

УДК 541.64:539(2+3)

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

© 2020 г. Е. Г. Рухля^{1,*}, М. Е. Никулина², член-корреспондент РАН А. Л. Вольнский¹

Поступило 18.11.2019 г.

После доработки 10.03.2020 г.

Принято к публикации 11.03.2020 г.

Исследована возможность получения нанокomпозитов на основе кристаллического полимера и жидкого полиэтиленгликоля методом крейзинга. Установлено, что данный метод позволяет получать нанокomпозиты с содержанием второго компонента до 50%. Показано, что введение полиэтиленгликоля позволяет гидрофилизировать поверхность гидрофобного полипропилена.

Ключевые слова: крейзинг, кристаллические полимеры, полиэтиленгликоль, пролонгированное выделение

DOI: 10.31857/S2686953520020090

Крейзинг полимеров в адсорбционно-активной среде (ААС) – это особый вид неупругой деформации аморфных стеклообразных и кристаллических полимеров, при котором образуется фибриллярно-пористая структура нанометрового уровня [1]. Ранее крейзинг полимеров в ААС был использован для получения смесей на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с одной стороны и полиэтиленгликоля (ПЭГ) [2] или раствора полиэтиленоксида [3–5] с другой стороны. Было показано, что деформация аморфного стеклообразного ПЭТФ в ПЭГ осуществляется по механизму классического крейзинга, и таким способом удастся получить смеси с содержанием ПЭГ до 60%. Такие смеси по сути своей представляют нанокomпозит, поскольку оба компонента смеси диспергированы до наноразмеров. Кроме того, для ПЭТФ, деформированного в ПЭГ, было обнаружено пролонгированное выделение захваченной полимером жидкости в течение длительного времени (до года). Подобная способность системы к контролируемому длительному выделению функциональной добавки имеет практический интерес во многих отраслях сельского хозяйства, медицине, пищевой промышленности, косметологии и текстильной промышленности [6–12]. Аморфный ПЭТФ не стоек к действию щелочей и температуре выше 70°C (температура стеклования T_g

полиэтилентерефталата лежит в интервале 70–80°C). Поэтому более перспективным является получение нанокomпозитов на основе полукристаллических полимеров, которые более термо- и химически стойкие, чем аморфный ПЭТФ. Однако деформация кристаллического полимера, такого как ПЭВП в ПЭГ, не протекает по механизму крейзинга и не сопровождается развитием пористости. Для преодоления этого затруднения была использована смесь ПЭГ 400 с добавкой изопропилового спирта, являющегося хорошей ААС для данного полимера. Оказалось, что добавление 20% спирта достаточно, чтобы изменить механизм вытяжки для ПЭВП. В этом случае удастся наблюдать увеличение пористости полимера в процессе растяжения вплоть до 40%, что указывает на развитие деформации по механизму крейзинга и удастся получить смеси с содержанием ПЭГ до 25%. Такие смеси в течение первых дней претерпевают значительную усадку и неспособны к пролонгированному выделению функциональной добавки.

Целью данной работы было получение нанокomпозиционных материалов методом крейзинга на основе полукристаллического полимера, такого как полипропилен (ПП), при непосредственной вытяжке полипропилена в жидком ПЭГ 400.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения нанокomпозитов использовали экструдированные пленки изотактического ПП толщиной 90 мкм (M_w 250 тыс., $M_w/M_n = 3.5$), отожженные при температуре 140°C в течение 3 ч и ПЭГ м.м. 400 (фирма Aldrich). Образцы для исследования механического поведения ПП и получения нанокomпозитов ПП-ПЭГ вырубали в виде

¹ Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

² Российский государственный геологоразведочный университет имени Серго Орджоникидзе, Москва, Россия

*E-mail: katrin310@yandex.ru

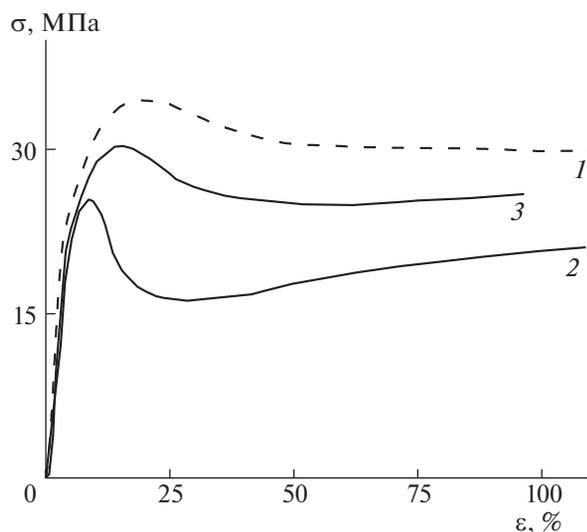


Рис. 1. Динамометрические кривые растяжения полипропилена на воздухе (1), в изопропиловом спирте (2) и в ПЭГ (3). Скорость деформирования 5 мм/мин.

двухсторонних лопаток с размерами рабочей части 6.15×20 мм. Методика деформирования полимеров в растворах ПЭГ и получения нанокомпозитов методом крейзинга представлена в работе [2]. Пористость образцов определяли по изменению геометрических размеров, а содержание ПЭГ в нанокомпозите гравиметрически.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полиэтиленгликоль является жидким при комнатной температуре, поэтому деформирование полимерной матрицы (ПП) осуществляли непосредственно в этой жидкости.

Деформация кристаллических полимеров в ААС происходит по механизму делокализованного крейзинга. В этом случае вытяжка полимеров осуществляется однородно по всему объему образца, и образования отдельных крейзов не наблюдается. Наблюдается снижение напряжения вытяжки при деформировании ПП в ПЭГ во всей области деформаций по сравнению с деформированием на воздухе (рис. 1). Однако это снижение заметно меньше, чем при деформации в типичной ААС, такой как изопропиловый спирт. Такое поведение характерно для деформирования кристаллических полимеров в жидкостях, практически не вызывающих набухания (для ПП степень набухания в ПЭГ 400 не превышает 1%), а значит в не пластифицирующих жидкостях. Действие таких сред в большей степени обусловлено понижением межфазной поверхностной энергии на границе полимер–ААС [1]. Вследствие этого о механизме деформации ПП судили по характеру изменения пористости пленок в процессе растяжения, поскольку увеличение объема пленок в

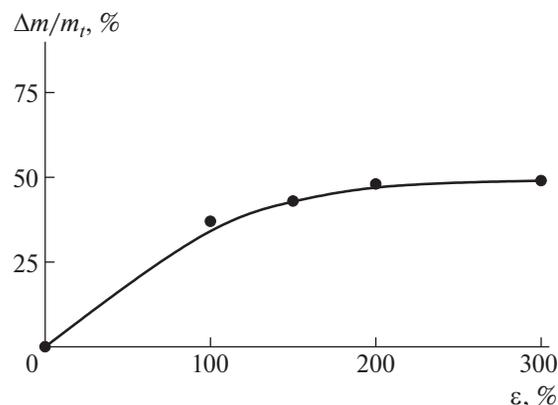


Рис. 2. Зависимость содержания ($\Delta m/m_1$) ПЭГ в нанокомпозите с ПП от степени вытяжки (ϵ). Скорость деформирования 5 мм/мин.

процессе вытяжки свидетельствует о деформировании полимера по механизму крейзинга.

Поскольку вытяжку ПП осуществляли непосредственно в ПЭГ и развитие деформации (пористости) происходит только за счет ПЭГ, то данные по пористости отражают и значения содержания ПЭГ в нанокомпозитах. В результате эксперимента удалось получить нанокомпозиты с содержанием ПЭГ до 50% (рис. 2).

Известно, что скорость деформирования в значительной степени оказывает влияние на особенности деформации полимера по механизму крейзинга, что в свою очередь отражается на пористости и содержании вводимого компонента [1, 4]. На рис. 3 представлены динамометрические кривые растяжения полипропилена в ПЭГ с различными скоростями деформирования, а также для сравнения здесь же представлены данные по деформации полипропилена на воздухе. Как видно из представленного графика, уже при скорости деформирования 10 мм/мин динамометрическая кривая деформирования полипропилена в ПЭГ приближается к кривой деформирования полипропилена на воздухе и эффективность крейзинга при этом падает. Эти данные подтверждаются и данными по пористости полипропилена, которая падает при деформировании со скоростью 50 мм/мин почти вдвое.

Итак, жидкий полиэтиленгликоль является эффективным крейзующим агентом для кристаллического полипропилена, в связи с чем его проникновение в крейзованную полимерную матрицу осуществляется достаточно эффективно. В результате простого растяжения полимера в среде ПЭГ удается получить высокодисперсные нанокомпозиты, состоящие из гидрофобного ПП, с одной стороны, и гидрофильного ПЭГ, с другой стороны. Исследование смачиваемости водой исходного ПП и нанокомпозита ПП–ПЭГ показало,

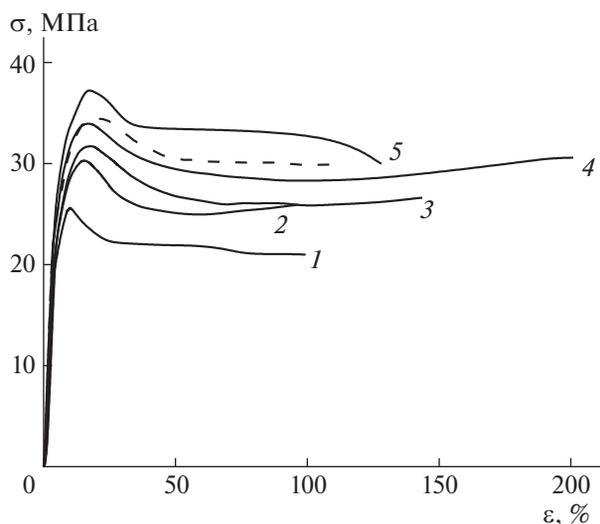


Рис. 3. Динамометрические кривые растяжения полипропилена в ПЭГ400 при различных скоростях: 0.22 (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4), 50 (5) мм/мин. Пунктиром представлена динамометрическая кривая деформирования ПП на воздухе (со скоростью 5 мм/мин).

что введение гидрофильной добавки приводит к гидрофилизации исходного полимерного материала. Краевой угол смачивания снижается с 98° для исходного ПП до 65° для нанокompозита ПП-ПЭГ.

Чтобы оценить эффективность введения гидрофилизирующего компонента (ПЭГ), была исследована кинетика диффузионного проникновения ПЭГ при заполнении предварительно сформированной пористой матрицы ПП. Для этого полипропилен предварительно деформировали в изопропиловом спирте до 200% и далее полученную пористую матрицу пропитывали ПЭГ. Оказалось, что необходимо несколько суток для установления равновесия в содержании ПЭГ в нанокompозите и для достижения значений характерных для непосредственной вытяжки ПП в ПЭГ. Таким образом, непосредственная вытяжка ПП в ПЭГ позволяет получить нанокompозиты с содержанием второго компонента до 50%, а также значительно ускорить процесс получения нанокompозита.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят А.Ю. Ярышеву за проведение эксперимента по определению угла смачивания водой поверхности нанокompозитов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17–73–20180).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вольтский А.Л., Бакеев Н.Ф.* Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М.: Физико-математическая литература, 2005. 230 с.
2. *Рухля Е.Г., Аржакова О.В., Ярышева Л.М. и др.* // Высокомолек. соедин. Сер. Б. 2007. Т. 49. № 5. С. 920–925. <https://doi.org/10.1134/S156009040705003X>
3. *Rukhlya E.G., Litmanovich E.A., Dolinnyi A.I., et al.* // *Macromolecules*. 2011. V. 44. № 13. P. 5262–5267. <https://doi.org/10.1021/ma200812c>
4. *Rukhlya E.G., Karpushkin E.A., Yarysheva L.M., et al.* // *Macromolecules*. 2017. T. 50. № 14. С. 5459–5465. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01084>
5. *Rukhlya E.G., Yarysheva L.M., Volynskii A.L., et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. № 14. P. 9396–9404. <https://doi.org/10.1039/c5cp07842c>
6. *Madene A., Jacquot M., Scher J., et al.* // *Int. J. Food Sci. Technol.* 2006. V. 41. P. 1–21. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2005.00980.x>
7. *Allen C., Maysinger D., Eisenberg A.* // *Colloids Surf. B*. 1999. V. 16. P. 3–27. [https://doi.org/10.1016/S0927-7765\(99\)00058-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7765(99)00058-2)
8. *Gjuroski I., Girousi E., Meyer C., et al.* // *J. Controlled Release*. 2019. V. 316. P. 150–167. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2019.10.010>
9. *Raval A., Pillai S.A., Bahadur A., et al.* // *J. Mol. Liq.* 2017. V. 230. P. 473–481. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.065>
10. *Kumar S., Nehra M., Dilbaghi N., et al.* // *J. Controlled Release*. 2019. V. 294. P. 131–153. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2018.12.012>
11. *Mattos B.D., Tardy B.L., Magalhães W.L.E., et al.* // *J. Controlled Release*. 2017. V. 262. P. 139–150. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2017.07.025>
12. *Kaur R., Kukkar D., Bhardwaj S.K., et al.* // *J. Controlled Release*. 2018. V. 285. P. 81–95. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2018.07.008>

OBTAINING OF NANOCOMPOSITES OF POLYPROPYLENE WITH POLYETHYLENE GLYCOL

E. G. Rukhlya^{a,#}, M. E. Nikulina^b, and Corresponding Member of the RAS A. L. Volynskii^a

^a *Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russian Federation*

^b *Russian State Geological Prospecting University n. a. Sergo Ordzhonikidze, Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: katin310@yandex.ru*

The possibility of obtaining nanocomposites based on crystalline polymer and liquid polyethylene glycol by the method of crazing was investigated. It was found that this method allows one to obtain nanocomposites with a second component content of up to 50%. It was shown that the introduction of polyethylene glycol allows hydrophilizing the surface of hydrophobic polypropylene.

Keywords: crazing, semicrystalline polymers, polyethylene glycol, prolonged release