

УДК 541.64:539(2+3)

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ ВОЛОКОН НИЗКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИГИДРОКСИАЛКАНОАТОВ¹

© 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 16.06.2004 г.

Принята в печать 12.07.2004 г.

Волокна статистических сополимеров полигидроксиалканоатов с низкой степенью кристалличности обладают низким модулем упругости, характеризуются большим разрывным удлинением (более 2500%) и высокой восстановляемостью размеров. Растижение волокон сопровождается появлением псевдогексагональной мезофазы и немонотонным изменением степени ориентации кристаллитов.

ВВЕДЕНИЕ

Биодеградируемые высокомолекулярные соединения в последнее время все чаще становятся объектами научного исследования, что обусловлено их большим потенциалом в качестве экологически безопасной альтернативы современным промышленным полимерным материалам в ряде ответственных областей применения [1].

Среди таких перспективных заменителей современных крупнотоннажных полимеров видное место занимают полигидроксиалканоаты (ПГА). Достоинствами этих алифатических полиэфиров являются возможность ферментативного синтеза из возобновляемого сырья, биодеградируемость, биосовместимость, гидрофобность, высокие барьерные свойства и т.д.

Первый полимер данного гомологического ряда полигидроксибутирят (ПГБ) был описан еще в начале прошлого века [2], и на настоящий момент известны уже более 100 сополимеров этого класса – от жестких термопластов с высокой степенью кристалличности до эластичных материалов и мягких липких композиций [3]. При этом до сих пор в литературе немного публикаций, относящихся к низкокристаллическим (степень кристал-

личности $c < 20\%$) сополимерным ПГА, и практически нет публикаций о волокнах из них.

В то же время известно, что у статистических сополимеров температура плавления ниже, чем у регулярного гомополимера, что дает возможность решить существующую проблему, связанную с узким температурным интервалом переработки ПГБ (близости температур плавления и начала активной термодеструкции).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали тройной статистический сополимер, любезно предоставленный компанией “Metabolix Inc.” (США). Согласно данным ЯМР, он содержит ПГБ, полигидроксиалериат и полигидроксиоктаноат примерно в равных долях, по данным вискозиметрии $M \sim 4 \times 10^5$. Волокна получали по технологии, описанной ранее [4]. Температура плавления данного ПГА, определенная методом ДСК, составила 50°C, что позволяет безопасно перерабатывать его традиционным расплавным методом, не опасаясь при этом значительной термодеструкции, заметной при температурах выше 170°C.

Исследования методом ДСК проводили на приборе “Mettler Toledo Star System” (Швейцария) при скорости нагревания и охлаждения образцов 10 град/мин. Использовали ЯМР-спектрометр

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32576) и фонда INTAS (грант 00-03-525).

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

"Bruker" (Германия) с базовой частотой 125 МГц. РСА выполняли на 12-кВт генераторах с вращающимся медным анодом фирмы "Rigaku" (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, установленным на первичном пучке. Для более точных измерений в экваториальном направлении применяли стандартный гониометр фирмы "Rigaku" со щелевой коллимацией и Ni-фильтром. Физико-механические характеристики получали на универсальной разрывной машине "Instron 1121" (Великобритания) на образцах длиной 10 мм, скорость растяжения составляла 20 мм/мин.

Полуширины кристаллических и мезофазных рефлексов измеряли с помощью программного обеспечения EVA Diffrac plus ("Bruker AXS"). Кроме того, в программе Origin 7.5 проводили аппроксимацию профиля пика одной и двумя гауссовыми кривыми, а также кривой Лоренца. Считали, что рефлекс разделяется на две составляющие в случае, если фактор ошибки χ^2 при аппроксимации двумя кривыми оказывался наименьшим, а центры этих двух кривых примерно совпадали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе изучали ориентированные волокна из ПГА низкой кристалличности (по данным ДСК, для изотропных пленок и волокон $c \sim 15\%$).

Приготовленные волокна обладают следующими механическими характеристиками: $E = 20$ МПа, $\sigma = 34$ МПа, $\epsilon = 2600\%$. Эти значения сильно отличаются от полученных нами ранее величин для высококристаллических сополимерных волокон ПГА [5] и волокон из "чистого" ПГБ [6], а также от соответствующих литературных данных [4, 7]. Высокие значения восстанавливаемости размеров (остаточная деформация после разрыва составляет 300%, восстанавливаемость ~90%) в сочетании с низкой степенью кристалличности и возможностью формования при повышенных температурах позволяет причислить исследованный сополимер к группе термоэластопластов – эластомеров, в которых жесткие блоки играют роль физических узлов сетки [8].

Как для насцентного сополимера (рис. 1а), так и для полученных волокон (рис. 1б) на рентгенограмме присутствуют только рефлексы, характерные для ромбической кристаллической решетки ПГБ, и интенсивное аморфное гало. Рентгеновские исследования волокон показали также наличие двух типов кристаллитов – ориентированных и неориентированных. Это следует из анализа рентгенограммы, представленной на рис. 1б, на которой брэгговские рефлексы с одним и тем же индексом Миллера наблюдаются в виде экваториальных максимумов и дебаевских колец. Рассчитанное значение фактора ориентации волокон составляет 0.6.

Как и в случае с высококристаллическими волокнами, описанными нами ранее [5, 6], при деформации проявляются несколько необычных структурных эффектов. Так, на экваторе рентгенограммы обратимо появляется дополнительный рефлекс (в области $2\theta \sim 19^\circ$, рис. 1в–1е), относящийся к псевдогексагональной мезофазе ПГБ [9]. Его интенсивность увеличивается с возрастанием степени деформации волокна (рис. 2а) и уменьшается до полного исчезновения при сокращении образца после снятия нагрузки (рис. 1е), аналогично тому, как описано нами ранее для высококристаллических волокон [5, 6].

Кроме того, можно заметить, что аморфная фаза полимера при деформации волокна ориентируется. Ориентация сопровождается появлением в аморфных прослойках некоторой доли выпрямленных отрезков полимерных цепей, закрепленных в кристаллитах. По-видимому, именно эти участки цепей и образуют мезофазные области, которые разрушаются при релаксации материала после снятия нагрузки. В таблице

Изменение азимутальной полуширины рентгеновских пиков при деформации волокна

| $\epsilon, \%$ | $\Delta\Psi, \text{град}$ | | |
|----------------|-----------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| | рассеяние на $2\theta \sim 19^\circ$ | [hkl] орторомбического рефлекса ПГБ | |
| | | 020 ($2\theta \sim 13.4^\circ$) | 110 ($2\theta \sim 17^\circ$) |
| 0 | – | 43 (143 и 39) | 38 (283 и 37) |
| 67 | – | 91 | 97 |
| 117 | 55 | 104 | 116 |
| 200 | 57 | 105 | 121 |
| 300 | 52 (147 и 42) | 95 | 96 |
| 450 | 37 (105 и 24) | 47 (92 и 20) | 52 (119 и 26) |
| 670 | 27 (96 и 18) | 38 (89 и 22) | 43 (105 и 27) |

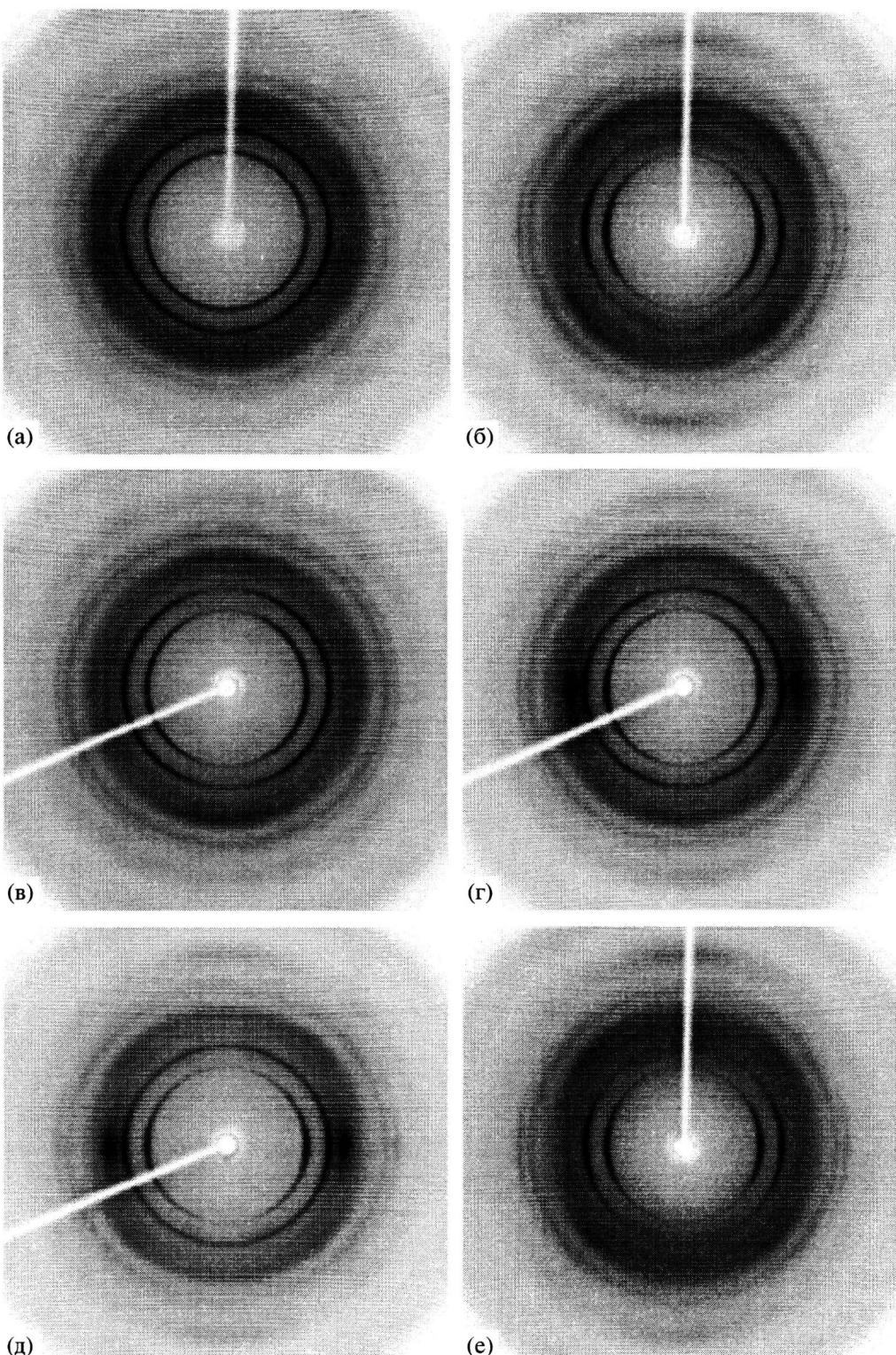


Рис. 1. Картинки рентгеновского рассеяния для изотропного сополимера (а); исходного волокна (б); волокна, растянутого на 117 (в), 450 (г) и 600% (д), а также после снятия деформации (е) (ось волокна расположена вертикально).

указанны значения измеренных азимутальных полуширин пиков, в скобках приводятся (где возможно) два вычисленных значения – для сильно и

для слабо ориентированных составляющих. Во втором столбце таблицы сильно ориентированная часть – это мезофаза, а под слабо ориентиро-

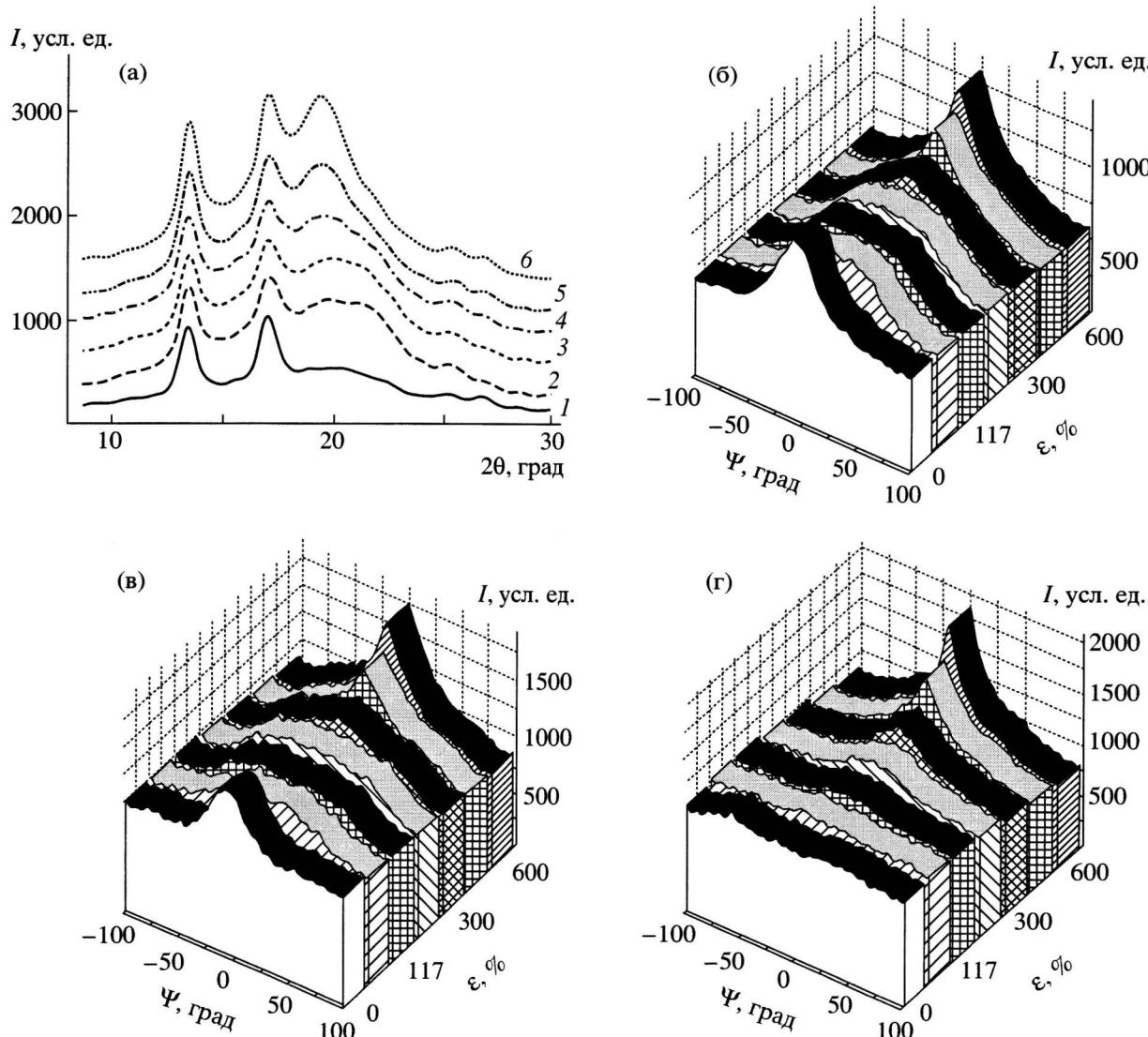


Рис. 2. Изменения картины рентгеновского рассеяния при деформации волокна: а – экваториальные дифрактограммы при степени деформации 0 (1), 117 (2), 200 (3), 300 (4), 400 (5) и 600% (6); б, в, г – азимутальные профили экваториальных рефлексов 020, 110 и мезофазного рефлекса соответственно.

ванной частью подразумевается аморфная фаза. Видно, что с увеличением деформации уменьшается азимутальная полуширина рентгеновского рефлекса, локализованного при $2\theta \sim 19^\circ$ (таблица, рис. 2г), что отвечает выравниванию направлений осей цепей в состоянии мезофазы.

Другое явление, наблюдаемое нами при деформации, – немонотонное изменение степени ориентации кристаллитов (таблица, рис. 2б–2д). При деформации волокна суммарная степень ориентации кристаллитов уменьшается, поскольку рефлексы изначально хорошо ориентированных кристаллитов исчезают. При деформации, превышающей $\epsilon \sim 300\%$, в волокне снова можно различить два типа кристаллической фазы – сло-

бо ориентированную и фазу с высокой степенью ориентации, при этом общая степень ориентации возрастает. Данные малоуглового рентгеновского рассеяния (рис. 3) также свидетельствуют о значительных структурных перестройках при деформации волокна. В исходном волокне на меридиане рентгенограммы имеется рефлекс сферической формы, что указывает скорее на ламеллярную, чем на фибриллярную, как это наблюдается обычно, морфологию полимерных волокон. В деформированном волокне этот малоугловой рефлекс почти исчезает, что подтверждает факт разрушения первичной упорядоченности кристаллитов.

По-нашему мнению, приведенная совокупность эффектов соответствует отклонению ламел-

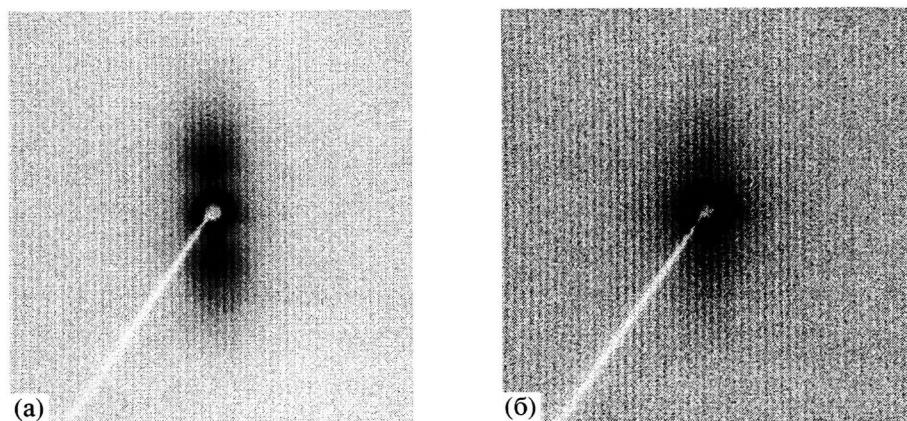


Рис. 3. Картинь малоуглового рентгеновского рассеяния для исходного волокна (а) и волокна, деформированного на 45% (б) (ось волокна расположена вертикально).

лей от исходной конфигурации на начальных стадиях растяжения и разрушению части перенапряженных кристаллических узлов при больших деформациях. При этом оставшиеся кристаллиты ориентируются уже вдоль механического поля. Возможно, возникающей при деформации высокоориентированной части кристаллитов отвечают также области, в которых прошла рекристаллизация под воздействием механического поля. Слабо ориентированные кристаллиты представляют собой узлы, увлекаемые при деформации высокоэластической аморфной матрицей и испытывающие при растяжении образца относительно небольшое механическое напряжение. Под его воздействием такие кристаллиты смещаются и поворачиваются, не разрушаясь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Braunegg G., Lefebvre G., Genser K.F. // J. Biotechnol. 1998. V. 65. № 2–3. P. 127.
2. Lemoigne M. // Bull. Soc. Chim. Biol. 1926. V. 8. P. 770.
3. Sudesh K., Abe H., Doi Y. // Prog. Polym. Sci. 2000. V. 25. № 10. P. 1503.
4. Gordeyev S.A., Nekrasov Yu.P. // J. Mater. Sci., Lett. 1999. V. 18. № 20. P. 1691.
5. Дубинский В.А., Ребров А.В., Ungar G., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 10. С. 1784.
6. 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.
7. Schmack G., Jenichen D., Vogel R., Tandler B. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2000. V. 38. № 21. P. 2841.
8. Конюхова Е.В., Неверов В.М., Чвалун С.Н., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 1. С. 80.
9. Furuhashi Y., Ito H., Kikutani T., Yamamoto T., Kimizuka M. // Sen-i Gakkaishi. 1997. V. 53. P. 356.

Structural Transformations in Fibers of Low-Crystalline Poly(hydroxyalkanoates) upon Their Deformation

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

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

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

Abstract—Fibers of random poly(hydroxyalkanoate)-based copolymers with a low crystallinity are characterized by a low elastic modulus, high elongation at break (greater than 2500%), and excellent strain recovery. Fiber drawing is accompanied by formation of a pseudohexagonal mesophase and a nonmonotonic variation in the degree of crystallite orientation.