

УДК 541.64:539.2

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ТЕРМООКИСЛЕНИЕ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-ОКСИБУТИРАТА И ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВОГО СОПОЛИМЕРА<sup>1</sup>

© 2003 г. Л. С. Шибряева\*, Ю. В. Тертышная\*, А. А. Ольхов\*\*,  
О. Г. Сидорова\*\*, А. Л. Иорданский\*\*\*

\*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

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

Поступила в редакцию 05.11.2002 г.  
Принята в печать 08.01.2003 г.

Изучены структурные особенности и кинетика термоокисления смесей на основе поли-3-оксибутирата и этиленпропиленового сополимера. В области концентраций 30–50 мас. % поли-3-оксибутират наблюдается инверсия фаз; это отражается на реакционной способности смесей по отношению к кислороду. Скорость окисления смесей этого состава увеличивается, что может быть обусловлено формированием межфазного слоя между компонентами.

### ВВЕДЕНИЕ

Создание полимерных материалов, стойкость которых по отношению к таким факторам окружающей среды, как кислород, температура, вода, УФ-облучение, можно регулировать, изменяя их состав, является актуальной задачей уже на протяжении нескольких десятилетий [1].

Важная проблема в практическом плане – получение эластичных полимерных материалов с повышенной термоокислительной стойкостью. Такие материалы необходимы для изготовления уплотнительных и изолирующих элементов в различных механизмах и конструкциях. Одним из наиболее распространенных эластомеров, обладающих сравнительно высокой стойкостью к окислению, является этиленпропиленовый сополимер (СКЭП). Однако малый модуль упругости делает проблематичным применение СКЭП в качестве материала для уплотнений и прокладок. Обычно для увеличения модуля упругости СКЭП в него добавляют различные дисперсные наполнители и подвергают сшиванию.

Введение в СКЭП жесткоцепного кристаллического биодеградируемого полимера природного происхождения – поли-3-оксибутират (ПОБ) позволяет существенно увеличить модуль упругости, не ухудшая прочностных свойств [2], и создать материал, способный к саморазрушению в природных условиях, что решает вопрос утилизации отработанных изделий из смесей ПОБ–СКЭП [3].

Цель настоящей работы – изучение структуры материалов на основе смесей ПОБ–СКЭП и ее влияние на процессы термоокислительного старения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для создания композиций использовали СКЭП марки СО-059 фирмы “Dutral” (Италия) в виде гранул с содержанием этиленовых звеньев 67.4 мол. %, пропиленовых звеньев 32.6 мол. % с плотностью 0.86 г/см<sup>3</sup> и ПОБ марки Lot M-0997 немецкой фирмы “Biomer” с  $M_n = 2.5 \times 10^5$  в виде тонкодисперсного порошка с плотностью 1.25 г/см<sup>3</sup>.

Смешение компонентов осуществляли на лабораторных обогреваемых микровальцах марки ВК-6 (диаметр валков 80 мм, коэффициент фрик-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32947).

E-mail: shibr@pochta.mt.ru (Шибряева Людмила Сергеевна).

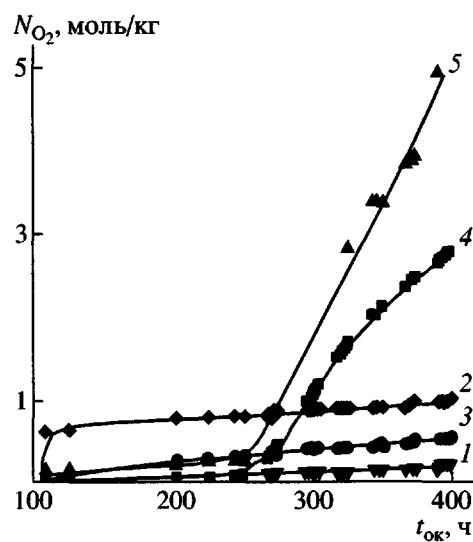


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода в процессе окисления ПОБ (1), СКЭП (2) и их смесей (3–5). ПОБ : СКЭП = 70 : 30 (3), 50 : 50 (4) и 30 : 70 мас. % (5).  $T_{\text{ок}} = 110^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 600 \text{ мм рт. ст.}$

ции 1.4, скорость вращения тихоходного вала 8 об/мин, зазор между валками 0.05 мм) при температуре  $150^{\circ}\text{C}$  в течение 5 мин. Из готовых смесей получали пленки толщиной  $60 \pm 5 \text{ мкм}$  прессованием на ручном прессе при температуре  $190^{\circ}\text{C}$  и давлении 5 МПа в течение 3 мин; скорость охлаждения на воздухе при комнатной температуре составляла  $\sim 50$  град/мин.

Таблица 1. Кинетические параметры окисления смесей ПОБ–СКЭП при  $p_{\text{O}_2} = 600 \text{ мм рт. ст.}$

ПОБ : СКЭП, мас. %	$T_{\text{ок}}, ^{\circ}\text{C}$	$\tau_{\text{инд}}, \text{ч}$	$w_{\text{O}_2}, \text{моль/кг с}$
100 : 0	110	210	$1.1 \times 10^{-6}$
	120	66.7	$1.3 \times 10^{-6}$
70 : 30	110	192	$2.6 \times 10^{-6}$
	120	56.7	$1.2 \times 10^{-5}$
	140	5.5	$4.8 \times 10^{-5}$
50 : 50	110	245	$5.3 \times 10^{-6}$
	120	75.8	$1.1 \times 10^{-5}$
	140	9.0	$7.6 \times 10^{-5}$
30 : 70	110	266	$8.7 \times 10^{-6}$
	120	89	$2.6 \times 10^{-5}$
	140	12	$1.1 \times 10^{-4}$

Кинетику поглощения кислорода изучали с помощью манометрической установки [4]. Термофизические параметры смесей определяли на дифференциальном сканирующем калориметре ДСМ-2М при скорости сканирования 16 град/мин, величину навески варьировали в пределах 8–16 мг. Калибровку прибора проводили по индию с  $T_{\text{пл}} = 156.6^{\circ}\text{C}$ . Строение полимерных цепей изучали методом ИК-спектроскопии на приборе "Specord M-80" с точностью  $\pm 3 \text{ см}^{-1}$ , используя структурно чувствительные полосы 720 и  $620 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащие СКЭП и ПОБ соответственно [5, 6].

Физико-механические характеристики смесевых пленок определяли, используя разрывную машину ZE-40 (ГДР).

Ошибки в определении структурных, механических и кинетических параметров смесей не превышали 10–15%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование кинетики автоокисления СКЭП и ПОБ при умеренных температурах показало, что данные полимеры мало активны по отношению к кислороду (рис. 1). По-видимому, это связано с тем, что первый полимер в процессе термоокисления способен сшиваться, а второй, будучи высококристаллическим (степень кристалличности до 80%), мало проницаем для кислорода [7]. В то же время смеси СКЭП и ПОБ быстро окисляются, кинетика их окисления описывается S-образной кривой с периодом индукции, характерной для цепного процесса с вырожденным разветвлением кинетических цепей [4] (рис. 1). За период индукции  $\tau_{\text{инд}}$  принято время, соответствующее переходу от медленной стадии окисления к быстрой. Оно определялось по величине отрезка, отсекаемого на оси времени  $t$  линейной аноморфозой кинетической кривой, представленной в координатах  $\Delta N_{\text{O}_2}^{0.5} - t_{\text{ок}}$ .

Как видно из рис. 1 и табл. 1, скорость окисления смесей зависит от их состава. При этом, если начальные скорости окисления смесей увеличиваются (снижается  $\tau_{\text{инд}}$ ) с ростом концентрации ПОБ в смеси, то стационарные скорости  $w_{\text{O}_2}$  (на участке кривой до 1 моль/кг поглощенного кислорода) увеличиваются с повышением содержания СКЭП (табл. 1). Изменение температуры в

пределах 90–140°C приводит к ускорению процесса окисления, но не меняет характер зависимости  $\tau_{\text{инд}}$  и  $w_{O_2}$  от состава. Температурные зависимости периодов индукции и стационарной скорости окисления ПОБ–СКЭП в интервале 110–140°C удовлетворительно описываются аррениусовой зависимостью. Энергии активации  $E_a$  для  $\tau_{\text{инд}}$  составляют 137, 147 и 153 кДж/моль для смесей, содержащих 30, 50 и 70 мас. % ПОБ соответственно. Величины  $E_a$  стационарной скорости окисления равны 114, 88 и 126 кДж/моль для тех же составов смеси. Расчитанные значения предэкспоненциальных множителей позволяют описать окисление смесей с помощью следующих выражений:

$$30\% \text{ ПОБ: } \lg \tau_{\text{инд}} = \lg 23 - (137 \pm 2)/2.3RT$$

$$\lg w_{O_2} = \lg 20 - (114 \pm 2)/2.3RT$$

$$50\% \text{ ПОБ: } \lg \tau_{\text{инд}} = \lg 24 - (143 \pm 2)/2.3RT$$

$$\lg w_{O_2} = \lg 16 - (88 \pm 2)/2.3RT$$

$$70\% \text{ ПОБ: } \lg \tau_{\text{инд}} = \lg 25 - (153 \pm 2)/2.3RT$$

$$\lg w_{O_2} = \lg 21 - (126 \pm 2)/2.3RT$$

Для чистого ПОБ выражения для  $\tau_{\text{инд}}$  и  $w_{O_2}$  имеют вид

$$\lg \tau_{\text{инд}} = \lg 12 - (49 \pm 2)/2.3RT$$

$$\lg w_{O_2} = \lg 7 - (6 \pm 2)/2.3RT$$

Очевидно, что отличие кинетических параметров окисления смесей от параметров, характерных для чистых полимеров, обусловлено проявлением особенностей структуры смесей на стадии цепного окисления. Высокие значения предэкспоненциальных множителей подтверждают это. Следует отметить значительную разницу между значениями  $E_a$  и предэкспонентов  $A$  для окисления смесей и чистого ПОБ, что указывает на различные механизмы окисления, протекающего в них.

Известно, что под действием высокой температуры происходит деструкция ПОБ с образованием низкомолекулярных радикалов [8]. При этом скорость распада  $w_d = k_d[\text{ПОБ}]$ , где  $k_d$  – константа скорости деструкции ПОБ. Таким обра-

зом, на начальной стадии окисления происходит накопление низкомолекулярных радикалов ПОБ ( $rO_2^*$ ) со скоростью  $w_d$ . Очевидно, что низкомолекулярные радикалы будут инициировать кинетические цепи окисления СКЭП со скоростью  $w_i = f_i w_d$  или  $w_i = f_i k_d$  [ПОБ], где  $f_i$  – эффективность инициирования, зависящая от структурных параметров [4]. Можно предположить, что уменьшение  $\tau_{\text{инд}}$  (рост начальной скорости окисления), наблюдаемый в смесях по мере повышения содержания ПОБ, обусловлен увеличением первичной скорости инициирования  $w_i$ . Следует отметить, что различие в структуре ПОБ в смесях разного состава скорее всего будет оказывать влияние на  $f_i$  и скорость переноса радикала в фазу СКЭП, которая зависит от эффективности контакта между фазами [9].

Картина меняется на более глубокой стадии окисления. Окисление пленок смесей ПОБ–СКЭП протекает в кинетическом режиме. Лимитирующей стадией процесса является стадия взаимодействия пероксидного радикала со связью R–H



скорость которой зависит от сегментальной подвижности макромолекул и структурных особенностей смесей.

Данные, полученные при анализе структуры смесей с помощью ИК-спектроскопии, показали, что с повышением содержания ПОБ в смесях существенно падает величина логарифма отношения оптических плотностей полос, соответствующих колебаниям метиленовых групп в основной полимерной цепи в соответствии с выражением [10]

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

где  $\beta$  – доля СКЭП.

По-видимому, это указывает на изменение конформационного строения полимерных цепей в смесях вблизи границы раздела фаз.

Для детального изучения структуры смесевых пленок на основе СКЭП и ПОБ были проведены физико-механические испытания и калориметрические исследования окисленных образцов. На рис. 2 представлены зависимости физико-механических параметров пленок от содержания ПОБ. В области содержания ПОБ 40–50% наблюдается

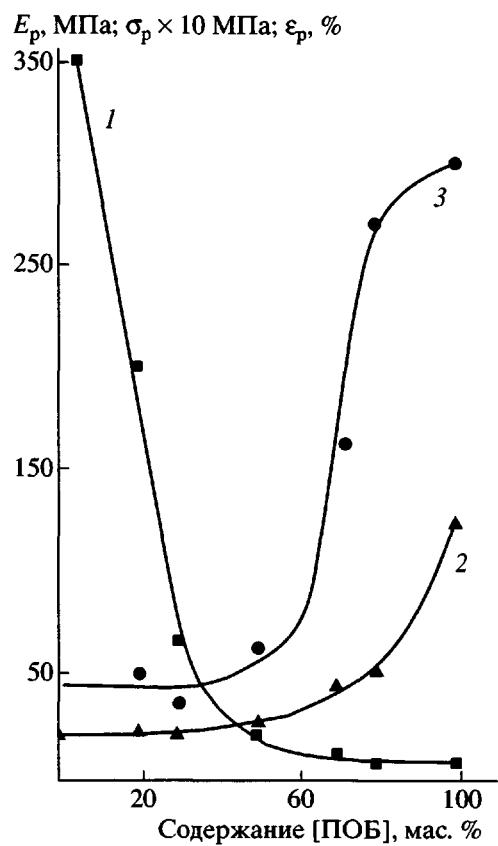


Рис. 2. Зависимость от содержания ПОБ относительного удлинения при разрыве  $\epsilon_p$  (1), разрушающего напряжения  $\sigma_p$  (2) и модуля упругости при растяжении  $E_p$  (3) смесей ПОБ-СКЭП.

изменение характера зависимостей (плавные перегибы на кривых), что свидетельствует о тенденции к переходу от одной матрицы к другой.

Теплофизические характеристики смесей различного состава, полученные методом ДСК, представлены в табл. 2, из которой следует, что

теплота плавления ПОБ при первичном плавлении  $\Delta H_{пл1}$  меняется незначительно по сравнению с исходным полимером. При охлаждении как и при первичном плавлении, появляется только один пик, принадлежащий кристаллизующемуся ПОБ, температура кристаллизации  $T_k$  которого несколько меняется. Следует отметить, что при переходе от состава, обогащенного ПОБ, к составу с преобладанием СКЭП энталпия плавления уменьшается. В образцах, обогащенных СКЭП, теплота плавления ПОБ после перекристаллизации  $\Delta H_{пл2}$  сильно понижается. Этот эффект не следует считать следствием влияния температурного фактора, так как во время эксперимента на ДСМ-2М материал прогревали до более высокой температуры, чем температура прессования, а скорость сканирования была значительно медленнее скорости охлаждения при получении пленок; таким образом, состояние системы после переплавки в калориметре 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 [11] и появления обширного межфазного слоя. Необходимо 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 скорость структурной релаксации должна быть ниже в образцах, обогащенных ПОБ, а не СКЭП, величина же  $T_k$  говорит об обратном. Следовательно, падение энталпии плавления не связано с уменьшением скорости релаксации в фазе ПОБ. Таким

Таблица 2. Термофизические параметры смесей ПОБ-СКЭП

ПОБ : СКЭП, мас. %	$T_{пл1}$ , °C	$\Delta H_{пл1}$ , Дж/г	$T_{пл2}$ , °C	$\Delta H_{пл2}$ , Дж/г	$T_k$ , °C	Степень кристалличности ПОБ по $\Delta H_{пл1}$ , % (по $\Delta H_{пл2}$ )
100 : 0	174	76.3	172 + 168	82.0	64	84.8 (91.1)
80 : 20	173	75.8	172 + 164	77.8	65	84.2 (86.4)
70 : 30	172	85.0	172 + 164	80.1	64	94.0 (89.0)
50 : 50	172	80.7	171 + 166	83.2	62	89.6 (92.4)
30 : 70	172	66.0	170	51.0	58	73.2 (56.7)
20 : 80	171	63.0	168	46.9	58	70.0 (52.1)

Примечание.  $T_{пл1}$  и  $T_{пл2}$  – температура первичного и вторичного плавления соответственно.  $\Delta H_{пл1}$  и  $\Delta H_{пл2}$  – энталпия первичного плавления ПОБ в смеси и вторичного плавления после перекристаллизации.

**Таблица 3.** Температуры плавления и кристаллизации исходных и окисленных смесей ПОБ–СКЭП при разной продолжительности окисления ( $130^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 150 \text{ мм рт. ст.}$ )

ПОБ : СКЭП, мас. %	$T_{\text{пл}}$ , $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{k}}$ , $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{пл}}$ , $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{k}}$ , $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{пл}}$ , $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{k}}$ , $^{\circ}\text{C}$
	24 ч		70 ч		119 ч	
100 : 0	173	87	173.6	92	173	89.5
80 : 20	172	94	172.5	95.5	171	96
70 : 30	171	100	164.5	93	172	95
50 : 50	170	60	167.5	96	169	96
30 : 70	169	94.5	161.5	95.5	168	90
20 : 80	168	95	161.5	95	164	88
0 : 100	—	—	—	—	—	—

образом, значительная аморфизация ПОБ, вероятнее всего, происходит в результате сегментальной растворимости компонентов смеси и образования обширного межфазного слоя.

Высокая реакционная способность смесей и ее возрастание в образцах, обогащенных СКЭП, могут быть обусловлены наличием дефектной структуры, образующейся, как правило, в пограничном слое. Наиболее ощутимая дефектность структуры смесей может проявляться, как правило, в области обращения фаз, когда осуществляется наиболее эффективный контакт между фазами [11, 12]. Как известно, межфазный слой характеризуется “рыхлой” структурой с пониженной по сравнению с объемом компонентов плотностью [12, 13]. Это обеспечивает высокую подвижность сегментов макромолекул и высокую растворимость кислорода на границе раздела фаз и вблизи нее, что увеличивает скорость радикально цепных реакций окисления.

Для более детального рассмотрения особенностей окисления смесей ПОБ–СКЭП была изучена структура окисленных образцов с помощью ДСК. Данные табл. 3, в которой представлены температуры плавления  $T_{\text{пл}}$  и кристаллизации смесей ПОБ–СКЭП, демонстрируют значительные изменения этих параметров под воздействием температуры и кислородной атмосферы. Прежде всего следует отметить значительное увеличение  $T_{\text{k}}$  в окисленных образцах. Неизменно высокие значения  $T_{\text{пл}}$  в максимумах эндотермических пиков при одновременном падении кристалличности ПОБ указывает на разрушение дефектных кристаллитов в процессе термоокислительной деструкции. Повидимому, с изменением строения кристаллитов

связано повышение температуры кристаллизации, указывающее на ускорение зародышеобразования.

Сопоставление изменения теплоты плавления ПОБ в зависимости от глубины окисления смесей показало (табл. 4), что деструкция на начальном этапе окисления способствует отжигу кристаллитов, и только на более глубокой стадии происходит их разрушение. Об этом свидетельствуют рост теплоты плавления и соответственно кристалличности в начале окисления и ее падение на глубокой стадии. Самое значительное падение кристалличности наблюдается у образцов, содержащих менее 50 мас. % ПОБ. Очевидно, что наиболее высокие скорости окисления этих образцов отвечают наибольшей скорости термодеструкции.

Таким образом, из полученных данных следует, что реакционную способность смесей на основе СКЭП и ПОБ можно регулировать, изменяя соотношение компонентов. При этом легче всего

**Таблица 4.** Изменение теплоты плавления ПОБ в смеси со СКЭП в зависимости от продолжительности окисления ( $T_{\text{ок}} = 130^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 150 \text{ мм рт. ст.}$ )

ПОБ : СКЭП, мас. %	$\Delta H_{\text{пл}}$ (Дж/г) при продолжительности окисления, ч				
	0	24	50	119	150
100 : 0	76.3	78.3	71.5	60.0	52.5
80 : 20	75.8	80.4	67.5	69.3	65.2
70 : 30	85.0	85.6	78.3	65.0	62.3
50 : 50	80.7	85.2	74.4	66.2	55.0
30 : 70	66.0	70.3	68.2	57.5	35.2
20 : 80	63.0	64.0	48.0	33.7	21.5

деструктируют смеси, состав которых соответствует области обращения фаз.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Промышленные полимерные композиционные материалы / Под ред. Ричардсона М. М.: Химия, 1980.
2. Ольхов А.А., Власов С.В., Иорданский А.Л. // Конструкции из композиционных материалов. 2000. № 4. С. 45.
3. Ольхов А.А., Иванов В.Б., Власов С.В., Иорданский А.Л. // Пласт. массы. 1998. № 6. С. 19.
4. Шляпников Ю.А., Кирюшкин Ю.А., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986.
5. Пейнтер П., Коулмен М., Кеннинг Дж. Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам. М.: Мир, 1986.
6. Labeek G., Vorenkamp E.J., Schouten A.J. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 6. P. 2023.
7. Гиллем Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. М.: Химия, 1988.
8. Herosh M., Etsuro O. // Fifer. 1991. V. 47. № 2. P. 89.
9. Ольхов А.А., Власов С.В., Шибяева Л.С., Литвинов И.А., Тарасова Н.А., Косенко Р.Ю., Иорданский А.Л. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 4. С. 676.
10. Тертышина Ю.В., Ольхов А.А., Шибяева Л.С. // Пласт. массы. 2002. № 2. С. 10.
11. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
12. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980.
13. Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмана С. М.: Мир, 1981.

#### Structural Features and Thermooxidation of Blends Based on Poly(3-hydroxybutyrate) and an Ethylene–Propylene Copolymer

L. S. Shibryaeva\*, Yu. V. Tertyshnaya\*, A. A. Ol'khov\*\*,  
O. G. Sidorova\*\*, and A. L. Iordanskii\*\*\*

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

\*\*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

**Abstract**—The structural features and kinetics of the thermooxidation of blends based on poly(3-hydroxybutyrate) and the ethylene–propylene copolymer were studied. In the range of poly(3-hydroxybutyrate) concentrations from 30 to 50 wt %, the phase inversion takes place; this affects the reactivity of blends with respect to oxygen. For the blends of this composition, the rate of oxidation is higher which can be attributed to the formation of an interphase layer between the components.