

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ СИСТЕМЫ СОПОЛИМЕР СТИРОЛА И НИТРИЛА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ – ПОЛИУРЕТАН В РАСТВОРАХ

М.Ю. Бокша, аспирант, М.М. Антипова, студент,

О.М. Попова, студент, Ю.А. Наумова, доцент

кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф.Кошелева

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: naumova_yulia@mail.ru

Изучено на основании вискозиметрических исследований влияние химической природы растворителя на совместимость системы сополимер стирола и акрилонитрила – полиуретан в растворах.

The influence of solvent's chemical nature on the compatibility of styrene-acrylonitrile copolymer and polyurethane in solutions was investigated using data obtained from viscosity measurements.

Ключевые слова: смеси полимеров, сополимер акрилонитрила и стирола, полиуретан, раствор, растворитель, вязкость, совместимость полимеров.

Key words: polymer blends, styrene-acrylonitrile copolymer, polyurethane, solution, solvent, viscosity, compatibility of polymers.

Увеличивающиеся темпы роста промышленности диктуют все более жесткие условия эксплуатации изделий на основе полимеров. Повышенные температуры, агрессивные среды, высокие механические нагрузки, все это требует применение материалов с новым комплексом эксплуатационных свойств. Однако разработка и синтез новых полимеров является долгосрочным и дорогостоящим процессом. Один из эффективных способов решения данной задачи – применение смесей уже существующих полимеров, которые сочетают в себе сбалансированный комплекс свойств, присущих индивидуальным компонентам [1].

Совмещение различных видов полимеров может происходить как технологически (на оборудовании), так и через растворы. В настоящее время выпускается большой объем изделий, получаемых переработкой полимерных материалов через раствор – растворные адгезионные композиции, нетканые волокнистые материалы, покрытия, лаки, краски и др. [2–4]. В связи с этим исследование влияния растворителя и полимеров, их соотношения на совместимость полимеров в растворе является важной научно-технической задачей в технологии производства полимерных материалов и изделий.

Существует несколько методов оценки совместимости полимеров, например такие, как определение предела расслаивания, температур стеклования и др. Однако, анализ литературных данных [5] и полученные экспериментальные данные [3, 6], свидетельствуют о необходимости разработки эффективных количественных критериев, характеризующих совместимость полимеров в растворе.

Сказанное выше позволяет сделать вывод, что наиболее простым и эффективным является вискозиметрический метод [7–9], основанный на определении удельной, приведенной, относитель-

ной, характеристической показателей вязкости систем: растворитель 1 – полимер 2 и растворитель (1) – полимер (2) – полимер (3).

Вискозиметрические исследования системы растворитель (1) – сополимер стирола и акрилонитрила (2) – полиуретан (3) проводились на вискозиметре Оствальда и согласно алгоритму, описанному ниже.

Основное уравнение вязкости растворов полимеров – уравнение Марка-Куна-Хаувинка имеет вид:

$$[\eta] = KM^{\alpha}, \quad (1)$$

где K и α – константы, характеризующие данную систему полимер – растворитель; M – молекулярная масса полимера.

Характеристическая вязкость раствора полимера представляет собой величину, равную:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{уд}}{2} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{омн}}{2} \right). \quad (2)$$

Показатели относительной ($\eta_{омн}$) и удельной ($\eta_{уд}$) вязкостей определяли согласно (3) и (4):

$$\eta_{омн} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (3)$$

$$\eta_{уд} = \eta_{омн} - 1, \quad (4)$$

где η – вязкость раствора; η_0 – вязкость растворителя.

Так как концентрации разбавленных растворов полимеров, реализуемых в эксперименте малы, можно считать, что плотности раствора и растворителя равны. Тогда имеем:

$$\eta_{омн} = \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (5)$$

где τ – время истечения раствора, с; τ_0 – время истечения растворителя, с.

Качественная оценка совместимости тройной системы основана на предположении, что сжатие макромолекул может вызывать их взаимное

отталкивание, так что вязкость смеси понижается ниже величины, рассчитанной согласно значениям вязкости чистых компонентов по принципу аддитивности. Если существует взаимодействие между полимеров, то образуются сформированные ассоциаты обоих видов макромолекул и вязкость повышается. Количественная интерпретация вискозиметрических данных проводилась согласно модели, предложенной авторами [8, 9].

В соответствие с [7–9] и уравнением Хаггинса, можем записать:

$$(\eta_{sp})_m = [\eta]_m c_m + b_m c_m^2, \quad (6)$$

где C_m – сумма концентраций компонентов 2 и 3 $C_m = C_2 + C_3$

Согласно [7, 8] характеристическая вязкость равна:

$$[\eta]_m = [\eta]_2 Y_2 + [\eta]_3 Y_3, \quad (7)$$

где Y_2, Y_3 – доля 2 и 3 компонентов соответственно.

Параметр, характеризующий взаимодействие полимеров 2 и 3 выражается следующим образом:

$$b_m = b_{22} Y_2^2 + 2b_{23} Y_2 Y_3 + b_{33} Y_3^2. \quad (8)$$

Параметра взаимодействия определяется:

$$b_{ii} = k' [\eta]_i^2. \quad (9)$$

где k' – константа Хаггинса, а b_{23} – параметр взаимодействия, характеризующий совместимость полимеров в растворе.

Величина b_{23} является сложным параметром, включающим термодинамическое и гидродинамическое взаимодействие и существование ассоциатов в растворе. Предполагая, что не существует никакого взаимодействия типа $i-i$ или $j-j$ в бинарной системе имеем:

$$b_{23}^* = (b_{22} \times b_{33})^{0.5}. \quad (10)$$

В соответствии с моделью [7, 8] информацию о взаимодействии молекул 2 и 3 полимеров можно получить из сравнения экспериментальной и теоретической величин:

$$\Delta b_{23} = b_{23} - b_{23}^*. \quad (11)$$

Отрицательное значение Δb_{23} свидетельствует, что система, представлена несовместимой парой полимеров, и, соответственно, положительное значение – об их взаимодействии и совместимости в исследуемом растворителе.

Известно [1, 2, 4], что большое влияние на свойства полимерных материалов как на основе индивидуальных полимеров, так и их смесей, полученных переработкой полимеров через раствор оказывает растворитель. Одним из способов оценки термодинамического качества растворителя является определение значений характеристической вязкости раствора полимера и константы Хаггинса. Поэтому, для оценки влияния роли растворителя были проведены эксперименты с использованием растворителей, различных химических классов.

Эксперимент

В качестве объектов исследования являлись термоэластопласт полиуретан (ПУ) Desmocoll 400 фирмы «Bayer» [10] и сополимер стирола и акрилонитрила (САН) SAN 350N Kumho [11]. Измерение вязкости осуществлялось на вискозиметре Оствальда ВПЖ-2, в органических растворителях различных химических классов (этилацетат (ЭА), метилэтилкетон (МЭК), *N,N*-диметилформамид (ДМФА)). Исследуемые концентрации растворов находились в диапазоне 0.1 – 2.0 г/дц.

Методика выполнения эксперимента:

Раствор полимера и растворитель предварительно фильтровали. Объем раствора полимера в количестве 6 мл заливали в вискозиметр, термостатировали при температуре 25°C в течении 10 мин. Затем с помощью секундомера замеряли время истечения раствора при 5 концентрациях. Разбавление исходного раствора проводили непосредственно в вискозиметре, путем добавления растворителя. Время истечения растворителя замеряли до измерения времени истечения раствора.

Промежуточные концентрации раствора вычисляли по следующей формуле:

$$C_i = C_0 \frac{V_0}{V_i}, \quad (12)$$

где C_i – концентрация раствора, полученного путем разбавления, г/100 мл; C_0 – концентрация исходного раствора г/100 мл, которую определяли по сухому остатку; V_i – объем раствора после разбавления, мл; V_0 – начальный объем раствора, мл.

Обсуждения и результаты

Согласно полученным результатам по определению относительной, удельной вязкости при промежуточных концентрациях разбавляемых растворов, проводили вычисление величин η_{sp}/C и $\ln \eta_{oml}/C$, и строили графики, характеризующие зависимости η_{sp}/C от C и $\ln \eta_{oml}/C$ от C . Уравнение, отвечающее зависимостям $\eta_{sp}/C = f(C)$ и $\ln \eta_{oml}/C = f(C)$, имеет следующий вид: $y = a + bx$. Где показатель характеристической вязкости численно равен параметру a данного уравнения, а параметр b отвечает тангенсу наклона кривой и служит для определения константы Хаггинса согласно выражению (13)

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k'_k [\eta]^2 C \quad (13)$$

На основании вычисленных вискозиметрических показателей, были построены зависимости удельной вязкости тройной системы растворитель (1) – полимер (2) – полимер (3) от соотношения полимеров при постоянных концентрациях (диапазон концентраций 0.4–1.2 г/дц) для систем ЭА – САН – ПУ, МЭК – САН – ПУ и ДМФА – САН – ПУ. На рис. 1 представлены

экспериментальные и теоретические кривые. Теоретические кривые получены путем подстановки в уравнение (8) b_{23}^* , вычисленной по уравнению (10).

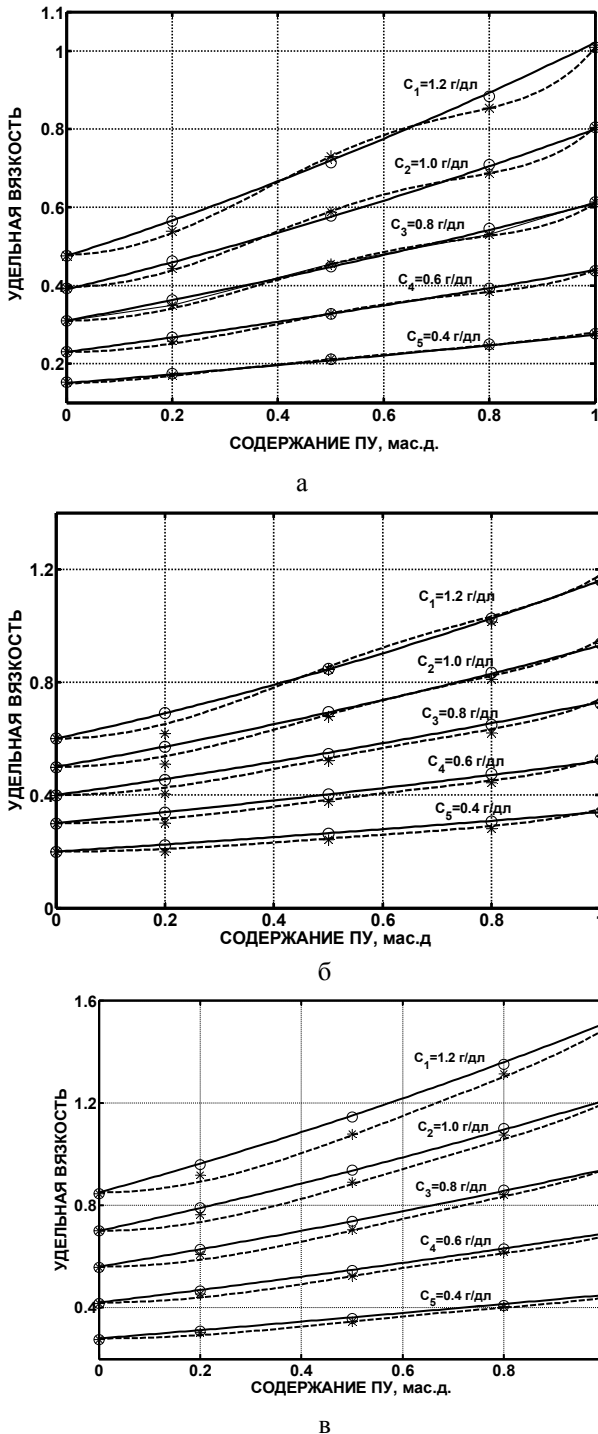


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости растворов от концентрации и соотношения полимеров САН-ПУ. (растворитель: а – ЭА; б – МЭК; в – ДМФА) «---*---» – теоретические кривые; «—○—» – экспериментальные кривые.

Как видно из представленных данных для смеси САН – ПУ в ДМФА экспериментальные кривые лежат ниже теоретических, следовательно, согласно [7–9], данные полимеры не совмести

тими в данном растворителе. В свою очередь, для растворов в метилэтилкетоне, сопоставительный анализ теоретических и экспериментальных значений удельной вязкости позволяет сделать заключение, что полимеры совместимы в данном растворителе. Интересная ситуация складывается для растворов смеси полимеров в этилацетате. Соплимер стирола и акрилонитрила–полиуретан не совместимы при соотношении полимеров 20/80 и 80/20, а при соотношении 50/50 наблюдается их совместимость. Характер кривых хорошо согласуется с рассчитанными значениями Δb_{23} (табл. 1).

Таблица 1. Зависимость Δb_{23} от соотношения полимеров и растворителя.

Содержание компонентов		Δb_{23}		
ПУ	САН	ДМФА	МЭК	ЭА
0.2	0.8	-0.076	0.009	-0.034
0.5	0.5	-0.067	0.139	0.029
0.8	0.2	-0.080	0.210	-0.053

Отмеченные отклонения экспериментальных значений удельной вязкости растворов смесей полимеров от теоретических значений, полученных по принципу аддитивности, являются характеристикой взаимодействия макромолекул полимера (2) и полимера (3) в растворителе, то есть их можно рассматривать как количественную меру совместимости в случае положительных значений Δb_{23} , либо их несовместимости при условии $\Delta b_{23} < 0$.

Следует отметить, что для всех систем растворитель (1) – полимер (2) – полимер (3) при переходе в область более высоких концентраций отклонение экспериментальных кривых от теоретических становится более значимым.

В представленной работе оценку взаимодействия совмещаемых в растворе полимеров в зависимости от химической природы растворителя также осуществляли путем определения разности констант Хаггинса $\Delta k'_m$, согласно следующему выражению:

$$\Delta k'_m = \frac{b_m^{экс}}{[\eta]_m^{2экс}} - \frac{b_m^{теор}}{[\eta]_m^{2теор}}, \quad (14)$$

где $[\eta]_m^{теор}$ вычислено из уравнения (2) и $b_m^{теор}$ из уравнения (8) для случая $b_{23} = b_{23}^*$.

Зависимость $\Delta k'_m$ от доли полиуретана в смеси представлена для трех растворителей на рис. 2. Полученные результаты хорошо согласуются с выводами, сделанными выше, касающимися влияния природы растворителя на совместимость исследованных полимеров в растворе. Аналогично характеру изменения Δb_{23} , положение кривой отражающей зависимость $\Delta k'_m = f(Y_{ПУ})$ в области положительных значений

$\Delta k'_m$ свидетельствует о формировании термодинамически устойчивой системы полимеров САН – ПУ.

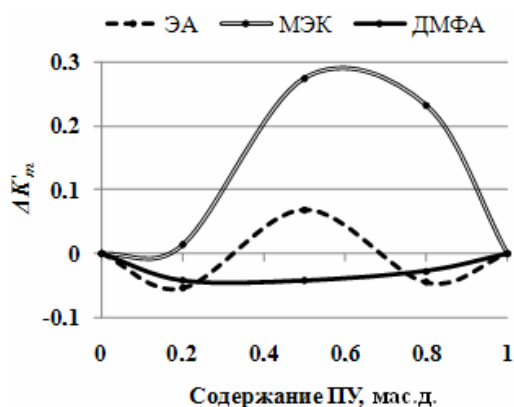


Рис. 2. Зависимость $\Delta k'_m$ от соотношения полимеров и растворителя.

В заключении можно отметить, что Δb_{23} и $\Delta k'_m$, определяемые на основании вискозимет-

рических исследований тройных систем растворитель (1) – полимер (2) – полимер (3) представляют собой эффективные количественные характеристики, которые отражают особенности физико-химических процессов, протекающих при формировании дисперсных систем на основе смесей полимеров в растворах. Однако нельзя игнорировать тот факт, что параметр b_{23} включает все виды межмолекулярного взаимодействия в растворе, которые реализуются между макромолекулами изучаемых полимеров и молекулами растворителя; макромолекулами полимеров, формирующими смесь и т.д., В некоторых случаях взаимодействие однородных макромолекул в растворе может играть важную роль. Было бы полезным в дальнейшем изучить влияние этого вида взаимодействия на величину b_{23} .

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кулезнев, В. Н. Смеси полимеров / В. Н. Кулезнев – М. : Химия, 1980. – 304 с.
2. Папков, С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров / С. П. Папков – М. : Химия, 1971. – 364 с.
3. Небрatenko, М. Ю. Использование эластомерных добавок при получении волокнистых материалов / М. Ю. Небрatenko, Ю. Н. Филатов, Ю. А. Наумова // Нетканые материалы. – 2009. – № 2. – С. 22–26.
4. Наумова, Ю. А. Синергические системы растворителей для адгезионных композиций на основе хлоропеновых каучуков : дис...канд. тех. наук : 051706 : защищена 24.12.01 : утв. 15.03.02 / Наумова Юлия Анатольевна. – М., 2001. – 205 с.
5. Аскадский, А. А. Компьютерное материаловедение полимеров. Т.1. Атомно-молекулярный уровень / А. А. Аскадский, В. И. Кондращенко – М. : Научный мир, 1999. – 544 с.
6. Небрatenko, М. Ю. Органические растворители и свойства прядильных растворов / М. Ю. Небрatenko, Ю. Н. Филатов, Ю. А. Наумова // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3, вып. 3. – С. 31–38.
7. Bohmer, V. On the possibility of estimating polymer compatibility from viscosity measurements of ternary systems polymer-polymer-solvents / V. Bohmer, D. Berek, S. Florian // European Polymer Journal. – 1970. – Vol. 6. – P. 471–478.
8. Krigbaum, William R. Viscosities of binary polymeric mixtures / R. William Krigbaum, Frederic T. Wall // J. of polymer science. – 1950. – Vol. 5, № 4 – P. 505–514.
9. Cragg, L. H. The viscosity slope constant k' - ternary systems: Polymer-polymer-solvent / L. H. Cragg, C. C. Bigelow // J. of polymer science. – 1955. – Vol. 16. – P. 177–191.
10. <http://www.bayermaterialssciencenafta.com/>
11. www.kkpc.com/SGS/SAN350N.pdf

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.

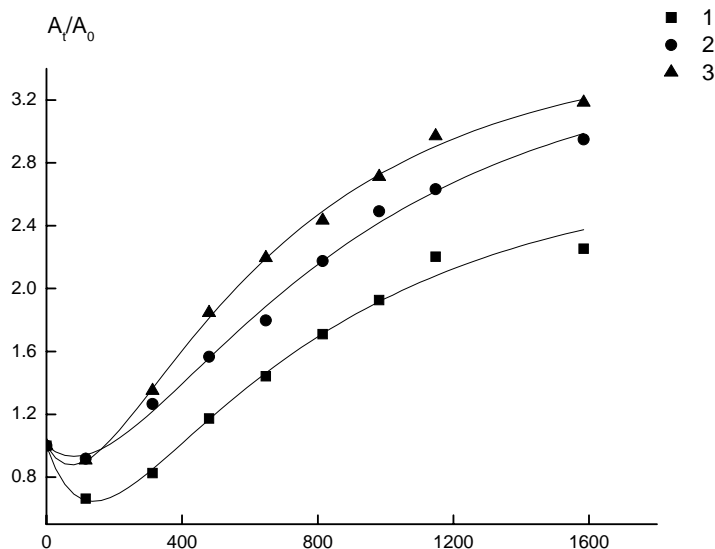


Рис. 1. Изменение относительной оптической плотности в области 357 нм при облучении на воздухе светом ртутной лампы низкого давления ДБ-60 с $\lambda = 254$ нм пленок толщиной 0.2 мм из СВСВА (1) и смесей СВСВА с 10 (2) или 20% ПГБ (3). Точки – экспериментальные данные, кривые – расчеты по уравнению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

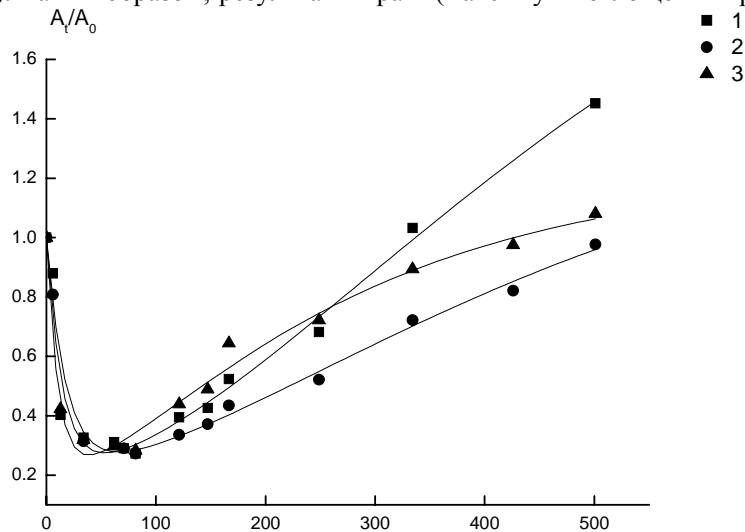


Рис. 2. Изменение относительной оптической плотности в области 357 (1), 312 (2) или 278 нм (3) при облучении на воздухе светом ртутной лампы низкого давления ДБ-60 с $\lambda = 254$ нм пленок СВСВА толщиной 60 мкм. Точки – экспериментальные данные, кривые – расчеты по уравнению (1). Значения параметров 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

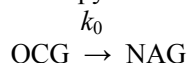
$$A/A_0 = a + (1 - a) \exp(-k_0 t) + b + [b/(k_2/k_1 - 1)] \exp(-k_2 t) - \{b k_2/[k_1(k_2/k_1 - 1)]\} \exp(-k_1 t), \quad (1)$$

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

облучении 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.

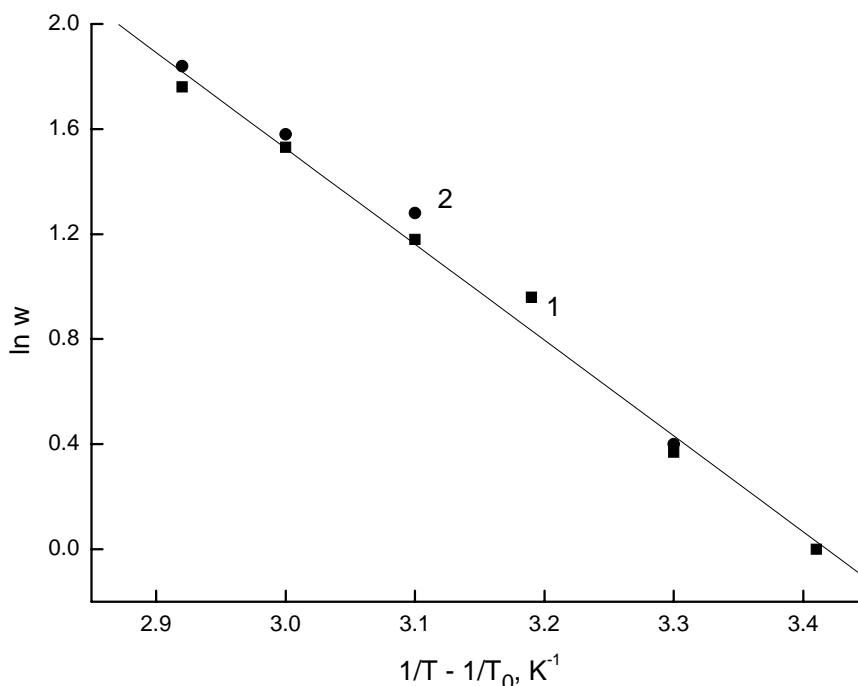


Рис. 3. Зависимость относительной скорости расходования функциональных групп OCG от температуры при облучении на воздухе полихроматическим светом ртутной лампы высокого давления пленок из смеси СВСВА и ПГБ (20%) (1) или индивидуального СВСВА (2). Точки – экспериментальные данные, прямая – расчет по уравнению (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.