

УДК 54: 678.742.4

*А. А. Бурков, Е. С. Широкова, И. Б. Шилов*

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА И ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

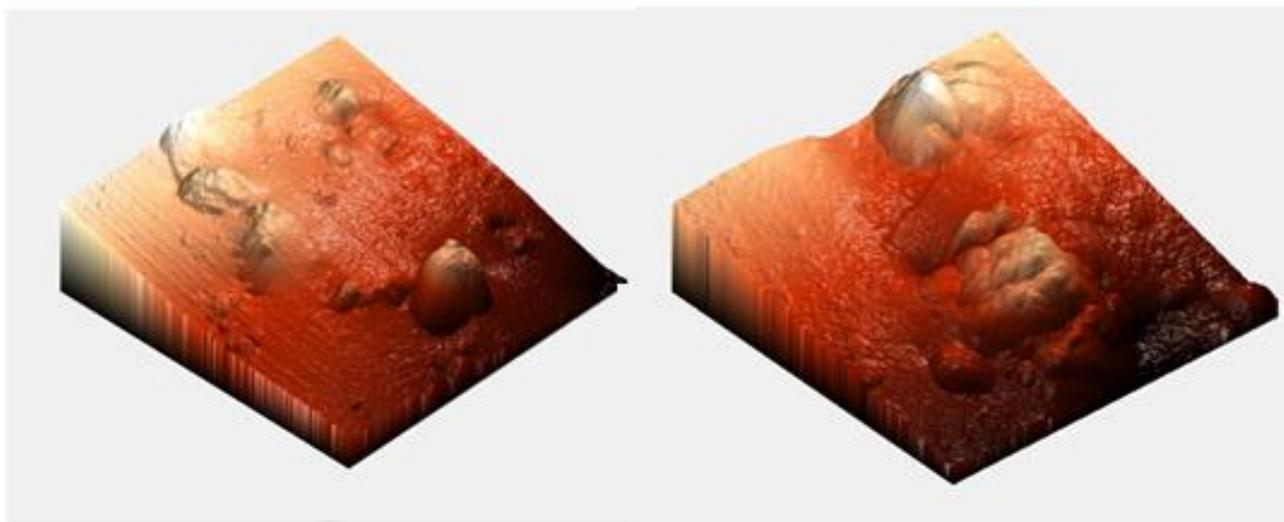
Данная статья посвящена изучению свойств смесевых полимерных композитов на основе поли-3-гидроксibuтирата (ПГБ) – одного из наиболее широко известных биопластиков, а также высокомолекулярного полиизобутилена (ПИБ). Целью исследования являлось выявление структуры образующихся при смешении композиций, оценка характера и масштабов распределения полимеров в композите. Для оценки свойств использовались методы атомно-силовой микроскопии (АСМ). При исследовании образцов с малым содержанием ПГБ (до 40% по массе) было установлено, что он образует дисперсную фазу, то есть распределен в непрерывной матрице ПИБ в виде отдельных включений размером порядка 1-2 мкм. Также показано, что при увеличении содержания фазы ПГБ до 40...50% по массе он образует непрерывную матрицу, необходимую для интенсивной биodeградации всего смесового композита.

*Ключевые слова:* поли-3-гидроксibuтират, полиизобутилен, биополимеры, биоразлагаемые пластмассы.

Теме биоразлагаемых полимеров в последнее время уделяется большое внимание. Об этом свидетельствуют большое количество публикаций по данной тематике, многочисленные конференции и симпозиумы. Однако, наряду с несомненными преимуществами таких материалов (прежде всего здесь подразумевается способность к биodeградации), существуют и недостатки, чаще всего в качестве которых называют высокую стоимость и ограниченные потребительские характеристики. Для решения данных проблем широкое распространение нашел подход по использованию смесевых композитов. В данной работе были исследованы композиты на основе ПГБ и ПИБ, основными задачами являлось выявление структуры образующихся композиций.

Исследования структуры композиций методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) выполняли на туннельном атомно-силовом микроскопе Ntegra Prima фирмы «NT-MDT» (г. Зеленоград, Россия). Применяли кантилевер NSG-01 («NT-MDT») с частотой 0,5-1 Гц. Исследования выполняли полуконтактным методом. Для исследования структуры по всему объему пробы изготавливали срезы на криостатическом микротоме Microm HM-525 фирмы «Thermoscientific» (Германия).

При исследовании методом АСМ композиций с низким содержанием ПГБ (до 40% по массе) было выявлено, что он формирует дисперсную фазу, то есть распределен в непрерывной матрице полиизобутилена в виде отдельных включений размером около 1-2 мкм. На рисунке 1 представлены микрофотографии рельефа поверхности композиции с соотношением ПГБ-ПИБ 2:8.



*Рис. 1.* Микрофотографии рельефа пленки с соотношением ПГБ-ПИБ 2:8 (размер скана 5×5 мкм)

Исходя из приведенных на рисунке 1 данных видно, что идентификацию отдельных фаз полимеров можно выполнить весьма условно. Гораздо более информативным в методе АСМ является изображение образца в зависимости от степени его специфического взаимодействия с иглой кантилевера микроскопа, представленное на рисунке 2.

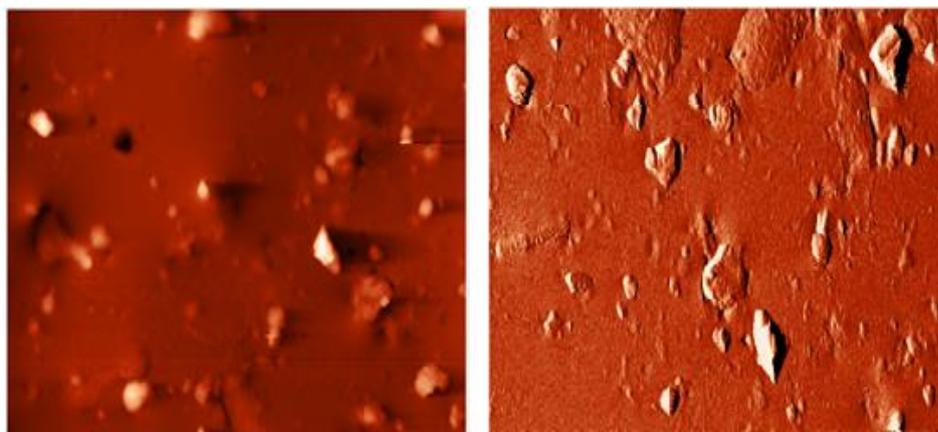


Рис. 2. АСМ-изображение композиции с соотношением ПГБ-ПИБ 2:8  
(размер скана 20×20 мкм)

Благодаря данному методу АСМ считается одним из наиболее перспективных методов исследования именно смесей полимеров, так как позволяет четко зафиксировать границы раздела фаз и ее масштабы. На основании приведенных на рисунке 2 данных видно, что обнаруженные неоднородности в рельефе поверхности пленки действительно являются включениями пластика (ПГБ). Поскольку исследуемые полимеры значительно различаются между собой по многим свойствам (в том числе и физическим), вполне реальной представляется возможность идентифицировать обнаруженные полимерные фазы. Идентификация полимеров была произведена путем контрольного взаимодействия зонда прибора с поверхностью образцов в различных точках. При приближении к поверхности зонд отклонялся вниз (к образцу) за счет сил притяжения до тех пор, пока кантилевер не придет в контакт с образцом. Когда зонд отводят от исследуемой поверхности, наблюдается гистерезис, связанный с силами адгезии. Силы адгезии между зондом и образцом вынуждают их оставаться в контакте, что заставляет изгибаться кантилевер. Благодаря сопоставлению кривых «приближение-удаление» кантилевера были весьма четко идентифицированы фазы исследуемых полимеров.

На рисунке 3 представлены микрофотографии рельефа поверхности композиции с соотношением ПГБ-ПИБ 1:1.

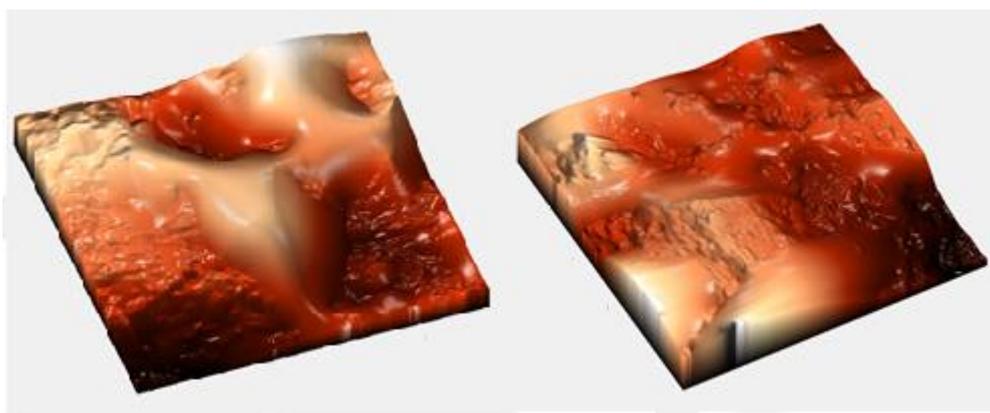


Рис. 3. Микрофотографии рельефа пленки с соотношением ПГБ-ПИБ 1:1  
(размер скана  $10 \times 10$  мкм)

Важной характеристикой для смесевых биоразрушаемых композитов является диапазон обращения фаз полимеров. Это позволяет с практической точки зрения установить минимальную концентрацию биополимера (в нашем случае – ПГБ), при которой образуется непрерывная фаза для интенсивного биоразложения. Путем сопоставления фотографий АСМ образцов с различным соотношением компонентов было выявлено, что для исследуемых композиций формирование непрерывной матрицы биополимера происходит при содержании его в смеси около 50% по массе. Аналогично была проведена идентификация полимеров путем сопоставления сил адгезии и получены АСМ-изображения фазового контраста (рисунок 4).

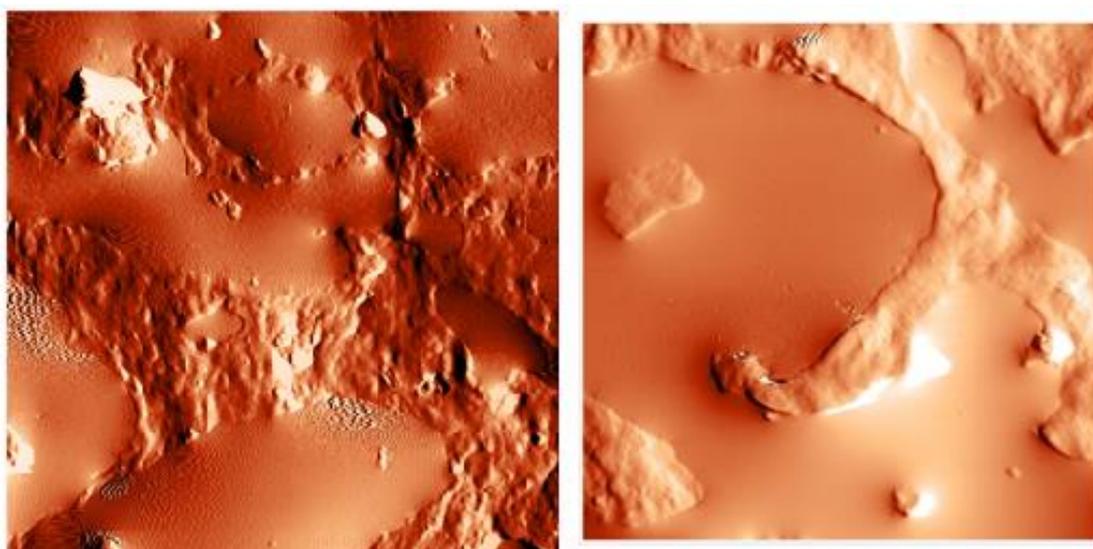


Рис. 4. АСМ-изображения фазового контраста пленки с соотношением ПГБ-ПИБ 1:1  
(размер скана  $10 \times 10$  мкм (слева) и  $5 \times 5$  мкм (справа))

Таким образом, путем сопоставления данных микроскопии были определены структуры и масштабы распределения полимеров друг в друге в зависимости от соотношения исходных компонентов, а также примерный диапазон вероятного обращения фаз (около 40...50% по массе ПГБ).

Исследуемые полимеры весьма сильно отличаются по своей термодинамической природе. Значение параметра растворимости для полиизобутилена составляет величину 15,9-16,5 кДж<sup>1/2</sup>/м<sup>3/2</sup>, а для ПГБ величину порядка 24,5 кДж<sup>1/2</sup>/м<sup>3/2</sup>. Такая большая разница очевидно должна препятствовать образованию однофазной структуры.

Размер включений ПГБ в матрице ПИБ колеблется в достаточно широком диапазоне (от нескольких мкм до десятков мкм), что вполне приемлемо для возможности интенсивной биodeградации смесового композита. Также протеканию процессов деструкции способствует значительное подавление степени кристалличности фазы ПГБ при совмещении его с ПИБ, что было показано ранее (Бурков А. А., Фомин С. В., Иорданский А. Л. Исследование структуры и свойств биodeградируемых полимерных композиций на основе поли-3-гидроксibuтирата и полиизобутилена // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 9. С. 115–119).

Таким образом, в ходе исследований установлена двухфазная структура образующихся смесей полимеров. Показано, что при содержании ПГБ около 40...50% по массе происходит формирование двух взаимопроникающих непрерывных структур полимеров. Масштабы образующихся структур составляют величину порядка 5-50 мкм. Поскольку вязкость исследуемых полимеров различается весьма существенно (более чем на 2 порядка), то формирование непрерывной структуры ПГБ следовало бы ожидать при небольших его концентрациях в смеси. Однако при низком содержании ПГБ его непрерывные структуры не оказывают существенного влияния на свойства композиции, и основные характеристики материала определяются фазой ПИБ. Двухфазность системы ПГБ-ПИБ для биodeградируемых композиций является

скорее достоинством, чем недостатком, поскольку такие структуры более восприимчивы к действию внешних разрушающих факторов, и, соответственно, более подвержены биоразрушению.

**БУРКОВ Андрей Алексеевич** – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии переработки полимеров, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: aa\_burkov@vyatsu.ru

**ШИРОКОВА Евгения Сергеевна** – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии переработки полимеров, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: clevergirl@mail.ru

**ШИЛОВ Иван Борисович** – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии переработки полимеров, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: ishi124@yandex.ru