

УДК 541.64:539.(2+3)

ОБРАТИМЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ В ВЫСОКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВОЛОКНАХ ПОЛИГИДРОКСИАЛКАНОАТОВ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ¹

© 2004 г. В. А. Дубинский*, А. В. Ребров*, Г. Ungar**, Е. М. Антипов*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

**University of Sheffield, Department of Engineering Materials and Center for Molecular Materials
Mappin St., Sheffield S1 3JD, UK

Поступила в редакцию 01.06.2004 г.

Принята в печать 15.06.2004 г.

Проведено исследование надмолекулярной структуры волокон биодеградируемых полигидроксикарбонатов, приготовленных формированием из расплава. Несмотря на высокую степень кристалличности, такие волокна почти полностью восстанавливают размеры после деформации. При упругом растяжении часть цепей обратимо переходит из кристаллической фазы в мезофазу. При отжиге волокон, изначально содержащих мезофазные области, наблюдается необратимый переход мезофаза–кристалл.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы все большее внимания уделяется изучению биодеградируемых полимеров, которые неизбежно должны будут вытеснить традиционные высокомолекулярные соединения из многих областей практического применения. К числу таких принадлежат полигидроксиалканоаты (ПГА), получаемые в процессе биосинтеза некоторых микроорганизмов из возобновляемых растительных ресурсов. ПГА – алифатические полиэфиры, обладающие рядом перспективных свойств (биосовместимость, гидрофобность, высокие оптические и барьерные характеристики и т.д.). Несмотря на то, что первый полимер данного семейства полигидроксибутират (ПГБ) был описан еще в 1926 г. [1], ПГА до сих пор не нашли широкого практического применения. В частности, это связано с трудностями их высокотемпературной переработки из-за близости температур плавления и активной термодеструкции [2].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32576) и фонда INTAS (грант 00-03-0525).

E-mail: vdubinsk@ips.ac.ru (Дубинский Вадим Александрович).

Как известно, температура формования волокна из расплава в случае статистического сополимера может быть понижена по сравнению с “чистым” ПГБ (из-за смещения точки плавления в более низкие температуры, температура начала деструкции при этом остается неизменной), что позволяет избежать нежелательного снижения ММ полимера при переработке. Именно таким образом нами и были приготовлены волокна, исследованные в настоящей работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе изучали статистический сополимер, любезно предоставленный компанией “Metabolix Inc.” (США, торговая марка “Biopol”), с примерным составом 90 мол. % ПГБ и 10 мол. % полигидроксивалериата, второго члена гомологического ряда ПГА. Средняя ММ исходных материалов, определенная методом вискозиметрии, равна 3.5×10^5 , степень кристалличности по данным ДСК составляла ~50%. Волокна получали при различных условиях переработки по технологии, описанной ранее [3].

Зависимости ДСК измеряли на приборе “Mettler Toledo Star System” (Швейцария). Скорость нагревания и охлаждения образцов 20 град/мин.

Таблица 1. Структурные изменения орторомбической решетки при деформации волокон ПГА

Волокно	L_{020} , нм	L_{110} , нм	L_{002} , нм	Азимутальная полуширина рефлекса 002, град	Большой период, нм
Исходное	14.0	13.5	6.8	27.7	10.0
Растянутое на 30%	12.5	11.5	6.2	37.2	14.0
После деформации	13.5	13.6	7.1	27.6	—

РСА проводили на 12-кВт генераторе с вращающимся медным анодом фирмы “Rigaku Denki” (Япония). Для получения двумерных картин дифракции в больших и малых углах пользовались двухкоординатным позиционно-чувствительным детектором “GADDS” фирмы “Bruker AXS” (Германия) с плоским графитовым монохроматором, установленном на первичном пучке. Для более точных измерений в экваториальном направлении применяли стандартный гoniометр фирмы “Rigaku” со щелевой коллимацией и Ni-фильтром. Этот же гoniометр использовали для высокотемпературных съемок в комбинации со специально изготовленной термоприставкой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как оказалось, ряд сформованных из расплава волокон обладает уникальными свойствами, впервые обнаруженными и описанными нами ранее [2], но для волокон ПГБ, полученных методом гель-формования [4]. Во-первых, это – сочетание высокой степени кристалличности с уникальной способностью материала к высокой обратимой деформации, явление, получившее в литературе название эффекта хард-эластично-

сти [5]; во-вторых, также обратимое формирование псевдогексагональной мезофазы при упругом нагружении. Данное мезоморфное состояние относится нами к классу кондис-кристаллов или колончатых мезофаз, и представляет собой двумерную псевдогексагональную упаковку ориентированных, но вместе с тем конформационно разупорядоченных полимерных цепей.

Из данных РСА видно (табл. 1), что при деформации, сопровождающей появлением двумерно упорядоченной мезофазы, размеры кристаллитов как в продольном, так и в поперечном направлениях обратимо уменьшаются. При этом обратимо снижается и степень ориентации кристаллических ламелей в волокне, что выглядит уже необычным, поскольку, как правило, бывает наоборот. Именно такой эффект ранее описан для хард-эластического ПП, для которого впервые наблюдали подобное состояние, и типичен, как оказалось, только для полимера с подобным комплексом свойств [5].

Деформация волокна существенно меняет форму рефлекса малоуглового рентгеновского рассеяния (рис. 1), приводя к значительному увеличению большого периода (табл. 1). Если сопоставить это с фактами обратимого уменьшения размеров кристаллитов и обратимого появления

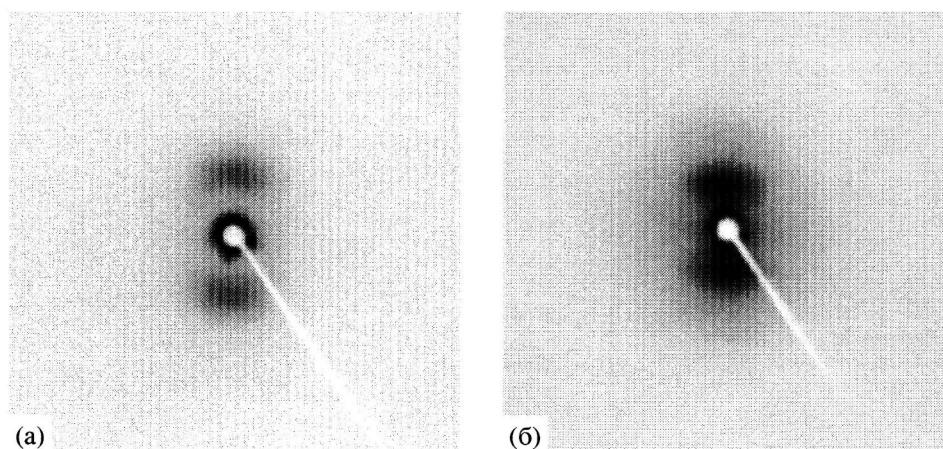


Рис. 1. Картинны малоуглового рентгеновского рассеяния недеформированного (а) и деформированного на 30% волокна (б). Ось волокна расположена вертикально.

Таблица 2. Изменение размеров кристаллитов ортотромбической решетки при отжиге волокон ПГА, изначально содержащих мезофазную компоненту

Волокно	L_{020} , нм	L_{110} , нм	L_{002} , нм
Исходное	13.0	13.0	7.0
После отжига (100°C, 3 ч)	15.5	14.0	9.5

псевдогексагональной фазы, то можно заключить, что большой период возрастает исключительно за счет раздвижения ламелей при деформации волокна. Иначе говоря, механизм хард-

эластичности связан со структурными явлениями на морфологическом, а не надмолекулярном уровне. Эффект сопровождается обратимым фазовым переходом типа кристалл–мезофаза части полимерного материала в волокне.

Из литературных данных известно, что в случае высокоскоростного прядения волокон ПГБ из расплава [6] можно получить ориентированные образцы, в которых мезофаза содержится изначально, т.е. в отсутствие механического поля. Нами также были подобраны условия формирова-

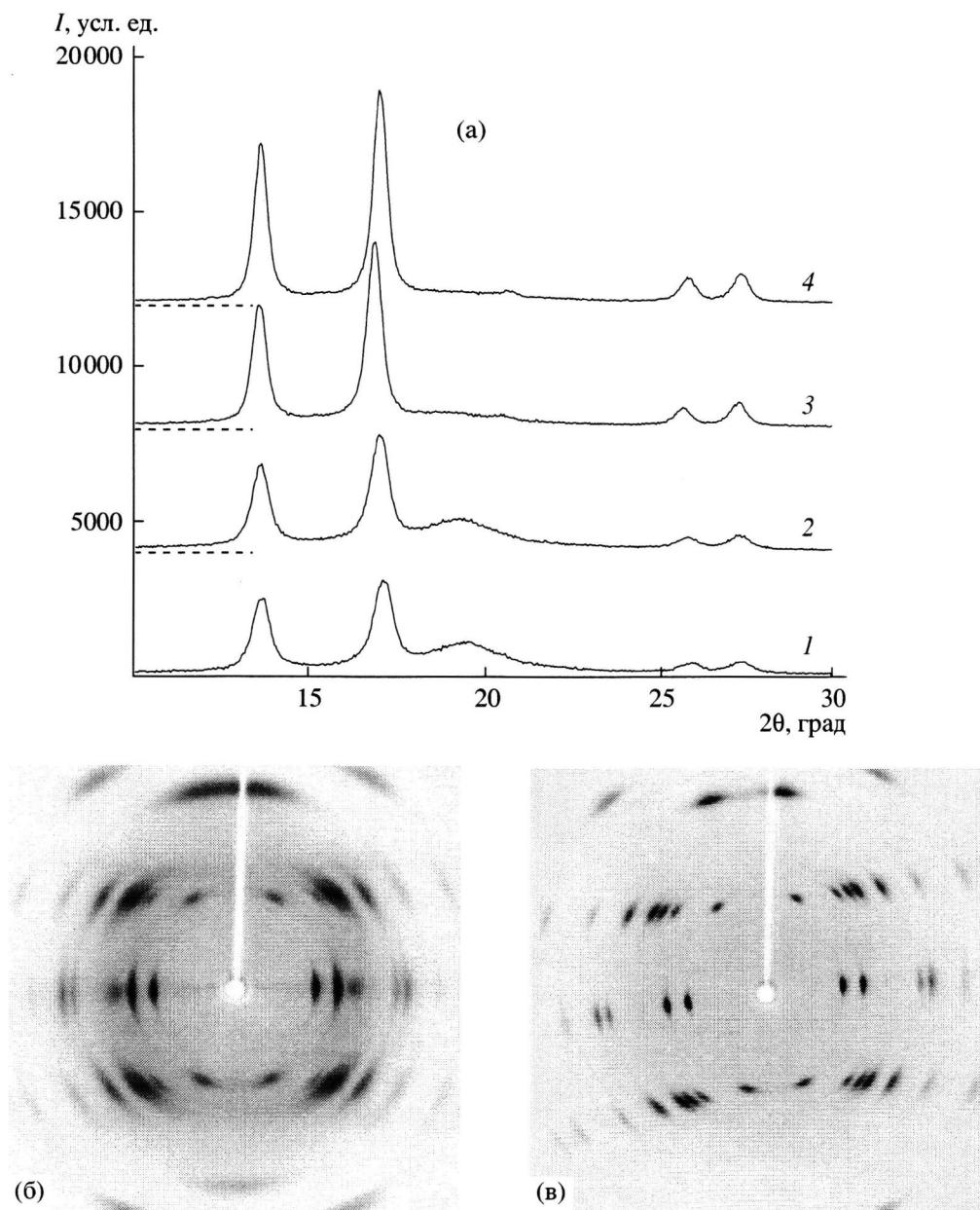


Рис. 2. Изменение картины рентгеновского рассеяния при термообработке волокна: а – экваториальные кривые при температуре съемки 25 (1, 4 – возврат), 56 (2) и 100°C (3); б и в – двумерные картины рассеяния до и после отжига соответственно. Ось волокна расположена вертикально.

ния волокон, которые, сохраняя значительную эластичность, демонстрировали наличие мезофазной структуры уже в исходном недеформированном состоянии.

Как оказалось, структура волокна, изначально содержащего кристаллическую, аморфную и мезоморфную фазовые компоненты, существенно изменяется при термической обработке в изометрических условиях. При температурах выше 70°C (при этой температуре наблюдается слабый эндопик на ДСК-термограмме первого плавления волокна) мезофаза исчезает. По данным РСА (рис. 2а), интегральная интенсивность рассеяния остается неизменной, при этом доля кристаллической фазы и размеры кристаллитов (табл. 2), а также степень их ориентации увеличиваются (рис. 2б и 2в). По-видимому, при отжиге волокон двумерно упорядоченные макромолекулы мезофазы кристаллизуются, т.е. имеет место переход типа мезофаза–кристалл.

Интересно отметить, что для отожженных волокон, в которых мезофаза исчезла, можно снова наблюдать ее обратимое формирование при упругой деформации по ранее описанному механизму [2].

Таким образом, при деформации высококристаллических ориентированных волокон ПГА происходит ряд обратимых структурных изменений, а именно, раздвижение кристаллических ламелей, снижение степени ориентации кристаллитов, уменьшение их размеров и, наконец, формирование двумерно упорядоченной ориен-

тированной мезофазы. При отжиге волокон, изначально содержащих аморфную, кристаллическую и мезоморфную фазовые составляющие, напротив, возрастают степень кристалличности, размеры и степень ориентации кристаллитов в материале, причем полимерные цепи из мезоморфного состояния трансформируются в кристаллическое.

Полученные результаты позволяют с большой долей уверенности утверждать, что сочетание двух столь необычных эффектов, таких как обратимое формирование псевдогексагональной мезофазы под действием нагрузки и хард-эластическое поведение высококристаллических волокон ПГА, свидетельствует о прямой связи между этими явлениями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lemoigne M. // Bull. Soc. Chim. Biol. 1926. V. 8. P. 770.
2. Ребров А.В., Дубинский В.А., Некрасов Ю.П., Бонарцева Г.А., Stamm M., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 2. С. 347.
3. Gordeyev S.A., Nekrasov Yu.P. // J. Mater. Sci., Lett. 1999. V. 18. № 20. P. 1691.
4. Gordeyev S.A., Nekrasov Yu.P., Shilton S.J. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 81. № 9. P. 2260.
5. Cannon S.L., McKenna G.B., Statton W.O. // J. Macromol. Sci., Macromol. Rev. 1976. V. 11. P. 209.
6. Schmack G., Jenichen D., Vogel R., Tandler B. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2000. V. 38. № 21. P. 2841.

Deformation-induced Reversible Changes in Structure of Highly Crystalline Poly(hydroxyalkanoate) Fibers

V. A. Dubinskii*, A. V. Rebrov*, G. Ungar**, and E. M. Antipov*

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

**Department of Engineering Materials and Center for Molecular Materials, University of Sheffield,
Mappin st., Sheffield S1 3JD, the United Kingdom

Abstract—The supramolecular structure of biodegradable poly(hydroxyalkanoate) fibers prepared from the melt was studied. Despite their high crystallinity, the fibers showed almost complete recovery after deformation. During elastic tensile deformation, a part of polymer chains reversibly transfers from the crystalline phase to a mesophase. The annealing of fibers that had initially contained mesophase regions led to the irreversible mesophase–crystal transition.