

На правах рукописи



ДУБИНСКИЙ ВАДИМ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ
ПОЛИГИДРОКСИАЛКАНОАТОВ В ОРИЕНТИРОВАННОМ
СОСТОЯНИИ**

02.00.06 - Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва - 2005

Работа выполнена в ордена Трудового Красного Знамени Институте нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева Российской академии наук

Научный руководитель:

доктор химических наук,
профессор
Антипов Евгений Михайлович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук
Ельяшевич Галина Казимировна

доктор химических наук
Иорданский Алексей Леонидович

Ведущая организация:

ФГУП Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. ЛЯ.Карпова

Защита состоится 24 марта 2005 года в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.012.01 при Институте химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, ул. Косыгина, 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН.

Автореферат разослан 22 февраля 2005 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
Д 002.012.01,
кандидат химических наук



Ладыгина Т. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Изучение структуры и свойств полимеров играет важную роль в развитии не только физико-химии высокомолекулярных соединений (**ВМС**), но и таких отраслей науки, как молекулярная физика, физика конденсированного состояния, а также в ряде прикладных областей полимерного материаловедения, связанных с разработкой практически важных материалов новых поколений. В этом плане одной из важнейших проблем является установление зависимости физико-химических и, в частности, механических свойств полимера от его надмолекулярной структуры. Особое внимание привлекают материалы, обладающие ярко выраженными полезными для промышленного использования характеристиками.

По причине надвигающегося нефтяного кризиса в последнее время одним из наиболее перспективных и потому динамично развивающихся направлений в полимерной науке является изучение и оптимизация свойств **ВМС**, синтезированных из альтернативного сырья. В частности, много внимания уделяется полигидроксиалканоатам (**ПГА**), полиэфирам, синтезируемым бактериями из любых сахаросодержащих отходов (например, отходов сахарной промышленности).

ПГА обладают целым рядом свойств, делающих их привлекательными для использования в повседневной жизни. Наиболее важное из них — это биодegradируемость, то есть способность разрушаться до экологически безопасных ингредиентов под воздействием микроорганизмов, содержащихся в окружающей среде. Первый представитель гомологического ряда **ПГА** — полиф-гидроксibuтират) (**ПГБ**) был получен ещё в 1926 г., но только в последнее десятилетие научный интерес к нему и вообще полимерам этого класса особенно усилился, что связано с появившейся возможностью их промышленного производства по относительно низким ценам, то есть когда эти материалы стали конкурентоспособными по отношению к традиционным коммерческим термопластам и эластомерам. Сочетание таких качеств, как возможность получения путем биосинтеза из регенерируемого сырья и, вместе с тем, переработки обычным для термопластов путём, высокие механические характеристики, экологическая безопасность, абсолютная биосовместимость, гидрофобность, светостойкость в видимом и ультрафиолетовом излучении, наличие хороших мембранных свойств — всё это делает **ПГА** чрезвычайно перспективными в практическом отношении, особенно для применения в ряде

областей медицины и исключительно ценными для использования в упаковочной промышленности.

Следует особо отметить, что из-за трудностей получения ПГА в ориентированном состоянии традиционным расплавным методом переработки (температура плавления близка к температуре активной термодеструкции), волокна и ориентированные плёнки этих полимерных систем сравнительно плохо изучены. Именно поэтому остается много нерешённых вопросов, от фундаментальных, определяющих связь структуры и свойств ПГА, до технологических, связанных с переработкой и определяющих закономерности получения конкретных изделий с заданным комплексом свойств. В частности, совершенно очевидно, что ответ на вопрос о реально доступном способе изготовления из ПГА различных материалов, например, плёнок и волокон, может сыграть значительную, если не принципиальную, роль в улучшении экологической обстановки на планете.

Таким образом, изучение полимеров класса ПГА актуально как для практических целей (возможность использования в современной полимерной индустрии), так и для фундаментальной науки (развитие представлений о перспективном классе полимеров).

Цель и задачи работы

Целью данной работы являлся поиск новых свойств и разновидностей структуры в ориентированных волокнах стереорегулярного ПГБ и его сополимеров и, в случае обнаружения таковых, проведение их систематического исследования, включая установление взаимосвязи между строением изучаемых полимеров и их физико-механическими свойствами.

При этом решались следующие *конкретные задачи*:

1. Найти метод получения ориентированных волокон ПГА, исключающий термодеструкцию макромолекул данных полимеров.
2. Получить данные о структуре и свойствах изотропных образцов ПГА, используемых в дальнейшем, как объекты сравнения.
3. Исследовать механическое поведение волокон ПГА в высокоориентированном состоянии.
4. Провести сравнительное изучение надмолекулярных структур исходных и подвергнутых деформации волокон ПГА, включая проведение рентгеноструктурных и деформационно-калориметрических измерений непосредственно под нагрузкой в циклах «нагружение-разгружение» образца.

5. Установить взаимосвязь между структурой и физико-механическими свойствами для исследованных полимеров.

Научная новизна

Настоящая работа является первым систематическим исследованием фундаментального характера по сравнительному изучению структуры регулярного гомополимера ПГБ и статистических сополимеров на его основе в ориентированном состоянии.

Впервые предложен новый оригинальный путь решения проблемы получения плёнок и волокон из ПГА — использование метода гель-формования, с успехом развитого ранее для переработки полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы, для получения высокоориентированных волокон из ПГА. В полученных таким образом волокнах из ПГБ, впервые были выявлены хард-эластические свойства высокоориентированного материала. В настоящее время известны лишь несколько полимеров, демонстрирующих подобное поведение, а механизмы и причины его возникновения до конца не установлены и обсуждаются до сих пор. Впервые показано, что ПГБ относится к классу жидкокристаллических полимеров и способен формировать мезофазную структуру с двумерной псевдогексагональной упаковкой макромолекул.

На защиту выносятся следующие положения:

- впервые показано, что гель-формование является перспективным способом получения ориентированных волокон ПГБ, обладающих высокими механическими характеристиками;
- впервые обнаружены так называемые хард-эластические свойства у волокон из высококристаллического гомополимера ПГБ и статистических сополимеров на его основе, предложена модель структурных изменений, происходящих при деформации волокон в хард-эластическом состоянии;
- в дополнение к кристаллической и аморфной фазовым составляющим впервые установлено «возникновение-исчезновение» третьей фазы — мезоморфного состояния (деформационно индуцированного) в циклах «нагружение-разгружение».

Практическая значимость

Ранее широкому внедрению в практику биodeградируемых ПГА препятствовали два отрицательных обстоятельства: дороговизна биосинтеза полимера и отсутствие реальных технологических путей производства плёнок и волокон расплавным способом из-за близости его температур плавления и термодеструкции.

Согласно недавним данным ряда японских и американских компаний, в ближайшее время ожидается начало крупномасштабного производства ПГА по цене 2-3 \$/кг., то есть близкой к стоимости промышленных полиолефинов и полиэфиров. Таким образом, первое препятствие — близко к преодолению.

Проведенное нами исследование позволяет сделать вывод о принципиальной возможности успешного преодоления и второго затруднения, технологического, с помощью впервые предложенного нами метода получения волокон ПГА путём гель-формования. Подготовлена научно-исследовательская база для проведения технологических работ по масштабированию процесса. После осуществления последних, можно ожидать начала широкого производства волокон и плёнок из ПГА с целью расширенного использования этих перспективных полимеров в тарной промышленности, медицине и т.д.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на различных международных и Российских конференциях (в том числе с международным участием): на Ш Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры - 2004» (г. Москва, январь, 2004), 21-ом и 22-ом Симпозиумах по реологии, (г. Осташков, июнь, 2002 и г. Валдай, июнь, 2004), международных конференциях Rolduc Polymer Meeting "Crossing length scales and disciplines" (г. Керкрейд, Нидерланды, май, 2002 и июнь, 2004), XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии «Материалы и нанотехнологии» (г. Казань, Татарстан, сентябрь, 2003), Научной конференции ИНХС им. А. В. Топчиева (г. Москва, февраль, 2003), 4-ом Международном симпозиуме "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems" (г. Санкт-Петербург, июнь, 2002), Всероссийской конференции «Современные проблемы химии и высокомолекулярных соединений: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе» (г. Улан-Удэ, август, 2002), международном симпозиуме "Workshop on Environmentally Degradable Plastics Position of EPDs in Plastic Waste Management" (г. Лодзь,

Польша, июнь, 2001), международном конгрессе "European Polymer Federation Congress" (г. Эйндховен, Нидерланды, июль, 2001), международной конференции "Biodegradable polymers: new approaches to synthesis" (г. Ташкент, Узбекистан, октябрь, 2001).

Публикации

По теме диссертации опубликованы 3 статьи и 16 тезисов докладов на научных конференциях. Четвертая статья принята к печати.

Структура и объём работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, общих выводов и списка цитируемой литературы, занимает 153 страницы, содержит 34 рисунка и 15 таблиц. В списке литературы представлено 140 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении приведена общая характеристика данной научной работы, обоснована актуальность темы, практическая значимость и новизна полученных результатов, сформулированы цель и задачи исследования.

Первая глава диссертации содержит обзор литературных данных. В нём рассматриваются и критически анализируются современные данные по теме данной работы, опубликованные в различных научных изданиях, вплоть до 2004 года включительно. В первом разделе описаны биодеградируемые полимеры, дано определение понятия «биодеградации», обоснована значимость деградируемых полимеров для современной экологии и промышленности, перечислены применяемые на практике пути управления биодеструкцией полимеров. Во втором разделе рассматриваются исследования структуры и свойств ПГА. Основное внимание уделяется наиболее изученному полимеру данного класса, первому представителю гомологического ряда — ПГБ. В третьем разделе даётся описание явления хард-эластичности в полимерах, рассмотрены ВМС, для которых этот эффект наблюдали. Четвертый раздел посвящен краткому обзору разнообразных мезоморфных состояний, наблюдаемых в гибкоцепных ВМС. Приведена современная классификация известных на настоящий момент равновесных мезофаз в полимерах, не содержащих мезогенных групп, включая 1D- и 2D-разновидности кондис-кристаллов, их

статическую и динамическую модификации. В пятом разделе описано явление индуцированного механическим полем фазового перехода. Рассматриваются известные примеры таких переходов в аморфной и кристаллической фазах полимеров. Особое внимание уделяется фазовым переходам, происходящим под воздействием внешнего механического поля обратимо, то есть когда система возвращается к изначальному фазовому составу после снятия нагрузки. В конце главы формулируются цель и задачи исследования, вытекающие из анализа литературных данных.

Вторая глава — экспериментально-методическая. Основным прямым методом изучения структуры являлся рентгеноструктурный анализ (РСА) в больших и малых углах дифракции при температурах 20-175°C. Рентгеноструктурные исследования изотропных и ориентированных образцов проводили на двух установках на базе 12-кВт генераторов с вращающимся медным анодом "RU-200 Rotaflex" фирмы "Rigaku" (Япония) в режимах на прохождение (40 кВ, 140 мА). Использовалось излучение СиК α с длиной волны $\lambda = 0,1542$ нм. 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. Диаметр коллиматора составлял 0,5 мм. Образцы закрепляли либо в стандартном, либо (для исследования образцов в изометрических условиях) в специально изготовленном держателе с зажимами, фиксирующими длину волокна. Для более точных измерений в экваториальном направлении применяли стандартный гониометр фирмы "Rigaku" со щелевой коллимацией и Ni-фильтром, оснащенный сцинтилляционным счётчиком этой фирмы. Полуширина первичного пучка составляла 0,3 градуса. Для проведения температурных исследований была применена специальная термopриставка к рентгеновскому дифрактометру, конструкция которой рассчитана на диапазон температур 20-400°C.

Степень ориентации кристаллитов характеризовали полушириной азимутального распределения интенсивности рентгеновского пика, а также фактором ориентации/

$$f_{(hkl)} = \frac{3\langle \cos^2 \varphi \rangle - 1}{2}, \text{ где } \langle \cos^2 \varphi_{(hkl)} \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\varphi, \theta_{(hkl)}) \cdot \sin \varphi \cdot \cos^2 \varphi \cdot d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I(\varphi, \theta_{(hkl)}) \cdot \sin \varphi \cdot d\varphi}$$

$\langle \cos^2 \theta \rangle$ — средний квадрат косинуса угла между заданным направлением оси ориентации и направлением ориентации данной макромолекулы или кристаллита.

Для определения характеристик фазовых и релаксационных переходов проводили ДСК-измерения на универсальной станции "Mettler TA 4000" (Швейцария). Степень кристалличности определяли по величинам энтальпии плавления, сопоставляя их с имеющимися в литературе удельными значениями.

Физико-механические (ФМ) характеристики образцов исследовали в режиме одноосного растяжения при комнатной температуре на разрывной машине "Instron 1121" (Англия). Измеряли прочность, модуль упругости и деформацию образцов при разрыве, а также усадку волокна после разрыва. Для унификации результатов по восстановлению исходного размера при разгрузке деформированных до различных предельных значений образцов анализировался параметр R (восстанавливаемость), который вычисляли по формуле:

$$R = \frac{\varepsilon - \varepsilon_r}{\varepsilon} \cdot 100\%,$$

где ε — относительное удлинение образца, ε_r — относительная остаточная деформация. При полном восстановлении исходного размера $R = 100\%$, при отсутствии усадки в образце — $R = 0\%$.

Реологические исследования проводили на капиллярном микровискозиметре МВ-2 (Россия). Применяли также ЯМР-спектроскопию¹, деформационную калориметрию² и другие вспомогательные методики.

Часть исследованных нами образцов ПГА была синтезирована на различных штаммах микроорганизмов проф., д.б.н. Т. Г. Воловой (Институт биофизики СО РАН, г. Красноярск) и к.б.н. Г. А. Бонарцевой (Институт биосинтеза им. А. Н. Баха РАН, г. Москва). Кроме того, исследовали ряд ПГА, полученных промышленным или полупромышленным способами (фирма-производитель — Metabolix Inc., США). Среди них — промышленный полимер марки "Biopol", а также лабораторные сополимерные образцы.

Нами были предложены и апробированы два способа получения ориентированных волокон, позволяющие преодолеть затруднение, связанное с возможной термодеструкцией молекулярных цепей как чистого ПГБ, так и сополимерных ПГА. Первый — это разновидность традиционного формования из расплава,

¹ Измерения проводили в ЦММИ ПАН (Польша, г. Лодзь), интерпретация экспериментальных результатов проводилась совместно с к.х.н. М. П. Филатовой (ИНХС им. А. В. Топчиева РАН).

² Эксперименты проводились к.х.н. Е. В. Конюховой (ФГУП НИФХИ им. Л. Я. Карпова, г. Москва)

второй — метод гель-формования, развитый ранее для формования волокон из сверхвысокомолекулярного ПЭ и впервые успешно применённый нами для переработки ПГА.

Третья глава посвящена изучению структурно-фазовых характеристик и физико-механических свойств ПГА.

На основании результатов РСА и ДСК для изотропных ПГА показано, что, несмотря на неизбежное «старение» образцов (за счёт докристаллизации и деградации в процессе хранения), оно не оказывает существенного влияния на кристаллическую структуру ПГБ. Это делает возможным сравнение и обобщение данных, приводимых в дальнейшем изложении. В частности, перечисленные выше факторы не демонстрируют существенного влияния на кристаллическую структуру ПГБ.

Методами РСА, ДСК и ФМ для впервые полученных ориентированных волокон определён фазовый состав, параметры элементарной ячейки, фактор ориентации кристаллитов и их размеры, температуры и энтальпии фазовых и релаксационных переходов, физико-механические характеристики. Как удалось установить из данных РСА, гель-переработка не меняет тип кристаллической решётки полимера и параметры элементарной ячейки ($a = 0,575$ нм, $b = 1,32$ нм, $c = 0,582$ нм, что близко к литературным данным: $a = 0,576$ нм, $b = 1,32$ нм, $c = 0,596$ нм). Кристаллические рефлексы хорошо индицируются как рефлексы ромбической решётки ПГБ (см. рис. 1, а и б). При этом степень ориентации гель-сформованных волокон, как видно из рис. 1, б весьма высока, фактор ориентации/составляет 0,85.

Рентгенограммы, полученные для относительно высококристаллических сополимерных ПГА в виде изотропных образцов (рис. 1, в) и ориентированных волокон (рис. 1, г и д), качественно одинаковы и отличаются от дифракционной картины гомополимера ПГБ наличием более интенсивного аморфного гало, что соответствует более низкой степени кристалличности сополимерного материала (40-50 % для различных сополимеров в отличие от 65 % для гомополимера).

Было обнаружено наличие двух типов кристаллитов в полученных волокнах сополимерных ПГА — относительно сильно и относительно слабо ориентированных. Это следует, например, из анализа рентгенограммы, представленной на рис. 1, г, на которой брэгговские рефлексы с одними и теми же индексами Миллера наблюдаются как в виде четких (с азимутальной полушириной пика -20°), так и «размытых» по дебаевским кольцам максимумов (полуширина -100°). При этом волокна характеризуются высокими значениями параметра, $\gamma = 0,84-0,92$.

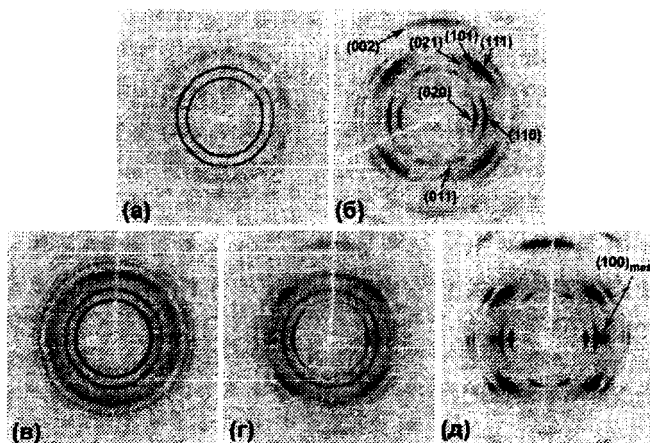


Рис. 1. Рентгенограммы изотропного ПГБ (а) и его волокна (б), полученного методом гель-формования, а также изотропного высококристаллического сополимера ПГА (в) и волокон, полученных из него при различных кратностях ориентационной вытяжки: $\lambda = 5$, δ – при $\lambda = 10$.

Существенным является тот факт, что при определённых условиях формования полученные волокна демонстрировали наличие третьей фазовой компоненты — мезофазы — в дополнение к обычным аморфной и ромбической кристаллической фазовым составляющим. Об этом свидетельствует появление на экваторе текстуррентгенограммы такого волокна (рис. 1, д) нового и единственного рефлекса с угловым положением $2\theta_{100} \sim 18,7^\circ$ ($d_{100} \sim 0,47$ нм). Согласно литературным данным¹ новая фаза представляет собой гексагональную упаковку «ориентированных» макромолекул, перешедших в силу каких-то причин из спиральной конформации в конформацию плоского транс-зигзага. Однако, по нашему мнению, данная структура не может иметь трёхмерной дальней упорядоченности, характерной для истинного кристалла. Об этом свидетельствует отсутствие соответствующих меридиональных и квадрантных рефлексов на текстуррентгенограмме, а также второго и других порядков отражения основного пика на её экваторе, как, впрочем, и иных экваториальных рефлексов (рис. 1, д). Подобный характер рассеяния, как известно, характерен для 2В-колончатых мезофаз (конформационно-разупорядоченных кристаллов).

В случае относительно низкокristаллических сополимеров ПГА (степень кристалличности не превышает 17-26 % для разных образцов) на рентгенограм-

¹ Oris W. J., Marchessault J. K., Bluhm T. L., Hamer G. K. Observation of Strain-Induced P Form in Poly(β -hydroxyalkanoates) // Macromol. 1990. V. 23. № 26. P. 5368.

мах присутствуют только рефлексы, характерные для ромбической кристаллической решетки гомополимера ПГБ и интенсивное аморфное гало, свидетельствующие о двухфазном составе материала. На текстуррентгенограмме волокна наблюдаются соответствующие узкие и широкие (в азимутальном направлении) максимумы, указывающие на то, что такие системы, как и в случае высококристаллических волокон, содержат два типа кристаллитов — сильно- и слабо-ориентированных. Значение параметра/в основном определяется технологией получения волокна и может принимать значения от 0,4 до 0,83.

Данные ДСК свидетельствуют о том, что сополимерные ПГА (как этого и следовало ожидать) имеют более низкие температуры плавления, чем гомополимер. При этом их температура термодеструкции (180°C) остается такой же высокой, как у гомополимера ПГБ. Таким образом, оказывается, что для регулярного ПГБ и его сополимеров с относительно небольшим содержанием инородных звеньев в цепи оптимальным способом получения ориентированных волокон является гель-формование, тогда как в случае сополимеров с нерегулярным строением цепей (низкокристаллических сополимеров) становится возможным и даже более целесообразным использование традиционного метода переработки — формования из расплава.

Анализ физико-механических свойств полученных волокон показал значительное повышение значений предельно допустимой деформации и прочности ориентированных волокон, полученных гель-формованием, по сравнению с изотропными плёнками ПГБ (см. табл.). Помимо этого изученные образцы продемонстрировали уникальную способность: после снятия нагрузки волокно, подвергнутое перед этим значительной деформации (в том числе до предельных значений ϵ), практически мгновенно восстанавливает свои продольные размеры с остаточной деформацией, не превышающей всего лишь нескольких процентов (рис. 2). Это позволяет говорить о наличии у полученных нами волокон так называемых «хард-эластических» свойств.

Высококристаллические волокна сополимеров ПГА, полученные формованием из расплава, обладают физико-механическими характеристиками (табл.), вполне сравнимыми с таковыми для практически важных крупнотоннажно выпускаемых промышленных полимеров типа ПЭ и ПП. Значительный разброс полученных характеристик для разных волокон объясняется, в первую очередь, различиями в технологии формования и последующей обработки волокон (кратность и температура ориентационной вытяжки, термообработка или её отсутствие, и т.д.). Сформованные из расплава сополимерные волокна также демонстрируют сочетание высокой степени кристалличности с уникальной

способностью материала к высокой обратимой деформации аналогично тому, как это описано выше для волокон регулярного ПГБ (табл.)

Таблица. Физико-механические характеристики низкокristаллических волокон сополимеров ПГА (α — степень кристалличности, E — модуль упругости, σ — разрывная прочность).

Образец		E , ГПа	σ , МПа	ϵ , %	R , %
Изотропные плёнки ПГБ (литературные данные)		0,5 - 3	30 - 40	2 - 5	~0
волокна ПГБ, $\alpha \sim 70$ %	a1	2,1	135	65	90
	a2	2,5	165	32	85
	a3	3,9	172	33	93
сополимерн. волокна $\alpha \sim 50$ %	b1	1,66	314	31	58
	b2	0,7	100	190	61
сополимерн. волокна $\alpha \sim 20$ %	в1	0,2	34	2600	88
	в2	0,3	59	4400	64
«Хард-эластический» ПП (литературные данные)		2,8	70	300	82 (при $\epsilon = 25$ %)

Эластические свойства волокон ПГБ, полученных методом гель-формования, вполне соизмеримы с таковыми для «классического» хард-эластика — полипропилена (1111) (табл.), тогда как для сополимерных волокон, как оказалось, они имеют практически рекордные значения. В литературе до сих пор вообще не был описан эффект хард-эластичности для ПГА. На приготовленных нами ориентированных волокнах мы наблюдали подобное явление впервые.

Низкокristаллические сополимерные волокна ПГА демонстрируют практически «резиноподобное» поведение (табл.) несмотря на то, что доля кристаллической фазы в них составляет $\sim 20\%$. Формально их можно отнести к эластомерам, несмотря на отсутствие у них химически связанной трёхмерной сетки. Роль сшивок у исследованных низкокristаллических ПГА, по-видимому, играют кристаллиты, являющиеся узлами физической сетки. Данные полимеры принадлежат, таким образом, к классу термоэластопластов. Их можно перерабатывать при повышенных температурах (кристаллические узлы при этом

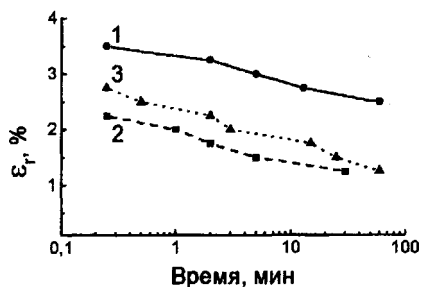


Рис. 2. Восстановление размеров волокон ПГБ после деформации $\epsilon = 20\%$ для волокон 1 — a1, 2 — a2, 3 — a3.

плаваются), а при эксплуатационных условиях (комнатная температура, атмосферное давление) они ведут себя как эластомеры. В исследованной нами группе образцов особенно выделяются волокна с необычными даже для класса полимерных эластомеров значениями предельно допустимой деформации, которые, что особенно удивительно, после снятия нагрузки (или при разрушении образца) мгновенно и практически полностью восстанавливают исходные размеры (табл.).

В четвертой главе рассматриваются структурные изменения, происходящие при деформации волокон ПГА. Анализ экспериментальных результатов, полученных с помощью РСА, позволил выявить два нетривиальных эффекта. Первый состоит в том, что при растяжении волокон ПГА (как гомополимерных, так и сополимерных высоко- и низкокristаллических образцов), степень ориентации кристаллитов уменьшается, в частности, для волокна ПГБ / изменяется с 0,85 до 0,80 при $\epsilon = 40\%$ (см. рис. 3).

Как известно, для большинства известных полимерных волокон упругая «подтяжка» приводит к обратному результату. Напротив, подобное поведение характерно для хард-эластических полимерных материалов. Объяснение данного эффекта следует из предложенной в литературе морфологической модели хард-эластического ПП: кристаллические ламели, расположенные нормально к оси волокна и «сшитые» между собой наподобие китайского бумажного фонарика раздвигаются при растяжении волокна (рис. 4). Смещение ламелей влечет за собой отклонение осей ориентации отдельных кристаллитов в сдвинувшемся ламелярном слое от оси волокна.

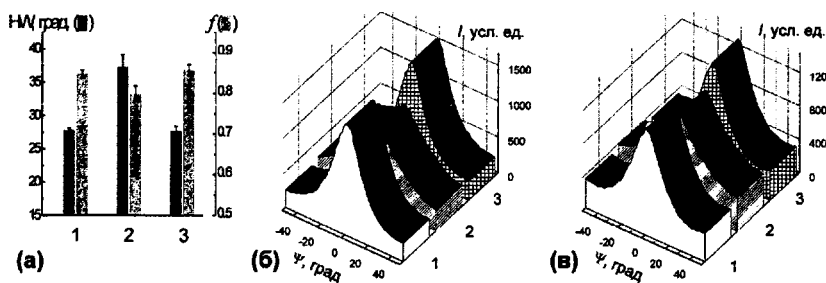


Рис. 3. Изменение полуширины азимутального распределения интенсивности рентгеновского пика (002) и фактора ориентации кристаллитов в волокне ПГБ (а), а также азимутальные профили экваториальных рефлексов (020) (б) и (10) (в) при $\epsilon = 40\%$ и после снятия нагрузки (на оси абсцисс — 1, 2и3, соответственно).

Важно также отметить, что, как и в случае с ПП, обнаруженное уменьшение степени ориентации при продольной деформации волокон ПГА является обратимым. После снятия нагрузки (в частности, после разрыва волокна) степень ориентации принимает исходное значение, что указывает на возвращение ламелей к изначальной конфигурации (рис. 3).

Второй обнаруженный эффект — фазовый переход, индуцированный механическим полем. Если в исходном состоянии волокна содержат лишь аморфную и кристаллическую фазы, которые можно идентифицировать по характерной картине рентгеновского рассеяния (рис. 1, б и г), то при деформации волокна появляется дополнительный рефлекс на экваторе

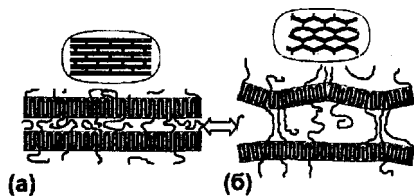


Рис. 4. Схематическое представление структуры и морфологии высококристаллических волокон ПГА: а — без нагрузки, б — деформирующая нагрузка направлена вертикально.

рентгенограммы в области $29 \sim 18,7^\circ$, интенсивность которого увеличивается с ростом степени деформации (рис. 5). Данный рентгеновский пик соответствует 2Б-псевдогексагональной упаковке молекул ПГБ в состоянии мезофазы, которая наблюдалась в одном из полученных волокон (см. гл. 3), однако в данном случае мезофаза появляется лишь под воздействием механического поля. Как и изменение степени ориентации при деформации волокон, этот фазовый переход носит обратимый характер, то есть соответствующий рефлекс на рентгенограмме пропадает при снятии нагрузки (рис. 5, в и г). При этом остаточная деформация образца мала.

Из данных РСА также следует, что при деформации, сопровождаемой появлением двумерно упорядоченной мезофазы, размеры кристаллитов, как в продольном, так и в поперечном направлениях обратимо уменьшаются (в среднем — на 1-2 нм). Этот факт может свидетельствовать о том, что при деформации волокна имеет место обратимый переход кристалл-мезофаза, индуцированный механическим полем.

Деформация волокна существенно меняет также форму рефлекса малоуглового рентгеновского рассеяния (рис. 5, д и е), и приводит к значительному увеличению большого периода (с 10 до 14 нм).

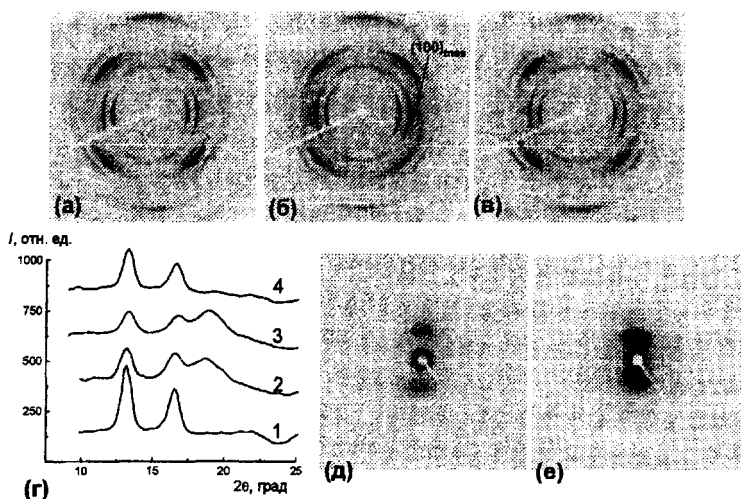


Рис 5. Рентгенограммы волокна ПГБ в недеформированном состоянии (а), при деформации $\epsilon = 50\%$ (б) и после снятия нагрузки (в). Экваториальные дифрактограммы (г) недеформированного волокна (1), а также волокон, деформированных на 50 (2) и 60 % (3) и волокна после снятия нагрузки (4). Малоугловые рентгенограммы недеформированного (д) и деформированного $\epsilon = 30\%$ (е) волокна. Ось волокна расположена вертикально.

Это обстоятельство наряду с фактами обратимого уменьшения размеров кристаллитов и обратимого появления мезофазы, позволяет заключить, что большой период возрастает за счет раздвижения ламелей при деформации волокна. Иначе говоря, механизм хард-эластичности связан со структурными явлениями на морфологическом уровне. Эффект сопровождается обратимым фазовым переходом типа кристалл-мезофаза части полимерного материала в волокне.

Деформационное поведение волокон ПГБ и высоkokристаллических сополимерных ПГА качественно одинаково. При этом ещё в большей степени обращают на себя внимание соответствующие данные для низkokристаллических волокон, обладающих рекордными значениями предельного удлинения. В таких образцах мезофазный рефлекс на рентгенограмме появляется не сразу, а лишь начиная с определённой критической величины деформации 8–200 % (рис. 6). При больших деформациях количество мезофазы возрастает с увеличением ϵ (рис. 6) и, наоборот, уменьшается вплоть до полного исчезновения при сокращении образца после снятия нагрузки.

С этими данными РСА хорошо согласуются результаты, полученные методом деформационной калориметрии. При деформации волокна до небольших крат-

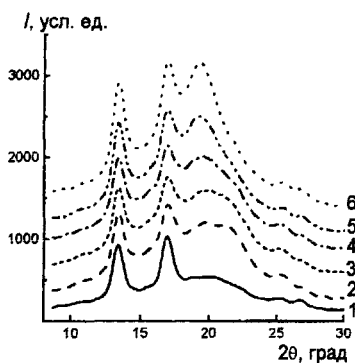


Рис. 6. Экваториальные дифрактограммы низкокristаллического волокна при степенях деформации 0 (1), 120 (2), 200 (3), 300 (4), 400 (5) и 600 % (6).

Появление нового максимума на деформационных термограммах, интенсивность которого растёт с увеличением ϵ , подтверждает сделанный ранее вывод: при больших деформациях ($\epsilon \geq 200\%$), происходит формирование (а при сокращении волокна, соответственно, — разрушение) мезофазы.

Необходимо также отметить, что изменение степени ориентации кристаллитов в низкокristаллических сополимерных волокнах носит немонотонный характер. При относительно небольших деформациях параметр/уменьшается (азимутальная полуширина рефлексов увеличивается) (рис. 7, а и б). Это связано с исчезновением на рентгенограмме рефлексов изначально хорошо ориентированных кристаллитов (напомним, что в исходном волокне брэгговские рефлексы с одними и теми же индексами наблюдаются как в виде относительно узких, так и более «размытых» по дебаевским кольцам максимумов). При деформации, превышающей $\epsilon \sim 300\%$, в волокне снова можно различить два типа кристаллической фазы — слабо- и высокоориентированную, при этом общая степень ориентации возрастает (рис. 7, а и б).

Кроме того, можно заметить, что аморфная фаза полимера при деформации волокна сама ориентируется (рис. 7, в). Её ориентация сопровождается появлением в аморфных прослойках некоторой доли напряженных выпрямленных отрезков полимерных цепей, закрепленных в кристаллитах. По-видимому, именно эти участки цепей и образуют мезофазные области, которые разрушаются при релаксации волокна после снятия нагрузки. Было установлено, что с увеличением степени деформации уменьшается азимутальная полуширина

ностей ($\epsilon < 200\%$) на термограммах имеется один максимум. Процессы, протекающие в волокне в циклах «растяжение-сокращение» с $\epsilon < 200\%$, отвечают эластической деформации аморфной матрицы, а также, возможно, частичной пластической деформации и смещению (переориентации) кристаллитов. При увеличении величины ϵ , на кривых растяжения и (в большей степени) на кривых усадки сначала становится заметным «плечо», а при дальнейшем наращивании ϵ — чётко проявляется раздвоение пиков. Появление

рентгеновского рефлекса, локализованного при $2\theta \sim 18,7^\circ$ (рис. 7, в), что отвечает повышению степени ориентации макромолекул мезофазы.

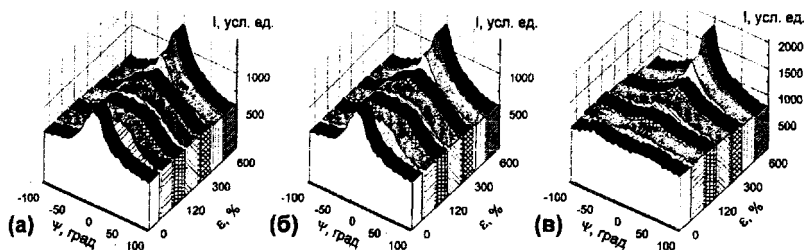


Рис. 7. Изменения картины рентгеновского рассеяния при деформации волокна: азимутальные профили экваториальных рефлексов 020 (а), ПО (б) и максимума при $2\theta/0(218,7^\circ)$ (пик, соответствующий мезофазе) (в).

Данные малоуглового рентгеновского рассеяния также свидетельствуют о значительных структурных перестройках при деформации волокна. В исходном волокне на меридиане рентгенограммы имеется рефлекс «каплеобразной» формы, что указывает скорее на ламелярную морфологию, чем на фибриллярную, наблюдаемую обычно в полимерных волокнах. В деформированном до 450 % волокне этот малоугловый рефлекс почти исчезает, что подтверждает факт разрушения первичной упорядоченности в расположении кристаллитов.

По-нашему мнению, приведенная совокупность эффектов указывает на отклонение ламелей от исходной конфигурации на начальных стадиях растяжения (рис. 4) и разрушению части перенапряженных кристаллических узлов при дальнейшей деформации (при этом оставшиеся кристаллиты приобретают ориентацию вдоль механического поля). При больших деформациях определяющими становятся энтропийные эффекты, связанные с переходом «гауссов клубок — выпрямленная цепь», который сопровождается обратимым формированием мезофазы (рис. 8).

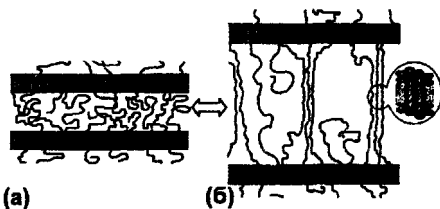


Рис. 8. Схематическое представление структуры и морфологии низкокристисталлических волокон ПГА: а — без нагрузки, б — деформирующая нагрузка направлена вертикально.

Пятая глава посвящена изучению структурных изменений при температурной обработке волокон ПГА. Нами была проведена серия отжигов волокон, как полученных с изначально содержащейся мезофазой (рис. 9), так и растянутых

вплоть до появления мезоморфной компоненты и зафиксированных изометрически в таком состоянии (рис. 10). Температуры отжига выбирались на основании данных ДСК (рис. 9, а и 10, а). Было установлено, что мезофаза исчезает при температурах выше первого (слабого) эндо-пика в области 60-70°С, при этом доля кристаллической фазы, размеры кристаллитов (рис. 9, б) и степень их ориентации — увеличиваются (до отжига волокна $\alpha = 0,75$, выше 100°С $\alpha = 0,78$, а после 175°С $\alpha = 0,84$). В аналогичных условиях для сравнения был проведён отжиг волокон, содержащих только аморфную и кристаллическую фазы. При отжиге волокна, содержащего мезофазу изначально, продольный размер кристаллитов возрастает гораздо более значительно (на 2,5 нм) по сравнению с волокнами без таковой (только на 0,45 нм). Из полученных данных можно сделать вывод, что при отжиге волокна с изначально содержащейся мезофазой, домены последней кристаллизуются, то есть имеет место фазовый переход типа мезофаза-кристалл. В отождённых волокнах, в которых мезофаза после термообработки исчезла, снова происходит её обратимое формирование при дополнительной упругой деформации по ранее описанному механизму.

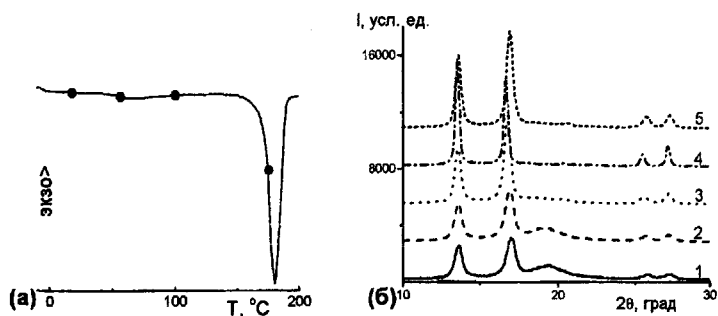


Рис. 9. а — кривая ДСК (первое нагревание) для волокна, изначально содержащего мезофазную компоненту (кружками отмечены температуры, при которых проводили РСА измерения); б — экваториальные дифракционные кривые для этого волокна, полученные при температуре 25 (1, 5 — возврат на $T_{\text{крит}}$), 56 (2), 100 (3) и 175Х1(4).

Температурное поведение низкокristаллических сополимерных волокон ПГА, как и описанные ранее деформационные свойства, весьма необычно. Для таких волокон были получены термограммы ДСК в исходном и деформированном состояниях (рис. 10, а). При нагревании исходного волокна в изометрических условиях наблюдается лишь постепенное снижение степени кристалличности с повышением температуры вплоть до полной аморфизации (плавления) материала. Из этого следует, что сложный характер термограмм ДСК связан не

с наличием дополнительного фазового перехода в системе, как это можно было бы предположить, а с действием других факторов или даже их комбинацией. Имеются в виду следующие возможности: наличие в системе кристаллитов с бимодальным распределением по размерам, различная степень дефектности решетки в этих кристаллитах, наконец, разная степень их ориентации.

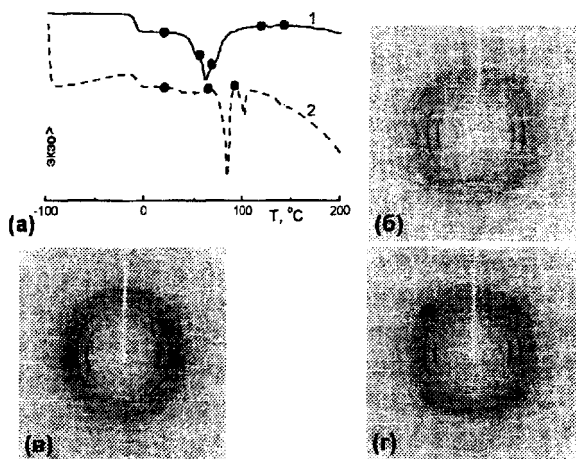


Рис. 10. Кривые ДСК (а) для низкокристаллического волокна сополимерного ПГА: 1 — исходное волокно, 2 — то же волокно, растянутое в 3 раза и фоторентгенограммы исходного волокна (б), волокна растянутого на 200 % (в), а затем отожженного при 90Х1 в изометрических условиях (г). Ось волокна расположена вертикально.

Исследование того же, но деформированного низкокристаллического волокна сополимерного ПГА, проведенное при температурах, находящихся в интервалах между температурами наблюдаемых эндо-эффектов на ДСК-термограмме (кривая 2 на рис. 10, а), показало, что «гибель» мезофазы при температуре выше 60°C сопровождается возрастанием степени кристалличности, что согласуется с данными для других исследованных волокон ПГА. При нагревании до 90°C (то есть несколько выше самого интенсивного эндо-эффекта на термограмме ДСК на кривой 2 рис. 10, а) на экваториальной дифрактограмме всё ещё наблюдается рассеяние от кристаллической фазы, что подтверждает наши предположения о наличии в волокне кристаллитов с разными размерами и, как следствие, с отличающимися температурами плавления. Съёмка волокна, нагретого до 90°C и медленно охлаждённого до комнатной температуры, продемонстрировала наличие неожиданно высокой степени ориентации полимера (рис. 10, г): в исходном волокне $= 0,44$, в деформированном — $0,31$,

а после деформации и отжига (90°C) — возрастает до значения 0,71. По-видимому это объясняется тем обстоятельством, что при нагревании до 90°C самые большие и наиболее ориентированные вдоль оси волокна кристаллиты ещё не расплавились и при охлаждении системы «жидкая» часть полимера кристаллизуется на них, как на готовых зародышах. Этому предположению соответствует и то, что размеры кристаллитов после отжига также существенно возрастают — на 3,3 нм по сравнению с исходным и на 5 нм по сравнению с растянутым, но не отожжённым волокном.

Согласно данным ДСК температура стеклования сополимеров ПГА составляет от -10 до -15°C , а гомополимера ПГБ — $+5^{\circ}\text{C}$ (то есть находится вблизи, но всё-таки несколько ниже комнатной температуры), что может сказываться на изменении содержания в них неравновесных фаз, если таковые имеются, с течением времени. Однако полученные нами рентгеновские дифрактограммы волокна, которое после формования изначально содержало мезофазу, снятые через год, не показали сколь-нибудь заметного изменения фазового состава. Аналогичный опыт был поставлен с низкокristаллическим сополимерным волокном — оно было зафиксировано в зажимах в растянутом состоянии и исследовано методом РСА через 9 месяцев. Идентичность и в данном случае двух рентгеновских снимков также указывает на стабильность мезофазной компоненты во времени. Приведенные данные, по нашему мнению, свидетельствуют о равновесном характере мезоморфной структуры, обнаруженной для исследуемых полимеров.

ВЫВОДЫ:

В результате систематического исследования гомо- и сополимеров ПГА и сравнительного анализа их структуры и физико-механических свойств:

1. Впервые обнаружены хард-эластические свойства волокон ПГА. Высококristаллический гомополимер ПГБ и его сополимеры с относительно небольшим содержанием сомономерных звеньев ведут себя как «классические» хард-эластики, тогда как низкокristаллические сополимеры с относительно большим содержанием сомономерных звеньев фактически являются термоэластопластами.

2. В ориентированных волокнах ПГА впервые обнаружена и идентифицирована мезоморфная структура «необычной» третьей фазовой компоненты полимера (в дополнение к «обычным» кристаллической и аморфной), псевдогексагональное строение которой позволяет отнести её к двумерной колончатой или кондис-кристаллической формам полимерного мезоморфизма.

3. Впервые наблюдали обратимое формирование индуцированной механическим полем мезофазы в ориентированных волокнах ПГБ и сополимеров на его основе, возникающей при одноосном нагружении образца до относительно высоких степеней деформации растяжения и исчезающей при снятии нагрузки.

4. Впервые обнаружен и описан эффект увеличения разориентации макромолекул при упругих «подтяжках» одноосно ориентированных волокон ПГБ и его сополимеров, подтверждающий хард-эластическую природу деформационного поведения исследуемых полимерных материалов.

5. Показано, что мезоморфная фаза, формирующаяся в волокнах ПГБ и сополимеров на его основе при одноосной деформации, имеет равновесную природу в том смысле и настолько, насколько можно считать истинно равновесными сосуществующие кристаллическую и аморфную фазовые составляющие в частичнокристаллических полимерах вообще.

6. Установлено, что наличие механического поля есть необходимое условие формирования мезофазы в волокнах ПГА. В комбинации с температурным условием $T \leq T_{\text{пл. мез.}} = 69^{\circ}\text{C}$ это определяет тип мезоморфизма для данных полимерных систем, как термотропно-механотропный.

7. Предложены новые подходы для успешной переработки ПГА в волокна. Для ПГА с регулярной структурой макромолекул (гомополимер или сополимеры с относительно небольшим содержанием сомономерных звеньев) в качестве наиболее оптимального способа получения ориентированных волокон можно рекомендовать гель-формование. Соплимеры с нерегулярным строением цепей (с относительно большим содержанием сомономерных звеньев) более целесообразно перерабатывать методом формования из расплава.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ:

Статьи:

1. Ребров А. В., Дубинский В. А., Некрасов Ю. П., Бонарцева Г. А., Stamm M., Антипов Е. М. Структурные явления при упругой деформации высокоориентированного полигидроксibuтирата // Высокомолек. соед. 2002. Т. 44, №2. С. 347-351.

2. Дубинский В. А., Ребров А. В., Ungar G., Антипов Е. М. Структурные изменения при деформации волокон низкокristаллических полигидроксикарбонатов // Высокомолек. соед. 2004. Т. 46, № 10. С. 1976-1980.

3. Дубинский В. А., Ребров А. В., Ungar G., Антипов Е. М. Обратимые изменения структуры в высококристаллических волокнах полигидроксикарбонатов

ноатов, возникающие при деформации // Высокомолек. соед. 2004. Т. 46, № 10. С. 1784-1787.

4. Antipov E. M., Dubinsky V. A., Rebrov A. V., Nekrasov Yu. P., Gordeev S. A., Ungar G. Strain-Induced Mesophase and Hard-Elastic Behaviour of Biodegradable Polyhydroxyalkanoates Fibers // Polymer. 2005 (in press).

Тезисы докладов:

1. Ребров А. В., Дубинский В. А., Антипов Е. Е., Конюхова Е. В., Бессонова Н. П., Годовский Ю. К. Структура и деформационное поведение волокон биodeградируемых полгадроксиканоатов / Материалы III Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры - 2004», г. Москва, 27 января - 1 февраля 2004. Т. 1. С. 352.

2. Antipov E., Rebrov A., Dubinsky V., Gordeev S., Nekrasov Yu., Stamm M. Fibers from Bacterial Biodegradable Polyesters. Processing, Structure and Properties / Материалы 22 Симпозиума по реологии, г. Валдай, 21-26 июня 2004. С. 18.

3. Dubinsky V., Rebrov A., Konyukhova E., Bessonova N., Godovsky Yu., Ungar G., Antipov E. Stress Induced Mesophase of Biodegradable Polyalkoxyalkanoates Revealed by the Deformational Calorimetry and X-Ray Analysis / Proceedings of Rolduc Polymer Meeting 2004 "Crossing length scales and disciplines", Kerkrade, The Netherlands, June 27-30, 2004.

4. E. M. Antipov, A. V. Rebrov, V. A. Dubinsky, Yu. P. Nekrasov, E. E. Antipov. Biodegradable Bacterial Polymers. Structure and Perspectives of Practical Application / Материалы XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии «Материалы и нанотехнологии», г. Казань, 21-26 сентября 2003. Т. 4. С. 196.

5. Ребров А. В., Дубинский В. А., Некрасов Ю. П., Шклярчук Б. Ф. Структурные изменения в волокнах полигидроксibuтирата и его сополимеров при деформации / Материалы XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии «Материалы и нанотехнологии», г. Казань, 21-26 сентября 2003. Т. 3. С. 357.

6. Дубинский В. А., Ребров А. В., Некрасов Ю. П., Антипов Е. М. Влияние деформации на структуру и свойства волокон из полиоксиканоатов / Труды научной конференции ИХХС РАН им. А. В. Топчиева, г. Москва, 12-14 февраля 2003. С. 165.

7. Antipov E., Rebrov A., Dubinsky V., Gordeev S., Nekrasov Y., Stamm M. Reversibly Stress-Induced Columnar Mesophase in the Hard-elastic Fibers of Bacterial Biodegradable Polyesters / Материалы 4 Международного симпозиума "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems", г. Санкт-Петербург, 3-7 июня 2002. С. L-017.

8. Rebrov A., Dubinsky V., Gordeev S., Nekrasov Yu., Stamm M., Antipov E. Comparative Analysis of Structure and Properties of Biodegradable Poly(3-Hydroxybutyrate) Fibers Produced by Gel- and Melt-Spinning / Материалы 4 Международного симпозиума "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems", г. Санкт-Петербург, 3-7 июня 2002. С. Р-063.
9. Antipov E. M., Rebrov A. V., Dubinsky V. A., Gordeev S. A., Nekrasov Yu. P., Stamm M. Fibers from Bacterial Biodegradable Polyesters. Processing, Structure and Properties / Материалы 21 Симпозиума по реологии, г. Осташков, 24-29 июня 2002. С. 9.
10. Антипов Е. М., Ребров А. В., Дубинский В. А., Гордеев С. А., Некрасов Ю. П. Волокна из бактериальных биодegradируемых полиэфиров. Переработка, структура и свойства / Материалы Всероссийской конференции «Современные проблемы химии и высокомолекулярных соединений», Улан-Удэ, 20-27 августа 2002. С. 17.
11. Antipov E. M., Rebrov A. V., Dubinsky V. A., Gordeev S. A., Nekrasov Yu. P., Stamm M. Fibers of Polyhydroxyalkanoates. Structure and Properties / Proceedings of Rolduc European Polymer Meeting, Kerkrade, The Netherlands, May 5-8, 2002.
12. Rebrov A. V., Dubinski V. A., Nekrasov Yu. P., Gordeev S. A., Antipov E. M. New Approach to Production of Highly Oriented Fibers of Biodegradable Poly(3-Hydroxybutyrate) / Book abstr. Workshop on Environmentally Degradable Plastics Position of EPDs in Plastic Waste Management Lodz-Pabianice, June 4-8, 2001. P. 19.
13. Rebrov A. V., Dubinski V. A., Nekrasov Yu. P., Gordeev S. A., Antipov E. M. The Structural Peculiarity of Hard-Elastic Fibers of Biodegradable Poly(3-Hydroxybutyrate) / Book abstr. Workshop on Environmentally Degradable Plastics Position of EPDs in Plastic Waste Management Lodz-Pabianice, June 4-8, 2001. P. 18.
14. Dubinski V. A., Rebrov A. V., Antipov E. M., Stamm M. Strain-Reversible Processes of Formation of (Beta)-Mesophase in Hard-Elastic Fibers of Biodegradable Poly(3-Hydroxybutyrate) / Book abstr. European Polymer Federation Congress, Eindhoven, The Netherlands, July 15-20, 2001.
15. Rebrov A. V., Dubinski V. A., Nekrasov Yu. P., Bonrtseva G. A., Gordeev S. A. Fibers from Bacterial Polyesters. Processing and Structure / Property Relations / Book abstr. European Polymer Federation Congress, Eindhoven, The Netherlands, July 15-20, 2001.
16. Rebrov A. V., Dubinski V. A., Nekrasov Yu. P., Antipov E. M. Fibers Of Poly(3-Hydroxybutyrate) Produced By Gel-Spinning Technology: Structure And Properties / Book abstr. International Conference: "Biodegradable polymers: new approaches to synthesis", Tashkent, Republic Uzbekistan, October 17-19, 2001. P. 37-38.

Принято к исполнению 17/02/2005
Исполнено 18/02/2005

Заказ № 609
Тираж: 100 экз.

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Балаклавский пр-т, 20-2-93
(095)747-64-70
(095)318-40-68
www.autoreferat.ru

02.00



27.12.2005