

Ю. А. Михеев, С. М. Ломакин, С. В. Усачев,  
Е. В. Коверзанова, М. И. Арцис, О. В. Стоянов

## ФОТОДЕГРАДАЦИЯ ПОЛУКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИЛАКТИДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ-РАДИАЦИИ. II. СТАДИИ МАТРИЧНОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ПО ДАННЫМ МЕТОДА ДСК

*Ключевые слова:* гетерофазный полилактид, особенности фазовых фототрансформаций, эффект фото-отжига.

На основе данных дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) анализируются структурные изменения, протекающие под воздействием УФ-излучения в полукристаллических пленках поли-L-лактида (ПЛ), полученных из раствора в хлороформе. При анализе данных ДСК учитывается, что процесс УФ-фотодеградации ПЛ протекает в условиях межфазных механических напряжений, накопленных в процессе изготовления пленок ПЛ. Межфазные напряжения разрыхляют кристаллиты и превращают их в ловушки для возникающих в ходе УФ-фотовозбуждения триплетно-возбужденных состояний, мигрирующих по полимерным группам C=O. На первой стадии процесса акты фоторазрывов полимерных связей C-C протекают в нанощелях механически разрыхленных кристаллитов с участием триплетно-возбужденных групп C=O<sup>T</sup> по механизму Норриша I. Одновременно поверхности тех же внутренних щелей несовершенных кристаллитов исполняют роль жестких клеток для возникающих в них радикалов, и реакции этих радикалов ограничиваются только актами рекомбинации и диспропорционирования. Эти акты вызывают релаксацию межфазных напряжений и появление второй стадии процесса с радикал-индуцированными реакциями уже в стеклообразной фазе и тоже по механизму Норриша I. Отмечено наличие эффекта фотоотжига, связанного с частичным преобразованием энергии фотовозбуждения полимерных групп C=O в тепло и ответственного за промежуточное (во время УФ-облучения) образование элементов вторичной кристаллической фазы, которые катализируют термическую кристаллизацию при нагревании ПЛ в режиме ДСК. Подтвержден тот установленный нами ранее факт, что фотодеградация полукристаллического ПЛ начинается не со стеклообразной фазы, а с фотодезинтеграции несовершенных кристаллитов, формирующих первичную кристаллическую фазу. Кинетический анализ наблюдаемых ДСК-термограмм показал, что кристаллиты этой первичной фазы начинают распадаться при УФ-фотолизе с максимальной скоростью и непрерывно расходуются при UV-облучении вплоть до полного исчезновения.

Yu. A. Mikheev, S. M. Lomakin, S. V. Usachev,  
E. V. Kovarzanova, M. I. Artsis, O. V. Stoyanov

## PHOTODEGRADATION OF SEMI-CRYSTALLINE POLYLACTIDE UNDER THE UV RADIATION: II. STAGES OF MATRIX TRANSFORMATION ACCORDING TO THE DSC METHOD

*Key words:* heterophase polylactide, the phases photo transformation features, photo annealing effect.

The structural changes occurring under UV irradiation in semi-crystalline poly-L-lactide (PL) films obtained from solution in chloroform are analysed using differential scanning calorimetry (DSC) data. When analysing the DSC data, it is taken into account that the process of UV photodegradation of PL proceeds under the conditions of interfacial mechanical stresses accumulated during the fabrication of PL films. Interfacial stresses loosen crystallites and transform them into traps for triplet-excited states arising during UV photoexcitation and migrating along the polymer groups C=O. At the first stage of the process, the photo scission of polymer C-C bonds occur in the nano cracks of mechanically loosened crystallites with the participation of triplet-excited C=O<sup>T</sup> groups according to the Norrish I mechanism. At the same time, the surfaces of the same internal cracks of imperfect crystallites act as rigid cages for the radicals arising in them, and the reactions of these radicals are limited only by the acts of recombination and disproportionation. These acts cause the relaxation of interfacial stresses and the appearance of the second stage of the process with radical-induced reactions already in the glassy phase and also according to the Norrish I mechanism. The presence of the photo annealing effect associated with the partial conversion of the photoexcitation energy of polymer C=O groups into heat and responsible for the intermediate (during UV irradiation) formation of secondary crystalline phase elements, which catalyze thermal crystallization during heating of PL in the DSC mode is noted. The fact established by us earlier that the photodegradation of semicrystalline PL begins not with the glassy phase, but with the photodisintegration of imperfect crystallites forming the primary crystalline phase, is confirmed. Kinetic analysis of the observed DSC thermograms showed that the crystallites of this primary phase begin to disintegrate during UV photolysis at the maximum rate and are continuously consumed during UV irradiation until they completely disappear.

### Введение

Недавно опубликована статья [1], посвященная решению одной из проблем, связанных с процессом фотодеградации гетерогенного стеклообразно-кристаллического поли-L-лактида (ПЛ) по механизму Норриша I под действием UV-радиации с длиной волны  $\lambda_{\text{ex}} = 253.7$  нм. В [1] на основе результатов исследования методами ИК-спектроскопии и гелепроникающей хроматографии представлена адек-

ватная схема энантиомеризации L-звеньев макромолекул в D-звеньях с последующим образованием в твердых пленках ПЛ межцепных узлов связи. Согласно [1], такие узлы связи представляют собой L, D комплексы, образующиеся по схеме:  $L + hv \rightarrow D$ ,  $L + D \rightarrow$  узел связи, где L-сегменты принадлежат исходным макромолекулам ПЛ, D-сегменты – продукты фото-энантиомеризации. При этом в [1] впервые показано, что в процессе фотодеградации ПЛ важная роль принадлежит ранее не учтенным в ли-

температуре факторам: наличию в твердых пленках ПЛ механических напряжений, возникающих при формировании пленок из растворов в хлороформе, и реализации процесса миграции энергии триплетного возбуждения по С=О-группам ПЛ.

Что касается происхождения межфазных напряжений, то они возникают и стабилизируются на определенном уровне механического баланса в ходе испарения растворителя вследствие механических деформаций полимерных цепей, входящих в стеклообразную и кристаллическую фазы. После испарения растворителя фиксирующиеся в твердых пленках ПЛ элементы кристаллической фазы предстают в виде разрыхленных несовершенных кристаллитов. Такие кристаллиты в условиях фотовозбуждения ПЛ исполняют роль акцепторов энергии триплетно-возбужденных состояний, мигрирующих по тесно расположенным на полимерных цепях ПЛ группам С=О [1]. В настоящей работе особенности влияния межфазных напряжений и характера миграции триплетных возбужденных состояний на процесс матричной фотореструктуризации ПЛ раскрываются с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

### Экспериментальная часть

Использовали полукристаллический полилактид PLA марки 4043D производства Nature Works, Minnetonka, MN, USA ( $M_w = 1.3 \times 10^5$  g/mol,  $T_m = 163^\circ\text{C}$ ). Пленки готовили из растворов в хлороформе, налитых в чашки Петри, с медленным испарением растворителя при комнатной температуре, после чего их прогревали при  $50^\circ\text{C}$  до постоянного веса. Толщина пленок составляла 200 – 300 мкм.

Для облучения применяли источник UV-излучения с длиной волны  $\lambda = 253.7$  нм, состоящий из четырех ламп (Philips TUV) с суммарной мощностью 44 в. Образцы закрепляли в центре камеры между лампами на держателе, который равномерно вращался со скоростью 6 об/мин. Время экспозиции составляло 2, 5, 24, 48 и 144 часа.

ДСК-термограммы регистрировали на приборе DSC-204 F1 (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Germany, Selb, Bavaria). На основании полученных термограмм вычисляли проценты кристалличности, характерные для двух регистрируемых методом ДСК процессов кристаллизации по формулам:

$$\chi\% = [(\Delta H_m - \Delta H_{cc}) / \Delta H_m^{100}] \times 100 \quad (1)$$

$$\text{и } \chi^*\% = (\Delta H_m / \Delta H_m^{100}) \times 100, \quad (2)$$

здесь  $\Delta H_m^{100} = 93.6$  Дж/г – теоретическая энтальпия образования кристаллического ПЛ [2],  $\Delta H_{cc}$  – энтальпия холодной кристаллизации.

Ниже показано, что формула (1) позволяет установить кинетику фоторазложения непосредственно исходных элементов сложившейся кристаллической фазы ПЛ, а формула (2) позволяет раскрыть влияние УФ-излучения на состояние баланса межфазных напряжений в гетерофазных образцах ПЛ и характер связанных с ними побочных процессов кристаллизации.

### Закономерности структурно-матричных превращений в УФ-облучаемом твердом ПЛ по данным ДСК

Результат зондирования УФ-облученных стеклообразно-кристаллических образцов ПЛ методом ДСК в кинетическом режиме имеет достаточно сложную картину, представленную на рис. 1. Отметим, что в целях оптимального размещения ДСК-термограмм по ширине колонки каждая термограмма на рис. 1 дана в виде двух отрезков при том, что каждый отрезок на участке после  $110^\circ\text{C}$  служит продолжением соответствующего ему участка до  $110^\circ\text{C}$ . Время облучения каждой пленки указано на правой стороне рисунка. При этом каждая последующая термограмма распечатывает картину от все более продолжительной фазы фотодегradации по Норришу I, со все более измененной структурой, возникающей в условиях изменяющегося баланса внутренних напряжений.

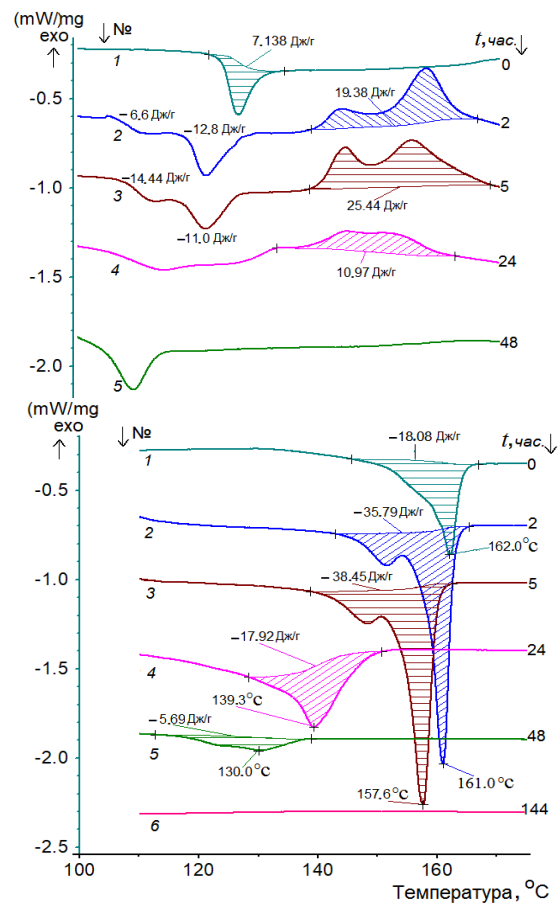


Рис. 1 – ДСК-термограммы образцов ПЛ, соответствующие времени облучения, ч.: 0 (1), 2 (2), 5 (3), 24 (4), 48 (5) и 144 (6)

Fig. 1 – DSC thermograms of PLA samples corresponding to the irradiation time, h: 0 (1), 2 (2), 5 (3), 24 (4), 48 (5) and 144 (6)

На термограмме 1 (рис. 1, исходная необлученная пленка) наблюдается единичная полоса с максимумом температуры  $T_{90} = 63.5^\circ\text{C}$ , соответствующая

переходу необлученного полимера из стеклообразного состояния в расстеклованное эндотермическое состояние. В этом состоянии теплота размягчения полимера определяется ростом теплоемкости образующихся расстеклованных зон по формуле [3]:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$$

Согласно [3], идеальное высокоэластическое состояние реализуется лишь в том случае, если полимерные цепи обладают большой равновесной гибкостью и, что не менее важно, при этом взаимодействие между цепями должно быть как можно слабее, чтобы пренебречь коррелированностью движений сегментов соседних цепей. Такая ситуация не соответствует наблюдаемой на термограмме 1 (рис. 1) полосе с  $T_{90} = 63.5$  °С, из-за наличия в ПЛ высокой плотности полярных СОО-групп и многочисленных межмолекулярных взаимодействий. Необходимость преодоления этих взаимодействий за счет нагревания образца в режиме ДСК (в потоке инертного аргона со скоростью 10 °С/мин) является причиной появления *полосы* расстекловывания, а не ступеньки, характерной для зоны реального высокоэластического состояния. На этой же термограмме практически отсутствует стадия холодной кристаллизации, а полоса с  $T_{пл} = 162$ °С соответствует плавлению исходной кристаллической фазы, сложившейся в ходе формирования пленок из раствора ПЛ в хлороформе.

Термограмма 2 на рис. 1, наблюдаемая после 2 ч. УФ-облучения, отличается от термограммы 1 двумя полосами расстекловывания в температурной области 45 – 70°С, с минимумом между ними. Эндотермичность первой полосы (при  $T_{9,1}$ ) имеет низкую величину  $\Delta H = -6.6$  Дж/г, у второй полосы (при  $T_{9,2}$ ) эндотермичность более высокая:  $\Delta H = -12.8$  Дж/г. На этой же термограмме (2, рис. 1) в интервале термической холодной ( $T_{CC} = 75 - 105$ °С) кристаллизации наблюдаются тоже две полосы, суммарная экзотермика которых составляет  $\Delta H = 19.38$  Дж/г. Эта ситуация интересна тем, что затрата тепловой энергии  $\Delta H = -19.40$  Дж/г на образование дублета расстеклованной аморфной фазы почти полностью соответствует суммарной энергии тепловыделения  $\Delta H = 19.38$  Дж/г при холодной кристаллизации с образованием дублета кристаллической фазы. Сходная ситуация имеет место на термограмме 3 (рис. 1), в соответствии с которой суммарная эндотермика дублета расстекловывания ( $-14.44 - 11.00 = -25.44$  Дж/г) равна суммарной экзотермике холодной кристаллизации 25.44 Дж/г.

Кроме того, для термограмм 2, 3 (рис. 1) характерно сильное возрастание полос интегральной эндотермики плавления элементов кристаллической фазы ( $T_{пл,2} = 161.0$ ,  $T_{пл,3} = 157.6$  °С) с менее совершенной упаковкой сегментов, чем у исходных образцов. Последнее связано с появлением побочного процесса кристаллизации на начальных стадиях УФ-облучения твердых пленок ПЛ, который был отмечен в работе [1] по временному возрастанию FTIR-полос скелетных колебаний -C-C- связей (их частоты при 755 см<sup>-1</sup>). Таким образом, если у исходного (необлученного) образца энтальпия плавления кри-

сталлической фазы составляет  $\Delta H = -18.08$  Дж/г ( $T_{пл.} = 162$ °С, термограмма 1), то после 2 ч. облучения она получает суммарную величину  $\Delta H = -35.79$  Дж/г ( $T_{пл,2} = 161.0$  °С, термограмма 2), а после 5 ч.  $\Delta H = -38.45$  ( $T_{пл,3} = 157.6$  °С, термограмма 3). При этом проценты кристалличности, вычисленные для термограмм 1-3 по формуле (2):  $\chi^* \% = (\Delta H_m / \Delta H_m^{100}) \times 100$ , имеют значения, соответственно: 19.2 (1), 38,02 (2) и 41.08 % (3). Вместе с тем, согласно данным ДСК (рис. 1), дальнейшее УФ-облучение снижает степень кристалличности, а после 144 ч. облучения кристаллическая фаза исчезает полностью ( $\chi \% = \chi^* \% = 0$ , термограмма б).

Принимая во внимание гетерофазность облучаемого твердого ПЛ следует отметить, что генерация свободных радикалов по механизму Норриш I в принципе не способна обеспечить реализацию одинаковых процессов реструктуризации разных фаз матрицы. Так, генерируемые в стеклофазе свободные радикалы, должны в соответствии с их реакционной способностью трансформироваться в валентнонасыщенные концевые звенья за счет отщепления атомов водорода от соседних макромолекул, создавая цепочки радикальных реакций вплоть до актов рекомбинации с другими радикалами. При этом важно, что возникающие в стеклофазе продукты, а именно, расстеклованные концевые звенья цепей, продукты диспропорционирования и рекомбинации радикалов, не могут при последующем нагревании в режиме ДСК участвовать в процессе холодной кристаллизации, так как их строение не соответствует строению кристаллизующихся цепных сегментов [3, 4].

Между тем, факт холодной кристаллизации четко регистрируется на термограммах 2, 3 (рис. 1) в виде двойных полос в интервале  $T_{CC} = 75 - 105$ °С. Учитывая это и тот установленный в [1] факт, что на начальной фазе фотодеградации ПЛ (до 5 ч.) имеет место 100%-ная реализация разрывов полимерных цепей *при полном отсутствии разветвлений за счет радикальных реакций*, можно принять, что в этой фазе фотодеградации акты разрывов превалируют в наноразмерных щелях несовершенных элементов кристаллической фазы (в соответствии с заключением [1]). Этому способствует механическое растяжение кристаллитов со стороны полимерных цепей стеклообразной фазы, не позволяющее цепным сегментам достичь предельно плотной упаковки совершенных кристаллов. О несовершенстве исходно образовавшихся кристаллитов свидетельствуют достаточно низкая температура их плавления 162°С (рис. 1) и относительно низкая степень кристалличности 19.2% исходных пленок ПЛ. Учитывая, что по данным работы [1] процесс разрывов полимерных цепей начинается с максимальной скоростью, естественно ожидать реализации также и максимальной скорости снижения внутренних напряжений, накопленных при формировании пленок ПЛ. Это позволяет пренебречь скоростью разрывов полимерных цепей в стеклофазе на первой стадии УФ-облучения. Действительно, если бы на начальной фазе фотодеградации процессы разрывов полимерных цепей и релаксации напряжений превалировали в аморфной стеклообразной фазе, то снижение напряженности

цепных звеньев стеклофазы одновременно понизило бы степень растяжения кристаллитов и, как следствие, вызвало бы увеличение плотности упаковки сегментов в элементах кристаллической фазы, прочности кристаллитов и их устойчивости к действию УФ-радиации.

### Процесс фото-отжига матрицы ПЛ и его проявление методом ДСК

Процесс фотодегradации пленок ПЛ на первой макроскопической кинетической стадии идет вследствие того, что мигрирующие по матрице ПЛ возбужденные триплеты ( $C=O^T$ ) акцептируются группами  $C=O$ , находящимися в наноразмерных щелях несовершенных кристаллитов [1]. Он начинается с актов разрыва полимерных цепей, которые влекут за собой акты рекомбинации, рацемизации и диспропорционирования образующихся свободных радикалов в тех же узких щелях [1]. Вместе с тем, во всей своей полноте процесс фотодегradации не ограничивается перечисленными актами. Дело в том, что одновременно с ними реализуется выделение определенных порций теплоты  $Q_1$  в актах интеркомбинационной конверсии  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  возбуждаемых групп  $C=O$  в сочетании с выделением теплоты  $Q_2$ , в которую свои вклады вносят акты внутренней конверсии  $S_1 \rightsquigarrow S_0$  и интеркомбинационной конверсии  $T_1 \rightsquigarrow S_0$ , а так же акты рекомбинации и диспропорционирования радикалов. Энергию состояния  $S_1$ , можно определить по формуле  $E_1 = 28.60/253.7_{(nm)} = 112.7$  ккал/моль [5, С. 17]. Что касается значения энергии  $T_1$ -уровня  $C=O$ -группы, то она для всех алкил- и арилкарбонильных соединений находится в пределах 65 – 75 ккал/моль [6]. Энергия триплетов  $T_1$ , не претерпевших интеркомбинационной конверсии, расходуется на разрывы связей  $C-C$  макромолекул ПЛ [1], которая согласно справочнику [7], должна находиться в пределах от 65 до 75 ккал/моль.

Естественно ожидать, что суммарно выделившаяся теплота  $Q_1 + Q_2$  рассеивается в матрице, нагревая не только поврежденные кристаллиты, но и зоны стеклофазы в окружении кристаллитов (этому явлению можно дать такое определение, как фото-отжиг). Появление фото-отжига включает релаксацию механических напряжений на полимерных цепях стеклофазы, что отражается и на состоянии фотоповрежденных кристаллитов, доводя некоторую их долю до полной дезинтеграции, а другую их долю до частичного "залечивания".

Значительная часть теплоты, перешедшей при фото-отжиге на стеклофазу, стимулирует в ней релаксационную динамику срединных сегментов и концевых звеньев исходных макромолекул, а также концевых звеньев полимерных цепей, появившихся при фотодезинтеграции кристаллитов. Усиление динамики элементов матрицы в пленках ПЛ непосредственно в условиях УФ-облучения за счет фото-отжига вызывает релаксационное понижение баланса межфазных напряжений до некоторого минимального уровня. Это способствует сборке непосредственно в стеклофазе некоторого количества

побочных (мелких) кристаллитов, число которых прибавляется к "залеченным" кристаллитам из числа исходных, некритично фотоповрежденных. Появление побочных кристаллитов регистрируется на спектрах FTIR облученных твердых пленок [1, рис. 2]. Суперпозиция описанных процессов, сопутствующих фото-отжигу непосредственно в условиях УФ-деградации облучаемых пленок ПЛ, приводит к тому, что в итоге релаксации межфазных напряжений в твердых пленках ПЛ остаются в запечатанном виде зоны стеклофазы с появившимися мелкими побочными кристаллитами и зоны изначально фотоповрежденных, но затем релаксационно частично "залеченных" кристаллитов.

Что касается зафиксированных в УФ-облученных пленках ПЛ матричных отпечатков фото-отжига, то они проявляются после облучения в условиях последующего нагревания в режиме ДСК. В области низкой температуры 40 – 64°C эти отпечатки проявляются в виде дублетов расстекловывания при  $T_{g1}$  и  $T_{g2}$  (рис. 1, термограмма 2). При этом полосу при  $T_{g1}$  можно отнести к расстекловыванию концевых звеньев дезинтегрированных кристаллитов, а полосу при  $T_{g2}$  к расстекловыванию концевых звеньев исходных полимерных цепей стеклофазы. Суммарная величина теплопоглощения  $\Delta H = -19.40$  Дж/г у низкотемпературного дублета ДСК обусловлена увеличением теплоемкости расстеклованного материала, и это означает, что потребляемая при нагревании в режиме ДСК на расстекловывание тепловая энергия *заимствуется у стеклообразной фазы*. При этом входящие в стеклофазу полимерные цепи получают эквивалентное по энергии механическое напряжение.

Продолжающееся нагревание с ростом температуры в режиме ДСК приводит в действие процесс холодной кристаллизации (термограмма 2, рис. 1), сходный с процессом эпитаксиальной кристаллизации [8], когда на поверхностях "залеченных" исходных и возникших побочных кристаллитов идет наслаивание сегментов из ближайших слоев стеклофазы при одновременном снижении тех механических напряжений, которые возникли вследствие предшествующих актов расстекловывания в режиме ДСК. Иначе говоря, сохранившиеся при релаксационном "залечивании" и возникшие побочно в условиях фото-отжига кристаллиты служат каталитическими центрами термической кристаллизации. Теплота последней выделяется в виде двух последовательных стадий релаксации напряжений, возникших при расстекловывании в режиме ДСК. Суммарная экзотермика этих стадий составляет  $\Delta H = 6.6 + 12.8 = 19.38$  Дж/г (рис. 1, термограмма 2, интервал  $T_{cc} = 75 - 105^\circ C$ ). При этом первую ( $T_{cc1}$ ) полосу можно отнести к наслаиванию звеньев стеклофазы на крупные кристаллические образования, а вторую полосу ( $T_{cc2}$ ) к наслаиванию на мелкие кристаллиты, численность которых многократно выше количества крупных кристаллических образований [9].

Сходная ситуация имеет место на термограмме 3 (рис. 1), в соответствии с которой суммарная эндотермика дублета расстекловывания ( $-14.44 - 11.00 = -25.44$  Дж/г) равна суммарной экзотермике холодной кристаллизации 25.44 Дж/г.

Напомним, что появление побочной кристаллической фазы непосредственно в ходе УФ-фотодеградации твердых пленок ПЛ было установлено в [1] с использованием FTIR-спектроскопии. Теперь оно детализировано с помощью ДСК-методики в варианте кинетического проявления матричных фотоотпечатков, накапливаемых в ходе УФ-облучения твердых пленок ПЛ. Этот процесс побочной кристаллизации начинается еще на первой макрокинетической стадии фотодеградации [1], сочетая в себе непрерывное накопление разорванных полимерных цепей и образование межцепных рацематов, вносящих свой вклад в аморфизацию исходной кристаллической фазы. Вместе с тем, в ходе УФ-облучения твердых пленок ПЛ появляется вторая макрокинетическая стадия процесса деградации по механизму Норриш 1. При этом к актам дезинтеграции несовершенных кристаллитов подключаются радикал-индуцированные разрывы полимерных цепей в стеклообразной фазе, и в ней постепенно становится преобладающей скоростью радикал-индуцированного разветвления полимерно-цепных обрывков.

### Закономерности фотодеградации ПЛ с радикал – индуцированными реакциями в стеклофазе, проявляемые методом ДСК

Согласно данным [1], в интервале времени между 5 и 24 часами УФ-облучения твердых пленок ПЛ начинается вторая макроскопическая кинетическая стадия с распространением в стеклофазе радикал-индуцированных разветвлений фрагментов разорванных полимерных цепей, накопившихся на первой стадии. Состояние стеклофазы не обладает тем уровнем структурных препятствий, которые характерны для тесных щелей несовершенных кристаллитов, поэтому можно полагать, что в новых (стеклофазных) условиях С–С-связи со смежными группами С=О, претерпевая фото-разрывы по механизму Норриша 1, генерируют свободные радикалы, не испытывая стерических стеснений, характерных для тесных щелей несовершенных кристаллитов. Поэтому в стеклофазе начинают распространяться более или менее протяженные цепочки реакций до рекомбинации мигрирующих свободных валентностей с образованием ковалентных связей. Говоря другими словами, вторая стадия фотодеградации ПЛ появляется вследствие присоединения к первой стадии новых – радикал-индуцированных – разрывов полимерных цепей и актов рекомбинационной сшивки с появлением разноразмерных полимерно-цепных обрывков. На этой стадии идут уже два параллельных процесса фотодеградации, которые продолжают до окончательной аморфизации ПЛ.

При распечатке результатов этих параллельных процессов в режиме ДСК (рис. 1) на термограмме 5 (48 ч.) проявляется новая зона расстекловывания при  $T_{g5} = 45.0^{\circ}\text{C}$ , но уже отсутствует зона холодной кристаллизации и регистрируется зона плавления остаточной кристаллической фазы с весьма несовершенными кристаллитами при  $T_m = 130.5^{\circ}\text{C}$ . В данном случае полоса при  $T_{g5} = 45.0^{\circ}\text{C}$  соответствует рас-

стекловыванию аморфных областей матрицы из разветвленно-привитых сегментов. На следующей термограмме 6 (рис. 1), полученной после 144 ч. УФ-облучения, уже нет явных признаков кристаллической фазы. Ниже, в качестве примера, дана схема возникающего на второй стадии фотодеградации ПЛ радикал-рекомбинационного разветвления макромолекул (рис. 2).

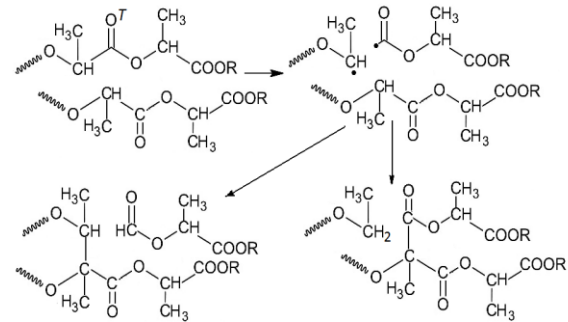


Рис. 2 – Схема радикал-рекомбинационного разветвления полимерных цепей

Fig. 2 – Scheme of radical-recombination branching of polymer chains

Приведенная на рис. 2 схема соответствует ситуации, при которой разрыв связи С–С, сопряженной с триплетно-возбужденной группой С=O<sup>T</sup>, создает алкильный и ацетильный концевые радикалы. Вслед за этим происходят акты передачи свободной валентности на соседнюю макромолекулу с отрывом от нее атома Н либо алкильным, либо ацетильным радикалом (на схеме эти акты не показаны в целях экономии места). Последующие за тем или другим актом отрыва водорода акты рекомбинации ведут к появлению либо концевой формиатной, либо концевой этоксиальной группы одновременно с образованием узлов разветвления с ковалентными связями. Естественно, что, кроме приведенных в качестве примера реакций на рис. 2, на второй стадии фотодеградации PLLA может осуществляться более широкий набор реакций с участием свободных радикалов, тоже принимающих участие в замене кристаллической фазы на систему коллоидальных ковалентно-сшитых частиц.

### Особенности свойств побочных кристаллитов, накапливающихся в ходе фото-отжига в стеклофазе твердых пленок ПЛ

Согласно изложенному выше, в стеклофазе полукристаллических пленок ПЛ непосредственно в ходе УФ-облучения в качестве промежуточного продукта накапливается определенное количество побочных элементов кристаллической фазы. Согласно FTIR-спектрам [1], эти элементы соответствуют сначала накапливающимся, а затем исчезающим интермедиятам. Наши опыты с нагреванием в режиме ДСК тоже позволили установить образование за счет фото-отжига побочных кристаллитов – фотоинтермедиагов, способных катализировать чисто термиче-

ский процесс побочной ДСК-кристаллизации, и тоже исчезающих в ходе длительной фотодеградаци. В связи этим возникает вопрос: насколько их строение соответствует строению исходных кристаллитов, формирующихся в растворе при испарении хлороформа, и являются ли они таким же источником свободных радикалов, как первичные кристаллиты. Для ответа на этот вопрос следует обратиться к рис. 1 с феноменологическими данными метода ДСК и провести новые расчеты по формуле (1):  $\chi\% = [(\Delta H_m - \Delta H_{cc})/93.6] \times 100$ . Рассчитанная по этой формуле на основе данных рис.1 кинетическая кривая показана на рис. 3.

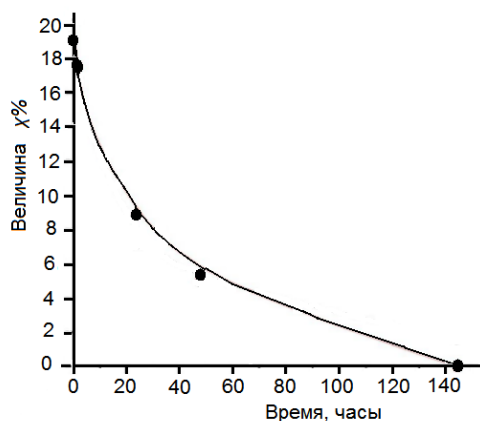


Рис. 3 – Снижение расчетной величины  $\chi\%$  при UV-облучении твердых пленок ПЛ

Fig. 3 – Reduction in the calculated value of  $\chi\%$  during UV irradiation of solid PL films

Формула (1) исключает ДСК-сигналы побочных кристаллитов, которые появляются в стеклофазе при фото-отжиге, а также и ДСК-сигналы побочных кристаллитов, появляющихся при релаксации механических напряжений в режиме чисто термического ДСК-отжига ПЛ. График полученной кинетической кривой (рис. 3) характеризует дезинтеграцию элементов непосредственно исходной кристаллической фазы в ходе УФ-облучения твердых пленок ПЛ. Кривая на рис. 3 свидетельствует о наличии максимальной начальной скорости и монотонном снижении процента кристалличности при отсутствии каких-либо признаков его временного прироста. Отсюда следует, что установленные в работе [1] по данным FTIR и нами по данным ДСК побочные, временно образующиеся в условиях фото-отжига твердых пленок ПЛ, кристаллиты – интермедиаты имеют принципиальные структурные отличия от исходных несовершенных кристаллитов, формирующихся из растворов в хлороформе при испарении растворителя. Их строение исключает возможность стать ловушками для мигрирующих триплетов и генерировать свободные радикалы, а также и рацемизированные межцепные узлы. Скорее всего, их размеры и степень разрыхленности не достигают таких значений, как у исходных кристаллитов в силу того, что они являются продуктами эпитаксиальной

кристаллизации. Все время своей жизни эти побочные кристаллиты проводят в изменяющейся при фото-отжиге стеклофазе. Это время соответствует интервалу от их зарождения в исходной стеклофазе до их растворения в новой стеклофазе, среди обрывков полимерных цепей разветвляющихся и сшивающихся по радикал-индуцированному механизму.

Следует также отметить, что факт максимальной начальной скорости дезинтеграции несовершенных элементов исходной кристаллической фазы (рис. 3) естественным образом согласуется с фактом максимальной начальной скорости разрывов полимерных цепей  $w_0$ , которую можно рассчитать, используя данные работы [10], полученные с помощью гелепроникающей хроматографии. Согласно [10], исходная среднечисловая молекулярная масса ПЛ, равная 55291 г/моль, снижается после 2 ч. облучения в том же УФ-источнике, что и в настоящей работе, до величины 14172.7 г/моль, а после 24 ч. до 7424.0 г/моль. Средние значения числа разрывов исходных макромолекул, рассчитанные по формуле  $n = (M_{n,0}/M_{n,t}) - 1$ , равны 2.9 и 6.45 соответственно. Следовательно, начальная скорость разрывов должна иметь величину  $w_0 \geq 2.9/2 = 1.45 \text{ ч}^{-1}$ , значительно превышая среднюю после 24 ч УФ-облучения величину  $6.45/24 = 0.27 \text{ ч}^{-1}$ .

## Заключение

Применение метода дифференциальной сканирующей калориметрии в настоящей работе позволило подтвердить то предположение работы [1], что при УФ-облучении полукристаллического ПЛ имеет место фото-физический процесс миграции энергии триплетного возбуждения по системе групп C=O. Подтверждено также, что первично сформированные несовершенные кристаллиты, находящиеся под механическим растяжением со стороны напряженных цепей стеклообразной фазы, являются не только акцепторами мигрирующих по группам C=O триплетов, но и генераторами разрывов полимерных цепей, находящихся на поверхностях внутренних щелей кристаллитов. Одновременно поверхности тех же внутренних щелей несовершенных кристаллитов исполняют роль жестких клеток для возникающих в них радикалов, реакции которых ограничиваются только актами рекомбинации и диспропорционирования.

Подтверждено и наличие установленных в [1] двух макроскопических кинетических стадий фотодеградаци ПЛ. Если на первой стадии разрывы полимерных цепей ПЛ осуществляются в тесных щелях несовершенных первичных кристаллитов, монотонно распадающихся в ходе УФ-облучения, то на второй стадии фотодеградаци ПЛ разрывы цепей распространяются на стеклофазу, обеспечивая появление двух параллельных гетерофазных реакций.

Впервые показана важная роль эффекта фотоотжига, благодаря которому происходит не только снижение уровня межфазных напряжений, накопленных при формировании пленок из раствора ПЛ в хлороформе, но и очевидное осложнение картины

фотодеградации вследствие того, что с ним к образованию концевых звеньев разорванных цепей цепей и расходованию исходных несовершенных кристаллитов присоединяется процесс образования побочных кристаллических интермедиатов. Согласно результатам метода ДСК в использованном кинетическом варианте, отмеченные выше продукты фототрансформации ПЛ хранятся после прекращения фотолиза в виде отпечатков в том или ином количестве в каждой из облученных твердых пленок. Наличие таких отпечатков проявляется при последующем нагревании в режиме ДСК-зондирования по их сильному влиянию на характер структуры наблюдаемых ДСК-термограмм.

Немаловажно, что кинетический метод ДСК-зондирования позволил опровергнуть имеющееся в ряде публикаций представление, что фотодеградация полукристаллического ПЛ начинается с аморфно-стеклообразной фазы. В действительности процесс УФ-фотодеградации полукристаллического ПЛ начинается не со стеклофазы, а с несовершенных элементов исходной кристаллической фазы твердых пленок ПЛ. Кинетический анализ наблюдаемых ДСК-термограмм показал, что кристаллиты этой фазы начинают распадаться при УФ-фотолизе с максимальной скоростью и непрерывно расходуются при UV-облучении вплоть до полного исчезновения. При этом содержание побочных кристаллитов-интермедиатов, образующихся в стеклообразной фазе твердых пленок ПЛ непосредственно в ходе УФ-облучения за счет эффекта фото-отжига, проходит через максимум, полностью обнуляясь одновременно с содержанием исходных кристаллитов.

### Литература

1. Ю.А. Михеев, С.М. Ломакин, С.В. Усачев, Е.В. Коверзанова., М.И. Арцис, Х.С. Абзальдинов, А.Ф. Ярулин, О.В. Стоянов, *Вестник технологического университета*, **27**, 8, 16 - 23 (2024).
2. E.W. Fischer, H.J. Sterzel, G. Wegner, *Kolloid Z. Z. Polym.*, (1973), **251**, 980.
3. Г.М. Бартнев, Ю.В. Зеленева, *Курс физической химии полимеров*, Ленинград, Химия, **1976**, С. 103.

4. А.Е. Жирнов, М.С. Аржаков, *Структура полимеров*. МГУ имени М.В. Ломоносова, хим. фак., кафедра ВМС, Москва, **2013**; <http://vmsmsu.ru/structure.pdf>.
5. А.Н. Теренин, *Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений*, Ленинград, Наука, **1967**, 616 с.
6. Н. Турро. *Молекулярная фотохимия*. Мир, Москва, **1967**, С. 167.
7. В.И. Веденеев, Л.В. Гурвич, В.Н. Кондратьев и др., *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону*. Справочник. М.: Изд. АН СССР. **1962**, С. 72.
8. В.Б. Алесковский, *Химия твердых веществ*, М.: Высшая школа. **1978**, С. 193.
9. Ю.В. Тертышная, А.В. Кривандин, О.В. Шаталова, *Химическая физика*, **42**, 1, 43 - 49 (2023).
10. S. Lomakin, Y. Mikheev, S. Usachev, *et al*, *Polymers*, **16**, 985, (2024); <https://doi.org/10.3390/polym16070985>.

### References

1. Yu.A. Mikheev, S.M. Lomakin, S.V. Usachev *et al*, *Herald of Technological University*, **27**, 8, 16 - 23 (2024).
2. E.W. Fischer, H.J. Sterzel, G. Wegner, *Kolloid Z. Z. Polym.*, (1973), **251**, 980.
3. G.M. Bartenev, Yu.V. Zelenev, *Course of physical chemistry of polymers*, Leningrad, Chemistry, **1976**, P. 103, [in Russian].
4. A.E. Zhirmov, M.S. Arzhakov, *Structure of polymers*, M.V. Lomonosov Moscow State University, chem. Faculty, Department of High Molecular Compounds, Moscow, **2013** [in Russian].
5. A.N. Terenin, *Photonics of Dye Molecules and Related Organic Compounds*. Nauka, Leningrad, **1967**, 616 p. [in Russian].
6. N.J. Turro, *Molecular Photochemistry*, W.A. Benjamin, Inc., New York – Amsterdam, **1965**;
7. V.I. Vedenev, L.V. Gurvich, V.N. Kondratyev et al. *Energy of breaking chemical bonds. Ionization potentials and electron affinities. Directory*. Moscow, Academy of Sciences of the USSR, 1962, P. 72 [in Russian].
8. V.B. Aleskovskiy, *Chemistry of Solids*, Moscow, Higher School, **1978**, P. 193 [in Russian].
9. Yu.V. Tertyshnaya, A.V. Krivandin, O.V. Shatalova, *Russ. J. Phys. Chem. B*, **2023**, 17, 1, 171-176.
10. S. Lomakin, Y. Mikheev, S. Usachev, *et al*, *Polymers*, **16**, 985, (2024); <https://doi.org/10.3390/polym16070985>.

© Ю. А. Михеев – д. хим. наук, ведущий научный сотрудник, лаборатория Химической стойкости полимеров (ХСП), Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН (ИБХФ РАН), Москва, Россия, [mik@sky.chph.ras.ru](mailto:mik@sky.chph.ras.ru); С. М. Ломакин – канд. хим. наук, заведующий лабораторией ХСП, ИБХФ РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории Физических и химических процессов в полимерных системах Федерального исследовательского центра Химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (ФИЦ ХФ РАН), [lomakin@sky.chph.ras.ru](mailto:lomakin@sky.chph.ras.ru); С. В. Усачев – канд. хим. наук, старший научный сотрудник, лаборатория Фотохимии полимеров (ФП) ФИЦ ХФ РАН, лаборатория ХСП, ИБХФ РАН, [usachevsv@inbox.ru](mailto:usachevsv@inbox.ru); Е. В. Коверзанова – старший научный сотрудник, лаборатория ФП, ФИЦ ХФ РАН, лаборатория ХСП, ИБХФ РАН, [koverlenna@list.ru](mailto:koverlenna@list.ru); М. И. Арцис – канд. хим. наук, старший научный сотрудник, лаборатория ХСП, ИБХФ РАН, [chembio@sky.chph.ras.ru](mailto:chembio@sky.chph.ras.ru); О. В. Стоянов – д. техн. наук, профессор, директор Института полимеров, Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, [ov\\_stoyanov@mail.ru](mailto:ov_stoyanov@mail.ru)

© Yu. A. Mikheev – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Leading Researcher, Laboratory of Chemical Stability of Polymers (CSP), N. M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences (IBCHP RAS), Moscow, Russia, [mik@sky.chph.ras.ru](mailto:mik@sky.chph.ras.ru); S. M. Lomakin – PhD (Chemical Sci.), Head of the CSP Laboratory, IBCHP RAS, Leading Researcher of Laboratory of Physical and Chemical Processes in Polymer Systems, N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics (FRCCP), RAS, [lomakin@sky.chph.ras.ru](mailto:lomakin@sky.chph.ras.ru); S. V. Usachev – PhD (Chemical Sci.), Senior Researcher, the CSP Lab IBCHP RAS and the Photochemistry of Polymers (PHP) Lab, FRCCP RAS, [usachevsv@inbox.ru](mailto:usachevsv@inbox.ru); E. V. Koverzanova – Senior Researcher, the CSP Lab IBCHP RAS and PHP Lab FRCCP RAS, [koverlenna@list.ru](mailto:koverlenna@list.ru); M. I. Artsis – PhD (Chemical Sci.), Senior Researcher, the CSP Lab IBCHP RAS, [chembio@sky.chph.ras.ru](mailto:chembio@sky.chph.ras.ru); O. V. Stoyanov – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Director of Polymer Institute, Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia, [ov\\_stoyanov@mail.ru](mailto:ov_stoyanov@mail.ru)