

УДК 541(64+14)

ФОТООКИСЛЕНИЕ СМЕСЕЙ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛОВОГО СПИРТА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ И ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА

*В.Б. Иванов, заведующий лабораторией, С.И. **Войнов, магистр,

А.А. Ольхов, старший научный сотрудник, *М.В. Солин, профессор,

***М.А. Гольдмитрах, старший преподаватель каф. АХ, **С.В. Власов, профессор

*Учреждение Российской академии наук Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН

** кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов

***кафедра Аналитической химии им. МИТХТ им. М.В. Ломоносова

****Российский государственный социальный университет

e-mail: olkhov@mitht.rssi.ru

Изучено влияние поли(3-гидроксибутирата) (10-20 масс.%) на расходование и накопление хромофорных групп, а также поглощение кислорода при фотоокислении сополимера винилового спирта и винилацетата. Предложена кинетическая модель расходования и накопления функциональных групп при фотоокислении сополимера винилового спирта и винилацетата, а также смесей на его основе

The influence of poly(3-hydroxybutyrate) (10-20 weight %) on the expenditure and accumulation of chromophore groups was studied, as well as oxygen absorption upon photooxidation of a vinyl alcohol – vinyl acetate copolymer. The article suggests a kinetic model of the expenditure and accumulation of functional groups upon photooxidation of the mentioned copolymer and of blends based on it.

Ключевые слова: полигидроксибутират, сополимер винилового спирта с винилацетатом, фотоокисление, полимерные смеси.

Key words: polyhydroxybutyrate, copolymer of vinyl alcohol with vinyl acetate, photooxidation, polymer blends.

ВВЕДЕНИЕ

Широкое использование полимерных материалов позволяет успешно решать многие технические и экологические проблемы, но одновременно порождает и новые, связанные, в частности, с поиском возобновляемых источников сырья, а также необходимостью регулировать устойчивость материалов в природных условиях. В связи с этим значительный интерес представляет природный полимер поли(3-гидроксибутират) (ПГБ), обладающий высокой биосовместимостью и биоразрушаемостью. Хорошо известными недостатками этого полимера, однако, являются относительно низкие физико-механические характеристики. Этим обусловлено большое число исследований, посвященных разработке и изучению материалов на основе смесей ПГБ с другими полимерами [1, 2], главным образом с полиэтиленом [3, 4]. Дополнительный интерес к таким смесям связан с разработкой новых материалов медицинского назначения, в которых с помощью ПГБ, как и других полимеров умеренной гидрофильности [5], можно регулировать их диффузионные и сорбционные характеристики, с целью контролировать таким образом скорость выделения лекарственных средств в организме.

Фотоокисление и фотодеструкция полимерных материалов являются одними из важнейших факторов, определяющих срок службы, а также способность разлагаться в природных условиях после их использования. Выбор в качестве объекта данного исследования смесей

на основе сополимера винилового спирта и винилацетата (СВСВА) и ПГБ обусловлен несколькими обстоятельствами. Весьма ограниченная совместимость ПГБ с полимерами других классов, наряду с высокой кристалличностью самого ПГБ, приводит к резкому возрастанию светорассеяния таких смесей даже при использовании оптически прозрачных полимеров, выбранных в качестве второго компонента. Это существенно затрудняет количественный анализ процессов фотоокисления смесей на основе ПГБ, важных для понимания роли основных реакций, определяющих устойчивость таких материалов в природных условиях. Выгодно отличаются от многих других систем в этом отношении смеси СВСВА и ПГБ, обладающие при невысоком ($\leq 20\%$) содержании ПГБ достаточно хорошей прозрачностью, что делает их перспективным объектом исследования. Принципиальным дополнительным стимулом является наличие данных о частичной совместимости фаз в таких смесях [6], что позволяет рассчитывать на существенные эффекты взаимного влияния компонентов. С практической точки зрения интерес к их исследованию связан с перспективностью использования в качестве биосовместимых материалов медицинского назначения, а также упаковочных материалов, пригодных, в частности, для пищевых продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ПГБ, производимый путем микробиологического синтеза компанией

BIOMER® (Германия) в виде белого мелкодисперсного порошка (молекулярная масса ~ 340000, температура плавления 176°C, степень кристалличности 69%), а также промышленный СВАСВ марки 8/27 (Россия) с содержанием винилацетата 27% и молекулярной массой 38000.

Из механических смесей с заданным массовым соотношением компонентов формовали пленки толщиной 60 ± 5 или 200 ± 10 мкм с помощью одношнекового экструдера АРП-20 (Россия) с диаметром шнека 20 мм и отношением диаметра к длине 25. Температура по зонам экструдера изменялась от 150 до 190°C.

Образцы облучали на воздухе светом ртутной лампы высокого (ДРШ-1000) или низкого давления (ДБ-60), а также в аппарате для ускоренных испытаний светостойкости «SUNTEST XLS+», излучение в котором практически полностью соответствует солнечному в природных условиях.

Скорость поглощения кислорода определяли манометрическим методом на специальной установке с термостатируемой кварцевой ячейкой, имеющей чувствительность около $2 \cdot 10^{-8}$ моль. Температуру образцов при облучении поддерживали постоянной с точностью 0.1 °C помощью водяного термостата. В качестве поглотителя продуктов окисления использовали твердый КОН.

Спектры поглощения исходных пленок, а

также их изменения при облучении регистрировали с помощью спектрофотометров «Specord UV-Vis» и «MultiSpec-1501».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Облучение пленок из смесей СВСВА и ПГБ, как и пленок из индивидуального СВСВА, светом с $\lambda = 254$ нм ртутной лампы низкого давления ДБ-60 или светом с $\lambda > 290$ нм ксеноновой лампы в аппарате «SUNTEST XLS+», приводит к сложному изменению спектров поглощения в ближней УФ- и видимой области: в начале облучения оптическая плотность довольно резко уменьшается, а затем относительно медленно возрастает, приближаясь при продолжительном облучении к своему стационарному значению. Как показано на рис. 1, период облучения, за который оптическая плотность достигает первоначальной величины, существенно зависит от состава образцов и тем меньше, чем выше содержание ПГБ в смеси. Особенно хорошо этот эффект заметен при сравнении образцов из смеси СВСВА и ПГБ (20%) и из индивидуального СВСВА (рис. 1, кривые 3 и 1). По-видимому, это обусловлено более высокой скоростью образования хромофорных групп в присутствии ПГБ. С этим же, вероятно, связано и более высокое значение стационарной оптической плотности для образца из смеси полимеров.

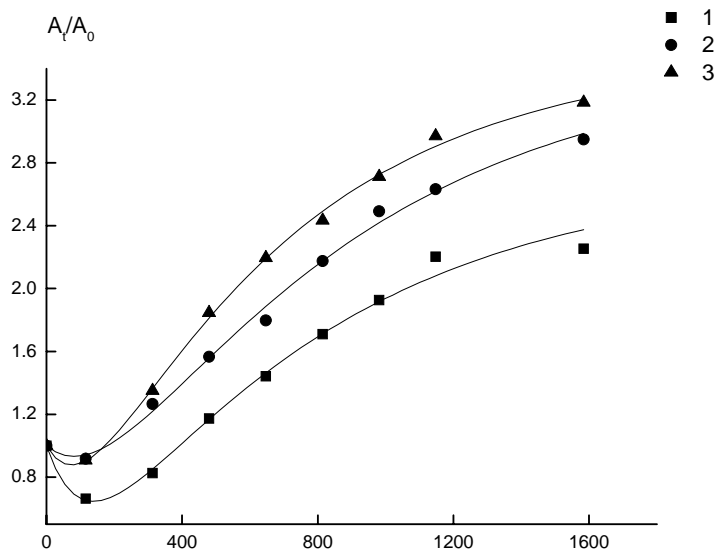


Рис. 1. Изменение относительной оптической плотности в области 357 нм при облучении на воздухе светом ртутной лампы низкого давления ДБ-60 с $\lambda = 254$ нм пленок толщиной 0.2 мм из СВСВА (1) и смесей СВСВА с 10 (2) или 20% ПГБ (3). Точки – экспериментальные данные, кривые – расчеты по уравнению (1).

Данные рентгеноструктурного анализа, а также зависимости температуры плавления и стеклования от состава, полученные ранее [6], свидетельствуют о совместимости ПГБ и СВСВА. Взаимодействие, однако, имеет ограниченный характер, что проявляется, в частности, в наличии выраженных характерных

рефлексов кристаллической фазы ПГБ на дифрактограммах пленок, содержащих $\geq 30\%$ ПГБ. На основании анализа зависимостей физико-механических характеристик (разрушающего напряжения при растяжении, относительного удлинения при разрыве и модуля упругости), а также коэффициента диффузии

воды от соотношения компонентов установлено, что при содержании ПГБ смеси вплоть до 20% непрерывную фазу образует СВСВА, частично модифицированный поли(3-гидроксипропанатом) [6]. ПГБ достаточно легко окисляется под действием коротковолнового УФ-света [7], и, по-видимому, выступает в смеси с СВСВА в качестве своеобразного высокомолекулярного фотоинициатора, увеличивающего скорость фотопревращения СВСВА с образованием окрашенных продуктов.

О заметном влиянии ПГБ на старение смесей СВСВА и ПГБ свидетельствуют также результаты исследования кинетики фотоокисления. Показано, что облучение пленок из смеси СВСВА и ПГБ (20%) приводит к изменению давления в манометрической ячейке, связанному с поглощением кислорода. Как и для индивидуального ПГБ, скорость фотоокисления смесей СВСВА и ПГБ существенно зависит от температуры. Определяемая по наклону прямой в координатах уравнения Аррениуса энергия активации фотоокисления составляет 20 кДж/моль. Это значение находится в хорошем соответствии с определенной нами ранее энергией активации фотоокисления индивидуального ПГБ (16 кДж/моль [7]), но значительно больше, чем энергия активации фотоокисления индивидуального СС-ВА (9 кДж/моль). Таким образом, результа-

ты исследования кинетики поглощения кислорода при фотоокислении смесей СВСВА и ПГБ свидетельствуют о том, что определяющим фактором является именно фотоокисление ПГБ.

Изученный в работе СВСВА довольно сильно поглощает свет в УФ-области (максимум при 275 нм и плечо при 313 нм). Это поглощение, в соответствии с литературными данными [8], характерно и для ПВС, и для ПВА. Обычно его относят к карбонильным группам, образующимся при синтезе полимеров в присутствии примесей ацетальдегида и кислорода [8]. Однако в некоторых работах это поглощение связывают с полисопряженными структурами, в частности с триенами [9]. Детальное спектрофотометрическое исследование, выполненное на тонких образцах СВСВА, позволило получить подтверждение сделанного выше предварительного вывода о высокой фотохимической активности этих групп. Как видно на рис. 2, уже при небольших временах облучения, ≤ 50 час, соответствующее поглощение практически полностью исчезает. Превращение этих групп лишь в незначительной мере сопровождается появлением широкого бесструктурного поглощения в ближней УФ- и видимой области, относимого нами, в соответствии с литературными данными, к полисопряженным структурам (максимум поглощения при 280-290 нм).

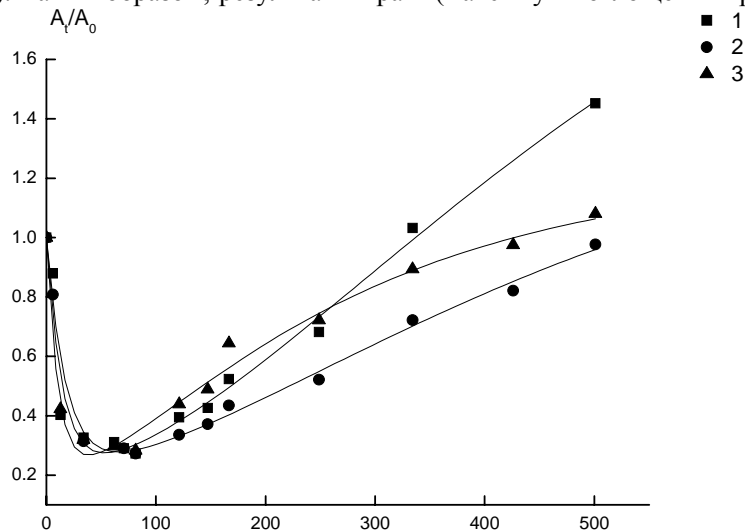


Рис. 2. Изменение относительной оптической плотности в области 357 (1), 312 (2) или 278 нм (3) при облучении на воздухе светом ртутной лампы низкого давления ДБ-60 с $\lambda = 254$ нм пленок СВСВА толщиной 60 мкм. Точки – экспериментальные данные, кривые – расчеты по уравнению (1). Значения параметров k_0 , k_1 и k_2 для зависимости (1) (в скобках – для зависимости (2)) составляют $7.14 \cdot 10^{-2}$, $(5.74 \cdot 10^{-2})$, $3.48 \cdot 10^{-3}$ ($3.17 \cdot 10^{-3}$) и $3.48 \cdot 10^{-3}$ час $^{-1}$ ($5.01 \cdot 10^{-3}$), а параметров a и b – 0.221 (0.224) и 2.38 (1.26), соответственно.

Значительный индукционный период накопления вторичных хромофорных групп свидетельствует о сложном характере процесса, включающем несколько стадий. В анализируемом случае это можно представить в виде последовательности двух реакций 1-го порядка, учитывающих превращение звеньев полимера

РН с образованием слабо поглощающих фотохимически активных групп ПАГ, в свою очередь превращающиеся в полисопряженные структуры PCS:



Необходимо, также, естественно, учесть и

расходование имеющихся в СВСВА хромофорных кислородсодержащих групп OCG, образующихся при синтезе сополимера и превращающихся под действием света также по реакции 1-го порядка с образованием не поглощающих в ближней УФ- и видимой

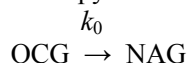
$$A/A_0 = a + (1 - a) \exp(-k_0 t) + b + [b/(k_2/k_1 - 1)] \exp(-k_2 t) - \{b k_2/[k_1(k_2/k_1 - 1)]\} \exp(-k_1 t), \quad (1)$$

где a и b – параметры, учитывающие поглощение при «бесконечно большом» времени облучения t , а k_0 , k_1 и k_2 – константы скорости превращения OCG, PH и PAG, соответственно.

Как видно на рис. 2, имеющиеся экспериментальные данные хорошо описываются выражением (1). Существенно, что величины констант k_1 и k_2 практически на два порядка меньше величины k_0 . Следовательно, первичные хромофорные группы OCG не являются непосредственными предшественниками образующихся при длительном облучении полисопряженных структур PCS, а также выступающих в качестве промежуточных продуктов фотохимически активных групп PAG.

Уравнение (1) хорошо описывает и изменение поглощения при облучении более толстых пленок, полученных из СВСВА, а также из смесей СВСВА и ПГБ (рис. 1). И в этих случаях, как свидетельствует кинетический анализ, накопление продуктов при длительном

области групп NAG:



Тогда изменение относительного поглощения (оптической плотности) A/A_0 должно соответствовать следующему уравнению:

фотолизе не связано непосредственно с расходом первичных хромофорных групп. Отметим, что характерный вид изменения поглощения при облучении пленок из СВСВА и из смесей СВСВА и ПГБ не зависит от спектрального состава света. Аналогичного вида зависимости получены и при действии полихроматического света ртутной лампы, а также при облучении образцов светом ксеноновой лампы в аппарате «SUNTEST XLS+».

Скорость расходования (w) хромофорных групп OCG, содержащихся в СВСВА, существенно зависит от температуры (T). На рис. 3 приведена зависимость w от обратной температуры в соответствии с уравнением Аррениуса

$$\ln w = \ln w_0 - (E/R)(1/T - 1/T_0), \quad (2)$$

где w_0 – скорость при «стандартной» температуре T_0 (в данном случае $T_0 = 293$ К), E – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная.

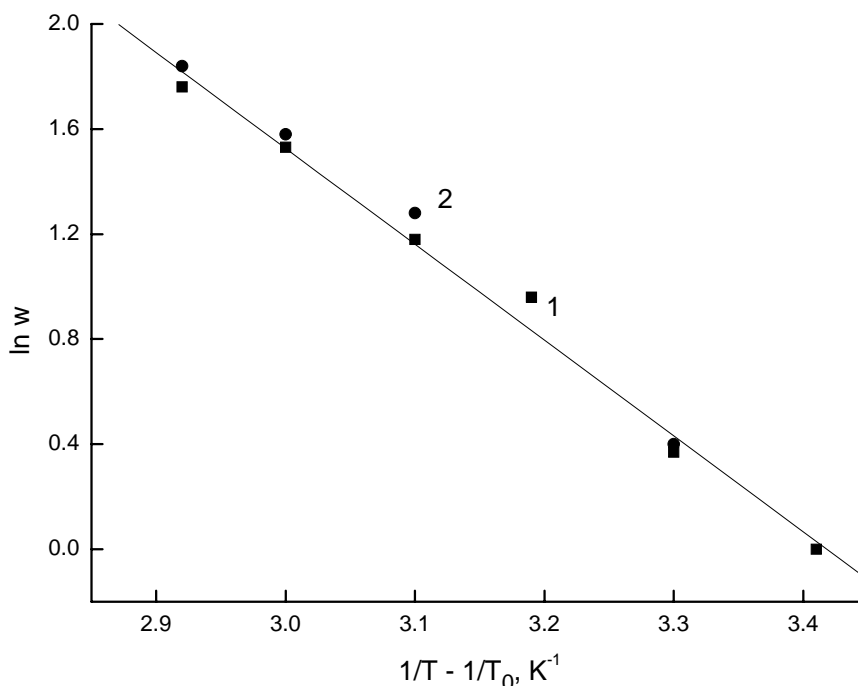


Рис. 3. Зависимость относительной скорости расходования функциональных групп OCG от температуры при облучении на воздухе полихроматическим светом ртутной лампы высокого давления пленок из смеси СВСВА и ПГБ (20%) (1) или индивидуального СВСВА (2). Точки – экспериментальные данные, прямая – расчет по уравнению (2) при значениях параметров $w_0 = 1$, $T_0 = 293$ К, $E = 30.4$ кДж/моль.

Определяемая по уравнению (2) энергия активации процесса в интервале $20 - 70^\circ\text{C}$ составляет 30 кДж/моль. Это значение близко

по величине к энергии активации разрывов и сшивок в ПВА в диапазоне $30 - 80^\circ\text{C}$ (39 кДж/моль, облучение светом с $\lambda = 254$ нм в

вакууме [10]). Как и следовало ожидать на основании приведенных выше результатов, ПГБ слабо влияет на скорость расщепления хромофорных групп при фотолизе смесей СВСВА и ПГБ. Энергия активации этого процесса для смесей, содержащих 20% ПГБ, практически не отличается от аналогичной величины для индивидуального СВСВА (рис. 3).

Эти результаты являются дополнительным свидетельством того, что влияние ПГБ на фотоокисление СВСВА не связано с изменением активности хромофорных групп СВСВА в областях частичной совместимости фаз и вблизи межфазной границы. Можно полагать поэтому, что это влияние обусловлено в значительной мере образованием в ПГБ-фазе при ее фотоокислении активных низкомолекулярных радикалов, диффундирующих в фазу СВСВА и

инициирующих ее окисление. Этими радикалами, по-видимому, являются радикалы $\cdot\text{OH}$, поскольку вода, наряду с CO_2 , является основным продуктом фотоокисления ПГБ [7].

Таким образом, ПГБ, как более легко окисляющийся компонент, в смесях с СВСВА значительно снижает индукционный период и увеличивает скорость накопления полисопряженных структур, приводящих к пожелтению материала под действием УФ-света. Соответствие энергии активации фотоокисления смесей СВСВА и ПГБ (20 кДж/моль) и индивидуального ПГБ, с учетом данных о частичной совместимости фаз, позволяет сделать вывод о том, что именно процессы в ПГБ-фазе и превращение ПГБ на межфазной границе ответственны за ускорение фотоокисления СВСВА в смесях.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Волова, Т. Г. Полиоксиалканоаты – биоразрушаемые полимеры для медицины / Т. Г. Волова, В. И. Севастьянова, Е.И. Шишацкая. – Красноярск : ГК «Платина», 2006. – 130 с.
2. Фомин, В. А. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования / В. А. Фомин, В. В. Гузев // Пластические массы. – 2001. – № 2. – С. 42–46.
3. Шибряева, Л. С. Структура и свойства смесей поли-3-оксибутирата и этиленпропиленового сополимера / Л. С. Шибряева, А. А. Ольхов, Ю. В. Тертышная // Высокомолек. соединения. Б. – 2002. – Т. 44, № 11. – С. 2043–2047.
4. Климатическое старение композиционных пленок на основе ПЭНП и полигидроксибутирата (ПГБ) / А. А. Ольхов, В. Б. Иванов, С. В. Власов, А. Л. Иорданский // Пластические массы. – 1998. – № 6. – С. 19–23.
5. Microbial degradation of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in soils. / J. Mergaert [et al.] // Appl. Environ. Microbiol. – 1993. – Vol. 59, № 10. – P. 3233–3238.
6. Фазовая структура и диффузионные свойства смесей полигидроксибутирата и сополимера винилового спирта с винулацетатом / А. А. Ольхов, А. Л. Иорданский, О. В. Шаталова, А. В. Кривандин, С. В. Власов // Высокомолек. соединения. А. – 2003. – Т. 45, № 12. – С. 2010–2016
7. Фотоокисление полигидроксибутирата / В. Б. Иванов, Е. Ю. Хавина, С. И. Войнов, А. А. Ольхов // Пластические массы. – 2008. – № 1. – С. 31–33.
8. Рэнби, Б. Фотодеструкция, фотоокисление и фотостабилизация полимеров / Б. Рэнби, Я. Рабек. – М. : Мир, 1978. – 676 с.
9. Geuskens, G. Photolysis and radiolysis of polyvinylacetate—II : Volatile products and absorption spectra / G. Geuskens, M. Borsu, C. David // Eur. Polym. J. – 1972. – Vol. 8, № 7. – P. 883–892.
10. Geuskens, G. Photolysis and radiolysis of polyvinylacetate—III : Effect of temperature on the photolysis / G. Geuskens, M. Borsu, C. David // Eur. Polym. J. – 1972. – Vol. 8, № 12. – P. 1347–1353.