

УДК 541.64:539.2:532.72

## ФАЗОВАЯ СТРУКТУРА И ДИФФУЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА И СОПОЛИМЕРА ВИНИЛОВОГО СПИРТА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

© 2003 г. А. А. Ольхов\*, А. Л. Иорданский\*\*, О. В. Шаталова\*\*\*,  
А. В. Кривандин\*\*\*, С. В. Власов\*

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

\*\* Институт химической физики им. Н.Н. Семенова  
Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

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

Поступила в редакцию 14.01.2003 г.  
Принята в печать 12.08.2003 г.

Исследована структура экструзионных пленок на основе смесей сополимера винилового спирта с винилацетатом и поли-3-гидроксибутиратом различного состава. Использовали методы ДСК и РСА. В качестве фазово-чувствительных характеристик смесевых пленок также изучали диффузию и проницаемость водяных паров. Дополнительно измеряли модуль упругости при растяжении и относительное удлинение при разрыве. Изменения температуры стеклования смеси и постоянство температур плавления каждого из компонентов свидетельствуют о частичной их совместимости в межкристаллитных областях. При содержании поли-3-гидроксибутирата 20–30 мас. % механические характеристики и коэффициенты диффузии воды смесевых пленок резко изменяют свои значения. В сочетании с анализом дифрактограмм это свидетельствует о фазовой инверсии в указанном узком концентрационном интервале. Кинетические кривые проницаемости паров воды имеют сложный характер, что, по-видимому, обусловлено дополнительной кристаллизацией, протекающей в пленках в присутствии воды.

### ВВЕДЕНИЕ

С целью изменения физико-химических, физико-механических и диффузионных параметров сополимера винилового спирта (ВС) с винилацетатом (ВА) для расширения его области применения [1–3] предложено создание смесевых композиций с полимером умеренной гидрофильности [4].

В качестве модифицирующего полимерного компонента предлагаем использовать поли-3-гидроксибутират (ПГБ). Выбор этого полимера обусловлен его биосовместимостью с животными тканями и кровью. Учитывая аналогичные свойства ПВС, это позволяет надеяться на возможность создания нового типа полимерных материалов медицинского назначения [5, 6].

E-mail: plastmassy@unesco.mitit.rssi.ru (Ольхов Анатолий Александрович).

Одним из распространенных методов регулирования скорости высвобождения лекарственных веществ является изменение баланса гидрофильных взаимодействий в полимерной матрице на молекулярном уровне. Таким образом, регулирование структурной организации на молекулярном и надмолекулярном уровнях позволит контролировать скорость доставки лекарственных веществ в организме и, следовательно, улучшит терапевтическую эффективность новых лекарственных форм.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили сополимер ВС–ВА марки 8/27 (Россия) с содержанием ВА 27%,  $M = 3.8 \times 10^4$  и двумя пиками плавления на термограмме ДСК при 130 и 170°C, а также ПГБ Lot M-0997 ("Biomer", Germany) в виде порошка с

## Характеристики композиционных пленок на основе ВС–ВА и ПГБ

(ВС–ВА) : ПГБ, %	Температура плавления, °C	$P_w^* \times 10^8, \text{г см}/\text{см}^2 \text{ч мм рт. ст.}$	$C_w^{**} \times 10^3, \text{г}/\text{см}^3 \text{мм рт. ст.}$
100 : 0	129.3/170.0	280.0	37.0
90 : 10	123.2/186.1	75.0	9.0
80 : 20	130.4/170.0	105.0	3.0
70 : 30	132.0/175.0	115.0	1.0
50 : 50	132.0/178.0	125.0	1.4
0 : 100	176.0	0.33	0.1

Примечание. Наличие двух температур плавления пленок соответствует двум пикам на термограммах нагревания.

\* Коэффициент паропроницаемости воды.

\*\* Коэффициент растворимости воды.

$M = 3.4 \times 10^5$ , температурой плавления 176°C и степенью кристалличности 69 % (PCA)–78% (ДСК).

Механические смеси готовили в пропорциях (ВС–ВА):ПГБ = 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 50:50 и 0:100 мас. %. Из полученных смесей формировали пленки толщиной  $60 \pm 5$  мкм с помощью одностенкового экструдера АРП-20 (Россия) с диаметром шнека 20 мм, отношением диаметра к длине шнека 25. Температура по зонам экструдера изменялась от 150 до 190°C.

Структуру пленок характеризовали методами ДСК с помощью калориметра "Mettler TA-4000", калиброванного по индию, при скорости сканирования 20 град/мин. Структуру образцов исследовали методом PCA на автоматизированном рентгеновском дифрактометре с  $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучением ( $\lambda = 0.154$  нм) с линейным координатным детектором производства Объединенного института ядерных исследований (Дубна) [7]. Модуль упругости при растяжении и относительное удлинение при разрыве смесевых пленок определяли на разрывной машине ZE-40 (Germany) при скорости движения зажимов 100 мм/мин; ширина образцов 10 мм. Проницаемость водяных паров через смесевые пленки при  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  и давлении насыщенных паров воды 21.064 мм рт. ст. измеряли по стандартному методу "стаканчика" [8] из пяти параллельных экспериментов. Взвешивание проводили с точностью  $\pm 0.001$  г.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты калориметрических исследований смесевых пленок на основе сополимера ВС–ВА и

ПГБ в зависимости от соотношения компонентов приведены в таблице и на рис. 1. Из представленных данных видно, что средняя температура стеклования смесей  $T_c$  лежит между 24.1 и 53.9°C соответственно для исходных ПГБ и сополимера ВС–ВА, что указывает на смешение сегментов макромолекул данных полимеров в аморфных областях. Смещение  $T_c$  композитов относительно показателей исходных полимеров – явный признак совместимости компонентов. Однако наличие кристаллической фазы в обоих компонентах при различном соотношении свидетельствует об ограниченном взаимодействии полимеров.

Природа дублета на термограмме плавления образцов ВС–ВА в рамках данной работы не ана-

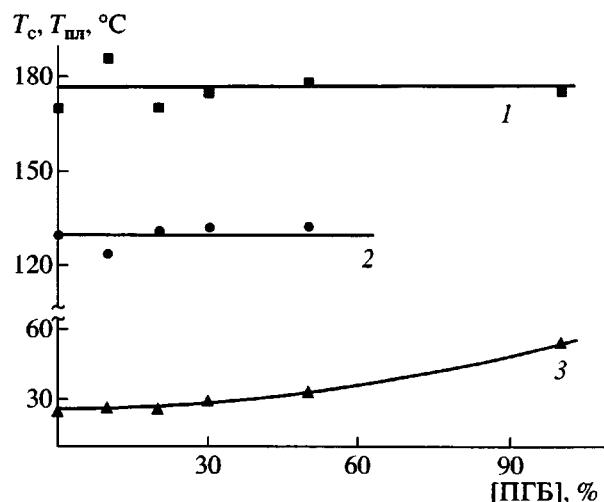
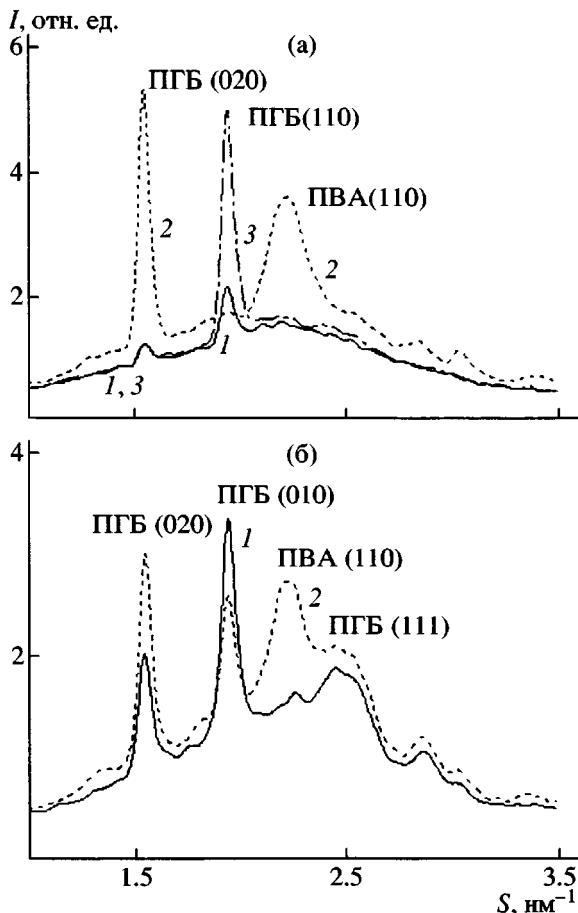


Рис. 1. Зависимости температур плавления (1 – высокотемпературный пик, 2 – низкотемпературный) и температуры стеклования (3) пленок от концентрации ПГБ.



**Рис. 2.** Дифрактограммы пленки состава 80 : 20 (а) и 70 : 30 мас. % (б), полученные при направлении регистрации дифракционной картины: 1 – вдоль оси аксиальной текстуры, 2, 3 – под углом 90° (2) и 20° (3) к оси текстуры.  $S = 2\sin\theta/\lambda$ , где  $\theta$  – угол рентгеновского рассеяния,  $\lambda$  – длина волн.

лизируется. Можно только лишь предложить, опираясь на литературные источники [9–11], следующие трактовки этого эффекта.

Наличие широкого набора кристаллитов по размерам и их метастабильность. Авторы публикации [10] утверждают, что для ДСК-термограмм кристаллических полимеров типично наличие нескольких пиков плавления, величина и положение на температурной оси которых зависит от влияния температурно-временных условий формирования в экструдере. Наличие дублета на термограммах нагревания пленок BC-VA можно также объяснить влиянием ориентации при экструзионном формировании, которое приводит к возникновению морфологических структур различных типов с разной температурой фазового перехода.

Авторы работы [11] утверждают, что могут существовать кристаллические формы с одинаковыми кристаллографическими параметрами элементарной ячейки, но обладающие различной энергией.

В работе установлено, что положения высокотемпературного и низкотемпературного пиков на термограммах ДСК, соответствующие температурам плавления компонентов смеси, практически не зависят от состава смеси и остаются постоянными в исследуемом интервале концентраций (рис. 1). Вместе с тем область перехода, характеризующая температуру стеклования системы (BC-VA)-ПГБ, занимает различные положения на температурной оси в зависимости от концентрации ПГБ. Наиболее наглядно эти данные представлены на рис. 1, где  $T_c$  смеси возрастает с повышением содержания ПГБ.

Для выявления морфологии кристаллических областей смесевых пленок параллельно с ДСК-экспериментами проводили рентгеноструктурный анализ. Было установлено, что во всей области исследованных составов квазикристаллическая фаза сополимера BC-VA имеет явно выраженную ориентацию осей макромолекул параллельно оси текстуры, совпадающей с направлением экструзии, – рефлекс (110) расположен на экваторе (рис. 2а). В кристаллической решетке сополимера BC-VA нормаль к плоскости (110) перпендикулярна оси  $c$ , вдоль которой лежат оси макромолекул. Кристаллическая фаза ПГБ в образцах, содержащих 10 и 20% ПГБ, практически полностью ориентирована. Рефлекс (020) расположен на экваторе. Нормалью к плоскости (020) является ось  $b$ , а ось  $a$  совпадает с направлением экструзии пленок. Ось  $c$  элементарной ячейки ПГБ, с которой совпадают направления макромолекул, перпендикулярна направлению экструзии.

Дифрактограммы пленок, содержащих 30% ПГБ и более показывают наличие значительного количества изотропной кристаллической фазы последнего (рис. 2б).

Были измерены параметры элементарных ячеек полимеров в смесях. Кристаллическая фаза ПГБ имеет орторомбическую элементарную ячейку:  $a = 0.576$ ,  $b = 1.32$  и  $c = 0.596$  нм [10]. Кристаллическая фаза сополимера BC-VA в квазикристаллической модификации сформирована из

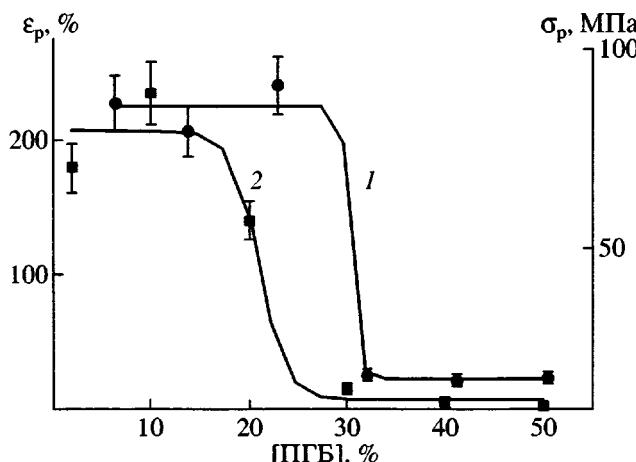


Рис. 3. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении  $\sigma_p$  (1) и относительного удлинения при разрыве  $\varepsilon_p$  (2) пленок от содержания ПГБ.

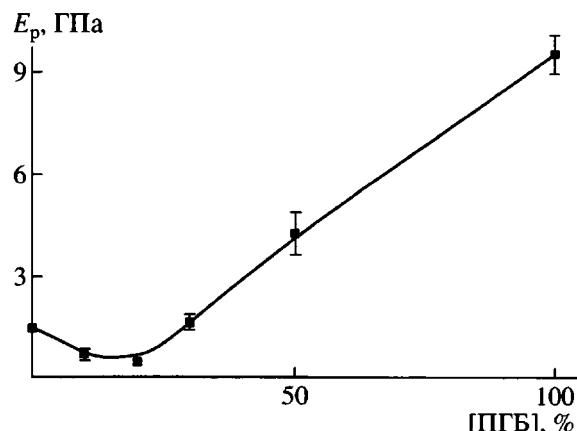


Рис. 4. Зависимость модуля упругости при растяжении  $E_p$  пленок от содержания ПГБ.

областей с плотной упаковкой параллельных цепей ( $\gamma$ -форма), с элементарной ячейкой:  $a = 0.78$ ,  $b = 0.253$  и  $c = 0.549$  нм [12]. На рентгенограммах этим областям соответствует рефлекс при  $S = 2.22$  нм<sup>-1</sup>.

Данные РСА позволяют сделать вывод о том, что параметры кристаллической решетки компонентов смесевых пленок неизменны, а меняется лишь количество изотропной составляющей кристаллической фазы ПГБ в области фазового перехода.

Результаты измерения механических свойств композитов (ВС–ВА)–ПГБ в условиях одноосного растяжения полностью подтверждают сделанное выше заключение о том, что в области составов с содержанием ПГБ 20–30 мас. % происходит инверсия фаз. На это указывают резкий перегиб на кривой зависимости разрушающего напряжения при растяжении  $\sigma_p$ , (рис. 3, кривая 1) и относительного удлинения при разрыве  $\varepsilon_p$ , (рис. 3, кривая 2) от состава смесей, а также наличие минимума на кривой зависимости модуля упругости при растяжении  $E_p$  (рис. 4) от состава смесевых пленок.

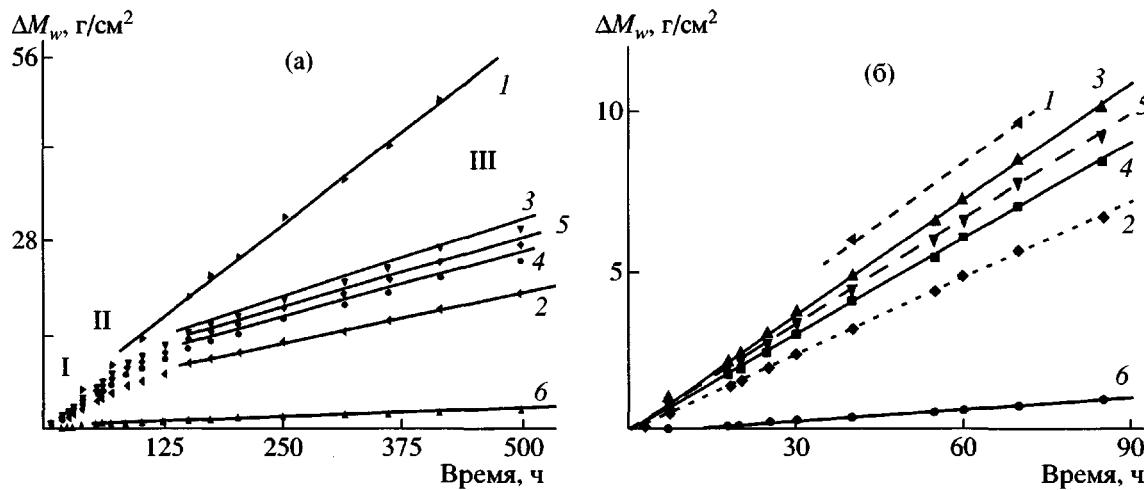
Из данных, представленных на рис. 3 и 4, можно заключить, что при содержании ПГБ до 20% свойства смесевых пленок определяются матрицей ВС–ВА, а при концентрации ПГБ 30% и выше – матрицей ПГБ.

Практически неизменные значения  $\sigma_p$  и  $\varepsilon_p$  смесевых пленок до и после области инверсии фаз 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 [13, 14].

Рассмотрим теперь процесс переноса паров воды через смесевые пленки (ВС–ВА)–ПГБ.

На рис. 5 представлены кинетические кривые паропроницаемости в зависимости от содержания ПГБ. Для данных кривых можно выделить три характерных области. Начальная область представляет собой нестационарный механизм переноса (рис. 5б). Диффузионный поток в данной области зависит от времени, поскольку здесь диффузия сопряжена с физико-химическим процессом связывания молекул воды на функциональных группах ПГБ, имеющих заметное средство к воде (карбонильные группы [14], ацетатные и гидроксильные группы сополимера ВС–ВА [15, 16]).

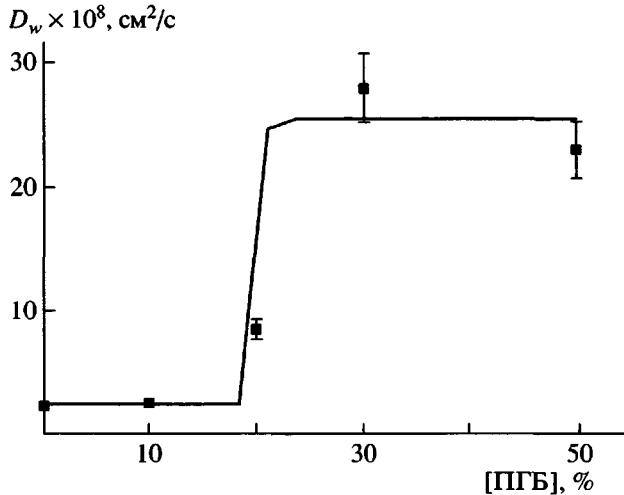
Последующий средний участок кинетических кривых проницаемости отражает квазистационарный перенос, где под действием диффундирующей воды возрастает сегментальная подвижность ПВС и, вероятно, происходит дополнительная кристаллизация гидрофильного компонента [17]. Такие явления подробно описаны и проана-



**Рис. 5.** Кинетические кривые проницаемости паров воды через единицу площади пленок состава 100:0 (1), 90:10 (2), 70:30 (3), 80:20 (4), 50:50 (5) и 0:100 (6). Римские цифры отражают три характерных участка, описанных в тексте. а – общий ход кривых, б – начальный участок кинетических кривых.

лизированы в монографии [18]. Увеличение степени кристалличности в смесевых пленках должно привести к замедлению эффективного потока диффундирующего компонента, что и наблюдается на последнем участке кинетических кривых (рис. 5а). В результате того, что вновь образованные кристаллиты непроницаемы для молекул воды и, следовательно, создают дополнительное диффузионное сопротивление, угол наклона последнего участка кинетических кривых заметно уменьшается по сравнению с наклоном графика на предыдущем участке.

Зависимость коэффициентов диффузии от состава полимерной смеси (рис. 6) имеет характерный перегиб в области содержания ПГБ 30%, соответствующий фазовой инверсии полимерной матрицы. В этой области происходит резкое падение разрушающего напряжения при растяжении и относительного удлинения при разрыве (рис. 3). В строгом смысле традиционное истолкование диффузионных уравнений в указанной области мало обосновано и требует детального анализа, в том числе учета конвективного механизма переноса [19]. Корреляция транспортных и механических характеристик пленок свидетельствует о важной роли структурно-морфологических элементов смесевых композиций (ВС–ВА)–ПГБ.



**Рис. 6.** Зависимость коэффициентов диффузии паров воды  $D_w$  пленок от содержания ПГБ.

В таблице представлены результаты определения коэффициентов паропроницаемости и растворимости для исходных полимеров (ВС–ВА и ПГБ) и смесевых композиций различного состава по методу Дайнеса–Баррера [20]. Как видно, значения коэффициента растворимости  $C_w$  монотонно снижаются с увеличением концентрации ПГБ. Такой результат вполне понятен, если учесть, что количество поглощенной воды зависит от природы и концентрации функциональных групп в полимере.

Коэффициент проницаемости паров воды слабо зависит от состава смеси. Поскольку его значение определяется диффузией, равновесным водопоглощением и структурой пленок на кристаллическом уровне, интерпретация ре-

зультатов неоднозначна. Например, падение растворимости, отмеченное выше, может быть компенсировано аморфизацией структуры компонентов смесевых пленок вблизи точки фазовой инверсии.

Возрастание доли сополимера ВС–ВА в полимерной смеси, естественно, приводит к увеличению концентрации гидроксильных групп. Гидрофилизация матрицы ПГБ (с повышением содержания ВС–ВА) находит отражение в монотонном увеличении коэффициента растворимости воды без видимых точек перегиба и экстремумов (таблица). Несмотря на возможные изменения структуры на кристаллическом уровне, о чем свидетельствуют данные ДСК, РСА и механические измерения, растворимость воды в смесевых пленках (ВС–ВА)–ПГБ остается чувствительной лишь к изменению соотношения между гидрофильным и умеренно гидрофильным компонентами. Таким образом, количество растворенной воды определяется природой и концентрацией функциональных групп в полимерной смеси.

С ростом содержания ПГБ в смесях снижается содержание гидроксильных групп, т. е. на молекулярном уровне происходит замещение гидроксильных групп с большим групповым вкладом (по Ван-Кревелену) на сложно-эфирные группы ПГБ, групповой вклад которых существенно меньше [21].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sude sh K., Abe H., Doi Y. // Prog. Polym. Sci. 2000. V. 25. № 7. P 1503.
2. Holmes P.A. // Developments in Crystalline Polymers. II / Ed. by Bassett D.C. London: Elsevier Appl. Sci., 1988.
3. Barak P., Coq net Y., Halbach T.R., Molina J.A.E. // J. Environ. Qual. 1991. V. 20. № 1. P. 173.
4. Mergaert J., Webb A., Anderson C., Wouters A., Swings // J. Appl. Environ. Microbiol. 1993. V. 93. № 12. P. 3233.
5. Timmins M.R., Lenz R.W., Fuller R.C. // Polymer. 1997. V. 38. № 2. P. 551.
6. Yoshie N., Azuma Y., Sakurai M., Iono ue Y. // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 56. № 1. P. 17.
7. Васильев С.Е., Донец Д.Е., Заневский Ю.В., Иванов А.Б., Смыков Л.П., Черемухина Г.А., Черниченко С.П. // Приборы и техника эксперимента. 1995. № 2. С. 172.
8. Kamaev P.P., Jordanskii A.L., Vasserman A.M., Krivandin A.V. // Int. Discus. Meeting on Advanced Methods of Polymer Characterization "New Developments and Applications Industry". Mainz, Germany, 1999. P. 319.
9. Годовский Ю.К. Термофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
10. Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981.
11. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А.Я., Папкова С.П. М.: Химия, 1980.
12. Jordanskii A.L., Rudakova T.E., Zaikov G.E. Interaction of Polymers with Corrosive and Bioactive Media. Utrecht; Tokyo: VSP, 1994.
13. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
14. Jordanskii A.L., Kamaev P.P., Zaikov G.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 73. № 4. P. 981.
15. Hassan C.M., Peppas N.A. Biopolymers. PVA Hydrogels. Advances in Polymer Science. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 2000.
16. Розенберг М.Э. Полимеры на основе винилацетата. Л.: Химия, 1983.
17. Вода в полимерах / Под ред. Роуленда С.М. М.: Мир, 1984.
18. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
19. Morra M., Cassinelli C. // Water in Biomaterials. Surface Sciences / Ed. by Morra M. Chichester; New York; Wenheim; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley, 2001.
20. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974.
21. Vogler E.A. // Water in Biomaterials. Surface Sciences / Ed. by Morra M. Chichester; New York; Wenheim; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley, 2001.

## Phase Structure and Diffusion Properties of Blends Based on Poly(3-hydroxybutyrate) and Poly(vinyl alcohol-co-vinyl acetate)

A. A. Ol'khov\*, A. L. Iordanskii\*\*, O. V. Shatalova\*\*\*,  
A. V. Krivandin\*\*\*, and S. V. Vlasov\*

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

\*\**Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

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

**Abstract**—The structure of extruded films based on blends of poly(vinyl alcohol-co-vinyl acetate) and poly(3-hydroxybutyrate) was studied for various compositions. The methods of DSC and x-ray analysis were used. As the phase-sensitive characteristics of the composite films, diffusion and water vapor permeability were also investigated. In addition, the tensile modulus and relative elongation-at-break were measured. Changes in the glass transition temperature of the blends and constant melting points of the components show their partial compatibility in intercrystallite regions. At a content of poly(3-hydroxybutyrate) in the composite films equal to 20–30 wt %, their mechanical characteristics and water diffusion coefficients are dramatically changed. This fact, along with the analysis of the x-ray diffractograms, indicates a phase inversion in the above narrow concentration interval. The complex pattern of the kinetic curves of water vapor permeability is likely to be related to additional crystallization, which is induced in the composite films in the presence of water.