

А. А. Ольхов, А. Л. Иорданский, О. В. Стоянов,
Г. Е. Заиков

ДЕСТРУКЦИЯ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛОВОГО СПИРТА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ И ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ

Ключевые слова: фотоокислительная деструкция, поли(3-гидроксибутират), сополимер винилового спирта и винилацетата.

Изучено влияние поли(3-гидроксибутирата) на расходование и накопление хромофорных групп, а также поглощение кислорода при фотоокислении сополимера винилового спирта и винилацетата.

Keywords: photooxidation decomposition, poly(3-hydroxybutirat), a vinyl alcohol and vinyl acetate copolymer.

Effect of poly(3-hydroxybutirat) is studied on expenditure and accumulation chromophore groups and also oxygen sorbtion at photooxidation of copolymer of vinyl alcohol and vinyl acetate.

Фотоокисление и фотодеструкция полимерных материалов являются одними из важнейших факторов, определяющих срок службы изделий из них, а также способность разлагаться в природных условиях по окончании срока эксплуатации.

В связи с этим значительный интерес представляет природный полимер поли(3-гидроксибутират) (ПГБ), обладающий высокой биосовместимостью и биоразрушаемостью. Хорошо известными недостатками этого полимера, однако, являются относительно низкие физико-механические характеристики. Этим обусловлено большое число исследований, посвященных разработке и изучению материалов на основе смесей ПГБ с другими полимерами [1,2], главным образом с полиэтиленом [3,4]. Дополнительный интерес к таким смесям связан с разработкой новых материалов медицинского назначения, в которых с помощью ПГБ, как и других полимеров умеренной гидрофильности [5], можно регулировать их диффузионные и сорбционные характеристики, с целью контролировать таким образом скорость выделения лекарственных средств в организме.

Выбор в качестве объекта данного исследования смесей на основе сополимера винилового спирта и винилацетата (СВСВА) и ПГБ обусловлен несколькими обстоятельствами. Весьма ограниченная совместимость ПГБ с полимерами других классов, наряду с высокой кристалличностью самого ПГБ, приводит к резкому возрастанию светорассеяния таких смесей даже при использовании оптически прозрачных полимеров, выбранных в качестве второго компонента. Это существенно затрудняет количественный анализ процессов фотоокисления смесей на основе ПГБ, важных для понимания роли основных реакций, определяющих устойчивость таких материалов в природных условиях. Выгодно отличаются от многих других систем в этом отношении смеси СВСВА и ПГБ, обладающие при невысоком ($\leq 20\%$) содержании ПГБ достаточно хорошей прозрачностью, что делает их перспективным объектом исследования. Принципиальным дополнительным стимулом является наличие данных о частичной совместимости фаз в таких смесях [6], что позволяет рассчитывать на

существенные эффекты взаимного влияния компонентов. С практической точки зрения интерес к их исследованию связан с перспективностью использования в качестве биосовместимых материалов медицинского назначения, а также упаковочных материалов, пригодных, в частности, для пищевых продуктов.

В работе использовали ПГБ, производимый путем микробиологического синтеза компанией BIOMER® (Германия) в виде белого мелкодисперсного порошка (молекулярная масса ~ 340000 , температура плавления 176°C , степень кристалличности 69%), а также промышленный СВАВС марки 8/27 (Россия) с содержанием винилацетата 27% и молекулярной массой 38000 .

Из механических смесей с заданным массовым соотношением компонентов формовали пленки толщиной 60 ± 5 или 200 ± 10 мкм с помощью одношнекового экструдера АРП-20 (Россия) с диаметром шнека 20 мм и отношением диаметра к длине 25 . Температура по зонам экструдера изменялась от 150 до 190°C .

Образцы облучали на воздухе светом ртутной лампы высокого (ДРШ-1000) или низкого давления (ДБ-60), а также в аппарате для ускоренных испытаний светостойкости «SUNTEST XLS+», излучение в котором практически полностью соответствует солнечному в природных условиях.

Скорость поглощения кислорода определяли манометрическим методом на специальной установке с термостатируемой кварцевой ячейкой, имеющей чувствительность около $2 \cdot 10^{-8}$ моль. Температуру образцов при облучении поддерживали постоянной с точностью 0.1°C помощью водяного термостата. В качестве поглотителя продуктов окисления использовали твердый КОН.

Спектры поглощения исходных пленок, а также их изменения при облучении регистрировали с помощью спектрофотометров «Specord UV-Vis» и «MultiSpec-1501».

Облучение пленок из смесей СВСВА и ПГБ, как и пленок из индивидуального СВСВА, светом с $\lambda = 254$ нм ртутной лампы низкого давления ДБ-60 или светом с $\lambda > 290$ нм ксеноновой лампы в аппарате «SUNTEST XLS+», приводит к сложному

изменению спектров поглощения в ближней УФ- и видимой области: вначале облучения оптическая плотность довольно резко уменьшается, а затем относительно медленно возрастает, приближаясь при продолжительном облучении к своему стационарному значению. Как показано на рис. 1, период облучения, за который оптическая плотность достигает первоначальной величины, существенно зависит от состава образцов и тем меньше, чем выше содержание ПГБ в смеси. Особенно хорошо этот эффект заметен при сравнении образцов из смеси СВСВА и ПГБ (20%) и из индивидуального СВСВА (рис. 1, кривые 3 и 1). По-видимому, это обусловлено более высокой скоростью образования хромофорных групп в присутствии ПГБ. С этим же, вероятно, связано и более высокое значение стационарной оптической плотности для образца из смеси полимеров.

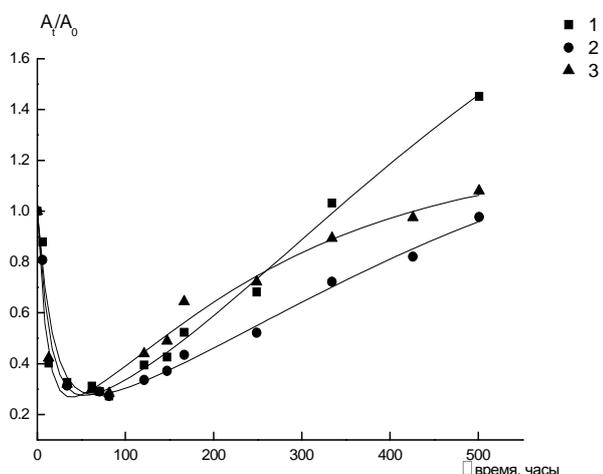


Рис. 1 - Изменение относительной оптической плотности в области 357 нм при облучении на воздухе светом ртутной лампы низкого давления ДБ-60 с $\lambda = 254$ нм пленок толщиной 0.2 мм из СВСВА (1) и смесей СВСВА с 10 (2) или 20% ПГБ (3). Точки – экспериментальные данные, кривые – расчеты по уравнению (1)

Данные рентгеноструктурного анализа, а также зависимости температуры плавления и стеклования от состава, полученные ранее [6], свидетельствуют о совместимости ПГБ и СВСВА. Взаимодействие, однако, имеет ограниченный характер, что проявляется, в частности, в наличии выраженных характерных рефлексов кристаллической фазы ПГБ на дифрактограммах пленок, содержащих $\geq 30\%$ ПГБ. На основании анализа зависимостей физико-механических характеристик (разрушающего напряжения при растяжении, относительного удлинения при разрыве и модуля упругости), а также коэффициента диффузии воды, от соотношения компонентов установлено, что при содержании ПГБ смеси вплоть до 20% непрерывную фазу образует СВСВА, частично модифицированный поли(3-гидроксibuтиратом) [6]. ПГБ достаточно легко окисляется под действием коротковолнового УФ-света [7], и, по-видимому, выступает в смеси с СВСВА в качестве своеобразного

высокомолекулярного фотоинициатора, увеличивающего скорость фотопревращения СВСВА с образованием окрашенных продуктов.

О заметном влиянии ПГБ на старение смесей СВСВА и ПГБ свидетельствуют также результаты исследования кинетики фотоокисления. Показано, что облучение пленок из смеси СВСВА и ПГБ (20%) приводит к изменению давления в манометрической ячейке, связанному с поглощением кислорода. Как и для индивидуального ПГБ, скорость фотоокисления смесей СВСВА и ПГБ существенно зависит от температуры. Определяемая по наклону прямой в координатах уравнения Аррениуса энергия активации фотоокисления составляет 20 кДж/моль. Это значение находится в хорошем соответствии с определенной нами ранее энергией активации фотоокисления индивидуального ПГБ (16 кДж/моль [7]), но значительно больше, чем энергия активации фотоокисления индивидуального ВС-ВА (9 кДж/моль). Таким образом, результаты исследования кинетики поглощения кислорода при фотоокислении смесей СВСВА и ПГБ свидетельствуют о том, что определяющим фактором является именно фотоокисление ПГБ.

Изученный в работе СВСВА довольно сильно поглощает свет в УФ-области (максимум при 275 нм и плечо при 313 нм). Это поглощение, в соответствии с литературными данными [8], характерно и для ПВХ, и для ПВА. Обычно его относят к карбонильным группам, образующимся при синтезе полимеров в присутствии примесей ацетальдегида и кислорода [8]. Однако в некоторых работах это поглощение связывают с полисопряженными структурами, в частности с триенами [9]. Детальное спектрофотометрическое исследование, выполненное на тонких образцах СВСВА, позволило получить подтверждение сделанного выше предварительного вывода о высокой фотохимической активности этих групп. Как видно на рис. 2, уже при небольших временах облучения, ≤ 50 час, соответствующее поглощение практически полностью исчезает. Превращение этих групп лишь в незначительной мере сопровождается появлением широкого бесструктурного поглощения в ближней УФ- и видимой области, относимого нами, в соответствии с литературными данными, к полисопряженным структурам (максимум поглощения при 280-290 нм).

Значительный индукционный период накопления вторичных хромофорных групп свидетельствует о сложном характере процесса, включающем несколько стадий. В анализируемом случае это можно представить в виде последовательности двух реакций 1-го порядка, участвующих превращение звеньев полимера РН с образованием слабо поглощающих фотохимически активных групп РАG, в свою очередь превращающиеся в полисопряженные структуры РСS:



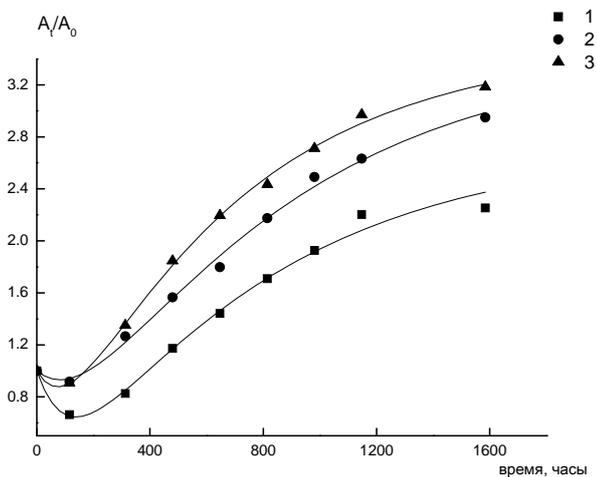
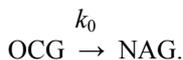


Рис. 2 - Изменение относительной оптической плотности в области 357 (1), 312 (2) или 278 нм (3) при облучении на воздухе светом ртутной лампы низкого давления ДБ-60 с $\lambda = 254$ нм пленок СВСВА толщиной 60 мкм. Точки – экспериментальные данные, кривые – расчеты по уравнению (1). Значения параметров k_0 , k_1 и k_2 для зависимости (1) (в скобках – для зависимости (2)) составляют $7.14 \cdot 10^{-2}$, $(5.74 \cdot 10^{-2})$, $3.48 \cdot 10^{-3}$ ($3.17 \cdot 10^{-3}$) и $3.48 \cdot 10^{-3}$ ($5.01 \cdot 10^{-3}$), а параметров a и b – 0.221 (0.224) и 2.38 (1.26), соответственно

Необходимо, также, естественно, учесть и расходование имеющихся в СВСВА хромофорных кислородсодержащих групп ОСГ, образующихся при синтезе сополимера и превращающихся под действием света также по реакции 1-го порядка с образованием не поглощающих в ближней УФ- и видимой области групп НАГ:



Тогда изменение относительного поглощения (оптической плотности) A/A_0 должно соответствовать следующему уравнению:

$$A/A_0 = a + (1 - a) \exp(-k_0 t) + b / [k_2/k_1 - 1] \exp(-k_2 t) - \{b k_2 / [k_1(k_2/k_1 - 1)]\} \exp(-k_1 t) \quad (1)$$

где a и b – параметры, учитывающие поглощение при «бесконечно большом» времени облучения t , а k_0 , k_1 и k_2 – константы скорости превращения ОСГ, РН и ПАГ, соответственно.

Как видно на рис. 2, имеющиеся экспериментальные данные хорошо описываются выражением (1). Существенно, что величины констант k_1 и k_2 практически на два порядка меньше величины k_0 . Следовательно, первичные хромофорные группы ОСГ не являются непосредственными предшественниками образующихся при длительном облучении полисопряженных структур РСБ, а также выступающих в качестве промежуточных продуктов фотохимически активных групп ПАГ.

Уравнение (1) хорошо описывает и изменение поглощения при облучении более толстых пленок, полученных из СВСВА, а также из

смесей СВСВА и ПГБ (рис. 1). И в этих случаях, как свидетельствует кинетический анализ, накопление продуктов при длительном фотолизе не связано непосредственно с расходом первичных хромофорных групп. Отметим, что характерный вид изменения поглощения при облучении пленок из СВСВА и из смесей СВСВА и ПГБ не зависит от спектрального состава света. Аналогичного вида зависимости получены и при действии полихроматического света ртутной лампы, а также при облучении образцов светом ксеноновой лампы в аппарате «SUNTEST XLS+».

Скорость расходования (w) хромофорных групп ОСГ, содержащихся в СВСВА, существенно зависит от температуры (T). На рис. 3 приведена зависимость w от обратной температуры в соответствии с уравнением Аррениуса

$$\ln w = \ln w_0 - (E/R)(1/T - 1/T_0), \quad (2)$$

где w_0 – скорость при «стандартной» температуре T_0 (в данном случае $T_0 = 293$ К), E – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная.

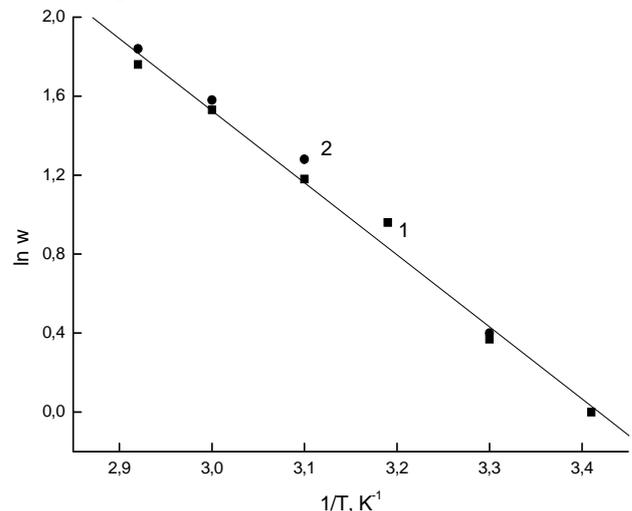


Рис. 3 - Зависимость относительной скорости расходования функциональных групп ОСГ от температуры при облучении на воздухе полихроматическим светом ртутной лампы высокого давления пленок из смеси СВСВА и ПГБ (20%) (1) или индивидуального СВСВА (2). Точки – экспериментальные данные, прямая – расчет по уравнению (2) при значениях параметров $w_0 = 1$, $T_0 = 293$ К, $E = 30.4$ кДж/моль

Определяемая по уравнению (2) энергия активации процесса в интервале 20 – 70 °С составляет 30 кДж/моль. Это значение близко по величине к энергии активации разрывов и сшивок в ПВА в диапазоне 30 – 80 °С (39 кДж/моль, облучение светом с $\lambda = 254$ нм в вакууме [10]). Как и следовало ожидать на основании приведенных выше результатов, ПГБ слабо влияет на скорость расходования хромофорных групп при фотолизе смесей СВСВА и ПГБ. Энергия активации этого процесса для смесей, содержащих 20% ПГБ, практически не отличается от аналогичной величины для индивидуального СВСВА (рис. 3).

Эти результаты являются дополнительным свидетельством того, что влияние ПГБ на фотоокисление СВСВА не связано с изменением активности хромофорных групп СВСВА в областях частичной совместимости фаз и вблизи межфазной границы. Можно полагать поэтому, что это влияние обусловлено в значительной мере образованием в ПГБ-фазе при ее фотоокислении активных низкомолекулярных радикалов, диффундирующих в фазу СВСВА и инициирующих ее окисление. Этими радикалами, по-видимому, являются радикалы $\cdot\text{OH}$, поскольку вода, наряду с CO_2 , является основным продуктом фотоокисления ПГБ [7].

Таким образом, ПГБ, как более легко окисляющийся компонент, в смесях с СВСВА значительно снижает индукционный период и увеличивает скорость накопления полисопряженных структур, приводящих к пожелтению материала под действием УФ-света. Соответствие энергии активации фотоокисления смесей СВСВА и ПГБ (20 кДж/моль) и индивидуального ПГБ, с учетом данных о частичной совместимости фаз, позволяет сделать вывод о том, что именно процессы в ПГБ-фазе и превращение ПГБ на межфазной границе ответственны за ускорение фотоокисления СВСВА в смесях.

Литература

1. Волова Т.Г., Севастьянова В.И., Шишацкая Е.И. Полиоксидантоаты – биоразрушаемые полимеры для медицины. Красноярск: ГК «Платина», 2006.
2. Фомин В.А., Гужев В.В. // Пласт. массы. 2001. № 2. С. 42.
3. Тертышная Ю.В., Шибряева Е.С. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 7. С. 1205.
4. Ольхов А.А., Иванов В.Б., Власов С.В., Иорданский А.Л. // Пласт. массы. 1998. № 6. С. 19.
5. Mergaert J., Webb A., Anderson C., Wouters A., Swings D. // J. Appl. Environ. Microbiol. 1993. V. 93. № 12. P. 3233.
6. Ольхов А.А., Иорданский А.Л., Шаталова О.В., Кривандин А.В., Власов С.В. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 12. С. 2010
7. Иванов В.Б., Хавина Е.Ю., Войнов С.И., Ольхов А.А. // Пласт. массы. 2007. № 1. С. 31.
8. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление и фотостабилизация полимеров. М.: Мир. 1976. (Ranby B., Rabek J.F., Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers, Wiley, London, 1975).
9. Geuskens G., Borsu M., David C. // Eur. Polym. J. 1972. V. 8. № 7. P. 883.
10. Geuskens G., Borsu M., David C. // Eur. Polym. J. 1972. V. 8. № 12. P. 1347.

© А. А. Ольхов – Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН; А. Л. Иорданский - Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН; О. В. Стоянов – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru; Г. Е. Заиков - Учреждение Российской академии наук Институт биохимической физики им. НМ. Эмануэля РАН.