

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ПЭНП И ПОЛИ-З-ОКСИБУТИРАТА¹

© 2000 г. А. А. Ольхов*, С. В. Власов*, Л. С. Шибряева**, И. А. Литвинов***,
Н. А. Тарасова****, Р. Ю. Косенко****, А. Л. Иорданский****

*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

**Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
117334 Москва, ул. Косыгина, 4

***Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

****Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117334 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 11.05.99 г.

Принята в печать 13.09.99 г.

С целью изучения биодеградируемых пленочных материалов предложен комплекс методов, включающих поляризационную ИК-спектроскопию, ДСК и растровую сканирующую электронную микроскопию. Комплексный метод позволяет исследовать структурные и морфологические особенности экструзионных смесевых композиций на основе ПЭНП и поли-3-оксибутиратата при содержании последнего от 0 до 32 мас. %. Показано, что компоненты смесей образуют самостоятельные морфологические структуры (фазы) с хорошо различимыми поверхностями раздела дисперсионной и дисперсной фаз. В процессе формирования пленок наблюдается снижение степени кристалличности как ПЭНП, так и поли-3-оксибутиратата. Измерение дихроизмов полос кристалличности обоих компонентов в смесевых пленках показало, что оси макромолекул полимеров (в кристаллах) преимущественно взаимопараллельны, а сами кристаллиты в пленках расположены так, что оси образующих их макромолекул перпендикулярны направлению экструзии. Исследована геометрия лento- и цилиндраподобных структурных элементов поли-3-оксибутиратата, армирующих матрицу ПЭНП.

В последнее десятилетие большой научный и практический интерес привлекает новый класс биодеградируемых термопластов – поли-3-оксиалканоаты [1,2]. Наиболее распространенный среди представителей этого класса – поли-3-оксибутират (ПОБ) демонстрирует хорошие физико-механические свойства, близкие к ПП [3], высокую биосовместимость [4] и способность к биоразложению в естественных климатических условиях [5]. Однако высокая стоимость и повышенная хрупкость ПОБ существенно ограничивает сферу применения этого полимера.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-32078).

Введение в макромолекулу ПОБ звеньев 3-оксиалериата (~20%) позволяет получить эластичный материал “Biopol™” (“Zeneka”, Нидерланды), потенциально применимый в медицине, сельском хозяйстве, в производстве саморазлагающихся упаковочных материалов. Еще одним из перспективных путей, способствующих улучшению физико-механических свойств и главное снижению стоимости материалов на основе ПОБ, является формирование смесей ПОБ с другими более дешевыми синтетическими или натуральными полимерами: крахмалом [6, 7], целлюлозой [8] и ее эфирами [9, 10], алифатическими полиэфирами [11], ПП [12] и другими.

Скорость биоразрушения сформированных из термодинамически несовместимых компонентов

смесей, как правило, существенно выше, чем для совместимых [13]. Поэтому изучение структурной организации смесей, состоящих из термодинамически несовместимых компонентов важна с точки зрения эксплуатационных характеристик полимерного биодеградируемого/биоэррозионного материала.

В настоящей работе исследовали структурные особенности смесевых композиций на основе ПЭНП и ПОБ, являющихся новым биоразлагаемым материалом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ПЭНП отечественного производства марки 15803-020 (в виде гранул) с $M_\eta = 2.0 \times 10^5$ и ПОБ немецкой фирмы "Biomer" с $M_\eta = 2.5 \times 10^5$ (в виде тонкодисперсного порошка) [14]. Соотношение компонентов в смеси ПЭНП : ПОБ = 68 : 32, 84 : 16, 92 : 8, 96 : 4, 98 : 2 мас. %.

Для наилучшего диспергирования ПОБ в матрице ПЭ использовали стадию предварительного смешения на обогреваемых смесительных вальцах при 125°C при скорости тихоходного вала 8 об/мин с фрикционей 1.4. Полученное полотно измельчали на ножевой дробилке до гранул с размером 2–3 мм. Из композиций формировали пленки толщиной 40–50 мкм методом экструзии на экструзионном агрегате марки АРП-20 при температурах и временах экструзии, соответствующих условиям пребывания расплава смесей в цилиндре и формующей части головки экструдера. Время пребывания композиций в состоянии расплава не превышало времени термостабильности ПОБ. Температура расплава в экструдере и в формующей кольцевой головке составляла 185°C, частота вращения шнека 100 об/мин при времени пребывания расплава в экструдере 5 мин. Принудительное охлаждение формующейся пленки осуществляли воздухом при комнатной температуре. Толщина пленок при кратности раздува 2.0 и кратности вытяжки 5.0 по периметру рукава 45 ± 5 мкм.

Теплофизические характеристики пленок получали с помощью дифференциального сканирующего калориметра ДСМ-2 (скорость сканирования 16 град/мин, навеска 8–20 мг, калибровка по индию с $T_{пл} = 156.6^\circ\text{C}$). При определении степени кристалличности использовали величины теплот плавления кристаллической фазы ПЭНП 295 Дж/г [15] и кристаллического ПОБ 90 Дж/г [16]. Точность определения $T_{пл}$ полимеров не ниже 1.0°C и соответственно рассчитанная степень кристалличности приводится с ошибкой до $\pm 10\%$. Строение и степень ориентации полимерных цепей определя-

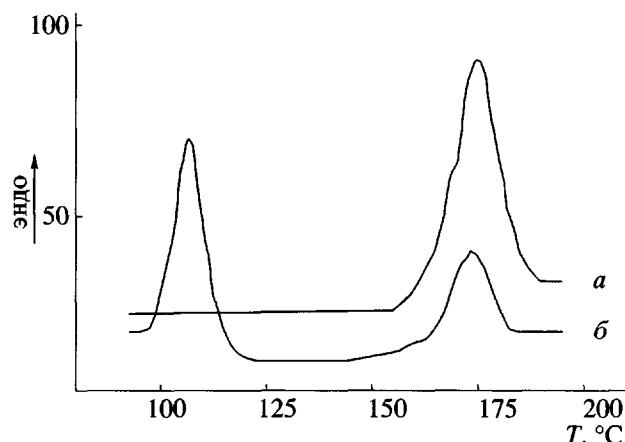


Рис. 1. Эндотермы плавления ПОБ (a) и смесей ПЭНП-ПОБ (б).

ли методом ИК-фурье-спектроскопии с помощью спектрометра "Bruker IFS-48" с точностью ± 3 см⁻¹. Использовали структурно-чувствительные полосы в 729 и 1228 см⁻¹ – полосы кристалличности в ПЭ [17] и в ПОБ [18]. Спектры регистрировали в поляризованном свете с использованием поляризатора и анализатора. Оптическую плотность каждой полосы получали в условиях ориентации плоскости поляризатора вдоль и перпендикулярно направлению экструзии пленок. Величину дихроизма полос рассчитывали по соотношению между интенсивностями $R = D_{11}/D_1$ для полосы 729 см⁻¹ (угол переходного момента 0°) [19], и $1/R$ – для полосы 1228 см⁻¹ (угол переходного момента 90°) [20].

Данные по морфологии смесей получали с помощью растровой электронной микроскопии. Исследовали поверхность и внутреннюю структуру образцов пленок, полученных путем получения сколов в жидком азоте вдоль и поперек плоскости пленок. Образцы закрепляли на держателях и покрывали токопроводящим слоем (Au) толщиной 100–200 Å и затем исследовали с помощью растрового электронного микроскопа типа "BS-301" фирмы "Tesla" при ускоряющем напряжении 9 кВ и увеличениях в интервале 100–10000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены типичные эндотермы плавления ПОБ и смеси ПЭНП : ПОБ = 92 : 8 мас. %. При первичном плавлении на термограммах всех смесей проявляются два пика, характерных для индивидуальных компонентов ПЭ и ПОБ. Рассчитанные теплофизические характеристики смесей различного состава представлены в таблице. Как видно, температура плавления

Теплофизические свойства композиционных пленок ПЭНП-ПОБ

ПЭНП : ПОБ, %	$T_{\text{пл}}$, °C		$\Delta H_{\text{пл}}$, Дж/г		Степень кристалличности X^* , %		Температура кристаллизации, °C
	ПЭ	ПОБ	ПЭ	ПОБ	ПЭ	ПОБ	
100 : 0	107.0	—	70.0	—	40	—	89.6
98 : 2	106.4	172.0	58.0	58.0	35	42	89.8
96 : 4	106.3	172.6	55.0	38.0	29	45.4	89.4
92 : 8	106.5	171.8	70.0	44.0	30.5	47	89.5
84 : 16	106.8	173.2	60.0	40.0	28	49	89.7
68 : 32	105.9	173.2	35.0	48.0	25	55	89.5
0 : 100	—	175.4	—	61.9	—	68.8	85.0 + 78.6**

* По данным ДСК.

** После повторного плавления.

в смесях практически близка температуре плавления исходных гомополимеров. При охлаждении смесей проявляется только один пик, вероятнее всего, принадлежащий кристаллизующейся фракции ПЭНП. При повторном плавлении также появляется один пик, принадлежащий ПЭНП. Следовательно, после повторного нагревания и хранения образца в течение нескольких десятков часов не наблюдается кристаллизации ПОБ. Появление второго пика на эндотерме плавления смесей, характерного для ПОБ, зарегистрировано только по истечении 60 ч выдержки образцов на воздухе при комнатной температуре. Более детально этот эффект будет рассмотрен в дальнейших публикациях.

Анализируя изложенные выше данные, можно выявить ряд особенностей теплофизического поведения смесей ПОБ-ПЭНП. Так, полимерные фазы по существу не влияют на теплофизические свойства друг друга, а именно: температура плавления обоих компонентов меняется незначительно. Температура кристаллизации ПЭ остается практически постоянной в смесях различного состава. Последнее указывает на то, что параметры кристаллической структуры ПЭ в смесях почти не меняются по сравнению с параметрами кристаллической структуры исходного гомополимера, в пользу чего свидетельствуют данные рентгено-структурной дифракции, полученные ранее для этих же образцов [21]. Для ПЭ и ПОБ параметры кристаллической фазы с аксиальной текстурой стабильны [21].

Уменьшение степени кристалличности каждого из компонентов смеси по отношению к кристалличности гомополимеров (таблица) определяется особенностями морфологического строения матрицы, выявленными методами растворов электронной микроскопии, с одной стороны, и низкими скоростями структурной релаксации, с другой.

Дополнительная информация о кристаллической структуре экструзионных смесевых пленок была получена, используя результаты поляризационной ИК-спектроскопии, поскольку для экструзионных пленок характерно наличие ориентации как макромолекул, так и более крупных структурных элементов, в частности кристаллитов. Для оценки такой ориентации регистрировали их поляризационные спектры и рассчитывали дихроизм. Как уже указывалось, плоскость поляризатора ориентировалась либо вдоль, либо перпендикулярно направлению экструзии.

На рис. 2 представлены зависимости дихроизма структурно-чувствительных метиленовых полос, соответственно для ПЭНП (729 см^{-1}) и ПОБ (1228 см^{-1}) от состава смесей. Эти результаты показывают наличие ориентации макромолекул для обоих компонентов, дихроизм каждого из которых экстремально зависит от содержания ПОБ. Более того, важно подчеркнуть, что для ПОБ наблюдается инверсия функции дихроизма.

Причиной возникновения экстремумов на кривых дихроизм-состав может явиться наложение двух процессов, противоположно влияющих на степень ориентации макромолекул в кристалли-

ческих областях и, следовательно, на долю ориентированных в процессе экструзии кристаллитов. С одной стороны, с повышением содержания полужесткоцепных молекул ПОБ в расплаве увеличивается тенденция к упорядоченности расположения макромолекул при прохождении щели экструдера. С другой стороны, вязкость смеси в этой ситуации возрастает и, следовательно, увеличивается время, необходимое для ориентации структурных элементов (в том числе кристаллитов). При низких концентрациях ПОБ (<8%) преобладает ориентационный процесс. При более высоких концентрациях ПОБ заметнее проявляется эффект возрастания вязкости, и мы наблюдаем более разупорядоченную структурную организацию макромолекул. В пользу последнего свидетельствует падение степени кристалличности обоих компонентов, обнаруженное выше методом ДСК.

Результаты РСА, относящиеся к большим и малым углам, показали наличие кристаллической аксиальной *a*-текстуры, реализующейся в исследуемых пленках как для ПЭ, так и для ПОБ [21]. Кристаллиты в текстурированных образцах преимущественно ориентированы таким образом, что оси *a* элементарных кристаллических ячеек обоих компонентов смеси совпадают с направлением экструзии, а оси *c*, совпадающие с направлением ориентации макромолекул в элементарных ячейках кристаллитов, ориентированы перпендикулярно направлению экструзии. Такое расположение кристаллитов характерно для всех изучаемых составов. Поэтому сочетание полученных ранее рентгеноструктурных представлений о строении кристаллической фазы компонентов смесей ПЭНП-ПОБ и результатов поляризационной ИК-фурье-спектроскопии позволяет предположить, что вероятной причиной инверсии функции дихроизма является различие в углах переходного момента для метиленовых групп, принадлежащих ПЭ (0°) и ПОБ (90°) [18].

Сопоставляя значения R обоих компонентов, следует отметить, что степень ориентации звеньев ПОБ и ПЭ различна.

Таким образом, анализ данных ДСК и поляризационной ИК-спектроскопии позволяет подтвердить предположение об отсутствии энергетического взаимодействия между макромолекулами компонентов смеси ПЭ-ПОБ.

Для выявления макроструктуры смесевых пленок использовали метод сканирующей электронной микроскопии.

На рис. 3 представлены микрофотографии поверхности сколов образцов смесевых пленок

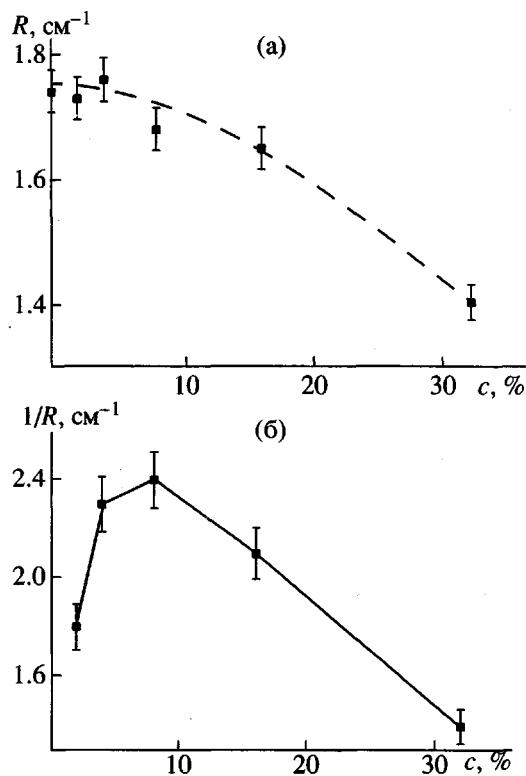


Рис. 2. Зависимость дихроизма структурных полос 729 (а) и 1228 см⁻¹ (б) от содержания ПОБ.

ПЭНП : ПОБ = 98 : 2–84 : 16 мас. %, произведенных вдоль и перпендикулярно направлению экструзии. На рис. 3а отчетливо проявляется свободная дисперсная фаза ПОБ. Последняя имеет форму чередующихся цилиндрических и лентоподобных областей. Такие структуры наблюдаются по всей толщине образцов и их количество сравнительно велико. Вероятнее всего, они образовались при сложном деформировании пленки на выходе из формующей головки экструдера. Лентоподобные области имеют значительную протяженность, составляющую от одного до десятков микрон. На рисунке также отчетливо заметны каналы в непрерывной матрице ПЭ, в которых находится или находилась фаза ПОБ в виде фибрillлярных структур с цилиндрическими и лентоподобными участками. Были измерены средние размеры этих структур. Средний диаметр цилиндрической области составлял от 0.3 до 0.45 мкм. Лентоподобная область имела толщину 0.09–0.18 мкм и протяженность, т.е. расстояние между цилиндрическими фрагментами от 3 до 15 мкм. При этом длина лентоподобных областей почти на порядок больше длины цилиндрических участков.

На рис. 3б представлено изображение поперечного к направлению экструзии скола, характерного для образцов смесевых пленок ПЭНП : ПОБ =

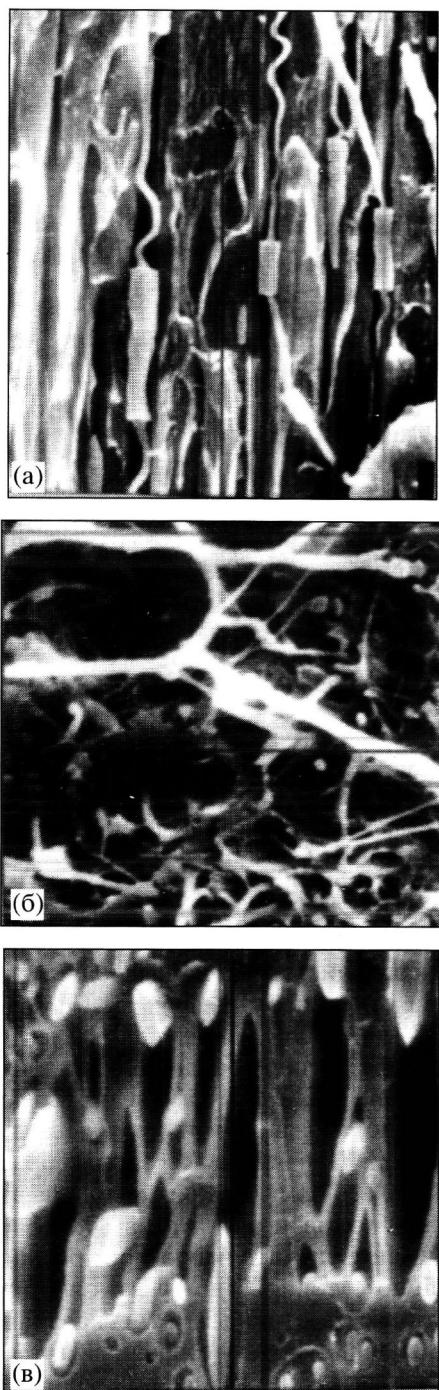


Рис. 3. Микрофотографии продольных и поперечных к направлению экструзии сколов смесевых пленок: а – 8% ПОБ – продольный скол (кратность увеличения 5000 раз); б – 16% ПОБ – поперечный скол (кратность увеличения 6000 раз); в – 32% ПОБ – поперечный скол (кратность увеличения 3300 раз).

= 84 : 16 мас. %. На снимке хорошо видны пустоты цилиндрической формы, в которых расположена или располагалась дисперсная фаза ПОБ. Видны также участки ПОБ-фазы в виде лент

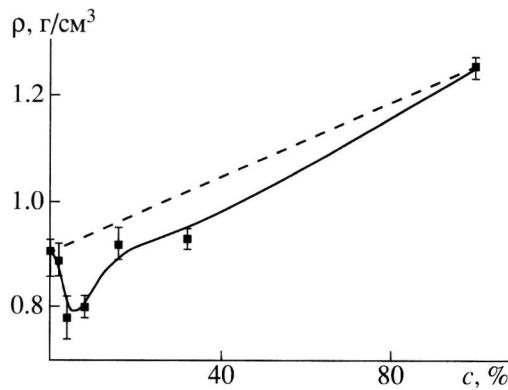


Рис. 4. Зависимость плотности пленок композиций ПЭНП–ПОБ от содержания ПОБ.

ширина 0.1–1 мкм и протяженностью до нескольких микрон. В целом морфология поверхности и размеры структурных элементов на сколах в двух взаимоперпендикулярных направлениях совпадают (для пленок с концентрацией ПОБ от 2 до 16 мас. %).

Иная картина наблюдается в смесевых пленках, содержащих 32% ПОБ (рис. 3в). Прежде всего следует отметить, что фаза ПОБ в поперечном сечении представляет собой включения эллипсоидного типа. На рис 3в видны области локальной деформации ПЭ-матрицы (типа крейзов), в которых находится фаза ПОБ. Такие структуры (полости) образуются, по-видимому, в процессе формирования пленок, в результате отслоения дисперсной фазы ПОБ от ПЭ-матрицы в поле действия механических сил при вытяжке и раздуве рукава [22]. Размер полостей составляет 2–20 мкм в длину и от 1–3 мкм в поперечнике.

Для интегральной оценки уровня пористости композиционных пленок была измерена их плотность [23]. Анализ экспериментальных данных (рис. 4) показал, что композиционные пленки характеризуются, во-первых, меньшей плотностью, чем следует из аддитивной схемы (штриховая линия) и, во-вторых, наличием минимума, расположенного в области 8% ПОБ. Полученные данные свидетельствуют о наличии дополнительного свободного объема в смесевых пленках ПЭ–ПОБ по сравнению с пленками из гомополимеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексное изучение морфологии экструдионных пленок на основе смесей ПОБ–ПЭНП с привлечением методов ДСК, поляризационной ИК-фурье-спектроскопии и растровой электронной микроскопии показало, что компоненты, об-

разующие смеси, термодинамически не совместимы и образуют самостоятельные морфологические структуры (фазы) с хорошо различимыми поверхностями раздела дисперсионной и дисперской фаз; в процессе формирования пленок компоненты влияют друг на друга, что проявляется в снижении степени кристалличности как ПЭНП, так и ПОБ вследствие реологических и структурно-релаксационных процессов, сопровождающих экструзию смесей; оси макромолекул ПЭНП и ПОБ ориентированы преимущественно взаимо-параллельно, при этом, как было показано ранее методом РСА для малых и больших углов [21] и теперь методом поляризационной ИК-фурье-спектроскопии, кристаллиты ПЭНП и ПОБ ориентированы в направлении экструзии и образуют аксиальную текстуру, ось которой параллельна оси экструзионной вытяжки.

Морфологическая особенность смесевых композиций заключается в том, что при содержании ПОБ не выше 32 мас. % матрица оказывается как бы армированной ленто- и цилиндроподобными фибрillами ПОБ. Благодаря такому строению пленки ПЭНП-ПОБ по ряду механических характеристик (величинам предела прочности, модуля упругости [24]) превосходят аналогичные показатели исходной ПЭ-пленки. Однако гетерогенность таких композиций способствует ускорению их деструкции под влиянием факторов окружающей среды [25].

Авторы выражают благодарность U.J. Hanggi ("Biomer", Deutschland) за предоставленный образец ПОБ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seebach D., Brunner A., Bachmann B.M., Hoffman T., Kuhnle F.N.M., Lengweier U.D. Biopolymers and bio-oligomers of (R)-3-Hydroxyalkanoic Acids – Contributions of Synthetic Organic Chemists. Zurich: Edgenossische Technicsche Hochschule, 1996.
2. Int. Symp. on Bacterial Polyhydroxyalkanoates'96. Davos, Switzerland, 1996.
3. Babel W., Riis F., Hainich E. // Plaste und Kautschuk. 1990. B.37 № 4. S.109.
4. Lafferty R. M., Korsatko B. // Biotechnology / Ed. by Rehm H. J. Weinheim: VCH, 1988. V. 6b. № 2. P. 135.
5. Gilmore D.F., Antoun S., Lenz R.W. // J. Ind. Microbiol. 1992. № 10. P.199.
6. Tanna S.T., Gross R.A., McCarthy S.P. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1992. V. 67. № 3. P. 294.
7. Willett J.L., O'Brien G. // Novel Uses and Processes / Ed. by Campbell G.M., Webb C., McKee S.L. New York: Plenum Press, 1997.
8. Gatenholm P., Mathiasson A. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 51. № 8. P. 1231.
9. Lotti N., Scandola M. // Polym. Bull. 1992. № 3. V. 29. P. 407.
10. Scandola M., Ceccorulli G., Pizzoli M. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 6. P. 6441.
11. Gussner F., Owen A.J. // Polymer. 1992. V. 35. № 11. P. 2233.
12. Пат. 5135966 США. 1992.
13. Verhoogt H., St-Pierre N., Truchou F.S. // Can. J. Microbiol. 1995. V. 41. № 2. P. 323.
14. Иорданский А.Л., Камаев П.П. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 1. С. 91.
15. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
16. Koyama N., Doi Y. // Can. Microbiol. 1995. V. 41. № 4. P. 316.
17. Dechant I., Danz R., Kimmer W., Schmolke R. Ultrarotspektroskopische untersuchungen an polymeren. Berlin: Academie-Verlag, 1972.
18. Labbeek G., Vorenkamp E. J. Schouten A. J. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 6. P. 2023.
19. Elliott A. Infra-red Spectra and Structure of Organic Long-chain Polymers. London: Edward Arnold publ. LTD, 1969.
20. Bloemberger S., Holden D.A., Hamer G.K., Bluhm T.L., Marchessault R.H. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 10. P. 2865.
21. Ol'khov A.A., Vlasov S.V., Iordanskii A.L., Shibryeva L.S., Tarasova N.A., Hanggi U.J. 18th Discussion Conf. "Mechanical behaviour of polymeric materials". Prague, 1998. P. 71.
22. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
23. Кочнов И.М. Лабораторные работы по курсу "Материалы для производства изделий из пластмасс." М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 1989.
24. Ольхов А.А., Власов С.В., Иорданский А.Л. // Пласт. массы. 1998. № 3. С. 14.
25. Ольхов А.А., Иванов В.Б., Власов С.В., Иорданский А.Л. // Пласт. массы. 1998. № 6. С. 19.

Structural Features of LDPE–Poly(3-hydroxybutyrate) Blends

A. A. Ol'khov*, C. V. Vlasov*, L. S. Shibryaeva**, I. A. Litvinov***, N. A. Tarasova****,
R. Yu. Kosenko****, and A. L. Jordanskii****

*Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

**Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117334 Russia

***Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

****Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul Kosygina 4, 117334 Russia

Abstract—The structure and morphology of biodegradable extruded polymeric films based on LDPE and poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) were studied by a combination of methods including polarization IR spectroscopy, DSC, and scanning electron microscopy (SEM). The components of LDPE–PHB blends containing 0–32% PHB are immiscible and form morphological structures (phases) with well distinguishable phase boundaries between dispersed phase and dispersion matrix. The process of film formation by extrusion is accompanied by sharp decrease in the degree of crystallinity in both LDPE and PHB components. Measurements of the dichroism for the characteristic crystallinity bands of both components in the IR spectra of blends showed that the axes of macromolecules in the grains are predominantly mutually parallel and the grains are oriented so that the axes of mutual orientation are perpendicular to the direction of extrusion. The geometry of ribbon-like and cylindrical structural elements of PHB reinforcing the LDPE matrix in the blend was studied.