

ВПЛИВ МОЛЕКУЛЯРНОЇ МАСИ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ НА АДГЕЗІЙНУ ЗДАТНІСТЬ КОМПОЗИЦІЙ

© Земке В., Чопик Н., Бурча Т., 2014

Досліджено вплив концентрації водного розчину полівінілпіролідону з різною молекулярною масою на значення кута змочування з використанням підкладок різної природи. Розраховано співвідношення роботи адгезії до роботи когезії для усіх композицій.

Ключові слова: полівінілпіролідон, кут змочування, адгезійна здатність, робота адгезії.

The influence of concentration of polyvinylpyrrolidone water solution with different molecular mass on the value of wetting angle with the use of underlayer of different nature was researched. The correlation of adhesion to cohesion work for all compositions was calculated.

Key words: polyvinylpyrrolidone, wetting angle, adhesion ability, adhesion work.

Вступ. У багатьох технологіях, які ґрунтуються на створенні модифікованих полімерних матеріалів вирішальну роль відіграють модифікатори, зокрема, полімери з високою поверхневою активністю, доброю розчинністю у воді і у багатьох органічних середовищах, високою здатністю до комплексоутворення, високими сорбційними характеристиками. До таких полімерів, безумовно, належить полівінілпіролідон (ПВП) і його кополімери. Водорозчинний полівінілпіролідон широко використовується в медицині та біотехнології через добру біосумісність з тканинами живого організму, низькою токсичністю, адгезивними властивостями. Залежно від молекулярної маси полівінілпіролідон використовують переважно як основа кровозамінних розчинів для дезінтоксикації організму та для продовження дії лікарських препаратів. Здатність полівінілпіролідону зв'язувати різні речовини використовується у медичній практиці. Його високі адгезивні властивості дають змогу використовувати як компонент медичних клейових композицій. Такі полімери міцно пов'язують різні токсини і швидко виводяться разом з ними з організму.

Аналіз останніх досліджень. Зазвичай, під адгезією розуміють явище міжфазної взаємодії між двома зведеними у контакт поверхнями різних за своєю природою тіл. Адгезія зумовлює склеювання твердих тіл – субстратів – за допомогою клеючої речовини – адгезиву, а також зв'язок покриття з основою [1, 2]. У процесах на границі "поверхня твердого тіла – рідина" адгезивом називають рухомий компонент рідкої фази, який взаємодіє з поверхнею, а субстратом – нерухому поверхню основи чи підкладки [3].

Майже усі використовувані на практиці адгезиви є полімерними матеріалами чи утворюють полімер внаслідок хімічних перетворень, що відбуваються під час нанесення адгезиву на основу.

У літературі прийнято говорити про два типи адгезії: специфічну, або власне адгезію, що являє собою силу зчеплення між адгезивом і контактуючою поверхнею, і механічну адгезію, під якою розуміється проникнення адгезиву у пори матеріалу й утримання в них затверділого адгезиву завдяки механічному заклинюванню [3].

Розглядаючи та аналізуючи адгезійні явища, широко використовують термодинамічний підхід, що передбачає виконання завдань у двох напрямках: утворенні адгезійного контакту і взаємодії контактуючих поверхонь. Оскільки ці проблеми тісно пов'язані з розглядом міжфазних процесів, то найбільшу увагу приділяють оцінюванню явищ змочування і розтікання. Змочування – явище, що відбувається під час контакту рідини з поверхнею твердого тіла, що залежить від числа контактувальних фаз (імерсійне і контактне). Кількісною характеристикою контактного змочування є крайовий кут θ . Змочування поверхні рідкими краплями композиції формує покриття, що відбувається у три стадії: розтікання рідини й змочування поверхні; утворення площі контакту між двома фазами; виникнення адгезійного зв'язку. Отже, необхідною умовою адгезійної міцності є змочування поверхні підкладки. Зі зменшенням крайового кута адгезійна міцність підсилюється [4].

Мета роботи – дослідити вплив молекулярної маси полівінілпіролідону на адгезійну здатність за величиною кута змочування композицій з різним розчинником та за використання підкладок різної природи.

Методики досліджень. Готували водні розчини ПВП $\overline{M}$ 12, 28 та 360 тис. в діапазоні концентрацій 2,5; 5; 10; 15 та 20 %. Одержані композиції досліджували на визначення кута змочування [5] на підкладках різної природи, а саме: “скло органічне”, “скло силікатне”, “кераміка з глянцевою поверхнею”, “кераміка з необробленою поверхнею”, “сталева пластина”, “кісткова тканина”. За результат випробування прийняли середнє арифметичне з п'яти вимірювань.

Результати досліджень та їх обговорення. Для проведення досліджень готували водний розчин ПВП концентрацій 2,5; 5; 10; 15 та 20 % для різних молекулярних мас 12 тис, 28 тис. і 360 тис. Кут змочування одержаних розчинів, визначали згідно з методикою [5]. Дослідження здійснювали з використанням різного типу підкладок: “сталева пластина”, “кераміка глянець”, “кераміка необроблена”, “скло силікатне”, “скло органічне”, “кісткова тканина”. Для наочної демонстрації на рис.1 вибірково показані залежності кута змочування θ від $\overline{M}$ та концентрації водного розчину ПВП для підкладок “кераміка з глянцевою поверхнею” та “сталева пластина”.

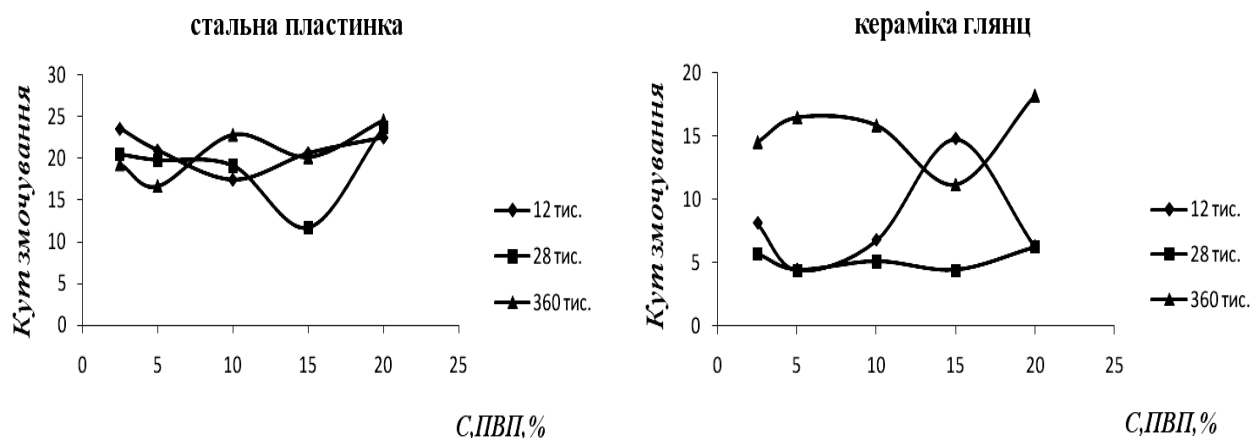


Рис. 1. Залежність кута змочування θ від $\overline{M}$ ПВП та концентрації його водного розчину

Так, із збільшенням $\overline{M}$ ПВП та його концентрації у водному розчині, кут змочування зростає для більшості підкладок і має нелінійний характер. Для підкладки “сталева пластина” з вмістом ПВП у водному розчині 15 % $\overline{M}$ 28 тис. спостерігається значне зменшення кута змочування. Для тієї самої концентрації ПВП у воді, але у випадку підкладок “кераміка глянець”, “кісткова тканина” - кут змочування збільшується за найменшої молекулярної маси. Найстабільніший характер кривих

спостерігається для розчинів з молекулярною масою ПВП 28 тис. Порівнюючи керамічні підкладки спостерігається збільшення кута змочування для розчинів ПВП молекулярною масою 28 тис. на необробленій поверхні порівняно з глянцевою поверхнею. Для решти підкладок результати досліджень зведені у табл. 1.

Таблиця 1

Вплив концентрації та $\overline{M}$ ПВП на кут змочування θ

Матеріал (підкладка)	Концентрація водного розчину ПВП, % мас.														
	$\overline{M}$ ПВП = 12 тис.					$\overline{M}$ ПВП = 28 тис.					$\overline{M}$ ПВП = 360 тис.				
	2,5	5	10	15	20	2,5	5	10	15	20	2,5	5	10	15	20
Скло силікатне	4,4	6,3	4,4	5,1	6,3	5,1	5,1	6,8	12,1	5,7	11,5	13,1	12,6	12,6	19,6
Скло органічне	6,7	6,3	5,7	4,4	13,3	6,8	5,1	6,3	5,7	8,5	15,6	15,2	16,1	10,6	20,6
Сталева пластина	23,5	20,9	17,4	20,6	22,5	20,5	19,8	19,1	11,8	23,7	19,3	16,7	22,8	20,1	24,5
Кераміка глянцева	8,1	4,4	6,8	14,8	6,3	5,7	4,4	5,1	4,4	6,3	14,5	16,5	15,8	11,2	18,2
Кераміка необроблена	11,2	15,4	5,1	20,1	13,8	15,6	14,5	15,4	19,9	14,3	24,1	27,3	24,4	19,9	23,5
Кісткова тканина	14,5	28,1	15,2	25,3	14,1	12,3	23,5	14,5	18,0	25,3	28,2	27,4	30,6	20,4	29,4

Аналогічна залежність спостерігається за використання підкладки “скло силікатне” і “скло органічне”. Для підкладки “кісткова тканина” спостерігається відмінний характер залежності кута змочування від концентрацій ПВП у водному розчині.

Отримані значення залежності кута змочування θ від $\overline{M}$ ПВП на різних підкладках представлені на об’ємній діаграмі. Це дає змогу тримати чіткішу “картину” впливу як молекулярної маси, так і концентрації ПВП, у водному розчині на змочуваність досліджуваних поверхонь – підкладок. На рис. 2 вибірково показана залежність кута змочування θ від $\overline{M}$ ПВП на різних підкладках за концентрації водного розчину ПВП 2,5 %.

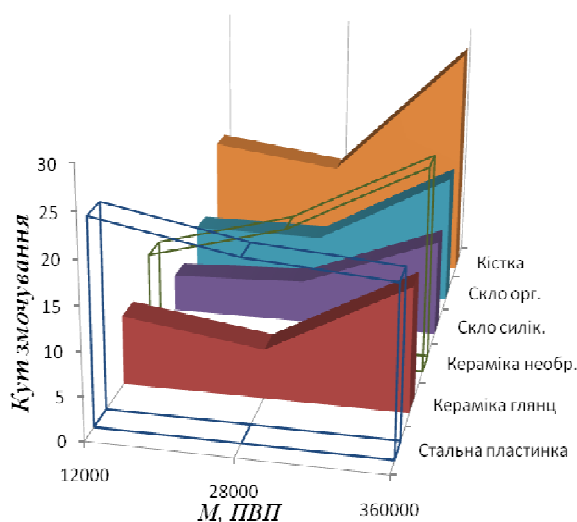


Рис. 2. Залежність кута змочування θ від $\overline{M}$ ПВП на різних підкладках за концентрації водного розчину ПВП 2,5 %

Отже, за вмісту водного розчину ПВП 2,5 % бачимо, що зі збільшенням $\overline{M}$ ПВП кут змочування зростає на всіх підкладках, окрім підкладки “сталева пластина”. Тут кут змочування має тенденцію до зменшення. Із встановленої залежності зміни кута змочування від $\overline{M}$ ПВП спостерігається мінімальне значення за $\overline{M}$ ПВП 28 тис. для усіх підкладок, крім “сталева пластина”.

Аналогічна ситуація відбувається і за концентрації водного розчину ПВП 5 %. Хоча для підкладки “кісткова тканина” характер кривої змінюється в дзеркальному відображенні. Зростання концентрації водного розчину ПВП фактично вже на всіх підкладках спостерігається збільшення кута змочування. Для підкладки “кісткова тканина” знову змінюється характер кривої з точністю до навпаки. Тільки за концентрації водного розчину ПВП 15 % спостерігається, що на підкладці “сталеві пластина” відбувається зменшення кута змочування за ПВП $\overline{M}$ 28 тис., а за $\overline{M}$ 360 тис. кут змочування стрімко зростає. Із визначених залежностей найоптимальніші властивості мають розчини ПВП $\overline{M}$ 28 тис., тому подальші дослідження проводитимемо на основі ПВП цієї молекулярної маси. Аналогічні дослідження здійснені для малих концентрацій водного розчину ПВП 0,5, 1, 1,5 та 2 % – для усіх молекулярних мас на різних підкладках. Отримані результати свідчать про збереження залежностей для малих концентрацій.

Через визначення кута змочування можна розрахувати значення роботи адгезії. Роботу адгезійного зв'язку можна визначити з рівняння Дюпре [6], але це рівняння майже не використовується, тому що важко визначити поверхневий натяг твердих тіл на межі з повітрям. На практиці використовують комбінацію рівняння Дюпре і закону Юнга, що унеможливує непрямий розрахунок роботи адгезії через поверхневий натяг рідини і рівноважний крайовий кут змочування рідиною твердого тіла.

Ми розраховували відношення роботи адгезії до роботи когезії за рівнянням Дюпре–Юнга:

$$W_a/W_k = (1 + \cos\theta)/2.$$

Розраховані дані для усіх розчинів та усіх видів підкладок наведені у табл. 2.

Таблиця 2

Відношення роботи адгезії до роботи когезії (W_a/W_k)

Матеріал (підкладка)	W_a/W_k			
	ПВП 0,5 %	ПВП 1,0 %	ПВП 1,5 %	ПВП 2,0 %
Сталева пластина	0.9235	0.913	0.9795	0.9145
Кераміка з глянцевою поверхнею	0.9995	0.9985	0.9995	0.9995
Кераміка з необробленою поверхнею	0.9685	0.982	0.9795	0.9745
Скло органічне	–	–	0.9925	0.9995
Скло силікатне	0.9995	–	0.9995	0.999
Кісткова тканина	0.9635	0.9575	0.9395	0.938

Як бачимо, максимальне значення адгезійної міцності властиве для водних розчинів ПВП для усіх концентрацій на підкладці “кераміка з глянцевою поверхнею” та “скло силікатне”, а мінімальне – для 1 % ПВП у водному розчині на підкладці “сталеві пластина”.

У межах цієї роботи нас зацікавило, як будуть себе поводити ті самі композиції ПВП за встановлених умов, замінивши його розчинник – воду на інший, а саме: гідроксиетилметакрилат (ГЕМА).

Для цього на основі гідроксиетилметакрилату (ГЕМА) готували композиції полівінілпіролідону з $\overline{M}$ 28 тис. із його вмістом 0,5, 1, 1,5 та 2 %. та провели аналогічні дослідження. На рис. 3 вибірково показані залежності кута змочування для композицій ПВП у ГЕМА на підкладці “сталеві пластина” та “кераміка з необробленою поверхнею”.

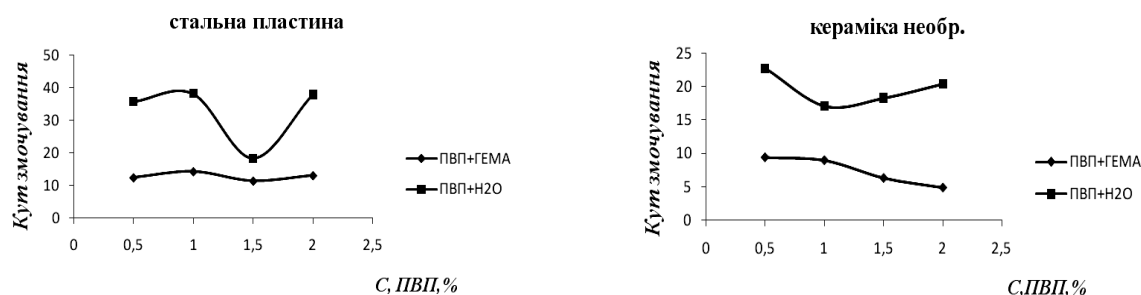


Рис. 3. Залежність впливу концентрації ПВП $\overline{M}$ 28 тис. у розчині з ГЕМА на значення крайового кута змочування (θ)

Введення ГЕМА як розчинника для ПВП призвело до стабілізації властивостей композицій. Значення крайового кута змочування зменшилися, а, значить, покращилися адгезійні властивості композицій для більшості видів підкладок. Також проведений розрахунок відношення роботи адгезії до роботи когезії. Результати наведені у табл. 3.

Таблиця 3

Відношення роботи адгезії до роботи когезії для композицій ПВП у ГЕМА

Матеріал (підкладка)	W_a/W_k			
	ПВП 0.5 %	ПВП 1 %	ПВП 1.5 %	ПВП 2 %
Сталева пластина	0.9905	0.9875	0.992	0.9895
Кераміка з глянцевою поверхнею	0.9975	0.973	0.9985	0.990
Кераміка з необробленою поверхнею	0.9945	0.995	0.9975	0.9985
Скло органічне	0.9845	0.9995	0.999	0.9885
Скло силікатне	0.9895	0.999	0.9965	0.996
Кісткова тканина	0.9935	0.998	0.9905	0.9985

Як бачимо, максимальне значення адгезійної міцності, як і треба було сподіватись, властиве під час використання органічного скла, хоча і у випадку природної кістки адгезійна міцність доволі висока.

Висновки. Проведені дослідження показали, що збільшення молекулярної маси ПВП істотно впливає на адгезійну здатність композицій. Введення ГЕМА як розчинника для ПВП покращило властивості композицій, тобто дало змогу стабілізувати систему, а саме – значення крайового кута змочування зменшилися, а, значить, покращилася адгезійна здатність композицій для більшості видів підкладок.

1. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. – М.: Химия, 1974. – 392 с. 2. Вакула В.Л., Притыкин Л.М. Физическая химия адгезии полимеров. – М.: Химия, 1984. – 224 с. 3. Зимон А.Д. Жидкости и смачивание. – М.: Химия, 1974. – 413 с. 4. Касьян Е.С. Адгезійно-когезійні взаємодії в системі шкіра-покриття // Вісник Хмельницького національного університету: “Технічні науки. – 2009. – №2. – С. 136–142. 5. Практикум по высокомолекулярным соединениям / под ред. В.А Кабанов – М.: Химия, 1985. – 224 с. 6. Суберляк О.В., Баиштанник П.І. Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів. – Львів: Растр-7, 2007. – 376 с.