

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОЛИ-3-ОКСИБУТИРАТА И ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВОГО СОПОЛИМЕРА

© 2002 г. Ю. В. Тертышная*, А. А. Ольхов**, Л. С. Шибряева*

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

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

Поступила в редакцию 11.02.2002 г.
Принята в печать 22.05.2002 г.

Методами ДСК и ИК-спектроскопии исследованы смеси поли-3-оксибутирата и СКЭП различного состава. Показано, что при равновесовом соотношении исходных полимеров наблюдается инверсия фаз, при этом по мере обогащения смесей СКЭП происходит понижение степени кристалличности поли-3-оксибутират. Поли-3-оксибутират в смеси начинает деструктировать при более низкой температуре по сравнению с чистым полимером, а СКЭП понижает свою термоокислительную активность по сравнению с чистым сополимером.

В настоящее время большой научный и практический интерес представляют композиционные материалы на основе биодеградируемых полимеров. Одним из таких полимеров является поли-3-оксибутират (**ПОБ**) из класса поли-3-оксиалканоатов. Благодаря высоким физико-механическим характеристикам, близким к ПП, и способностью к биоразложению ПОБ активно исследуется во многих странах [1]. Однако из-за повышенной хрупкости и высокой стоимости ПОБ практически не применяют в чистом виде, а используют в смесях с крахмалом, целлюлозой, ПЭ [2] и т.д.

В настоящей работе исследованы структурные особенности смесей ПОБ–СКЭП и их термодеструкция.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали СКЭП марки СО-059 фирмы “Дутрал” (Италия) в виде гранул с содержанием сомономеров с 67.4 мол. % звеньев этилена и 32.6 мол. % пропилена. ПОБ немецкой фирмы “Biomer” с $M_n = 2.5 \times 10^5$ применяли в виде тонкодисперсного порошка. Соотношение компонентов ПОБ : СКЭП =

= 100 : 0, 80 : 20, 70 : 30, 50 : 50, 30 : 70, 20 : 80, 0 : 100 мас. %.

Предварительное смешение компонентов осуществляли с помощью лабораторных смесительных микровальцев марки ВК-6 с обогревом: диаметр валков 80 мм, коэффициент трения 1.4, скорость вращения тихоходного вала 8 об/мин, зазор между валками 0.05 мм. Смешение проводили при 150°C в течение 5 мин.

Пленки изготавливали методом прессования с помощью ручного обогреваемого пресса при 190°C и давлении 5 МПа, скорость охлаждения ~50 град/мин.

Теплофизические характеристики пленок и данные по термодеструкции получали с помощью дифференциального сканирующего калориметра ДСМ-2М (скорость сканирования 16 град/мин), навеску варьировали в пределах 8–15 мг, калибровку осуществляли по индию с $T_{\text{пл}} = 156.6^\circ\text{C}$. Для определения степени кристалличности использовали величину теплоты плавления кристаллического ПОБ 90 Дж/г [2]. Точность определения $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кр}}$ составляла 1°C. Ошибка расчета степени кристалличности – в пределах ±10%. Строение полимерных цепей определяли методом ИК-спектро-

E-mail: terj@rambler.ru (Тертышная Юлия Викторовна).

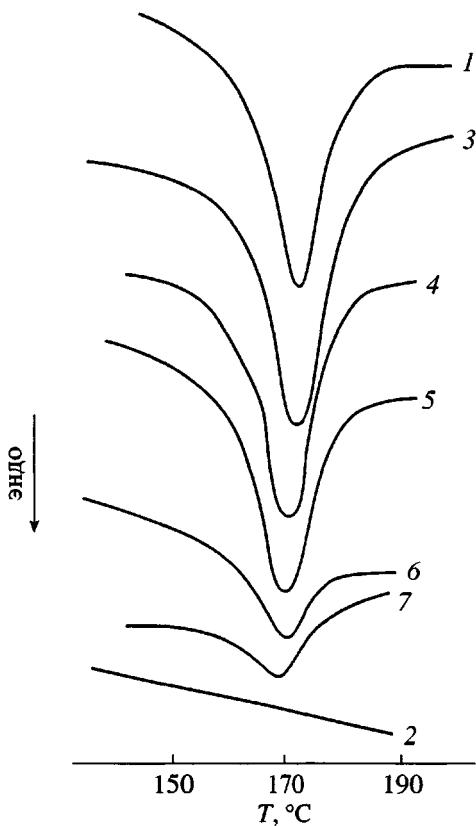


Рис. 1. Эндотермы плавления ПОБ (1), СКЭП (2) и их смесей состава 80 : 20 (3), 70 : 30 (4), 50 : 50 (5), 30 : 70 (6) и 20 : 80 мас. % (7).

скопии на приборе "Specord M-80" с точностью $\pm 3 \text{ см}^{-1}$. Использовали структурно чувствительные полосы 720 и 620 см^{-1} , принадлежащие СКЭП и ПОБ соответственно [3]. Ошибка в определении приведенных интенсивностей полос не превышала 15%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены эндотермы плавления ПОБ, СКЭП и их смесей различного состава. Видно, что при первичном плавлении на всех термограммах (кроме СКЭП) наблюдается один пик, характерный для ПОБ.

Теплофизические характеристики смесей различного состава, полученные методом ДСК, представлены в табл. 1, из которой видно, что теплота плавления ПОБ при первичном плавлении $\Delta H_{\text{пл1}}$ меняется незначительно по сравнению с исходным полимером. При охлаждении появляется также только один пик, принадлежащий кристаллизующемуся ПОБ. Однако при повтор-

ном плавлении на эндотермах плавления для некоторых составов (70% ПОБ + 30% СКЭП, 50% ПОБ + 50% СКЭП) наблюдается низкотемпературное плечо. Следует отметить, что при переходе от состава, обогащенного СКЭП, к составу, с преобладанием ПОБ энталпия плавления существенно изменяется. При большом содержании СКЭП теплота плавления ПОБ после перекристаллизации $\Delta H_{\text{пл2}}$ сильно понижается, причем этот эффект не следует считать следствием влияния температурного фактора, так как во время эксперимента на ДСМ-2М материал прогревали до 195°C, а температура прессования пленок была равной 190°C; скорость сканирования составляла 16 град/мин, что значительно медленнее скорости охлаждения при получении пленок (50 град/мин); таким образом, состояние системы после переплавки в ДСК приближается к равновесному.

Эти результаты позволяют предположить, что в смесях, обогащенных СКЭП, понижение теплоты плавления и степени кристалличности ПОБ может явиться следствием взаимной сегментальной растворимости полимеров [4] и появления обширного межфазного слоя. Следует также отметить возможность уменьшения степени кристалличности из-за низких скоростей структурной релаксации жесткоцепного ПОБ, что в свою очередь должно отразиться на характере взаимодействия между компонентами смеси. Однако отсутствие значительных изменений в величинах $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кр}}$ ПОБ в смесях свидетельствует о том, что СКЭП не участвует в процессе зародышобразования при кристаллизации ПОБ, и падение энталпии плавления последнего не связано с уменьшением скорости структурной релаксации в его фазе. Таким образом, понижение кристалличности ПОБ обусловлено значительной аморфизацией ПОБ из-за сегментальной растворимости компонентов смеси и наличия обширного межфазного слоя.

Чтобы получить дополнительную информацию по структуре исследуемых смесей, использовали метод ИК-спектроскопии. На рис. 2 приведены ИК-спектры для двух смесей разного состава. Из более ранних работ известно, что информативной структурно-чувствительной для ПОБ является полоса 1228 см^{-1} [5]. К сожалению, в данном случае интенсивность указанной выше полосы не может быть четко определена, поскольку ее нельзя разделить со структурной полосой СКЭП при 1242 см^{-1} .

[3]. Для работы были использованы полоса ПОБ 620 cm^{-1} и полоса СКЭП 720 cm^{-1} [6], отвечающая за колебания связей C–C в метиленовых последовательностях $(\text{CH}_2)_n$, где $n > 5$ в конформации транс-зигзага. Соотношения между оптическими плотностями полос при 720 и 620 cm^{-1} (D_{720}/D_{620}) трансформированы в координатах уравнения

$$W = \lg[D_{720}\beta/D_{620}(1 - \beta)] + 2,$$

где β – доля СКЭП, W – величина, характеризующая изменение соотношения между структурными элементами, относящимися к регулярным метиленовым последовательностям в СКЭП и ПОБ.

На рис. 3 представлена зависимость величины W от состава смеси. Как видно, зависимость спрямляется в данных координатах, но имеет перегиб, что свидетельствует о наличии инверсии фаз и изменении характера межмолекулярных взаимодействий полимера и каучука.

Инверсия фаз приводит к различному поведению исследуемых смесей при термодеструкции. На приборе ДСМ-2М в интервале 100 – 500°C были получены термограммы исследуемых образцов (рис. 4). На термограммах смесей видны экзотермические пики термоокисления СКЭП в области 370 – 400°C и эндотермические пики термодеструкции ПОБ при $T > 250^\circ\text{C}$. Для чистых ПОБ и СКЭП указанные выше пики наблюдаются в области 200 – 300 и 360 – 430°C соответственно. Наличие двух пиков у исследуемых образцов смесей подтверждает существование двух фаз. Следует отметить увеличение ширины пика (рис. 4, кривые 3 и 4) и изменение теплоты термодеструкции Q ПОБ в смесях всех изученных составов (табл. 2), причем данный эффект, по-видимому, связан не с составом, а со структурой. ПОБ в смеси становится более активным по сравнению с чистым полимером, и скорость его термодеструкции в смесях увеличивается. Температура начала термодеструкции $T_{\text{n.d}}$ падает с 255°C , характерной для чистого ПОБ, до 180°C (табл. 2). Структура полимера при этом становится более дефектной, видимо, по двум причинам: во-первых, меняется его морфология, во-вторых, появляется обширный межфазный слой.

Что касается СКЭП, то в исследуемых смесях он становится более термостабильным. На это указывает повышение температуры начала термоокисления $T_{\text{n.o}}$ (табл. 2). Положение экзотер-

Таблица 1. Термофизические свойства пленок ПОБ–СКЭП

| ПОБ : СКЭП, мас. % | $T_{\text{пл}}$, $^\circ\text{C}$ | $\Delta H_{\text{пл1}}^*$ | | $T_{\text{кр}}$, $^\circ\text{C}$ | Степень кристалличности**, % |
|--------------------|------------------------------------|---------------------------|------|------------------------------------|------------------------------|
| | | $\Delta H_{\text{пл2}}^*$ | Дж/г | | |
| 100 : 0 | 174 | 88.3 | 88.9 | 64 | 98 |
| 80 : 20 | 173 | 75.8 | 76.2 | 64 | 84 |
| 70 : 30 | 172 | 59.5 | 60.1 | 60 | 66 |
| 50 : 50 | 172 | 56.4 | 52.1 | 62 | 63 |
| 30 : 70 | 172 | 29.3 | 20.5 | 60 | 33 |
| 20 : 80 | 171 | 22.3 | 15.7 | – | 25 |
| 0 : 100 | – | – | – | – | – |

* Рассчитаны как площадь под кривыми плавления: первичного и после перекристаллизации.

** Вычислено по величине $\Delta H_{\text{пл1}}^*$.

Таблица 2. Термофизические параметры процесса термодеструкции

| ПОБ : СКЭП, мас. % | $T_{\text{n.o}}$ СКЭП, $^\circ\text{C}$ | $T_{\text{n.d}}$ ПОБ, $^\circ\text{C}$ | Q^* ПОБ, кДж/г |
|--------------------|---|--|------------------|
| 100 : 0 | – | 255 | 0.53 |
| 70 : 30 | 370 | 180 | 1.38 |
| 30 : 70 | 380 | 250 | 0.51 |
| 0 : 100 | 360 | – | – |

* Удельная теплота термодеструкции, рассчитанная на 1 г ПОБ.

мических пиков на температурной шкале, характерной для СКЭП, свидетельствует о понижении его активности в смеси по сравнению с чистым образцом. Низкотемпературное плечо экзотермического пика СКЭП в интервале 360 – 380°C (рис. 4) уменьшается с увеличением содержания ПОБ. По-видимому это связано с изменением структуры сополимера за счет взаимного проникновения сегментов ПОБ и СКЭП.

Таким образом, наличие двух пиков у смесей на термограммах ДСК свидетельствует о том, что смеси ПОБ–СКЭП являются двухфазными. В области равновесового соотношения компонентов происходит инверсия фаз. В процессе формиро-

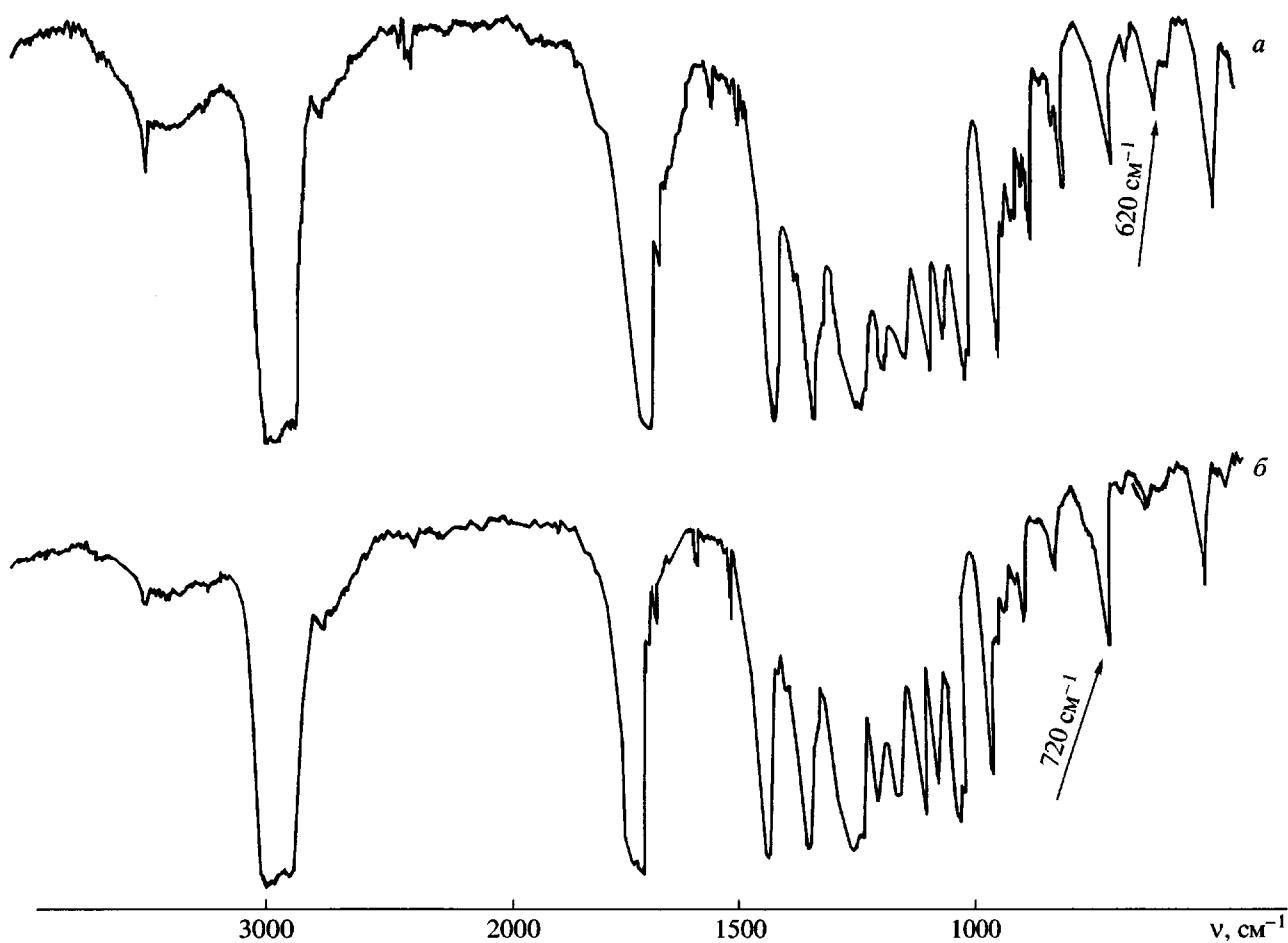


Рис. 2. Вид ИК-спектров смесей ПОБ–СКЭП состава 80 : 20 (a) и 20 : 80 (b).

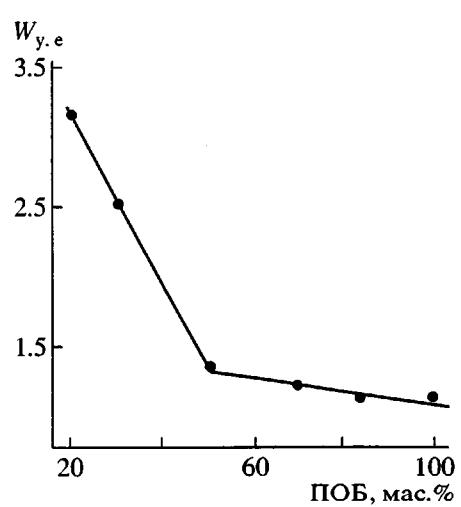


Рис. 3. Зависимость величины W от содержания ПОБ в смеси.

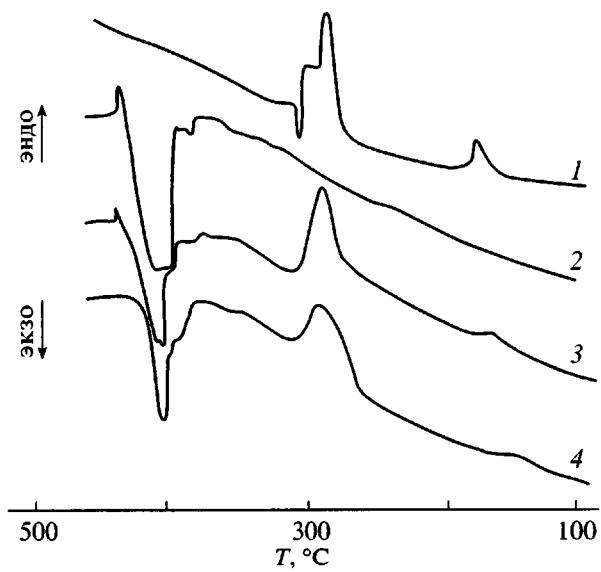


Рис. 4. Термограммы ПОБ (1), СКЭП (2) и их смесей состава 70 : 30 (3) и 30 : 70 мас. % (4).

вания пленок компоненты оказывают влияние друг на друга, вследствие чего у образцов с содержанием СКЭП более 50% предполагается появление обширного межфазного слоя. Изменение структуры смеси влияет на их термодеструкцию. ПОБ в смеси деструктирует с большей активностью по сравнению с чистым ПОБ, при этом замедляется термоокисление СКЭП.

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-Contribution of Synthetic Organic Chemists. Zurich: Edgenossische Technische Hochschule, 1996.*
2. *Ольхов А.А., Власов С.В., Шибряева Л.С., Литвинов И.А., Тарасова Н.А., Косенко Р.Ю., Иорданский А.Л. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 4. С. 676.*
3. *Elliot A. Infra-red Spectra and Structure of Organic Long-chain Polymers. London: Edward Arnold Publ. LTD, 1969.*
4. *Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980.*
5. *Labeek G., Vorenkamp E.J., Schouten A.J. // Macromolecules. 1995. V.28. № 6. P. 2023.*
5. *Пейнтер П., Коулмен М., Кеннинг Дж. Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам. М.: Мир, 1986.*

The Structure and Properties of Blends of Poly(3-hydroxybutyrate) and an Ethylene–Propylene Copolymer

Yu. V. Tertychnaya*, A. A. Ol'khov, and L. S. Shibryaeva***

*Emanuel' Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

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

Abstract—The methods of DSC and IR spectroscopy were used to study various blends of poly(3-hydroxybutyrate) and ethylene–propylene copolymer rubber (EP). When the weight contents of the initial polymers are equal, a phase inversion takes place; as the blends are enriched with EP, the degree of crystallinity of poly(3-hydroxybutyrate) decreases. In blends, the degradation of poly(3-hydroxybutyrate) begins at a lower temperature compared to the pure polymer, and the thermooxidative activity of the ethylene–propylene copolymer decreases in comparison with the pure copolymer.