимо знание молекулярных структур, способных обеспечить оба эти свойства, и понимание того, как достичь, их сочетания. Адгезия является комплексным и сложным явлением. Именно поэтому до сих пор не существует универсальной теории, которая бы

исчерпывающе описывала все аспекты этого явления. В настоящее время наибольшее распространение получили механическая, диффузионная, электронная, адсорбционная и реологическая теории адгезии [43-47].

Механическая теория

Одной из самых первых предложенных теорий адгезии была именно механическая теория. В 1925 году Макбэйн и Хопкинс в своих работах [48, 49] высказали предположение, что в основе адгезии лежит механическое сцепление (запирание) адгезива в шероховатостях на поверхности субстрата, в результате чего адгезив затекает в различные неровности поверхности (трещины, поры и т.д.). В рамках этой теории прочность адгезионных соединений можно обеспечить увеличением шероховатости поверхности, площади межфазного контакта, количества механических зацеплений и смачиваемостью субстрата адгезивом [50, 51]. Однако с увеличением шероховатости поверхности прочность адгезионных соединений может быть также обусловлена капиллярными явлениями [52], механохимическим генерированием кислородосодержащих функциональных групп и радикалов [53], диссипацией энергии в процессе разрушения адгезионной связи, а также за счёт удаления слабых поверхностных слоёв.

В случае ЧДА шероховатость поверхности играет важную роль в создании прочного адгезионного соединения с поверхностью субстрата [54]. Многие учёные количественно изучали взаимосвязь между шероховатостью поверхности субстрата и прочностью адгезионного соединения [55–57]. Шероховатость поверхности влияет на время установления полного адгезионного контакта (т.е. увеличение прочности адгезионного соединения во времени) и на механизмы кавитации и фибрилляции адгезива в процессе разрушения адгезионного соединения [58]. Установление полного адгезионного контакта ограничено балансом между шероховатостью поверхности субстрата и модулем эластичности адгезива. В отличие от традиционных жидких клеев, с увеличением шероховатости поверхности адгезионные способности ЧДА ухудшаются [59]. Возможность создания прочного адгезионного соединения между гладкими и ровными поверхностями адгезива и субстрата свидетельствует в пользу неполноты данной теории.

Диффузионная теория

С.С. Воюцкий в своих работах [44, 47, 60–64] предложил теорию адгезии, согласно которой на границах поверхностей адгезива и субстрата возникает интердиффузия макромолекул, вследствие чего граница раздела фаз размывается и образуется новый

слой, состоящий из молекул адгезива и субстрата. Согласно этой теории макромолекулы и отдельные мономерные звенья полимеров должны быть подвижными для того, чтобы отдельные сегменты адгезива и субстрата могли взаимодействовать и быть взаиморастворимыми. В этом случае, усиление адгезии происходит с увеличением времени контакта, то есть с ростом глубины взаимодиффузии цепочек полимеров [49]. В данной теории адгезия рассматривается как поверхностное, так и объёмное явление.

В работах [65-67] Р.М. Васенин и А.Е. Чалых продолжили развитие диффузионной теории адгезии. Они выяснили, что изменение молекулярной массы, вязкости, температуры, а также добавление пластификаторов сильно влияет на прочность адгезионного контакта. Так, с увеличением вязкости, температуры и молекулярной массы адгезива прочность адгезионной связи возрастает. Данная теория также подтверждается работами, направленными на изучение трансляционной диффузии макромолекул полимерных сред и кинетикой нарастания прочности адгезионных контактов [61]. Но самым главным недостатком диффузионной теории является наличие адгезии высокоэластичных полимерных материалов к жестким непроницаемым субстратам (стекло, металлы). Именно поэтому сам С.С. Воюцкий ограничивал диффузионную теорию адгезии явлением аутогезии.

Позднее в работе [68] было доказано, что прочность адгезионного контакта значительно повышается, даже если молекулы адгезионного материала проникают через границу раздела всего на 10 нм. Однако невозможно точно сказать, что играет важную роль в этом процессе, взаимная диффузия или физическая адсорбция. Но известно, что процессы диффузии являются необходимыми для возникновения адгезионного соединения между субстратом и адгезивом в высокоэластичном состоянии.

Электронная теория

Данная теория впервые была представлена в работах [52, 69-71] Б.В. Дерягина и Н.А. Кротовой. Они предположили, что адгезия возникает из-за образования двойного электрического слоя за счёт возникновения электростатических сил на границе раздела между диэлектриком-адгезивом и металлическим электропроводящим субстратом. Согласно этой теории, система «адгезив–субстрат» может рассматриваться как конденсатор, а прочность контакта между поверхностями разных материалов определяется зарядом этого конденсатора. При разрушении адгезионного соединения, то есть при разделении обкладок конденсатора, возникает разность электрических потенциалов, которая увеличивается вплоть до его разрядки. При этом процесс сопровождается накоплением статического электричества.

Позднее в работах [52, 72, 73] был подробно описан механизм передачи электронов, зарядов от металлов к полимерному адгезионному материалу, а также донорно-акцепторное взаимодействие. Однако дальнейшего развития электронная теория адгезии не получила.

Адсорбционная теория

Эта теория впервые была сформулирована в середине XX века в работах Мак-Ларена и Дебройна [74, 75] и до сих пор остаётся самой распространённой. В рамках этой теории процесс адгезии представляет собой адсорбцию макромолекул адгезионного материала на поверхности субстрата, и прочность адгезионного соединения является результатом межмолекулярных и межатомных взаимодействий на поверхности раздела адгезив– субстрат. Согласно этой теории прочность адгезионной связи пропорциональна количеству комплементарных групп на поверхности контакта [45, 52]. В подтверждение этой теории в работе [76] были проведены исследования зависимости адгезии отслаивания и сопротивления к сдвигу от концентрации –COOH и –OH групп на поверхности адгезионных материалов. До определённых концентраций происходит увеличение прочности адгезионного контакта, однако при избытке реакционных групп наблюдается резкое снижение. Также, на прочность адгезионного соединения влияет природа функциональных групп и плотность упаковки полимерных цепей [77, 78].

Согласно адсорбционной теории адгезионная прочность определяется энергией и кинетикой смачивания [79], в связи с этим был введен термин – термодинамическая работа адгезии (W), которая представляет собой свободную энергию, необходимую для обратимого разделения фаз адгезива и субстрата друг от друга на бесконечно большое расстояние [71]. W можно использовать для оценки значения «идеальной» адгезионной прочности σ_0 , используя уравнение [45, 80]:

$$\sigma_0 \approx k(W/X_0) \quad (1)$$

где X_0 – равновесное расстояние между поверхностью адгезива и субстрата, k – постоянная. Термодинамическую работу адгезии можно также выразить через сумму свободных поверхностных энергий адгезива (γ_A) и субстрата (γ_S) с вычетом свободной межфазной энергии (γ_{AS}) поскольку разрушение адгезионного контакта сопровождается образованием новых поверхностей:

$$W = (\gamma_A + \gamma_S) - \gamma_{AS} \quad (2)$$

Таким образом, для того чтобы оценить обратимую работу адгезии можно использовать экспериментальные данные γ_S , γ_A и γ_{AS} или значения краевых углов смачивания субстрата адгезивом (Θ) и уравнение Юнга [81, 82]:

$$\gamma_S = (\gamma_{AS} + \gamma_A) \cdot \cos\Theta \quad (3)$$

При подстановке уравнения (3) в (2), получаем:

$$W = \gamma_A(1 + \cos\Theta) \quad (4)$$

Согласно теории смачивания [83], адгезивы должны хорошо смачивать поверхность субстрата. Косинус угла смачивания $\cos\Theta$ должен быть близок к единице, таким образом, чтобы $1 + \cos\Theta \cong 2$ и $W \cong 2\gamma_A$. Таким же способом можно определить обратимую удельную работу когезии (W_K) – работу, которая необходима для формирования новых поверхностей раздела фаз с одинаковым поверхностным натяжением (либо γ_S , либо γ_A):

$$W = 2\gamma_A, W_K = 2\gamma_S \quad (5)$$

где W относится к адгезионному разрушению системы «адгезив – субстрат», а W_K к когезионному.

Главным преимуществом данной теории является ее практическая значимость. Для получения адгезионно прочных соединений необходима оптимальная подготовка склеиваемых поверхностей. Но, как и у любой другой теории, у адсорбционной теории есть ряд недостатков. Во-первых, во многих случаях, сложно измерить межфазные энергии твёрдых веществ [84]. Во-вторых, практическая работа, которая необходима для разрушения адгезионного контакта ЧДА, оказывается значительно выше расчётного значения термодинамической работы адгезии. В-третьих, в рамках данной теории невозможно объяснить, почему с изменением скорости сопротивление отслаиванию меняется.

Поскольку в рамках адсорбционной теории разрушение адгезионного контакта происходит не по границе поверхностей адгезива и субстрат, из-за чего невозможно оценить вклад адгезионного взаимодействия и потерь механической энергии [85-87], то данная теория практически не применима для ЧДА. Согласно оценке К. Кретона и соавторов, вклад термодинамической работы адгезии в прочность адгезионных контактов ЧДА может составлять всего около 0,05% [88-90]. Решающим фактором, который указывает на непригодность адсорбционной теории для описания ЧДА, является то, что один и тот же адгезив, одного и того же состава, с одной и той же поверхностной энергией, но с разной надмолекулярной структурой, характеризуется различной прочностью адгезионных соединений со стандартным субстратом [91, 92].

Приведенные выше теории адгезии, как правило, основываются на каком-либо одном процессе или явлении, сопровождающем формирование или разрушение

адгезионного соединения. Именно поэтому все существующие теории в полной мере не описывают сложное явление адгезии, в частности чувствительную к давлению адгезию. Все теории описывают механизмы образования адгезионного соединения, рассматривая адгезию как липкость или склеивание поверхностей адгезива и субстрата. Причиной этого фундаментального несоответствия является игнорирование изменений структуры полимерного адгезива при разрушении адгезионного соединения, то есть процесса деформации адгезива [93, 94].

Адгезия характеризуется природой субстрата и адгезива, а также условиями образования адгезионного соединения. Адгезия – сложное явление, включающее адсорбционные, диффузионные процессы, водородное, химическое или электростатическое взаимодействие на границе фаз, поэтому трактовать её в рамках только одной из существующих теорий практически невозможно [52].

Реологическая теория

Данная теория в большинстве случаев применима для описания адгезионной прочности высокоэластичных ЧДА. Основным фактором качества адгезии является количество механической энергии, необходимой для отрыва адгезива от поверхности субстрата. При этом адгезив деформируется в сотни раз [93, 94] и распадается на фибриллы (Рис. 4) [85, 95]. Энергия, затраченная на образование и деформацию фибрилл ЧДА, определяет прочность адгезионных соединений.

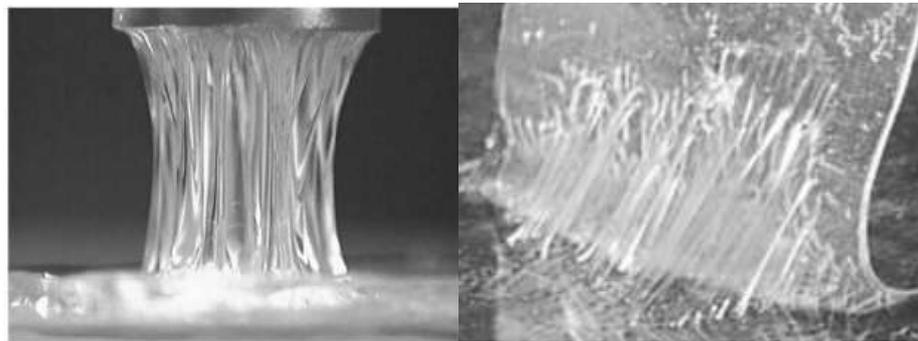


Рисунок 4 Микрофотографии ЧДА в процессе разрушения адгезионного соединения методами зондирования липкости (акриловый ЧДА, слева) и отслаивания под углом 90° (гидрофильный ЧДА на основе ПВП–ПЭГ, справа) [96].

Для проявления чувствительной к давлению адгезии важным фактором является реологическое поведение полимеров, образующих адгезионное соединение, и вклад сдвиговой деформации под воздействием прижимающего усилия [96-100]. В процессе разрушения адгезионного соединения ЧДА показывают большие деформации растяжения слоя адгезива с образованием фибрилл (Рис.4) [96]. Энергия межмолекулярного взаимодействия и надмолекулярная структура контролируют адгезионные свойства

полимерных материалов. С возрастанием когезии адгезия ухудшается и, в конце концов, вообще пропадает. Таким образом, когезия – фактор, необходимый для проявления адгезии, но её рост приводит к твёрдым неэластичным адгезивам. Именно поэтому адгезив, наряду с когезионной прочностью, также должен проявлять свойства текучих материалов, т.е. обладать свободным объёмом.

Поэтому если основываться только на межфазных взаимодействиях, невозможно оценить прочность адгезионного соединения [101]. Прочность адгезионного контакта, измеренная методами зондирования липкости, отслаиванием и пр., характеризует скорее вязкоупругие свойства адгезива, нежели его липкость. Именно поэтому следует сравнивать вязкоупругое поведение ЧДА с их адгезионными свойствами [85, 87, 100]. Реологические свойства адгезионных материалов главным образом характеризуют его адгезионное поведение.

Для описания чувствительной к давлению адгезии полимеров с точки зрения их реологических свойств было предложено три основных критерия.

1. Критерий липкости Далквиста.

В работе [98] было представлено исследование, устанавливающее, что адгезионный материал теряет липкость при частоте (ω) деформации 1 Гц, если модуль сдвига материала становится выше 0,1 МПа. При этом тангенс угла механических потерь ($\tan \delta$) стремится к 1, что соответствует равному соотношению вкладов энергии когезионных взаимодействий и диссипации механической энергии в процессе формирования адгезионного соединения. Энергия когезионных взаимодействий выражается в виде модуля упругости (G'), а диссипация механической энергии как модуль потерь (G'') [102].

Позднее в работе [103] была установлена взаимосвязь между прочностью адгезионного контакта при отслаивании и $\tan \delta$. Данная корреляция обусловлена тем, что $\tan \delta$, по сути, является одним из показателей интенсивности диссипации энергии при деформации.

Критерий липкости Далквиста является универсальным, и применим практически ко всем существующим ЧДА [98, 104-106].

2. Принцип температурно – временной суперпозиции.

Применимость принципа суперпозиции «температура – частота деформации» для описания реологического поведения ЧДА доказывает, что они относятся к высокоэластическим полимерам [107]. Суть этого принципа заключается в том уже подмеченном нами экспериментальном факте, что действие частоты деформации на механические свойства адгезива эквивалентно действию температуры. При высокой

частоте деформации материал адгезива не успевает релаксировать в ходе испытаний и ведёт себя как твёрдый материал. Уменьшение частоты и скорости деформации эквивалентно подъёму температуры. Материал становится мягким и податливым.

3. Окна высокоэластичности.

В исследовании [108] было предложено дополнить критерий липкости Далквиста «окнами параметров вязкоупругости», которые показывают свойства адгезивов в координатах: модуль упругости – модуль потерь (Рис.5).

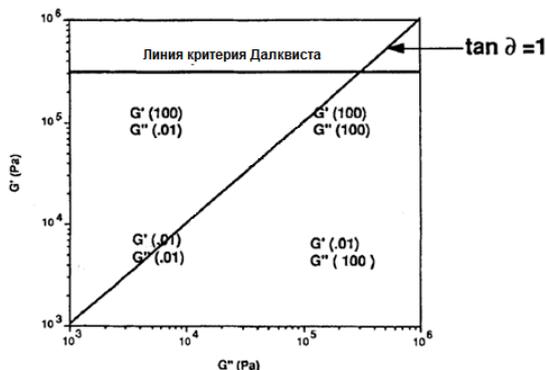


Рисунок 5 Диаграмма «окон вязкоупругости» [108].

На данной диаграмме представлены области реологических свойств текучих и упругих ЧДА (Рис. 5). Линия по диагонали соответствует условию $\tan \delta = 1$ ($G' = G''$) и отделяет области с избытком пластической и упругой деформации при разрушении адгезионного соединения [87]. Линия, соответствующая критерию липкости Далквиста, показывает критические значения модуля упругости. Ниже этой линии ЧДА способны проявлять липкость, выше – нет, поскольку в данном случае при формировании адгезионного соединения будет преобладать когезионная прочность.

В настоящее время для ЧДА используется диаграмма «окон параметров вязкоупругости» Е.П. Чанга в двойных логарифмических координатах модуль упругости – модуль потерь (G'/G'') (Рис 6) [87] при частотах 0,01 и 100 с^{-1} , что соответствует границам оптимальных свойств ЧДА. С помощью данной диаграммы можно определить адгезионное поведение ЧДА в зависимости от того в какой области «окон вязкоупругости» проявляются его свойства.

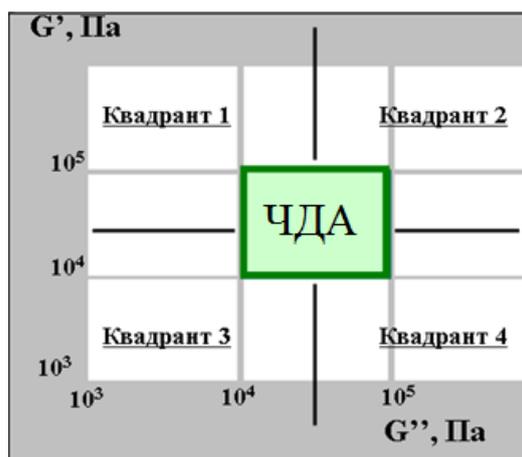


Рисунок 6 «Окна вязкоупругости» для ЧДА [87, 106].

При анализе диаграммы (Рис. 5) [102] можно выделить 4 квадранта (Рис 6), которые соответствуют разным типам адгезионных соединений. Квадрант 1 характерен для материалов с высокой упругостью и низкой диссипацией энергии при деформации. Образование адгезионного соединения в данном случае является невозможным. Квадрант 2 относится к материалам также с высокой упругостью, но уже с высокой диссипацией энергии. Адгезивы, в данном случае, сильно сопротивляются деформации сдвига, образование адгезионного контакта практически не происходит. Квадрант 3 соответствует низкой упругости полимерного материала и низкой диссипации энергии. Образование и разрушение адгезива протекает достаточно легко. Данный квадрант относится к легко удаляемым адгезивам. Квадрант 4 также соответствует материалам с низкой упругостью, но с высокой диссипацией механической энергии, относится к адгезионным материалам с повышенной липкостью. ЧДА с оптимальными свойствами находятся в центре диаграммы (Рис 6).

Позже в работе [109] были обобщены данные окон вязкоупругости Е.П. Чанга и критерия Далквиста, и на их основании были сформулированы условия, которым должны удовлетворять свойства материалов для формирования прочных адгезионных соединений. Во-первых, модуль упругости G' должен быть меньше 0,1 МПа, если он будет выше этого значения, то адгезив будет разрушаться вследствие неполного взаимодействия на границе фаз и отсутствия стадии образования фибрилл. А во-вторых, для образования адгезионного соединения соотношение энергии когезии к свободному объёму (E_c/f_v) должно превышать критическое значение, поскольку только в этом случае материал способен фибриллизироваться на стадии разрушения адгезионного соединения. Для стального субстрата соотношение $\tan \delta(\omega)/G'(\omega)$ должно быть больше 0,5/0,1 МПа⁻¹.

Также адгезионное поведение ЧДА можно прогнозировать и с помощью температуры стеклования материала адгезива (T_g). Полимер или полимерная композиция

должны быть подобраны таким образом, чтобы их T_g была на 50-70 °С ниже температуры эксплуатации адгезионного соединения [110]. Для того чтобы материалы проявляли свойства ЧДА образование межфазного контакта должно быть термодинамически благоприятным, поскольку всем ЧДА присуще поверхностная активность, которая является результатом дисперсионных сил и полярных взаимодействий, контролирующих образование прочного межфазного контакта между адгезивом и субстратом [102].

Также для проявления чувствительной к давлению адгезии материалы должны растекаться при приложении давления за относительно короткое время. Не менее важным фактором является и энергия, которую необходимо затратить на разрыв адгезионной связи, то есть на образование фибрилл и деформацию адгезионного слоя (т.е. модулю потерь, G'' , при заданной частоте деформации).

Таким образом, благодаря вышепредставленным критериям, круг полимеров, способных служить в качестве ЧДА, сужается. Однако всё ещё недостаточно данных для того, чтобы точно ответить на поставленный вопрос, какие свойства полимерных материалов отвечают за липкость? Ответить на этот вопрос можно сравнив структуры со свойствами модельного стехиометрического Н-связанного комплекса на основе ПВП с олигомерным ПЭГ.

1.3 СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МОДЕЛЬНОГО ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО К ДАВЛЕНИЮ АДГЕЗИВА НА ОСНОВЕ Н-СВЯЗАННОГО КОМПЛЕКСА ПОЛИ(Н-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА) С ОЛИГОМЕРНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Результаты исследования свойств липких смесей стеклообразного высокомолекулярного ПВП с жидким олигомерным ПЭГ-400 позволили установить молекулярную природу липкости полимерных материалов. ПВП неограниченно растворяется в низкомолекулярном ПЭГ, но не смешивается с высокомолекулярным. Адгезионные свойства возникают в результате смешения ПВП с низкомолекулярным ПЭГ, причём в узком диапазоне концентраций ПЭГ (Рис. 7). Как следует из данных на Рис. 7, кривые, соответствующие смесям с 25, 31 и 34 мас. % ПЭГ-400 с ПВП типичны для твердых ЧДА. Переход к более пластичному типу деформации наблюдается для 34 мас.% ПЭГ в смеси с ПВП. Смесь ПВП – ПЭГ, содержащая 36 мас. % ПЭГ-400, демонстрирует механизм разрушения адгезионной связи, типичный для ЧДА, при котором вклад энергии когезионного взаимодействия и свободного объёма сбалансированы. Кривые для смесей ЧДА с более высоким содержанием ПЭГ-400 соответствуют текучим адгезивам и когезионному механизму разрушения. Такое поведение смеси ПВП – ПЭГ делает её чрезвычайно удобной моделью для ответа на вопрос, какие молекулярные структуры в

смесях полимеров отвечают за липкость. С этой целью структура и свойства смесей ПВП с различным содержанием ПЭГ-400 были сравнены с адгезионным поведением этих смесей [96].

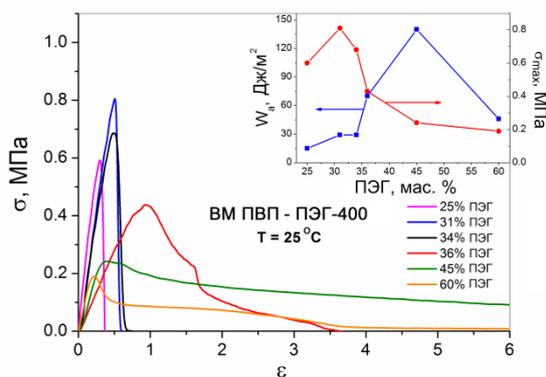


Рисунок 7 Влияние содержания ПЭГ-400 на адгезионные свойства смеси ПВП – ПЭГ. Вставка: Зависимость практической работы адгезии, W_a , и максимального напряжения, σ_{max} , от состава смеси [96].

В основе совместимости ПВП с олигомерным ПЭГ лежит образование водородных связей между карбонильными группами мономерных звеньев ПВП и гидроксильными группами на концах коротких цепей ПЭГ. Адгезия смесей ПВП – ПЭГ – вода является свойством, которое не характерно для исходных компонентов, что косвенно указывает на возможность специфического взаимодействия между компонентами смеси. Макромолекулы ПВП и ПЭГ являются комплементарными. Однако доноры протонов, такие как ПЭГ и вода, конкурируют друг с другом за образование Н-связи с любым протон-акцепторным полимером, к числу которых относится ПВП.

Олигомерный ПЭГ-400 можно рассматривать как телехелик, несущий на концах короткой цепи две реакционноспособные гидроксильные группы. Методом ИК-Фурье спектроскопии показано, что они способны образовывать водородные связи с карбонильными группами пирролидоновых колец ПВП [96]. Обе концевые группы ПЭГ могут образовывать Н-связи с карбонильными группами в мономерных звеньях ПВП, т.е. ПЭГ действует как своеобразный сшивающий агент макромолекул ПВП. Это приводит к формированию сетчатых надмолекулярных структур. Образование сетчатой структуры смесей ПВП – ПЭГ было подтверждено методами динамического механического анализа [111, 112], реологии [113], а также при использовании одноосного растяжения полимеров [112]. Как показано, методами ДСК и аннигиляции позитронов [113-116], формирование каркаса из гибких цепей ПЭГ-400 в матрице стеклообразного ПВП сопровождается увеличением свободного объема и пластификацией ПВП.

Данные о взаимной ориентации цепей ПВП и ПЭГ в комплексе были также получены с помощью рентгеноструктурного анализа и поляризационной микроскопии [113]. Образование водородно-связанных поликомплексов часто протекает по механизму самосборки наиболее энергетически выгодных, равновесных структур [117]. В пользу самосборки комплекса ПВП – ПЭГ указывает постепенное уменьшение молекулярной мобильности в системах ПВП – ПЭГ в процессе их физического старения [118]. Стехиометрический состав комплекса ПВП – ПЭГ установлен с помощью ИК-Фурье спектроскопии [114] и ДСК [119, 120].

При комнатной температуре ПВП неограниченно растворим в жидком ПЭГ-400 [121, 122]. Показано, что он легко смешивается с расплавами олигомеров ПЭГ с молекулярной массой (M_w) = 200-600 г/моль. Поскольку температура плавления ПЭГ с $M_w > 600$ г/моль лежит выше комнатной, однофазные смеси ПВП – ПЭГ-1000 образуются лишь при повышенной температуре. ПЭГ с $M_w \geq 3000$ г/моль с ПВП не смешивается. В промежуточной области молекулярных масс (1500-2000 г/моль) ПЭГ лишь ограниченно смешивается с ПВП [123]. При комнатной температуре смеси ПВП с ПЭГ $M_w > 600$ адгезией не обладают.

1.3.1 МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИ(Н-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА) С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Фазовое поведение систем ПВП – ПЭГ, как показали экспериментальные данные [113], совершенно необычно. При смешивании двух разных полимеров с разными температурами стеклования (T_g) компонентов (для ПВП $T_g = 175$ °С и для ПЭГ $T_g = -72$ °С), T_g меняется в зависимости от состава смеси по уравнению Фокса:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_{пол}}{T_{g_{пол}}} + \frac{w_{H_2O}}{T_{g_{H_2O}}} + \frac{w_{ПЭГ}}{T_{g_{ПЭГ}}} \quad (6)$$

Однако образование сетчатого Н-связанного комплекса при смешении ПВП с ПЭГ сопровождается большими отрицательными отклонениями T_g от величины, предсказанной по уравнению Фокса (Рис. 8). Эти отклонения чрезвычайно велики и в зависимости от состава смеси достигают величины 109 °С.

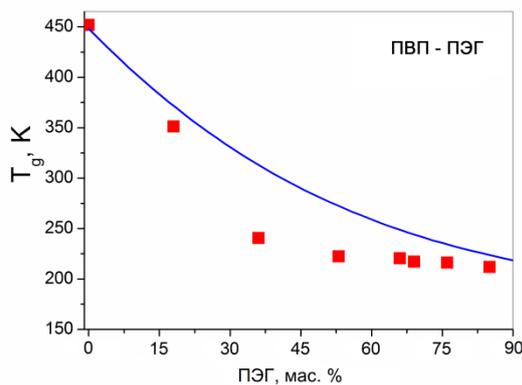


Рисунок 8 Температуры стеклования бинарной смеси ПВП при различном содержании ПЭГ-400. Сплошные линии – теоретические значения, полученные с использованием уравнения Фокса, точки – T_g , измеренные методом ДСК [96].

Авторы работы [96] предположили, что данные отклонения от уравнения Фокса являются результатом водородного связывания с ПВП второй концевой ОН-группы в коротких цепочках ПЭГ. В этой связи становится понятно, почему величина отрицательных отклонений T_g пропорциональна количеству вторых ОН-групп ПЭГ, связанных с ПВП, то есть количеству Н-связанных швов между звеньями ПВП через цепи ПЭГ. Этот подход к оценке степени шивки ПВП исходя из T_g смесей развит на основе исследования фазового поведения смесей ПВП с пластификаторами, содержащими одну, две и три реакционноспособные группы в составе их молекул [119, 120, 124]. В соответствии с этим подходом [119] зависимость T_g тройной системы ПВП – пластификатор (ПЭГ) – вода от её состава в терминах массовых долей $w_{\text{ПВП}}$ ($w_{\text{ПВП}}$), пластификатора ($w_{\text{ПЭГ}}$) и воды может быть описана модифицированным уравнением Фокса (Уравнение 7), где $w_{\text{ПЭГ}}^*$ – подгоночный параметр приведения, описывающий отрицательные отклонения найденных значений T_g от величины, рассчитанной по оригинальному уравнению Фокса (Уравнение 6).

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_{\text{пол}}}{T_{g_{\text{пол}}}} + \frac{w_{\text{H}_2\text{O}}}{T_{g_{\text{H}_2\text{O}}}} + \frac{w_{\text{ПЭГ}} + w_{\text{ПЭГ}}^*}{T_{g_{\text{ПЭГ}}}} \quad (7)$$

Физический смысл параметра $w_{\text{ПЭГ}}^*$ – массовая доля макромолекул ПЭГ-400, образующих с ПВП две Н-связи через обе концевые ОН-группы. Определив $w_{\text{ПЭГ}}^*$, легко оценить ряд фундаментальных величин, характеризующих механизм комплексообразования в полимерных смесях [124]. Например, константу образования (K_H^+) сетчатого комплекса ПВП – ПЭГ можно рассматривать как химическое равновесие, представленное на Схеме 1:

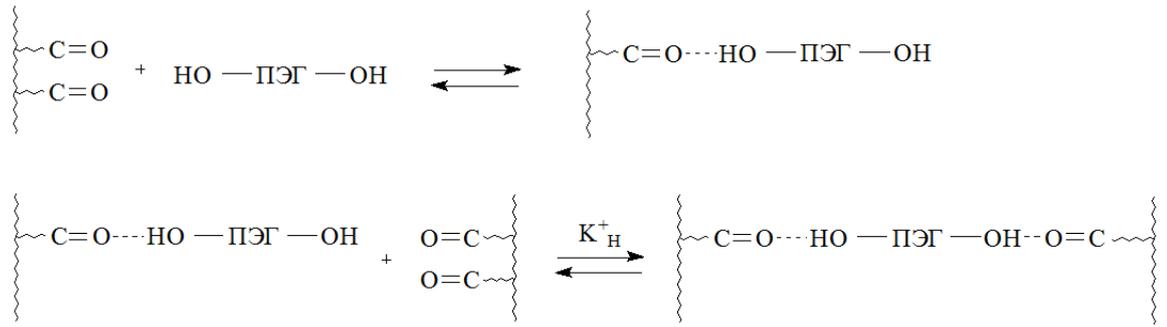


Схема 1 Схема реакции ПВП с олигомерным ПЭГ.

И легко рассчитать K_H^+ по уравнению:

$$K_H^+ = \frac{2w_{\text{ПЭГ}}^*}{(2w_{\text{ПЭГ}} - w_{\text{ПЭГ}}^*) \cdot \left(\frac{w_{\text{ПОЛ}}}{M_{\text{ПОЛ}}} - \frac{2w_{\text{ПЭГ}}^*}{M_{\text{ПЭГ}}} \right)} \quad (8)$$

где $M_{\text{ПОЛ}}$ и $M_{\text{ПЭГ}}$ – молекулярная масса повторяющегося звена полимера и макромолекулы ПЭГ, соответственно, а $w_{\text{ПОЛ}}$ и $w_{\text{ПЭГ}}$ – массовые доли полимера и ПЭГ, соответственно.

Степень диссоциации (α) сетчатого комплекса полимера с ПЭГ можно оценить по уравнению:

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{M_{\text{ПЭГ}}}{K_2 \cdot 2w_{\text{ПЭГ}}^*} \quad (9)$$

Свободную энергию образования сетчатого комплекса ПВП – ПЭГ можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta G_H^+ = -RT \ln K_H^+ \quad (10)$$

Также, определив $w_{\text{ПЭГ}}^*$, можно рассчитать мольный процент звеньев ПВП, сшитых водородными связями через концевые группы ПЭГ (Уравнение 11), т.е. стехиометрию комплекса ПВП – ПЭГ.

$$M_H^+ = \frac{w_{\text{ПЭГ}}^* [\text{OH}]}{w_{\text{ПЭГ}} [\text{ПВП}]} \times 100\% \quad (11)$$

Стехиометрия низкомолекулярных соединений определяется валентностью химических элементов, составляющих такие соединения [96]. Стехиометрия интерполимерных комплексов зависит также от энтропийного вклада в образование комплекса. Стехиометрические комплексы ведут себя как индивидуальные химические вещества и могут проявлять свойства, отличные от свойств исходных компонентов.

Таким образом, стехиометрия фактически характеризует плотность Н-сшивки ПВП через концевые ОН-группы ПЭГ. На Рис. 9 представлена зависимость мольного процента звеньев ПВП, сшитых водородными связями через ПЭГ-400, от состава смеси. Характерной особенностью взаимодействия в системе ПВП – ПЭГ является независимость количества сшитых Н-связями звеньев ПВП от состава смеси в широком интервале концентраций компонентов.

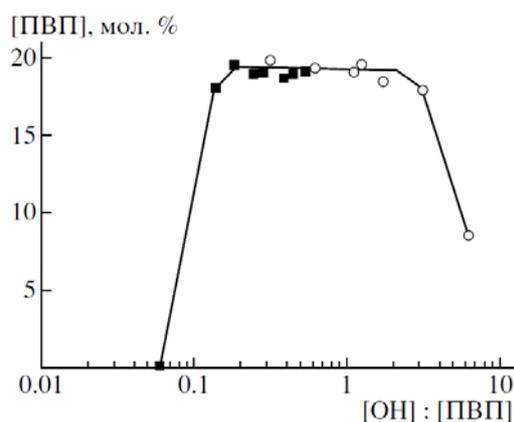


Рисунок 9 Зависимость мольного процента звеньев ПВП, сшитых водородными связями через ПЭГ-400, от состава (количество молекул ПЭГ, приходящихся в смеси на одно звено ПВП) по данным ДСК (светлые точки) и ТМ-ДСК (темные) [120].

Таким образом, сетчатый комплекс ПВП – ПЭГ обладает определённой, неэквиволярной стехиометрией. В интервале изменения концентраций ПЭГ в смеси от 34 до 80 мас. % доля сшитых звеньев ПВП (и соответственно плотность Н-связанной сетки) примерно постоянна и составляет ~ 19 мол. % [120]. Данные о стехиометрии комплекса, полученные методом ДСК, хорошо согласуются с данными ИК-Фурье спектроскопии [119], которые показывают наличие как минимум двух типов Н-связывания между карбонильными группами ПВП и гидроксильными группами ПЭГ, которые различаются по энергии связей. При этом доля карбонильных групп ПВП, образующих с ПЭГ наиболее прочные связи, составляет около 15 мол. % в широком диапазоне составов смесей [119].

Стехиометрический сетчатый комплекс ПВП – ПЭГ образуется при содержании ПЭГ в смеси ≥ 34 мас. % и разрушается вследствие набухания в избытке растворителя (ПЭГ) при повышении концентрации ПЭГ выше 80 мас. %. На основе данных ИК-спектроскопии и ДСК можно предположить трёхстадийный механизм взаимодействия ПВП с ПЭГ, сопровождающий самопроизвольное растворение ПВП с ПЭГ. Схема этого механизма представлена на Рис. 10 [120].

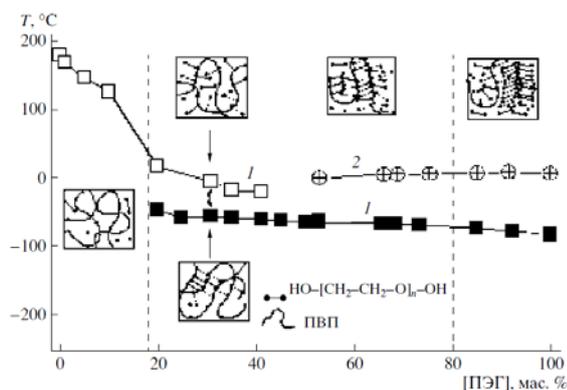


Рисунок 10 Схематическое представление механизма растворения ПВП в олигомерном ПЭГ [120]: 1 – температура стеклования смесей, 2 – температура плавления ПЭГ.

При концентрации ПЭГ от 0 до 20 мас. % происходит смешение ПВП с ПЭГ, в основе которого лежит водородное связывание между комплементарными группами этих полимеров. В области относительно малых содержаний ПЭГ, каждая цепочка ПЭГ образует с ПВП сразу две связи, сшивая ПВП. Именно этим объясняется тот факт, что в этой области составов отрицательные отклонения от уравнения Фокса максимальны.

При достижении концентрации 34 мас. %, формирование сетчатого комплекса, путём вовлечения в Н-связывание с ПВП обеих концевых гидроксильных групп ПЭГ, заканчивается, образованная сетка начинает набухать в избытке ПЭГ, а затем и вовсе разрушается.

Момент начала формирования сетки контролируется молекулярной подвижностью смеси. Сетка начинает образовываться лишь тогда, когда T_g спускается до температур ниже комнатной. Процесс формирования стехиометрического комплекса можно трактовать как химическое равновесие между сшитыми и несшитыми продуктами взаимодействия ПВП – ПЭГ и характеризовать в терминах равновесной константы образования Н-связанной сетки (Рис. 11) [120].

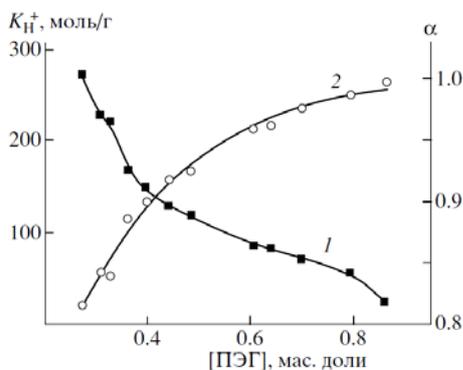


Рисунок 11 Зависимость равновесной константы K_N^+ образования сетчатого комплекса ПВП – ПЭГ (Уравнение 8) и степени его диссоциации α (Уравнение 9) от состава смеси [120].

Если предположить, что процесс формирования стехиометрического комплекса ПВП – ПЭГ полностью заканчивается при концентрации 34 мас. % ПЭГ, то дальнейшее повышение содержания ПЭГ приводит к появлению фазы кристаллизующегося ПЭГ, свободного от комплексообразования. Таким образом, в области составов 45-80 мас. % ПЭГ происходит смешение сетчатого стехиометрического комплекса ПВП – ПЭГ с избыточным количеством растворителя (ПЭГ). Эту стадию растворения ПВП в ПЭГ можно трактовать как постепенное набухание сетки ПВП – ПЭГ в ПЭГ. Наконец, если содержание ПЭГ в смеси превышает 80 мас. %, набухшая до предела сетка разрушается, и эту область составов можно характеризовать как растворы ПВП в ПЭГ. Границы между стадиями смешения ПВП с ПЭГ отчетливо видны на графике зависимости свободной энергии Н-сшивки звеньев ПВП от состава смесей, показанной на Рис. 12 [120].

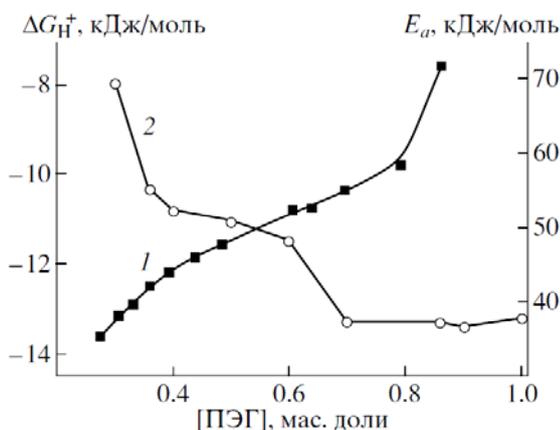


Рисунок 12 Свободная энергия ΔG_N^+ сшивки звеньев ПВП через концевые группы ПЭГ (Уравнение 10) и энергии активации E_a самодиффузии ПЭГ как функция состава смеси [120].

Форма кривой свободной энергии ΔG_N^+ , полученной из данных ДСК [120], хорошо коррелирует с концентрационной зависимостью энергии активации самодиффузии ПЭГ в смесях с ПВП [118]. При высоких концентрациях ПЭГ (более 70 мас. %), энергия активации самодиффузии ПЭГ в смесях с ПВП соответствует величине, найденной для исходного ПЭГ [118].

1.3.2 КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ АДГЕЗИЕЙ, СТРУКТУРОЙ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТЬЮ СМЕСЕЙ ПОЛИ(Н-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА) С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

При отслаивании адгезионной плёнки ПВП – ПЭГ от стандартного ПЭ-субстрата адгезив растягивается, образуя фибриллы (Рис. 13) [125].

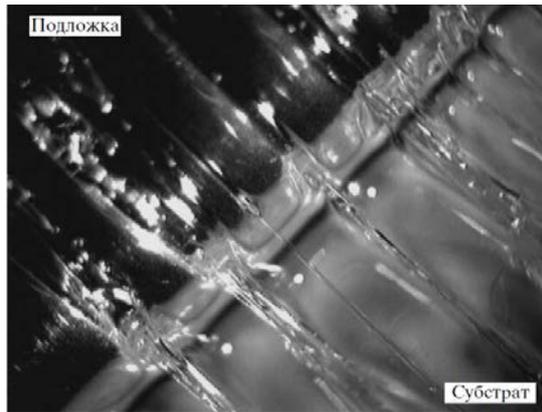


Рисунок 13 Зона деформации и разрыва адгезионного соединения гидрогеля ПВП – ПЭГ при его отслаивании от субстрата со скоростью 10 мм/мин [125].

Такой тип разрыва адгезионной связи, показанный на Рис. 13, типичен для отслаивания от субстрата плёнок многих ЧДА. Интактный слой адгезива виден как светлая полоса на границе между плёнкой-подложкой и субстратом. Разрыв фибрилл происходит при их удлинении на 1000-1500% относительно первоначальной толщины адгезионного слоя. Фибриллы расположены на регулярном расстоянии друг от друга, следовательно, они образуются не в местах случайных дефектов, а материал адгезива хорошо структурно и пространственно организован. Анализ микромеханики разрыва адгезионного соединения показал [125], что сила отслаивания (P) адгезионной плёнки от субстрата под углом 180° описывается уравнением Килбла, выведенным для классических адгезивов на основе каучуков [126]:

$$P = \frac{bl\sigma_f^2}{4E} \quad (12)$$

где b и l – ширина и толщина плёнки адгезива, σ_f – напряжение разрыва при растяжении полимера, E – модуль упругости адгезива при растяжении. Уравнение 12 получено при условии, что деформация адгезива вплоть до разрыва адгезионной связи с субстратом находится в области линейной упругости, что справедливо для многих сшитых каучуков, но строго говоря, не соблюдается для адгезивов ПВП – ПЭГ [112]. Тем не менее, как показано в работе [125], отклонение поведения адгезива ПВП от зависимости, предсказанной Уравнением 12, не превышает 20%. Согласно этому уравнению, прочность адгезионного соединения тем выше, чем больше количество адгезива, вовлеченного в зону деформации в процессе разрыва (произведение bl), т.е. чем выше когезионная прочность материала, выраженная в терминах σ_f , и чем больше податливость при растяжении адгезива (величина, обратная модулю упругости E').

В эксперименте по зондированию липкости [111] микроскопический механизм, сопровождающий отрыв плёнки адгезива под углом 90° от плоского жесткого субстрата, разделяется на четыре стадии (Рис. 14).

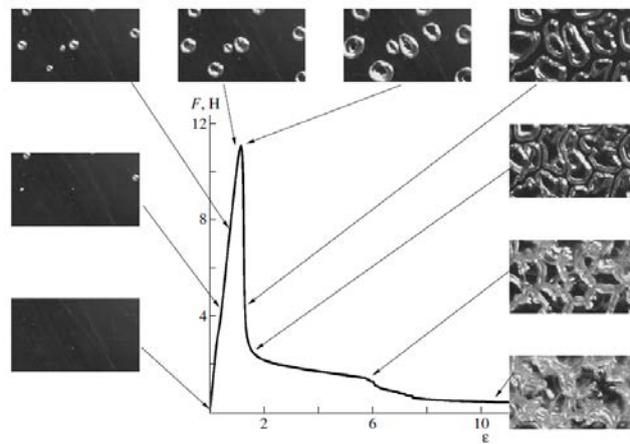


Рисунок 14 Кривая напряжение-деформация и микромеханика разрушения адгезионного соединения системы ПВП – ПЭГ (36 мас. %) по данным зондирования липкости [111].

На первой стадии наблюдается гомогенная деформация адгезива до достижения максимального разрывного усилия (максимум на кривой). На второй стадии в области максимума на кривой напряжение-деформация наблюдается кавитация адгезионной плёнки. На микрофотографиях, представленных на Рис. 14 и сделанных в направлении приложенного разрывающего усилия, образующиеся полости видны в виде белых пятен, тогда как сплошной адгезионный слой выглядит как тёмный фон. На третьей стадии происходит быстрый латеральный рост полостей. Этот процесс сопровождается снижением разрывного усилия вплоть до достижения плато, когда увеличение размеров полостей замедляется. Наконец на последней стадии наблюдается удлинение и утоньшение стенок между полостями, их слияние и распад материала на фибриллы. Подобный механизм разрушения адгезионного соединения типичен для многих ЧДА [127].

Уравнение Килбла (12) может быть модифицировано для установления зависимости между адгезией и молекулярной подвижностью полимерного материала [128]. Если предположить, что поведению материала отвечает плато высокоэластичности и характеризуется только одним (средним) временем релаксации τ , то в этом случае, согласно модели вязкоупругости Максвелла:

$$E = \frac{3\eta}{\tau} \quad (13)$$

где η – вязкость адгезива. Примем, что величина вязкости сдвига адгезива может быть аппроксимирована его микровязкостью, которая, согласно Уравнению 13 [128],

определяется средним размером сегмента полимерной цепи a и его коэффициентом диффузии D :

$$D = \frac{kT}{\eta a} \quad (14)$$

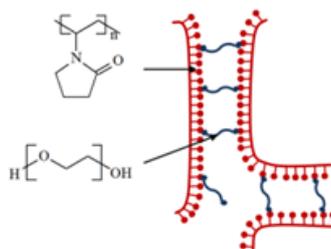
где k – константа Больцмана. Подставляя Уравнения (13) и (14) в уравнение Килбла (12), получаем:

$$P = bl \frac{aN\tau D}{12RT} \sigma_f^2 \quad (15)$$

где N – число Авогадро и R -универсальная газовая постоянная ($R = k \cdot N$).

Согласно Уравнению 15, установлена очевидная корреляция между адгезионной прочностью P и произведением $\tau D \sigma_f$ [129]. Для бинарных смесей ПВП – ПЭГ величина D имеет смысл эффективного коэффициента диффузии фрагментов полимерных цепей между соседними узлами сетки водородных связей. Величина $\tau D \sigma_f$ является детерминантой адгезии – мерой энергии, диссипированной в процессе разрушения адгезионного соединения. Она показывает, что для прочности адгезионного соединения важна высокая когезионная прочность в сочетании с повышенной молекулярной подвижностью сегментов полимерных цепей и медленной релаксацией. Поскольку молекулярной детерминантой диффузионной подвижности, в свою очередь, является свободный объём, то Уравнение 15 подтверждает специфический баланс между сильным когезионным взаимодействием и большим свободным объёмом как фактором, контролирующим адгезию на молекулярном уровне.

Как правило, сильное когезионное взаимодействие ведёт к уменьшению, а не к увеличению свободного объёма. Таким образом, требования сильного межмолекулярного взаимодействия и большого свободного объёма являются взаимоисключающими, что определяет узость класса полимеров, проявляющих свойства ЧДА. В смесях ПВП – ПЭГ эти свойства, однако, не исключают, а скорее дополняют друг друга. Высокая когезионная прочность обеспечена образованием сетки Н-связей между ПВП и ПЭГ, тогда как большой свободный объём и молекулярная подвижность являются результатом расположения реакционноспособных групп на концах гибких цепей ПЭГ (Рис. 15).



ПВП - ПЭГ

Рисунок 15 Молекулярная структура комплекса ПВП – ПЭГ-400 [96].

В рамках теории адгезии признано, что высокая молекулярная подвижность необходима для быстрого образования адгезионной связи при приложении слабого внешнего давления (это свойство называется липкостью), в то время как высокая когезионная прочность и сетчатая структура требуются для распределения разрушающего усилия в большом объёме адгезива и диссипации механической энергии.

Уравнение 15 впервые устанавливает важность долгих времён релаксации для достижения высокой адгезионной прочности различных ЧДА. В работе [130, 131] впервые представлена такая зависимость для разных коммерческих ЧДА. Как показано на Рис. 16, высокая адгезия действительно достигается для адгезивов с долгими временами релаксации.

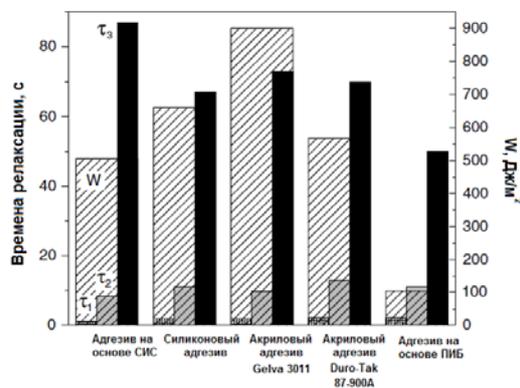


Рисунок 16 Долгие времена релаксации и практическая работа адгезии ЧДА на основе СИС Duro-Tak 34-4230, акрилового Gelva 3011 и Duro-Tak 87-900A, силиконового BIO-PSA 7-4302 и ПИБ (Orpanol B12) [130, 131].

Проведённые исследования впервые показали, новые ЧДА можно получать путём простого смешения двух нелипких компонентов, а именно стеклообразного ПВП, с высокой молекулярной массой, и жидкого короткоцепного ПЭГ. Такой метод приготовления имеет важное промышленное значение. До настоящего времени новые ЧДА обычно получали химическим синтезом или модификацией первоначально липких полимеров. На данный момент, инновационные ЧДА могут быть получены путём физического смешения нелипких полимеров в растворе, с последующей сушкой из

раствора или расплава. Таким образом, понимание молекулярных структур, ответственных за возникновение чувствительной к давлению адгезии, открыло дверь для молекулярного дизайна новых ЧДА с контролируемыми свойствами, путём смешения изначально нелипких полимеров, несущих комплементарные функциональные группы, способные образовывать водородные или электростатические связи друг с другом. Технология смешения многочисленных нелипких полимеров открывает новые области в адгезионной промышленности и даёт возможность создавать инновационные материалы с заданными свойствами. Действительно, в течение последних десятилетий, достигнут значительный прогресс в этом направлении, что привело к появлению новых ЧДА для медицинских и промышленных применений на основе смесей изначально нелипких полимеров. Среди таких инновационных ЧДА – новое поколение адгезионных полимерных композиций на основе интерполимерных [7, 96] и полиэлектролитных комплексов [113, 114].

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

- Молекулярными структурами полимеров, одновременно обладающими текучестью и сопротивлением приложенному извне усилию, являются интерполимерные комплексы на основе стехиометрических Н-связанных комплексов ПВП – ПЭГ. Когезионная прочность – результат Н-связывания ПВП и ПЭГ. А текучесть – результат формирования петель. В молекулярной структуре интерполимерных комплексов ПВП – ПЭГ есть элементы, ответственные за когезионную прочность (твёрдость) и за свободный объём (текучесть).
- Свойства полимерных композитов обычно являются промежуточными между свойствами исходных компонентов. Новое свойство возникает относительно редко, когда смешение компонентов сопровождается их специфическим взаимодействием, в результате которого получается новое вещество с новыми свойствами. В случае комплексов ПВП – ПЭГ такое свойство – это адгезия.
- Пример ПВП – ПЭГ показывает, что новые адгезивы не обязательно получать на основе изначально липких полимеров (каучуков и акрилатов), можно использовать изначально нелипкие полимеры, образующие при смешении поликомплексы.

Мы предполагаем, что круг адгезивов на основе интерполимерных комплексов не исчерпывается системой ПВП – ПЭГ. В частности, интерес представляют смеси термочувствительных N-замещённых полиамидов, известных как "умные" полимеры, таких как ПВКЛ и ПНИПАМ, которые обладают НКТС. В этой связи, для дальнейшего

исследования мы выбираем смеси ПВКЛ и ПНИПАМ с олигомерным ПЭГ. Оба этих полимера содержат реакционноспособную амидную группу, способную к Н-связыванию с концевыми ОН-группами ПЭГ. Принимая во внимание, что ПВКЛ является близким гомологом ПВП, логично ожидать, что смеси ПВКЛ с ПЭГ также будут обладать адгезионными свойствами, следовательно, чрезвычайно информативно сравнить адгезионные свойства ПВКЛ – ПЭГ и ПВП – ПЭГ. И особенно важно охарактеризовать стехиометрию комплексов ПВКЛ – ПЭГ. В этой связи желательно исследовать влияние образования водородной связи между ПВКЛ и концевыми группами ПЭГ (или аналогичными протон-донорными полимерами) на поведение НКТС смесей в водных растворах. Возможно, ещё более важно понять общие особенности работы твёрдых композиционных материалов на основе гидрофильных полимеров, обладающих НКТС, и настоящее исследование представляет собой один из первых шагов в этом направлении. В данном направлении необходимо упомянуть работу [132], в которой синтезировали и изучали термочувствительные гидрогели, включая гидрогели на основе ПНИПАМ. ПНИПАМ – наиболее тщательно изученный полимер с НКТС. Поскольку он обладает амидной группой другого типа, нежели чем ПВКЛ, будет интересно узнать, способен ли он проявлять адгезионные свойства в смесях с ПЭГ.

Сравнение свойств смесей на основе ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ со свойствами хорошо изученной системы ПВП – ПЭГ позволит нам глубже понять характерные особенности композиций в твёрдом состоянии и в водных средах.

1.4 «УМНЫЕ» АМФИФИЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ С НИЖНЕЙ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ СМЕШЕНИЯ

За последние годы некоторые специальные классы полимеров стали весьма популярными, поскольку они могут проявлять особые физико-химические свойства и применяться в различных областях. Такие полимеры носят различные названия, такие как «стимулоотвечающие полимеры», «умные полимеры», «интеллектуальные полимеры» или «чувствительные к окружающей среде» полимеры. Характерной особенностью, которая делает их «умными», является их способность обратимо менять свойства в ответ на малые изменения в окружающей среде. Уникальность таких материалов заключается не только в быстрых макроскопических изменениях, происходящих в их структуре, но и в обратимости этих переходов. Среди водорастворимых полимеров выделяется особый класс, показывающий определённый баланс между гидрофильными и гидрофобными свойствами – амфифильные полимеры. Водные растворы амфифильных полимеров могут иметь нижнюю критическую температуру смешения (НКТС). При температурах ниже

НКТС полимер полностью смешивается с водой, тогда как выше НКТС система расслаивается на две жидкие фазы, разбавленную и концентрированную. Будучи легко растворимы в воде при комнатной температуре, амфифильные полимеры становятся ограниченно растворимыми при повышении температуры выше НКТС, которая варьирует от 31 (ПНИПАМ) до 180 °С (полиэтиленоксид, ПЭО). Для описания явления разделения фаз водных растворов полимера, в работах [133, 134] была предложена следующая феноменологическая классификация по их смешиваемости с водой. Полимеры типа I, например, ПВКЛ, демонстрируют в водных растворах классическое поведение Флори-Хаггинса. Их НКТС (то есть минимум фазовой диаграммы) смещается при увеличении молекулярной массы полимера в сторону более низких концентраций полимера. Полимеры типа II (в частности, ПНИПАМ) [135, 136] представляют собой полимеры, для которых минимум на кривых смешения практически не зависит от молекулярной массы полимера. Для полимеров типа II строение макромолекул не влияет на НКТС [137]. Полимеры типа III, например, полиметилвиниловый эфир, ПМВЭ, демонстрируют бимодальную фазовую диаграмму, имеющую две критические точки при низкой и высокой концентрации полимера [138-141].

1.4.1 МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ПОВЕДЕНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ С НИЖНЕЙ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ СМЕШЕНИЯ

Согласно данным, представленным в работе [142], в 2010 году было описано 65 гомополимеров, блочных и статистических сополимеров и полимерных производных, проявляющих НКТС в водных растворах. Таким образом, несмотря на то, что количество известных полимеров, которые обладают НКТС, сравнительно небольшое, они достаточно хорошо изучены. В литературе представлены данные множества исследований, которые были систематизированы в работах [142, 143].

Гидрофильность полимеров и, следовательно, их способность смешиваться с водой возникает из-за специфических взаимодействий между функциональными группами полимера и молекул воды. Растворимость амфифильных полимеров обусловлена образованием водородных связей между гидрофильными группами полимера и молекулами воды. Гидрофильные группы, способные образовывать водородные связи с водой, обычно, но не всегда, находятся в боковых цепях, тогда как основная углеводородная цепь является гидрофобной в воде. Полимер растворяется в водных средах, если число гидрофильных групп вдоль полимерной цепи достаточно велико. Молекулы воды, которые не способны образовывать водородные связи с неполярными

группами, переориентируются вокруг этих неполярных групп, образуя области структурированной воды и тем самым уменьшая энтропию смешения (гидрофобный эффект) [138, 139]. Гидрофобные группы имеют тенденцию ассоциироваться друг с другом, чтобы уменьшить общую площадь поверхности взаимодействия с водой и высвободить структурированные молекулы воды. При повышенных температурах энтропийная составляющая, которая относится преимущественно к гидрофобным взаимодействиям, доминирует над экзотермической энтальпией образования водородной связи. Изменение свободной энергии при смешении полимера с водой становится положительным, за счёт чего происходит разделение фаз. Смена межмолекулярных взаимодействий типа «полимер – вода» на взаимодействия «полимер – полимер» и «вода – вода» проявляются на макроскопическом уровне как осаждение полимера [143].

Макромолекулы водорастворимых полимеров часто содержат гидрофобные функциональные группы в дополнение к активным группам, способные формировать ионные и водородные связи. Они являются амфифильными и в воде могут взаимно отталкиваться или притягиваться. Такой тонкий баланс между этими силами определяет растворимость макромолекул в воде. На этот баланс легко влияют различные внешние факторы, например электромагнитное поле, ионная сила, pH или температура. Изменения таких внешних факторов влияют на растворимость макромолекул, вызывая конформационные превращения, что в конечном итоге приводит к разделению фаз.

Как правило, полимер реагирует на изменения температуры раствора конформационным переходом «клубок – глобула». Свободная энергия макромолекулы состоит из энтропийной составляющей и внутренней энергии сегментных взаимодействий (U). U может быть разложена в ряд по концентрации сегментов (ρ):

$$U = V k_B T (\rho^2 A_2 + \rho^3 A_3 + \dots) \quad (16)$$

где V – объём клубка, T – температура, а A_2 и A_3 – вириальные коэффициенты [89]. Второй вириальный коэффициент, A_2 , учитывает бинарные взаимодействия сегментов, тогда как третий вириальный коэффициент, A_3 , отвечает за их тройные взаимодействия. Коэффициент A_3 важен при температурах вблизи Θ -температуры, при которой притяжение и отталкивание макромолекул сегментов компенсируют друг друга. Значения A_2 и A_3 зависят от температуры и от типа взаимодействий между сегментами. Второй вириальный коэффициент A_2 является показателем термодинамического качества растворителя для данного полимеров [143]. Когда $T = \Theta$ и $A_2 = 0$ полимер принимает конформацию гауссова клубка. Для гибкоцепного полимера размер клубка в Θ -растворителе значительно меньше, чем в хорошем растворителе. При понижении

температуры силы притяжения между сегментами полимерной цепи становятся преобладающими. Так происходит переход «клубок – глобула» единичной полимерной цепи, когда $T < \Theta$ и $A_2 < 0$. Происходит конденсация сегментов макромолекулы. Макромолекула сжимается и становится более компактной, чем гауссова цепь. При конечной концентрации полимера притяжение между звеньями макромолекул приводит к агрегации макромолекул. Заметим также, что при Θ -температуре макромолекула имеет конформацию гауссова клубка, т.е. находится в невозмущённом состоянии. Кроме того, отметим, что при этой температуре параметр Флори-Хаггинса χ равен $1/2$. Если $\chi < 1/2$, то это хороший растворитель и полимерный клубок разбухает, а при $\chi > 1/2$ – плохой растворитель, и цепь коллапсирует в глобулу. Согласно теоритическим оценкам Θ -температура совпадает с НКТС раствора полимера с бесконечно большой молекулярной массой.

Конформации клубка и глобулы являются типичными примерами конформаций, принимаемых макромолекулами в термодинамически хороших и плохих растворителях, соответственно. Между этими двумя состояниями есть несколько важных различий. Конформация клубка соответствует минимуму свободной энергии цепи и, следовательно, является термодинамически устойчивым состоянием. Конформация глобулы одной цепочки является метастабильным состоянием. В начале перехода от клубка к глобуле (Θ -температура) взаимодействия полимер – растворитель полностью компенсируют взаимодействия полимер – полимер. Макромолекула находится в состоянии невозмущённого гауссова клубка. Это состояние термодинамически стабильно. Снижение качества растворителя ведёт к увеличению вклада взаимодействий полимер – полимер за счёт ослабления взаимодействия полимер – растворитель. Переходная область (несколько ниже Θ -температуры) клубка и глобулы зависит от скорости охлаждения и кинетики перехода. При дальнейшем охлаждении клубки постепенно превращаются в глобулы, и система переходит из устойчивого состояния в новое метастабильное состояние [143].

Переход НКТС в водных системах, прежде всего, отражает локальные структурные изменения молекул воды, окружающих полимер [142]. При низкой температуре полимер является гидрофильным и молекулы воды связаны с его полярными группами и друг с другом через водородные связи. Исследования структуры ПНИПАМ в водном растворе методом ИК-спектроскопии показали наличие водородных связей типа $C=O \cdots HN$, $C=O \cdots H_2O$ и $N-H \cdots OH_2$, $N-H \cdots OH_2$ с участием амидных групп полимера [144-150]. Молекулы полимера принимают конформацию набухшего клубка. В отличие от водородных связей, рост гидрофобных взаимодействий неполярных групп макромолекул

усиливается при нагревании до температуры ~ 40 °С – и только потом начинает ослабевать. При более высоких температурах подавляется гидратация гидрофобных групп полимера, что способствует усилению ассоциативного взаимодействия [151]. В случае ПНИПАМ эта ассоциация, в частности, определяется образованием водородных связей между карбонильными и амидными боковыми группами.

В работах [151, 152] описана кинетика фазового расслоения растворов ПНИПАМ – вода, для которых молекулярные перегруппировки сопровождающие расслоение, полностью обратимы в течение нескольких минут, при охлаждении до температуры менее чем на 6-8 °С, чем НКТС. Цепи ПНИПАМ превращаются в клубки менее чем за несколько секунд. Если система отжигается при высоких температурах, то время расслоения может увеличиться до суток.

Многие неионные амфифильные полимеры в водных растворах подвергаются фазовому разделению при нагревании. Это фазовое превращение может быть описано с помощью фазовых диаграмм состояния, имеющих НКТС [142].

1.4.2 НИЖНЯЯ КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА СМЕШЕНИЯ АМФИФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Движущей силой растворения амфифильных полимеров является образование водородных связей между полярными функциональными группами полимера и молекулами воды [142]. Гидрофобные части амфифильных макромолекул структурируют окружающие молекулы воды, что приводит к образованию упорядоченного гидратного слоя. Это структурирование воды является энтропийно невыгодным [153]. Такое поведение, типичное для гидрофобных молекул в воде, известно как гидрофобный эффект [154-164]. Он является основным мотивом гидрофобного взаимодействия, т.е. самоассоциацией гидрофобных молекул в водной среде, которая минимизирует поверхность контакта между гидрофобными молекулами и молекулами воды [163].

Фазовые диаграммы водных растворов некоторых полимеров часто проявляют необычное разделение фаз. Например, водные растворы ПЭО показывают замкнутую область фазового разделения (тело расслоения) [164-167]. Состав фаз зависит от молекулярной массы полимеров, а также от внешнего давления. Тело расслоения расширяется с увеличением молекулярной массы полимера, НКТС приближается к Θ -температуре полимера с бесконечной молекулярной массой [165]. Тело расслоения также заметно сужается под высоким давлением (порядка 400 МПа) [168]. Вначале такое фазовое поведение было объяснено существованием водородных связей между эфирными группами полимерной цепи с молекулами воды [169]. Позднее с помощью компьютерного

моделирования методом молекулярной динамики [170] было показано, что цепь ПЭО принимает спиральную конформацию в водном растворе. Шаг этой спирали (1,7 нм) приблизительно соответствует размеру молекулы воды.

Существуют различия между водородными связями в системах полимер – вода и чистой воде. В частности, водородные связи воды не так прочны при температурах 100-200 °С, где наблюдается фазовое разделение водных растворов полиэтиленоксидных полимеров [142]. По этой причине взаимодействие между соседними макромолекулами через водородно-связанную сетку воды будет слабым. По этой причине связывание молекул воды с ПЭО носит статистический, независимый характер. Такое связывание молекул воды с протон-акцепторными полярными группами амфифильных полимеров приводит к образованию сравнительно плотных гидратных оболочек вокруг полимерных макромолекул. Такие оболочки включают большое количество слабосвязанных молекул воды.

Недавние эксперименты по изучению диэлектрической релаксации показали, что в среднем 11 молекул воды (для мономерного звена ПНИПАМ) связываются полимерной цепью за время, превышающее время диэлектрической релаксации (30 пс) [170]. Следовательно, можно предположить, что существует несколько гидратных слоёв вокруг полимерной цепи, включая прямое связывание молекул воды с амидными группами (1-й слой гидратации), мостики между связанными молекулами воды (2-й слой) и внешний гидратный слой, обусловленный эффектом гидрофобной гидратации.

Как показано в работе [171], водные растворы ПНИПАМ расслаиваются при нагревании. Фазовая диаграмма имеет критическую точку при температуре около 32-34 °С и концентрации полимера 5-10% в зависимости от молекулярного веса полимера [172, 173]. Энтальпия и энтропия смешения отрицательны [173], что может быть связано с гидрофобной гидратацией полимера. Когда при нагревании система приближается к бинадальной кривой, комплексы макромолекул полимера с водой разрушаются, что создаёт возможность образования гидрофобного полимера с образованием внутримолекулярного гидрофобного ядра [174].

Существенный вклад в разделение фаз вносит также межмолекулярное гидрофобное взаимодействие частично дегидратированных макромолекул. Фазовое разделение сопровождается поглощением тепла (порядка 60 Дж/г) [175]. Температура фазового разделения линейно уменьшается с увеличением концентрации соли, что можно объяснить, как проявление лиотропного эффекта.

Таким образом, движущей силой фазового расслоения водного раствора амфифильного полимера при нагревании является энтропийный фактор, обуславливаемый

разупорядочением системы в результате «плавления» гидратных оболочек гидрофобных групп полимера.

1.4.3 ПОВЕДЕНИЕ НИЖНЕЙ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ СМЕШЕНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР, СВЯЗАННЫХ ТЕЛЕХЕЛАТНЫМИ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ

Телехелики – это макромолекулы с функциональными концевыми группами, которые принимают множество конформаций в зависимости от качества и pH растворителя, а также от конкретного макромолекулярного строения. В смесях полимеров телехелатные полимеры можно использовать для создания новых материалов с определёнными реологическими свойствами. В зависимости от строения, они могут создавать кластеры и гели, использоваться в качестве сшивающих агентов, или демонстрировать макроскопическое фазовое разделение на разбавленную и структурированную плотную фазы [176].

В течение последних десятилетий многих учёных заинтересовал механизм ассоциации полимеров в водной среде, поскольку он лежит в основе многих практических применений водных систем, таких как краски, композиционные покрытия, косметика и продукты питания [177]. Эта группа полимеров включает загустители, такие как полиакрилаты, производные целлюлозы и гидрофобные сополимеры этиленоксида и уретана (HEUR) [178, 179]. Конформации основной цепи HEUR в растворе и ассоциация сополимеров было предметом различных теоретических и экспериментальных исследований [180-182]. Большинство исследований нацелено на определение или прогнозирование таких параметров, как критическая концентрация мицеллообразования (c_{mic}), агрегационное число мицелл (N_{agg}) [183, 184]. Было определено влияние температуры и ионной силы на образование этих мицелл, а также влияние структурных параметров самих полимеров, таких как длина цепи, размер концевой группы и химический состав [185-187]. Фазовое разделение водного раствора ПНИПАМ включает выделение молекул воды из гидратной оболочки полимера в объёмную воду, конформационный переход клубок – глобула и агрегацию глобул [188].

Присоединение гидрофобных концевых групп к цепи ПНИПАМ приводит к ряду существенных последствий. Во-первых, смешиваемость телехелатного высокомолекулярного (ВМ) ПНИПАМ с водой хуже, чем у ПНИПАМ, в результате взаимодействия концевых алкильных групп с водой. Во-вторых, энтропия смешения системы также снижается за счёт образования мицелл из-за увеличения их кажущейся молекулярной массы. Оба фактора способствуют фазовому разделению, так что по

сравнению с ПНИПАМ растворы телехелатных полимеров имеют более низкие температуры помутнения. Гидратация основной цепи не сильно влияет на ассоциацию концевых групп, за исключением сегментов, находящихся вблизи ядра мицелл. Как и в случае с ПНИПАМ, повышение температуры приводит к распаду петель мицелл и последующему переходу клубок – глобула. Это явление наблюдается при температуре T_M , которая близка к известным значениям для ПНИПАМ, и лишь незначительно зависит от молекулярного веса [189].

Гидрофобные группы приводят к самоассоциации телехелатных полимеров и к образованию полимерных мицелл, которые существуют в разбавленных водных растворах при низкой температуре в виде изолированных частиц. При нагревании дегидратация цепей ПНИПАМ вызывает изменения размеров и форм мицелл. Температура фазового перехода зависит не только от содержания гидрофобных групп и от их химического строения, но и от положения в цепи. Этот эффект можно объяснить различиями в структуре мицелл, образованных различными ВМ ПНИПАМ при низкой температуре. Макромолекулы ВМ ПНИПАМ принимают рыхлую мицеллярную конформацию, в которой гидрофобные группы частично контактируют с водой. Температура помутнения таких растворов значительно снижается по сравнению с растворами ПНИПАМ [190, 191]. Полимеры, с гидрофобной группой на одном конце цепи способны образовывать структуры по типу ядро – оболочка, в которых гидрофобное ядро экранировано от воды цепями ПНИПАМ [192-194]. Мицеллы другого типа образуют растворы ВМ ПНИПАМ с гидрофобными группами на обоих концах цепи. Телехелатные ВМ ПНИПАМ образуют цветкообразные ассоциаты, состоящие из петель гидратированных полимерных цепей, с концевыми группами в ядре мицелл. Вблизи температуры перехода отдельные цветкообразные мицеллы распадаются, образуя глобулы с неравномерным распределением плотности сегментов [195], а в дальнейшем агрегация глобул приводит к образованию мезоглобул коллоидных частиц с высокой агрегацией и кинетической устойчивостью [142, 143].

Ассоциация концевых групп, в основном, не влияет на гидратацию основных цепей, поскольку они остаются доступными для молекул воды, даже когда происходит ассоциация концевых групп. Таким образом, система телехелатный ПНИПАМ – вода представляет собой пример сосуществования, без конкуренции, двух явлений: ассоциации концевых групп и гидратации основной цепи [186].

Введение гидрофобных концевых групп в амфифильную полимерную цепь приводит к снижению температуры помутнения. Этот эффект является прямым следствием ассоциации телехелатных полимеров по концевым группам, что приводит к

повышению эффективной молекулярной массы полимера. Энтропия смешения растворов телехелатных полимеров ниже, энтропии смешения соответствующих гомополимеров. Поэтому их растворы в большей степени склонны к расслоению. Это явление стало известным благодаря работе [196] по фазовому исследованию телехелатных сополимеров ПЭО, для которых снижение температуры помутнения достигало 100 °С. Такой же эффект наблюдался для телехелатного ПНИПАМ, но в меньшей степени. Калориметрические измерения и исследования фазового расслоения водных растворов ВМ ПНИПАМ позволили экспериментально определить температуры перехода клубок – глобула цепи ПНИПАМ и температуру помутнения раствора. Величина T_M (температура фазового расслоения системы) практически одинакова для всех исследованных полимеров, независимо от их молекулярного веса, и всегда выше, чем температура помутнения [189].

1.4.4 ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ, ИССЛЕДОВАННЫХ В РАБОТЕ

В настоящей работе мы рассматриваем взаимосвязь структура – свойства стехиометрических комплексов двух наиболее изученных амфифильных полимеров, ПВКЛ и ПНИПАМ, с олигомерным ПЭГ в твёрдом состоянии или в концентрированных водных растворах (до 30 мас. % воды). В качестве модельного ЧДА того же типа мы рассматриваем структуру и свойства комплексов ПВП – ПЭГ.

▪ *Поли(N-винилпирролидон) и поли(N-винилкапролактam)*

Эти полимеры относятся к классу водорастворимых N-замещённых поливиниламидов [197], типичным и наиболее хорошо описанным примером, которого является ПВП. ПВП и ПВКЛ содержат, соответственно, пяти- и семичленные лактамные кольца в боковых цепях (Рис.17).

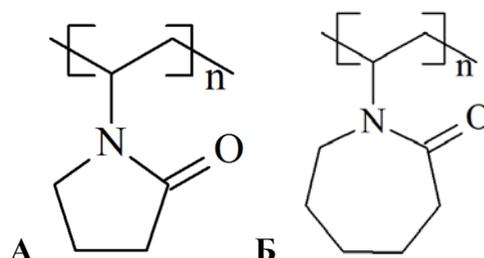


Рисунок 17 Химические структуры ПВП (А) и ПВКЛ (Б).

Поскольку ПВП является гораздо более гидрофильным полимером, чем ПВКЛ, НКТС ПВП равна примерно 170 °С. Она была теоретически оценена по данным температурной зависимости степени набухания ПВП в воде. [197, 198]. Это теоретическое

предсказание было подтверждено экспериментально. У ПВП фазовое разделение наблюдается только в водных растворах лиотропных солей. В частности, было установлено, что разделение фаз в водном растворе 1,5 М KF наблюдается при $\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ [199].

ПВКЛ является вторым из наиболее хорошо изученных термочувствительных полимеров после ПНИПАМ [200]. В работе [173] была изучена термодинамика смешения ПВКЛ с водой и получены соответствующие фазовые диаграммы. Было показано, что гидрофобная гидратация ПВКЛ доминирует при температурах, близких к бинодальной кривой. В результате смешение ПВКЛ с водой затрудняется при повышении температуры, и происходит фазовое разделение. В работе [201], а затем и во многих других [202-206], были проведены определения температур помутнения в системе ПВКЛ – вода и описаны эффекты различных факторов, таких как концентрация раствора [175], молекулярная масса [151, 152] и условия синтеза [207] полимера на фазовое поведение его растворов. В работах [171, 208, 209] были исследованы водные растворы ПВКЛ методами ДСК. В частности, в работе [210] было обнаружено, что гидрогель ПВКЛ претерпевает два последовательных кооперативных перехода. Низкотемпературный переход является проявлением микросегрегации системы, а высокотемпературный переход – коллапсу геля. Некоторые исследователи измеряли статическое и динамическое рассеяние света линейных макромолекул ПВКЛ в растворах и ковалентно сшитых гелях. Такой подход является весьма информативным для выяснения механизма взаимодействия ПВКЛ с водой, сорастворителями, поверхностно-активными веществами (ПАВ) и т.п. Как было установлено в работе [211], добавление ионных ПАВ при различных концентрациях NaCl приводит к гидрофобизации и осаждению полимера. Осаждение подавляется при низких концентрациях пирогаллола (сильного донора протонов).

Позднее в работе [212] использовали ИК-спектроскопию в сочетании с двумерной корреляционной спектроскопией (2DCOS) и методом корреляции волноводного параметра возмущения (PCMW) для иллюстрации динамического поведения гидратации ПВКЛ. С помощью PCMW определили температуру перехода, которая $\approx 43,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ при нагревании и $\approx 42,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ во время охлаждения, а диапазон температур перехода составляет $39,5\text{-}45\text{ }^{\circ}\text{C}$. При использовании метода 2DCOS выяснили, что трансформация водородной связи преобладает на первом этапе, ниже НКТС, а гидрофобное взаимодействие преобладает на втором этапе, выше НКТС. В сочетании с результатами моделирования методом молекулярной динамики было показано, что существует градиент распределения молекул воды в мезоглобулах ПВКЛ (от гидрофобного ядра до гидрофильной поверхности). Мезоглобулы ПВКЛ имеют «губчатую» структуру, которая способна к значительному

вытеснению молекул воды при повышении температуры. Необходимо отметить, что ПНИПАМ образует мезоглобулы со структурой типа «хлопкового шара» без видимого градиента распределения молекул воды, которая не сильно изменяется при повышении температуры.

Для растворов ПВКЛ характерен I тип НКТС, типичный для классического поведения растворов полимеров по теории Флори-Хаггинса в водных растворах. Критическая точка фазовых диаграмм таких систем смещается при увеличении молекулярной массы полимера в область более низких концентраций полимера.

▪ ***Поли(N-изопропилакриламид)***

С 1968 года, когда впервые была описана НКТС ПНИПАМ [213], ПНИПАМ стал наиболее изученным из термочувствительных «умных» полимеров, чувствительных к воздействию внешних факторов. Термопереключение растворимости в воде объясняется фазовым поведением растворов и обратимым конформационным переходом «клубок – глобула», тем не менее, несмотря на более чем 50 лет исследований, влияние многих факторов на растворимость полимера в воде до сих пор осталось неизученным [214].

В то время как водные растворы ПВКЛ проявляют фазовое поведение по типу I [201], водные растворы ПНИПАМ относятся к системам с фазовым поведением по типу II [133, 136]. В этом случае критические условия фазового расслоения почти не зависят от молекулярной массы полимера [142, 143]. Тем не менее, поведение систем ПВКЛ и ПНИПАМ с низким содержанием воды недостаточно изучено. Между тем поведение таких систем при концентрации воды 10-15 % представляется весьма важной и актуальной проблемой. Оба полимера гигроскопичны, при обычной температуре и влажности среды содержат значительное количество воды, поглощённой из атмосферы, и могут быть рассмотрены как сильно концентрированные водные растворы этих полимеров.

▪ ***Полиэтиленгликоль***

В литературе наблюдается некоторое смешение понятий при рассмотрении фазового поведения водных растворов ПЭО и ПЭГ. Концевые группы макромолекул ПЭО – метиленовые, а у ПЭГ – гидроксильные. Таким образом, короткоцепной ПЭГ – телехелик, способный сшивать комплементарные протон-акцепторные полимеры, а ПЭО не может выполнять такую функцию. В работе [215] показано, что влияние концевых групп на смешение полиоксиэтиленов с водой является весьма внушительным. На фазовых диаграммах водных растворов ПЭО и ПЭГ имеются верхняя и нижняя критические точки. Сравнивая верхнюю и нижнюю температуры смешения (ВКТС и

НКТС) для полимерных цепей с различными концевыми группами, становится очевидным, что эффекты концевых групп на фазовое поведение полиоксиэтиленов становятся весьма значительными только при относительно низкой степени полимеризации ($N < 300$). Для цепей ПЭГ минимальная длина цепи, при которой наблюдается разделение фаз, составляет $N_{cr} = 53$. Таким образом, ПЭГ-400 ($N \sim 10$), использованный в данной работе, не имеет НКТС в водном растворе. Он смешивается с водой во всём интервале температур. Вклад концевых групп в общую гидратацию полимера становится особенно заметным для достаточно коротких цепей. Так, если $N = 10$, то гидратация концевых групп сравнима с гидратацией основной цепи. В работе [215] было обнаружено, что вклад концевых групп в гидратацию в целом становится особенно важным в областях невысоких степеней гидратации, то есть при высокой концентрации полимера (низкое содержание воды) и при высокой температуре.

1.5. АДГЕЗИЯ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Несмотря на очевидный прогресс в технологии адгезии за последние десятилетия, производство материалов, которые являются липкими по требованию, до сих пор является довольно сложным процессом. Недавние исследования по разработке обратимо переключаемых адгезивов, которые проявляют адгезию в ответ на такие факторы как рН, растворитель, температура, электромагнитное поле, рассмотрены в работе [216]. Полимеры, демонстрирующие НКТС-поведение в водной среде, включая полиакриламиды, поливинилкапролактамы, полиэтиленгликоли и полипептиды [217], были использованы для создания обратимо переключаемых адгезивов. В этом случае обратимое образование водородных связей отвечает за переключение. Например, при комнатной температуре полиакриламидные цепи образуют водородные связи с окружающими молекулами воды, при этом адгезии практически нет. Повышение температуры индуцирует фазовый переход (НКТС) и, как сообщается [217], приводит к образованию водородных связей между соседними полимерными цепями и повышению адгезии.

В обзоре [216] адгезионные свойства ПНИПАМ, полиэтиленгликоля и других термочувствительных полимерных поверхностей были исследованы с помощью измерений силовой спектроскопии единичных молекул (SMFS), на примере белковых молекул в качестве субстратов. Термочувствительный адгезив на основе ПНИПАМ применялся в виде плёнок [218] покрытий [219, 220] и привитых полимеров [221, 222]. Для всех исследованных полимеров было обнаружено, что адгезия резко возрастает выше НКТС.

В литературе [223, 224] имеется доказательство возможности создания чувствительных к давлению адгезионных композиций на основе ПНИПАМ. Показано, что такие адгезивы могут обратимо набухать при реакции на изменение внешнего фактора, например, при изменении температуры или pH среды. ЧДА композиция, используемая в исследовании, была основана на серии сополимеров N-ИПАМ - акриловая кислота или N-ИПАМ и поли-трет-бутилакриламид. При погружении в воду при комнатной температуре липкая плёнка не проявляет адгезии, а при последующем погружении в воду при 70 °C композиция проявляет липкость. Эту процедуру можно повторить несколько раз. Однако – в работе [224] не было указано, какой материал был использован в качестве субстрата для тестирования адгезии.

Интенсивные исследования проводили с сополимерами полиэтиленгликоль – полидиметилсилоксан (ПДМС) [225-227]. В работе [226] исследовали адгезионные свойства случайных сополимеров ПЭГ – ПДМС, привитых на плоские и жёсткие субстраты. Было обнаружено, что гидрофобные сегменты ПДМС выделяются в отдельную фазу на верхних слоях привитых полимеров в сухом состоянии. Однако гидрофильные цепи ПЭГ образуют отдельную фазу на верхних слоях привитых полимеров во влажном состоянии. Адгезионные свойства сильно зависят от механических свойств (жёсткая/мягкая подложка) и химической функциональности (гидрофобность/гидрофильность) используемого для измерения адгезии субстрата, а также от химического состава, шероховатости поверхности и толщины привитых полимеров. В частности, гидрофобный ПДМС и гидрофильный ПЭГ более сильно сцепляются с гидрофобно-модифицированными и гидрофильными зондами, соответственно. Толстые слои привитых полимеров более адгезионные, чем их тонкие слои, а полимеры, привитые к плоским подложкам, оказываются более липкими, чем те, которые привиты к жёстким субстратам. Поверхность ПДМС, зондируемая мягкими ЧДА, практически не показывает липкости. В то же время, ПЭГ является более адгезионным, чем ПДМС, и адгезия повышается в зависимости от содержания ПЭГ в привитых полимерах при зондировании как гидрофильными, так и гидрофобными мягкими адгезивами. Шероховатость поверхностей также оказывает значительное влияние на адгезию [226-228].

Биоадгезивы, основанные на термочувствительных полимерах, применяются в медицине и описаны в работах [229-232]. Гидрофильные адгезивы используются в самых разнообразных коммерческих продуктах, предназначенных для медицинского использования. Общей отличительной особенностью гидрофильных ЧДА является то, что они обычно прилипают к влажным субстратам, тогда как обычные гидрофобные ЧДА (на

основе каучуков) часто теряют адгезионную способность при увлажнении [210]. Сложность, возникающая при разработке ЧДА для медицинского применения, заключается в том, чтобы сбалансировать высокую прочность сцепления с кожей, а также лёгкость удаления материала с кожи. Было бы желательно, чтобы медицинский адгезив, который мог быть оптимизирован для работы на коже, впоследствии мог быть удален без повреждения кожи.

Другими полимерами, обладающими НКТС, которые могут использоваться для создания термочувствительных ЧДА, являются триблок сополимеры на основе полиэтиленоксида – полипропиленоксида – полиэтиленоксида (известные как плюроники или полуксамеры) [223, 231, 232], полиэфиры [233], сополимеры ПНИПАМ с полиэтиленгликолем [224, 234] и смеси с обычными ЧДА, такими как ПДМС [235].

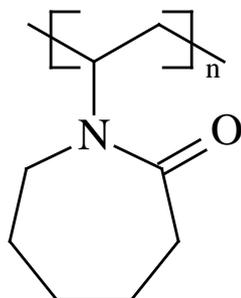
Строго говоря, почти все ЧДА являются термочувствительными полимерными материалами, поскольку их свойства всегда зависят от температуры. В связи с этим мы предпочитаем термин «термопереключаемый» вместо «термочувствительный». Фактически, переключение адгезии представляет собой обратимый и резкий переход адгезии выше НКТС, вызванный перестройкой надмолекулярной структуры полимерной композиции и кооперативным конформационным переходом отдельных макромолекул. В свою очередь, эти обратимые и кооперативные переходы обусловлены совместным изменением структуры воды. Напомним, что гидрофильность и гидрофобность являются совместными характерными свойствами полимерного материала и окружающей воды. Таким образом, термопереключаемые ЧДА представляют собой специальный класс «умных» материалов, которые относятся к категории термочувствительных адгезивов.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

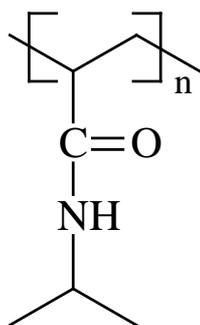
Ниже представлены материалы, использованные в настоящей работе.

- **Поли(*N*-винилкапролактам)**



В этом исследовании был использован ПВКЛ с разными молекулярными массами. Высокомолекулярный ПВКЛ с $M_w = 2\,500\,000$ г/моль (ВМ ПВКЛ), который был синтезирован по методике, описанной в работе [197], и низкомолекулярный ПВКЛ с $M_w \approx 25\,000$ г/моль (производство компании BASF под торговой маркой ISP).

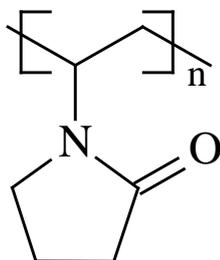
- **Поли(*N*-изопропилакриламид)**



Высокомолекулярный ПНИПАМ ($M_w = 550\,000$ г/моль, $M_w/M_n = 2.38$, ВМ ПНИПАМ) был синтезирован радикальной полимеризацией. Тетрагидрофуран (ТГФ) применяли в качестве растворителя и 2,2'-азобис (2-метилпропионитрил) (ДАК) в качестве радикального инициатора.

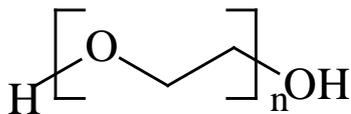
ДАК растворяли в растворе N-ИПАМ в ТГФ, затем помещали в ампулу, дегазировали и герметизировали. Полимеризацию проводили при 80 °С в течение 24 часов. Затем вязкий раствор ПНИПАМ в ТГФ смешивали с ацетоном и осаждали полимер в 10-кратном избытке гептана при интенсивном перемешивании. Молекулярно-массовые характеристики полимера определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на хроматографе GPC-120 фирмы "PolymerLabs". Анализ проводили при 50 °С в ПММА со скоростью потока 1 мл/мин. Для анализа готовили раствор 0,004 г сополимера в 4 мл ДМФА. Расчёт молекулярных масс проводили по стандартным полимерам. Низкомолекулярный ПНИПАМ (НМ ПНИПАМ), $M_w \approx 58\,000$ г/моль, $M_w/M_n = 1,96$, был приобретен у компании Sigma-Aldrich, США

- **Поли(*N*-винилпирролидон)**



Высокомолекулярный ПВП с $M_w = 1\,000\,000$ г/моль был приобретен у компании BASF под торговой маркой Kollidon K-90.

- **Полиэтиленгликоль – 400**



ПЭГ-400 с $M_w = 400$ г/моль был приобретен у компании BASF под торговой маркой Kollisolv PEG E400.

- **Антиадгезионная полиэтилентерефталатная (ПЭТФ) плёнка (LOPAREX PRIMERLINER)**

Толщина 50 мкм, угол смачивания по воде для адгезионной стороны 90° , для антиадгезионной (силиконизированной) стороны – 120° ; поверхностная энергия: антиадгезионная сторона $\gamma = 23,0$ мДж/м² (полярная составляющая = 0,5), адгезионная сторона $\gamma = 36,3$ мДж/м² (полярная составляющая = 1,02), производство компании Loparex.

2.1.1 ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ ПЛЁНОК

Растворы в этиловом спирте получали путём растворения полимерных компонентов при комнатной температуре до однородности. Содержание ПЭГ-400 варьировалось от 25 до 60 мас. %. Липкие плёнки толщиной 200-300 мкм были получены путём полива из растворов на стеклянные пластинки, предварительно очищенные этиловым спиртом. Равномерность толщины наносимого раствора контролировалась с помощью ракеля ВУК-Gardner. Липкие плёнки, предназначенные для измерения адгезии методом зондирования липкости, получали методом полива – сушки на стеклянную подложку. Образцы, предназначенные для измерения адгезии методом отслаивания, получали методом полива – сушки на стеклянную пластину или бутадиев-нитрильный каучук, в качестве отслаиваемого субстрата была использована ПЭТФ плёнка толщиной 50 мкм. Плёнки сушили при комнатной температуре в течение суток. Для получения сухих образцов их сначала также сушили при комнатной температуре, а затем в течение 2 часов в вакууме при 60°C . Адгезионные плёнки большей толщины сушили в течение 3 дней при комнатной температуре. После сушки плёнку удаляли с подложки и использовали для определения фазового поведения и исследования методами ДМА, ДСК, ТГА. Для добавления большего количества воды в адгезионные гидрогели, рассматриваемых полимеров, мы покрывали стеклянную или металлическую пластину адгезивом, увлажняли адгезионный слой водой, а затем покрывали слой гидрогеля прозрачной, водонепроницаемой ПЭТФ плёнкой и выдерживали в герметичных боксах в течение нескольких дней для гомогенного распределения воды. Также непосредственно

перед испытаниями на отслаивание, образцы взвешивали для конечной оценки содержания воды в гидрогеле.

2.2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения информации о молекулярной структуре и физических свойствах, а также фазового поведения рассматриваемых адгезивов были использованы методы ИК-Фурье спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа, широкоугольной рентгеновской дифрактометрии. Механические свойства материалов изучали методами динамического механического анализа, адгезионные свойства материалов исследовали методом зондирования липкости и методом отслаивания под углом 180° .

Определение температур помутнения

Температуры помутнения полимерных растворов и гидрогелей при различных составах визуально оценивались в зависимости от температуры и состава композиций, при которых наблюдались резкое помутнение раствора.

Метод изотермической сорбции водяного пара

Равновесное содержание воды в липких плёнках определяли гравиметрически по разности масс сухих образцов и выдержанных при постоянной относительной влажности. Требуемую относительную влажность воздуха обеспечивали раствором серной кислоты заданной концентрации [236]. Изначально, плёнки после приготовления высушивали в вакууме при 60°C до постоянной массы. Данные для изотерм сорбции даны в виде массы (в г) воды, сорбированной 1 г полимера.

Метод зондирования липкости

Существует три основных типа разрушения адгезионного соединения (Рис. 18). Тип разрушения определяют в зависимости от места, где произошло разрушение, которое характеризуется образованием трещины, в системе «субстрат – межфазная поверхность – адгезив».

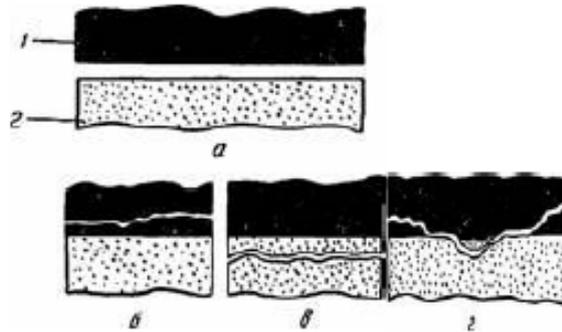


Рисунок 18 Типы разрушения адгезионного соединения, 1 – адгезив; 2 – субстрат.
а – адгезионное разрушение; б, в – когезионное разрушение; г – смешанное разрушение [7].

Как показано на Рис. 18, адгезионное разрушение – разрушение адгезионных связей по границе раздела адгезива и субстрата. В этом случае адгезив целиком отделяется от субстрата, т.е. на субстрате не остается видимого слоя адгезива. Когезионное разрушение происходит в объёме одной из фаз: в адгезиве или субстрате. В случае когезионного разрушения в объёме адгезива часть его остаётся на поверхности субстрата. Для точного определения доминирующего типа разрушения адгезионных связей разработано большое количество методов (оптические, ядерно-физические, физико-химические). Для большинства ЧДА характерен смешанный тип разрушения, когда на разрушенной поверхности одновременно наблюдаются участки с адгезионным и когезионным разрушениями. При этом происходит частичное отделение адгезива от субстрата, частичное разрушение субстрата и частичное разрушение адгезива. Существует ряд стандартных методов измерения адгезионной способности ЧДА. Наибольшее распространение получили метод зондирования липкости и метод отслаивания.

Испытания на адгезионную прочность плёнок проводили на анализаторе текстуры TA.XTplus (StableMicroSystems, Англия). Для каждого образца снимали от 5 до 7 деформационных кривых. На Рис. 19 представлен процесс измерения силы отрыва стального штока, определенного диаметра, от поверхности адгезива под углом 90° .

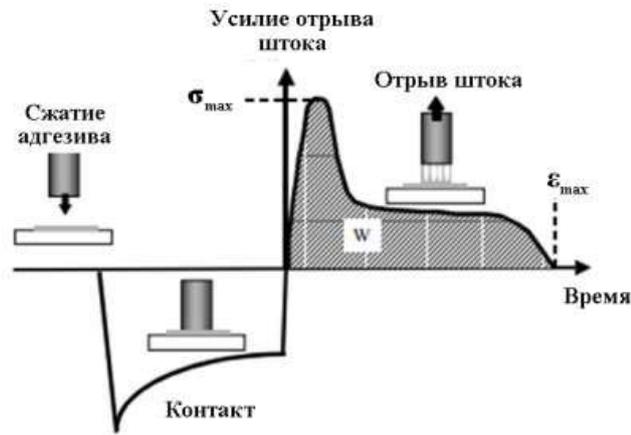


Рисунок 19 Схематическое изображение процесса зондирования липкости [110].

Процесс зондирования липкости состоит из трёх основных этапов. Вначале металлический цилиндрический шток (субстрат), диаметром 6 мм, с постоянной скоростью (0,1 мм/сек) опускали на поверхность плёнки адгезива до погружения на 20% от толщины плёнки. Время контакта штока и поверхности адгезива при постоянном давлении равно одной секунде. Затем шток поднимали с постоянной скоростью, 0,1 мм/сек. На этой стадии эксперимента происходит отрыв штока от поверхности адгезионной плёнки. Отметим, что адгезия исследуемого материала к поверхности стекла, на которое поливали плёнки для этого эксперимента, значительно выше адгезии к полированному металлическому штоку. На основании полученных данных были построены зависимости напряжения отрыва (σ) от деформации (ε).

$$\sigma = F(t)/S \text{ и } \varepsilon = (h(t) - h_0)/h(t) \quad (17)$$

где h_0 — начальная толщина слоя адгезива, S — площадь контакта (диаметр) штока и поверхности адгезива, F — сила отрыва. Измерения проводили при комнатной и повышенной температуре. Все кривые зондирования липкости, приведенные в настоящем исследовании, были скорректированы с учётом податливости прибора, которая составляет 8,83 мкм/Н. Используемый зонд был стандартным, цилиндрическим, полированным, из нержавеющей стали (StableMicroSystems). После каждого испытания зонд очищали этанолом и ацетоном. Такая процедура очистки была достаточной для получения воспроизводимых результатов. Механические параметры, такие как максимальное напряжение, σ_{\max} , максимальное удлинение, ε_{\max} , и практическая работа адгезии, W_a , определяемая как площадь под кривой зондирования липкости, представлены средними значениями. При расчетах величин напряжения и деформации использовали пакет обработки данных Origin 8.0, с помощью которого строились деформационные кривые зондирования липкости.

Формы кривых зондирования липкости также несут важную информацию об относительных вкладах когезионной прочности и свободного объёма (или упругой и пластической составляющих деформации адгезива) в практическую работу адгезии. Существует 3 типа кривых, соответствующих следующим адгезивам (Рис. 20):

- 1) твердый адгезив – адгезионный тип разрушения;
- 2) текучий адгезив – когезионный тип разрушения;
- 3) идеальный адгезив – смешанный тип разрушения.

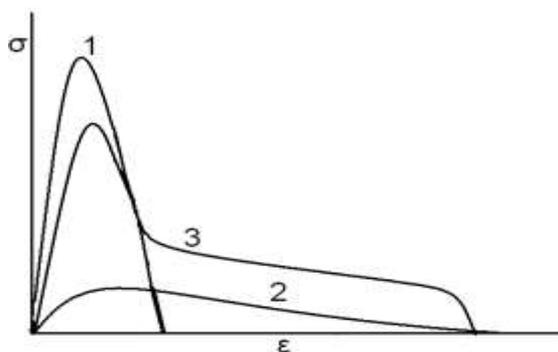


Рисунок 20 Типичные кривые зондирования липкости.

1 – твердый адгезив, 2 – текучий адгезив, 3 – идеальный адгезив [7].

Метод отслаивания

В отличие от метода зондирования липкости, методом отслаивания испытания можно проводить при различных углах отрыва, от величины выбранного угла зависит характер деформации. Наиболее часто используемая методика - отслаивание адгезива под углом 180° , при котором преобладает одноосное растяжение. Прочность адгезионного соединения гидрогелей ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ оценивали с помощью метода отслаивания под углом 180° с помощью анализатора текстуры TA.XTplus. Скорость отслаивания для всех образцов плёнок составляла 10 см/мин. В качестве отслаиваемого субстрата использовали ПЭТФ плёнку, толщиной 50 мкм. Время достижения максимальной прочности адгезионного контакта с подложкой составляло 20 мин. На Рис. 21 схематично представлены примеры проведения испытаний методом отслаивания (а – под углом 180° , б – 90°). ПЭТФ плёнку крепят к подвижному зажиму разрывной машины, а пластину с субстратом к стационарному зажиму. Испытания проводят при определённой скорости и при выбранном значении угла.

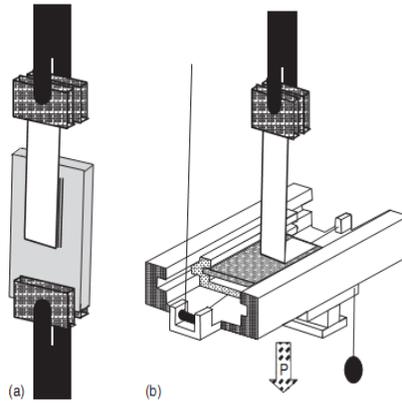


Рисунок 21 Техника проведения метода отслаивания: а) 180° б) 90° [7].

В процессе отслаивания регистрируют величину усилия, необходимую для последовательного разрушения адгезионного соединения. Значение адгезионной прочности (P) определяют, как отношение усилия отслаивания к ширине экспериментального образца (H/m), далее строят соответствующую зависимость значения адгезионной прочности от пройденного расстояния (адгезиограмму), которая представляет собой «зубчатую» кривую с максимумами и минимумами (Рис. 22). По виду кривой адгезиограммы можно определить тип адгезива и механизм его разрушения.

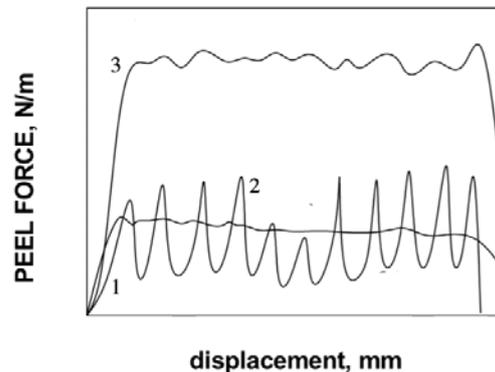


Рисунок 22 Влияние типа разрушения адгезионного соединения на кривые сила – расстояние. 1 – твердый адгезив, 2 – текучий адгезив, 3 – идеальный адгезив [7].

Также как и в методе зондирования липкости, методом отслаивания можно получить 3 типа кривых, соответствующих следующим адгезивам (Рис. 22):

- 1) твердый адгезив – адгезионный тип разрушения
- 2) текучий адгезив – когезионный тип разрушения
- 3) идеальный адгезив – смешанный тип разрушения.

Общий принцип действия методов зондирования липкости и отслаивания состоит в измерении механической энергии, необходимой для разрушения адгезионных связей. В ходе разрушения адгезионных связей многие ЧДА подвергаются большим растягивающим деформациям и образуют отдельные фибриллы, как показано на Рис.13.

Линейные вязкоупругие свойства

Реологические свойства адгезивов при одноосном растяжении измеряли на модульном реометре MCR-102 (AntonPaar, Австрия). Амплитуда деформации была выбрана в линейном режиме модуля упругости G' и составляла менее 0,3%. Для термостатирования использовалась камера STD450.

Термогравиметрический анализ (ТГА)

Кривые ТГА исходных полимеров (ПВКЛ и ПНИПАМ) и их смесей с ПЭГ-400 регистрировались с использованием термоанализатора NETZSCH STA 449C (Германия). Образцы весом 5-10 мг помещали в алюмооксидные кюветы объёмом 70 мкл и нагревали со скоростью 2 °С/мин от 30 до 400 °С в потоке азота (10 мл/мин). Точность измерения температуры составляла $\pm 0,3$ К, массы $\pm 0,1$ мкг.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Температуры стеклования (T_g) определяли по скачкам теплоёмкостей на термограммах ДСК. Для измерений ПВП и ПВКЛ использовали термоанализатор Mettler TA 4000/DSC 30, откалиброванный по индию и галлию. Термоанализатор Netzsch DSC 204 F1 Phoenix (Германия), откалиброванный по индию, использовали для образцов ПНИПАМ. Все представленные значения представляют собой средние значения экспериментов, изменяющихся менее 1-2%. Образцы весом 5-35 мг герметизировали в стандартных алюминиевых кюветах, с проколотыми крышками для того, чтобы абсорбированная влага испарялась при нагревании. Для предотвращения конденсации влаги на датчике аппарата Mettler использовали продувку аргоном (50 мл/мин), а в термоанализаторе Netzsch была использована продувка азотом (150 мл/мин). В аппарате Mettler образцы сначала охлаждали жидким азотом от комнатной температуры до -100 °С в течение 2-3 минут, а затем нагревали до 220 °С со скоростью 20 °С/мин. Образцы ПНИПАМ сначала охлаждали жидким азотом от комнатной температуры до примерно -100 °С путем погружения образца в жидкий азот в течение 1-2 мин, а затем уже в аппарате нагревали до 150 °С со скоростью 20 °С/мин. В измерениях ДСК содержание поглощённой воды в смесях оценивали по теплоте испарения воды, а затем подтверждали взвешиванием образцов до и после сканирования.

Измерения контактного угла смачивания

Угол смачивания плёнок ПНИПАМ – ПЭГ и ПВКЛ – ПЭГ измеряли с помощью гониометра DSA25E (KRÜSS, Германия). Для каждой капли воды контактные углы были измерены при температуре от 25 до 65 °С с шагом 10 °С. Точки были сняты в разных

местах до сходимости и было определено среднее значение этих значений. Объём каждой капли составлял 2 мкл.

Микрокалориметрические измерения

Эти измерения проводили с использованием дифференциального адиабатического сканирующего микрокалориметра (ДАСМ-4) (НПО Биофизприбор, Пущино, Россия) с автоматической системой сбора и обработки данных. Измерения проводили при избыточном давлении 5 бар, в температурном диапазоне 2-130 °С. Скорость нагрева составляла 1 °С/мин. Концентрация полимера в калориметрических образцах варьировалась в диапазоне 1,5-10 мг/мл. На основе калориметрических данных с использованием удельного объёма (0,788 см³/г) была рассчитана удельная теплоёмкость ПВКЛ. Выходными параметрами калориметрических экспериментов были температура перехода T_g , удельная энтальпия и теплоёмкость.

Рентгеноструктурный анализ

Рентгеновские дифрактограммы порошкового образца ПНИПАМ и плёнки адгезива ПНИПАМ – ПЭГ (45 мас. %) были получены при комнатной температуре с помощью дифрактометра Bruker D8, оснащенного фокусирующим монохроматором $K\alpha_1$ Ge(111) и чувствительным детектором LynxEye 1D. Диапазон измерений составлял $2\theta = 7-40^\circ$ для всех образцов. Для изучения термотропного поведения этих образцов использовали Белок-станцию Курчатовского центра синхротронного излучения, оснащённую охлаждающим модулем Oxford Cryostream и детектором Rayonix SX 165 CCD. Все дифракционные кривые были собраны при вращении образца, время экспозиции составляло 5 мин на кадр. Кадры были интегрированы с использованием программного обеспечения Fit2D. Использование CCD-детектора привело к уменьшению разрешения по сравнению с детектором LynxEye, но позволило измерить рентгеновские дифрактограммы в режиме пропускания с использованием охлаждающего устройства, что невозможно при использовании лабораторного оборудования. Анализ рентгенограммы проводился с использованием программы DIFFRAC.EVA 4.0.

Квантово-химические расчеты

Для квантово-химических расчётов энергии Н-связей использовали пакет Gaussian 09W. В качестве структур, моделирующих повторяющиеся звенья полимера, использовали N-(2-бутилпирролидон) (NBuP), N-(изобутилкапролактam) (NBuCL) и молекулы N-изопропил-2-метилбутанамида (NIPAM). Энергию водородной связи,

образующейся между модельной молекулой и гептамером ПЭГ (ПЭГ₇), оценивали следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta E(\text{NMC} - \text{PEG}_7) &= [E(\text{NMC} - \text{PEG}_7) + E_0(\text{NMC} - \text{PEG}_7)] - [E(\text{NMC}) + E_0(\text{NMC})] \\ &\quad - [E(\text{PEG}_7) + E_0(\text{PEG}_7)] - E_{\text{BSSE}}^{\text{NMC}-\text{PEG}}(\text{NMC}) - E_{\text{BSSE}}^{\text{NMC}-\text{PEG}}(\text{PEG}_7), \end{aligned}$$

где ΔE – квантово-химическая энергия соответствующих молекул или комплексов с водородной связью, E_0 – энергия нулевых колебаний (ZPE). E_{BSSE} – ошибка суперпозиции базиса, которая возникает из-за неполноты практически любого используемого базисного набора. Все расчёты были выполнены в приближении теории функционала плотности с гибридным функциональным B3LYP и дважды расщеплённым базисом cc-pvdz.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 ЭНЕРГИЯ И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР – ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ – ВОДА

3.1.1 ОБРАЗОВАНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСАХ ПОЛИ(N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА) С ОЛИГОМЕРНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Мономерные звенья ПВП содержат в своём составе карбонильные группы, в которых атомы кислорода имеют неподеленные электронные пары и, следовательно, могут выступать в роли их донора при образовании водородной связи. Молекулы воды или концевые гидроксильные группы ПЭГ могут, в свою, очередь выступать в роли акцепторов пары электронов и донора протонов. С помощью ИК-спектроскопии было установлено образование водородной связи между концевыми гидроксильными группами протон-донорного ПЭГ-400 с карбонильными группами повторяющихся звеньев основной цепи полимера [1]. В спектре ПВП – H₂O полосы, соответствующие длинам волн 1716, 1680 и 1650 см⁻¹ (батохромный сдвиг) относятся к свободным, сравнительно слабо и сильно H-связанным карбонильным группам ПВП, соответственно. В смеси, содержащей сравнительно небольшое количество ПЭГ-400, 23,7% карбонильных групп связаны с ПЭГ, из которых 8,4% связаны довольно слабо, а 15,3% образуют довольно сильные H-связи с концевыми гидроксильными группами ПЭГ-400. В смесях ПВП с избытком ПЭГ-400 26,2% карбонильных групп ПВП сильно связаны с гидроксильными группами ПЭГ (1650 см⁻¹) и 29,8% связаны относительно слабо. Как видно из представленных данных ИК-спектроскопии, количество связанных макромолекул ПЭГ-400 – с изменением состава смеси меняется незначительно. От 23,7 до 26,2 мол. % звеньев ПВП поперечно-сшиты водородными связями через короткие цепочки ПЭГ. Независимость количества макромолекул, H-связанных с ПЭГ-400, от их концентрации смеси является отличительным признаком образования стехиометрического комплекса ПВП – ПЭГ [1].

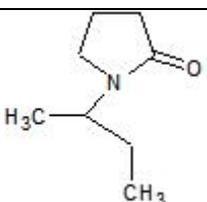
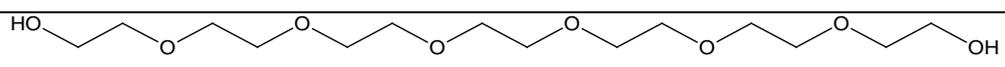
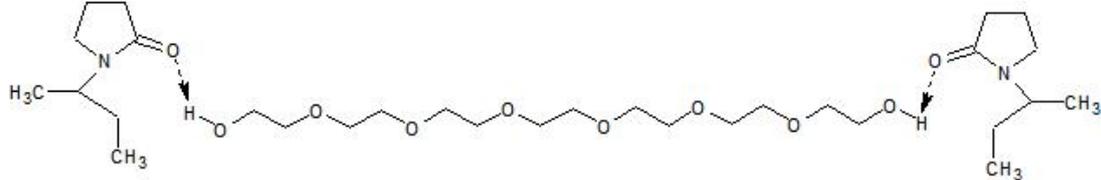
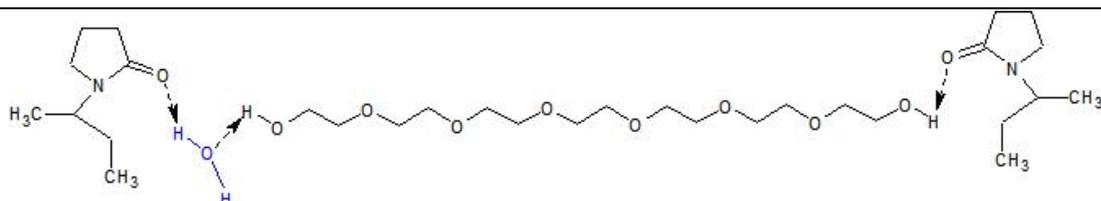
Квантово-химические расчёты предоставляют больше информации о механизме образования водородных связей между концевыми гидроксильными группами ПЭГ-400 и карбонильными группами повторяющихся звеньев основной цепи ПВП. В литературе представлены данные энергии образования комплексов различных типов [2]. Согласно расчётам, прочность водородносвязанных комплексов в системе ПВП – ПЭГ – H₂O уменьшается в следующем порядке: ПВП – H₂O – ПЭГ – H₂O – ПВП (ΔE = -79,4 кДж/моль) > ПВП – H₂O – ПЭГ – ПВП (-78,9 кДж/моль) > ПВП – H₂O – ПЭГ (-50,1 кДж/моль) > ПВП – ПЭГ – ПВП (-33,7 кДж/моль) > ПВП – H₂O (-26,4 кДж/моль) > ПЭГ –

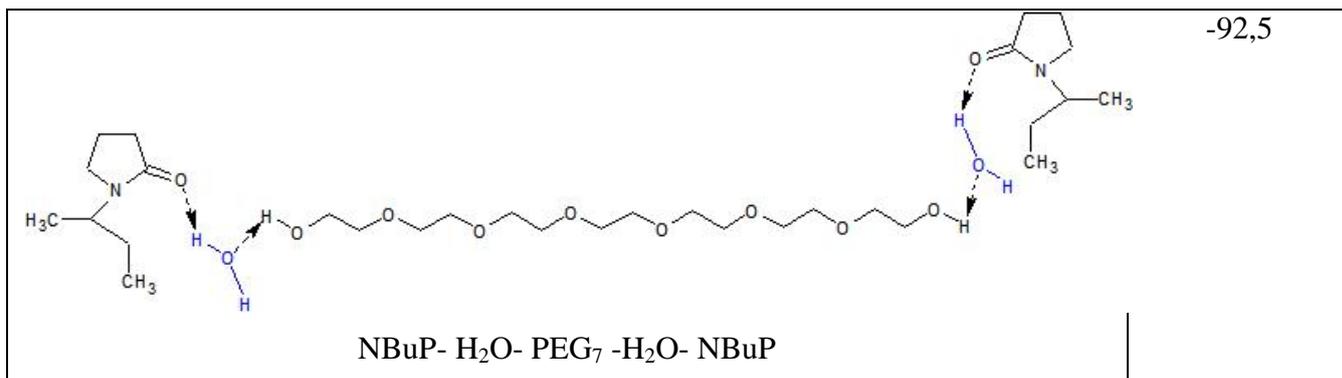
ПЭГ (самоассоциация, $-24,6$ кДж/моль) $>$ ПЭГ – H_2O ($-20,4$ кДж/моль) $>$ ПВП – ПЭГ ($20,3$ кДж/моль). Здесь и далее данные приведены на моль комплекса. Как видно из этих данных, наиболее стабильные комплексы в системе ПВП – ПЭГ – H_2O образуются за счёт участия молекул воды, связанных с мономерными звеньями ПВП. Поглощённая ПВП вода не конкурирует с концевыми группами ПЭГ за образование стабильного комплекса с ПВП, а скорее помогает процессу образования Н-связанного комплекса ПВП – ПЭГ [2]. В Табл. 1 приведены рассчитанные методом квантовой химии значения выигрыша энергии при образовании комплексов ПВП – ПЭГ – H_2O различной молекулярной структуры [3].

В квантово-химических расчётах, проведенных в работе [2], повторяющееся звено ПВП смоделировано N-2-изобутилпирролидоном, а макромолекула ПЭГ-400 представлена как тетрамер этиленгликоля. В работе [237] были произведены расчёты с использованием гептамера ПЭГ (ПЭГ₇) в качестве модельной макромолекулы ПЭГ-400. Результаты представлены в Табл. 1.

Таблица 1

Схематические структуры и энергии образования комплексов ПВП – ПЭГ – H_2O [237].

Структура	ΔE , кДж/моль
 N-(2-бутил)пирролидон (NBuP)	-
 Гептамер PEG ₇	-
 NBuP-PEG ₇ - NBuP	-40,2
 NBuP- H_2O - PEG ₇ - NBuP	-66,4



3.1.2 ВОДОРОДНОЕ СВЯЗЫВАНИЕ В СИСТЕМЕ ПОЛИ(N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМ) – ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ-400

На Рис. 23 схематично представлены используемые в данном исследовании молекулярные структуры полимеров и их комплексов.

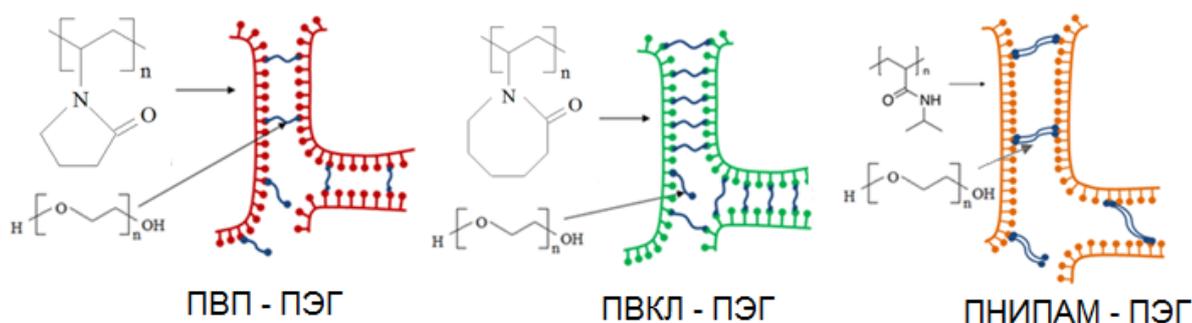
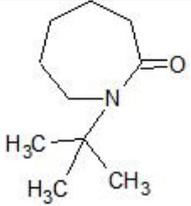
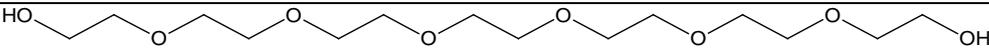
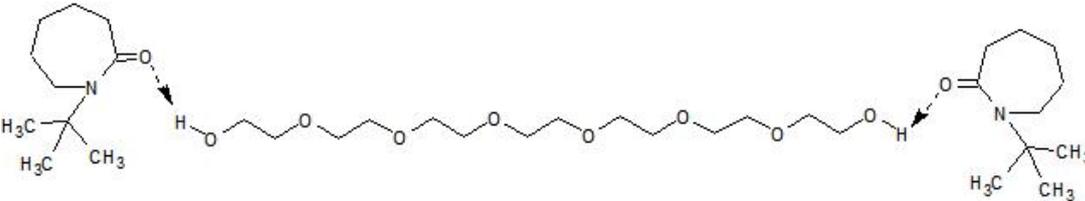
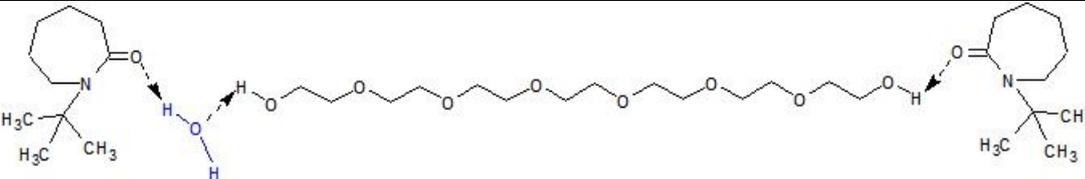
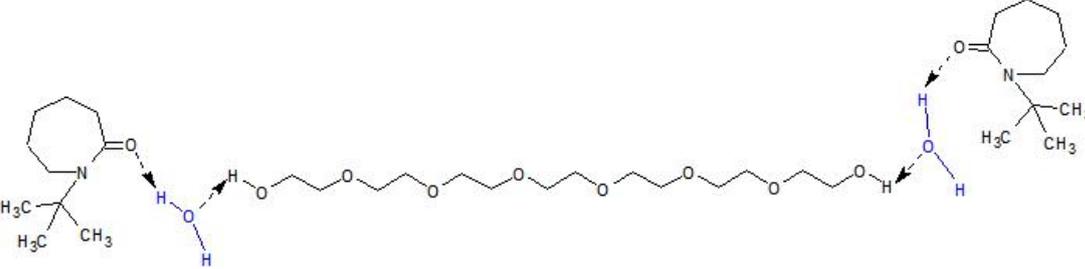


Рисунок 23 Молекулярная структура комплексов ПЭГ-400 с N-замещёнными полиамидами.

Для того чтобы оценить возможность образования водородной связи между функциональными группами ПВКЛ и ПЭГ в смесях, содержащих поглощённую воду, для начала необходимо оценить энергию связей ПВКЛ – ПЭГ, ПВКЛ – H₂O и ПВКЛ – H₂O – ПЭГ. Для этого были произведены квантово-химические расчёты и оценены энергии водородного связывания. Результаты расчёта выигрыша энтальпии при соответствующих механизмах образования водородных связей комплексов ПВКЛ – ПЭГ представлены в Табл. 2. Полимеры ПВКЛ и ПЭГ-400 были смоделированы как N-изобутилкапролактан (NBuCL) и гептамер PEG₇, соответственно.

Схематические структуры и прочность надмолекулярных сетчатых Н-связанных комплексов, на основе ПВКЛ с ПЭГ-400.

Структура	ΔE, кДж/моль
 <p data-bbox="526 645 1018 683">N-(изобутилкапролактам) (NBuCL)</p>	-
 <p data-bbox="619 763 925 801">Гептамер PEG (PEG₇)</p>	-
 <p data-bbox="606 1097 933 1135">NBuCL- PEG₇ - NBuCL</p>	-41,6
 <p data-bbox="566 1355 973 1393">NBuCL- H₂O- PEG₇ - NBuCL</p>	-72,7
 <p data-bbox="534 1691 1013 1729">NBuCL- H₂O- PEG₇ - H₂O- NBuCL</p>	-96,7

По результатам квантово-химических расчётов (Табл. 1 и 2) видно, что энергии Н-связей между электрон-донорными карбонильными группами повторяющихся звеньев ПВП и ПВКЛ и протон-донорными гидроксильными группами ПЭГ очень схожи. Атом азота пирролидинового или лактамового кольца не участвует в образовании водородной связи с концевой гидроксильной группой ПЭГ [237]. Выигрыш энергии становится

больше, если Н-связь образуется через молекулу воды, связанную с электроотрицательным атомом кислорода карбонильных групп, как для ПВП, так и для ПВКЛ. Согласно расчётам, прочность соединений с водородной связью в системе ПВКЛ – ПЭГ – Н₂О возрастает в следующем порядке ПВКЛ – ПЭГ – ПВКЛ < ПВКЛ – Н₂О – ПЭГ – ПВКЛ < ПВКЛ – Н₂О – ПЭГ – Н₂О – ПВКЛ [241].

3.1.3 МЕХАНИЗМ И ЭНЕРГИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В СИСТЕМЕ ПОЛИ(N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИД) – ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

ПВП и ПВКЛ способны образовывать одну (вторая связь значительно слабее за счёт кооперативного эффекта) достаточно сильную водородную связь между карбонильной группой мономерного звена полимера с концевой гидроксильной группой короткоцепного ПЭГ, в то время как ПНИПАМ способен образовывать две такие водородные связи: с атомом кислорода и с атомом водорода при азоте амидной группы. В первом случае донором протона является концевая ОН-группа макромолекулы ПЭГ, а акцептором протонов является атом кислорода карбонильной группы С=О. Во втором случае протон атома азота амидной группы полимера, является акцептором неподелённой пары электронов атома кислорода гидроксильной группы ПЭГ [5].

В водном растворе ПНИПАМ на ИК-спектре [6-8] можно наблюдать две амидные полосы I, интенсивность полосы с более высоким волновым числом увеличивается с повышением температуры через переход клубок – глобула.

В работе [210] показано, что положение пика на амидной полосе I с более высоким волновым числом ПНИПАМ в воде аналогично пику на полосе плёнки ПНИПАМ. Полосы с высокими и низкими волновыми числами относятся к образованию водородной связи С=О групп с NH группами ПНИПАМ и с ОН-группами молекул воды, соответственно. Полосы более высоких и более низких волновых чисел представлены как взаимодействия моно- и ди- водородных связей С=О группы с ОН-группами молекул воды, поскольку кислород карбонильной группы имеет две неподелённые пары электронов. Образование внутримолекулярной водородной связи второй амидной группы (водородная связь С=О···Н–N) соответствует амидной полосе ПНИПАМ в воде.

В работе [7] показано, что для цепей ПНИПАМ, в развернутой конформации в холодной воде на одно мономерное звено НИПАМ приходится 11 гидратированных молекул. Продемонстрировано, что примерно половина всех молекул воды связаны с амидной группой каждого звена НИПАМ через водородные связи, причем только с наиболее близкими амидными группами. Гидратация молекул значительно уменьшается по мере приближения раствора к температуре фазового перехода.

Фазовый переход в водном растворе ПНИПАМ, вызванный изменением температуры, является результатом изменения энтальпии и энтропии ПНИПАМ в растворе. При нагревании водородные связи между полимером и водой разрушаются, что приводит к переходу клубок – глобула полимерных цепей.

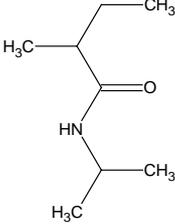
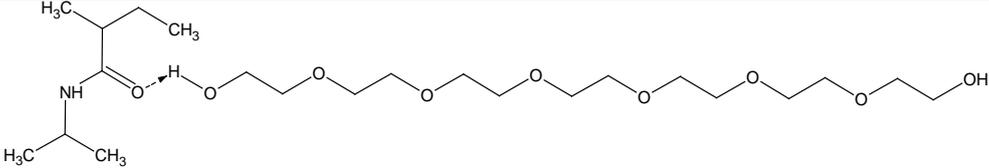
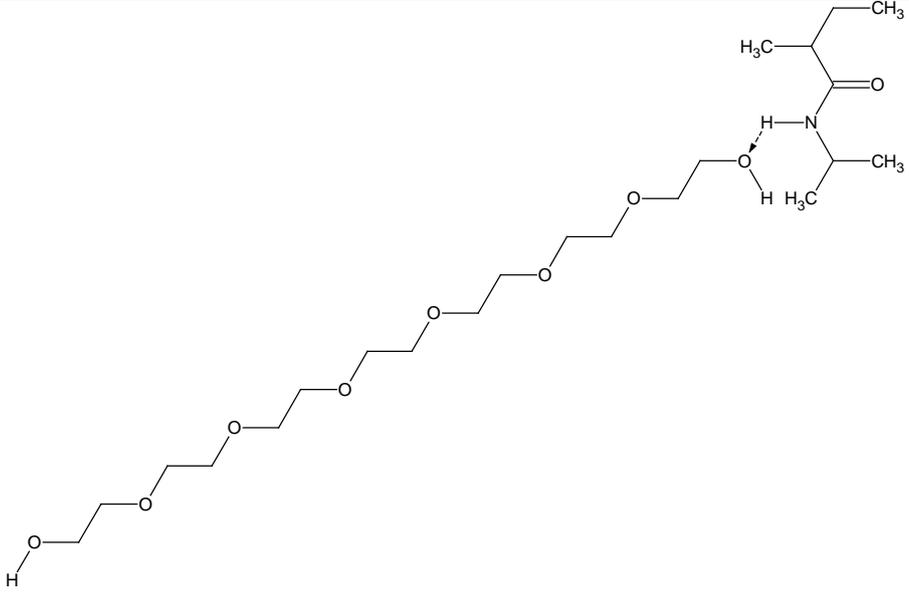
Для более детального изучения молекулярных изменений ПНИПАМ при разделении фаз с изменением температуры в работе [201] использовали ИК-Фурье, ближнюю инфракрасную и спектроскопию комбинационного рассеивания вместе с математическим моделированием энергий внутри- и межмолекулярных связей. Несмотря на то, что ИК-спектроскопия дает информацию о нескольких структурных изменениях, происходящих одновременно, ранее опубликованные работы в этой области были в основном сосредоточены на амидной полосе I $1620-1670\text{ см}^{-1}$ и/или колебаниях связей C-H при $\sim 2850-3000\text{ см}^{-1}$. Меньшее внимание уделено изменениям амидной полосы II при $\sim 1530\text{ см}^{-1}$ и остальным пикам в диапазоне $1100-1470\text{ см}^{-1}$, где изменения положения пика и формы сложно интерпретируемы. При нагревании наблюдалось длинноволновое смещение нескольких пиков и изменение отношения площадей амидной полосы I к амидной полосе II. Кроме того, обнаружено образование нового пика в области амидной полосы I из-за дегидратации карбонильной группы. Таким образом, различные изменения спектральных полос, связанные с фазовым разделением ПНИПАМ, происходят последовательным образом, что можно рассматривать как большое длинноволновое смещение различных пиков, происходящих при разных температурах. Для неупорядоченного ПНИПАМ амидная полоса II ($\sim 1550\text{ см}^{-1}$) первой изменяется при нагревании, с последующим изменением C-H-связи (2975 см^{-1}) и образованием пика амидной полосы I при $\sim 1650\text{ см}^{-1}$ и с последующим изменением C-H-связи ($\sim 1370/\sim 1390\text{ см}^{-1}$).

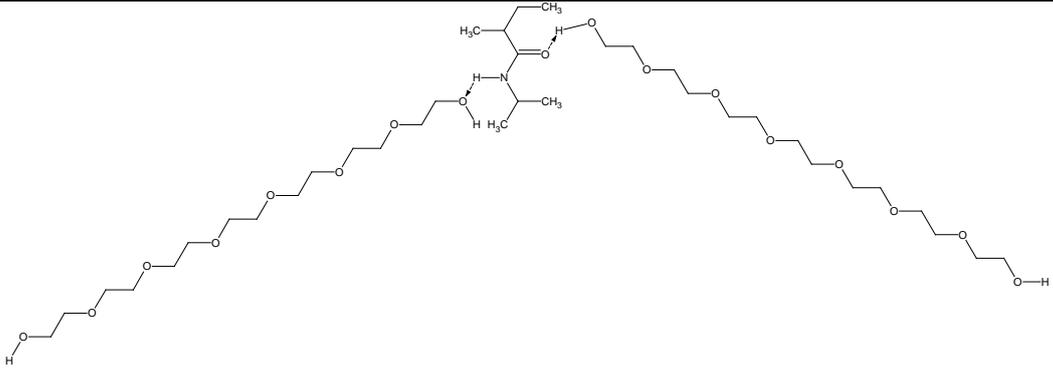
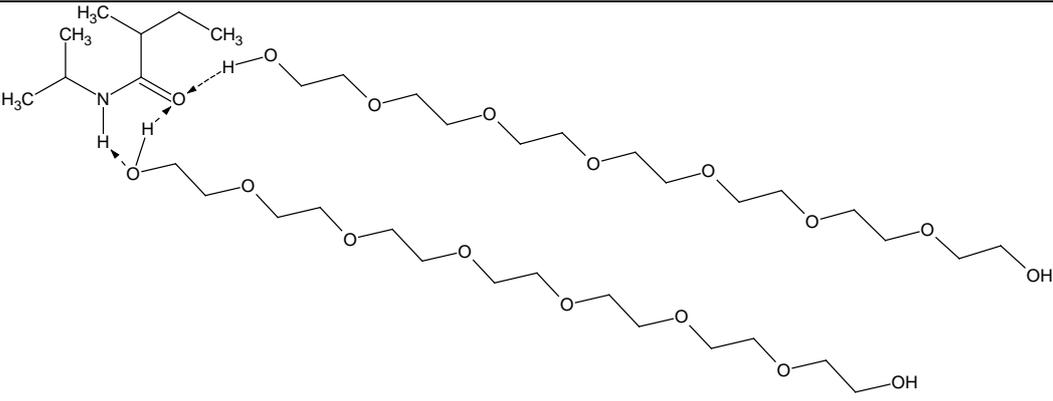
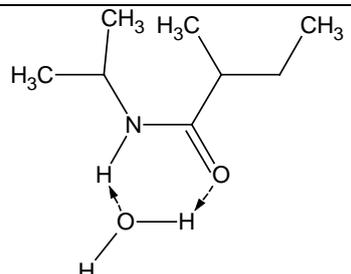
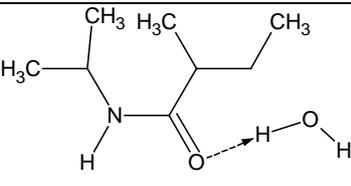
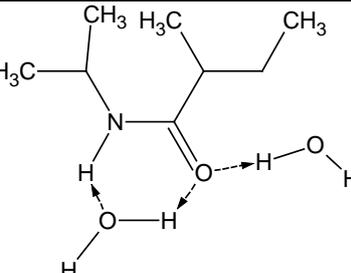
Для того чтобы определить молекулярный механизм и оценить энергию водородной связи в системе ПНИПАМ – ПЭГ, нами были рассмотрены различные надмолекулярные сетчатые структуры, для которых проведены квантово-химические расчёты. Результаты представлены в Табл. 3. По результатам расчётов, образование H-связей через C=O и N-H группы НИПАМ представляет собой экзотермический процесс – с энергией равной $-20,4$ и $-16,1$ кДж/моль соответственно. Образование водородной связи двух цепей ПЭГ с НИПАМ через C=O и N-H группы сопровождается выигрышем энергии $-30,2$ кДж/моль, что энергетически менее выгодно, чем сумма энергий двух отдельных процессов. Однако увеличение энергии при одновременном образовании двух H-связей становится намного выше ($-84,9$ кДж моль), поскольку при этом цепи ПЭГ располагаются

параллельно друг другу, и дополнительные взаимодействия между двумя параллельными цепями ПЭГ стабилизируют сформированную структуру. Подобная параллельная ориентация цепей ПЭГ характерна для его кристаллов.

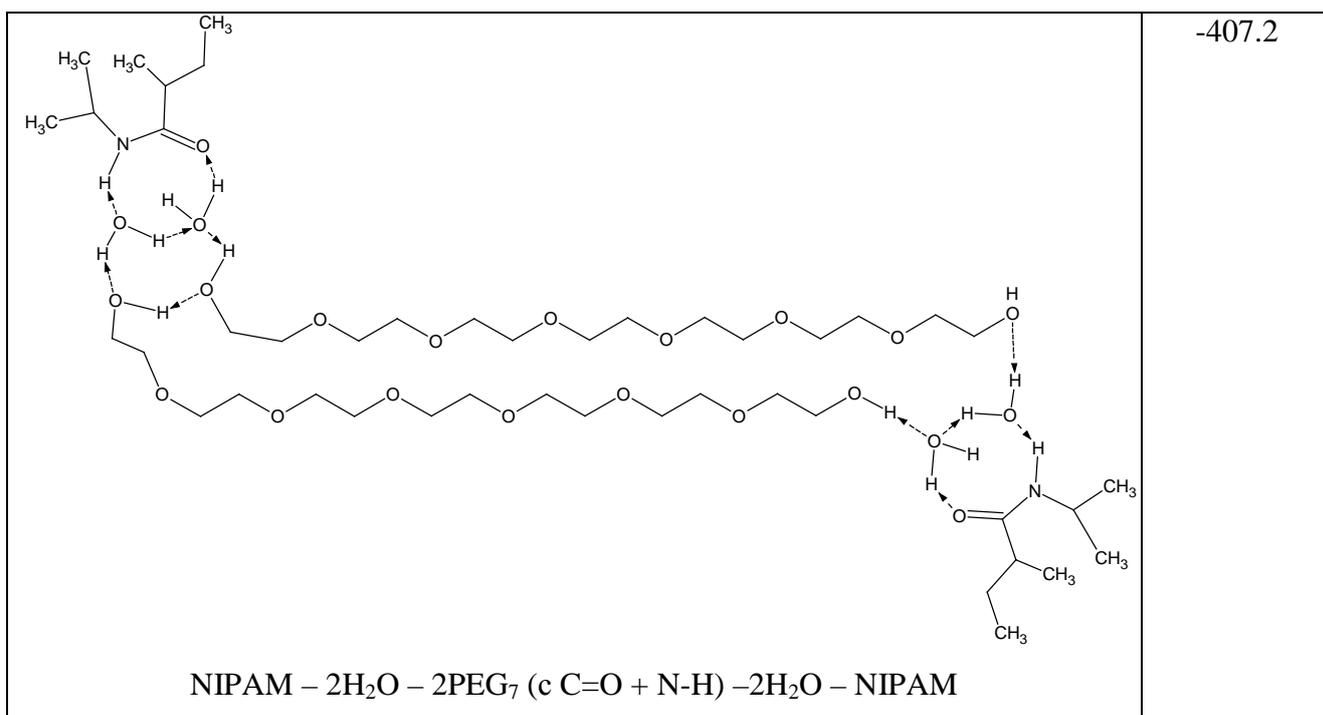
Таблица 3

Механизмы образования водородной связи в системе ПНИПАМ – ПЭГ и энергии образования соответствующих надмолекулярных сетчатых структур.

Структура	ΔE , кДж/моль
 <p style="text-align: center;">молекула N-изопропил-2-метилбутаноида (NIPAM)</p>	-
 <p style="text-align: center;">NIPAM – PEG_{7c} C=O</p>	-20.4
 <p style="text-align: center;">NIPAM – PEG_{7c} N-H</p>	-16.1

 <p style="text-align: center;">NIPAM – 2PEG₇ (с N-НиC=O)</p>	-30.2
 <p style="text-align: center;">NIPAM – 2 расположенная параллельно PEG₇ (с N-НиC=O)</p>	-84.9
 <p style="text-align: center;">NIPAM – H₂O с N-H</p>	-35.0
 <p style="text-align: center;">NIPAM – H₂O с C=O</p>	-23.0
 <p style="text-align: center;">NIPAM – 2H₂O с OиN-H</p>	-71.2

<p style="text-align: center;">NIPAM - H₂O - PEG₇c C=O</p>	-75.1
<p style="text-align: center;">NIPAM - H₂O - PEG₇c C=O + N-H</p>	-108.1
<p style="text-align: center;">NIPAM - 2H₂O - 2PEG₇c C=O + N-H</p>	-241.2
<p style="text-align: center;">NIPAM - 2PEG₇ (c C=O + N-H) - NIPAM</p>	-170.9



Схемы, приведенные в Табл. 3, иллюстрируют механизмы образования водородной связи различной структуры в системе мономерный НИПАМ – ПЭГ – вода. Соответствующие энергии гидратации варьируются от -23 до -71,2 кДж на моль мономерного звена. Последующие структуры соответствуют Н-связыванию макромолекул ПЭГ с гидратированными макромолекулами НИПАМ. Наименее стабильный комплекс образуется при Н-связывании ПЭГ с НИПАМ через молекулу воды, связанной с С=О группой (-75,1 кДж/моль). Водородное связывание через молекулу воды, одновременно связанной с N-H и С=О группами, приводит к образованию более стабильной структуры ($\Delta E = -108,1$ кДж/моль). И наконец, самая энергетически выгодная связь между ПЭГ и НИПАМ образуется, когда две параллельные цепи ПЭГ связаны с НИПАМ через две молекулы воды, одновременно связанные с С=О и NH группами. В этом случае выигрыш в энергии наибольший (-241,2 кДж/моль). Поскольку обе концевые ОН-группы ПЭГ Н-связаны с амидными группами макромолекул ПНИПАМ, то образуется нековалентно сшитая надмолекулярная сетчатая структура, в которой повторяющиеся звенья ПНИПАМ сшиваются через две параллельно расположенные молекулы ПЭГ. По данным, представленным в Табл. 3 и на Рис. 23, образование такой надмолекулярной сетчатой структуры приводит к выигрышу энергии образования комплекса -170,9 кДж/моль. Однако, поскольку интерполимерное сшивание происходит через две молекулы воды, связанные с гидроксильными группами концевыми группами ПЭГ, то выигрыш энергии намного выше ($\Delta E = -407,2$ кДж/моль). Таким образом, наиболее энергетически выгодный

и прочный Н-связанный комплекс среди исследуемых стимулоотвечающих полимеров образуется в смесях ПНИПАМ с ПЭГ-400.

3.2 ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ N-ЗАМЕЩЁННЫХ ПОЛИАМИДОВ С ОЛИГОМЕРНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

3.2.1 ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИСХОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ИХ СМЕСЕЙ С ПЭГ-400

В данном разделе представлены данные о структуре и свойствах многокомпонентных полимерных смесей. Поскольку все исходные полимеры являются гидрофильными, они всегда содержат определённое количество влаги, поглощённой из атмосферы в виде водяного пара. Количество влаги в полимере зависит не только от условий хранения образцов, но может рассматриваться также как прямая характеристика их гидрофильности. Для измерения влагосодержания образцов мы использовали метод термогравиметрии (ТГА). На рисунке 24 показаны термограммы исходного ПВП и его смеси с 36 мас. % ПЭГ-400 при нагревании до 400 С [237].

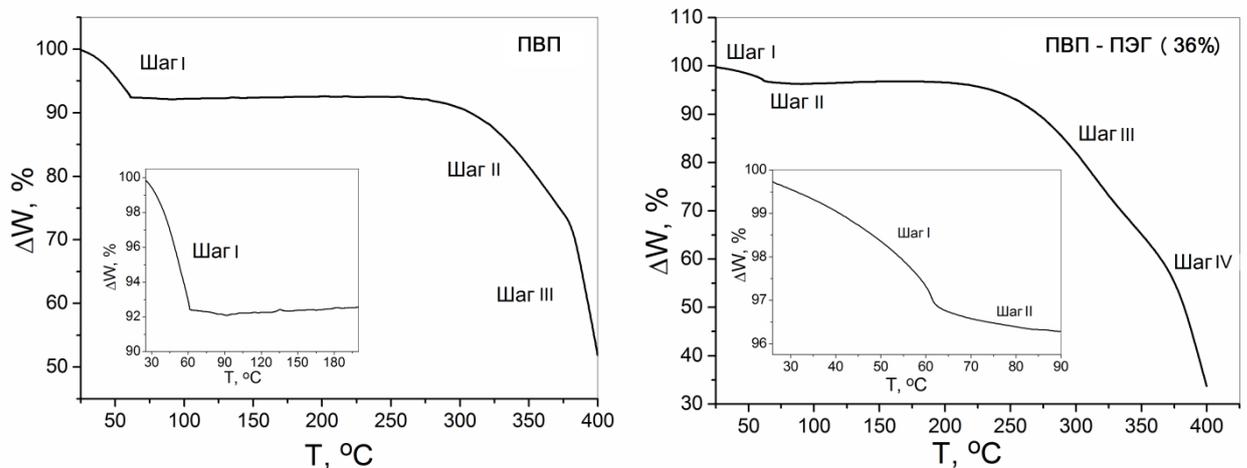


Рисунок 24 ТГА термограммы ПВП (слева) и его смеси с 36 мас. % ПЭГ-400 (справа) [237].

ПВП – гигроскопичный полимер, при хранении в помещениях его равновесная гидратация зависит от сезона года. Зимой ПВП обычно содержит 4-6 мас. % воды, поглощённой в виде пара из окружающей атмосферы, а летом содержание воды колеблется от 8 до 12 мас. % [238]. Представленные измерения ТГА (Рис. 24) были выполнены в начале апреля. Начало первой стадии – испарение воды для чистого ПВП, происходит при 36,8 °С и заканчивается при 61,7 °С. Это относительно слабо связанная полимером вода. Потеря массы на первом этапе термодесорбции составляет 7,6 мас. %. Вторая стадия термического разложения наблюдается между 304,8 и 361,4 °С ($\Delta W = 12,06$

мас. %). Начало третьего этапа происходит при 381,8 °С. На Рис. 24 (справа) показано, что для смеси ПВП с 36 мас. % ПЭГ-400 начало первой стадии наблюдается при 40,1 °С, а конец - при 62,4 °С ($\Delta W = 2,91\%$). Конец второй стадии происходит при 86,9 °С, $\Delta W = 0,59\%$. При температурах выше 100 °С полимер является полностью сухим. Ширина наступившего плато на термогравиметрической кривой характеризует термостабильность полимерного материала. Потеря в массе при более высоких температурах связана с термическим разложением полимера. Начало третьей стадии наблюдается при 282,6 °С и является двухэтапным процессом. Полимер полностью разлагается на 4 этапе (при 373,6 °С). Таким образом, ТГА смеси ПВП – ПЭГ показывает две составляющие связанной воды. Смеси ПВП – ПЭГ менее гидратированы, чем исходный ПВП.

ПВКЛ был синтезирован и затем очищен от раствора тетрагидрофурана (ТГФ) с использованием лиофильной сушки, поэтому на термограмме синтезированного ПВКЛ потеря веса при нагревании до 324,5 °С невысока (Рис. 25 слева). Кривая ТГА ПВКЛ показывает одну составляющую поглощённой влаги, которая испаряется между 22,8 и 60,5 °С (потеря массы составляет 1,8 мас. %). Второй этап происходит при температурах от 120,8 до 204 °С (потеря массы составляет 0,7%). Следующий этап начинается при 397,8 °С и является началом термического разложения. Образец полностью разлагается при нагреве до 706 °С.

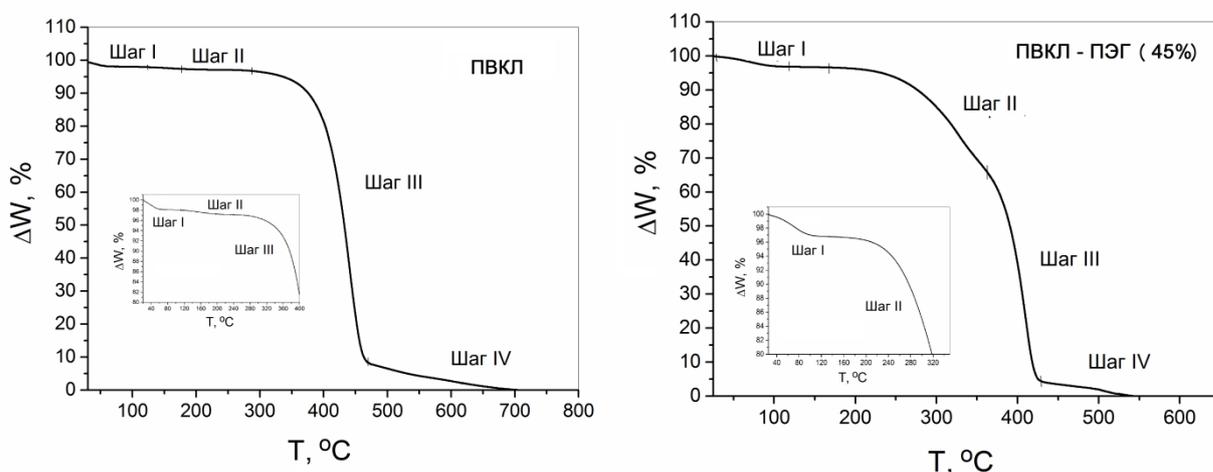


Рисунок 25 Термогравиметрические кривые ВМ ПВКЛ (слева) и его смеси с 45 мас. % ПЭГ-400 (справа).

Как видно из Рис. 25 (справа), кривая ТГА смеси ПВКЛ с ПЭГ также показывает только одну составляющую поглощенной влаги, которая испаряется между 29,5 и 97,7 °С (потеря массы составляет 2,8 мас. %). Второй этап разложения происходит в интервале от 261,1 до 363,6 °С (потеря массы составляет 26,5%). Следующий этап термического разложения начинается при 378,6 °С, и образец полностью разлагается при 544 °С. Таким образом, смешение ПВКЛ с 45 мас. % ПЭГ-400 увеличивает количество поглощённой

воды до 5,1% и сдвигает первую стадию потери массы в область более высоких температур (53-167 °С). Это означает, что Н-связанный комплекс ПВКЛ – ПЭГ является более гидрофильным, чем исходный полимер. Повышение температуры десорбции является признаком более сильного связывания молекул воды с ПВКЛ в присутствии ПЭГ-400.

Результаты ТГА ПНИПАМ и его смеси с 45 мас. % ПЭГ представлены на Рис. 26. У чистого ПНИПАМ одна составляющая десорбции поглощённой влаги, которая испаряется в диапазоне температур от 31 до 120,6 °С ($\Delta W = 3,5$ мас. %, первый шаг).

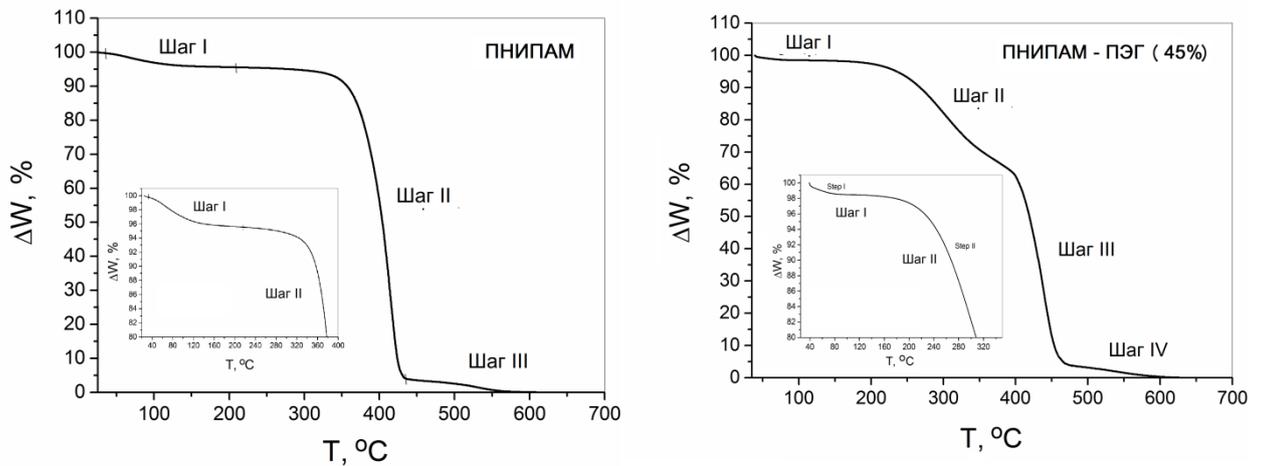


Рисунок 26 Термогравиметрические кривые ПНИПАМ (слева) и его смеси с 45 мас.% ПЭГ-400 (справа).

Термическое разложение исходного полимера ПНИПАМ начинается при 353,5 °С. Кривая ТГА смеси ПНИПАМ с ПЭГ демонстрирует две стадии десорбции поглощённой воды. Смешение ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ-400 оказывает сравнительно незначительное влияние на температуру десорбции поглощённой воды на первом этапе 39-78,8 °С ($\Delta W = 1,4\%$) и более значительное на шаге 2 при температурах 235,3-334,1 °С ($\Delta W = 21,3\%$). Кроме того, начало термического разложения наблюдается на третьей стадии между 397,3 и 465,3 °С. Полное разложение происходит на четвертом этапе при 635 °С.

Таким образом, сравнивая Рис. 24-26, а также данные Табл. 1-3, можно сделать вывод, что результаты ТГА согласуются с данными квантово-химических расчётов, которые предсказывают появление молекул воды, прочно связанных с функциональными группами ПНИПАМ. В комплексе ПНИПАМ – ПЭГ количество структур способных сорбировать воду увеличивается, а также появляется новая фракция прочно связанной воды, которая требует больших затрат энергии для десорбции. ПВКЛ поглощает меньше молекул воды, чем ПВП, и удерживает её слабее, чем ПНИПАМ. Таким образом, он

занимает промежуточное положение среди амфифильных, умеренно гидрофильных полимеров.

3.2.2 ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИСХОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Фазовое состояние ПВП и его смесей с ПЭГ-400 ранее было подробно изучено в работах [238-243]: ПЭГ-400 неограниченно смешивается с ПВП, все фазовые и релаксационные переходы на термограммах ДСК взаимно зависимы и являются функцией состава смеси. Кривые ДСК на стадии нагревания смесей ПВП – ПЭГ показывают одну, зависящую от состава, температуру стеклования T_g , значение которой является промежуточным между исходными компонентами. Кривые ДСК показывают также фазовые переходы холодной кристаллизации избытка ПЭГ, T_c , и его плавления, T_m , с последующей эндотермой испарения сорбированной воды. В смесях все температуры фазовых переходов, а также величины T_g/T_m , T_c/T_m и T_c/T_g являются функциями состава [239]. Чрезвычайно большие отрицательные отклонения значений T_g от теоретических значений, рассчитанных по простым правилам смешения (уравнения Фокса и Гордона-Тейлора) в зависимости от состава смеси [242, 243] связаны с образованием водородной связи между функциональными группами ПВП с концевыми гидроксильными группами короткоцепного ПЭГ [241], что сопровождается увеличением свободного объема [244].

Фазовое поведение исследуемых полимеров изучалось с помощью ДСК. Кривые ДСК первого и повторного нагревания ВМ ПВКЛ представлены на Рис. 27.

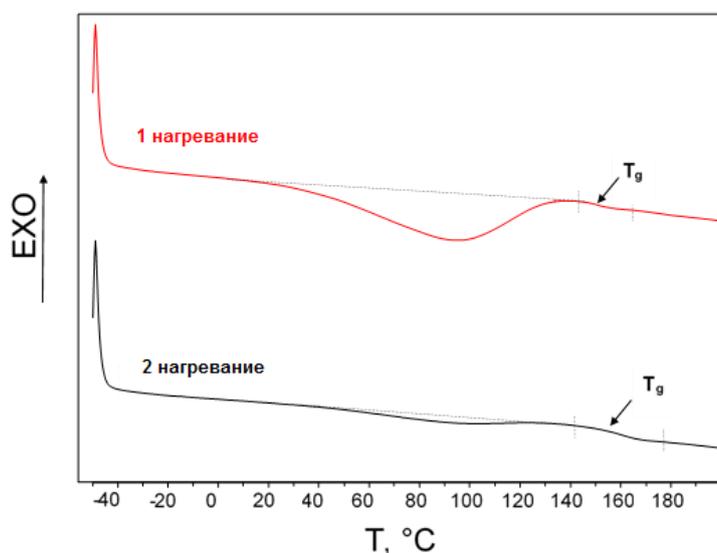


Рисунок 27 Термограммы ДСК ВМ ПВКЛ при нагревании.

При первом сканировании эндотерма испарения воды наблюдается между 33 и 130 °С, с пиком при 92,3 °С. Деление измеренного значения теплоты пика на кривой нагревания, $\Delta H = -68,4$ Дж/г, на значение теплоты испарения чистой воды, $\Delta H = -2255,0$

Дж/г, позволяет оценить содержание воды, связанной со стеклообразным ВМ ПВКЛ: 3.0%. Температура стеклования ВМ ПВКЛ, высушенного при первом нагревании, составляет 151,5 °С, $\Delta C_p = 0,13$ Дж/г К. При повторном нагревании во втором сканировании ПВКЛ содержит 0,4% остаточной воды, пик испарения также наблюдается при 92,3 °С, $T_g = 160,1$ °С, $\Delta C_p = 0,26$ Дж/г К.

Таким образом, результаты ДСК хорошо согласуются с данными ТГА, подтверждая при этом гипотезу о том, что первый этап потери массы относится именно к испарению поглощённой воды. Сравнение с данными ДСК ПВП, связанного с водой (6-12%, пик испарения 130 °С) [238], свидетельствует о том, что ПВКЛ является значительно менее гигроскопичным полимером, чем ПВП. Этот вывод подтверждается также сравнением изотерм сорбции водяного пара для ПВП, ПВКЛ и ПНИПАМ (Рис. 28).

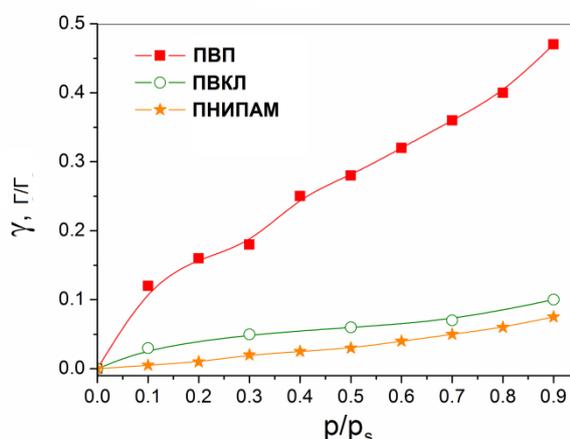


Рисунок 28 Изотермы сорбции водяного пара для ПВП, ПВКЛ и ПНИПАМ при комнатной температуре. γ – масса сорбированной воды, приходящейся на 1 г сухой композиции.

Как следует из изотерм сорбции воды, приведенных на Рис. 28, при 50%-ной относительной влажности окружающего воздуха, 1 г сухого ПВП поглощает 0,25 г водяного пара, ПВКЛ – 0,06 г, ПНИПАМ – 0,03 г. При 90% относительной влажности масса воды, сорбированная 1 граммом сухого ПВП, составляет 0,47 г, ПВКЛ – 0,1 г и ПНИПАМ – 0,075 г. Таким образом можно сделать вывод, что ПНИПАМ в 6 раз менее гидрофильный полимер, чем ПВП, а водопоглощающая способность ПВКЛ, в свою очередь, в 1,3 раза превышает гигроскопичность ПНИПАМ.

Данные ДСК фазового состояния ПНИПАМ, представленные в литературе, противоречивы и нуждаются в дальнейших исследованиях. Согласно литературным данным, температуры стеклования ПНИПАМ варьируются от 85 до 145 °С в зависимости от способа синтеза полимера [135, 245-251]. Показано, что температура стеклования ПНИПАМ $T_g = 130$ °С [250] или 137 °С [251]. В работе [249] по результатам ДСК

ПНИПАМ было установлено, что переходы стеклования наблюдаются в трёх температурных интервалах: при 61, 74 и 133 °С, соответственно. Авторы предполагают, что появление трёх температур стеклования ПНИПАМ может быть связано со структурными неровностями полимерных сеток, с различной степенью сшивки – и наличием следов непрореагировавших мономеров, оставшихся в полимерной сетке. На бимодальном пике плавления появляются пики при 153,4 и 156,5 °С – с энтальпией плавления 11 Дж г⁻¹[249]. Сложный контур пика термодесорбции воды на кривой ДСК говорит о многообразии механизмов Н-связывания молекул воды с полимером. В работах [249, 252, 253] показано, что широкоуголовая рентгенограмма гомополимера ПНИПАМ имеет два дифракционных пика при 7,5° и 19,0°. Широкий дифракционный пик ПНИПАМ при 19,0° является результатом межмолекулярных взаимодействий, а пик при 7,5° – следствие взаимодействия полимерной цепи в связи с наличием громоздких боковых групп, что подтверждает аморфное состояние полимера.

На Рис. 29 представлены ДСК термограммы нагревания при первом и втором сканировании для чистого НМ ПНИПАМ.

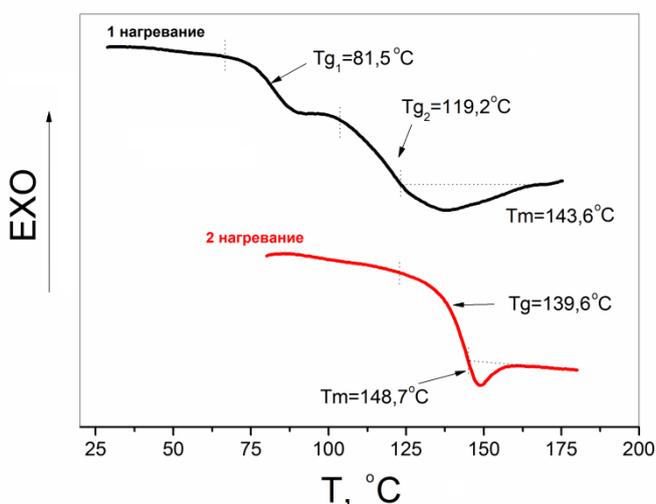


Рисунок 29 ДСК термограммы первого и второго нагревания исходного НМ ПНИПАМ.

Как следует из термограмм ДСК, представленных на Рис. 29, фазовое поведение НМ ПНИПАМ намного сложнее, чем поведение ПВКЛ, и, в целом, хорошо согласуется с данными ДСК, представленными в работе [253]. Термограмма при первом нагревании демонстрирует два последовательных перехода стеклования с $T_g = 81,5$ и $119,2$ °С, за которыми следует эндотерма, напоминающая плавление упорядоченной структуры ($T_m = 148,7$ °С, $\Delta H_m = -2,36$ Дж/г). Как показали наши данные широкоуголового рентгеновского рассеяния (WAXS), НМ ПНИПАМ можно классифицировать как упорядоченный аморфный полимер. На втором сканировании ПНИПАМ, предварительно нагретого при

первом сканировании, наблюдается лишь один переход стеклования ($T_g = 139,6 \text{ }^\circ\text{C}$) и эндотерма плавления ($T_m = 148,7 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta H_m = -0,73 \text{ Дж/г}$). Таким образом, фазовое состояние исходного ПНИПАМ зависит от предыстории материала.

На Рис. 30 представлена ДСК термограмма исходного ПЭГ-400, используемого в данной работе. Температура стеклования ПЭГ-400 очень низка и составляет $-76 \text{ }^\circ\text{C}$, что типично для жидкостей, эндотерма плавления $T_m = 7,9 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta H_m = -96,98 \text{ Дж/г}$. По данным дифференциальной сканирующей калориметрии никаких следов поглощённой воды в испытуемом образце не наблюдается. Такое фазовое состояние ПЭГ-400 соответствует данным, представленным в литературе [238-240].

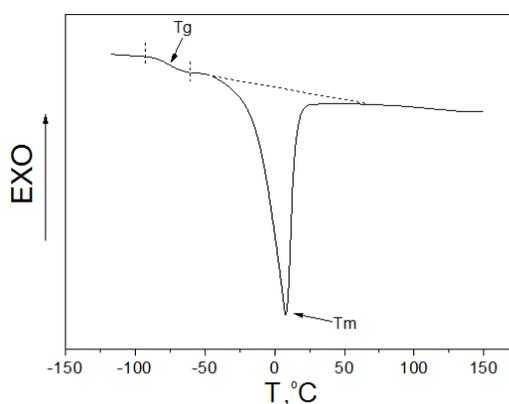


Рисунок 30 ДСК термограмма чистого ПЭГ-400.

3.2.3 ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИ(N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМ) – ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

Фазовое поведение смесей ПВКЛ – ПЭГ также было изучено методами ДСК и ТГА. На Рис. 31 представлены термограммы ДСК для смесей ПВКЛ с различным содержанием ПЭГ-400.

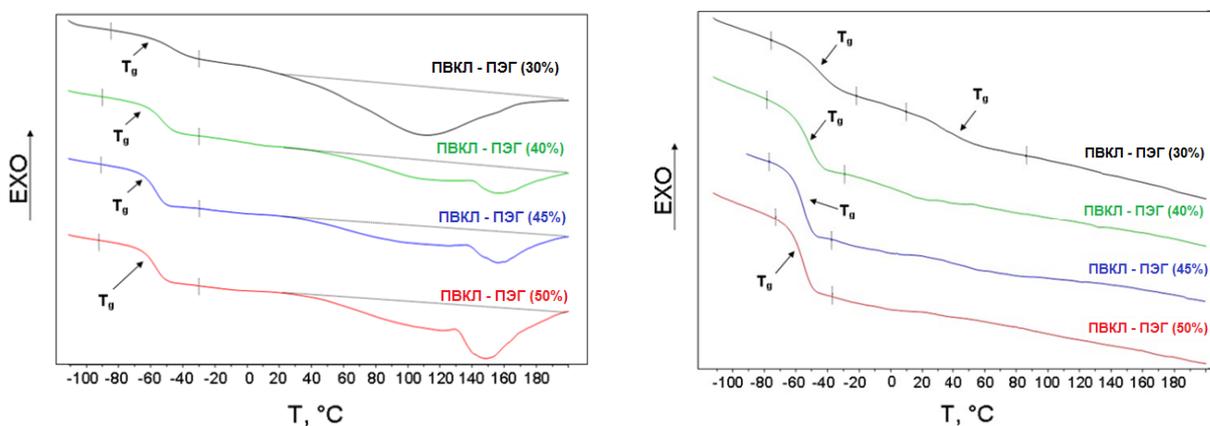


Рисунок 31 ДСК термограммы смесей ПВКЛ с различным содержанием ПЭГ-400 (30, 40, 45 и 50 мас. %) при первом (слева) и втором сканировании (справа).

По данным ДСК можно сделать вывод, что все смеси являются аморфными и характеризуются температурой стеклования, которая смещается в область более низких температур с увеличением концентрации ПЭГ. Такое поведение означает, что ПЭГ является хорошим пластификатором стеклообразного полимера ПВКЛ. Все переходы стеклования хорошо выражены. Для смесей ПВКЛ с 40, 45 и 50 мас. % ПЭГ $\Delta C_p = 0,512$, $0,581$ и $0,533$ Дж/г·К, соответственно. Термограммы ДСК при первом сканировании показывают широкие эндотермы испарения сорбированной воды. При повышении содержания ПЭГ пик испарения воды колеблется от $108,5$ до $155,2$ °С. Сравнение с данными чистого ПВКЛ (Рис. 27) показывает, что смешение ПВКЛ с ПЭГ-400 повышает температуру испарения воды с $92,3$ до $155,2$ °С. Причиной этого, вероятно, является то, что молекулы воды сильнее связаны с полимером в комплексах ПВКЛ – ПЭГ, чем в чистом ПВКЛ. Все эндотермы испарения воды, за исключением чистого ПВКЛ и его смеси с 30 мас. % ПЭГ, являются бимодальными, что указывает на наличие двух состояний поглощённой воды (сильно и слабо связанная вода). Таким образом, одновременное взаимодействие молекул воды и ПЭГ с комплементарными функциональными группами повторяющихся звеньев ПВКЛ является гораздо более энергетически выгодным процессом, чем связывание воды с каждым компонентом по отдельности. Количества десорбированной воды, рассчитанные на основе эндотерм десорбции воды (Рис. 31, левый), составляют 3.5, 1.9, 2.1 и 3.2 мас. % для смесей ПВКЛ с 30, 40, 45 и 50 мас. % ПЭГ-400, соответственно. Ранее подобное явление наблюдалось для ПВП с ПЭГ и водой. Наиболее стабильные комплексы в системе ПВП – ПЭГ – H₂O образуются за счёт участия молекул воды, связанных с мономерными звеньями ПВП в первой гидратной оболочке. Поглощённая вода не конкурирует с концевыми группами ПЭГ в образовании Н-связанного комплекса с функциональными группами в повторяющихся звеньях полимера, а скорее способствует образованию Н-связанного комплекса ПВП – ПЭГ (Табл. 1) [210, 255].

На ДСК термограммах ПВКЛ – ПЭГ при повторном нагревании (Рис. 31, справа) отсутствует пик испарения воды. С увеличением количества ПЭГ в смесях переход стеклования смещается в сторону более низких температур от -45 (30 мас. % ПЭГ) до -56 °С (45 и 50 мас. % ПЭГ). Характерной особенностью смеси ПВКЛ с 30 мас. % ПЭГ является проявление двух релаксационных переходов, напоминающих переходы стеклования при температурах $-45,2$ ($\Delta C_p = 0,319$ Дж/г·К) и $42,8$ °С ($\Delta C_p = 0,208$ Дж/г·К). Ранее подобное явление наблюдалось для комплексов ПВП – ПЭГ. В работе [243] низкотемпературный релаксационный переход относится к переходу стеклования, а высокотемпературный скачок теплоёмкости объясняется релаксацией и перестройкой

сетки водородных связей в комплексе ПВП – ПЭГ. Аналогичное проявление двух скачков теплоёмкости наблюдалось и для таких однофазных систем, как частично денатурированные белки и полипептиды. В этом случае низкотемпературный релаксационный переход обычно трактуется как переход стеклования, тогда как высокотемпературной скачок изменения теплоёмкости относится к процессам термической денатурации и перехода α -спираль–клубок [256]. В обоих случаях существование двух релаксационных переходов можно объяснить появлением высокоупорядоченных структур, обладающих различными релаксационными свойствами, возникающими в результате образования водородной связи.

Также два перехода стеклования обычно наблюдаются в несмешивающихся смесях и системах с разделением фаз. Ожидается, что в смешивающихся системах компоненты смеси должны быть однородно диспергированы и находится в тесном контакте друг с другом, что приведет к эквивалентной композиционной среде во всей смеси и, следовательно, к одной температуре стеклования. Действительно, наличие одной температуры стеклования рассматривается как критерий смешиваемости двух компонентов в смеси. Тем не менее, наличие двух переходов стеклования также наблюдается и в смешивающихся полимерных смесях [257-261].

3.2.4 ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИ(N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИД) – ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

На Рис. 32 представлены ДСК термограммы для смесей НМ ПНИПАМ с различным содержанием ПЭГ-400. Как видно из ДСК термограмм смеси ПНИПАМ с различным содержанием ПЭГ-400 практически не содержат сорбированной воды. Разница в массе образцов до и после сканирования не превышает 0,2 мг при общей массе образцов, варьирующихся от 15 до 21 мг. В связи с этим не было необходимости делать повторное сканирование. Хорошо выраженные скачки теплоёмкостей при переходах стеклования изменяются от $\Delta C_p = 0,109$ Дж/г·К для смеси с 35 мас. % ПЭГ до 0,285 (40 мас. %), 0,154 (45 мас. %) и 0,505 Дж/г·К (50 мас. % ПЭГ-400).

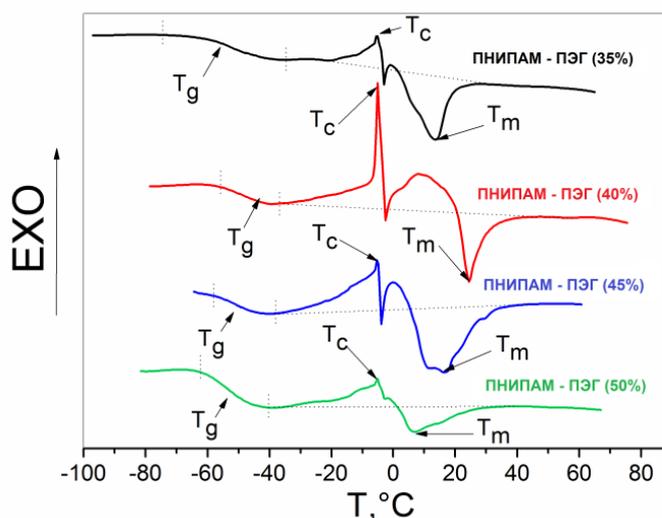


Рисунок 32 Фазовое поведение смесей НМ ПНИПАМ с различным содержанием ПЭГ-400.

Отличительной особенностью кривых ДСК, показанных на Рис. 32, является наличие процесса холодной кристаллизации. Поскольку полимер мгновенно охлаждается до температуры ниже перехода стеклования, он не успевает полностью закристаллизоваться при охлаждении и кристаллизуется уже в процессе нагревания, перед переходом плавления. При этом не наблюдается увеличения теплоёмкости при повышении температуры, что характерно для перехода стеклования (Рис. 32, кривые для смесей ПНИПАМ с 45 и 50 мас. % ПЭГ-400). Явление холодной кристаллизации ПЭГ в смесях с ПНИПАМ свидетельствует о заторможенной молекулярной подвижности макромолекул.

Подобные явления холодной кристаллизации ПЭГ были подробно описаны для смесей ПВП с ПЭГ-400 [239, 240]. Однако поведение системы ПНИПАМ – ПЭГ намного сложнее. Во-первых, в системе ПВП – ПЭГ не наблюдалось совмещения перехода стеклования с экзотермой холодной кристаллизации. Это позволило описать температуру холодной кристаллизации ПЭГ, T_c , как функцию температуры стеклования, T_g [240]. Во-вторых, в системе ПВП – ПЭГ была рассмотрена одна экзотерма холодной кристаллизации и соответствующие T_c , связанные с симметричным одиночным эндотермическим пиком и соответствующей температурой, плавления ПЭГ, T_m . Для ДСК термограмм ПНИПАМ – ПЭГ, как правило, характерно две экзотермы холодной кристаллизации и две довольно асимметричные эндотермы плавления. В-третьих, для ПВП – ПЭГ были исследованы смеси из аморфного (ПВП) и кристаллического (ПЭГ) компонентов. В системе ПНИПАМ – ПЭГ мы имеем дело со смесью двух кристаллизующихся компонентов. Таким образом, образование комплекса между ПНИПАМ и ПЭГ можно рассматривать как трехкомпонентную систему. Параметры

температурных ДСК термограмм для смесей ПНИПАМ с различным количеством ПЭГ-400 представлены в таблице 4.

Таблица 4.

Температуры стеклования, T_g (°C), температуры холодной кристаллизации, T_c (°C), теплоты экзотерм холодной кристаллизации, ΔH_c (Дж/г), температуры плавления, T_m (°C) и теплоты плавления, ΔH_m (Дж/г), измеренные для смесей ПНИПАМ – ПЭГ.

PEG-400, мас. %	T_g	T_{c1}	ΔH_{c1}	T_{m1}	ΔH_{m1}	T_{c2}	ΔH_{c2}	T_{m2}	ΔH_{m2}
35	-50.9	-5.4	3.08	-3.1	-0.13	-0.8	0.19	13.59	-9.67
40	-49.0	-5.0	5.99	-2.5	-0.13	7.9	7.02	24.58	-5.82
45	-50.3	-5.2	5.08	-4.0	-0.16	-0.2	2.05	11.68/16.51/29.37	-12.84
50	-53.7	-5.3/-1.8	4.36	-	-	-	-	7.04/14.78/22.24	-4.47

Как следует из данных ДСК, представленных на Рис. 32 и в Табл. 4, как температуры стеклования, так и температуры холодной кристаллизации T_{c1} незначительно меняются вследствие вышеупомянутого наложения этих явлений. Более низкие температуры плавления, T_{m1} , скорее всего, относятся к ПЭГ-400, упорядоченному в процессе холодной кристаллизации. Температура плавления T_{m2} увеличивается с концентрацией ПЭГ от 35 до 40 мас. %, а затем уменьшается. Такое поведение ПЭГ хорошо изучено и объясняется тем, что ПЭГ-400 выполняет двойную роль в полимер-олигомерных системах. Во-первых, он выступает в качестве строительного материала для образования надмолекулярного полимер-олигомерного комплекса, а во-вторых, он является пластификатором. Логично предположить, что смесь, содержащая 45 мас. % ПЭГ-400, представляет собой границу между этими двумя функциями. Эта гипотеза подтверждается еще тем фактом, что смеси, содержащие 45 и 50 мас. % ПЭГ, демонстрируют хорошо выраженную мультимодальность эндотерм плавления (Рис. 32). Таким образом, эндотерма плавления при T_{m2} имеет два пика при 11,68 и 16,51 °C с плечом при 29,37 °C. Чем выше температура плавления, тем больше тепла требуется для разрушения упорядоченной структуры, и тем более упорядочена эта структура. Поскольку температура плавления ПЭГ-400 равна 7,9 °C (Рис. 30), то, скорее всего, высокотемпературные мультимодальные эндотермы плавления смесей ПНИПАМ с 45 и 50 мас. % ПЭГ-400 относятся к упорядоченному комплексу ПНИПАМ – ПЭГ.

Сравнение данных ДСК, представленных на Рис. 29 и 32, указывает на то, что наложение перехода стеклования и эндотермы плавления является характерной особенностью чистого ПНИПАМ. Тем не менее, в случае чистого ПНИПАМ не наблюдается холодной кристаллизации. Как было отмечено в работе [240], явление холодной кристаллизации характерно только для полимерных смесей, в частности для смесей кристаллического и аморфного полимеров. Было показано, что все исследованные смеси кристаллического и аморфного полимеров имеют три общие характеристики. Во-первых, стоит полагать, что два полимера совместимы и смешиваются в расплавленном состоянии. Во-вторых, когда смеси охлаждаются из расплава, происходит кристаллизация кристаллизующегося компонента, но общая степень кристалличности смесей, определяемая по области эндотермы плавления (ΔH_m), быстро уменьшается с увеличением содержания аморфного компонента. Аморфный полимер создает стерические помехи для кристаллического компонента. В результате такого поведения кристаллизация уменьшается ниже некоторой критической концентрации кристаллизующегося полимера, и в смесях, содержащих избыток аморфного полимера, не наблюдается степени кристалличности. Третья особенность смесей с кристаллическим и аморфным компонентами представляет собой существенное снижение температуры плавления T_m , что является следствием разбавления аморфного компонента. Таким образом, можно сделать вывод, что явление холодной кристаллизации наблюдается также в смесях одного кристаллического и другого аморфного, но очень упорядоченных полимеров.

3.2.5 ИССЛЕДОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ ПОЛИ(N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА) И ЕГО СМЕСИ С ПЭГ-400

Изменения в рентгеновской дифракции ПНИПАМ и смеси с 45 мас. % ПЭГ-400 с изменением температуры было изучено с использованием синхротронного излучения. Отличием от обычного широкоугольного рентгеновского рассеивания (WAXS) является то, что объём образца был очень небольшим (0,5 мм при максимальном размере, для того, чтобы соответствовать диаметру падающего луча). Рентгенограмма при 333, 283 и 273 К, не показывает никаких изменений в структуре, которые могут быть связаны с фазовыми переходами или упорядочением макромолекул ПНИПАМ (Рис. 33).

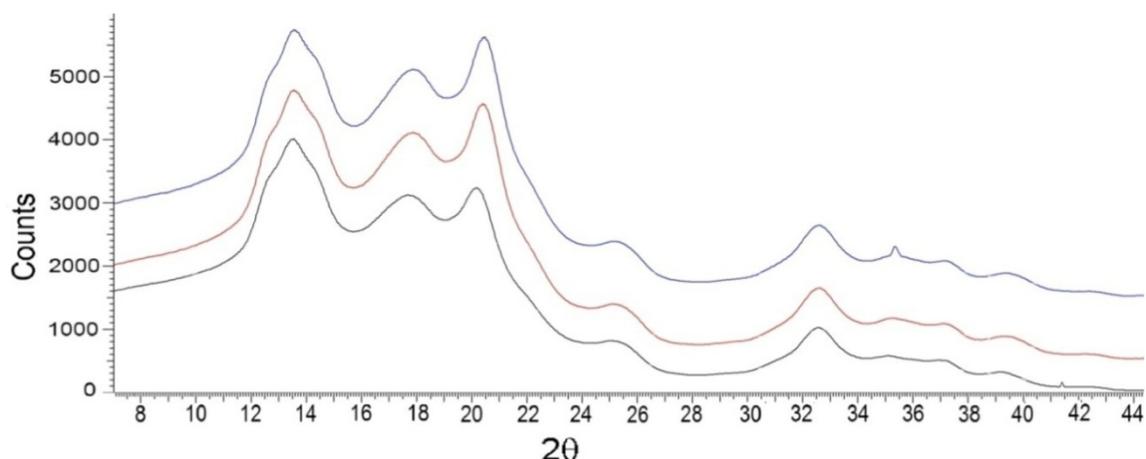


Рисунок 33 Рентгенограмма ПНИПАМ, измеренная синхротроном при 60 (черная линия), 10 (красная линия) и 0 °С (синяя линия). 2θ диапазон синхротрона был преобразован в диапазон излучения $\text{CuK}\alpha$.

Как видно из Рис. 33, изменение температуры от 60 до 0 °С не влияет на структуру ПНИПАМ. Рентгенограмма ПНИПАМ является типичной для аморфных полимеров. Рентгеноструктурные исследования смеси ПНИПАМ – ПЭГ являются более информативными, при 60 °С кривая рассеяния рентгеновских лучей соответствует аморфному полимеру (Рис. 34).

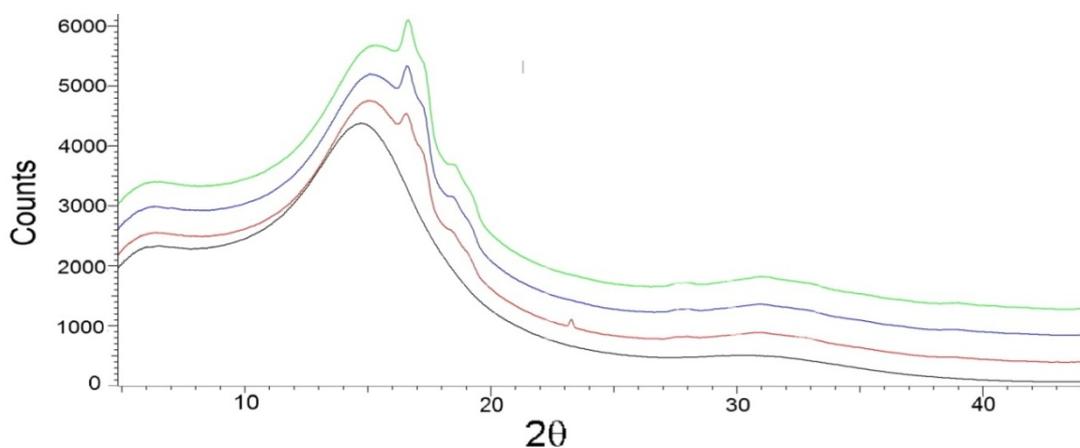


Рисунок 34 Рентгенограмма плёнки ПНИПАМ – ПЭГ, измеренная синхротроном при 60 (черная линия), 10 (красная линия), 0 (синяя линия) и -10 °С (зеленая линия). 2θ диапазон синхротрона был преобразован в диапазон излучения $\text{CuK}\alpha$.

Для смеси ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ-400 снижение температуры приводит к сдвигу аморфного гало к большему 2θ (Рис. 34). Гало разделяется на отдельные пики. Выраженные максимумы при $d = 5.3 \text{ \AA}$ ($2\theta = 16.7^\circ$) становятся хорошо заметными. Такое поведение указывает на уменьшение расстояния между плоскостями, образование более плотных структур, упорядочение структуры материала и начало процесса кристаллизации.

Согласно литературным данным [261], кристаллический ПЭГ может быть охарактеризован двумя выраженными рефлексами ($2\theta = 18.9$ and 22.7° ; $d = 4.7$ and 3.9 \AA). Таким образом, максимумы рентгенограммы ПНИПАМ – ПЭГ нельзя отнести ни к структуре ПНИПАМ, ни к ПЭГ-400. Можно сделать вывод, что они связаны с образованием комплекса ПНИПАМ – ПЭГ, который обладает определённой упорядоченной структурой и, следовательно, фазовым поведением. Таким образом, данные WAXS подтверждают и дополняют результаты ДСК, представленные на Рис. 32 и в Табл. 4, которые демонстрируют образование стабильных и упорядоченных надмолекулярных структур в смесях ПНИПАМ с ПЭГ-400.

3.3 СТЕХИОМЕТРИЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА СМЕСЕЙ N-ЗАМЕЩЁННЫХ ПОЛИАМИДОВ С ОЛИГОМЕРНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

3.3.1 ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КОМПОЗИЦИИ НА ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ

На Рис. 35 представлены зависимости температуры стеклования от составов композиций для смесей полимеров (ПВП, ПВКЛ и ПНИПАМ) с ПЭГ-400. Линии – теоретические зависимости, рассчитанные с использованием уравнения Фокса, точки – данные измерений ДСК. Для всех трёх систем характерны большие отрицательные отклонения, измеренных значений T_g , от теоретически рассчитанных с помощью уравнения Фокса [263]:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_{пол}}{T_{g_{пол}}} + \frac{w_{H_2O}}{T_{g_{H_2O}}} + \frac{w_{ПЭГ}}{T_{g_{ПЭГ}}} \quad (18)$$

где T_g – температуры стеклования и w – массовые доли полимеров (ПВП, ПВКЛ и ПНИПАМ), воды и ПЭГ. Отрицательные отклонения T_g для смесей ПВКЛ – ПЭГ примерно на 25-30 К больше, чем для систем ПВП – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ при сопоставимом содержании ПЭГ-400. По абсолютной величине отрицательные отклонения измеренной T_g от теоретически предсказанного значения превышают 100 К.

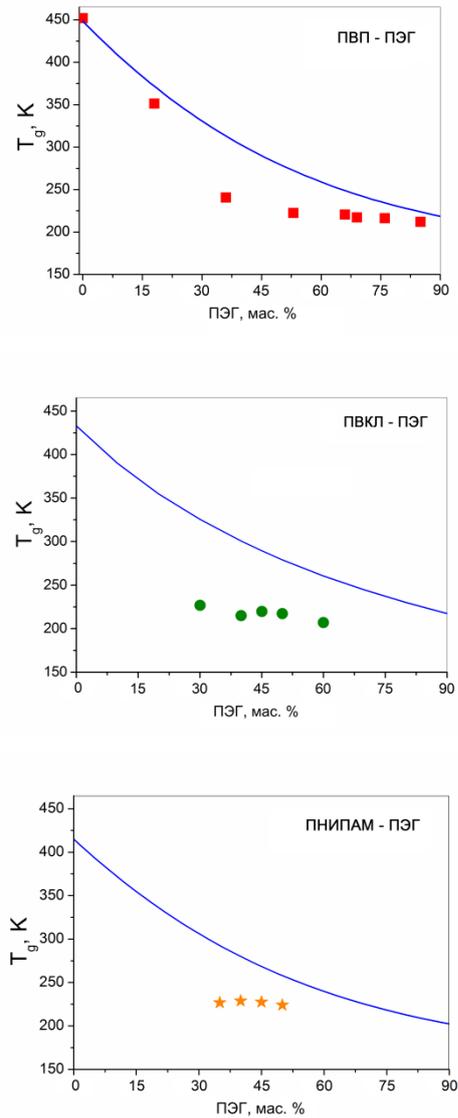


Рисунок 35 Температуры стеклования бинарных смесей ПВП, ПВКЛ и ПНИПАМ при различном содержании ПЭГ-400. Сплошные линии – теоретические значения, полученные с использованием уравнения Фокса, точки – T_g , измеренные методом ДСК.

Как отмечено выше, наблюдаемые большие отрицательные отклонения T_g однофазной смеси от теоретических значений связаны с массовой долей молекул ПЭГ-400, образующих с повторяющимися звеньями полимера две водородные связи через обе концевые гидроксильные группы, w^*_{PEG} [210, 241-243]. Величину w^*_{PEG} можно рассчитать по данным, представленным на Рис. 35, с использованием модифицированного уравнения Фокса:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_{пол}}{T_{g_{пол}}} + \frac{w_{H_2O}}{T_{g_{H_2O}}} + \frac{w_{ПЭГ} + w^*_{ПЭГ}}{T_{g_{ПЭГ}}} \quad (19)$$

где w^*_{PEG} - массовая доля цепей ПЭГ-400, образующих с комплементарными функциональными группами полимера две водородные связи через обе концевые группы ПЭГ. Поскольку цепочки ПЭГ образуют с повторяющимися полимерными звеньями две водородные связи через обе гидроксильные группы, то они выполняют роль нековалентных сшивающих агентов при построении надмолекулярной сетчатой структуры. Самое большое количество сшивок (w^*_{PEG}) наблюдается для смесей ПВКЛ – ПЭГ, для смесей ПВП – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ измеренные отрицательные отклонения T_g и, следовательно, величины w^*_{PEG} примерно одинаковы. С увеличением содержания ПЭГ в смеси, значения w^*_{PEG} уменьшаются, мы предполагаем, что это связано с тем, что в смесях с избыточным содержанием ПЭГ происходит более обширное нековалентное связывание.

3.3.2 СТЕХИОМЕТРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ N-ЗАМЕЩЁННЫХ ПОЛИАМИДОВ С ОЛИГОМЕРНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Зная общее количество OH-групп ПЭГ, приходящихся на одно звено полимера ($[OH]/[ПОЛ]$), и мольную долю цепочек ПЭГ, сшивающих звенья полимеров ($w^*_{ПЭГ}/w_{ПЭГ}$), можно рассчитать долю OH-групп (M^+_H), участвующих в образовании нековалентных сшивок. Если предположить, что каждая OH-группа ПЭГ образует H-связь только с одной функциональной группой полимера, то можно рассчитать мольный процент повторяющихся полимерных звеньев, нековалентно сшитых через цепочки ПЭГ, M^+_H [210, 241-243]:

$$M^+_H = \frac{w^*_{ПЭГ} [OH]}{w_{ПЭГ} [ПОЛ]} \times 100\% \quad (20)$$

По Уравнению 20 можно рассчитать количество H-связанных сшивок в смесях ПЭГ с ПВП и ПВКЛ. В смесях ПЭГ с ПНИПАМ звенья высокомолекулярного полимера могут быть связаны через две параллельно расположенные цепочки ПЭГ (см. схему в Табл. 3). В этом случае доля нековалентных сшивок в композициях с ПНИПАМ будет вдвое меньше:

$$M^+_H = \frac{w^*_{ПЭГ} [OH]}{2w_{ПЭГ} [ПОЛ]} \times 100\% \quad (21)$$

Как видно из Рис. 36, доля нековалентно сшитых OH-групп M^+_H не зависит от содержания ПЭГ в широком диапазоне состава смесей.

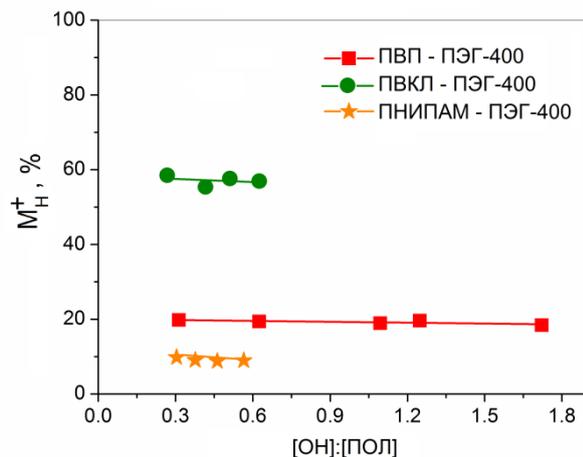


Рисунок 36 Зависимость количества нековалентно сшитых звеньев полимера через цепочки ПЭГ от состава смеси при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Данные для стехиометрического комплекса ПВП – ПЭГ взяты из работ [241, 242].

Независимость количества повторяющихся звеньев полимера, нековалентно сшитых водородными связями через цепочки ПЭГ, от состава смеси свидетельствует в пользу неэквивалентной стехиометрии комплексов ПВП, ПВКЛ и ПНИПАМ с ПЭГ-400. В комплексе ПВКЛ – ПЭГ $58,4 \pm 2,7\%$ мономерных звеньев полимера сшиты водородными связями с ПЭГ-400 (Рис. 23). Для смесей ПВП с ПЭГ-400 количество нековалентно сшитых полимерных звеньев составляет примерно 20% [240, 241], что в три раза ниже, чем в смесях ПВКЛ – ПЭГ. В смесях ПНИПАМ – ПЭГ $10,2 \pm 0,5\%$ мономерных звеньев ПНИПАМ оказываются сшиты через две параллельно расположенные цепочки ПЭГ.

Энергии образования водородных связей ПВП и ПВКЛ с ПЭГ почти идентичны (Табл. 1 и 2). Физические свойства и адгезия комплексов ПВП и ПВКЛ с ПЭГ-400 также схожи. Поскольку адгезия и энергии Н-связывания в смесях с ПЭГ для обоих полимеров схожи, то можно предположить, что комплексы ПВП с ПЭГ и ПВКЛ с ПЭГ обладают схожими размерами свободного объёма (незанятого пространства между соседними полимерными цепями) [8, 210].

В связи с этим возникает вопрос: почему смеси ПВКЛ – ПЭГ демонстрируют большие отрицательные отклонения измеренных значений T_g , от теоретических рассчитанных с помощью уравнения Фокса, w^*_{PEG} , и, следовательно, отличную стехиометрию комплекса (Рис. 36)? Ответ на этот вопрос заключается в различии структуры полимеров ПВКЛ и ПВП. Семичленный цикл капролактама больше, чем пятичленное кольцо пирролидона, следовательно, можно предположить, что основная цепь ПВКЛ будет более жесткой, чем цепь ПВП. Тем не менее, это не основная причина, поскольку температуры стеклования обоих полимеров примерно одинаковы. Гораздо

более важное значение имеет вклад гидрофобного взаимодействия между лактамными циклами в общую энергию межмолекулярной когезии. Кольцо ПВКЛ содержит пять CH_2 -групп, которые вносят наибольший вклад при гидрофобном связывании, а в кольце пирролидона – три метиленовые группы. Гидрофобное связывание лактамного кольца приводит к уменьшению свободного пространства между макромолекулами ПВКЛ. Следовательно, для большей адгезии смесям ПВКЛ – ПЭГ необходим дополнительный свободный объём между цепочками ПВКЛ, появление которого возможно за счёт большего количества цепочек ПЭГ, сшивающих водородными связями карбонильные группы ПВКЛ.

3.3.3 РАСЧЁТ СТЕХИОМЕТРИИ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИ(N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМ) – ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ ПО ЭНТАЛЬПИИ ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Для бинарных смесей аморфного и кристаллического полимеров стехиометрия образования комплексов может быть также легко рассчитана по теплоте плавления, ΔH_m , кристаллического ПЭГ в смеси, измеренной методом ДСК. Поскольку ПЭГ, связанный с ПВКЛ в аморфной фазе, не может ни кристаллизоваться, ни плавиться, количество кристаллического ПЭГ в комплексе может быть рассчитано только из анализа энтальпии плавления смесей с избытком ПЭГ. Для этого мы рассмотрим данные ДСК, полученные для смесей ПВКЛ с 60 мас. % ПЭГ-400 и представленные на Рис. 37.

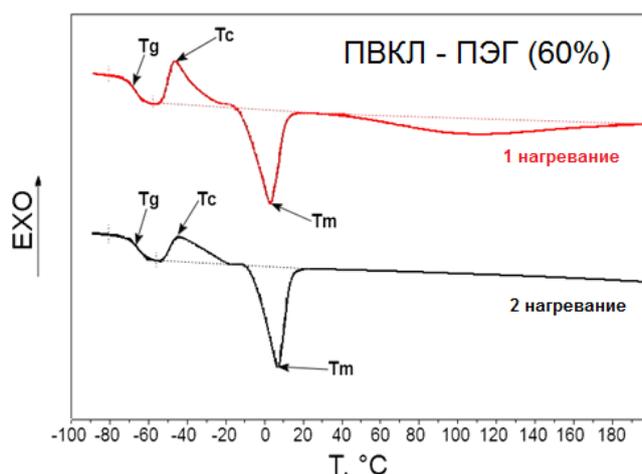


Рисунок 37 ДСК термограмма смеси ВМ ПВКЛ с 60 мас. % ПЭГ-400.

Смеси ПВКЛ, содержащие 50 и менее мас. % ПЭГ-400, не демонстрируют холодной кристаллизации и плавления ПЭГ на термограммах (Рис. 31), что указывает на то, что весь ПЭГ связан с ПВКЛ в аморфной фазе. Кривые ДСК первого и второго сканирования, представленные на Рис. 37, показывают температуру стеклования, равную

– 66 °С ($\Delta C_p = 0,698$ и $0,554$ Дж/г·К для первого и повторного сканирования, соответственно), за которой следуют экзотермические процессы холодной кристаллизации ПЭГ ($T_c = -46,3$ и $-44,3$ °С, $\Delta H_c = 17,13$ и $11,79$ Дж/г·К), эндотермы плавления избыточного несвязанного ПЭГ ($T_m = 3,0$ и $6,7$ °С, $24,1$ и $28,55$ Дж/г·К) и, наконец, широкие эндотермы испарения абсорбированной влаги при 105 °С. Равновесное содержание поглощённой воды в образце составляло $1,42$ мас. %.

Доля несвязанных звеньев ПВКЛ с концевыми гидроксильными группами ПЭГ-400 может быть рассчитана как ΔH_m (смеси)/ ΔH_m ПЭГ. Теплота плавления ПЭГ в смеси составляет ΔH_m (смеси) = $29,09$ Дж/г·К (Рис. 37), а теплота плавления чистого ПЭГ-400 ΔH_m ПЭГ = $96,98$ Дж/г·К (Рис. 30). Молярную долю нековалентно сшитых звеньев ПВКЛ, то есть стехиометрию комплекса ПВКЛ – ПЭГ, $M^+_{Н\text{ ПВКЛ}}$ можно рассчитать, используя следующее уравнение:

$$M^+_{Н\text{ ПВКЛ}} = \frac{M_{\text{ПВКЛ}}}{w_{\text{ПВКЛ}}} \left(w_{\text{ПЭГ}} - \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m \text{ ПЭГ}} \right) \times 100\% \quad (22)$$

Подставляя в Уравнении 22 ΔH_m (смеси) и ΔH_m ПЭГ, а также $w_{\text{ПВКЛ}} = 0,4$, молекулярную массу повторяющегося звена ПВКЛ (140 г/моль) получаем $M^+_{Н\text{ ПВКЛ}} = 55,4$. Такое значение плотности нековалентной сшивки в смеси ПВКЛ – ПЭГ ($55,4$ мол. %) соответствует значению, рассчитанному по данным поведения температуры стеклования (Рис. 36), $M^+_H = 0,58-0,60$. Наблюдаемая корреляция в результатах оценки стехиометрии надмолекулярного сетчатого комплекса ПВКЛ – ПЭГ данных перехода стеклования и теплоты плавления является доказательством того, что кристаллическая структура избыточной фазы ПЭГ в смесях ПВКЛ – ПЭГ при разбавлении аморфным компонентом существенно не меняется.

3.3.4 КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ, СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ И ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ N-ЗАМЕЩЁННЫХ ПОЛИАМИДОВ С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ-400

Процесс образования комплексов ПВП, ПВКЛ и ПНИПАМ с ПЭГ-400 можно рассматривать как химическое равновесие, представленное на Схеме 2 и описываемое константой K^+_H (моль/г), которая может быть выражена через $w_{\text{ПЭГ}}$ и $w^*_{\text{ПЭГ}}$ следующим уравнением [242, 243]:

$$K^+_H = \frac{2w^*_{\text{ПЭГ}}}{(2w_{\text{ПЭГ}} - w^*_{\text{ПЭГ}}) \cdot \left(\frac{w_{\text{ПОЛ}}}{M_{\text{ПОЛ}}} - \frac{2w^*_{\text{ПЭГ}}}{M_{\text{ПЭГ}}} \right)} \quad (23)$$

где $M_{\text{ПОЛ}}$ – молекулярная масса повторяющегося звена ПВП, ПВКЛ или ПНИПАМ, а $M_{\text{ПЭГ}} = 400$ г/моль – молекулярная масса ПЭГ.

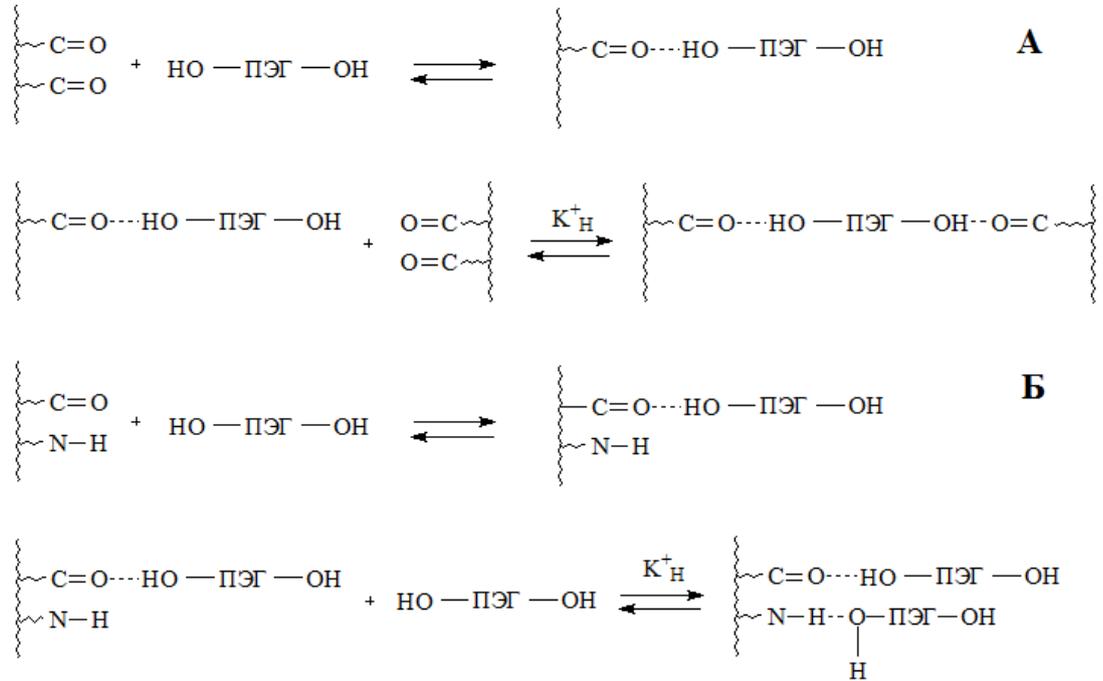
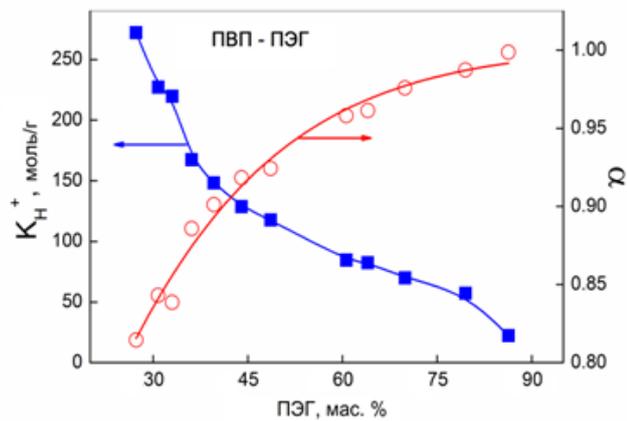


Схема 2 Схема реакции ПВКЛ с олигомерным ПЭГ (А) и ПНИПАМ (Б) с ПЭГ-400.

Добавление или удаление одного из реагентов или продуктов реакции изменяет положение равновесия. Расчёт по формуле 23 даёт зависимость K_{H}^+ от состава смеси (Рис. 38).



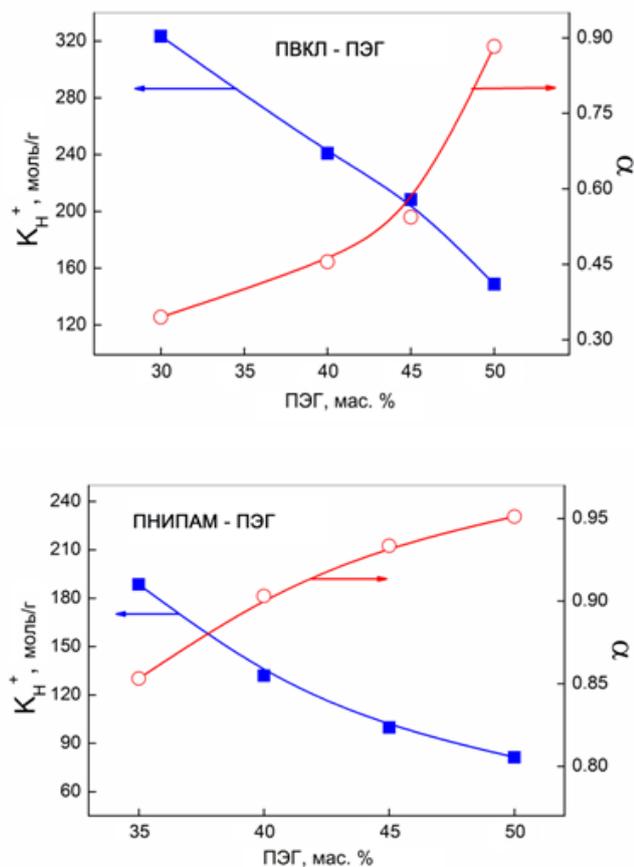


Рисунок 38 Влияние состава смеси на константы образования стехиометрических комплексов ПВП – ПЭГ, ПВКЛ – ПЭГ, ПНИПАМ – ПЭГ (K_H^+ , моль/г) и степени диссоциации комплексов, α .

Величина K_H^+ позволяет оценить возможность комплексообразования. Если K_H^+ – большое число, то концентрация реагентов не слишком мала и концентрация комплексов ПВП – ПЭГ, ПВКЛ – ПЭГ или ПНИПАМ – ПЭГ больше, чем концентрация ещё доступных реагентов: концевых гидроксильных групп ПЭГ [ОН] и повторяющихся звеньев полимеров [ПОЛ] (Рис. 38). Это характерно для смесей, содержащих избыточное содержание полимера, то есть на стадии сильного взаимодействия ПВП – ПЭГ и образования стехиометрического комплекса $w_{ПЭГ} = 0,2-0,45$. На стадии разрушения Н-связанной сетки из-за набухания избытка комплекса ПВП – ПЭГ по сравнению с чистым ПЭГ, с последующим растворением ПВП ($w_{ПЭГ} > 0,8$), значение K_H^+ падает.

Кривые образования и диссоциации комплекса ПНИПАМ – ПЭГ ведут себя примерно также. При сравнении поведения комплексов ПВП – ПЭГ, ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ (Рис. 38) можно заметить, что стехиометрический комплекс ПВКЛ более стабилен, чем комплексы ПВП – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ. Например, при $w_{ПЭГ} = 0,4$ для комплексов ПВП – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ $K_H^+ = 148,2$ и $132,0$ соответственно, тогда как $\alpha = 0,901$ для ПВП и $0,903$ для комплекса ПНИПАМ с ПЭГ. Для комплекса ПВКЛ –

ПЭГ при $w_{ПЭГ} = 0,4$ $K_H^+ = 240,9$ с $\alpha = 0,45$. Таким образом, Н-связанные комплексы ПВКЛ – ПЭГ характеризуются большой стабильностью, плотностью нековалентной сетки и константой комплексообразования. Полученные данные хорошо согласуются с результатами работы [264] по изучению водородного связывания фенолов с ПВП и ПВКЛ.

Равновесие между нековалентно сшитыми и несшитыми звеньями ПВКЛ может быть рассчитано с помощью степени диссоциации (α):

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{M_{ПЭГ}}{K_H^+ \cdot 2w_{ПЭГ}^*} \quad (24)$$

где $2w_{ПЭГ}^*/M_{ПЭГ}$ – мольная доля ОН-групп ПЭГ, участвующих в нековалентном сшивании полимерных звеньев, на 1 г смеси, которая равняется мольной доле сшитых полимерных звеньев. Степень диссоциации монотонно возрастает с увеличением содержания ПЭГ (Рис. 38). С повышением концентрации ПЭГ α стремится к 1, что указывает на полную диссоциацию сетчатого комплекса.

С помощью равновесных констант образования стехиометрических комплексов ПВП – ПЭГ, ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ можно перейти к расчётам стандартных изменений свободной энергии систем полимер – ПЭГ в Н-связанных сшитых стехиометрических комплексах, ΔG_H^+ , которые можно рассчитать с помощью уравнения Вант-Гоффа:

$$\Delta G_H^+ = -RT \ln K_H^+ \quad (25)$$

На Рис. 39 показана зависимость свободной энергии комплексов ПВП, ПВКЛ и ПНИПАМ с ПЭГ от состава смесей.

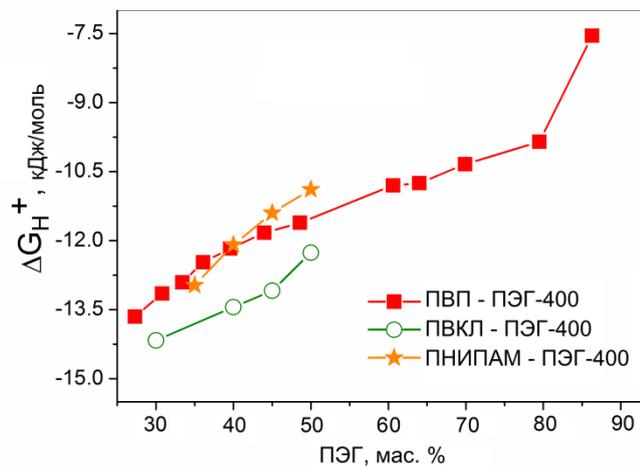


Рисунок 39 Изменение свободной энергии образования стехиометрических сетчатых комплексов ПВП – ПЭГ, ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ (ΔG_H^+ , кДж/моль) в зависимости от состава смеси.

Образование всех комплексов является экзотермическими процессами. Выигрыш энергии больше на первой стадии смешения полимеров с ПЭГ через водородные связи ($w_{ПЭГ} = 0,2-0,45$), чем на последующих стадиях смешения. При образовании стехиометрических комплексов ПВКЛ – ПЭГ выигрыш энергии больше, чем для комплексов ПВП и ПНИПАМ с ПЭГ. Учитывая, что для комплексов ПВП и ПВКЛ вклад водородного связывания между макромолекулами полимеров и ПЭГ примерно одинаковый (Табл. 1 и 2), можно предположить, что комплекс ПВКЛ – ПЭГ более энергетически выгоден за счёт гидрофобных взаимодействия. Также можно ожидать, что для комплексов ПВКЛ – ПЭГ, благодаря большей плотности нековалентной сшивки, механические свойства и адгезия не будут зависеть от молекулярной массы полимера, в отличие от систем ПВП – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ.

Как ранее уже было установлено в работе [243], смешение ПВП с олигомерным ПЭГ, сопровождающееся образованием стехиометрического комплекса, представляет собой трехстадийный процесс. На первой стадии, при 34 мас. % ПЭГ-400, образуется стехиометрический комплекс ПВП – ПЭГ, при этом приблизительно 20% повторяющихся звеньев ПВП сшиваются через концевые гидроксильные группы ПЭГ-400 (Рис. 23 и 36). Вторая стадия смешения представляет собой постепенное набухание образовавшегося комплекса в избытке ПЭГ-400, цепи которого связаны с карбонильными группами повторяющихся звеньев ПВП только через одну концевую ОН-группу, при этом состав комплекса остается постоянным. На последней стадии, поскольку общая концентрация ПЭГ-400 в смеси составляет 80 мас. % и выше, количество несвязанного ПЭГ превышает коэффициент набухания, и нековалентно сшитый комплекс разрушается, происходит растворение полимера в жидком олигомере.

3.4 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПЛЕКСОВ N-ЗАМЕЩЁННЫХ ПОЛИАМИДОВ С ОЛИГОМЕРНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ С ВОДОЙ

3.4.1 ИЗОТЕРМЫ СОРБЦИИ ВОДЯНОГО ПАРА СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ-400

На Рис. 40 показано влияние содержания ПЭГ на изотермы сорбции водяного пара смесей ПВП, ПВКЛ и ПНИПАМ с ПЭГ-400. Здесь и далее γ – масса сорбированной воды, приходящейся на 1 г сухой композиции.

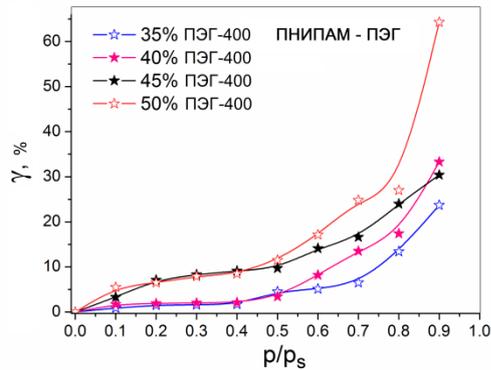
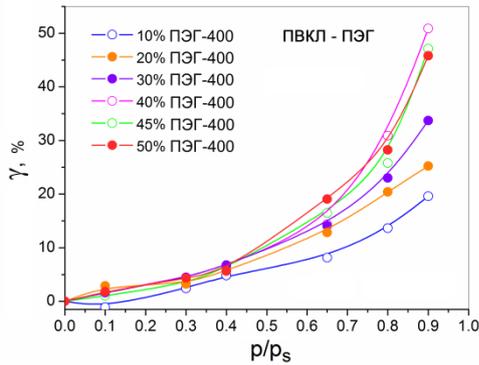
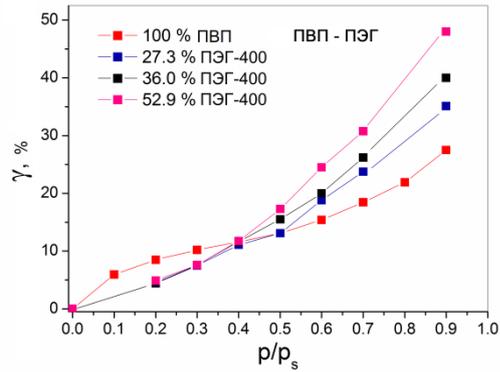


Рисунок 40 Изотермы сорбции водяного пара для смесей ПВП, ПВКЛ и ПНИПАМ с различным содержанием ПЭГ-400 при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Система ПВП – ПЭГ состоит из типичных гидрофильных полимеров, поглощающих большое количество воды при воздействии водяного пара при различной относительной влажности (RH) (Рис. 40). Как правило, чем выше содержание ПЭГ, тем выше гидратация, которая особенно заметна при более высоких значениях относительной влажности. Чистый ПВП является исключением из этого правила, характерное плечо на изотерме сорбции ПВП, в области низких значений RH, объясняется гидратацией полимера, при этом ПВП переходит из стеклообразного в высокоэластическое состояние [155]. Отжиг ПВП при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, за которым следует медленное охлаждение со скоростью $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, приводит к исчезновению плеча при низком относительном давлении водяного

пара (p/p_s), но не оказывает существенного влияния на быстрый рост поглощения влаги в области высокой RH [265]. Такое поведение связано с наличием термической истории, которая относится к неотрелаксированному свободному объёму стеклообразного ПВП. Поглощённая вода может конденсироваться внутри этих пустот [265].

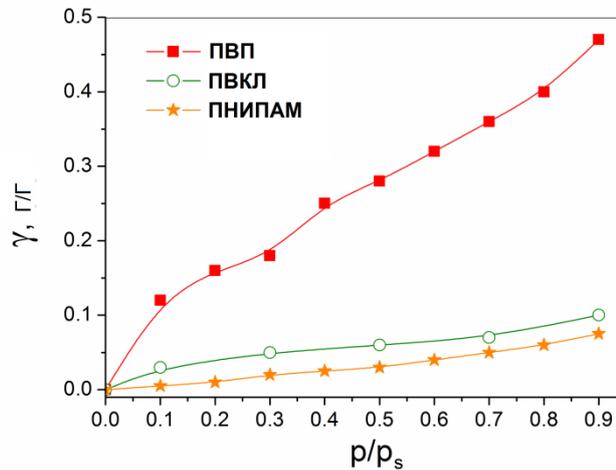


Рисунок 41 Сравнение изотерм сорбции водяного пара смесей ПВП с 36 мас. % ПЭГ-400, ПВКЛ и ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ при $T = 25$ °С.

На Рис. 40 и 41 представлено сравнение изотерм сорбции водяного пара смесей полимеров с ПЭГ-400. Композиции ПВП с 36 мас. % ПЭГ, а также ПВКЛ и ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ-400 обладают лучшими адгезионными свойствами и являются основными объектами данного исследования. Как видно из Рис.40 и 41, изотермы сорбции водяного пара ПВКЛ, смесей ПВКЛ – ПЭГ и ПВП – ПЭГ относятся к типу Флори-Хаггинса, тогда как изотермы для чистого ПВП имеют S-образную форму, которая объясняется неравновесным состоянием стеклообразного компонента. Это неравновесное состояние имеет релаксационное происхождение и объясняется наличием избыточного свободного объёма, который можно устранить отжигом [265]. Кривая изотерм сорбции водяного пара ПВП состоит из двух частей, равновесной (изотерма Флори-Хаггинса) и неравновесной. В рамках модели двойной сорбции все измеренные изотермы представляют собой комбинации вкладов Флори-Хаггинса и Ленгмюра [266, 267].

3.4.2 ИЗОТЕРМЫ СОРБЦИИ ВОДЯНОГО ПАРА В МОЛЯРНЫХ КООРДИНАТАХ

На Рис. 42 показана зависимость количества абсорбированного водяного пара, в виде количества молекул воды, поглощённого одним звеном полимеров, от состава смеси. Составы смесей представлены как количество макромолекул ПЭГ-400, приходящихся на одно повторяющееся звено полимеров (ПВП, ПВКЛ и ПНИПАМ). Подобный анализ

изотерм поглощения водяного пара был впервые выполнен для системы ПВП – ПЭГ и является весьма информативным и наглядным [210, 238].

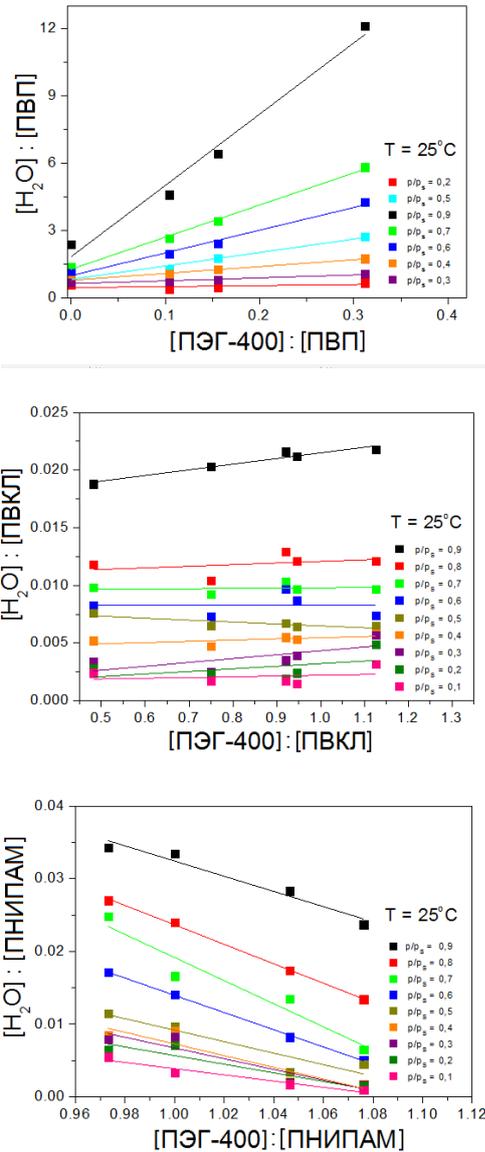


Рисунок 42. Влияние количества молекул воды, поглощённых смесями ПВП – ПЭГ, ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ, в расчёте на 1 звено полимера, от состава смеси при разных значениях RH при T = 25 °С.

Все кривые на Рис. 42 могут быть выражены линейной зависимостью вида:

$$\frac{[H_2O]}{[ПОЛ]} = a + b \cdot \frac{[ПЭГ - 400]}{[ПОЛ]} \quad (26)$$

где a – число молекул воды, связанных с повторяющимся звеном полимера при нулевой концентрации ПЭГ ($[H_2O]/[ПОЛ] = 0$), b – среднее число молекул воды, поглощённых смесью, на одну макромолекулу ПЭГ-400 ($[H_2O]/[ПЭГ-400]$). $[H_2O]$, $[ПЭГ-400]$ и $[ПОЛ]$ – мольные доли поглощённой воды, ПЭГ и полимера.

Только при RH = 20% вся поглощённая вода связана исключительно со звеньями ПВП, поскольку наклон этого графика (Рис. 42) близок к нулю. При более высоких

значениях RH большее количество молекул воды связаны с ПЭГ. Линейность графика свидетельствует о том, что водородная связь, образованная между гидроксильными группами ПЭГ с карбонильными группами ПВП, образуется непосредственно через молекулы воды, расположенные вблизи звеньев ПВП и, следовательно, не вызывает заметной десорбции воды. Этот вывод также подтверждается независимыми данными, полученными с помощью ИК-Фурье спектроскопии и квантово-химических расчётов (Табл. 1) [210, 255]. Наиболее стабильными комплексами в системе ПВП – ПЭГ – H_2O являются те, которые образованы молекулами воды, связанными с мономерными звеньями ПВП в первой гидратной оболочке [210, 239]. Поглощённая вода помогает при образовании Н-связанного комплекса ПВП – ПЭГ. Так, механизм взаимодействия в гидрогелях ПВП – ПЭГ можно рассматривать как связывание концевых групп ПЭГ с гидратированными звеньями ПВП. Другими словами, тройная смесь ПВП – ПЭГ – H_2O может рассматриваться как бинарная смесь, образованная ПЭГ и равновесно-гидратированным ПВП [210].

Изотермы поглощения водяного пара для смесей ПВКЛ и ПНИПАМ с ПЭГ-400, выраженные в молярных координатах, имеют схожее поведение с ПВП – ПЭГ и кривые также носят линейный характер (Рис. 42). Однако на графике, соответствующем системе ПВКЛ – ПЭГ, наклоны b близки к нулю, что указывает на то, что молекулы воды не связаны с ПЭГ в смесях. Только в средах с очень высоким относительным давлением водяного пара ($p/p_s = 0,9$) значение b отличается от нуля ($b = 0,005-0,006$), что указывает на то, что в среднем пять молекул воды связаны с 1000 цепей ПЭГ-400. Остальные молекулы воды связаны со звеньями ПВКЛ в смесях, но количество связанных молекул воды сравнительно невелико и не превышает 17 молекул H_2O на 1000 звеньев ПВКЛ. Таким образом, смеси ПВКЛ – ПЭГ имеют более гидрофобный характер, чем смеси ПВП – ПЭГ.

Смеси ПНИПАМ – ПЭГ демонстрируют отрицательные значения наклонов b на линейных графиках, представленных на Рис. 42. Другими словами, несмотря на неограниченную фазовую совместимость ПНИПАМ с ПЭГ-400 (Рис. 32, Табл. 3), смешение ПНИПАМ с ПЭГ-400 ингибирует способность полимера абсорбировать водяной пар. Как известно из литературы [268], ПНИПАМ демонстрирует сонерастворимость в растворителе вода - этанол. По аналогии с этим явлением, мы можем отнести наблюдаемый эффект к сонерастворимости ПЭГ в смешанном растворителе вода – ПЭГ.

На Рис. 43 представлены результаты анализа изотерм сорбции водяного пара в молярных координатах. На левом рисунке показано влияние относительной влажности на

количество молекул воды, связанных с одним повторяющимся звеном основной цепи полимера, при отсутствии ПЭГ-400 в смесях. На правом рисунке показано влияние относительной влажности на количество молекул воды, связанных с цепочками ПЭГ-400.

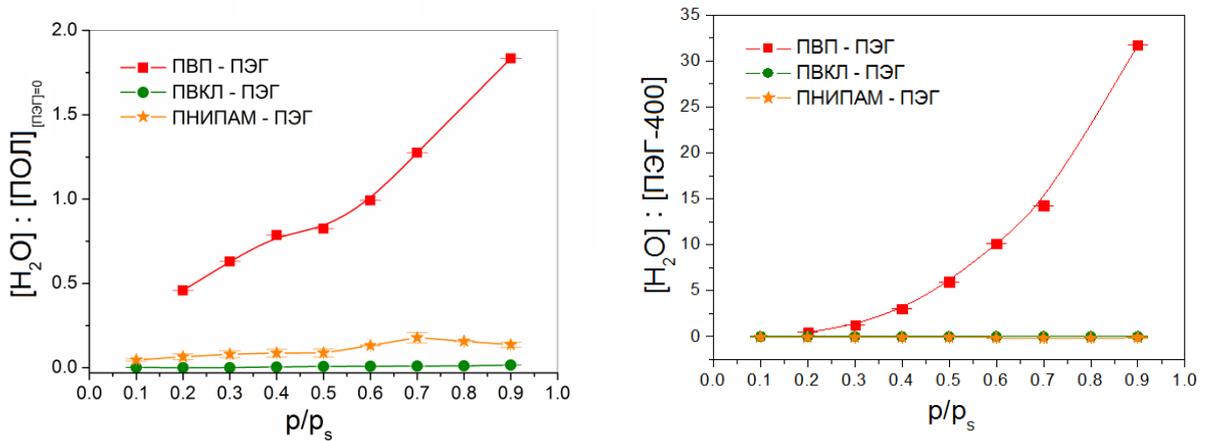


Рисунок 43 Влияние относительного давления водяного пара на количество молекул воды, связанной в смесях с мономерными звеньями N-замещённых полиамидов (слева) и ПЭГ-400 (справа).

Как видно из Рис. 43, в гидрофильных смесях ПВП – ПЭГ молекулы воды связаны как с повторяющимися звеньями ПВП, так и с макромолекулами ПЭГ-400. В полном соответствии с теорией растворов полимеров Флори - Хаггинса (Уравнение 27) увеличение относительной влажности стимулирует связывание воды с обоими полимерами (ПВП и ПЭГ). Смеси термочувствительных полимеров ПВКЛ и ПНИПАМ с ПЭГ-400 практически нечувствительны к изменению относительной влажности. Смеси ПВКЛ с ПЭГ практически не поглощают воду, а более гидрофобные смеси ПНИПАМ – ПЭГ поглощают значительное количество водяного пара. Однако в смесях ПНИПАМ с ПЭГ-400 вся поглощённая вода связана исключительно с ПНИПАМ (Рис. 43 слева). Согласно результатам ТГА, представленным на Рис. 26, и результатам квантово-химических расчётов (Табл. 3), вода, связанная с ПНИПАМ, выступает в роли помощника при образовании надмолекулярного сетчатого стехиометрического комплекса, схематично изображенного на Рис. 23.

Таким образом, перестройка классических изотерм сорбции водяного пара в молярных координатах предоставляет ценную информацию о механизмах парных взаимодействий между составляющими многокомпонентных полимерных систем. Этот простой и прямой подход не требует ни разработки моделей, ни каких-либо предположений для описания взаимодействия между компонентами полимерных смесей. Также он не требует введения каких-либо параметров парного взаимодействия или других характеристик, как это сделано в недавних исследованиях в работе [269] и в следующем разделе данной диссертационной работы.

3.4.3 ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С N-ЗАМЕЩЁННЫМИ ПОЛИАМИДАМИ

В рамках теории бинарных растворов полимеров Флори-Хаггинса изотермы сорбции водяного пара (Рис. 40 и 41) описываются следующим уравнением [267, 270]:

$$\ln \frac{P}{P_s} = \ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{r_2}\right)\varphi_2 + \chi_{12}\varphi_2^2 \quad (27)$$

где φ_2 и r_2 – объёмная доля и степень полимеризации полимера, а χ_{12} – термодинамический параметр взаимодействия Флори-Хаггинса для системы вода – полимер. Поскольку ПВП, ПВКЛ и ПНИПАМ обладают высокой молекулярной массой, Уравнение 27 может быть представлено в упрощенной форме:

$$\ln \frac{P}{P_s} = \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_{12}\varphi_2^2 \quad (28)$$

Плохие растворители и гидрофобные нерастворимые в воде полимеры демонстрируют $\chi_{12} > 0,5$, тогда как хорошие растворители характеризуются величинами параметра взаимодействия $\chi_{12} < 0,5$. Граница $\chi_{12} = 0,5$ представляет собой порог растворимости, Θ -точку, когда взаимодействие полимера с растворителем полностью уравновешено взаимодействиями между полимерными сегментами. Экзотермическое смешение сопровождается отрицательными значениями χ_{12} .

Для оценки параметров взаимодействия Флори-Хаггинса в бинарных полимерных смесях ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ-400 мы следовали процедуре, описанной ранее для сорбции воды смесями ПВП – ПЭГ [254]. ПВП, ПВКЛ и ПНИПАМ при смешении с различным количеством ПЭГ-400 считаются отдельными полимерами с кажущейся степенью полимеризации r , рассчитанной по следующему уравнению:

$$\frac{1}{r} = \frac{\varphi_3}{r_3} + \frac{1 - \varphi_3}{r_2} \quad (29)$$

где φ_3 – объёмная доля полимеров ПВП, ПВКЛ или ПНИПАМ в бинарных смесях с ПЭГ-400.

На Рис. 44 показано поведение параметра взаимодействия Флори-Хаггинса для смесей ПВП, ПВКЛ и ПНИПАМ с водой.

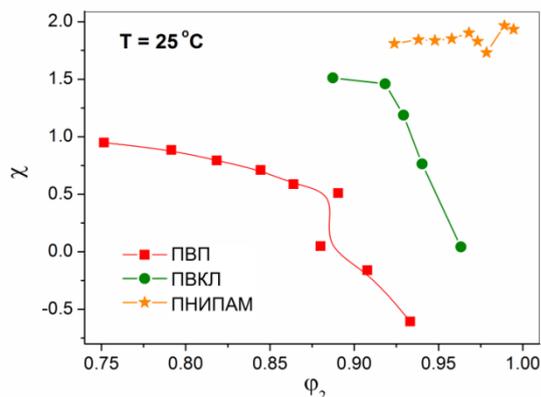


Рисунок 44 Зависимость параметра взаимодействия Флори-Хаггинса (по Уравнению 27) для сорбции водяного пара чистых ПВП, ПВКЛ и ПНИПАМ, χ , от объемной доли полимеров, ϕ_2 , в смесях с водой.

Как видно из Рис. 44, наиболее гидрофильным из исследованных N-замещённых полиамидов является ПВП, для которого $\chi_{12} < 0,5$ в диапазоне $\phi_2 = 0,89-1$. Это наблюдение подтверждает и объясняет ранее установленный и хорошо известный экспериментальный факт, что равновесная гидратация макромолекул ПВП не превышает 12 мас. % влаги [238]. Особенно примечательно, что в интервале $\phi_2 = 0,9-1$ смешение ПВП с водой является экзотермическим процессом, который обусловлен водородным связыванием ПВП с молекулами воды [255]. Термодинамика смешения ПВП с водяным паром также объясняет, почему равновесная гидратация ПВП в странах с высокой относительной влажностью никогда не превышает 12 мас. % [238, 265].

ПВКЛ термодинамически совместим с молекулами воды только в довольно узком диапазоне композиции вода – полимер ($\chi_{12} < 0,5$ при $\phi_2 = 1-0,96$, Рис. 44). Таким образом, чистый ПВКЛ проявляет умеренную гидрофильность. Сухой ПНИПАМ плохо взаимодействует с водой во всем диапазоне состава ($\chi_{12} = 1,7-1,9$, Рис. 44) и является более гидрофобным полимером.

3.4.4 ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ИССЛЕДУЕМЫМИ КОМПЛЕКСАМИ

На Рис. 45 показано влияние содержания ПЭГ-400 на термодинамику взаимодействия водяного пара со смесями исследуемых полимеров с ПЭГ.

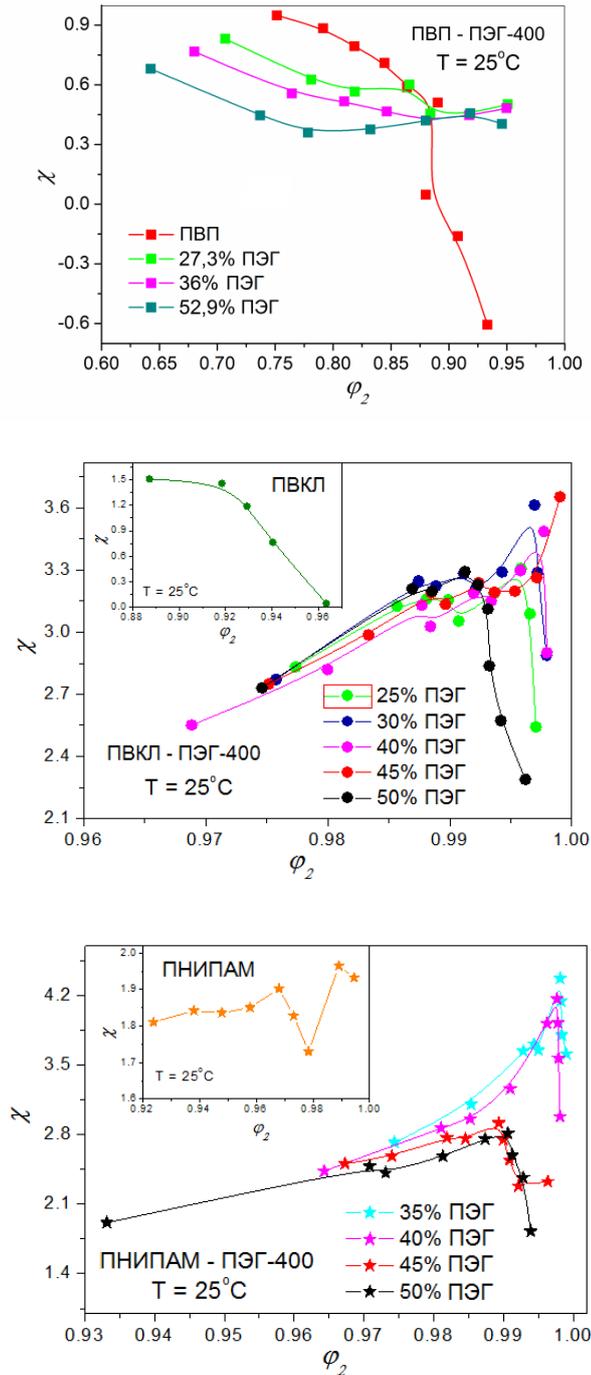


Рисунок 45 Термодинамические параметры Флори-Хаггинса взаимодействия водяного пара с ПВП, ПВКЛ, ПНИПАМ и их смесей с ПЭГ-400, χ , в зависимости от объёмной доли полимеров и их смесей, ϕ_2 .

Как видно из Рис. 45, смешение самого гидрофильного полимера ПВП с ПЭГ-400 приводит к уменьшению параметра взаимодействия Флори-Хаггинса с водой, т.е. ведёт к увеличению гидрофильности полимерного материала. Чем выше концентрация ПЭГ в смеси, тем ниже значение χ_{12} и тем выше гидрофильность.

Смеси ПВКЛ и ПНИПАМ с ПЭГ демонстрируют совершенно другое поведение (Рис. 45, вставки). Сравнивая кривые можно заметить, что смешение более гидрофобных

термочувствительных полимеров с ПЭГ-400 приводит к заметному увеличению параметров взаимодействия Флори-Хаггинса и, как следствие, к уменьшению гидрофильности полимера. Все смеси ПВКЛ и ПНИПАМ являются более гидрофобными. Кривые, относящиеся к чистым полимерам, расположены значительно ниже кривых для соответствующих смесей с ПЭГ ($\chi = 0,04-1,51$ для ПВКЛ и $1,72-1,96$ для ПНИПАМ). При увеличении объёмной доли полимера, φ_2 , все кривые $\chi(\varphi_2)$ имеют возрастающий характер, означающий гидрофобизацию ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ в диапазоне высоких значений φ_2 . По мере увеличения концентрации ПЭГ в смесях ПВКЛ параметр χ уменьшается, т.е. происходит гидрофилизация смеси. В то время как параметр χ для смесей ПВП – ПЭГ имеет тенденцию к небольшому уменьшению с увеличением φ_2 , кривые для смесей ПВКЛ и ПНИПАМ с ПЭГ-400 характеризуются выраженными максимумами при $\varphi_2 = 0,990-0,995$.

Данные, представленные на Рис. 46, учитывают комбинированный эффект двух пластификаторов (ПЭГ-400 и воды).

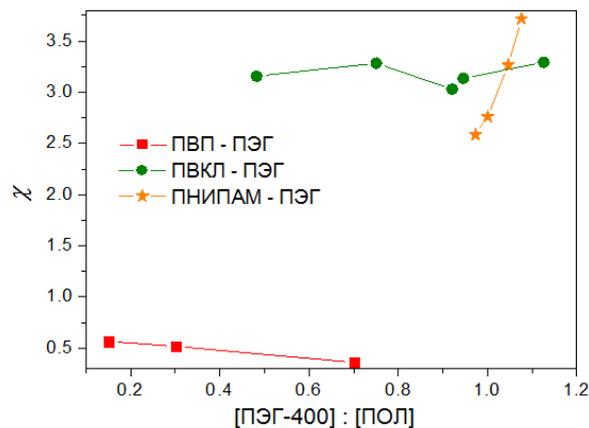


Рисунок 46 Термодинамический параметр Флори-Хаггинса взаимодействия воды с комплексами полимер – ПЭГ-400 в зависимости от содержания ПЭГ в смесях при $r/p_s = 0,6$ и $T = 25$ °С.

Для того чтобы оценить влияние ПЭГ, на Рис. 46 приведены параметры взаимодействия Флори-Хаггинса для смесей ПВП, ПВКЛ и ПНИПАМ с ПЭГ-400 при $r/p_s = 0,6$. Композиция полимер – ПЭГ представлена в терминах количества макромолекул ПЭГ-400 на одно повторяющееся звено полимера в смесях:

$$\frac{[\text{ПЭГ}]}{[\text{ПОЛ}]} = \varphi_2 \cdot \frac{w_2 \cdot MM_3}{MM_2 \cdot w_3} \quad (30)$$

где w_i – массовые доли i -го полимерного компонента, MM_i – молекулярные массы макромолекул ПЭГ (400 г/моль) и повторяющегося звена полимера.

Как видно из Рис. 46, Н-связанная сетка комплекса ПВП – ПЭГ, схематически показанная на Рис. 23, является гораздо более гидрофильной, чем смеси обоих термочувствительных полимеров с ПЭГ-400. Смеси ПВП – ПЭГ характеризуются $\chi < 0,5$. Смеси ПВКЛ и особенно ПНИПАМ с ПЭГ становятся более гидрофобными и плохо взаимодействуют с водой в процессе связывания с ПЭГ-400 ($\chi > 0,5$). Из представленных данных следует, что комплексы ПВКЛ и ПНИПАМ с достаточным количеством ПЭГ-400 плохо взаимодействуют с водой, тогда как комплексы ПВП – ПЭГ более гидрофильны.

Как показали концентрационные зависимости параметра взаимодействия Флори-Хаггинса для смесей ПВП, ПВКЛ и ПНИПАМ с ПЭГ-400 на Рис. 46, смешение N-замещённых полиамидов с ПЭГ-400 значительно повышает гидрофильность смеси ПВП – ПЭГ, но практически не влияет на смешиваемость системы ПВКЛ – ПЭГ с водой.

3.5 ПАРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ N-ЗАМЕЩЁННЫЙ ПОЛИАМИД – ПЭГ – ВОДА

Поскольку, энтропия смешения снижается для молекул с увеличением молекулярной массы, а все другие параметры, способствующие смешению, повышаются, то полимеры часто образуют термодинамически стабильные смеси только в ограниченных диапазонах температуры, давления и концентрации. На практике, многие полимерные смеси используются в состоянии частичного смешивания [270]. Наиболее часто используемая статистическая термодинамическая модель полимерных смесей была разработана Флори и Хаггинсом [271]. Энтропия смешения, ΔS_m , считается чисто комбинаторной величиной и вычисляется через число размещений длинных молекул на регулярной решетке. Энтальпия, ΔH_m , представляет собой энергию Ван-дер-ваальсовых взаимодействий, а параметр взаимодействия Флори-Хаггинса, χ , - энергетическое различие в контактах мономерных звеньев и растворителя. Поскольку значение энтальпии обычно положительно из-за неблагоприятных взаимодействий между различающимися парами молекул, высокомолекулярные полимеры становятся менее склонными к взаимному смешению.

Еще одна особенность уравнения Флори-Хаггинса заключается в том, что оно может предсказать только поведение верхней критической температуры смешения (ВКТС), то есть разделение фаз при охлаждении. На практике, однако, встречаются смеси, расслаивающиеся при нагревании, тем самым демонстрируя наличие НКТС. Это расхождение между теорией и практикой, в основном, возникает потому, что в рамках модели Флори-Хаггинса игнорируются любые изменения объёма при смешении и упрощаются взаимодействия с помощью одного энтальпийного параметра.

Для понимания молекулярных механизмов, ответственных за потерю липкости адгезивами на основе термопереключаемых полимеров, необходимо определить, какие энергетические изменения происходят в системе при переходе НКТС. В рамках модели Флори-Хаггинса тройная система будет характеризоваться тремя парными параметрами взаимодействия: $\text{H}_2\text{O} - \text{ПЭГ}$, $\text{H}_2\text{O} - \text{ПВКЛ/ПНИПАМ}$ и $\text{ПЭГ} - \text{ПВКЛ/ПНИПАМ}$.

Согласно модели многокомпонентного полимерного раствора [272], коэффициенты активности двух растворителей (в нашем случае вода и ПЭГ), образующих смесь с полимером, можно рассчитать следующим образом:

$$\ln a_1 = \ln \varphi_1 + (1 - \varphi_1) - \frac{V_{m1}}{V_{m2}} \varphi_2 - \frac{V_{m1}}{V_{m3}} \varphi_3 + (\chi_{12} \varphi_2 + \chi_{13} \varphi_3)(\varphi_2 + \varphi_3) - \chi_{23} \frac{V_{m1}}{V_{m2}} \varphi_2 \varphi_3, \quad (31)$$

$$\ln a_2 = \ln \varphi_2 + (1 - \varphi_2) - \frac{V_{m2}}{V_{m1}} \varphi_1 - \frac{V_{m2}}{V_{m3}} \varphi_3 + \left(\chi_{12} \varphi_1 \frac{V_{m2}}{V_{m1}} + \chi_{23} \varphi_3 \right) (\varphi_1 + \varphi_3) - \chi_{13} \frac{V_{m2}}{V_{m1}} \varphi_1 \varphi_3, \quad (32)$$

где $V_{m,i}$ - молярный объём i -го компонента. Индекс «1» относится к H_2O , «2» - к ПЭГ-400, а «3» - к полимерам ПНИПАМ и ПВКЛ. Поскольку ПНИПАМ и ПВКЛ, используемые в настоящей работе, имеют высокую молекулярную массу, члены, содержащие в качестве множителей $\frac{V_{m1}}{V_{m3}}$ и $\frac{V_{m2}}{V_{m3}}$, могут быть опущены:

V_{m1}	18.0 см ³ /моль
V_{m2}	354.6 см ³ /моль
V_{m3}	2.0 10 ⁶ см ³ /моль (ВМ ПВКЛ)
	4.3 10 ⁵ см ³ /моль (ВМ ПНИПАМ)

В настоящей работе для определения парных параметров взаимодействия H_2O -ПЭГ-400, $\text{H}_2\text{O} - \text{ПВКЛ}$, $\text{H}_2\text{O} - \text{ПНИПАМ}$, ПЭГ-400 – ПВКЛ и ПЭГ-400 – ПНИПАМ использовался метод изотермической сорбции водяного пара. Из Уравнений 31 и 32 видно, что для вычисления трех парных параметров взаимодействий необходимы две изотермы сорбции, как для воды, так и для ПЭГ. Однако практически невозможно построить изотерму сорбции нелетучего ПЭГ-400. Вместо этого мы использовали лишь Уравнение 31 в виде, удобном для практических расчётов:

$$\begin{aligned}
 \ln a_1 &= \ln \left(1 - \varphi_3 \left(1 + \frac{\varphi_2}{\varphi_3} \right) \right) + \varphi_3 \left(1 + \left(1 - \frac{V_{m1}}{V_{m2}} \right) \frac{\varphi_2}{\varphi_3} \right) \\
 &\quad + \varphi_3^2 \left[\left(\chi_{12} \frac{\varphi_2}{\varphi_3} + \chi_{13} \right) \left(1 + \frac{\varphi_2}{\varphi_3} \right) - \chi_{23} \frac{V_{m1}}{V_{m2}} \frac{\varphi_2}{\varphi_3} \right] \\
 &= \ln \left(1 - \varphi_3 \left(1 + \frac{\varphi_2}{\varphi_3} \right) \right) + \varphi_3 \left(1 + \left(1 - \frac{V_{m1}}{V_{m2}} \right) \frac{\varphi_2}{\varphi_3} \right) + \chi \varphi_3^2,
 \end{aligned} \tag{31*}$$

Такой вид удобен тем, что для сорбции воды адгезивами одного состава (в расчёте на сухой остаток), т.е. с одинаковым соотношением $\frac{\varphi_2}{\varphi_3} = \frac{\omega_2 \rho_3}{\omega_3 \rho_2}$, перенормированный параметр Флори-Хаггинса не зависит от количества сорбированной воды и простым образом выражается формулой:

$$\chi = \left(\chi_{12} \frac{\omega_2 \rho_3}{\omega_3 \rho_2} + \chi_{13} \right) \left(1 + \frac{\omega_2 \rho_3}{\omega_3 \rho_2} \right) - \chi_{23} \frac{V_{m1}}{V_{m2}} \frac{\omega_2 \rho_3}{\omega_3 \rho_2}, \tag{33}$$

Коэффициент активности воды a_1 в газовой фазе принимался равным относительной влажности, $a_1 = p/p_s$. Для пересчёта массовых концентраций ω_i в объёмные φ_i была использована следующая формула:

$$\varphi_i = \frac{\omega_i / \rho_i}{\sum_{i=1}^3 \omega_i / \rho_i}.$$

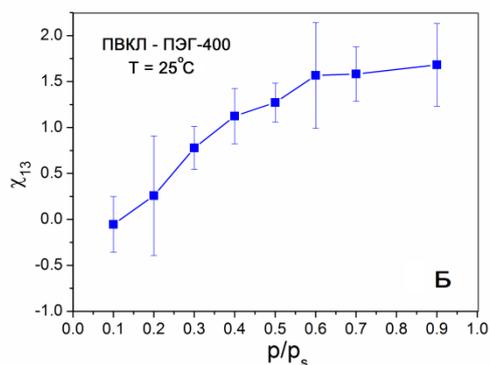
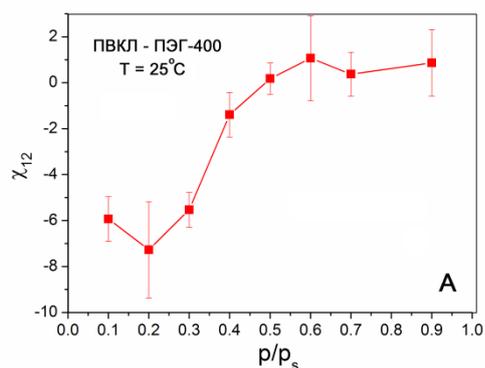
Процедура нахождения парных параметров взаимодействия $\chi_{12}, \chi_{13}, \chi_{23}$ в таком случае включает в себя расчёт эффективного параметра взаимодействия χ для различных составов и относительной влажности по Уравнению 31*, последующую аппроксимацию χ по Уравнению 33 квадратичной функцией и, наконец, вычисление трёх значений $\chi_{12}, \chi_{13}, \chi_{23}$ по найденным коэффициентам квадратичной функции. Определяемое среднеквадратичным отклонением качество аппроксимации эффективного параметра χ квадратичной функцией дает возможность оценить также погрешность расчёта парных параметров $\chi_{12}, \chi_{13}, \chi_{23}$. Все парные параметры, представленные $\chi_{12}, \chi_{13}, \chi_{23}$ в настоящем разделе, являются результатами вычисления методом наименьших квадратов по Уравнению 33, и фактически представляют собой усредненные для всех исследованных соотношений ПЭГ:ПВКЛ либо ПЭГ:ПНИПАМ. Поэтому статистический разброс параметров $\chi_{12}, \chi_{13}, \chi_{23}$ включает не только погрешности определения изотерм сорбции, но также и тот факт, что эти параметры могут зависеть от состава смеси.

Отметим также, что фазовые равновесия в трёхкомпонентной системе могут быть довольно сложны и могут не описываться единственным критерием, как в случае бинарного полимерного раствора, для которого значения парного параметра $\chi > 0.5$ свидетельствуют об ухудшении качества растворителя. Поэтому для определения

качественного поведения системы H_2O – ПЭГ – ПВКЛ/ПНИПАМ мы используем критерий $\chi > 2$, полученный для тройной системы с одинаковыми параметрами взаимодействия, т.е. $\chi_{12} = \chi_{13} = \chi_{23}$ [272]. В этом случае значения, превышающие 2, какого-либо из χ_{ij} говорят о плохой совместимости компонентов, и наоборот.

3.5.1 ПАРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ПВКЛ – ПЭГ – ВОДА

На Рис. 48 показана зависимость парных параметров взаимодействия H_2O и ПЭГ, χ_{12} (А), H_2O и ПВКЛ, χ_{13} (Б), а также ПЭГ и ПВКЛ, χ_{23} (В), от относительной влажности (p/p_s) при 25 С. Как видно из графиков, парные параметры взаимодействия χ_{12} , χ_{13} и χ_{23} с повышением относительной влажности повышаются. Однако их значения в среднем не превышают двух, что свидетельствует об энергетически выгодных взаимодействиях. Наиболее сильные взаимодействия характерны при относительно низких значениях p/p_s .



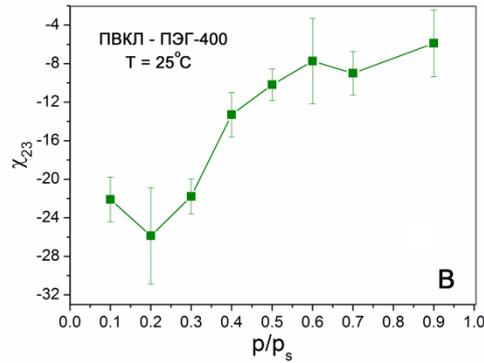
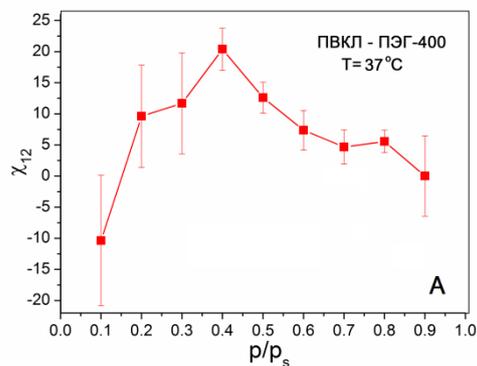


Рисунок 48 Влияние относительной влажности воздуха на парные параметры взаимодействия H_2O – ПЭГ (χ_{12} , А), H_2O – ПВКЛ (χ_{13} , Б) и ПЭГ – ПВКЛ (χ_{23} , В) при $T = 25^\circ\text{C}$.

Как видно из данных, представленных на Рис. 48 (В), смешение термочувствительного полимера, ПВКЛ, с ПЭГ-400 – является наиболее энтальпийно выгодным процессом. Это не удивительно, поскольку, как показывают данные, представленные в Табл. 2, карбонильные группы ПВКЛ способны образовывать сильные водородные связи с концевыми гидроксильными группами ПЭГ.

На Рис. 49 показано поведение парных параметров взаимодействия H_2O – ПЭГ, H_2O – ПВКЛ и ПЭГ – ПВКЛ при $T = 37^\circ\text{C}$. В области низких влажностей $p/p_s = 0.1$, по-прежнему, смешение компонентов энергетически выгодно. При значениях p/p_s от 0.2 до 0.3 нельзя сделать однозначного вывода, поскольку погрешности определения параметров достаточно велики. При промежуточных значениях относительной влажности ($p/p_s = 0.4$ –0.8) совместимость компонентов ухудшается. Такое поведение не удивительно, поскольку данная температура соответствует НКТС систем ПВКЛ – ПЭГ – вода, при которой наблюдается переход из гидрофильного в гидрофобное состояние, что сопровождается увеличением значений χ и угла смачивания.



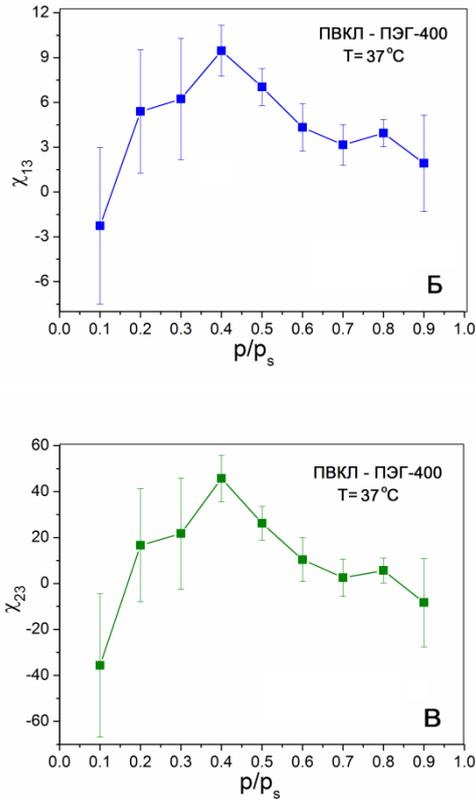


Рисунок 49 Влияние относительной влажности воздуха на парные параметры взаимодействия H_2O –ПЭГ (χ_{12} , А), H_2O –ПВКЛ (χ_{13} , Б) и ПЭГ –ПВКЛ (χ_{23} , В) при $T = 37^\circ\text{C}$.

На Рис. 50 показано влияние относительной влажности на парные параметры взаимодействия H_2O и ПЭГ, χ_{12} (А), H_2O и ПВКЛ, χ_{13} (Б), а также ПЭГ и ПВКЛ, χ_{23} (В) при температурах 45 и 55 °С.

При температуре 45 °С парные параметры взаимодействий в тройной системе ПВКЛ – ПЭГ – H_2O (Рис. 50, слева) повышаются с увеличением относительной влажности. Почти все значения χ_{12} и χ_{13} являются положительными и выше 2, лишь при $p/p_s = 0.1$ значения парных параметров взаимодействий χ_{12} , χ_{13} и χ_{23} являются отрицательными. К сожалению, для пары ПВКЛ – ПЭГ нельзя сделать количественных выводов, поскольку значения χ_{23} определены в окрестности 2 с достаточно большой погрешностью. Отметим, однако, что при данной температуре смешанные контакты ПВКЛ – ПЭГ стали менее выгодными, чем при 25 °С, что может свидетельствовать о полном разрушении интерполимерного комплекса.

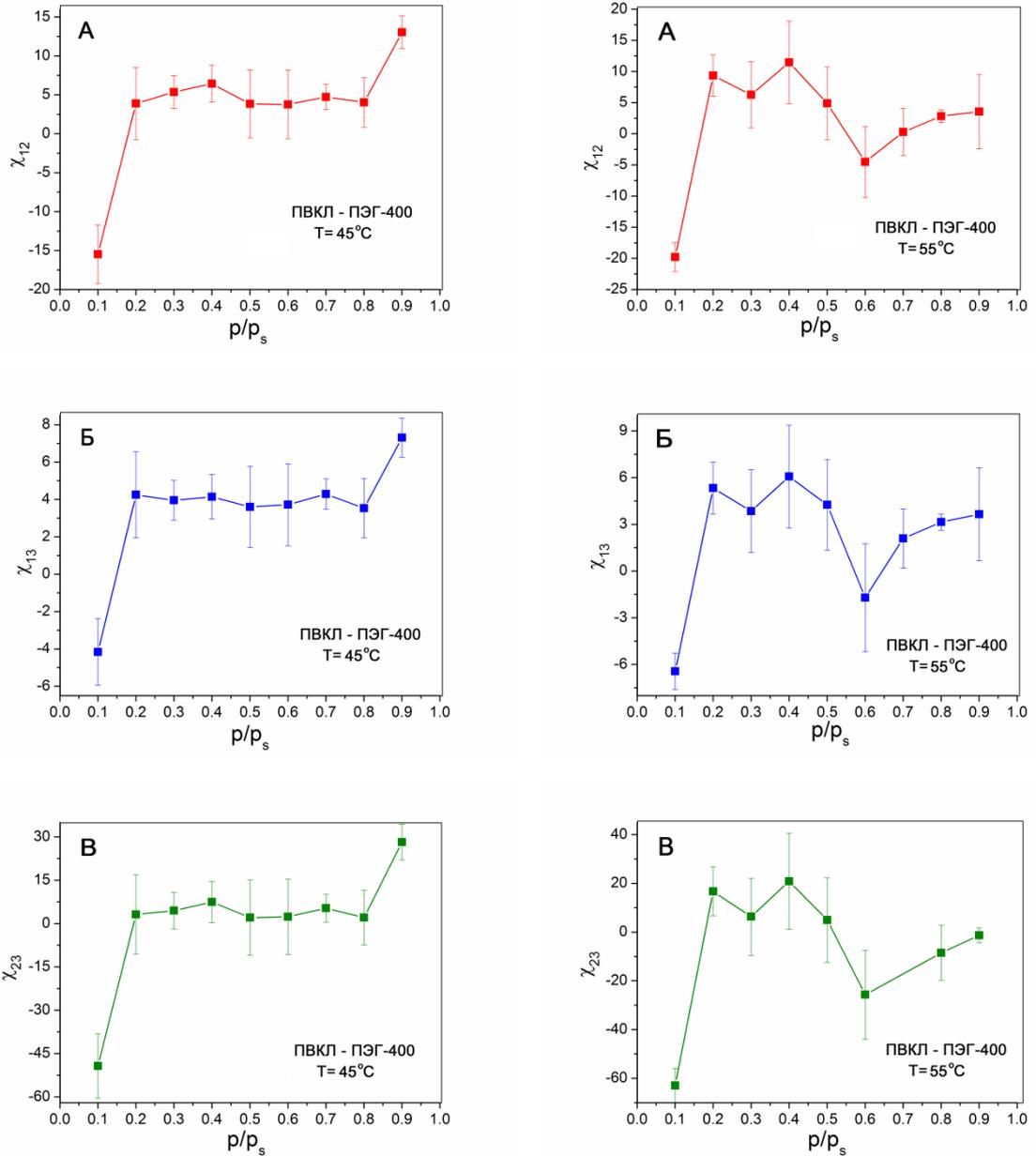


Рисунок 50 Влияние относительной влажности на парные параметры взаимодействия H_2O – ПЭГ (χ_{12} , А), H_2O – ПВКЛ (χ_{13} , Б) и ПЭГ – ПВКЛ (χ_{23} , В) при $T = 45^\circ\text{C}$ (слева) и 55°C (справа).

Поведение парных параметров взаимодействий в тройной системе ПВКЛ – ПЭГ – H_2O при $T = 55^\circ\text{C}$, в целом, похоже на таковое при 45°C : при низкой влажности, когда воды для появления кооперативного эффекта проявления НКТС недостаточно, все компоненты хорошо совместимы, и значения парных параметров смешения отрицательны. Ухудшение попарной совместимости компонентов наблюдается при ρ/ρ_s выше 0.2. Однако для пары ПВКЛ – ПЭГ смешение снова становится энергетически выгодным при относительной влажности более 0.6.

3.5.2 ПАРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ПНИПАМ – ПЭГ – ВОДА

На Рис. 51 показано влияние относительной влажности (p/p_s) на парные параметры взаимодействия H_2O и ПЭГ, χ_{12} (А), H_2O и ПНИПАМ, χ_{13} (Б), а также ПЭГ и ПНИПАМ, χ_{23} (В) при 25 °С.

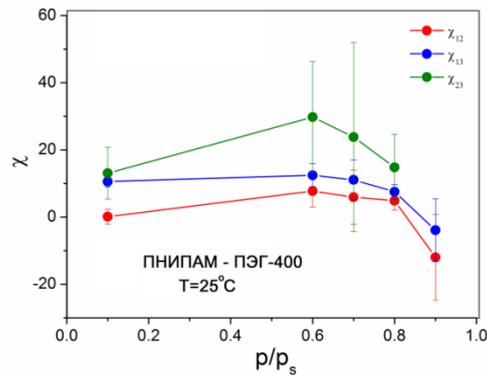


Рисунок 51 Влияние относительной влажности воздуха на парные параметры взаимодействия H_2O – ПЭГ (χ_{12}), H_2O – ПНИПАМ (χ_{13}) и ПЭГ– ПНИПАМ (χ_{23}), при $T = 25^\circ C$.

Как видно из данных, представленных на Рис. 51, кривые для парных параметров взаимодействия тройной системы ПНИПАМ – ПЭГ – H_2O имеют схожий характер: в области p/p_s от 0.1 до 0.6 наблюдается небольшое увеличение, которое затем сменяется уменьшением χ . В целом, контакты вода – ПЭГ энергетически выгодны, а H_2O – ПНИПАМ невыгодны почти во всем исследованном интервале p/p_s . Значения χ_{23} во всем интервале влажностей превышают 4 (за исключением точки $p/p_s = 0.7$, в которой погрешность слишком велика), т.е. контакты ПНИПАМ – ПЭГ энергетически невыгодны. Указанное наблюдение находится в противоречии с результатами квантово-химического расчёта, которые показывают значительный выигрыш в энергии при образовании водородных связей между молекулами ПЭГ и мономерными звеньями ПНИПАМ. Причиной данного несоответствия может являться наблюдаемая нами некоторая упорядоченность упаковки цепей ПЭГ, обнаруженная методом РСА. Такая упорядоченная структура из нескольких параллельно расположенных цепей ПЭГ приводит к дополнительному уменьшению энтропии, не учитываемому в рамках модели Флори-Хаггинса, приводя, таким образом, к эффективным значениям, завышенным относительно истинного значения. К сожалению, в настоящее время автору не известны теории, которые бы принимали во внимание данный вид упорядочения в полимерных смесях.

На Рис. 52 и 53 показано поведение парных параметров взаимодействия H_2O – ПЭГ, H_2O – ПНИПАМ и ПЭГ – ПНИПАМ при температурах 32 и 55 °С, т.е. выше НКТС.

Поведение параметров χ_{12} , χ_{13} схоже между собой, только первый параметр меньше 2, а второй – больше 2 во всем интервале p/p_s . При промежуточных значениях относительной влажности ($p/p_s = 0.2-0.8$) система становится более гидрофобной, но контакты вода – ПЭГ по-прежнему энергетически выгодны.

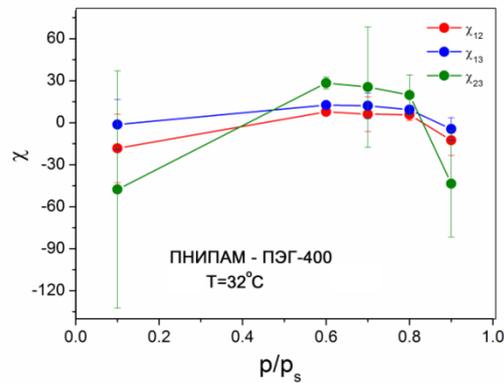


Рисунок 52 Влияние относительной влажности на парные параметры взаимодействия H_2O – ПЭГ (χ_{12}), H_2O – ПНИПАМ (χ_{13}) и ПЭГ – ПНИПАМ (χ_{23}), при $T = 32^\circ C$.

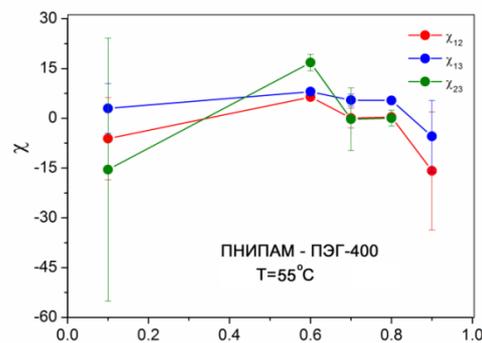


Рисунок 53 Влияние относительной влажности на парные параметры взаимодействия вода – ПЭГ (χ_{12}), вода – ПНИПАМ (χ_{13}) и ПЭГ – ПНИПАМ (χ_{23}) при $T = 55^\circ C$.

Таким образом, для ЧДА на основе ПВКЛ – ПЭГ наблюдается ухудшение совместимости компонентов с увеличением температуры, хотя при комнатной температуре все смешанные контакты энергетически выгодны. При этом при НКТС ($37^\circ C$) энергетически невыгодными становятся все типы контактов, в том числе и ПЭГ – ПВКЛ, что может свидетельствовать о полном разрушении комплекса. Однако при повышении температуры до $55^\circ C$, образование комплекса снова становится выгодным, возможно, за счёт разрушения гидрофобных доменов. Система ПНИПАМ – ПЭГ – H_2O ведет себя примерно одинаково: практически при любой исследованной температуре контакты H_2O – ПНИПАМ невыгодны, а H_2O – ПЭГ – нет. По-видимому, это связано с тем, что комнатная температура ($25^\circ C$) близка к НКТС системы ПНИПАМ – ПЭГ ($28^\circ C$),

поэтому переход χ_{13} от значений ниже 2 к значениям выше 2, наблюдаемый для адгезива ПВКЛ – ПЭГ, лежит ниже 25 °С.

3.6 АДГЕЗИОННЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПВКЛ - ПЭГ И ПНИПАМ – ПЭГ

Чтобы понимать и управлять адгезией комплексов ПЭГ с термочувствительными полимерами, важно сравнить композиционное поведение адгезии со стехиометрией и механизмом образования стехиометрического полимер-олигомерного комплекса. Как ранее было показано, в смесях ПВП с ПЭГ-400 стехиометрический комплекс полностью образуется при 34 мас. % ПЭГ, тогда как максимум адгезии относится к смеси с 36 мас. % ПЭГ-400. В смесях ПВКЛ с ПЭГ комплекс образуется при содержании ПЭГ-400 ниже 30 мас. %, а Н-связанная сетка комплекса в три раза плотнее (Рис. 23 и 36). Поэтому неудивительно, что максимальная адгезия достигается при больших концентрациях ПЭГ-400 (40-45 мас.% ПЭГ) в смеси. Таким образом, можно сказать, что существует корреляция между стехиометрическим составом полимер-олигомерных комплексов ПВП – ПЭГ [8, 210] и ПВКЛ – ПЭГ и их адгезионными свойствами.

Смешение ПВКЛ или ПНИПАМ с ПЭГ приводит к липким, высокоэластичным смесям, которые весьма похожи по свойствам на ЧДА на основе ПВП – ПЭГ. Метод зондирования липкости является достаточно иллюстративным и информативным методом для оценки прочности адгезионного соединения, типов разрушения адгезионных связей и для понимания механизмов разрушения (Рис. 18-20).

3.6.1 ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПЛАСТИФИКАТОРА НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ N-ЗАМЕЩЁННЫХ ПОЛИАМИДОВ

Смеси N-замещённых полиамидов, таких как ПВП, ПВКЛ и ПНИПАМ, с различными олигомерными телехеликами, содержащими комплементарные амидной группе протон-донорные ОН-группы на концах относительно короткой цепи, обладают липкостью. Так, липкими свойствами обладают смеси ПВП, ПВКЛ и ПНИПАМ с ПЭГ с молекулярной массой в диапазоне от 200 до 600 г/моль. Смеси этих полимеров с этиленгликолем демонстрируют высокую когезионную прочность и высокоэластичное поведение и не обладают липкостью. Это показывает, что для проявления адгезии полимерный материал должен сочетать когезионную прочность (результат Н-связанной сшивки макромолекул полиамидов концевыми ОН-группами ПЭГ) с достаточным содержанием свободного объёма, возникающим вследствие достаточной длины и гибкости оксиэтиленовых цепей в молекулах сшивающего агента (ПЭГ). В целом,

адгезионные свойства сетчатых комплексов ПВП, ПВКЛ и ПНИПАМ с ПЭГ $M_w = 200-600$ г/моль схожи, однако лучшая адгезия обнаружена для смесей изученных N-замещённых полиамидов с ПЭГ-400 (Рис. 54). Все исследованные полимеры не смешиваются с ПЭГ, если его молекулярная масса 1000 г/моль и выше, что прямо указывает на важность концевых ОН-групп ПЭГ в процессе растворения ПВП, ПВКЛ и ПНИПАМ в жидких полиэтиленгликолях. Понятно, что с увеличением молекулярной массы, концентрация концевых групп ПЭГ в смесях уменьшается. Отметим, что смеси исследованных полимеров с олигомерным полипропиленгликолем (ППГ) $M_w = 425$ г/моль также обладают адгезией.

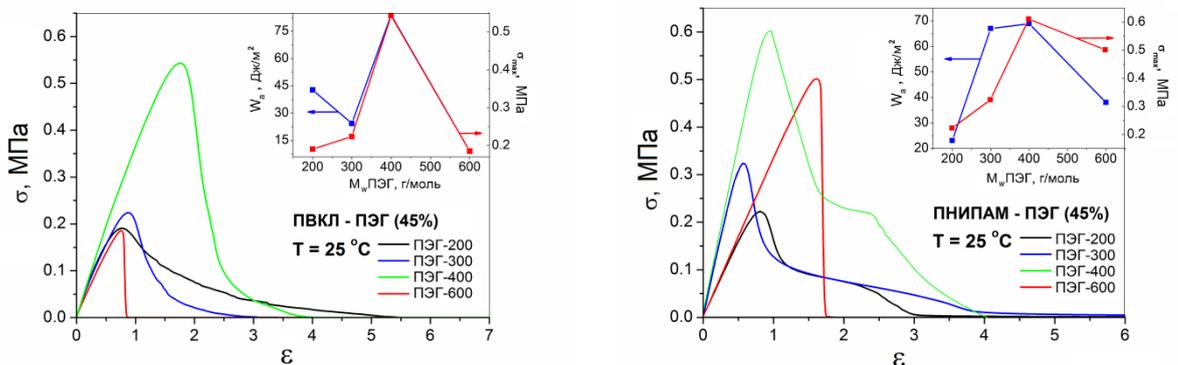


Рисунок 54 Влияние молекулярной массы ПЭГ на адгезионные свойства смесей с ПВКЛ и ПНИПАМ.

Вставки: Зависимость практической работы адгезии, W_a , и максимального напряжения, σ_{max} , от состава смеси.

Слева: ВМ ПВКЛ $M_w = 2\,500\,000$ г/моль; справа: ВМ ПНИПАМ $M_w = 550\,000$ г/моль.

Максимальная адгезия наблюдается для смесей ПВП с содержанием ПЭГ-400 36 мас. %, тогда как для ПВКЛ и ПНИПАМ самая высокая адгезия достигается при 45 %-ном содержании ПЭГ-400. При этих концентрациях ПЭГ в смесях, кривые зондирования липкости адгезивов на основе ПВП и ПНИПАМ весьма схожи по форме, тогда как смеси ПЭГ с ПВКЛ демонстрируют более хрупкий механизм разрушения адгезионной связи, характерный для жёстких адгезивов. Такое поведение понятно, поскольку цепи ПВКЛ, содержащие семичленные лактамные циклы в боковых цепях, действительно значительно жёстче, чем макромолекулы ПВП, содержащие пятичленный лактамный цикл в мономерных звеньях макромолекулы, или ПНИПАМ, не содержащий объёмных функциональных групп в повторяющихся звеньях полимерной цепи.

3.6.2 ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРА, ТЕМПЕРАТУРЫ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ПЭГ-400

Как отмечалось выше, ЧДА обладают свойствами как жидких, так и твёрдых материалов, и форма кривых «напряжение – деформация» отражает этот дуализм свойств [73]. На кривых зондирования липкости поведение материалов, подобных жидкостям, отображается очень высокими значениями максимального удлинения ($\epsilon_{\max} \approx 10-40$) при сравнительно низких значениях приложенного напряжения (намного ниже 0,1 МПа). Поведение, свойственное твёрдым материалам, проявляется, когда разрушение происходит при относительно малых значениях максимального удлинения ($\epsilon < 1$) и при высоких значениях напряжения.

Принимая во внимание, что поли(N-винилкапролактам) является близким гомологом ПВП, логично ожидать, что смеси ПВКЛ с ПЭГ также будут обладать адгезионными свойствами. Поэтому в настоящем исследовании мы сравним адгезионные свойства ЧДА на основе термочувствительных полимеров с олигомерным ПЭГ и модельной системы на основе ПВП – ПЭГ, описанной в работах [210, 237, 244].

Как следует из данных на Рис. 55, кривые, соответствующие смесям ПВП с 25, 31 и 34 мас. % ПЭГ-400 и смесям ПВКЛ с 30 и 40 мас. % ПЭГ являются типичными для твёрдых ЧДА, в которых вклад энергии когезионного взаимодействия превосходит энергию свободного объёма. Механизм разрушения является адгезионным, при котором на поверхности стальной подложки не остается макроскопического остатка адгезионного материала.

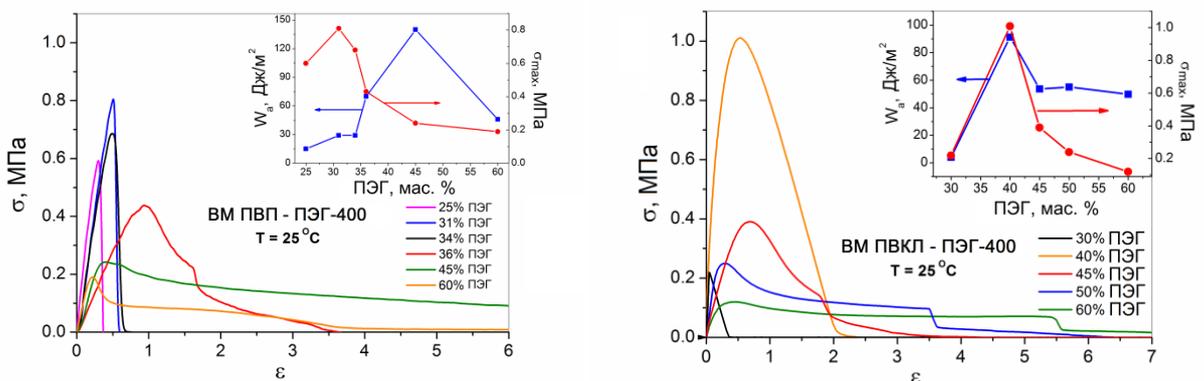


Рисунок 55 Влияние содержания ПЭГ-400 на адгезионные свойства смесей ПВП и ПВКЛ. Вставки: Зависимость практической работы адгезии, W_a , и максимального напряжения, σ_{\max} , от состава смеси.

Слева: VM ПВП $M_w = 1\,000\,000$ г/моль; справа: VM ПВКЛ $M_w = 2\,500\,000$ г/моль.

Переход к более пластичному типу деформации наблюдается для 34 мас.% ПЭГ в смеси с ПВП и 45 мас. % в смеси ПВКЛ – ПЭГ. Кривые для смесей ЧДА с более высоким содержанием ПЭГ-400 соответствуют текучим адгезивам и когезионному механизму разрушения. Смесь ПВП – ПЭГ, содержащая 36 мас. % ПЭГ-400 и смесь ПВКЛ с 50% ПЭГ, демонстрируют поведение разрушения, типичное для ЧДА, при котором вклад энергии когезионного взаимодействия и свободного объёма сбалансированы. Прочность адгезионного материала, оцененная в терминах практической работы адгезии (площадь под кривой напряжение-деформация, W_a), проходит через максимумы при 45 и 40 мас. % ПЭГ-400 для смесей ПВП – ПЭГ и ПВКЛ – ПЭГ, соответственно. Из Рис. 55 видно, что адгезионные свойства и механизм разрушения ЧДА на основе ПВП – ПЭГ и ПВКЛ – ПЭГ можно регулировать путём изменения их состава.

На Рис. 56 представлены кривые зондирования липкости для смесей ПНИПАМ с различным содержанием ПЭГ-400. Также как и смеси ПВП и ПВКЛ с ПЭГ-400, все рассмотренные ЧДА демонстрируют двойственное поведение, сочетающее свойства жидкостей и твердых, эластичных материалов.

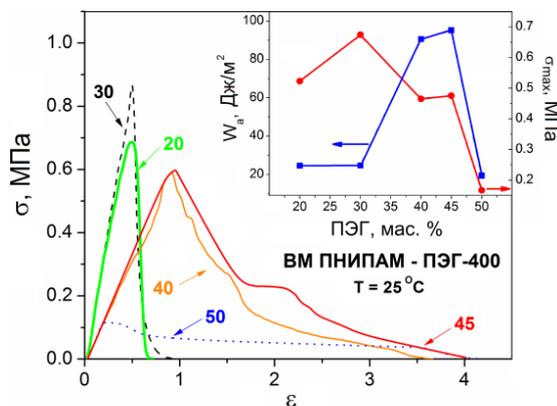


Рисунок 56 Влияние содержания ПЭГ-400 на адгезионные свойства смесей ВМ ПНИПАМ ($M_w = 550\,000$ г/моль, $M_w/M_n = 2.38$). Вставка: Зависимость практической работы адгезии, W_a , и максимального напряжения, σ_{max} , от состава смеси.

Как следует из кривых зондирования липкости, представленных на Рис. 55 и 56, смеси ПНИПАМ – ПЭГ демонстрируют схожее со смесями на основе ПВП и ПВКЛ адгезионное поведение: адгезивы, содержащие 20 и 30 мас. % ПЭГ-400, представляют собой типичные твёрдые адгезивы, где вклад когезионной прочности доминирует над свободным объёмом. Для таких материалов кривые зондирования липкости имеют форму симметричных пиков. Максимальное напряжение разрушения, σ_{max} , соответствует кавитации в адгезионном слое. Дальнейшее увеличение содержания ПЭГ до 40 и 45 мас. % приводит к смешанному типу разрушения, характерному для высокоэластичных ЧДА.

Образование плато (при более высоком содержании ПЭГ) на кривых зондирования соответствует вязкоупругим ЧДА и преимущественно пластическому режиму деформирования. Смесь ВМ ПНИПАМ с 50 мас. % ПЭГ является липкой жидкостью. В этом случае вклад свободного объёма доминирует над когезионной прочностью. Влияние концентрации ПЭГ на практическую работу адгезии и максимальное напряжение ПНИПАМ – ПЭГ показаны на вставках на Рис. 56. Кривая зависимости практической работы от содержания пластификатора проходит через максимум при 45 мас. % ПЭГ, также как и для смеси ПВКЛ – ПЭГ. Поскольку смеси ПВКЛ и ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ демонстрируют переходный тип деформации, от твёрдого к текучему состоянию, в настоящем исследовании мы используем эти смеси в качестве модельных систем для разработки переключаемых ЧДА.

На Рис. 57 показано влияние на адгезию 100 и 10-кратного изменения молекулярных масс ПВКЛ и ПНИПАМ, соответственно.

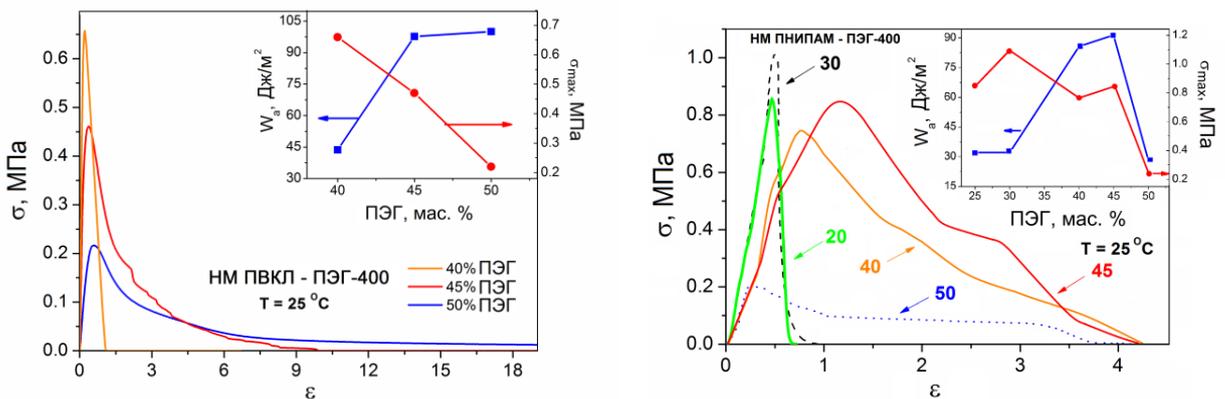


Рисунок 57 Влияние содержания ПЭГ-400 и молекулярной массы полимера на адгезионные свойства смесей ПВКЛ и ПНИПАМ. Вставки: Зависимость практической работы адгезии, W_a , и максимального напряжения, σ_{max} , от состава смеси. Слева: НМ ПВКЛ $M_w = 25\ 000$ г/моль; Справа: НМ ПНИПАМ $M_w = 58\ 000$ г/моль.

Как видно из Рис. 55-57, механизм адгезионного разрушения не сильно зависит от молекулярной массы ПВКЛ и почти не зависит от ММ ПНИПАМ. Для смесей ВМ ПВКЛ с 50 и 60 мас. % ПЭГ-400 кривые зондирования липкости демонстрируют выраженное плато фибрилляции, которое является характерной особенностью вязкоупругих ЧДА. Кривые смесей НМ ПВКЛ с 45 и 50 мас. % ПЭГ-400 типичны для несшитых, текучих адгезивов. Кривые зондирования липкости как для ВМ, так и для НМ ПНИПАМ типичны для твёрдых ЧДА при относительно низких концентрациях ПЭГ (20 и 30 мас. % ПЭГ-400). При 45 мас. % содержании ПЭГ в смесях кривые для ВМ и НМ ПНИПАМ демонстрируют хорошо выраженное платофибрилляции, а ЧДА ведут себя как сшитые, высокоэластичные материалы. Адгезивы на основе как НМ, так и ВМ ПНИПАМ

демонстрируют механизм разрушения адгезионной связи, характерный для вязких жидкостей при достижении в смесях 50 мас. % содержания ПЭГ. Максимальные значения практической работы адгезии схожи как для ПВКЛ разной молекулярной массы, так и НМ и ВМ ПНИПАМ (Рис. 55-57).

Результаты, представленные на Рис. 55-57, можно рассматривать с двух точек зрения. Во-первых, несмотря на гораздо более плотное нековалентное связывание надмолекулярной сетки ПВКЛ – ПЭГ (58 и 55 мол. % по данным анализа температуры стеклования и температуры плавления, соответственно), прочность её сшивки не так велика, как в смесях ПНИПАМ – ПЭГ (Табл. 2 и 3, Рис. 23). В результате более сильного водородного связывания макромолекул ПНИПАМ через две параллельно расположенные цепочки ПЭГ (Табл. 3) продолжительность жизни таких сетчатых структур под действием силы отрыва штока прибора для зондирования липкости от поверхности адгезионной плёнки должна быть дольше. Следовательно, и площадь под кривой зондирования липкости, т.е. величина практической работы адгезии, для таких адгезивов будет выше. Во-вторых, известно, что ПНИПАМ относится ко II типу НКТС-полимеров, характерной особенностью таких термочувствительных полимеров является независимость поведения их НКТС от молекулярной массы полимера.

На Рис. 58 представлено влияние температуры на адгезионные свойства смесей ПВКЛ и ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ-400.

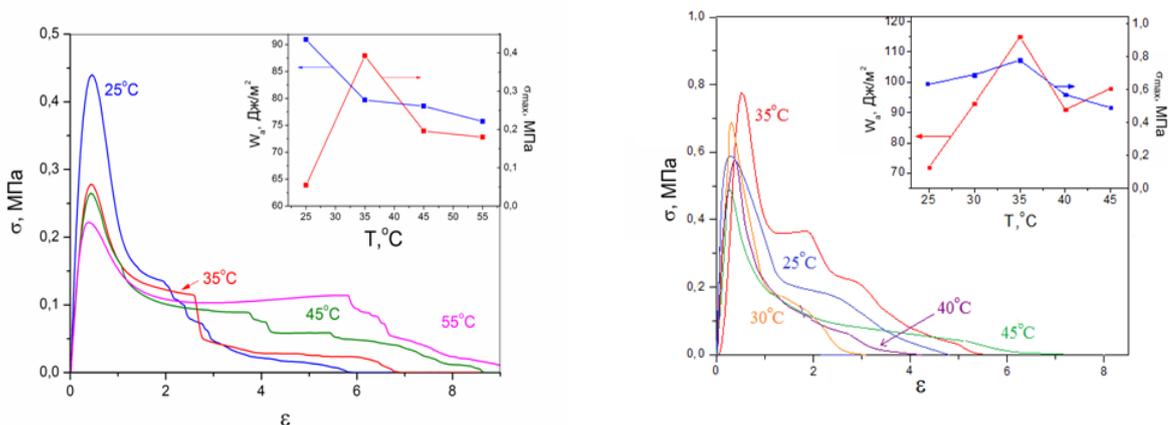


Рисунок 58 Влияние температуры на адгезию смесей ВМ ПВКЛ и НМ ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ-400.

Вставки: Зависимость практической работы адгезии и максимального напряжения от температуры.

Кривые, соответствующие ЧДА на основе ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ при 25, 30, 35, 40 °С типичны для вязкоупругих ЧДА и демонстрируют пики кавитации, за которыми следуют хорошо выраженные непрерывные плато фибрилляции. Механизм разрушения адгезионного соединения в этом случае является так называемый адгезионно-когезионный. Кривые при 45 и 55 °С характерны для липких жидкостей с когезионным

механизмом разрушения. Сравнивая кривые на Рис. 55-58, можно сделать вывод, что повышение температуры вызывает эффект, аналогичный добавлению пластификатора (ПЭГ). Как следует из вставок, представленных на Рис. 58, максимальная адгезия наблюдается при 25 °С для смесей ПВКЛ – ПЭГ и 35 °С для ПНИПАМ – ПЭГ. При переходе от стеклообразного материала к вязкой жидкости, например, с повышением молекулярной подвижности, вызванной увеличением содержания пластификатора или температуры, адгезионная прочность всегда проходит через максимум, как результат баланса между двумя противоречащими друг другу свойствами: высокой энергией межмолекулярного сцепления и большим свободным объёмом [8, 210]. Для ЧДА на основе ПВКЛ и ПНИПАМ с ПЭГ (45 мас. %) эти противоположные факторы уравнивают друг друга при 25 и 35 °С, соответственно.

Механическая энергия, необходимая для разрушения адгезионных связей в методе зондирования липкости, определяется механизмом деформации ЧДА. При проведении испытания основным режимом деформации является комбинация деформаций сдвига и растяжения. При испытаниях методом отслаивания при 180° основным типом деформации является растяжение. Это является причиной, почему результаты различных испытаний на адгезию часто отличаются друг от друга. Нет никаких сомнений в том, что фактор, контролирующий неожиданно сильную адгезию ЧДА на основе ПНИПАМ – ПЭГ и ПВКЛ – ПЭГ, измеренной методом зондирования липкости, представляет собой очень высокую плотность нековалентных сшивок макромолекул ПВКЛ и ПНИПАМ (за счёт двойных сшивок) через телехелатные цепочки ПЭГ (Рис. 23).

3.6.3 ЛИНЕЙНЫЕ ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ N-ЗАМЕЩЁННЫХ ПОЛИАМИДОВ С ОЛИГОМЕРНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Адгезионные свойства материалов зависят от тех же молекулярных параметров, которые также определяют их вязкоупругое поведение. Поэтому неудивительно, что адгезионные свойства и вязкоупругое поведение полимерных материалов тесно связаны [8]. Основной проблемой при создании новых ЧДА является их дуализм свойств. При приложении давления, когда основным типом деформации ЧДА является сдвиг, они должны вести себя как вязкие жидкости, растекающиеся на поверхности подложки и обеспечивающие хороший адгезионный контакт. Однако для того, чтобы адгезионная связь не разрушалась столь же быстро и легко, как она сформировалась, на стадии разрушения адгезионного соединения, ЧДА должен сопротивляться усилию отрыва, рассеивая большое количество механической энергии, обеспечивающей высокую

прочность адгезионного соединения. Эти взаимно противоречивые свойства нелегко сочетать в однофазном полимерном материале.

Взаимосвязью между линейными вязкоупругими свойствами и чувствительной к давлению адгезией полимеров является критерий липкости Далквиста [98]. Чувствительная к давлению адгезия зависит от молекулярного движения макромолекулярных сегментов, которые определяются вязкоупругими временами релаксации. Таким образом, липкость контролируется процессами смачивания поверхности субстрата материалом адгезива и формирования прочного адгезионного контакта. Поэтому материал является нелипким, когда модуль сдвига, G' , больше 0,1 МПа при частоте деформации 1 Гц. Учитывая критерий Далквиста, можно применять данные динамического механического анализа (ДМА) для оценки влияния реологического поведения ЧДА на адгезионные свойства материалов.

Данные, представленные на Рис. 59, позволяют сравнить температурное поведение модулей упругости, G' , и тангенса угла потерь, $\tan \delta$, для смесей ВМ ПВКЛ и НМ ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ-400.

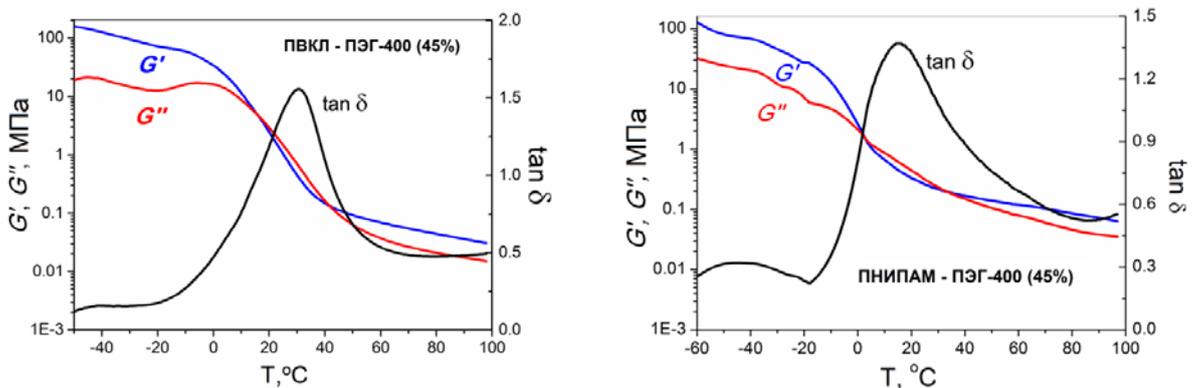


Рисунок 59 Температурные зависимости модуля упругости, G' , модуля потерь, G'' , и тангенса потерь, $\tan \delta$, для смесей ВМ ПВКЛ (левый) и НМ ПНИПАМ (правый) с 45 мас. % ПЭГ-400 при частоте деформации 1 Гц.

Как следует из данных ДМА, представленных на Рис. 59 (слева), адгезивы на основе ВМ ПВКЛ с ПЭГ (45 мас. %) демонстрирует хорошо выраженное плато вязкоупругости при ~ 40 °С, то есть при более высокой температуре, чем для смесей ПВП – ПЭГ [275]. Область значений G' , соответствующих критерию липкости Далквиста ($G' < 0,1$ МПа), лежит при температурах выше 48 °С. Максимальная величина тангенса угла потерь для смеси ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ ($\tan \delta = 1.37$) наблюдается при 21-22 °С (Рис. 59), что соответствует началу образования плато вязкоупругости. Для ЧДА на основе смесей ПНИПАМ – ПЭГ критерий Далквиста ($G' < 0,1$ МПа) соблюдается при температурах выше 71 °С.

На Рис. 60 (слева) представлено сравнение температурных кривых модуля упругости, G' , для смесей НМ ПВКЛ и ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ-400.

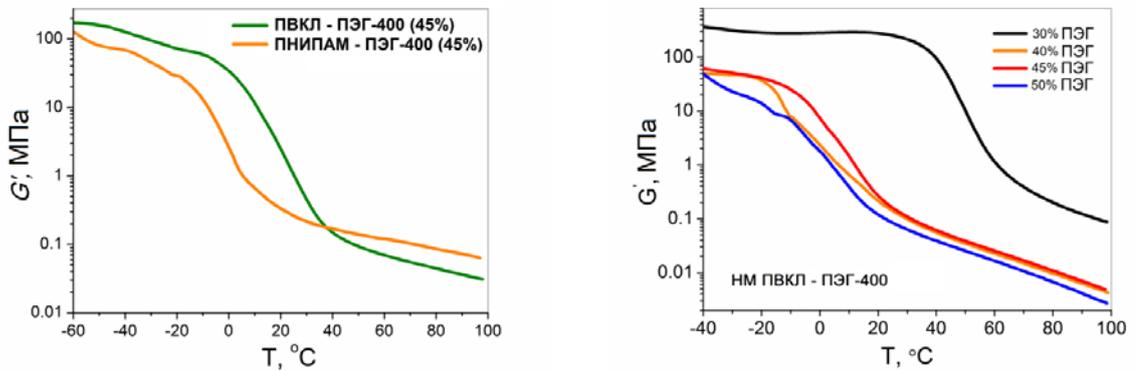


Рисунок 60 Влияние температуры на модуль упругости, G' , для смесей НМ ПВКЛ и ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ-400.

Видно, что для смеси ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ-400, переход от стеклообразного к вязкоупругому состоянию происходит при температурах на 15-20 °С ниже, чем для смеси ПВКЛ – ПЭГ. В области повышенных температур поведение смесей ПНИПАМ – ПЭГ сложнее, чем для ПВКЛ – ПЭГ. Этот факт можно объяснить либо высокой прочностью нековалентных сшивок, посредством цепочек ПЭГ, схематически изображенных на Рис. 23, либо независимостью адгезии смесей ПНИПАМ – ПЭГ от молекулярной массы ПНИПАМ (Рис. 56), или обоими этими факторами.

Прочность надмолекулярной сетки ПНИПАМ – ПЭГ является результатом водородного связывания. При повышенных температурах водородные связи разрушаются, тем не менее, нековалентная сетка ПНИПАМ – ПЭГ остается стабильной, демонстрируя протяжённое плато вязкоупругости без признаков вязкого течения. Как видно из Рис. 59 (слева), ЧДА на основе ПНИПАМ – ПЭГ ведет себя как ковалентно сшитый каучук при температурах ~ 100 °С.

Данные, показанные на Рис. 60 (справа), относятся к НМ ПВКЛ. Температурное поведение модуля упругости показано для смесей НМ ПВКЛ с 30, 40, 45 и 50 мас. % ПЭГ. Модуль упругости для твёрдой смеси ПВКЛ, содержащей 30 мас. % ПЭГ, достигает значений, соответствующих критерию Далквиста, при 90-95 °С. Смеси с 40 и 45 мас. % ПЭГ имеют $G' < 0,1$ МПа при $T > 25-30$ °С, тогда как смесь с 50 мас. % ПЭГ соответствует значению критерия Далквиста выше 16-22 °С.

3.7 ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ГИДРОГЕЛЕЙ ПНИПАМ – ПЭГ И ПВКЛ – ПЭГ

Смеси ПВКЛ и ПНИПАМ с олигомерными ПЭГ представляют собой стехиометрические надмолекулярные сетчатые комплексы. Они также показывают разделение фаз в воде при достижении НКТС [8, 210]. Однако фазовое поведение смесей ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ в водной среде, а также поведение НКТС для таких систем практически не изучено [276].

На Рис. 61 представлены фазовые диаграммы для систем ПВКЛ – ПЭГ – H₂O и ПНИПАМ – ПЭГ – H₂O.

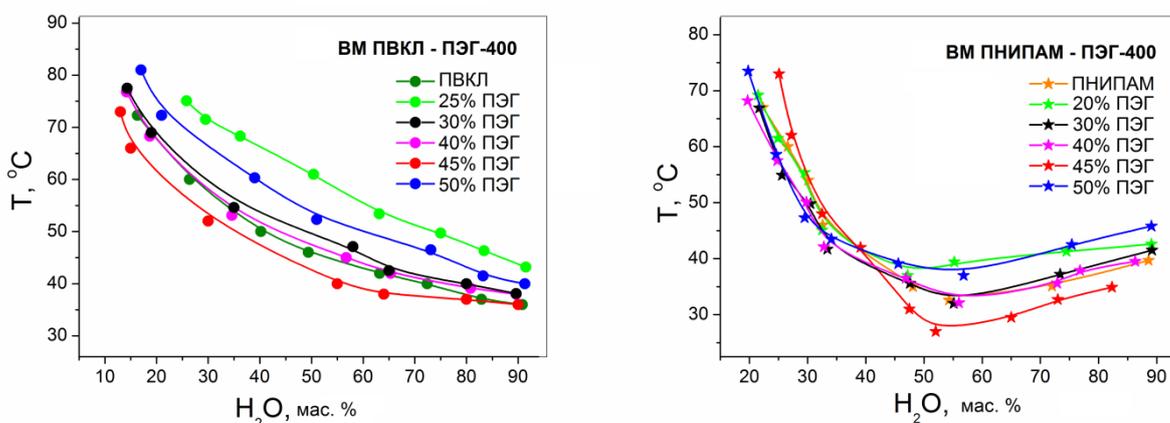


Рисунок 61 Фазовые диаграммы для ПВКЛ, ПНИПАМ и их смесей с разным содержанием ПЭГ-400.

Форма кривой для бинарной системы ПВКЛ – H₂O (Рис. 61, левый) соответствует данным, представленным в работах [200-202]. НКТС наблюдается при 36 °С, и её положение смещено в сторону разбавленных растворов (10 мас. % полимера). Величина НКТС ПВКЛ немного выше, чем значение ~ 30 °С, представленное в работе [202], однако идеально согласуется с данными для ПВКЛ с такой же молекулярной массой из работы [198]. С ростом концентрации ПВКЛ температура помутнения повышается, достигая значения 72 °С при 16.3 мас. % воды в полимере.

Поведение тройных систем ПВКЛ – ПЭГ – H₂O схоже с поведением раствора ПВКЛ в воде. При высоких концентрациях воды (80-90 мас. %) кривые бинодали практически накладываются друг на друга. Такое поведение объяснимо, поскольку при таких высоких концентрациях воды, образуются Н-связи как с плёнкообразующим полимером (ПВКЛ), так и с нековалентным олигомерным сшивающим агентом (ПЭГ), при этом стехиометрическое образование комплексов ПВКЛ – ПЭГ затруднено. Для смесей с 25 и 50 мас. % ПЭГ наблюдается повышение критических температур, а для смесей с 30, 40, 45 мас. % ПЭГ-400 – снижение. Такое поведение комплексов объясняется тем, что при

избытке или недостатке нековалентного сшивателя ПЭГ концентрация исходных компонентов выше, чем комплекса. При более высоких концентрациях ПВКЛ кривые проходят параллельно друг другу, наименьшие температуры фазового распада соответствуют комплексу с оптимальными адгезионными свойствами: ПВКЛ с 45 мас. % ПЭГ-400, (на 3-5 °С ниже, чем у чистого ПВКЛ).

Чистый ПНИПАМ демонстрирует НКТС = 32,6 °С при 54 мас. % концентрации воды в смеси (Рис. 61). Поведение тройных систем ПНИПАМ – ПЭГ – Н₂О схоже с поведением раствора ПНИПАМ в воде. Также как и для смесей ПВКЛ, для смесей ПНИПАМ с избыточным или недостаточным содержанием пластификатора наблюдается повышение критических температур, а для смесей с 30, 40, 45 мас. % ПЭГ-400 – снижение. Самые низкие критические температуры характерны для комплекса ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ-400, значение НКТС снижается до 27,1 °С, и её положение сдвигается до 52 мас. % концентрации воды.

Влияние ПЭГ на температуру фазового разделения различных составов ПВКЛ – ПЭГ в разбавленных водных растворах, также было изучено с помощью микрокалориметрических исследований (Рис. 62).

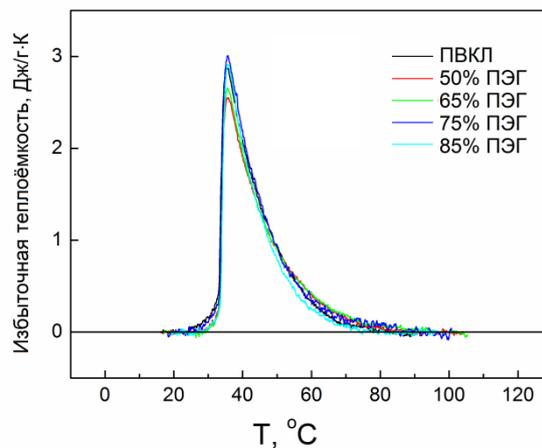


Рисунок 62 Зависимость избыточной теплоёмкости от температуры для ПВКЛ и его смесей с ПЭГ-400.

Как следует из Рис. 62, температурные кривые избыточной теплоёмкости для систем ПВКЛ – ПЭГ – Н₂О практически накладываются друг на друга и имеют пик при 37 °С. Начало разделения фаз наблюдается при 33 °С.

Как видно из фотографий, представленных на Рис. 63, при температурах выше НКТС плёнки ПВКЛ и ПНИПАМ с ПЭГ-400 становятся непрозрачными, причём данный процесс обратим, и обе непрозрачные плёнки вновь становятся прозрачными при охлаждении или сушке плёнок в течение нескольких минут. Этот эксперимент можно повторять неоднократно на одном и том же образце плёнки.



Рисунок 63 Фотографии плёнок ПВКЛ и ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ-400 выше (слева) и ниже (справа) НКТС.

Внешние проявления макроскопически видимого явления разделения фаз одинаковы для смесей ПВКЛ и ПНИПАМ с ПЭГ-400, и мы предполагаем, что причины и механизм такого поведения также идентичны для обеих систем. Для того чтобы установить происхождение изменения прозрачности плёнок при переходе НКТС, мы оценили влияние температуры и состава смеси на краевой угол смачивания смесей ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ (в обоих случаях содержание ПЭГ составляет 45 мас. %). Как было показано ранее в работе [278], при изменении температуры с 25 °С до 40 °С, угол смачивания для плёнки ПНИПАМ увеличивается с 58,5° до 87,9°. Это связано с изменением гидрофильно-гидрофобной структуры ПНИПАМ при достижении его НКТС (около 32 °С).

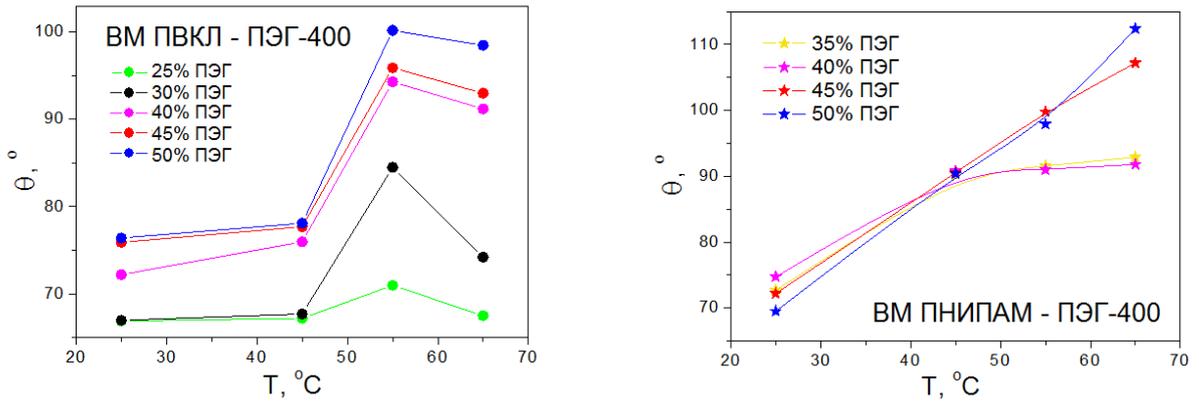


Рисунок 64 Угол смачивания адгезионных плёнок ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ в зависимости от температуры.

Как видно из данных измерений контактного угла смачивания, представленных на Рис. 64 (слева), для системы ПВКЛ – ПЭГ характерно скачкообразное изменение контактного угла смачивания при повышении температуры. Это указывает на то, что при повышении температуры выше НКТС в структуре комплекса ПВКЛ – ПЭГ гидрофобные группы выворачиваются наизнанку, и комплекс ведет себя как гидрофобный материал. Тем не менее, угол смачивания системы ПНИПАМ – ПЭГ (Рис. 64, справа) постепенно увеличивается с повышением температуры выше НКТС. Основное различие в поведении систем ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ становится очевидным, при рассмотрении влияния концентрации ПЭГ-400 на угол смачивания (гидрофобность) систем, представленное на Рис. 65.

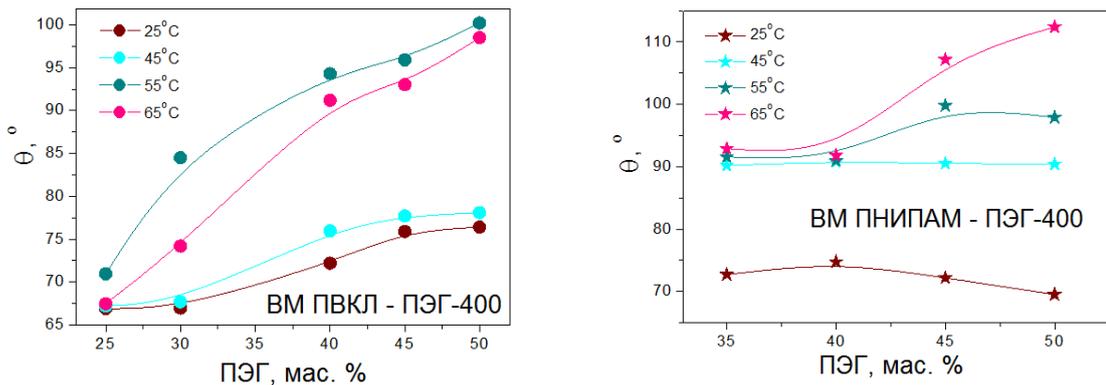


Рисунок 65 Краевой угол смачивания адгезионных плёнок ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ в зависимости от содержания ПЭГ-400 в смесях.

Повышение содержания ПЭГ в смесях с ПВКЛ приводит к увеличению угла смачивания и росту гидрофобности смеси ПВКЛ – ПЭГ. Повышение гидрофобности смеси ПВКЛ – ПЭГ особенно заметно при высоких температурах (55-65 °C). Однако, как видно из данных угла смачивания для ПНИПАМ – ПЭГ, повышение содержания ПЭГ-400

в смесях с ПНИПАМ не влияет на гидрофобность полимера при сравнительно низких температурах 25-45 °С.

Гидрофобизация термочувствительных полимеров (ПВКЛ и ПНИПАМ) при их смешении с ПЭГ-400 ранее уже была нами замечена при анализе термодинамики взаимодействия водяного пара с ПВКЛ и ПНИПАМ (Рис. 45) и парных параметров взаимодействия H_2O – ПЭГ в системах ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ (Рис. 50).

В недавнем исследовании [277] с помощью моделирования молекулярной динамики в диапазоне температур от 0 до 60 °С, было показано влияние температуры на контактный угол смачивания привитый термочувствительный ПНИПАМ. Увеличение угла смачивания от 55 до 65° наблюдается при увеличении температуры от 23 до 33 °С, что соответствует экспериментальным данным [278]. Термочувствительное поведение щеток ПНИПАМ, количественно определяемое с использованием избыточной энтропии и второго вириального коэффициента A_2 взаимодействий ПНИПАМ – H_2O и H_2O – H_2O , в основном, регулируется взаимодействием полимер – вода. Избыточная энтропия и A_2 ПНИПАМ, в результате взаимодействия ПНИПАМ – H_2O , возрастают с повышением температуры. Было подтверждено, что дегидратация ПНИПАМ и увеличение угла смачивания являются энтропийными процессами [278]. Тем не менее, поведение угла смачивания на поверхности плёнок ПНИПАМ – ПЭГ, показанное на Рис. 64 и 65 (справа), по сравнению с описанными выше литературными данными отличается.

На Рис. 66 показано влияние молекулярных масс термочувствительных полимеров на фазовое поведение систем полимер – ПЭГ-400 (45%) – H_2O .

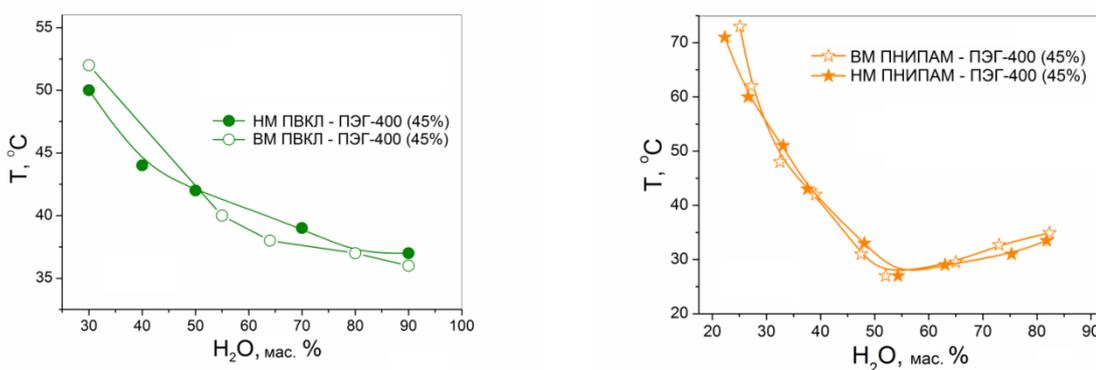


Рисунок 66 Влияние молекулярных масс плёнкообразующих полимеров на фазовое поведение смесей ПВКЛ и ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ-400.

При высоком (более 50 мас. %) содержании воды смеси с низкомолекулярным ПВКЛ демонстрируют несколько более высокие значения НКТС и температуры разделения фаз, чем для смеси с ВМ ПНИПАМ. А в концентрированных водных растворах (более 50 мас. % комплекса ПВКЛ – ПЭГ в смесях) набухшие гидрогели на

основе ВМ ПВКЛ показывают более высокие критические температуры по сравнению со смесями НМ полимера. Пересечение кривых происходит при 50 мас. % воды. В целом, несмотря на 100-кратное изменение молекулярной массы ПВКЛ, смеси НМ и ВМ ПВКЛ с ПЭГ-400 демонстрируют схожее поведение.

Так же как и для смесей ПВКЛ – ПЭГ (Рис. 66, справа), изменение молекулярной массы ПНИПАМ не оказывает заметного влияния на фазовые диаграммы водных растворов ПНИПАМ – ПЭГ. Сравнивая фазовые диаграммы с данными испытаний на адгезию, представленными на Рис. 55-57, можно заметить, что длина макромолекул термочувствительных полимеров, как ПВКЛ (тип I), так и ПНИПАМ (тип II) не оказывает значительного влияния на фазовое поведение и адгезионные свойства их смесей с ПЭГ-400. Наиболее вероятной причиной такого поведения является образование надмолекулярной сетчатой структуры между макромолекулами ПВКЛ или ПНИПАМ и концевыми гидроксильными группами ПЭГ-400.

3.8 ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ АДГЕЗИИ ГИДРОГЕЛЕЙ ПВКЛ – ПЭГ И ПНИПАМ – ПЭГ

Поскольку существует взаимосвязь между фазовым поведением и адгезионными свойствами смесей ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ, то возникает вопрос: как НКТС влияет на адгезионное поведение гидрогелей в процессе их набухания (при добавлении воды) и при повышении температуры? Для того чтобы ответить на этот вопрос, мы провели испытания на отслаивание под углом 180° , которые позволяют контролировать содержание воды в гидрогеле при нагревании.

3.8.1 ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ АДГЕЗИИ КОМПЛЕКСОВ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ОЛИГОМЕРНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Как показали данные изотерм сорбции водяного пара, представленные на Рис. 28, 40 и 41, как ПВКЛ, так и ПНИПАМ, не могут поглощать из паровой фазы достаточное количество воды (20 мас. % и более). Между тем, присутствие воды необходимо для фазового распада растворов термочувствительных полимеров, поскольку гидрофобные взаимодействия требуют наличия водной фазы, гидрофобное поведение является общим свойством амфифильных или гидрофобных полимеров и окружающих их молекул воды.

Влияние температуры и количества поглощённой адгезивами на основе ВМ ПВКЛ и ПНИПАМ воды на среднюю силу отслаивания при 180° по отношению к полярной подложке (ПЭТФ плёнка) показано на Рис. 67.

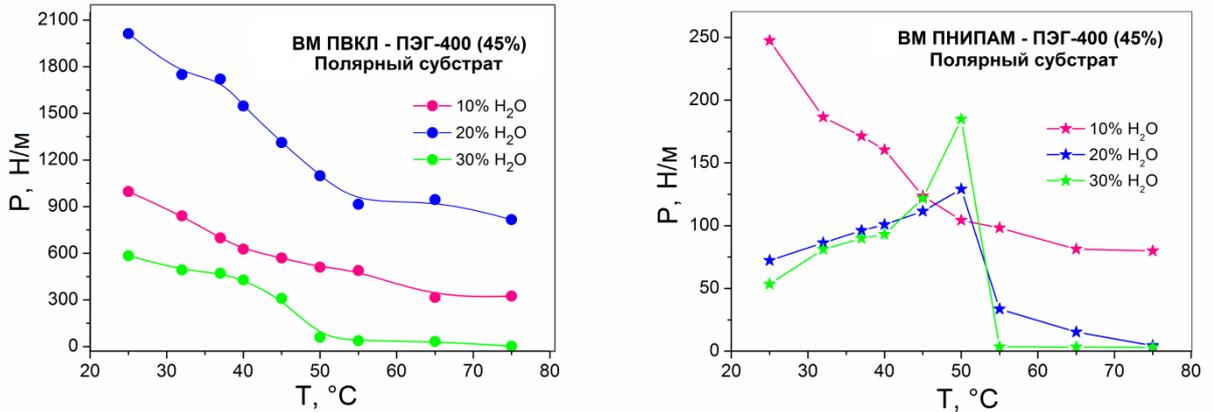


Рисунок 67 Температурная зависимость средней силы отслаивания при 180° от полярной подложки (ПЭТФ плёнка) для гидрогелей VM ПВКЛ и ПНИПАМ с ПЭГ (45 мас. %), содержащих 10, 20 и 30 мас. % воды.

Скорость отслаивания составляет 10 см/мин.

Как следует из данных, представленных на Рис. 67 (слева), в интервале температур от 25 до 75 °C гидрогели ПВКЛ – ПЭГ, содержащие 10 и 20 мас. % воды демонстрируют постепенное снижение адгезии с повышением температуры. В отличие от них, гидрогели, содержащие 30 мас. % воды, демонстрируют потерю липкости в довольно узком температурном диапазоне: смесь ПВКЛ с 45 мас. % ПЭГ-400, содержащая 30 мас. % поглощённой воды, резко теряет адгезию в промежутке температур между 40 и 50 °C. Чем выше содержание поглощённой воды, тем ниже температура потери адгезии плёнки (Рис. 66). Таким образом, температурное поведение адгезии в гидрогелях ПВКЛ – ПЭГ довольно точно коррелирует с фазовым поведением смесей, показанным на Рис. 61 и 66. Так, смеси ПВКЛ – ПЭГ-400, содержащие 10 и 20 мас. % воды, демонстрируют плавное снижение адгезии при повышении температуры, что означает, что количество поглощённой воды в этих гидрогелях слишком низкое, чтобы препятствовать адгезии. Действительно, ПВКЛ является водопоглощающим полимером с умеренным сродством к жидкой воде, поэтому потеря липкости плёнок маловероятна. Кроме того, гидрофобное состояние полимеров требует значительного количества воды в гидрогелях.

Качественно, адгезия отслаивания гидрогелей ПНИПАМ – ПЭГ, содержащих 10, 20 и 30 мас. % воды (Рис. 67, справа), схожа с поведением ПВКЛ – ПЭГ. Для обеих адгезионных гидрогелей адгезия уменьшается с повышением температуры выше НКТС (27-30 °C) и полностью исчезает при 70-75 °C. Однако наблюдаются очень важные различия. Во-первых, адгезия отслаивания в гидрогелях ПНИПАМ – ПЭГ показывает хорошо выраженные ступени снижения температуры, при которых происходит резкая потеря липкости. Во-вторых, адгезия гидрогелей ПНИПАМ – ПЭГ значительно ниже, чем в системе ПВКЛ – ПЭГ, и понижается с повышением содержания воды в смесях. Таким

образом, комплексы ПНИПАМ – ПЭГ демонстрируют поведение, характерное для гидрофобных ЧДА. Для обеих систем ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ фазовое поведение и температурное изменение адгезии, представленные на Рис. 61, 66 и 67, полностью обратимы. Непрозрачная адгезионная плёнка при удалении из теплого водного раствора вновь становится прозрачной и липкой в течение нескольких минут в результате охлаждения и частичного испарения поглощённой воды (Рис. 63).

Как следует из Рис. 67 (слева), для термопереключаемых гидрогелей ЧДА на основе ВМ ПВКЛ – ПЭГ адгезия отслаивания проходит через максимум при 20 мас. % воды и располагается в следующем ряду: ПВКЛ – ПЭГ + 20 мас. % воды > ПВКЛ – ПЭГ + 10 мас. % воды > ПВКЛ – ПЭГ + 30 мас. % воды. Абсолютные значения силы отслаивания чрезвычайно велики: от 2088 до 770 Н/м при 25 °С. В то время как для модельной системы ЧДА на основе смесей ПВП – ПЭГ, максимальное значение адгезии отслаивания составляет 370 Н/м. Причины более высокой адгезии отслаивания смесей ПВКЛ – ПЭГ по сравнению с ПВП – ПЭГ ясны. Невзирая на межфазные взаимодействия, прочность адгезии определяется прочностью сцепления и текучестью адгезионного материала. Как следует из данных, представленных на Рис. 23 и Табл. 1 и 2, прочность Н-связанных сетчатых комплексов ПВП – ПЭГ и ПВКЛ – ПЭГ, практически одинакова. Однако сетка ПВКЛ – ПЭГ намного плотнее, чем у ПВП – ПЭГ, что приводит к более сильной адгезии.

Тем не менее, остается неясным вопрос: почему адгезия отслаивания ПВП – ПЭГ и ПВКЛ – ПЭГ такая разная, в то время как адгезия, измеренная методом зондирования липкости, аналогична (Рис. 55)? Мы предполагаем, что ответ заключается в том, что основной тип деформации адгезионного полимера во время испытания зондирования липкости является сдвиг, тогда как при отслаивании вклад деформации одноосного растяжения больше.

На Рис. 68 представлены кривые отслаивания адгезивов НМ ПВКЛ – ПЭГ-400 (45 мас. %), под углом 180°, где l – пройденное расстояние, см, P – средняя сила отслаивания, Н/м.

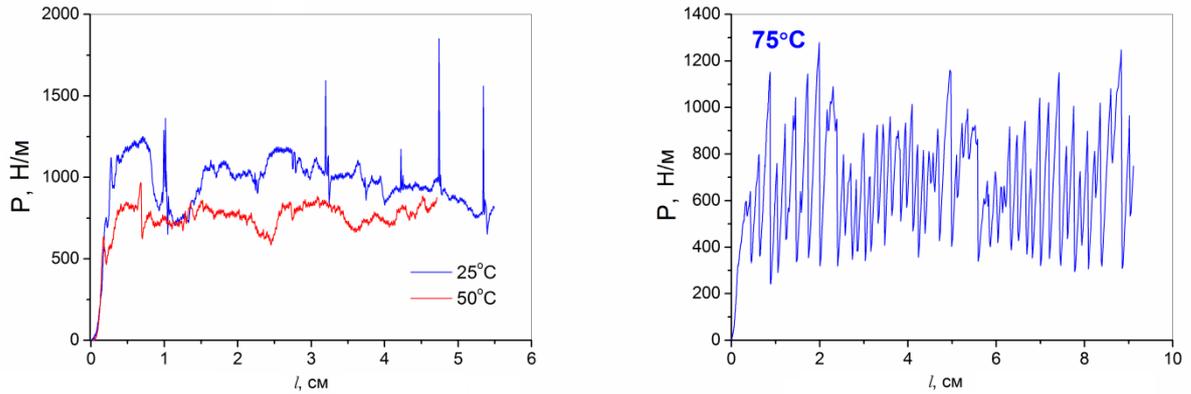


Рисунок 68 Кривые отслаивания под углом 180° для смесей НМ ПВКЛ – ПЭГ (45 мас. %), содержащих 10 мас. % воды, слева: при температуре 25 и 50 °С, справа: при температуре 75 °С.

Кривая, соответствующая 25 °С, показывает поведение разрушения, характерное для перехода от адгезионного к когезионному механизму разрушения, о чем свидетельствуют отдельные так называемые «зубцы» на кривой. С повышением температуры до 50 °С адгезия уменьшается и становится типичной для когезионного типа разрушения. Однако дальнейшее повышение температуры до 75 °С приводит к резкому изменению типа разрушения адгезионного материала. Значение средней силы отслаивания повышается, и кривая демонстрирует адгезионный тип разрушения, характерный для твёрдых адгезивов, когда на поверхности субстрата не остается видимых следов адгезива.

Таким образом, как видно из приведённых выше данных, температура переключения адгезии легко регулируется составом композиций и количеством поглощённой воды. В то время как состав композиций контролировать несложно, то контроль количества поглощённой воды является проблематичным из-за гидрофильности и высокой водопоглощающей способности ЧДА. Чем больше количество воды, поглощённой гидрогелем ПВКЛ – ПЭГ, тем ниже температура переключения (Рис. 67, слева).

3.8.2 ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ АДГЕЗИИ К СУБСТРАТАМ РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТИ И ГИДРОФИЛЬНОСТИ

Согласно литературным данным, ПНИПАМ демонстрирует адгезионное поведение в температурном диапазоне выше НКТС [218-224]. Однако наши исследования, результаты которых представлены на Рис. 67, показывают, что ПНИПАМ теряет адгезию к полярным субстратам выше НКТС. Поэтому мы предположили, что ранее адгезия материалов на основе ПНИПАМ была измерена с использованием неполярных

субстратов, поскольку нигде не упоминается, какие материалы были использованы в качестве субстратов. В связи с этим мы решили более подробно изучить температурную зависимость чувствительной к давлению адгезии для Н-связанных комплексов термочувствительных полимеров, демонстрирующих I [133, 134, 142, 143, 201] (ПВКЛ) и II тип НКТС [135-137, 142-147] (ПНИПАМ), с ПЭГ по отношению к субстратам различной полярности.

На Рис. 69 представлено влияние температуры на адгезионное поведение смесей ПВКЛ и ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ-400, по отношению к неполярному субстрату (бутадиен-нитрильный каучук, БНК).

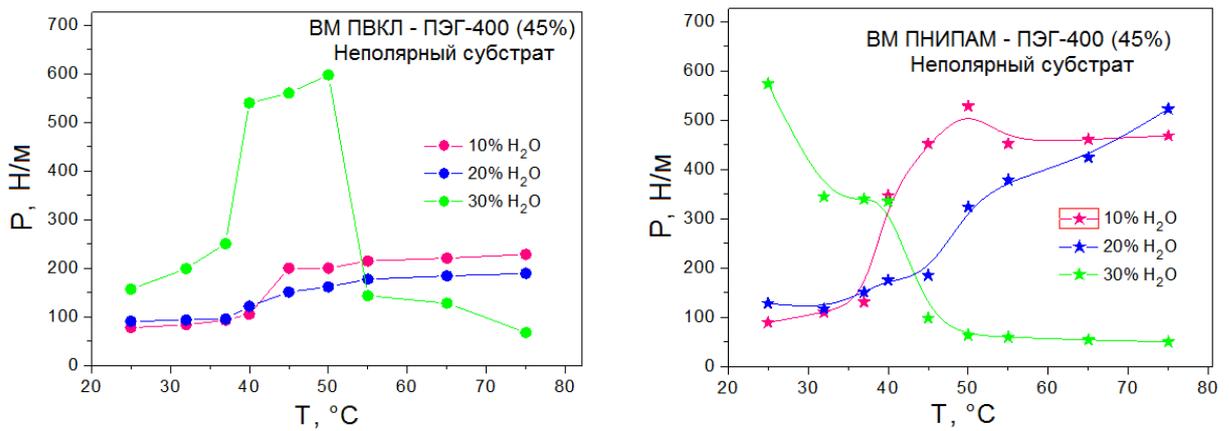


Рисунок 69 Температурная зависимость силы отслаивания (180°) к неполярной подложке (БНК) для смесей VM ПВКЛ и ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ-400, содержащих 10, 20 и 30 мас. % воды.

Скорость отслаивания составляет 10 см/мин.

Как показано на Рис. 69, смеси обоих термочувствительных полимеров с 45 мас. % ПЭГ-400 демонстрируют значительную адгезию при комнатной температуре ($P \approx 100$ Н/м). При сравнительно низком содержании воды в гидрогелях, 10 и 20 мас. %, адгезия увеличивается с повышением температуры: незначительно для ПВКЛ – ПЭГ и довольно заметно для ПНИПАМ – ПЭГ. Смеси ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ, содержащие 30 мас. % жидкой воды, резко теряют липкость при температуре выше 40 градусов. В области высоких температур адгезия комплексов ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ снижается из-за псевдооживления ЧДА и в результате разделения фаз, соответственно. Снижение адгезии ПНИПАМ – ПЭГ приводит к нарушению адгезионного контакта и интенсивному испарению воды.

Как ранее уже было показано, НКТС является результатом конкуренции между водородными связями и гидрофобными взаимодействиями функциональных групп с окружающими молекулами воды. В связи с этим очевидно, что существует взаимосвязь между поведением НКТС полимера и его термочувствительными свойствами. Таким

образом, термопереключаемая адгезия может быть достигнута только в адгезионных композициях, содержащих значительные количества воды, то есть в гидрогелях. Тем не менее, смеси N-замещённых полиамидов с ПЭГ-400 могут также демонстрировать адгезию и в сухих композициях. На Рис. 70 представлены температурные зависимости адгезии отслаивания к подложкам различной полярности для сухих плёнок ЧДА на основе ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ.

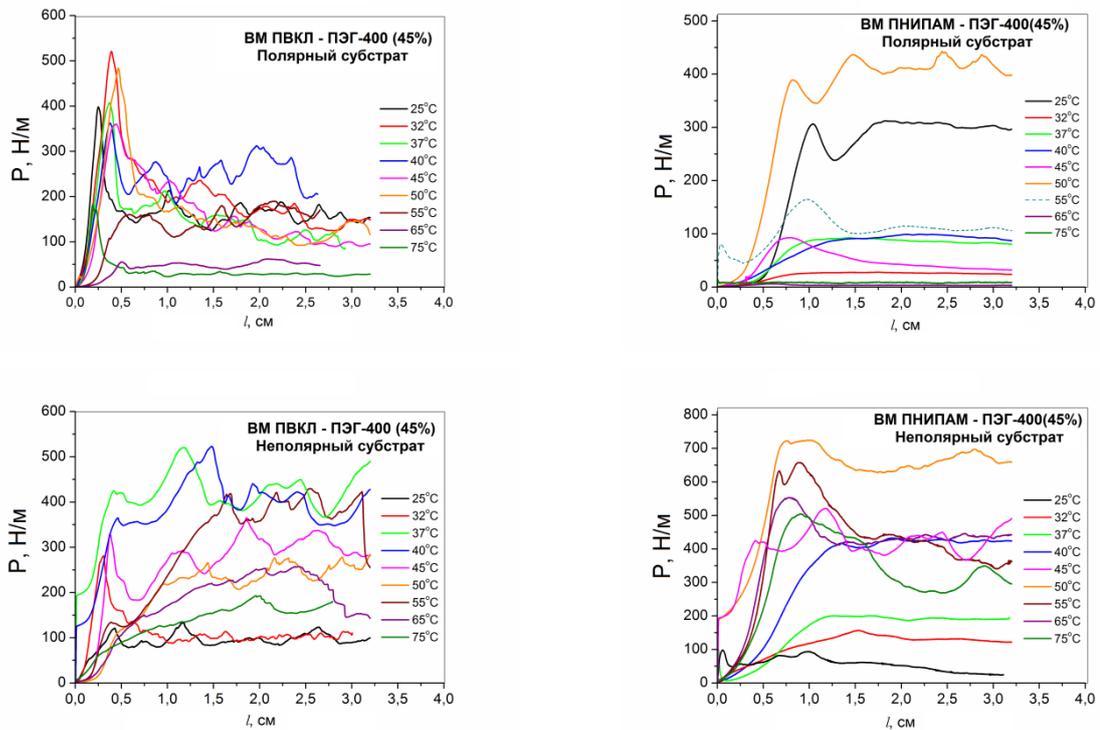


Рисунок 70 Влияние температуры на среднюю силу отслаивания сухих смесей ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ (45 мас. %) к полярным (ПЭТФ) и неполярным (БНК) подложкам. Скорость отслаивания составляет 10 см/мин.

В отличие от гидрогелей ПВКЛ – ПЭГ (Рис. 67 слева), сухие смеси ПВКЛ – ПЭГ не демонстрируют термопереключаемой адгезии, однако все исследованные композиции проявляют адгезию при любых температурах к подложкам различной полярности. Как видно из графиков на Рис. 70, адгезия отслаивания ПВКЛ – ПЭГ приблизительно одинакова по отношению к полярным и неполярным субстратам. С повышением температуры адгезия отслаивания к полярной подложке повышается и проходит через максимум (280 ± 50 Н/м) при 40 °С, а затем снижается. Для неполярной подложки с повышением температуры адгезия также повышается и проходит через максимум при 37-40 °С (400 ± 50 Н/м), а затем понижается. Однако среднее значение силы при повышенных температурах, в этом случае, в отличие от полярного субстрата, выше, чем при комнатной.

Для ЧДА на основе ПНИПАМ – ПЭГ характерно несколько иное поведение (Рис. 70 справа). Смеси демонстрирует увеличение адгезии к полярной подложке при повышении температуры до 50 °С, но затем резко теряют липкость при 75 °С. К неполярному субстрату адгезив ПНИПАМ – ПЭГ проявляет более сильную адгезию. С повышением температуры адгезия, также, как и для ПВКЛ – ПЭГ к неполярному субстрату, повышается и проходит через максимум, но при 50 °С (710 ± 35 Н/м), а затем понижается, среднее значение силы отслаивания при повышенных температурах выше, чем при комнатной. Таким образом, ПНИПАМ – ПЭГ демонстрирует поведение, аналогичное более гидрофобным адгезивам.

Таким образом, можно сделать вывод, что механизм термочувствительной адгезии аналогичен переходу НКТС. Как и НКТС, термопереключение адгезии требует наличия значительного количества воды в адгезиве, хотя это количество может быть сравнительно небольшим. Явление переключения адгезии с изменением температуры является общим свойством термочувствительного полимера и окружающих его молекул воды. Переключение в зависимости от полярности субстрата также является отличительным признаком поведения ЧДА на основе термочувствительных полимеров.

На Рис. 71 представлено сравнение адгезионных свойств ЧДА на основе N-замещённых полиамидов с олигомерным ПЭГ, рассмотренных в настоящем исследовании.

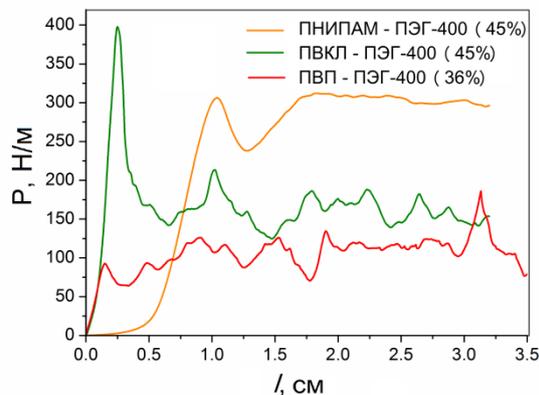


Рисунок 71 Кривые отслаивания смесей ПВП – ПЭГ (36 мас. %), ПВКЛ – ПЭГ (45%) и ПНИПАМ – ПЭГ (45%) при комнатной температуре. Скорость отслаивания составляет 10 см/мин.

Кривые отслаивания комплексов ПВП – ПЭГ и ПВКЛ – ПЭГ типичны для хрупких адгезивов. Они демонстрируют масштабные надмолекулярные структурные изменения в адгезионном полимерном материале при приложении силы отслаивания. Такое поведение наиболее выражено для комплексов ПВКЛ – ПЭГ на начальном отрезке кривой, когда необходимо высокое напряжение для макромолекулярной переориентации и создания более пластичного полимерного материала. Следующий участок кривой ПВКЛ – ПЭГ

похож на адгезионное поведение ПВП – ПЭГ. Перегруппировка надмолекулярной структуры всё ещё продолжается, но уже не требует больших затрат механической энергии. Кривая отслаивания ПНИПАМ – ПЭГ типична для высокоэластичных ЧДА, которые демонстрируют переход от адгезионного к когезионному механизму разрушения.

Таким образом, сравнивая кривые на Рис. 71, можно заметить, что среднее значение силы отслаивания понижается в следующем ряду: ПНИПАМ – ПЭГ > ПВКЛ – ПЭГ > ПВП – ПЭГ. Как ранее уже было отмечено, невзирая на межфазные взаимодействия, прочность Н-связанных сетчатых комплексов ПВП – ПЭГ и ПВКЛ – ПЭГ практически одинакова (Рис. 23, Табл. 1 и 2). Однако, нековалентная сетка ПВКЛ – ПЭГ плотнее, чем ПВП – ПЭГ, что приводит к более сильной адгезии. У комплексов ПВП – ПЭГ адгезия отслаивания ниже, чем у ПНИПАМ – ПЭГ, даже, несмотря на то, что степень сшивки выше (Рис. 36). Однако, образование комплекса ПНИПАМ – ПЭГ происходит через две параллельно расположенные цепочки обеих гидроксильных групп ПЭГ (Рис. 23, Табл. 3).

3.9 ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГИИ И МЕХАНИЗМА Н-СВЯЗЫВАНИЯ НА АДГЕЗИЮ СМЕСЕЙ ПВП, ПВКЛ И ПНИПАМ С ПЭГ-400

Полученные нами данные квантовохимического моделирования позволяют определить наиболее энергетически выгодный механизм водородного связывания в смесях трёх изученных полимеров (ПВП, ПВКЛ и ПНИПАМ) с олигомерным ПЭГ и проследить воздействие комплексообразования на адгезионные свойства смесей.

Расчётные значения энергии образования Н-связей различного типа в смесях ΔE приведены в Табл. 1-3. Количество сшитых Н-связями звеньев всех трёх полимеров через обе концевые ОН-группы ПЭГ (M_H^+ , %) определено по температурам стеклования смесей как описано в работе [96] и приведено на Рис. 36. Произведение этих двух величин характеризует энергию межмолекулярной когезии ($\Delta E_{\text{комп}}$) сшитых водородными связями стехиометрических комплексов ПВП – ПЭГ, ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ

$$\Delta E_{\text{комп}} = M_H^+ \times (\Delta E) / 100 \quad (34)$$

Рис. 72 показывает влияние межмолекулярной когезии на практическую работу адгезии смесей, определённую методом зондирования липкости.

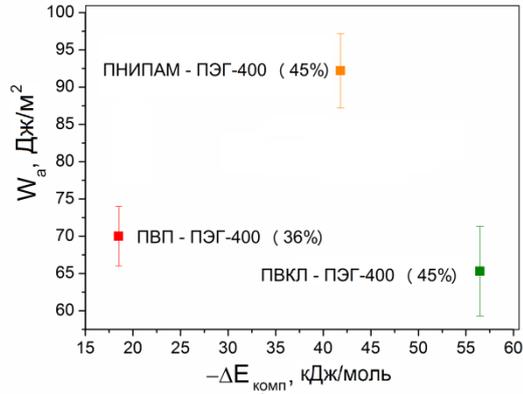


Рисунок 72 Влияние межмолекулярной когезии на практическую работу адгезии смесей ПВП – ПЭГ-400 (36%), ПВКЛ – ПЭГ-400 (45%) и ПНИПАМ – ПЭГ-400 (45%).

Зависимость практической работы адгезии от энергии комплексообразования, представленная на Рис. 72, для исследованных нами ЧДА проходит через максимум. Наилучшей адгезией обладают смеси ПНИПАМ – ПЭГ, поскольку оптимально совмещают в себе свободный объём и когезионную прочность. Важно заметить, что когезионная прочность, реализуемая через сшивку цепей полимера Н-связями по концевым группам ПЭГ, - необходимое условие адгезии. Несшитые полимерные смеси адгезией не обладают. Таким образом, сшивка полимерных смесей Н-связями по концевым ОН-группам ПЭГ – родительское свойство для получения ЧДА. Но чрезмерно высокая межмолекулярная когезия «убивает» чувствительную к давлению адгезию, делая смеси слишком жёсткими и недостаточно текучими.

Рис. 73 иллюстрирует влияние $\Delta E_{\text{комп}}$ на силу отслаивания адгезивов от подложки.

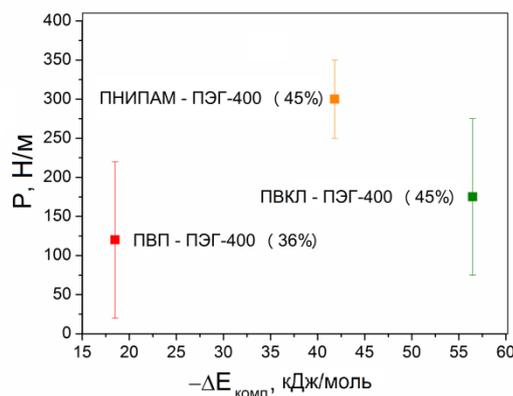


Рисунок 73 Зависимость силы отслаивания от $\Delta E_{\text{комп}}$ для смесей ПВП – ПЭГ-400 (36%), ПВКЛ – ПЭГ-400 (45%) и ПНИПАМ – ПЭГ-400 (45%) на ПЭТФ подложке.

Как видно из Рис. 73, сила отслаивания (P) примерно постоянна для всех исследуемых ЧДА. Это связано с механизмами образования Н-связанных сетчатых комплексов и в специфике механизмов деформации адгезивов при измерении липкости

методом зондирования липкости и отслаивания плёнки адгезива от субстрата под углом 180° . Если при зондировании липкости разрушение адгезионного соединения происходит под действием усилия сдвига, при отслаивании адгезива от субстрата доминирует одноосное растяжение плёнки адгезива. Как показано выше, в силу сшивки цепей ПНИПАМ водородными связями через концевые группы двух параллельно ориентированных коротких цепей ПЭГ, деформация этого адгезива отличается от механизма деформации смесей ПЭГ с поливиниламидами – ПВП и ПВКЛ. Под действием деформации одноосного растяжения наблюдается образование морщин в плёнке адгезива. Если в смесях ПВП и ПНИПАМ с ПЭГ морщины ориентированы в направлении силы отслаивания, в плёнках ПВКЛ с ПЭГ морщины располагаются в перпендикулярном направлении (Рис. 74).

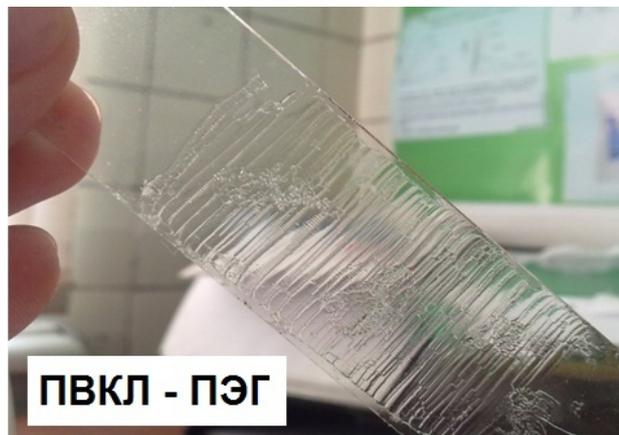




Рисунок 74 Сморщивание плёнок смесей ПВП – ПЭГ-400 (36%), ПВКЛ – ПЭГ-400 (45%) и ПНИПАМ – ПЭГ-400 (45%) после испытаний методом отслаивания.

Растяжение плёнки адгезива неминуемо сопряжено со взаимным скольжением макромолекул высокомолекулярного полимера друг относительно друга. Межцепные Н-связанные сшивки через короткие цепочки ПЭГ препятствуют этому скольжению. В результате под действием силы растяжения Н-связи с ПЭГ разрушаются и образуются вновь на новом месте. Если в смесях ПВП и ПВКЛ с ПЭГ это происходит относительно легко, то Н-связанные сетчатые комплексы ПНИПАМ с ПЭГ сшиты двумя параллельно ориентируемыми цепочками ПЭГ, связанными с полимерами сразу четырьмя Н-связями через концевые группы ПЭГ. Разрыв такого количества Н-связей возможен только при приложении чрезвычайно высокого механического усилия. В результате такой экстремально плотно сшитый адгезив перестаёт растягиваться, и обратимый процесс разрыва Н-связей перестаёт реализоваться.

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены и описаны «умные» переключаемые ЧДА на основе интерполимерных комплексов в твёрдой фазе, надмолекулярная сетчатая структура которых обеспечена водородным взаимодействием.

2. Исследована взаимосвязь между молекулярной структурой ЧДА на основе термочувствительных полимеров с олигомерным ПЭГ (механизмами молекулярного взаимодействия и энергией межмолекулярного связывания), их фазовым состоянием и макроскопическими свойствами (вязкоупругое поведение, водопоглощающая способность и прочность адгезионного соединения).

3. Показано, что адгезию, вязкоупругие и другие физико-механические свойства ЧДА на основе ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ можно регулировать изменением состава композиции, что позволяет целенаправленно конструировать новые материалы с заданными свойствами.

4. Наилучшей адгезией обладают комплексы, содержащие 45 мас. % ПЭГ-400. При этом составе смеси вклад свободного объёма в механизм деформации адгезива при разрушении адгезионного соединения наилучшим образом сбалансирован с вкладом межмолекулярной когезии. Адгезив показывает признаки кавитации полимерной плёнки, что типично для ЧДА любой химической природы.

5. Наличие фазового разделения при достижении НКТС у термочувствительных полимеров способствует обратимой потере адгезии плёнок при определенных температуре и содержании поглощённой воды, а также гидрофильности субстрата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе созданы новые гидрофильные переключаемые ЧДА на основе комплексов полимеров с НКТС и изучены молекулярные структуры, отвечающие за их адгезионную прочность. В связи с этим, возможно направленное молекулярное конструирование ЧДА с заданным комплексом физико-механических свойств. Выявлен целый спектр инструментов, позволяющих регулировать баланс между когезионной прочностью и свободным объёмом, что необходимо для оптимизации физических, сорбционных, механических и, в частности, адгезионных свойств полимерных адгезионных материалов. Возникновение чувствительной к давлению адгезии, в исследованных переключаемых ЧДА, является следствием образования Н-связанной надмолекулярной сетчатой структуры, которая определяет их физико-химические свойства.

Сочетание адгезионных свойств с высокой водопоглощающей способностью, типичной для гидрогелей, а также переключение в зависимости от температуры, количества сорбированной воды и природы субстрата, характеризует переключаемые ЧДА как особый класс инновационных полимерных композитов, обладающих уникальной комбинацией функциональных свойств. Сухие композиции таких ЧДА оказываются липкими как к гидрофильным, так и к гидрофобным субстратам, что определяет их использование в широком спектре областей применения, таких как медицина, косметология и фармацевтика. Новые ЧДА, описанные в настоящем исследовании, а также метод их получения, основанный на простом с технологической точки зрения смешении исходных полимеров, позволяет применять их в промышленных масштабах.

Также исследована взаимосвязь между механизмами межмолекулярного взаимодействия и структурой ЧДА, фазовым поведением и адгезионными свойствами полимерных смесей, которые определённо можно классифицировать как водопоглощающие гидрогелевые вязкоупругие адгезионные материалы. Такие материалы могут быть получены смешением полимеров в растворе или расплаве. Липкость исходных компонентов не является обязательным условием для получения переключаемых ЧДА. Принимая во внимание существование других полимеров с уникальными и интересными свойствами, подходящих на роли исходных компонентов для новых адгезионных материалов, описанный подход лежит в основе новой области производства ЧДА с заданными свойствами.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

БНК	бутадиен-нитрильный каучук;
ВКТС	верхняя критическая температура смешения (растворения);
ВМ ПВП	высокомолекулярный поли(N-винилпирролидон);
ВМ ПВКЛ	высокомолекулярный поли(N-винилкапролактама);
ВМ ПНИПАМ	высокомолекулярный поли(N-изопропилакриламид);
ДМА	динамический механический анализ;
ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия;
ИК	инфракрасный;
ММ	молекулярная масса;
НИПАМ	N-изопропилакриламид;
НКТС	нижняя критическая температура смешения (растворения);
НМ ПВП	низкомолекулярный поли(N-винилпирролидон);
НМ ПВКЛ	низкомолекулярный поли(N-винилкапролактама);
НМ ПНИПАМ	низкомолекулярный поли(N-изопропилакриламид);
ПВП	поли(N-винилпирролидон);
ПВКЛ	поли(N-винилкапролактама);
ПНИПАМ	поли(N-изопропилакриламид);
ПЭГ, ПЭГ-400	полиэтиленгликоль;
ППГ, ППГ-400	полипропиленгликоль;
ПЭО	полиэтиленоксид;
ПЭТФ	полиэтилентерефталат;
ТМ ДСК	температурно-модуляционная ДСК;
ЧДА	чувствительный к давлению адгезив; чувствительная к давлению адгезия;
a	средний размер сегмента полимерной цепи;
b	ширина плёнки адгезива;
D	коэффициент самодиффузии;
E_c	энергия когезии;
f_v	доля свободного объёма смеси или её компонента;
G'	динамический модуль упругости ;
G''	модуль потерь;
K_H^+	равновесная константа образования сетчатого комплекса;
l	толщина слоя или плёнки адгезива;

N	степень полимеризации;
N	число сегментов, размером a , в полимерной цепи;
M_n	среднечисловая молекулярная масса;
M_w	средневесовая молекулярная масса;
$M_{ПЭГ}$	молекулярная масса макромолекулы ПЭГ;
$M_{ПВКЛ}$	молекулярная масса мономерного звена ПВКЛ;
$M_{ПНИПАМ}$	молекулярная масса мономерного звена ПНИПАМ;
P	сила отслаивания плёнки адгезива от поверхности субстрата, Н/м;
p/p_s	парциальное давление водяного пара;
RH	относительная влажность;
T_c	температура холодной кристаллизации ПЭГ;
T_g	температура стеклования;
T_m	температура плавления;
$\tan\delta$	тангенс угла механических потерь;
V	мольный свободный объём, приходящийся на одно полимерное звено;
W_a	работа разрушения адгезионного соединения (площадь под кривой напряжение – деформация в эксперименте по зондированию липкости);
w	массовая доля компонентов смеси;
[ОН]	мольная концентрация ОН групп;
[ПВКЛ]	мольная концентрация мономерных звеньев ПВКЛ;
[ПНИПАМ]	мольная концентрация мономерных звеньев ПНИПАМ;
[ПОЛ]	мольная концентрация мономерных звеньев полимера;
α	степень диссоциации сетчатого комплекса ПВП – ПЭГ;
χ	параметр взаимодействия Флори-Хаггинса;
γ	относительная сорбция паров воды в интервале изменения относительной влажности;
ΔC_p	изменение теплоёмкости при температуре стеклования;
ΔE_c	энергия активации процесса холодной кристаллизации;
ΔG_H^+	свободная энергия образования сетчатого комплекса ПВП – ПЭГ;
ΔH_m	теплота плавления;
ΔS_m	изменение энтропии при плавлении ПЭГ;
δ	средняя величина поверхностной энергии полимерного кристалла;

ε	максимальное удлинение плёнки адгезива при растяжении до разрыва;
η	вязкость, Па·с;
φ	объёмная доля;
ρ	плотность смеси, г/см ³ ;
σ	напряжение при одноосном растяжении плёнки, Па;
σ_b	напряжение растяжения плёнки, Па;
σ_{\max}	максимальное усилие отрыва штока от поверхности адгезива в эксперименте по зондированию липкости, МПа;
τ	напряжение сдвига, Па;
τ	время запаздывания или релаксации, сек;
τ_y	предел текучести (Па);
ω	частота деформации, Гц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Benedek I., Pressure-Sensitive Adhesives and Applications; Marcel Dekker. Inc.: New York, Basel, **2004**, pp. 161-320
2. Everaerts A.I. and Clemens L.M., Pressure sensitive adhesives, In Adhesion Science and Engineering – 2, Surfaces, Chemistry and Applications, Chaudhury, M. and Pocius, M.V., Eds.; Elsevier: Boston – London – New York – Paris – Tokyo, **2002**, 465-534
3. Benedek I., and Feldstein M.M., Eds.; Technology of Pressure-Sensitive Adhesives and Products, Handbook of pressure-sensitive adhesives and products, CRC Press – Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL., USA, **2009**, pp. 2-1 – 11-21
4. Benedek I. and Feldstein M.M., Eds.; Applications of Pressure-Sensitive Products, Handbook of pressure-sensitive adhesives and products, CRC Press – Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL., USA, **2009**, pp. 1-1 – 8-94
5. Berker A., Rheology for adhesion science and technology, In Adhesion Science and Engineering – 1, The mechanics of adhesion, Dillard D.A. and Pocius A.V., Eds.; Elsevier: Boston – London – New York – Paris – Tokyo, **2002**, 443-498
6. Yarusso, D.J., Effect of rheology on PSA performance, In Adhesion Science and Engineering – 1, The mechanics of adhesion, Dillard D.A. and Pocius A.V., Eds.; Elsevier: Boston – London – New York – Paris – Tokyo, **2002**, 499-534
7. Benedek I. and Feldstein M.M., Eds.; Fundamentals of Pressure Sensitivity, Handbook of pressure-sensitive adhesives and products, CRC Press – Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL., USA, **2009**, pp. 1-1 – 11-62
8. Feldstein M.M., Siegel R.A. Molecular and nanoscale factors governing pressure-sensitive adhesion strength of viscoelastic polymers. *J Polym Sci Part B Polym Phys* **2012**;50:739–772.
9. Tsuchida E, Abe K. Interactions between macromolecules in solution and intermacromolecular complexes. *Adv Polym Sci* **1982**;45:1–119.
10. Antipina A.D., Papisov I.M., Kabanov V.A. Critical chain dimension for cooperative interaction of poly(ethylene glycol) with polymethacrylic acid (in Russian). *Vysokomol Soyed B* **1970**; 12:329–31.
11. Kabanov V.A., Papisov I.M.. Formation of complexes between complementary synthetic polymers and oligomers in dilute solution. Review. *Polym Sci USSR* 1979;21:261–307. *Soyed A* **1979**;21:243–81.
12. Papisov I.M., Litmanovich A.A.. Intermolecular reactions. In: Platé N.A., Litmanovich A.D., Noah O.V., editors. *Macromolecular reactions*. Chichester: John Wiley & Sons; **1995**. p. 283–344.
13. Baranovsky V.Yu., Litmanovich A.A., Papisov I.M., Kabanov V.A.. Quantitative studies of interaction between complementary polymer and oligomers in solution. *Eur Polym J* **1981**;17:669–79.
14. Zezin A.B., Lutsenko V.V., Rogacheva V.B., Aleksina O.A., Kalyuzhnaya R.I., Kabanov V.A., Kargin V.A. Cooperative interactions between synthetic polyelectrolytes in aqueous solutions. *Polym Sci USSR* **1972**;14:857–65. *Vysokomol Soyed A* 1972;14:772–9.
15. Papisov I.M., Litmanovich A.A. Molecular recognition in inter-polymer interactions and matrix polyreactions. *Adv Polym Sci* 1989;90:139–79.
16. Litmanovich A.A., Papisov I.M., Kabanov V.A. Selectivity of complex formation between macromolecules and its usage for the composition fractionation. *Polym Sci USSR* 1980;22:1297–302. *Vysokomol Soyed A* **1980**;22:1180–4.
17. Rogacheva V.B., Zezin A.B., Kargin V.A. Interaction of polymeric acids with polybase salts (in Russian). *Vysokomol Soyed B* **1970**;12:826–30.
18. Lutsenko V.V., Zezin A.B., Lopatkin A.A. Statistical model of cooperative reaction between weak polyelectrolytes. *Polym Sci USSR* 1974;16:2819–26. *Vysokomol Soyed A*

- 1974**;16:2429–34.
- 19 Lutsenko V.V., Zezin A.B., Kalyuzhnaya R.I. Thermodynamics of polyelectrolyte cooperative interaction in aqueous solutions. *Polym SciUSSR* 1974;16:2797–805. *Vysokomol Soyed A* **1974**;16:2411–17.
 - 20 Zezin A.B., Lutsenko V.V., Izumrudov V.A., Kabanov V.A. The cooperation characteristics between polyelectrolytes during their reactions. *Polym Sci USSR* **1974**;16:694–8. *Vysokomol Soyed A* **1974**;600–4.
 - 21 Aleksina O.A., Papisov I.M., Zezin A.B. Separation of polymer–polymer complexes. *J Membr Sci* **1971**;13:1199–205.
 - 22 Tsuchida E, Osada Y. The role of the chain length in the stability of polyion complexes. *Makromol Chem* **1974**;175:593–601.
 - 23 Lumry R, Rajender S. Enthalpy–entropy compensation phenomena in water solutions of proteins and small molecules: a ubiquitous property of water. *Biopolymers* **1970**;9:1125–227.
 - 24 Khutoryanskiy V.V., Staikos G, editors. Hydrogen-bonded interpolymer complexes: formation, structure and applications. WorldScientific Publishing Co.; **2009**. p. 366.
 - 25 Tünemann A.F., Müller M, Dautzenberg H, Joanny J.F., Löwen H. Polyelectrolyte complexes. *Adv Polym Sci* **2004**;166:113–71.
 - 26 Jiang M, Li M, Xiang M, Zhou H. Interpolymer complexation and miscibility enhancement by hydrogen bonding. *Adv Polym Sci* **1999**;146:121–96.
 - 27 Zhang G, Jiang M, Zhu L, Wu C. Intermacromolecular complexation because of specific interactions: 11. Ionic interaction complexation and its comparison with hydrogen-bonding complexation. *Polymer* **2001**;42:151–9.
 - 28 Philippova O.E., Khokhlov A.R.. Polyelectrolyte/ionomer behavior of polymer gels. In: Osada Y, Khokhlov A.R., editors. *Polymer gels and networks*. New York: Marcel Dekker Inc.; **2001**. p. 163–75.
 - 29 Kabanov V.A., Zezin A.B. Soluble interpolymeric complexes as a new class of synthetic polyelectrolytes. *Pure Appl Chem* **1984**;65:343–54.
 - 30 Ikkala O, Brinke G. Functional materials based on self-assembly of polymeric supramolecules. *Science* **2002**; 295:2407–9.
 - 31 Kabanov V.A. Polyelectrolyte complexes in solution and in condensed phase. *Russ Rev Chem* **2005**; 74:3–20.
 - 32 Jaber J.A., Schlenoff J.B. Mechanical properties of reversibly crosslinked ultrathin polyelectrolyte complexes. *J Am Chem Soc* **2006**;126:2940–7.
 - 33 Kiseleva T.I., Shandryuk G.A., Khasbiullin R.R., Shcherbina A.A., Chalykh A.E., Feldstein M.M. Phase state of polyelectrolyte complexes based on blends of acrylic copolymers. *J Appl Polym Sci* **2011**;122:2926–43.
 - 34 Iliopoulos I, Audebert R. Polymer complexes stabilized through hydrogen bonds: a semi quantitative theoretical model. *J Polym Sci Part B Polym Phys* **1988**;26:2093–112.
 - 35 Iliopoulos I, Audebert R. Complexation of acrylic acid copolymer with polybases: importance of cooperative effects. *Macromolecules* **1991**;24:2566–75.
 - 36 Bershtein V.A., Egorov V.M. Differential scanning calorimetry of polymers. New York: Horwood; **1994**. p. 253pp.
 - 37 Borue V.Yu., Erukhimovich I.Ya. A statistical theory of globular polyelectrolyte complexes. *Macromolecules* **1990**;23:3625–32.
 - 38 Lifshitz I.M., Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R. Some problems of the statistical physics of polymer chains with volume interactions. *RevMod Phys* **1978**;50:683–713.
 - 39 Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R. Statistical physics of macromolecules. New York: American Institute of Physics; **1994**. p. 350pp.
 - 40 Dautzenberg H. Polyelectrolyte complex formation in highly aggregating systems. 1. Effect of salt. Polyelectrolyte complex formation in the presence of NaCl. *Macromolecules* **1997**;30:7810–5.

- 41 Hayashi Y, Ullner M, Linse P. Complex formation in solutions of oppositely charged polyelectrolytes at different polyion compositions and salt content. *J Phys Chem B* **2003**;107:8198–207.
- 42 de Vasconcelos C.L., Bezerril P.M., Effect of molecular weight and ionic strength on the formation of polyelectrolyte complexes based on poly(methacrylic acid) and chitosan. *Biomacromolecules* **2006**;7:1245–52.
- 43 Benedek I. Development and manufacture of pressure sensitive products. Marcel Dekker, **1997**. P. 91.
- 44 Developments in Pressure-Sensitive Products / Ed. by I. Benedek. Boca Raton; London; New York: CRC Taylor and Francis, **2006**.
- 45 Бу С. в сб.: Полимерные смеси / под ред. Пола Д. и Ньюмена С. М.:Мир.**1981**. с.282-332.
- 46 Вакула В.Л., Притыкин Л.М. Физическая химия адгезии полимеров. М.:Химия, **1984**. с. 242.
- 47 Воюцкий С.С., Аутогезия и адгезия высокополимеров М.: Ростехиздат, **1960**. с.211.
- 48 McBain J.W., Hopkins D.G. J. // *Phys. Chem.* **1925**. V. 29. P. 188.
- 49 Packham D.E. Some contributions of surface analysis to the development of adhesion theories // *J. of Adh.* **2008**. Vol. 84. P. 240-265.
- 50 «Адгезия» сборник под ред. Дебройна Н. и Гувинка Р., М., **1954**
- 51 Jennings C.W. // *J.Adhesion*, **1972**. V. 4. P. 25.
- 52 Кинлок Э. Адгезия и адгезивы: Наука и технология: пер. с англ. М: Мир.**1991**. 484с.
- 53 Fanconi B., Devreis K., Smith R. // *Polymer*. **1982**. V. 23. № 76. P. 1027.140
- 54 Packham D. E. Surface roughness and adhesion in // *Adhesion Science and engineering-2 ed.* A.V. Pocius Elsevier. **2002**. chapter 7.
- 55 Arhand C., Creton C. Role of surface roughness in controlling the adhesion of a soft adhesive on a hard surface // *C.R. Acad. Sci.,1, Serie IV.* **2000**. P. 1-8.
- 56 Creton C., Leibler L. How does tack depend on time of contact and contact pressure? // *J. Pol. Sci.; Polymer Phys. Ed.* **1996**. Vol. 34. P. 545.
- 57 Persson B.N.J., Albohr O., Creton C. Contact area between a viscoelastic solid and a hard, randomly rough, substrate // *J. of Chem. Phys.* **2004**. V.120. № 18. P. 8779-8793.
- 58 Hui C.Y., Lin Y.Y., Creton, C. Bonding of a Viscoelastic Periodical Rough Surface to a Rigid Layer // *J. of Pol. Sci.: Part B: Polymer Physics.* **2002** Vol. 40. P. 545-561.
- 59 Zosel A. The effect of bond formation on the tack of polymers // *J. Adh. Sci.Technol.* **1997**. Vol. 11. № 11. P. 1447-1457.
- 60 Voyutskii S.S. // *Adhesive age* **1962**. V. 4. P. 30.
- 61 Voyutskii S.S., Markin Yu.I. Gorchakova U.M., Gul V.E. // *Adhesive age* **1965**. V. 8. № 11. P. 24.
- 62 Воюцкий С.С. Диффузионная теория адгезии высокополимеров друг к другу. // *Каучук и резина.* **1957** №7 с.23
- 63 Воюцкий С.С. Диффузионная теория адгезии. // *Высокомолекулярные соединения.* **1959**. Т. 1. с.230.
- 64 Воюцкий С.С. О роли диффузии и явлении адгезии высокополимеров друг к другу, доклады АН СССР **1955**. 105. с.1000.
- 65 Васенин Р.М. Адгезия полимеров. М.: Изд. АН СССР, **1963**. с.17-22.
- 66 Чалых А.Е., Алиев А.Д., Рубцов А.Е. Электронно-зондовый микроанализ в исследовании полимеров М.: Наука, **1990**. с . 192.
- 67 Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. с. 312
- 68 Schnell R., Stamm M. and Creton C. Mechanical properties of homopolymer interfaces: transition from simple pull-out to crazing with increasing interfacial width // *Macromolecules* **1999**. 32. P. 3420-3425.
- 69 Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Электрическая теория адгезии (прилипания) пленок к твердым поверхностям, Док. АН СССР **1948**. 61. с. 849.

- 70 Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Электрическая теория адгезии (прилипания) пленок к твердым поверхностям и ее экспериментальное обоснование //Успехи физических наук **1948**. 36. С. 387.
- 71 Дерягин Б.В., Кротова Н.А. Адгезия: Исследование в области прилипания и клеящего действия. – М.: Изд. АН СССР, **1949**. С. 244
- 72 Смилга В.П. / Двойной электрический слой на границе тел, обусловленный донорно-акцепторной связью // Докл. АН СССР. Т.138. №5. **1961**. с. 1147-1150.
- 73 Морозова Л.П., Кротова Н.А., Исследование характера адгезионной связи при склеивании двух высокомолекулярных соединений // Коллоидный ж. **1958**. 20. с. 59.
- 74 McLaren A.D. // J Polymer Sci **1948**. 3. P. 652.
- 75 McLaren A.D. // Symp. Adhesion and Adhesives. **1954**.
- 76 Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, **1974**. с. 392
- 77 Притыкин Л.М., Кардашов Д.А., Вакула В.Л. Мономерные клеи. М.: Химия, **1988**. 280 с.
- 78 Притыкин Л.М. Полимерные клеи в современной технике. Новосибирск. **1978**.
- 79 Гуль В.Е., Кудряшова Л.Л. Адгезия полимеров. Под ред. Козлова П.В. –М.: Изд. АН СССР, **1963**. с. 134.
- 80 Adamson A.W. Physical chemistry of surfaces: 5th ed. N.Y John Wiley&Sons, Inc. **1990**. P. 777.
- 81 Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров.-М.: Химия, **1976**. с. 415.
- 82 Duprè A. Theorie Mechanique de la Chaleur // Gantie **1869**. P. 309.
- 83 Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико- химические основы смачивания и растекания.- М.: Химия, **1976**. с.232.
- 84 Packham D.E. (Ed.) Handbook of Adhesion, 2-nd ed. Wiley **2005**
- 85 Feldstein M.M., Creton C. // Pressure-Sensitive Design, Theoretical Aspects / Ed. ByI. Benedek. Leiden; Boston: VSPBrill,**2006**. V. 1. Ch. 2.
- 86 Gent A.N. Schultz J.J. Effect of wetting liquids on the strength of viscoelastic material // J. of Adh. **1972**. 3. P. 281-294.
- 87 Chang E-P. Viscoelastic properties and windows of pressure – sensitive adhesives: Benedek, I., Feldstein M.M., Fundamentals of Pressure Sensitivity CRC – Taylor & Francis **2009**. Ch. 5. P. 5.1– 5.22.
- 88 Creton C., Roos A., Chiche A., Effect of the diblock content on the adhesive and deformation properties of PSAs based on styrenic block copolymers: Possart W. G., Adhesion: Current Research and Applications. Wiley-VCH, Weinheim, **2005**. P. 337–364.
- 89 Brown K., Hooker J. C., Creton C. Micromechanisms of Tack of Soft Adhesives Based on Styrenic Block Copolymer // Macromol. Mater. Eng. **2002**. 287 (3). P. 163–179.
- 90 Roos A., Creton C., Linear viscoelasticity and non-linear elasticity of block copolymer blends used as soft adhesives, Macromol. Symp. **2004**, 214, 147 – 156
- 91 Zosel A. The effect of fibrillation on the tack of PSA // Int. J. Adhes. Adhes. **1998**. Vol.18. №.4. P. 265 – 271.
- 92 Roos A., Creton C. Effect of the presence of Diblock Copolymer on the Non Linear Elastic and Viscoelastic Properties of Elastomeric Triblock Copolymers //Macromolecules **2005**. Vol.38. P. 7807 – 7818.
- 93 Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, **1974**. 392 с.
- 94 Тагер А.А. Физико-химия полимеров, М.: Научный мир, **2007**. 573 с.
- 95 Lakrout H., Sergot P., Creton C., Direct observation of cavitation and fibrillation in a probe tack experiment on model acrylic pressure sensitive adhesive, J. Adhesion, **1999**, 69, 307 – 359
- 96 FeldsteinM.M., LebedevaT.L., ShandryukG.A., IgoninV.E., AvdeevN.N., KulichikhinV.G., Stoichiometryofpoly(N-vinylpyrrolidone)-poly(ethyleneglycol) complex, Polym. Sci., Ser. A, **1999**, 41 (8), 867

- 97 Yarusso D.J., Effect of Rheology on PSA Performance/ in: Dillard D.A., Pocius A.V. // *The Mechanics of Adhesion*, Elsevier **2002**. P. 499 – 534.
- 98 Dahlquist C.A. *Pressure-Sensitive Adhesives*: Patrick R.L., *Treatise on Adhesion and Adhesives*.- N.Y.M. Dekker, **1969**. Vol. 2. P.219 – 260.
- 99 Derail, C.; Marin, G. Role of Viscoelastic Behavior of Pressure Sensitive Adhesives in the Course of Bonding and Debonding Processes: Benedek, I.; Feldstein M.M., *Fundamentals of Pressure Sensitivity*, CRC – Taylor & Francis, **2009**. Ch. 4. P. 4.1–4.26.
- 100 Gdalin B.E., Bermesheva E.V., Shandryuk G.A., Feldstein M.M. Effect of temperature on probe tack adhesion: Extension of the Dahlquist criterion of tack. // *J. Adhesion* **2011**. 87 №. 2. P.111 – 138.
- 101 Brown K., Hooker J. C., Creton C. Micromechanisms of Tack of Soft Adhesives Based on Styrenic Block Copolymer // *Macromol. Mater. Eng.* **2002**. 287 (3). P. 163–179.
- 102 Parg R. VPKA 8896: A new Short Term Tackifier in Peroxide-Cured EPDM Applications // *Leverkusen, KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe*. **2001**. Vol. 54. №11. P. 604-611.
- 103 Dale W.C., Paster M.D., Haynes J.K. Mechanical Properties of Acrylic Pressure Sensitive Adhesives and Their Relationships to Industry Standard Testing. *The Journal of Adhesion*. **1989**, 31:1-20.
- 104 Creton, C.; Hu, G.; Deplace, F.; Morgret, L.; Shull, K.R., Large-Strain Mechanical Behavior of Model Block Copolymer Adhesives, *Macromolecules* **2009**, 42, 7605–7615
- 105 Derail C., Marin G., Rheology of hot-melt PSAs: Influence of polymer structure, in: Possart W. (ed.): *Adhesion – Current Research and Application*, WILEY-VCH, Weinheim, chap. 16, **2005**
- 106 Feldstein M.M., Kulichikhin V.G., Kotomin S.V., Borodulina T.A., Novikov M.B., Roos A., Creton C., Rheology of Poly(N-vinyl pyrrolidone)-Poly(ethylene glycol) Adhesive Blends under Shear Flow, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 100, 522 – 537
- 107 Feldstein M.M. // *Handbook of Pressure Sensitive Adhesives and Products* / Ed. by I.Benedek, M.M. Feldstein CRC Taylor and Francis, New York **2009**. V. 1. Ch. 7.
- 108 Ghosh T.K., Pfister W.R., Yum S.I. *Transdermal and Topical Drug Delivery Systems*. Interpharm Press Inc., **1997**
- 109 Deplace F., Carelli C., Mariot S., Retsos H., Chateauminois A., Ouzine K., Creton C. Fine Tuning the Adhesive Properties of a Soft Nanostructured Adhesive with Rheological Measurements, *J. of Adh.* **2009**, 85:18-54
- 110 Creton, C., Fabre, P., Tack .*The Mechanics of Adhesion* , Dillard D. A., Pocius A.V. (Eds.) Elsevier, Amsterdam, **2002**. Vol. 1. P. 535–576.
- 111 Roos A., Creton C., Novikov M.B., Feldstein M.M. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **2002**. V. 40. P. 2395.
- 112 Novikov M.B., Roos A., Creton C., Feldstein M.M. // *Polymer*. **2003**. V. 44. < 12. P. 3559.
- 113 Фельдштейн М.М., Лебедева Т.Л., Шандрюк Г.А., Котомин С.В., Купцов С.А., Игонин В.Е., Гроховская Т.Е., Куличихин В.Г. // *Высокомолекулярные соединения А*. **1999**. Т. 41 №8 с.1316
- 114 Фельдштейн М.М., Лебедева Т.Л., Шандрюк Г.А., Игонин В.Е., Авдеев Н.Н., Куличихин В.Г. // *Высокомолекулярные соединения А*. **1999**. Т. 41 №8 с.1331
- 115 Li Y., Zhang R., Chen H., Zhang J., Suzuki R., Ohdaira T., Feldstein M.M., Jean Y.C. // *Biomacromolecules*. **2003**. V. 4. P. 1856.
- 116 Feldstein M.M. // *Polymer*. **2001**. V. 42. 18. P. 7719.
- 117 Кабанов В.А. // *Высокомолекулярные соединения А*. **1999**. Т. 36 № 2 с.183
- 118 Vartapetian R.Sh., Khozina E.V., Karger J., Geschke D., Rittig F., Feldstein M.M., Chalykh A.E. // *Macromol.Chem. Phys.* **2001**. V. 202. < 12. P. 2648.
- 119 Feldstein M.M., Kuptsov S.A., Shandryuk G.A., Platé N.A. // *Polymer*. **2001**. V. 42. № 3. P. 981.
- 120 Feldstein M.M., Roos A., Chevallier C., Creton C., Dormidontova E.D. // *Polymer*. **2003**. V. 44. № 6. P. 1819.

- 121 Bairamov D.F., Chalykh A.E., Feldstein M.M., Siegel R.A., Platé N.A. Water Transport in Synthetic Polymers / Ed. by Iordanskii A.L., Starzev O.V., Zaikov G.E. New York: Nova Science Publ. **2003**. Ch. 3. P. 55.
- 122 Чалых А.Е., Байрамов Д.Ф., Герасимов В.К., Чалых А.А., Фельдштейн М.М. // Высокомолекулярные соединения А. **2003**. Т. 43 № 12 с.2141
- 123 Bairamov D.F., Chalykh A.E., Feldstein M.M., Siegel R.A. // Macromol. Chem. Phys. **2002**. V. 203. № 18. P. 2674.
- 124 Feldstein M.M., Shandryuk G.A., Platé N.A. // Polymer. **2001**. V. 42. № 3. P. 971.
- 125 Chalykh A.A., Chalykh A.E., Novikov M.B., Feldstein M.M. // J. Adhesion. **2002**. V. 78. № 8. P. 667.
- 126 Kaelble D.H. // Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology / Ed. by Satas D., Warwick, Rhode Island, Satas and Associates, **1999**. Ch. 6. P. 87.
- 127 Lakrout H., Sergot P., Creton C. // J. Adhesion. **1999**. V. 69. P. 307.
- 128 De Gennes P.G. // J. Chem. Phys. **1971**. V. 55. P. 572.
- 129 Feldstein M.M., Chalykh A.E., Vartapetian R.Sh., Kotomin S.V., Bairamov D.F., Borodulina T.A., Chalykh A.A., Geschke D. // Proc. 23 Annual Meeting Adhesion Soc. Myrtle Beach, USA, **2000**. P. 54.
- 130 Novikov M.B., Gdalin B.E., Anosova J.V., Feldstein M.M., Stress relaxation during bond formation and adhesion of pressure sensitive adhesives, J. Adhesion **2008** V 84, P 164
- 131 Feldstein M.M., Kulichikhin V.G., Kotomin S.V., Borodulina T.A., Novikov M.B., Roos A., and Creton C., Rheology of poly(N-vinyl pyrrolidone)-poly(ethylene glycol) adhesive blends under shear flow, J. Appl. Polym. Sci., **2006**. V 100, P 522,
- 132 Kamperman, M. and Synytska, A., Switchable adhesion by chemical functionality and topography, J. Mater. Chem. **2012**, 22, 19390-19401
- 133 Moerkerke, R.; Koningsveld, R.; Berghmans, H.; Dušek, K.; Šolc, K. Phase Transitions in Swollen Networks, Macromolecules **1995**, 28, 1103-1107.
- 134 Van Durme K, Verbrugghe S, Du Prez FE and Van Mele B, Influence of Poly(ethylene oxide) Grafts on Kinetics of LCST Behavior in Aqueous Poly(N-vinylcaprolactam) Solutions and Networks Studied by Modulated Temperature DSC, Macromolecules **2004**, 37(3), 1054-1061
- 135 Van Durme K., Van Assch G. and Van Mele B., Kinetics of Demixing and Remixing in Poly(N-isopropylacrylamide) – Water Studied by Modulated Temperature DSC, Macromolecules **2004**, 37, 9596-9605
- 136 Afroze F., Nies E. and Berghmans H. Phase transitions in the system poly(N-isopropylacrylamide)/water and swelling behaviour of the corresponding networks, J. Mol. Struct. **2000**, 554, 55–68
- 137 Zheng Q. and Pan CY, Preparation and characterization of dendrimer-star PNIPAAm using dithiobenzoate-terminated PPI dendrimer via RAFT polymerization, Eur Polym J **2006**, 42(4), 807-814
- 138 Schäfer-Soenen, H.; Moerkerke, R.; Berghmans, H.; Koningsveld, R.; Dušek, K. and Šolc, K. Zero and Off-Zero Critical Concentrations in Systems Containing Polydisperse Polymers with Very High Molar Masses. 2. The System Water–Poly(vinyl methyl ether), Macromolecules **1997**, 30, 410-416
- 139 Moerkerke, R.; Meeussen, F.; Berghmans, H.; Koningsveld, R.; Mondelaers, W.; Schacht, E.; Dušek, K. and Šolc, K. Phase Transitions in Swollen Networks. 3. Swelling Behavior of Radiation Cross-Linked Poly(vinyl methyl ether) in Water, Macromolecules **1998**, 31, 2223-2229
- 140 Meeussen F, Bauwens Y, Moerkerke R, Nies E. and Berghmans H. Molecular complex formation in the system poly(vinyl methyl ether)/water, Polymer **2000**, 41(10), 3737-3743
- 141 Swier S, Van Durme K. and Van Mele B., Modulated-temperature differential scanning calorimetry study of temperature-induced mixing and demixing in

- poly(vinylmethylether)/water, *J Polym Sci, Polym Phys* **2003**, 41(15), 1824-1836
- 142 Aseyev V., Tenhu H., and Winnik F.M., Non-ionic Thermoresponsive Polymers in Water, *Adv Polym Sci*, **2011**, 242, 29–89
- 143 Aseyev V.O., Tenhu H. and Winnik F., Temperature dependence of the colloidal stability of neutral amphiphilic polymers in water, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, 196, 1-85
- 144 Kano M. and Kokufuta E, On the Temperature-Responsive Polymers and Gels Based on N-Propylacrylamides and N-Propylmethacrylamides, *Langmuir* **2009**, 25(15), 8649-8655
- 145 Maeda Y, Nakamura T. and Ikeda I., Changes in the Hydration States of Poly(N-alkylacrylamide)s during Their Phase Transitions in Water Observed by FTIR Spectroscopy, *Macromolecules* **2001**, 34(5), 1391-1399
- 146 Maeda Y, Nakamura T and Ikeda I., Changes in the Hydration States of Poly(N-n-propylmethacrylamide) and Poly(N-isopropylmethacrylamide) during Their Phase Transitions in Water Observed by FTIR Spectroscopy, *Macromolecules* **2001**, 34(23), 8246-8251
- 147 Katsumoto Y, Tanaka T, Sato H. and Ozaki Y, Conformational Change of Poly(N-isopropylacrylamide) during the Coil–Globule Transition Investigated by Attenuated Total Reflection/Infrared Spectroscopy and Density Functional Theory Calculation , *J Phys Chem A* **2002**, 106(14), 3429-3435
- 148 Ramon O, Kesselman E, Berkovici R, Cohen Y. and Paz Y, Attenuated total reflectance/fourier transform infrared studies on the phase-separation process of aqueous solutions of poly(n-isopropylacrylamide), *J Polym Sci, Polym Phys* **2001**, 39(14), 1665-1677
- 149 Paz Y, Kesselman E, Fahoum L, Portnaya I. and Ramon O, The interaction between poly(N-isopropylacrylamide) and salts in aqueous media: The “salting-out” phenomenon as studied by attenuated total reflection/fourier transform infrared spectroscopy, *J Polym Sci Polym Phys* **2004**, 42(1), 33-46
- 150 Widom B, Bhimalapuram B. and Koga K, Comment on “The Hydrophobic Effect”, *Phys Chem Chem Phys* **2003**, 5, 3085
- 151 Yushmanov P. V., Furó I. and Iliopoulos I., Kinetics of Demixing and Remixing Transitions in Aqueous Solutions of Poly(N-isopropylacrylamide): A Temperature-Jump ¹H NMR Study, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006**, 207(21), 1972–1979
- 152 Van Durme K., Van Assch G. and Van Mele B., Kinetics of Demixing and Remixing in Poly(N-isopropylacrylamide) – Water Studied by Modulated Temperature DSC, *Macromolecules* **2004**, 37, 9596-9605
- 153 Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*; Elsevier: London, **2011**; Vol. 3.
- 154 Tanford C., *The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes*. Wiley, New York, **1973**
- 155 Ben-Naim A. *Hydrophobic interactions*. Plenum, New York, 1980
- 156 Franks F, Reid DS In: Franks F (Ed.) *Water. A comprehensive treatise*. Plenum, New York, **1975**
- 157 Molyneux P, *Water-soluble synthetic polymers: properties and behavior*. CRC, Boca Raton, FL, **1985**
- 158 Molyneux P., *The hydrophobic interaction*, In: Franks F (Ed.) *Water. A comprehensive treatise*. Plenum Press, New York, **1975**, pp 1-94
- 159 Chandler D, *Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly*, *Nature* **2005**, 437, 640-647
- 160 Southall NT, Dill K.A. and Haymet ADJ., *A View of the Hydrophobic Effect*, *J Phys Chem B* **2002**, 106(3), 521-533
- 161 Rakshit S, Saha R, Chakraborty A and Pal SK, *Effect of hydrophobic interaction on structure, dynamics, and reactivity of water*, *Langmuir* **2013**, 29(6), 1808-1817.
- 162 Ben-Naim A, *Water and aqueous solutions: introduction to a molecular theory*. Plenum, New York **1974**

- 163 Ben-Naim A, Molecular theory of water and aqueous solutions. Part I: understanding water. World Scientific Publishing, Singapore, **2009**
- 164 Krieg E., Bastings M. M. C., Besenius P., and Rybtchinski B., Supramolecular Polymers in Aqueous Media, *Chem. Rev.*, **2016**, 116(4), 2414–2477
- 165 Malcolm, G. N. and Rowlinson, J. S. Thermodynamic properties of aqueous solutions of polyethylene glycol, polypropylene glycol, and dioxane, *Trans. Faraday Soc.* **1953**, 53, 921-931.
- 166 Saeki, S.; Kuwahara, N.; Nakata, M and Kaneko, M. Upper and lower critical solution temperatures in poly (ethylene glycol) solutions, *Polymer* **1976**, 17(6), 685-689
- 167 Bae, Y. C.; Lambert, S. M.; Soane, D. S. and Prausnitz, J. M. Cloud-point curves of polymer solutions from thermo-optical measurements, *Macromolecules* **1991**, 24(15), 4403-4407.
- 168 Cook, R. L.; King, H. E. and Peiffer, D. G. Pressure-induced crossover from good to poor solvent behavior for polyethylene oxide in water, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 69, 3072.
- 169 Matsuyama, A. and Tanaka, F. Theory of solvation-induced reentrant phase separation in polymer solutions, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 65, 341.
- 170 Tasaki, K. Poly(oxyethylene)–Water Interactions: A Molecular Dynamics Study, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118(35), 8459-8469.
- 171 Dubovik A.S., Makhaeva E.E., Grinberg V.Ya. and Khokhlov A.R., Energetics of Cooperative Transitions of N-Vinylcaprolactam Polymers in Aqueous Solutions, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 915–928
- 172 Li L., Thermal Gelation of Methylcellulose in Water: Scaling and Thermoreversibility, *Macromolecules* **2002**, 35(15), 5990-5998.
- 173 Tager, A.A.; Safronov, A.P.; Sharina, S.V. and Galaev, I.Yu., Thermodynamic study of poly(N-vinyl caprolactam) hydration at temperatures close to lower critical solution temperature, *Colloid Polym. Sci.* **1993**, 271, 868-872
- 174 Kirsh Yu.E., Sus' T.A., Karaputadze T.M., Kobayakov V.V., Sinitzin L.A. and, Ostrovskii S.A., Peculiarities of complex formation and conformation transitions of polvinylcaprolactam macromolecules in water solutions, *Vysokomol. Soed.* **1979**, 21, 2734.
- 175 Kirsh, Y.E.; Yanul, N.A. and Kalninsk, K.K. Structural transformation and water associate interactions in poly-N-vinylcaprolactam – water system, *Eur. Polym. J.* **1999**, 35, 305-316
- 176 Lo Verso F., Likos C.N., End-functionalized polymers: Versatile building blocks for soft materials, *Polymer* **2008**, 49, 1425-1434
- 177 Kujawa P., Tanaka F., and Winnik F.M., Temperature-Dependent Properties of Telechelic Hydrophobically Modified Poly(N-isopropylacrylamides) in Water: Evidence from Light Scattering and Fluorescence Spectroscopy for the Formation of Stable Mesoglobules at Elevated Temperatures, *Macromolecules* **2006**, 39, 3048-3055
- 178 Pham, Q. T.; Russel, W. B.; Thibeault, J. C. and Lau, W. Micellar Solutions of Associative Triblock Copolymers: The Relationship between Structure and Rheology, *Macromolecules* **1999**, 32(15), 5139-5146
- 179 Pham, Q. T.; Russel, W. B.; Thibeault, J. C.; and Lau, W. Micellar Solutions of Associative Triblock Copolymers: Entropic Attraction and Gas–Liquid Transition, *Macromolecules* **1999**, 32(9), 2996-3005
- 180 Beaudoin, E.; Hiorns, R. C.; Borisov, O. and Francois, J. Association of Hydrophobically End-Capped Poly(ethylene oxide). 1. Preparation of Polymers and Characterization of Critical Association Concentrations, *Langmuir* **2003**, 19(6), 2058-2066
- 181 Francois, J.; Beaudoin, E; and Borisov, O. Association of Hydrophobically End-Capped Poly(ethylene oxide). 2. Phase Diagrams, *Langmuir* **2003**, 19(4), 10011-10018.
- 182 Meng, X.-X. and Russel, W. B. Structure and Size of Spherical Micelles of Telechelic Polymers, *Macromolecules* **2005**, 38(4), 593-600
- 183 Yekta, A.; Xu, B.; Duhamel, J.; Adiwidjaja, H. and Winnik, M. A. Fluorescence Studies of Associating Polymers in Water: Determination of the Chain end Aggregation Number and a

- Model for the Association Process, *Macromolecules* **1995**, 28(4), 956-966.
- 184 Xu, B.; Yekta, A.; Li, L.; Masoumi, Z. and Winnik, M. A. Rheological behavior of hydrophobically modified hydroxyethyl cellulose solutions: A linear viscoelastic model, *Colloids Surf. A* **1996**, 112(2-3), 239-250.
- 185 Chassenieux, C.; Nicolai, T.; Durand, D.; Francois, J. *Macromolecules* **1998**, 31(12), 4035-4037
- 186 Beaudoin, E.; Borisov, O.; Lapp, A.; Billon, L.; Hiorns, R. C. and Francois, J. ^1H NMR Study of the Association of Hydrophobically End-Capped Poly(ethylene oxide), *Macromolecules* **2002**, 35(12), 7436-7447
- 187 Beaudoin, E.; Gourier, C.; Hiorns, R. C. and Francois, J. Structure and Properties of Hydrophobically End-Capped Poly(ethylene Oxide) Solutions in the Presence of Monovalent and Divalent Cations, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 251(2), 398-406.
- 188 Okada Y. and Tanaka F., Cooperative Hydration, Chain Collapse, and Flat LCST Behavior in Aqueous Poly(N-isopropylacrylamide) Solutions, *Macromolecules* **2005**, 38, 4465-4471
- 189 Kujawa, P.; Segui, F.; Shaban, S.; Diab, C.; Okada, Y.; Tanaka, T. and Winnik, F. M. Impact of End-Group Association and Main-Chain Hydration on the Thermosensitive Properties of Hydrophobically Modified Telechelic Poly(N-isopropylacrylamides) in Water, *Macromolecules* **2006**, 39(1), 341-348
- 190 Kujawa, P. and Winnik, F. M. Volumetric Studies of Aqueous Polymer Solutions Using Pressure Perturbation Calorimetry: A New Look at the Temperature-Induced Phase Transition of Poly(N-isopropylacrylamide) in Water and D_2O , *Macromolecules* **2001**, 34(12) 4130-4135
- 191 Cao, Z.; Liu, W.; Gao, P.; Yao, K.; Li, H. and Wang, G. Toward an understanding of thermoresponsive transition behavior of hydrophobically modified N-isopropylacrylamide copolymer solution *Polymer* **2005**, 46(14), 5268-5277
- 192 Chung, J. E.; Yokoyama, M.; Suzuki, K.; Aoyagi, T.; Sakurai, Y. and Okano, T. Reversibly thermo-responsive alkyl-terminated poly(N-isopropylacrylamide) core-shell micellar structures, *Colloids Surf. B Interfaces* **1997**, 9(1-2), 37-48.
- 193 Winnik, F. M.; Davidson, A. R.; Hamer, G. K. and Kitano, H. Amphiphilic poly(N-isopropylacrylamides) prepared by using a lipophilic radical initiator: synthesis and solution properties in water, *Macromolecules* **1992**, 25(7), 1876-1880
- 194 Winnik, F. M.; Adronov, A. and Kitano, H. Pyrene-labeled amphiphilic poly-(N-isopropylacrylamides) prepared by using a lipophilic radical initiator: synthesis, solution properties in water, and interactions with liposomes, *Can. J. Chem.* **1995**, 73(11), 2030-2040.
- 195 Kujawa, P.; Watanabe, H.; Tanaka, F.; Winnik, F. M. Amphiphilic telechelic poly(N-isopropylacrylamide) in water: From micelles to gels, *Eur. Phys. J. E* **2005**, 17, 129
- 196 Alami, E.; Almgren, M.; Brown, W. and Francois, J. Aggregation of Hydrophobically End-Capped Poly(ethylene oxide) in Aqueous Solutions. Fluorescence and Light-Scattering Studies, *Macromolecules* **1996**, 29(6), 2229-2243
- 197 Kirsh, Y.E., *Water-soluble poly-N-vinylamides: synthesis and physicochemical properties*, Wiley: Chichester, **1998**
- 198 Kirsh, Yu.E., *Water-soluble poly(N-vinylamides) – microstructure, solvation, conformational state and complex formation in aqueous solutions*, *Prog. Polym. Sci.* **1993**, 18, 519-542
- 199 Maeda, Y.; Nakamura T. and Ikeda I., Hydration and Phase Behavior of Poly(N-vinylcaprolactam) and Poly(N-vinylpyrrolidone) in Water, *Macromolecules* **2002**, 35, 217-222
- 200 Cortez-Lemus N.A. and Licea-Claverie A., Poly(N-vinylcaprolactam, a comprehensive review on a thermoresponsive polymer becoming popular, *Prog. Polym. Sci.* **2016**, 53, 1-51
- 201 Meeussen, F.; Nies, E.; Berghams, H.; Verbrugghe, S.; Goethals, E.; Prez, F.D. Phase behavior of poly(N-vinyl caprolactam) in water, *Polymer* **2000**, 41, 8597-8602

- 202 Yanul, N.A.; Kirsh, Y.E.; Verrbrughe, S.; Goethals, E.J. and Du Prez, F.E. Thermoresponsive properties of poly(N-vinylcaprolactam)-poly(ethylene oxide) aqueous systems: Solutions and block copolymer networks. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202(9), 1700-1709
- 203 Shtanko, N.I.; Lequieu, W.; Goethals, E.J. and Du Prez, F.E. pH- and thermo-responsive properties of poly(N-vinylcaprolactam-co-acrylic acid) copolymers, *Polym. Int.* **2003**, 52(10), 1605-1610
- 204 Makhaeva, E.E.; Thanh, L.T.M.; Starodubtsev, S.G. and Khokhlov, A.R., Thermoshrinking behavior of poly(vinylcaprolactam) gels in aqueous solution, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 1973-1982
- 205 Verrbrughe, S.; Bernaerts, K. and Du Prez, F.E. Thermo-Responsive and Emulsifying Properties of Poly(N-vinylcaprolactam) Based Graft Copolymers, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204(9), 1217-1225
- 206 Spěváček, J.; Dybal, J.; Starovoytova, L.; Zhigunov, A. and Sedláková, Z. Temperature-induced phase separation and hydration in poly(N-vinylcaprolactam) aqueous solutions: a study by NMR and IR spectroscopy, SAXS, and quantum-chemical calculations, *Soft Matter*, **2012**, 8, 6110-6119
- 207 Zheng Q. and Pan CY, Preparation and characterization of dendrimer-star PNIPAAm using dithiobenzoate-terminated PPI dendrimer via RAFT polymerization, *Eur Polym J* **2006**, 42(4), 807-814
- 208 Okhapkin I.M.; Nasimova, I.R.; Makhaeva, E.E. and Khokhlov A.R. Effect of Complexation of Monomer Units on pH- and Temperature-Sensitive Properties of Poly(N-vinylcaprolactam-co-methacrylic acid), *Macromolecules* **2003**, 36, 8130-8138
- 209 Mikheeva, L.M., Grinberg, N.V., Mashkevich, A.Y., Grinberg, V.Y., Thanh, L.T.M., Makhaeva, E.E. and Khokhlov, A.R., Microcalorimetric study of thermal cooperative transitions in poly(N-vinylcaprolactam) hydrogels, *Macromolecules* **1997**, 30, 2693-2699.
- 210 Feldstein M.M., Dormidontova E.E. and Khokhlov A.R., Pressure sensitive adhesives based on interpolymer complexes, *Prog. Polym. Sci.* 2015, 42, 79-153
- 211 Makhaeva E.E.; Tenhu H. and Khokhlov A.R., Behaviour of poly(N-vinylcaprolactam) macromolecules in the presence of organic compounds in aqueous solution, *Polymer* **2000**, 41, 9139-9145
- 212 Sun, S. and Wu, P. Infrared Spectroscopic Insight into Hydration Behavior of Poly(N-vinylcaprolactam) in Water, *J. Phys. Chem. B*, **2011**, 115(40), 11609-11618
- 213 Heskins M. and Guillet J.E., Solution Properties of Poly(N-isopropylacrylamide), *J. Macromol. Sci.: Part A – Chem.* **1968**, 2, 8, 1441-1455
- 214 Halperin A., Kröger M. and Winnik F.M., Poly(N-isopropylacrylamide) Phase Diagrams: Fifty Years of Research, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 15342-15367
- 215 Dormidontova E.E., Influence of End Groups on Phase Behavior and Properties of PEO in Aqueous Solutions, *Macromolecules* 2004, 37, 7747-7761
- 216 Kamperman, M. and Synytska, A., Switchable adhesion by chemical functionality and topography, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 19390-19401
- 217 De las Heras Alarcón, C.; Pennadam, S. and Alexander, C., Stimuli responsive polymers for biomedical applications, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 276-285
- 218 Cunliffe D., de las Heras Alarcón C., Peters V., Smith J.R. and Alexander C., Thermoresponsive Surface-Grafted Poly(N-isopropylacrylamide) Copolymers: Effect of Phase Transitions on Protein and Bacterial Attachment, *Langmuir* **2003**, 19, 2888-2899
- 219 Akiyama Y., Kikuchi A., Yamato M. and Okano T., Ultrathin Poly(N-isopropylacrylamide) Grafted Layer on Polystyrene Surfaces for Cell Adhesion/Detachment Control, *Langmuir* **2004**, 20, 5506-5511
- 220 Mendez S., Andrzejewski B.P., Canavan H.E., Keller D.J., McCoy J.D., Lopez G.P. and J. G. Curro, Understanding the force-vs-distance profiles of terminally attached poly(N-isopropyl acrylamide) thin films, *Langmuir* **2009**, 25 (18), 10624-10632

- 221 Malham I.B. and Bureau L., Density Effects on Collapse, Compression, and Adhesion of Thermoresponsive Polymer Brushes, *Langmuir* **2010**, 26, 4762–4768
- 222 Svetushkina E., Puretskiy N., Ionov L., Stamm M. and Synytska A., A comparative study on switchable adhesion between thermoresponsive polymer brushes on flat and rough surfaces, *Soft Matter*, **2011**, 7, 5691–5696
- 223 Synytska A., Svetushkina E., Martina D., Bellmann C., Simon F., Stamm M., Creton C., Intelligent materials with tunable adhesion properties based on biocompatible comb-like polymer brushes, *Langmuir*, **2012**, 28(47), 16444–16454
- 224 O'Mahony J.; McCarthy, K.; E. Monaghan, A novel way to reversibly detackify PSA compositions using thermoresponsive polymers, PSTC (Pressure – Sensitive Tape Council), *Advanced Polymer Design for Adhesives*, **2007**
- 225 Davis R.L. and Register R.A., Coatings with thermally switchable surface energy produced from poly(ethylene oxide)-poly(dimethylsiloxane) block copolymer films. *J. Polym Sci Part B: Polym Phys* **2016**, 54(2), 135-140
- 226 Lazutin A.A., Govorun E.N., Vasilevskaya V.V. and Khokhlov A.R., New strategy to create ultra-thin surface layer of grafted amphiphilic macromolecules, *Chem. Phys.* **2015**, 142, 184904
- 227 Synytska A., Biehlig E. and Ionov L., Adaptive PEG–PDMS Brushes: Effect of Architecture on Adhesiveness in Air and under Water, *Macromolecules*, **2014**, 47(23), 8377–8385
- 228 Wischerhoff E., Uhlig K., Lanckenau A., Borner H.G., Laschewsky A., Duschl C. and Lutz J.F., Controlled Cell Adhesion on PEG-Based Switchable Surfaces, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 5666–5668
- 229 Chen L., Lin M., Lin L., Zhang T., Ma J., Song Y. and Zhang L., Thermal-responsive hydrogel surface: tunable wettability and adhesion to oil at the water/solid interface, *Soft Mater.* **2010**, 6, 2708-2712
- 230 Da Silva R.M.P., Mano J.F. and Reis R.L., Smart thermoresponsive coatings and surfaces for tissue engineering: switching cell-material boundaries, *Trends Biotechnol.* **2001**, 25(12), 577-583
- 231 Bonacucina G., Ponchel G., Ringard C., Palmieri G.F. and Grossiord G-L., Rheological and adhesive properties of new-thermoresponsive hyperbranched poly(ethylene oxide–b-propylene oxide–b-ethylene oxide), *J. Drug Delivery Sci. Technol.* **2006**, 16(1), 59-64
- 232 Jayaraj K.K., Jayachandran E., Srinivas G.M., Rahul N. and Jayachandran M., Formulation of thermoresponsive and buccal adhesive in situ gel for treatment of oral thrush containing itraconazole, *J. Pharm. Sci. Research* **2010**, 2(2), 116-122
- 233 Lin S.Y., Chen K.S. and Lian R.C., Design and evaluation of drug-loaded wound dressing having thermoresponsive, adhesive, absorptive and easy peeling properties, *Biomaterials* **2001**, 22, 2999-3004
- 234 Ma D., Chen H., Shi D., Li Z. and Wang J., Preparation and characterization of thermo-responsive PGMS surfaces grafted with poly(N-isopropylacrylamide) by benzophenone-initiated photopolymerization, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 332, 85-90
- 235 Humayun M., Ratner B.R., Weiland J., Tunc M. and Cheng X., Reversible thermoresponsive adhesives for implants, US Patent Application **2008/0140192**
- 236 Справочник химика. Том третий, Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы / Издательство «Химия», Москва, **1965**, 332-333.
- 237 Feldstein, M. M., Bovaldinova, K. A., Sherstneva N. E., Moscalets A. P. Supramolecular Adhesive Complexes of Stimuli-Responsive Polymers, in: *Advances in Materials Science Research*; Wythers, M. C., Ed. Nova Science Publishers, **2016**; Vol. 25, p 9-128
- 238 Feldstein M.M.; Kuptsov S.A.; Shandryuk G.A.; Platé N.A. and Chalykh, A.E. Coherence of thermal transitions in poly(N-vinyl pyrrolidone) - poly(ethylene glycol) compatible blends. 3. Impact of sorbed water upon phase behaviour, *Polymer* **2000**, 41, 5349 – 5359
- 239 Feldstein M.M.; Shandryuk G.A.; Kuptsov S.A. and Platé N.A. Coherence of thermal transitions in poly(N-vinyl pyrrolidone) - poly(ethylene glycol) compatible blends. 1.

- Interrelations among the temperatures of melting, maximum cold crystallization rate and glass transition, *Polymer* **2000**, 41, 5327 – 5338
- 240 Feldstein M.M.; Kuptsov S.A and Shandryuk G.A. Coherence of thermal transitions in poly(N-vinyl pyrrolidone) - poly(ethylene glycol) compatible blends. 2. The temperature of maximum cold crystallization rate versus glass transition, *Polymer* **2000**, 41, 5339 – 5348
- 241 Feldstein M.M.; Shandryuk G.A. and Platé N.A. Relation of glass transition temperature to the hydrogen-bonding degree and energy in poly(N-vinyl pyrrolidone) blends with hydroxyl-containing plasticizers. Part 1. Effects of hydroxyl group number in plasticizer molecule, *Polymer* **2001**, 42, 971 – 980
- 242 Feldstein M.M.; Kuptsov S.A.; Shandryuk G.A. and Platé N.A. Relation of glass transition temperature to the hydrogen-bonding degree and energy in poly(N-vinyl pyrrolidone) blends with hydroxyl-containing plasticizers. Part 2. Effects of poly(ethylene - glycol) chain length, *Polymer* **2001**, 42, 981 – 990
- 243 Feldstein M.M.; Roos A.; Chevallier C.; Creton C. and Dormidontova E.D. Relation of glass transition temperature to the hydrogen bonding degree and energy in poly(N-vinyl pyrrolidone) blends with hydroxyl-containing plasticizers: 3. Analysis of two glass transition temperatures featured for PVP solutions in liquid poly(ethylene glycol), *Polymer* **2003**, 44, 1819 – 1834
- 244 Feldstein M.M.; Bermesheva E.V.; Jean Y.C.; Misra G.P. and Siegel R.A., Free volume, adhesion and viscoelastic properties of model nanostructured pressure-sensitive adhesive based on stoichiometric complex of poly(N-vinyl pyrrolidone) and poly(ethylene glycol) of disparate chain lengths, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 119(4), 2408–2421
- 245 Tian J, Seery TAP and Weiss RA, Physically Cross-Linked Alkylacrylamide Hydrogels: Phase Behavior and Microstructure, *Macromolecules* **2004**, 37(26): 9994–1000
- 246 Ruiz J-C, Alvarez-Lorenzo C, Taboada P, Burillo G, Bucio E, De Prijck K, Nelis H, Coenye T. and Concheiro A., Surface functionalization of polypropylene devices with hemocompatible DMAAm and NIPAAm grafts for norfloxacin sustained release, *Eur J Pharm Biopharm* **2008**, 70: 467–477
- 247 Saunders JM, Alava C and Saunders BR, Temperature-Triggered Modification of Polymer-Solvent Interactions: From Fluid-to-Gel Transitions to Particle Capture, *Macromol Symp* **2007**, 251(1): 63–71
- 248 Van Durme K, Van Mele B, Loos W and Du Prez FE, Introduction of silica into thermo-responsive poly(N-isopropyl acrylamide) hydrogels: A novel approach to improve response rates, *Polymer* **2005**, 46(23): 9851–9862
- 249 Ilić -Stojanović S., Nikolić L., Nikolić V., Ristić I., Budinski-Simendić J., Kapor A. and Nikolić G.M., The structure characterization of thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide-co-2-hydroxypropyl methacrylate) hydrogel, *Polym Int* **2014**, 63(6), 973–981
- 250 Tauer K., Gau D., Schulze S., Volkel A. and Dimova R., Thermal property changes of poly(N-isopropylacrylamide) microgel particles and block copolymers, *Colloid Polym Sci* **2009**, 287: 299–312
- 251 Tu C-W., Kuo S.-W, Chang F.-C., Supramolecular self-assembly through inclusion complex formation between poly(ethylene oxide-b-N-isopropylacrylamide) block copolymer and α -cyclodextrin, *Polymer* **2009**, 50, 2958–2966
- 252 Kim SY, Cho SM, Lee YMO and Kim SJ, Thermo- and pH-responsive behaviors of graft copolymer and blend based on chitosan and N-isopropylacrylamide, *J Appl Polym Sci* **2000**, 78: 1381–1391
- 253 Liu X-M, Pramoda KP, Yang Y-Y, Chow SY and He C, Cholesteryl-grafted functional amphiphilic poly(N-isopropylacrylamide-co-N-hydroxymethylacrylamide): synthesis, temperature-sensitivity, self-assembly and encapsulation of a hydrophobic agent. *Biomaterials* **2004**, 25(13): 2619–2628
- 254 Gerasimov V.K.; Chalykh A.A.; Chalykh A.E.; Razgovorova V.M. and Feldstein

- M.M., Thermodynamic potentials of mixing in poly(vinyl pyrrolidone) - poly(ethylene glycol) system, *Polym. Sci. Ser. A*, **2001**, 43(12), 1266 – 1271
- 255 Kireeva P.E.; Shandryuk G.A.; Kostina J.V. Bondarenko G.N.; Singh P.; Cleary G.W. and Feldstein M.M. Competitive hydrogen bonding mechanisms underlying phase behavior of triple poly(N-vinyl pyrrolidone) - poly(ethylene glycol) - poly(methacrylic acid - co - ethylacrylate) blends, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 105, 3017-3036
- 256 Lyubarev A.E. and Kurganov B.I., Analysis of DSC Data Relating to Proteins Undergoing Irreversible Thermodenaturation, *J. Therm. Anal. Cal.*, **2000**, 62, 49-60
- 257 Sakaguchi, T.; Taniguchi, N.; Urakawa, O. and Adachi, K. Calorimetric Study of Dynamical Heterogeneity in Blends of Polyisoprene and Poly(vinylethylene), *Macromolecules* **2005**, 38(2), 422-428.
- 258 Miwa, Y.; Usami, K.; Yamamoto, K.; Sakaguchi, M.; Sakai, M. and Shimada, S. Direct Detection of Effective Glass Transitions in Miscible Polymer Blends by Temperature-Modulated Differential Scanning Calorimetry, *Macromolecules* **2005**, 38(6), 2355-2360.
- 259 Gaikwad A.N., Wood E.R., Ngai T., and Lodge T.P., Two Calorimetric Glass Transitions in Miscible Blends Containing Poly(ethylene oxide), *Macromolecules* **2008**, 41, 2502-2508
- 260 Zhao J., Ediger M.D., Sun Y., and Yu L., Two DSC Glass Transitions in Miscible Blends of Polyisoprene/Poly(4-tert-butylstyrene), *Macromolecules* **2009**, 42(17), 6777-6783
- 261 Blochowicz T., Lusceac S.A., Gutfreund P., Schramm S., and Stühn B., Two Glass Transitions and Secondary Relaxations of Methyltetrahydrofuran in a Binary Mixture, *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115(7), 1623-1637
- 262 Wang, C.; Feng, L.; Yang, H.; Xin, G.; Li, W.; Zheng, J.; Tian, W.; Li, X. Graphene Oxide Stabilized Polyethylene Glycol for Heat Storage. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14 (38), 13233–13238.
- 263 Fox, T.G., Influence of diluent and copolymer composition on the glass transition temperature of a polymer system, *Bull. Am. Phys. Soc.* **1956**, 1, 123
- 264 Kirsh, Y.E.; Soos, T.A. and Karaputadze, T.M. Poly-N-vinylamides, complexation and conformational changes in aqueous solution, *Eur. Polym. J.* **1983**, 19(7), 639-645
- 265 Chalykh A.E.; Bairamov D.F.; Gerasimov V.K.; Chalykh A.A. and Fel'dshtein M.M., Diffusion and thermodynamics of mixing in poly(vinyl pyrrolidone) - water system, *Polym. Sci. Ser. A*, **2003**, 45(11), 1115 – 1119
- 266 Teng, J; Bates, S; Engers, D.A.; Leach, K; Schields P. and Yang, Y. Effect of water vapor sorption on local structure of poly(vinylpyrrolidone), *J Pharm Sci.* **2010**, 99(9): 3815-3825
- 267 Ramesh N, Davis PK, Zielinski JM, Danner RP and Duda JL. Application of free-volume theory to self-diffusion of solvents in polymers below the glass transition temperature: a review. *J Polym Sci Part B Polym Phys* **2011**;49:1629–44.
- 268 Schild H.G., Muthukumar M., and Tirrel D.A., Cononsolvency in mixed aqueous solutions of poly(N-isopropylacrylamide), *Macromolecules* **1991**, 24(4), 948-952
- 269 Arndt M.C. and Sadowski G., Poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels in water – alcohol mixtures with PC-SAFT, *Macromolecules* **2012**, 45(16), 6686-6696
- 270 Higgins J.S., Lipson J.E.G., and White R.P., A simple approach to polymer mixture miscibility, *Philos Trans A Math Phys Eng Sci.* **2010**, 368(1914), 1009–1025
- 271 Flory, P.J., *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, NY, **1953**
- 272 Tager, A.A., *Physical Chemistry of Polymers: 2nd Edition*, Mir Publishers: Moscow, **1978**
- 273 Tager, A.A., Sholokhovitch, T.I., and Tsilipotkina, M.V., Evaluation of thermodynamic stability of polymer – polymer system, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, **1972**, 14(6), 1423-1424.
- 274 Swalin, R.A., *Thermodynamics of Solids*, 2nd Ed., Wiley, New York, **1972**.
- 275 Novikov M. B.; Roos A. and Creton C. and Feldstein, M.M. Dynamic mechanical and tensile properties of Poly(N-Vinyl Pyrrolidone)-Poly(ethylene Glycol) blends, *Polymer* **2003**, 44, 3559 – 3576
- 276 Heinzmann C., Weder C. and Montero de Espinosa L., Supramolecular polymer adhesives:

- advanced materials inspired by nature, Chem. Soc. Rev., **2016**, 45, 342-358
- 277 Xie R., Chu L.-Y., Chen W.-M., Xiao W., Wang H.-D. and Qu J.-B., J. Membr. Sci. **2005**, 258, 157-166
- 278 Bhandary D., Benková Z., Cordeiro M.N.D.S. and Singh J.K., Molecular dynamics study of wetting behavior of grafted thermo-responsive PNIPAAm brushes, Soft Matter, **2016**, 12, 3093-3102

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую признательность и благодарность:

- научному руководителю д.ф.-м.н., академику Хохлову Алексею Ремовичу за помощь на всех этапах выполнения диссертации.
- сотрудникам лаборатории чувствительных к давлению комплексов на основе интерполимерных комплексов д.х.н. Фельдштейну Михаилу Майоровичу (МГУ им М.В. Ломоносова), к.ф.-м.н. Москальцу Александру Петровичу (ИНЭОС РАН им А.Н. Несмеянова), Шерстнёвой Наталье Евгеньевне (РХТУ им Д.И. Менделеева) и Щеглову Евгению Владимировичу Вячеславовне (МГУ им М.В. Ломоносова) за научные советы, тёплое отношение, поддержку и помощь в формулировании научных концепций, а также в подготовке настоящей работы.
- д.х.н. Гринбергу Валерию Яковлевичу (ИНЭОС РАН им А.Н. Несмеянова) за помощь в изучении полимеров с НКТС, а также в получении и интерпретации данных микрокалориметрических исследований.
- д.х.н. Черниковой Елене Вячеславовне (Химический факультет МГУ им М.В. Ломоносова) за помощь в проведении синтезов N-замещённых полиамидов и получении данных ГПХ.
- д.х.н. Корлюкову Александру Александровичу (ИНЭОС РАН им А.Н. Несмеянова) за помощь в получении и интерпретации данных РСА.
- д.х.н. Гарбузовой Ирине Александровне за помощь в получении и интерпретации данных ИК спектроскопии.
- к.ф.-м.н Харитоновой Елене Петровне (Физический факультет МГУ им М.В. Ломоносова) и Менделееву Дмитрию Ивановичу (ИНХС РАН им А.В. Топчиева) за помощь в получении и интерпретации данных ТГА.
- к.х.н. Каранди Ирине Васильевне за помощь в получении данных микроанализа.

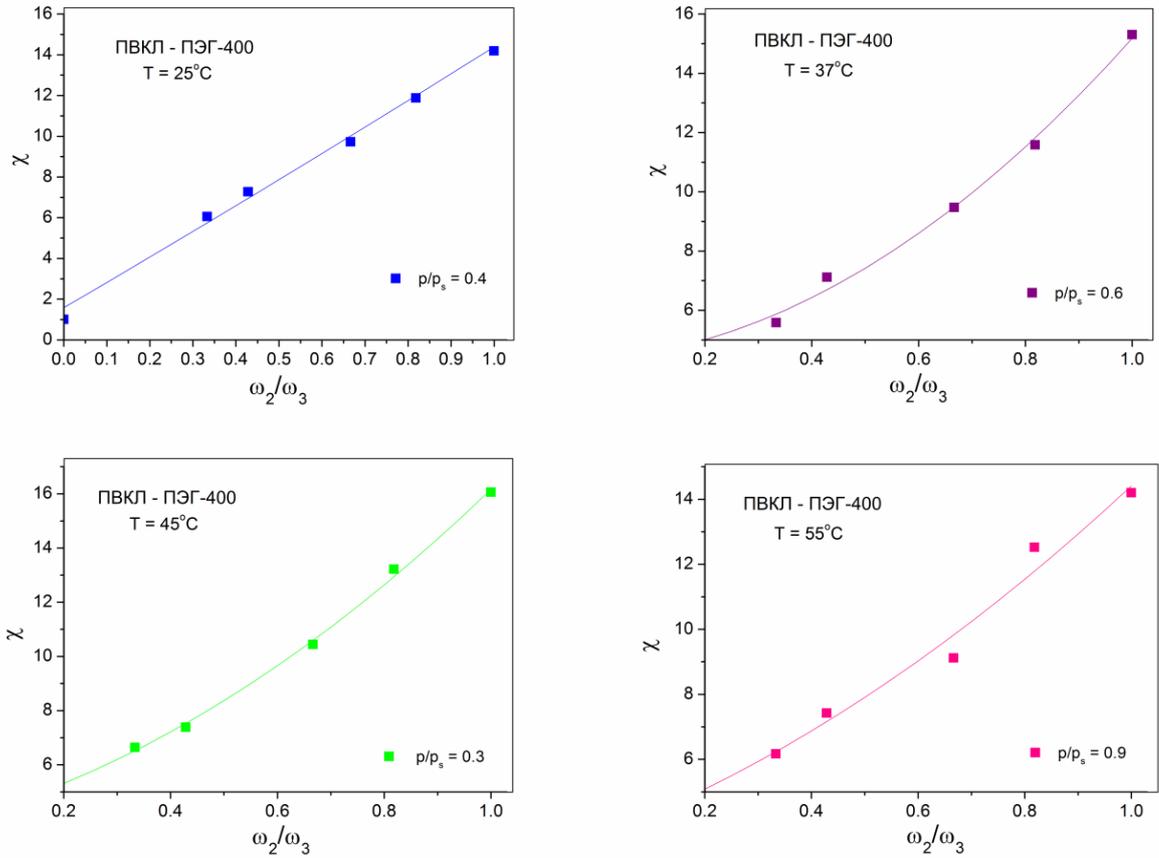


Рисунок А1 – Аппроксимация экспериментальных значений эффективного параметра Флори-Хаггинса (Ур. 33) функцией вида $f(x) = \left(\chi_{12} \frac{\rho_3}{\rho_2} x + \chi_{13}\right) \left(1 + \frac{\rho_3}{\rho_2} x\right) - \chi_{23} \frac{V_{m1} \rho_3}{V_{m2} \rho_2} x$, где $x = \frac{\omega_2}{\omega_3}$ – относительное содержание ПЭГ/ПВКЛ, а χ_{ij} – варьируемые переменные.

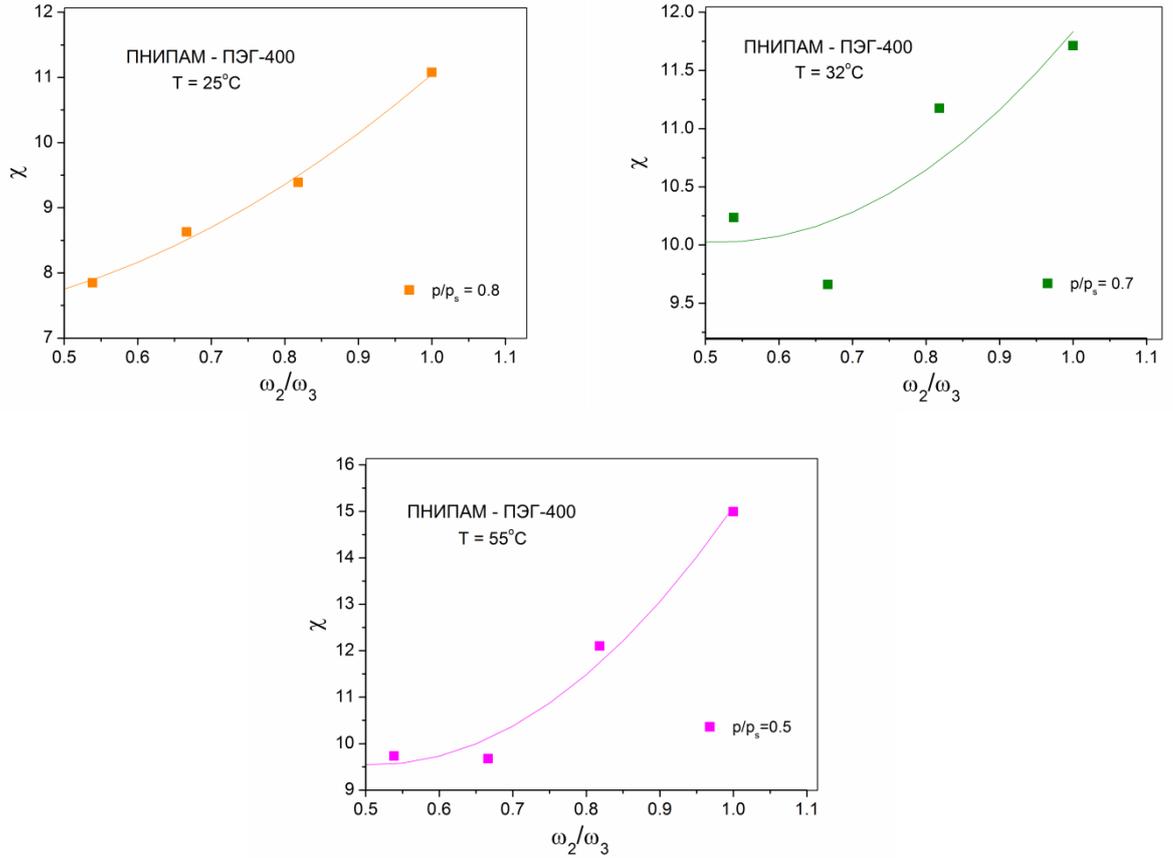


Рисунок А2 – Аппроксимация экспериментальных значений эффективного параметра Флори-Хаггинса (Ур. 33) функцией вида $f(x) = \left(\chi_{12} \frac{\rho_3}{\rho_2} x + \chi_{13}\right) \left(1 + \frac{\rho_3}{\rho_2} x\right) - \chi_{23} \frac{V_{m1} \rho_3}{V_{m2} \rho_2} x$, где $x = \frac{\omega_2}{\omega_3}$ – относительное содержание ПЭГ/ПНИПАМ, а χ_{ij} – варьируемые переменные.

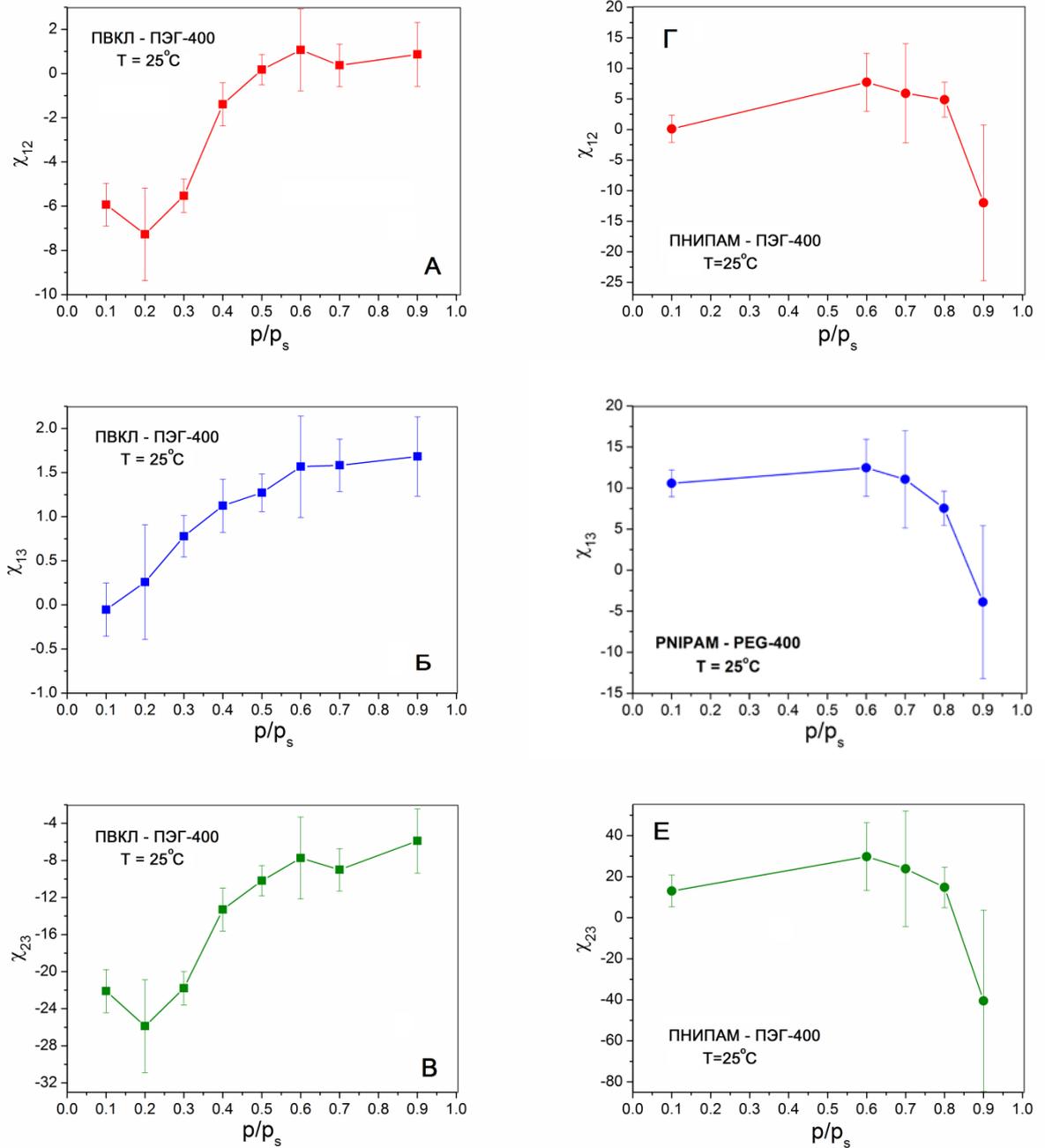


Рисунок А3 Влияние относительной влажности на парные параметры взаимодействия вода – ПЭГ (χ_{12}), вода – ПВКЛ (χ_{13}) и ПЭГ – ПВКЛ (χ_{23}) (А-В) и взаимодействия вода – ПЭГ (χ_{12}), вода – ПНИПАМ (χ_{13}) и ПЭГ – ПНИПАМ (χ_{23}) (Г-Е) при $T = 25^\circ\text{C}$.

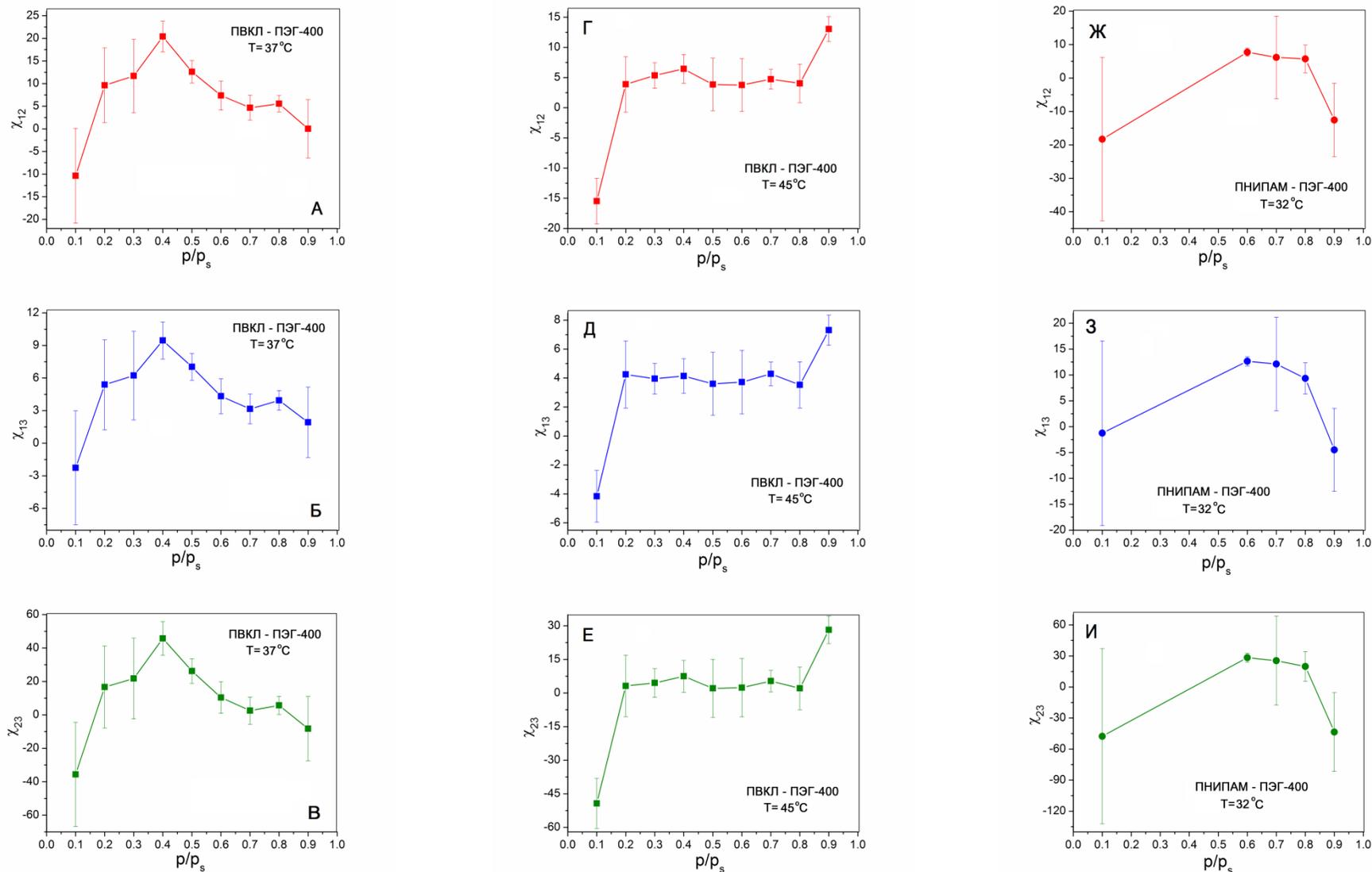


Рисунок А4 Влияние относительной влажности на парные параметры взаимодействия вода – ПЭГ (χ_{12}), вода – ПВКЛ (χ_{13}) и ПЭГ – ПВКЛ (χ_{23}), при $T = 37^\circ\text{C}$ (А-В) и при $T = 45^\circ\text{C}$ (Г-Е) и парные взаимодействия вода – ПЭГ (χ_{12}), вода – ПНИПАМ (χ_{13}) и ПЭГ – ПНИПАМ (χ_{23}), при $T = 32^\circ\text{C}$ (Ж-И).

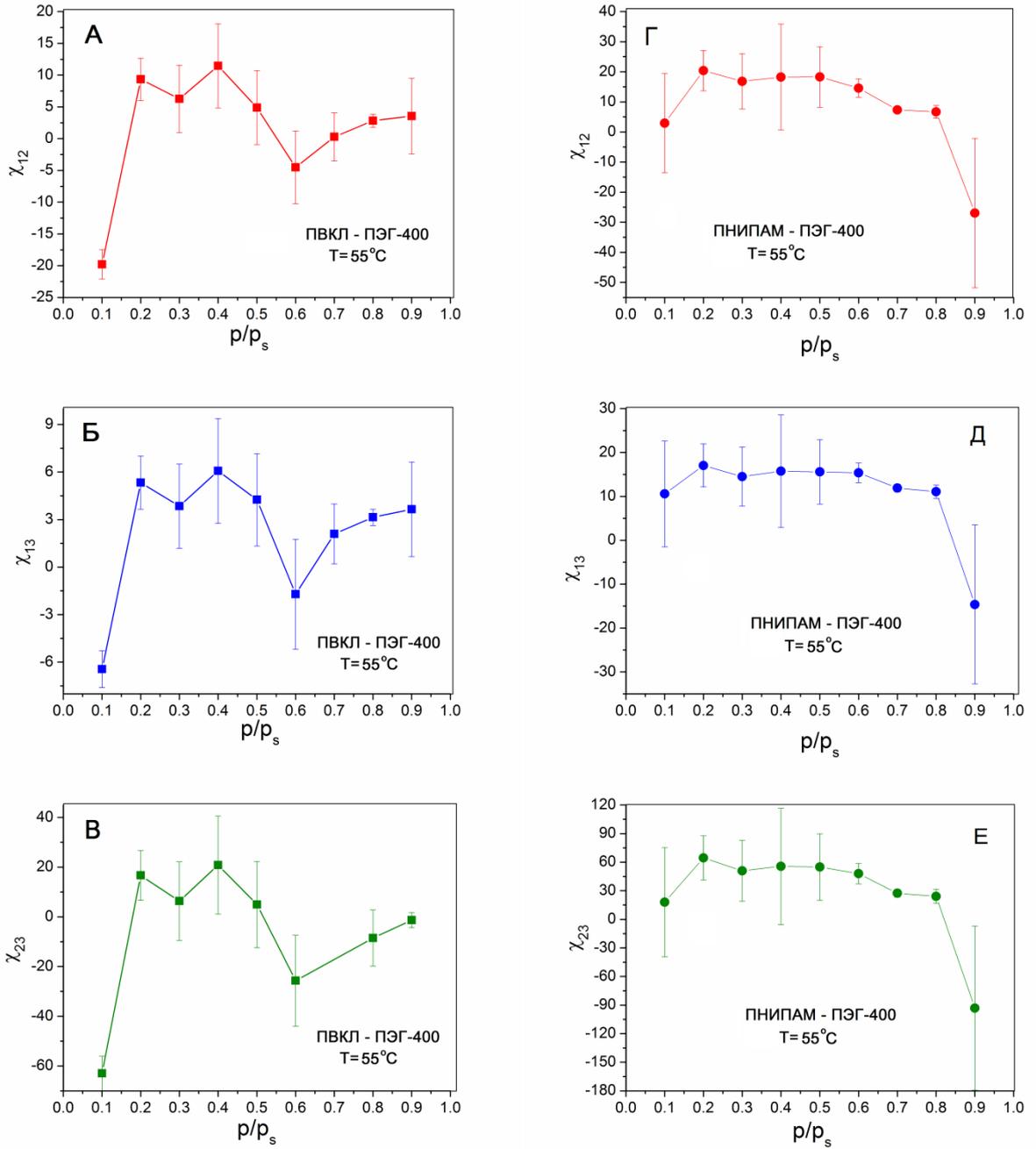


Рисунок А5 Влияние относительной влажности на парные параметры взаимодействия вода – ПЭГ (χ_{12}), вода – ПВКЛ (χ_{13}) и ПЭГ – ПВКЛ (χ_{23}) (А-В) и взаимодействия вода – ПЭГ (χ_{12}), вода – ПНИПАМ (χ_{13}) и ПЭГ – ПНИПАМ (χ_{23}) (Г-Е) при $T = 55^\circ\text{C}$.