

Л. С. Шибряева, А. А. Ольхов, А. Л. Иорданский,
Г. Е. Заиков, О. В. Стоянов, Х. С. Абзальдинов

СТРУКТУРА И ТЕРМООКИСЛЕНИЕ СМЕСЕЙ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛОВОГО СПИРТА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ И ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА

Ключевые слова: полигидроксибутират, сополимер винилового спирта с винилацетатом, термодеструкция, термоокисление.

В статье рассмотрено влияние полигидроксибутирата на структуру, термоокисление и термодеструкцию смесей на основе сополимера винилового спирта с винилацетатом.

Keywords: polyhydroxybutyrate, copolymer of vinyl alcohol with vinyl acetate, thermal degradation, thermooxidation.

In article influence polyhydroxybutyrate on morphology, thermooxidation and thermal degradation of admixtures on the basis of a copolymer of vinyl alcohol with vinyl acetate is considered.

На конец двадцатого столетия производство синтетических пластмасс в мире достигло 130 млн.т/год. Одним из быстроразвивающихся направлений использования пластмасс является упаковка. Уже с 1975 года полимеры по применению для упаковки вышли на третье место после стекла, бумаги и картона. Из всех выпускаемых пластиков 41% используется в упаковке, из этого количества 47% расходуется на упаковку пищевых продуктов. Удобство и безопасность, низкая цена и высокая эстетика являются определяющими условиями ускоренного роста использования пластических масс при изготовлении упаковки.

Однако производство полимерного упаковочного материала сталкивается с проблемой загрязнением окружающей среды и утилизации отходов. Эта проблема может быть решена путем применения упаковки одноразового использования, когда в качестве упаковочных материалов применяют биоразлагаемые полимеры. Отходы таких полимеров разрушаются естественной почвенной микрофлорой до мономеров. Одним из наиболее широко известных биоразлагаемых полимеров является поли-(3-гидроксибутират) (ПГБ). Этот бактериальный биополимер обладает высокой кристалличностью. Изменяя степень кристалличности полимера на стадии формирования пленок из раствора, можно регулировать в широких пределах их транспортные свойства и обеспечивать сохранность высокого качества упаковочной продукции [2, 4-8]. Из ПГБ производят твердую и мягкую упаковку для различной продукции. Его широко применяют не только в качестве упаковочного материала, но и используют в хирургии и фармакологии. В медицине из этого полимера изготавливают рассасывающиеся шовные нити, эндопротезы, матрицы для контролируемого высвобождения лекарств, тары для различных медпрепаратов, антиадгезионные присыпки для хирургических перчаток и др. В технике его используют в качестве пьезокристаллов.

Помимо чистого ПГБ широкое распространение получили его смеси с другими термопластами, например, ПЭ, ПП, ПВХ, ПЭТФ, ПА, термопластичный ПУ, СКЭП и др. Результаты проведенных физико-механических, диффузионных,

климатических, структурных и других исследований позволили рекомендовать вышеназванные композиты для конкретных областей применения. Например, материалы на основе ПГБ и полиолефинов, ПГБ и СКЭП- для упаковки, спецупаковки и пленок сельскохозяйственного назначения с регулируемым сроком саморазрушения в природе. Смеси на основе ПГБ и ПЭТФ, ПА, ПВХ, термопластичного ПУ могут найти применение в различных направлениях медицины терапии, хирургии, кардиохирургии.

С большинством полимеров, за исключением ПВХ, ПГБ не совместим [1]. Смеси на основе ПГБ представляют собой гетерогенные и гетерофазные системы. Чаще всего для смесей с ПГБ характерна структура, представляющая собой дисперсную систему, в которой дисперсная фаза распределена в дисперсионной среде в виде коллоидных частиц. Однако возможно формирование структуры по типу "сетка в сетке". Тип фазовой структуры такой системы определяется особенностью молекулярного строения ПГБ, обеспечивающего высокую жесткость его цепей, и зависит от природы второго компонента, от гибкости полимерных цепей последнего.

Для создания материалов, сочетающих высокий уровень эксплуатационных характеристик (прочность, низкую газопроницаемость, экологическую безопасность, хорошую формуюемость и др.) со способностью к биоразложению, необходимо установить структурно-морфологические особенности смесей с ПГБ, факторы, влияющие на эти особенности, выявить общие принципы в подборе компонентов для создания материала с заданными свойствами. Чтобы обеспечивать технологические параметры, необходимые для изготовления таких материалов, требуется изучить закономерности их деструкции.

С целью придания изделиям из полимерных материалов необходимого комплекса эксплуатационных свойств, применяют различные виды химической, физической или физико-химической модификации на стадии подготовки сырья или в процессе формования изделия. При этом происходит коренное изменение структуры полимерного материала на различных уровнях структурной организации. В связи с этим возникает

необходимость выявления взаимосвязи между факторами воздействия и изменениями параметров структуры полимерного материала, к которым они приводят. Установление такой взаимосвязи позволяет управлять свойствами полимерной системы, целенаправленно изменять их в зависимости от требований, выдвигаемых областями применения данного изделия.

Таким образом, целью настоящей работы является установление взаимосвязи структуры, физических свойств и термоокислительной стабильностью экструзионных пленок на основе смесей сополимера винилового спирта с винилацетатом и поли-3-гидроксипропирирата различного состава.

Исследовали сополимер ВС-ВА марки 8/27 (Россия) с содержанием ВА 27%, $M=3,8 \cdot 10^4$ и двумя пиками плавления на термограмме ДСК при 130 и 170°C, а также ПГБ Lot M-0997 («Biomer», Germany) в виде порошка с $M=3,4 \cdot 10^5$, температурой плавления 176°C и степенью кристалличности 69% (РСА)-78% (ДСК).

Механические смеси состава: П(ВС-ВА):ПГБ= 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 50:50 готовили с помощью одношнекового экструдера АПР-20 (Россия) с диаметром шнека 20 мм, отношением диаметра к длине шнека 25. Температура по зонам экструдера изменялась от 150 до 190°C. Из полученных смесей формовали пленки толщиной 60 ± 5 мкм

Теплофизические характеристики пленок (температура плавления и кристаллизации, теплоты плавления, степень кристалличности) получали с помощью дифференциального сканирующего калориметра ДСМ-2М. Калибровку прибора осуществляли по индию с $T_{пл}=156,6^\circ\text{C}$. Навески образцов варьировали в пределах 8-15 мг.

Точность определения характеристических T составляла $0,5^\circ\text{C}$. Ошибка расчета теплоты термодеструкции составила $\pm 15\%$.

Для определения коэффициента диффузии воды полимерными пленками исследуемых материалов изготавливали образцы диаметром 17мм. Проницаемость паров воды полимеров определяли весовым методом. При этом была измерена масса пленок до начала исследования, затем образцы поместили в эксикатор с водой. Измерение массы образцов проводили через различные промежутки времени на аналитических весах с точностью до $\pm 0,001\text{г}$. Толщина образцов составляла от 70 до 500 мкм. Температура в лаборатории в течении эксперимента составляла $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

Физико-механические характеристики: разрушающее напряжение при растяжении (σ_r) и относительное удлинение при разрыве (ϵ_r) смесевых пленок определяли на разрывной машине ZE-40 (Germany) при скорости движения зажимов 100 мм/мин. Ширина образцов составляла 10 мм. Каждый эксперимент повторяли на не менее 5 образцах.

В таблице 1 приведены теплофизические параметры, полученные из термограмм ДСК смесей на основе П(ВС-ВА) и ПГБ.

Таблица 1 - Теплофизические параметры смесей

Образец ПВС- ПГБ%	Температура стеклования, T_g °C	Температура плавления, $T_{пл1}$ °C	Температура плавления, $T_{пл2}$ °C	Теплота плавления, $\Delta H_{пл1}$, Дж/г	Теплота плавления, $\Delta H_{пл2}$, Дж/г
100 - 0	24,1	129,3	-	123,3	-
90 – 10	25,9	123,2	186,1	95,2	18,6
80 – 20	25,3	130,4	170,0	83,7	28,9
70 – 30	28,5	132,0	175,0	41,7	51,7
50 – 50	32,7	132,0	178,0	32,3	56,0
0 - 100	53,9	-	176,0	-	83,3

Как видно из таблицы, эндотермы плавления изученных образцов указывают на наличие двух пиков принадлежащих к двум типам кристаллической структуры. На основании этого можно заключить, что смешение ПГБ с П(ВС-ВА) приводит к снижению температуры плавления ПГБ ($T_{пл2}$) и тем больше, чем выше его концентрация в смеси. При этом температура плавления ПВС ($T_{пл1}$) незначительно увеличивается. Смешение ПГБ с П(ВС-ВА) приводит к снижению доли кристаллических областей в смесях полимеров, теплота плавления компонентов в пересчете на 100% каждого из компонентов уменьшается. По видимому уменьшение температуры плавления и уменьшение степени кристалличности указывает на взаимную растворимость компонентов. Анализ величин температур стеклования систем показывает, что T_g увеличивается по мере роста содержания ПГБ в смеси, однако это увеличение не является аддитивной функцией состава смеси, расчетные величины превышают экспериментально полученные.

Таким образом, на основании величин теплофизических параметров, $T_{пл}$ компонентов и T_g образцов смесей ПГБ- П(ВС-ВА) разного состава можно сказать, что смеси этих полимеров частично совместимы.

Результаты измерения физико-механических характеристик представлены на рисунке 1 в виде кривых зависимостей разрушающего напряжения (σ_r , МПа) и относительного удлинения при разрыве (ϵ_r , %) пленок от содержания ПГБ (рис. 1).

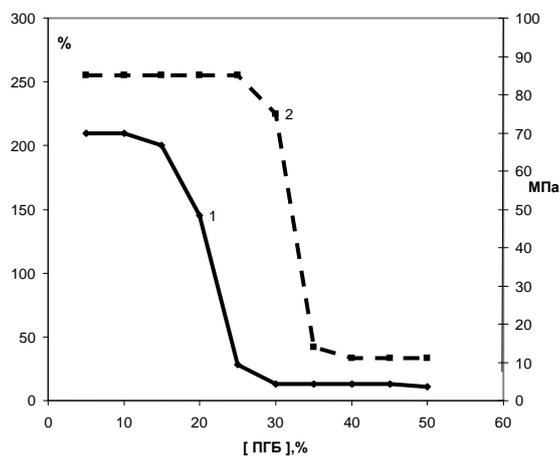


Рис. 1 - Зависимости разрушающего напряжения (σ_p , МПа) и относительного удлинения при разрыве (ϵ_p , %) пленок от содержания ПГБ

Измерения механических свойств композитов П(ВС-ВА)-ПГБ в условиях одноосного растяжения, показало что, в области составов с содержанием ПГБ 20-30 мас. % происходит инверсия фаз. На это указывает резкий перегиб на кривой зависимости разрушающего напряжения при растяжении σ_p , (рис. 1, кривая 2) и относительное удлинение при разрыве ϵ_p , (рис. 1, кривая 1) от состава смесей.

Из приведенных данных можно заключить, что при содержании ПГБ до 20% свойства смесевых пленок определяются матрицей П(ВС-ВА), а при концентрации ПГБ 30% и выше – матрицей ПГБ.

Практически неизменными остаются значения σ_p и ϵ_p смесевых пленок до и после области инверсии фаз, это можно объяснить следующим: частицы дисперсной фазы не являются значительными концентраторами напряжений в матрице, что возможно, если дисперсная фаза хорошо распределена в матрице и ее частицы имеют сравнительно небольшие размеры. Это реализуется, как правило, в случае полной или частичной совместимости смешиваемых полимеров.

Анализ данных кинетических кривых проницаемости паров воды (рис. 2,3) показывает, что наибольшая проницаемость наблюдается при содержании ПГБ 30%. Уменьшение степени кристалличности в пленках коррелирует с ростом эффективного потока диффундирующего компонента, что наблюдается на последнем участке кинетических кривых. По-видимому, наиболее дефектной структурой отличается пленка смеси с содержанием ПГБ 30%.

С целью установления термо- и термоокислительной стойкости смесей были получены термограммы ДСК, на которых обнаружены эндотермические и экзотермические пики термодеструкции и термоокислительной деструкции смесей соответственно.

Результаты исследований термограмм, полученных при разных скоростях нагревания образцов представлены в таблице 3. Как видно из данных таблицы, введение ПГБ в П(ВС-ВА)

приводит к снижению начальной температуры термодеструкции и увеличению начальной температуры окислительной деструкции материала.

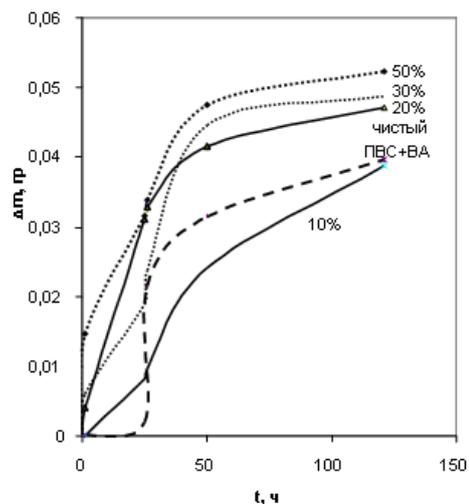


Рис. 2 - Зависимость изменения массы образцов от времени сорбции воды

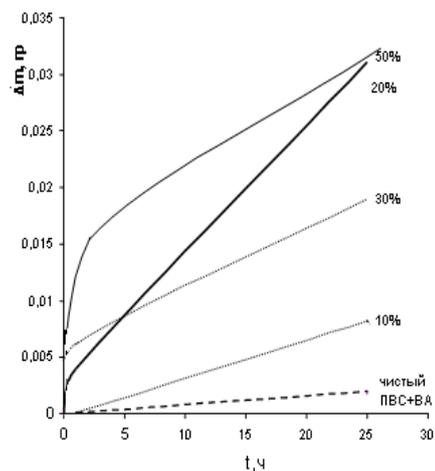


Рис. 3 - Зависимость изменения массы образцов от времени сорбции воды

Сопоставление $T_{нач}$ деструкции образцов с чистым ПГБ позволяет предположить, что в смеси процессу термодеструкции подвергается ПГБ, а окислительная деструкция протекает в П(ВС-ВА).

Разрушение компонентов ПГБ при смешении ускоряется, это следует из снижения температур начала и максимума соответствующего эндотермического пика. По-видимому, ускорение процесса деструкции ПГБ обусловлено падением его кристалличности и ростом дефектности структуры аморфных областей.

На это указывает тот факт, что у образцов разного состава температура начала деструкции уменьшается по сравнению со 100% ПГБ пропорционально увеличению его содержания, это же коррелирует с ростом проницаемости паров воды. Кроме того, по мере роста содержания ПГБ увеличивается теплота термодеструкции, что соответствует распаду данного полимера.

Таблица 2 - Кинетические параметры проницаемости паров воды для смесей ПГБ – П(ВС-ВА)

Время эксперимента	Δt , образцов с содержанием ПГБ 50%	Δt , образцов с содержанием ПГБ 30%	Δt , образцов с содержанием ПГБ 20%	Δt , образцов с содержанием ПГБ 10%	Δt , образцов чистого П(ВС-ВА)
0	0	0	0	0	0
1	0,0147	0,0061	0,004	0,0001	0,0001
25	0,0316	0,019	0,0311	0,0082	0,002
26	0,0339	0,0238	0,0329	0,0097	0,0215
50	0,0475	0,0446	0,0416	0,0241	0,0315
121	0,0523	0,0488	0,0471	0,0388	0,0387
122	0,0629	0,075	0,0556	0,0409	0,0395
146	0,0736	0,1066	0,0673	0,0451	0,042
194	0,07465		0,07275	0,0427	0,0438

Таблица 3 - Термостойкость ПГБ, П(ВС-ВА) и их смесей

Содержание ПГБ, мас. %	$T_{нач}, ^\circ C$		$T_{max}, ^\circ C$		$T_{нач}, ^\circ C$	
	I пик (эндо) при 8 град мин	I пик (эндо) при 32 град мин	I пик (эндо)		II пик (экзо)	
			8 град мин	32 град мин	8 град мин	32 град мин
0	-	302	-	356	-	-
10	230	239	245	270	-	340
20	220	240	244	277	310	340
30	213	220	246	278	310	345
50	209	228	246	282	-	340
50 Пресс)	210	-	243	-	-	-
100	250	255	305		290	

Важно отметить зависимость температуры пика от скорости нагрева образца в приборе. У смеси с 50 и 10% ПГБ при низкой скорости нагрева эндо и экзо - пики отсутствуют. По-видимому, это обусловлено скоростью размораживания сегментальных движений. При малых скоростях сканирования и высоком содержании П(ВС-ВА) и ПГБ, когда системы жесткие, сегментальные движения в полимерных цепях практически не вносят вклад в деструкцию. Деструктируют только быстродвигающиеся цепи. Это снижает тепловой эффект деструкции. Смеси с высокой дефектностью структуры обладают высокой сегментальной подвижностью, либо легко размораживаются при нагревании. Их тепловой эффект выше и пики ярче выражены. При увеличении скорости сканирования на термограмме смесей мы наблюдаем эндотермы

деструкции П(ВС-ВА). Из этих данных видно понижение температур начала, а также максимума эндотерм смесей по сравнению с чистым П(ВС-ВА). Следовательно можно сделать вывод, что компонент П(ВС-ВА) в смеси деструктирует с большей скоростью по сравнению с чистым полимером. Становится очевидным, что смешение ПГБ с П(ВС-ВА) приводит к росту дефектности структуры обоих компонентов.

Таблица 4 - Термостойкость ПГБ, П(ВС-ВА) и их смесей

Содержание ПГБ, мас. %	ΔQ , дж/г		$E_{ак}$, кДж/моль		$E_{ак}$, кДж/моль
	I пик (эндо)		I пик (эндо)		
	8 град мин	32 град мин	II пик (экзо)		
0	-	224	-	-	
10	34	49	330	130	
20	92	44	146	99	137
30	360	240	395	103	119
50	780	284	146	92	
50 Пресс)	720	-	-	-	
100	530		637		

Термоокислительная деструкция смесей по отношению к ПГБ затрудняется, а по отношению к П(ВС-ВА) ускоряется, т.к., по-видимому, ПГБ, имеющий жесткие цепи, при больших скоростях сканирования, вносит меньший вклад в химический процесс деструкции.

Таким образом, смешение ПГБ с П(ВС-ВА) приводит к аморфизации полимеров, к росту дефектности их кристаллитов, в результате - к росту проницаемости и сорбции паров воды, что свидетельствует об увеличении дефектности в их структуре.

Введение ПГБ в П(ВС-ВА) снижает термостойкость материала в целом, однако термоокислительная стойкость компонента ПГБ в смеси повышается.

Литература

1. Ольхов А.А., Иорданский А.Л., Фельдштейн М.М. «Калориметрическое исследование смесей на основе ПВС и ПГБ». – Пластические массы, №10, 2004г.
2. Ольхов А.А., Иорданский А.Л., Фельдштейн М.М. «Влияние некоторых параметров растворителя на структуру пленок из полигидроксибутирата». - Пластические массы, №12, 2004г.
3. Anderson A.J., Dawes E.A. *Macrobiol. Rew.* – 1990 – V. 54.
4. Poly(3-hydroxybutyrate)-associated proteins in eukaryotes. / *International Symposium on Bacterial Polyhydroxyalkanoates* 96. 18-23 August 1996- Davos, Switzerland.

5. *Biopolymers and – oligomers of (R)-3-Hydroxyalkanoic Acids – Contributions of Synthetic Organic Chemists.* / Seebach D., Brunner A., / Berlin – Ernst Schering Research Foundation, 1995.
6. Hideki A., Isao M., Yoshihara D., *Physical Properties and Enzymatic degradability of polymer blends of bacterial poly[(R)-hydroxybutyrate] and poly [(R,S)-3-hydroxybutyrate] stereoisomers.* / *Macromolecules.* – 1995.- V.36.B, №12
7. Разумовский ЛП, Иорданский АЛ, Заиков ГЕ. *Сорбция и диффузия низкомолекулярных соединений в поли-β-гидроксибутират.* / *Высокомолекулярные соединения – 1995 – сер.А Т.37, №1.*
8. Kemnitzer J.E., McCarthy S.P., Gross R.A. / *Macromolecules/* - 1993/-V26.

© **Л. С. Шибряева** – сотр. Института биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН; **А. А. Ольхов** – сотр. МИТХТ им. М. В. Ломоносова; **А. Л. Иорданский** - сотр. Института химической физики им.Н.Н.Семёнова РАН; **Г. Е. Заиков** – д-р хим. наук, проф. зав. отделом Института биохимической физики РАН; **О. В. Стоянов** - д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru; **Х. С. Абзальдинов** – канд. хим. наук, доц. той же кафедры.