

ВЛИЯНИЕ СШИВАЮЩИХ АГЕНТОВ НА НАБУХАНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В ВОДЕ

И.А. Дорошенко, И.С. Алексеев

УДК 665.9.061

РЕФЕРАТ

БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ, НАБУХАНИЕ, ЯНТАРНАЯ КИСЛОТА, СШИВКА

Целью данной работы является определение степени набухания образцов поливинилового спирта сшитого насыщенными дикарбоновыми кислотами – сшивающими агентами, а также нахождение зависимости набухания от температуры сшивки и концентрации сшивающего агента. Определение степени набухания проводили по методике, аналогичной методу удлинения нитей. В результате экспериментальных исследований установлено, что оптимальная температура – 130 °С, так как при значении температуры в 120 °С, степень набухания образца с сшивающим агентом мало отличается от образца без агента, это говорит о том, что сшивка происходит не полностью, однако уже при 140 °С оба образца слабо набухают, следовательно, под действием температуры ПВС теряет способность растворяться в воде вследствие дегидратации и окисления. Достаточным количеством сшивающего агента, дикарбоновой кислоты, является включение 0,5 %.

ABSTRACT

PHOTOCATALYTIC ACTIVITY, TITANIUM BASED FILMS, VACUUM MAGNETRON SPUTTERING, TITANIUM DIOXIDE, SILVER SELECTION

We have investigated the swell of the synthesized samples of polyvinyl alcohol crosslinked with a saturated dicarboxylic acid, - a crosslinking agent depending on the crosslinking temperature, and the concentration of crosslinking agent. Determination of the degree of swelling was performed according to the method similar to the method of elongation yarns. As a result of experimental studies found that the optimum temperature - 130 °C. A sufficient amount of crosslinking agent is the inclusion of 0.5%.

В создании различных форм биологически активных повязок широко используется синтетический полимер – поливиниловый спирт (ПВС), который обладает высокой биосовместимостью. Достоинством этого полимера является пластичность, обеспечивающая хорошее моделирование повязки на раневой поверхности. Недостатком поливинилового спирта является низкая влагостойкость, которую можно устранить при помощи сшивки. Способность любого полимера к растворению характеризуется степенью набухания. Степень набухания характеризуется отношением массы набухшего полимера к массе исходного или отношением объема набухшего полимера к объему исходного. Максимальная степень набухания наблюдается только в случае

ограниченного набухания. При неограниченном набухании сначала происходит увеличение объема или массы полимера, а в дальнейшем растворение полимера.

При разработке биodeградируемых материалов на основе поливинилового спирта необходимо знать набухание, влияющее на скорость растворения изделия, и активность выделения действующих веществ из структуры материала.

Целью данной работы является определение степени набухания образцов поливинилового спирта сшитого насыщенными дикарбоновыми кислотами – сшивающими агентами [1 – 3], а также нахождение зависимости набухания от температуры сшивки, и концентрации сшивающего агента.

Актуальность и необходимость проведения данного исследования состоит в том, что при уменьшении одного из размеров исследуемых образцов, ближе к субмикронному диапазону, скорость набухания значительно возрастает, и известные [2, 4] параметры и зависимости не отражают в полной мере поведение образцов разрабатываемого материала при набухании, максимальная толщина которых составляет 7 – 8 мкм.

Набухание изучали на пленках сшитого поливинилового спирта. Пленки получали по следующей методике: навески поливинилового спирта растворяли в воде при нагревании на водяной бане. К полученному раствору добавляли водный раствор дикарбоновой кислоты и выливали в чашки Петри, высушивали на воздухе.

При исследовании образцов пленок (толщиной 0,09 – 0,12 мм) сшивку поливинилового спирта проводили при нагревании в воздушном стерилизаторе Витязь ГП-40-3 с программированным регулированием температуры с шагом 10 °С и временем 1 минута, при 130 °С в течение 10 минут.

Образцы пленок взвешивали на аналитических весах, погружали в воду и взвешивали через определенные промежутки времени. Степень набухания определяли по формуле (1):

$$Q = \frac{(m_H - m_{ИСХ}) \times 100}{m_{ИСХ}}, \quad (1)$$

где m_H – масса образца после набухания, г, $m_{ИСХ}$ – исходная масса, г.

Результаты представлены в таблице 1.

Из таблицы видно, что образец с янтарной кислотой имеет наименьшую степень набухания. Далее в работе целесообразно её использование, так как для достижения необходимого уровня сшивки потребуется меньшее количество сшивающего агента.

Для контроля набухания тонких пленок (толщиной менее 10 мкм), которые наиболее близки по размерным характеристикам с разрабатываемыми биodeградируемыми материалами, применен метод [2], аналогичный методу удлинения нитей, состоящий в том, что сшитый образец полимера в виде пленки, образованной каплей (диаметр ~600 мкм) раствора ПВС на предметном стекле, помещают в микроскоп, измеряют диаметр, затем капается вода на пленку и отслеживается изменение размера при набухании. Измеряя диаметр после набухания можно рассчитать степень набухания, полимера по формуле

$$Q = \frac{(l_H - l_{ИСХ}) \times 100}{l_{ИСХ}}, \quad (2)$$

где l_H – размер образца после набухания, мкм, $l_{ИСХ}$ – размер исходного образца, мкм.

В качестве сшивающего агента использована выбранная ранее янтарная кислота как наиболее эффективный сшивающий агент. Процесс набухания и некоторые этапы его контроля отражены на рисунках 1 – 3.

Процесс набухания ПВС фиксировался на микроскопе МИ-1 с TV камерой. Рабочий объектив 5x, 10x, 20x, 50x, 100x. Окуляр 10x. С помощью встроенного программного обеспечения были

Таблица 1 – Набухание ПВС сшитого кислотами при 130 °С в течение 10 минут

Степень набухания Q, %							
Время t, мин	10	15	30	45	60	120	360
Щавелевая кислота	115	175	243	249	262	267	-
Янтарная кислота	89	92	107	112	113	112	111
Фумаровая кислота	55	88	126	132	135	137	133
Малеиновая кислота	61	83	113	114	127	136	132

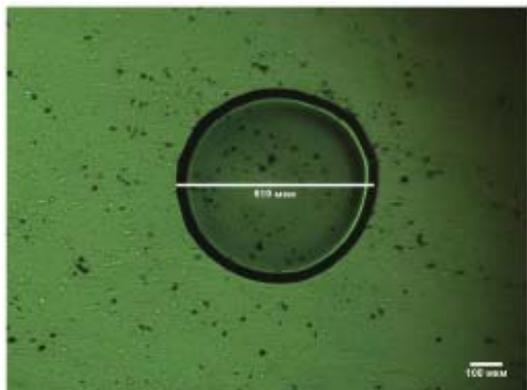


Рисунок 1 – Образец пленки ПВХ до набухания

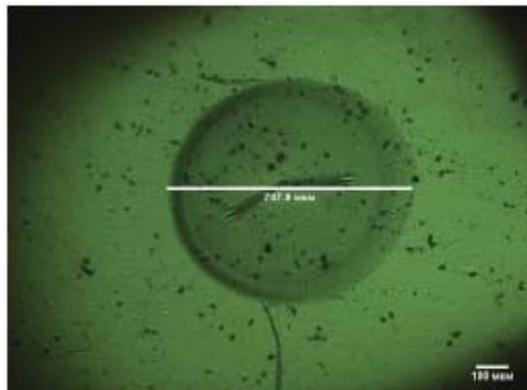


Рисунок 3 – Образец пленки ПВХ, набухание в течении 60 с

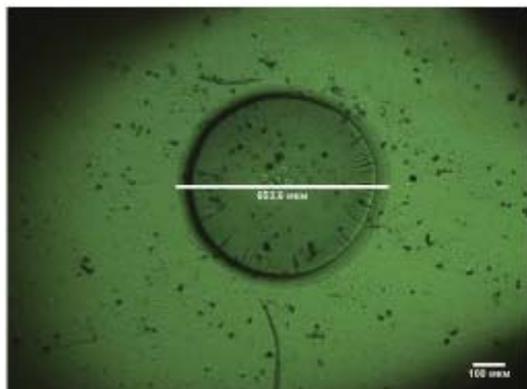


Рисунок 2 – Образец пленки ПВХ, набухание в течении 10 с

произведены замеры образцов через заданные промежутки времени. В таблице 2 приведены сравнительные данные по набуханию поливинилового спирта сшитого при разной температуре.

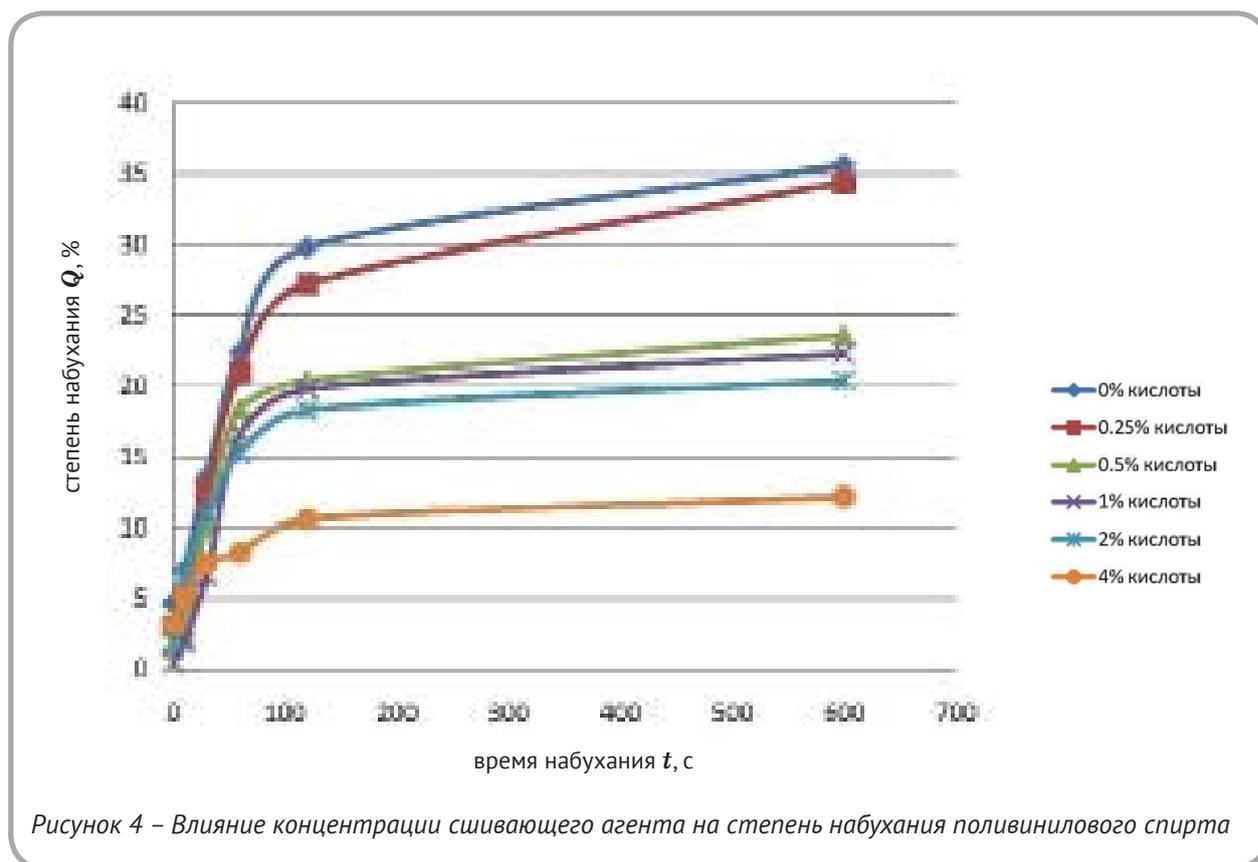
Влияние концентрации сшивающего агента на набухание образцов ПВХ графически отражено на рисунке 4.

Из полученных данных следует, что оптимальная температура – 130 °С, так как при значении температуры в 120 °С степень набухания образца с сшивающим агентом мало отличается от образца без агента, это говорит о том, что сшивка происходит не полностью, и сшивающий агент почти не влияет на набухание, однако уже при 140 °С оба образца слабо набухают, следовательно, под действием температуры ПВХ теряет способность растворяться в воде вследствие дегидратации и окисления [5], что не позволяет контролируемо получать требуемые значения степени набухания. Оптимальным количеством сшивающего агента, янтарной кислоты, является включение 0,5 %, так как меньшее количество практически не влияет на степень набухания, а с последующим увеличением его количества в растворе ПВХ значения степени набухания изменяются незначительно.

Выбранный по результатам проведенной работы сшивающий агент, его оптимальные температурные параметры сшивки и количествен-

Таблица 2 – Набухание поливинилового спирта сшитого янтарной кислотой при различной температуре в течение 10 мин

Температура, °С	120 °С	130 °С	140 °С	150 °С
	Степень набухания Q, %			
ПВС не сшитый, кислота 0 %	39,2	35,6	3,98	0,37
ПВС сшитый, янтарная кислота 1 %	34,8	22,3	3,73	0,27



ные значения добавки позволят при получении биodeградируемых материалов контролировать набухание образцов и получать необходимые значения скорости растворения материала и выделения действующих веществ (лекарств).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ямсков, И.А., Буданов, М.В., Даванков, В.А. (1979), Гидрофильные носители на основе поливинилового спирта для иммобилизации ферментов, *Биоорганическая химия*, 1979, Т. 5, № 11, С. 1728-1734.
2. Ковалева, С.С. (2006), Особенности поведения сшитого поливинилового спирта в водных растворах и растворах низкомолекулярных электролитов, *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2006, т. 6, вып. 21, С. 198-210
3. Груздева, А.Н. (2005), Сорбционное разделение электролитов на поперечно сшитом поливиниловом спирте, *Журн. физ. химии*, 2005, Т. 79, № 7, С. 1325-1327.
4. Гораева, О.Ф. (2013), Исследование набухания поливинилоксалата, *Материалы докладов 46 РНТК ВГТУ*, Витебск, 2013, С. 205-206.
5. Ушаков, С.Н. (1960), *Поливиниловый спирт и его производные*, Москва, Том 1, 552 с.

REFERENCES

1. Jamskov, I.A., Budanov, M.V., Davankov, V.A. (1979), The hydrophilic carriers based on polyvinyl alcohol for the immobilization of enzymes [Gidrofil'nye nositeli na osnove polivinilovogo spirta dlja immobilizacii fermentov], *Bioorganicheskaja himija – Bioorganic Chemistry*, 1979, T. 5, № 11, pp. 1728-1734.
2. Kovaleva, S.S. (2006), The behavior of cross-linked polyvinyl alcohol in aqueous solutions and in solutions of low molecular weight electrolytes [Osobennosti povedenija sshitogo polivinilovogo spirta v vodnyh rastvorah i rastvorah nizkomolekuljarnyh jelektrolitov], *Sorbcionnye i hromatograficheskie process – Sorption and chromatographic processes*, 2006, t. 6, vyp. 21, pp. 198-210.
3. Gruzdeva, A.N. (2005), Sorption separation electrolytes cross-linked polyvinyl alcohol [Sorbcionnoe razdelenie jelektrolitov na poperechno sshitom polivinilovom spirte], *Zhurn. fiz. himii – J. nat. Chemistry*, 2005, T. 79, № 7, pp. 1325-1327.
4. Goraeva, O.F. (2013), Study of swelling poliviniloksalates [Issledovanie nabuhaniya poliviniloksalata], *Materialy dokladov 46 RNTK VGTU – Proceedings of the 46 RSTC VSTU*, Vitebsk, 2013, pp. 205-206.
5. Ushakov, S.N. (1960), *Polivinilovyj spirt i ego proizvodnye* [Polyvinyl alcohol and derivatives thereof], Moskow, Tom 1, 552 p.

Статья поступила в редакцию 22.10.2014 г.