

С. В. Фомин, А. А. Бурков, А. Л. Иорданский

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА И ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА*Ключевые слова: поли-3-гидроксибутират, полиизобутилен, биополимеры.*

Сочетанием вальцевания и плунжерной экструзии получены смесевые композиции на основе поли-3-гидроксибутирата и полиизобутилена. Методами сканирующей электронной микроскопии и термогравиметрического анализа исследована структура смесей полимеров. Определены физико-механические свойства композиций разного состава, подобрана теоретическая модель для описания свойств композиций. Дополнительно изучена возможность получения наполненных углеродом композиции, а также биоразложение композиций в почве.

Keywords: poly-3-hydroxybutyrate, polyisobutylene, biopolymers.

Mixed compositions based on poly-3-hydroxybutyrate and polyisobutylene obtained a combination of rolling and ram extrusion. The structure of polymer blends was examined by scanning electron microscopy and thermogravimetric analysis. Physical and mechanical properties of mixtures of different composition are determined, a theoretical model for the description of properties of the compositions selected. The possibility of obtaining filled by carbon compositions investigated. Biodegradation of compositions in soil investigated.

Введение

Проблемы, связанные с утилизацией полимерных отходов, ставят перед исследователями новую задачу создания полимерных материалов, способных к контролируемому разложению на экологически чистые продукты, такие как вода, диоксид углерода и др. Весьма перспективным для этих целей представляется использование нового класса природных полимеров - полигидроксиспиртов (ПГА). Пока еще относительно высокую стоимость данных материалов возможно снизить путем создания смесевых композиций с другими полимерами [1-3]. Кроме того, данный подход позволяет в широких пределах варьировать структуру и свойства нового материала, меня состав и метод получения композиций [4,5].

С учетом вышеперечисленного нами предлагается создание смесевых полимерных композиций на основе поли-3-гидроксибутирата (ПГБ) и полиизобутилена (ПИБ). Выбор данных материалов обусловлен экономической целесообразностью, а также наличием у индивидуальных полимеров ценного комплекса физико-химических, физико-механических и др. свойств, которые присущи и композициям на их основе. ПГБ – стереорегулярный изотактический гомополимер D(-)-3-гидроксимасляной кислоты, по свойствам аналогичный широко известному полистиролу, но выгодно отличающийся от последнего способностью к биоразрушению. ПИБ – распространенный эластомер, в комбинации с ПГБ подавляющий хрупкость термопласта и способствующий снижению стоимостных показателей полимерной композиции. Ранее [6] весьма подробно были исследованы реологические свойства расплавов указанных композиций. Поэтому в рамках задачи данной работы большой научный и практический интерес представляло исследование структуры и физико-химических свойств композиций ПГБ-ПИБ.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являются высокомолекулярный ПИБ марки П-200 и ПГБ Lot16F. Поли-3-гидроксибутират был получен микробиологическим синтезом компанией BIOMER® (Германия). По свойствам ПГБ представляет собой белый мелкодисперсный порошок плотностью 1,25 г/см³, среднемолекулярной молекулярной массой 325 kDa. Полиизобутилен П-200 (ГОСТ 13303-86) представляет собой упругую массу белого цвета, прозрачную в тонких пленках, без запаха, плотностью 0,93 г/см³, молекулярной массой порядка 175-225 kDa.

Полимерные композиции готовили в следующих пропорциях: ПГБ-ПИБ = 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50 и 60:40 (здесь и далее по тексту приведены соотношения по массе). Также наряду со смесями в работе исследовали индивидуальные полимеры. Смеси готовили на лабораторных вальцах с длиной валков 320 мм и диаметром 160 мм. Температура заднего вала составляет 333 К (60°C), температура переднего вала составляет 323 К (50°C). Для более глубокого совмещения на уровне взаимной сегментальной растворимости требуется дополнительная высокотемпературная обработка композиций. В связи с этим вторую стадию обработки композиций кратковременно проводили в плунжерном экструдере при температуре 458 К (185°C).

Исследование структуры полученных образцов методом сканирующей электронной микроскопии проводили на растровом электронном микроскопе марки JSM-6510 фирмы «JEOL» (Япония) Научно-образовательного центра нанотехнологий ФГБОУ ВПО «ВятГУ». Предварительно при давлении 4 Па на образцы производилось напыление платины для улучшения качества и четкости фотографий. Толщина напыляемого слоя составляла 8 нм.

Определение комплекса физико-механических свойств производили на разрывной машине фирмы марки «Autograph AG-X 5kN» фирмы «Shimadzu» (Япония) Научно-образовательного

центра полимерных материалов ФГБОУ ВПО «ВятГУ». Скорость движения верхнего зажима составляла 100 мм/мин.

Снятие кривых ТГА и ДТА проводили на термогравиметрическом и дифференциально-термическом анализаторе DTG - 60 фирмы «Shimadzu» (Япония). Нагревание образцов производили в платиновых тиглях открытого типа. В качестве образца сравнения был использован пустой тигель. Атмосфера испытания – подача воздуха с расходом 150 мл/мин; температурный диапазон: 303 – 873 К (от 30 до 600°C), скорость нагрева 10 К/мин. Калибровку прибора проводили по индию.

Также в работе исследовали способность к биодegradации композиций ПГБ-ПИБ в природных условиях. Образцы в виде пленок толщиной 50 мкм помещали в почву на глубину 1,5 – 2 см. В качестве образца сравнения исследовали также индивидуальный ПГБ. Почву периодически рыхлили и увлажняли раствором биогенных элементов по методике [7]. После выдержки образцы аккуратно вынимали, промывали, сушили до постоянной массы.

Результаты и обсуждение

Корректное исследование и выявление закономерностей изменения основных свойств смесевых полимерных композиций невозможно без четких представлений о структуре формирующегося материала. В связи с этим на начальном этапе была исследована структура образующихся полимерных смесей. В качестве примера на рисунке 1 приведена электронная микрофотография поверхности композиции с соотношением компонентов ПГБ-ПИБ 50:50.

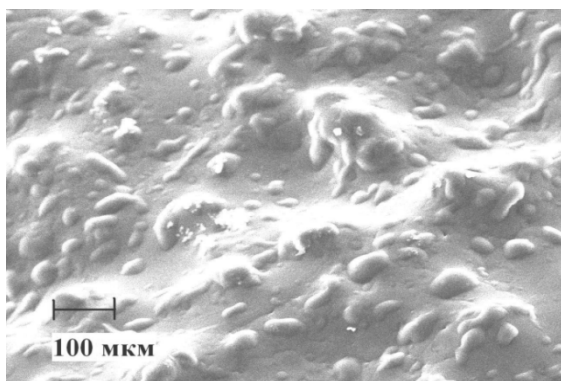


Рис. 1 - Микрофотография поверхности композиции с соотношением компонентов ПГБ-ПИБ 50:50

Из представленных на рисунке 1 данных видно, что на поверхности образцов ПГБ образует диспергированную фазу в среде ПИБ. Размер частиц ПГБ составляет величину порядка 30-50 мкм. Ввиду того, что ПГБ и ПИБ обладают различной полярностью, образование двухфазной структуры для исследуемых композиций выглядит вполне закономерным. Стоит отметить, что полученная при первом пропускании через экструдер структура при дальнейшей обработке практически не меняется, то

есть высокие температуры и приложенные в ходе экструдирования сдвиговые усилия не способствуют явному повышению степени дисперсности компонентов.

Двухфазная система также была подтверждена данными термогравиметрического анализа. Известно, что чем более термодинамически несовместимы полимеры друг с другом, тем более явно отражается перегиб на кривой ТГА [8]. Для всех исследованных смесевых композиций кривые потери массы имели явный перегиб, то есть наблюдались две стадии деструкции – сначала происходила деструкция фазы менее стойкого к высоким температурам ПГБ, только затем - ПИБ. Положение точки перегиба вполне корректно соответствовало соотношению компонентов в исходной смеси.

Для описания свойств (физико-механических, реологических, оптических) композиций на основе смесей полимеров существуют многочисленные теории и подходы, в частности для расчета модуля упругости систем с твердой дисперсной фазой широко известно уравнение Кернера-Такаянаги:

$$G = G_m \frac{(G_f - \nu_m)G_m + (1 - \nu_m)G_f - (G_f - \nu_m)(G_m - G_f)\varphi_f}{(G_f - \nu_m)G_m + (1 - \nu_m)G_f + (1 - \nu_m)(G_m - G_f)\varphi_f} \quad (1)$$

где G – модуль упругости смесевой композиции, МПа; G_f – модуль упругости дисперсной фазы, МПа; G_m – модуль упругости дисперсионной среды (матрицы), МПа; φ_f – объемная доля дисперсной фазы; φ_m – объемная доля матрицы; ν_m – коэффициент Пуассона (для расчетов был принят 0,5) [9].

Однако недостатком уравнения (1) и ряда других аналогичных соотношений является отсутствие учета анизометричности частиц дисперсной фазы. В реальности форма частиц далека от сферической, как полагается в большинстве теорий; данный факт подтверждается и приведенными на рисунке 1 данными электронной микроскопии. Для анизометричных частиц в литературе приводится соотношение (2):

$$\frac{G}{G_m} = \frac{(G_f/G_m)^2 + \chi(1 + (G_f/G_m - 1)\varphi_f)}{G_f/G_m - \varphi_f(G_f/G_m - 1) + \chi} \quad (2)$$

где χ – константа, зависящая от геометрии частиц [9].

Также в литературе часто в качестве более общего уравнения известно соотношение Нильсена:

$$\frac{G}{G_m} = \frac{1 + A\xi\varphi_f}{1 - B\xi\varphi_f} \quad (3)$$

где A – константа, характеризующая форму частиц; B – константа, характеризующая соотношение модулей фазы и матрицы; ξ – коэффициент, характеризующий максимальную долю дисперсной среды до наступления обращения фаз.

Ограничением приведенных уравнений является невозможность учета обращения фаз, то есть построение двух кривых, соответствующим крайним случаям – образованию непрерывной фазы одного из компонентов во всем диапазоне концентраций. Для уравнения Нильсена данная проблема решается инверсией исходного уравнения (3) для системы с низкомодульной матрицей в аналогичное

уравнение (4), коэффициенты которого рассчитываются с учетом того, что непрерывной средой уже является более твердая (ранее дисперсная) фаза:

$$\frac{G_m}{G} = \frac{1 + A \cdot B \cdot \varphi_F}{1 - B \cdot \varphi_F} \quad (4)$$

На основании приведенных выше уравнений был произведен расчет значений модуля упругости композиций ПГБ-ПИБ. Для модели Нильсена опытным путем было подобрано оптимальное соотношение, при котором происходит обращение фаз (37:63). Коэффициенты А и В составили величины 13,5 и 0,996 соответственно до обращения фаз и 0,667 и 0,996 после обращения фаз. Теоретические значения модуля упругости смесевых композиций, рассчитанные на основе указанных уравнений, и полученные экспериментальные данные приведены на рисунке 2.

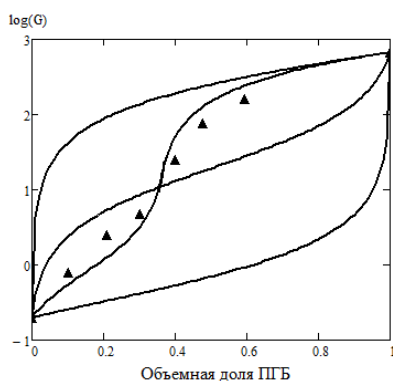


Рис. 2 – Зависимость модуля упругости при растяжении композиций от содержания ПГБ (1 – кривые по модели Кернера-Такаянаги; 2 – кривая с учетом анизотричности частиц; 3 – кривая по модели Нильсена; ▲ – экспериментальные значения)

Как видно из данных рисунка 2, уравнение Нильсена (рассчитанное при условии обращения фаз в соотношении 37:63), а также соотношение, учитывающее несферическую форму частиц, в большей степени приближены к экспериментальным значениям, нежели модель Кернера-Такаянаги, отраженная двумя кривыми (для крайних случаев, соответствующих образованию непрерывной матрицы одним из полимеров во всем диапазоне концентраций). Предположение об обращении фаз при указанном соотношении полимеров хорошо согласуется с проведенными ранее исследованиями [10]. В качестве же причин несовпадения теории и эксперимента при определении модулей упругости двухфазных смесей полимеров в литературе часто называют трудности оценки изменений структуры и свойств полимера при переходе его в дисперсное состояние, а также сложности прогнозирования формы частиц дисперсной фазы.

Также в ходе определения физико-механических характеристик были установлены зависимости изменения предела прочности и относительного удлинения при разрыве в зависимости от состава композиций. В соответствии с известными

закономерностями было установлено, что с ростом содержания ПГБ значения предела текучести возрастают. По численным значениям предела текучести и модуля упругости при растяжении композиции, содержащие порядка 60% ПГБ, вполне сопоставимы с ПЭВД (9,3-9,8 МПа) [11]. В области небольшого содержания ПГБ (10-30%) наблюдалось некоторое снижение предела текучести по сравнению с чистым ПИБ. Данное явление можно объяснить тем, что при введении даже сравнительно небольшого количества ПГБ в каучук значительно снижается способность последнего к кристаллизации при деформации. Также в соответствии с теоретическими данными о том, что с уменьшением содержания каучука величина удлинения при разрыве неуклонно снижается, было установлено, что с ростом содержания ПГБ в композиции удлинение при разрыве снижалось. Стоит отметить, что по относительному удлинению композиция с 15-20%-ным содержанием ПГБ соответствует ПЭНД, а с увеличением содержания ПГБ до 30-50% сопоставима с ПЭВД [11].

Поскольку прочностные свойства полученных пленок в области небольших концентраций ПГБ были относительно низкими, то весьма актуальной задачей являлось изучение возможности создания наполненных композиций. Для этого в композицию с соотношением компонентов ПГБ-ПИБ 30:70 вводили активный технический углерод марки N220 в различных концентрациях (1, 5, 10, 20 и 30 масс. ч.). Выбор данного наполнителя (традиционного для каучуков) был обусловлен необходимостью усиления прежде всего эластомерной фазы ПИБ. Физико-механические показатели наполненных композиций ПГБ-ПИБ приведены на рисунке 3.

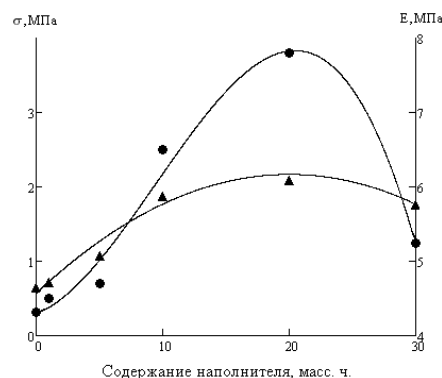


Рис. 3 – Значения физико-механических свойств наполненных пленок ПГБ-ПИБ в соотношении 30:70 (▲ – предел текучести σ, ● – модуль упругости при растяжении E)

Из приведенных данных видно, что активный наполнитель (технический углерод марки N220) значительно увеличивает физико-механические свойства пленок. Полученные кривые имеют ярко выраженный экстремум, оптимум наполнения приходится на 20 масс. ч. ТУ. По многочисленным литературным данным, оптимум наполнения техническим углеродом для индивидуального ПИБ составляет величину порядка 50 масс. ч. [12]. Более низкие в нашем случае экспериментальные значения обу-

словлены, вероятно, тем, что ПГБ при смешении с ПИБ также играет роль некоего крупнодисперсного наполнителя, уменьшая тем самым оптимум наполнения для технического углерода. Наряду с улучшением прочностных показателей при введении наполнителя наблюдалось ухудшение комплекса технологических свойств композиций. Это проявилось в том, что при экструзии пленок были отмечены затруднения при получении ровных, гладких образцов.

Для исследования взаимодействия полимерной композиции состава ПГБ-ПИБ с наполнителем были сняты термограммы наполненных композиций с различным содержанием технического углерода.

Кривые дифференциального термического анализа во всех случаях носили сходный характер – набор эндотермических пиков, соответствующих плавлению фазы ПГБ, а также деструкции отдельных фаз обоих полимеров. Наибольший интерес представляет сравнительный анализ термогравиметрических кривых потери массы данных образцов. При анализе кривых потери массы можно было явно выделить участок первой стадии деструкции, соответствующий разложению ПГБ. Далее следовала деструкция фазы ПИБ, причем с ростом содержания наполнителя кривая потери массы сдвигалась в область более высоких температур. Также заслуживало внимания появление дополнительных перегибов кривой при содержании наполнителя от 10 масс. ч. и более, что может свидетельствовать о наличии окклюдированного ПИБ. По полученным данным можно утверждать, что изменение различных свойств смесевой композиции при наполнении последней техническим углеродом происходит прежде всего за счет взаимодействия наполнителя с эластомерной матрицей ПИБ. На стойкость ПГБ содержание наполнителя оказывает гораздо более слабое влияние. Данная картина выглядит вполне закономерной, так как технический углерод – традиционный наполнитель для эластомеров; взаимодействие его с кристаллизующимся (до 70-80%), а также более полярным ПГБ довольно осложнено.

Говоря о биodeградируемых полимерных композициях, было бы не совсем логичным обойти стороной вопросы деструкции данных материалов. Известно [13], что результаты лабораторных исследований деструкции часто не отражают истинной картины разложения образцов в естественных природных условиях. Динамичная природная экосистема весьма значительно отличается от регламентированных лабораторных условий. Поэтому для оценки степени деструкции проводили исследование кинетики разложения полимерных композиций ПГБ-ПИБ в естественных условиях - в почве. Поскольку для эффективного разрушения фазы ПГБ под действием микроорганизмов во всем объеме образца необходима протяженная непрерывная структура биополимера, а также принимая во внимание факт вероятного обращения фаз, установленный выше, деструкции подвергали смеси с содержанием ПГБ от 40 и более масс. %. Полученные данные о потере массы исследованных пленок представлены на рисунке 4.

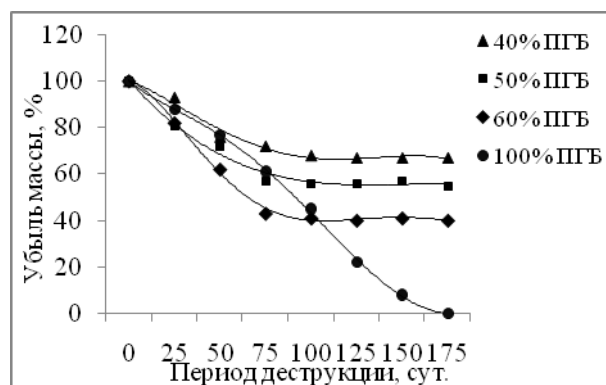


Рис. 4– Сравнительная убыль массы пленок ПГБ-ПИБ в почве

Исходя из данных рисунка 4 видно, что деструкция образцов по сравнению с традиционными полимерами происходит весьма интенсивно. С ростом содержания ПГБ степень убыли массы закономерно увеличивается. По характеру кривые можно разделить на два участка, отмечая соответственно две стадии деструкции. На первой стадии (до 100 суток) происходит интенсивная деструкция фазы ПГБ под действием микроорганизмов. Стоит отметить, что потеря массы смесевых пленок, содержащих 50-60% ПГБ имеет большее значение по сравнению с индивидуальным ПГБ. Вероятнее всего это связано с тем, что чистый ПГБ – сильно кристаллизующийся полимер. Плотная упакованная кристаллическая структура затрудняет воздействие микроорганизмов на образец. Введение же ПИБ резко затрудняет процесс кристаллизации ПГБ, в результате чего большая доля аморфной фазы легче и быстрее разлагается микроорганизмами. В дальнейшем же деструкции весьма интенсивно подвергается и кристаллическая фаза ПГБ (полное разложение полимера происходит в течение 150-170 суток). Результатом первой стадии в таком случае являются образцы ПИБ с весьма высокой удельной поверхностью; многочисленными порами и пустотами, в которых ранее присутствовал ПГБ. На второй стадии (после 100 суток) убыль массы стабилизируется и происходит гораздо медленнее. Основными факторами деструкции оставшейся фазы ПИБ, недоступной для действия микроорганизмов, являются солнечный свет, кислород воздуха и повышенные температуры, под действием которых образованная рыхлая пористая структура ПИБ, обладающая гораздо большей удельной поверхностью, разрушается медленно, но все же более интенсивно, чем монолитный полимер. Большая восприимчивость пористого ПИБ после первой стадии деструкции к действию кислорода воздуха была доказана с помощью методов термического анализа [10].

Выводы

В ходе проведенных экспериментов были исследованы некоторые особенности структуры и свойств композиций на основе ПГБ-ПИБ. На осно-

вании полученных данных можно сделать следующие выводы:

1. Исследована структура композиций ПГБ-ПИБ в широком диапазоне концентраций полимеров, с помощью электронной микроскопии и термического анализа установлена двухфазная природа образующихся смесей.

2. Получены физико-механические показатели композиций, проведено сопоставление экспериментальных данных и теоретических представлений о комплексах свойств смесей полимеров на основе различных теоретических моделей. Установлено соотношение полимеров, при котором происходит обращение фаз.

3. Установлено, что варьируя соотношение компонентов полимерной смеси (ПИБ и ПГБ) можно в широком диапазоне изменять как эксплуатационные, так и технологические характеристики композиций, добиваясь требуемого эффекта.

4. Показана широкая возможность дополнительного регулирования характеристик композиций за счет применения добавок: активные наполнители (технический углерод) значительно увеличивают комплекс физико-механических свойств; определены оптимальные дозировки наполнителя.

5. С помощью данных термогравиметрического анализа было показано, что эффект введения технического углерода связан с усилением эластомерной фазы ПИБ.

6. Исследована почвенная деградация пленок ПГБ-ПИБ в реальных условиях; предложен механизм деструкции смесевых полимерных композиций.

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что изменяя соотношение ПГБ:ПИБ, а также используя традиционные для эластомерных композиций добавки, можно эффективно менять физико-механические характеристики композиционного материала в широких пределах в зависимости от области применения и требований, предъявляемых к материалу. Способность такого композиционного материала к дегра-

дации в естественных условиях открывает новые перспективы его использования как альтернативу традиционным пластмассам.

Литература

1. M.I. Artsis, A.P. Bonartsev, A.L. Iordanskii, G.A. Bonartseva, G.E. Zaikov, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 555, 1, 232-262 (2012).
2. Т.Г. Волова, В.И. Севастьянов, Е.И. Шишацкая, *Полиоксиканоаты – биоразрушаемые полимеры для медицины*, Издательство СО РАН, Новосибирск, 2003. 330 с.
3. Е.Л. Иванцова, Р.Ю. Косенко, А.Л. Иорданский, С.З. Роговина, Э.В. Прут, А.Г. Филатова, К.З. Гумаргалиева, С.П. Новикова, А.А. Берлин, *Высокомолекулярные соединения. Серия А*, 54, 2, 1-8 (2012).
4. С.Г. Карпова, А.А. Попов, А.В. Хватов, Н.С. Клемина, А.Л. Иорданский, *Химическая физика*, 30, 2, 80-87 (2011).
5. Е.Л.Иванцова, А.Л. Иорданский, Р.Ю. Косенко, С.З. Роговина, А.В. Грачев, Э.В. Прут, *Химико-фармацевтический журнал*, 54, 1, 39-44 (2011).
6. А.А. Бурков, С.В. Фомин, А.Л. Иорданский, *Пластические массы*, 7, 7, 13-16 (2012).
7. С.Н. Дмитриев, М.Р. Сафин, Р.З. Агзамов, Р.Р. Спиридонова, А.С. Сироткин, К.Г. Четвериков, А.М. Кочнев, *Пластические массы*, 8, 53-55 (2008).
8. И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин, *Методы исследования структуры и свойств полимеров*, КГТУ, Казань, 2002. 604 с.
9. В.Н. Кулезнев, *Смеси полимеров*, Химия, Москва, 1980. 304 с.
10. С.В. Фомин, А.А. Бурков, *Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной науки: свежий взгляд и новые подходы»* (Россия, Йошкар-Ола, 25 мая 2012). Йошкар-Ола, Коллоквиум, 1, 10-11 (2012).
11. В.Г. Макаров, В.Б. Коптенармусов, *Промышленные термопласты*, Химия, Москва, 2003. 208 с.
12. Ю.А. Сангалов, К.С. Минскер, *Полимеры и сополимеры изобутилена: фундаментальные проблемы и прикладные аспекты*, «Гилем», Уфа, 2001. 384 с.
13. Т.Г. Волова, М.И. Гладышев, М.Ю. Трусова, Н.О. Жила, *Микробиология*, 75, 5, 682-688 (2006).

© С. В. Фомин - к.т.н., доц., проректор Вятского госуд. ун-та, rubber_zerg@mail.ru; А. А. Бурков – препод. каф. химии и технологии переработки эластомеров того же ун-та, andrey_burkov@mail.ru; А. Л. Иорданский - д.х.н., проф., зав. лаб. «Транспортные явления в полимерах» Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, aljordan08@gmail.com.