

Перспективные биоматериалы на основе полигидроксибутирата и двойного этиленпропиленового сополимера для транспорта физиологических сред: фазовая структура

А. А. Ольхов, М. А. Гольдштрах, Л. С. Шибряева,
Ю. В. Тертышная, А. Л. Иорданский

Исследована структура перспективных биоматериалов на основе смесей полигидроксибутирата и двойного этиленпропиленового сополимера. Для анализа смесей использовали комплекс структурно-чувствительных методов: физико-механический, сканирующую электронную микроскопию и дифференциальную сканирующую калориметрию. Определены средние размеры частиц дисперсной фазы. Показано, что при содержании полигидроксибутирата 30 – 50 масс.% происходит инверсия фаз, что отражается на реакционной способности смесей по отношению к кислороду: скорость окисления смесей этого состава увеличивается, что обусловлено наличием межфазного слоя.

Ключевые слова: смеси полимеров, полигидроксибутират, двойной этиленпропиленовый сополимер, термоокисление смесей, структура.

Введение

Синтетические эластомеры (каучуки) находят широкое применение в создании транспортных систем для перекачки жидких сред благодаря своим эксплуатационным свойствам: высокой эластичности, стойкости к окислению, большим ресурсом прочности при воздействии к знакопеременным нагрузкам и др. [1]. Такие материалы успешно используют и в медицине для создания диффузионных мембран, уплотнительных элементов в системах переливания крови и доставки лекарственных веществ, деталей шприцев, трубопроводов для транспортировки лекарственных и физиологических сред. Одними из наиболее практичных и технологичных эластомеров для данной области использования являются сополимеры на основе этилена и пропилена. Этилен-пропиленовые каучуки (СКЭП) занимают ведущее место среди синтетических каучуков. СКЭП можно охарактеризовать как недорогие каучуки общего назначения с высокими показателями, в большинстве случаев заменяющие дорогостоящие специальные каучуки [2].

Основные требования, предъявляемые к полимерным материалам для медицины (особенно контактирующими с физиологическими жидкостями) следующие:

- стойкость к окислению (важно для стерилизации);
- сохранение упругих и эластических свойств длительное время;
- хорошая биосовместимость с организмом;
- тромборезистентность (для изделий, контактирующих с кровью);
- озоностойкость (в условиях обработки помещений с помощью УФ-излучения).

СКЭП характеризуется наличием комплекса ценных свойств: озоно- и термостойкость, химическая стойкость, и стойкость к погодным воздействиям, относительно высокие физико-механические показатели, а также дешевизна и доступность основных исходных мономеров — этилена и пропилена.

Однако СКЭП обладает низкими показателями биосовместимости и тромборезистентности по отношению к крови. Улучшить данные характеристики можно путем создания смесей на основе

природных биополимеров. Наиболее перспективный биополимер, широко применяемый в медицине, — полилигидроксibuтират (ПГБ). Он имеет высокие показатели тромборезистентности и биосовместимости с организмом человека, а также высокую стойкость к окислению и термоокислению. На его основе изготавливают эндопротезы, матрицы контролируемой доставки лекарств и выращивания клеток, микрокапсулы для внутривенной доставки лекарственных веществ, кардиоваскулярные стенты и многое другое [3, 4].

Благодаря сочетанию свойств индивидуальных полимеров удаётся создавать смесевые материалы с заданной морфологией и характеристиками, которые успешно могут заменить дорогостоящие сополимеры. Это в первую очередь касается материалов медицинского назначения для производства мембран, матриц контролируемого высвобождения и др. [5].

Чтобы понимать закономерности формирования структуры в смесях полимеров, необходимо учитывать множество параметров, таких как: химическую природу полимера, молекулярную массу, конформацию макромолекул, кристаллизацию, различные фазовые переходы, полярность и др. [6–8].

Введение в жесткоцепной кристаллический биополимер природного происхождения (ПГБ) высокоэластического СКЭП позволит создать материал биомедицинского применения, обладающего достаточной эластичностью, стойкостью к окислению и биосовместимостью.

Цель настоящей работы — изучение фазовой структуры материалов на основе смесей СКЭП и ПГБ.

Экспериментальная часть

В работе использовали СКЭП марки CO-059 фирмы “Dutral” (Италия) в виде гранул с содержанием мономеров с 67,4 мол. % звеньев этилена и 32,6 мол. % пропилена с плотностью 0,86 г/см³ и ПГБ марки Lot немецкой фирмы “Biomer” с молекулярной массой $M_n = 2,5 \cdot 10^5$ и плотностью 1,25 г/см³ в виде тонкодисперсного порошка.

Смешение компонентов осуществляли на лабораторных обогреваемых микровальцах марки ВК-6 (диаметр валков — 80 мм, коэффициент трения — 1,4, скорость вращения тихоходного валка — 8 об./мин, зазор между валками — 0,05 мм) при температуре 150 °С в течение 5 мин. Из полученных смесей получали пленки толщиной 60 ± 5 мкм прессованием на ручном прессе при температуре 190 °С и давлении 5 МПа в течении 3 мин.

Кинетику поглощения кислорода изучали с помощью манометрической установки [6]. Тепло-

физические параметры смесей определяли на дифференциальном сканирующем калориметре “DSC 204 F1” фирмы NETZSCH со скоростью нагрева 16 °С/мин. Среднестатистическая ошибка измерения тепловых эффектов составляла ~ 2 %. Строение полимерных цепей устанавливали методом ИК-спектроскопии с помощью спектрофотометра “Bruker IFS-48” (USA) с точностью ± 2 см⁻¹. Использовали структурно чувствительные полосы 720 и 620 см⁻¹, принадлежащие СКЭП и ПГБ, соответственно [9, 10].

Морфологию пленок изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сколах, сделанных в среде жидкого азота. На поверхность скола методом вакуумного напыления наносили слой золота толщиной 200 – 300 Å (для стекания заряда). Микроскопию проводили на микроскопе “НИТАСНИ S-570” (Япония) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Физико-механические показатели пленок определяли по ГОСТ 14236-81 и 11262-81 с помощью разрывной машины “INSTRON 1122” (Англия).

Ошибки в определении структурных, механических и кинетических параметров смесей не превышали 10 – 15 %.

Результаты и их обсуждение

С помощью электронной микроскопии была изучена внутренняя морфология смесевых пленок. На рис. 1 представлены изображения сколов пленок СКЭП–ПГБ в зависимости от состава (здесь и далее в масс. %).

Из рис. 1 видно, что при содержании ПГБ в матрице СКЭП от 10 до 50 % ПГБ представляет собой дисперсные частицы округлой формы размером от 5 до 8 мкм. При концентрации ПГБ около 50 % происходит агломерация частиц в крупные ассоциаты размером до 15 мкм. Почти правильная шарообразная форма частиц ПГБ обусловлена формированием капель низковязкого расплава в высоковязкой матрице СКЭП (индекс текучести СКЭП в 3 раза выше ПГБ при 190 °С). При прессовании смесей деформирования капель ПГБ почти не происходит.

По данным микроскопии инверсия фаз происходит в области концентрации ПГБ 50 – 70 %. На микрофотографиях рис. 1 видно радикальное изменение морфологии пленок. ПГБ образует непрерывную матрицу, в которой находится фаза СКЭП в виде лентоподобных структур (рис. 1е–з). По-видимому, вследствие высокой вязкости и малых сдвиговых деформаций при прессовании фаза СКЭП не распадается на капли в матрице ПГБ. Известно также, что при смешении расплавов полимеров,

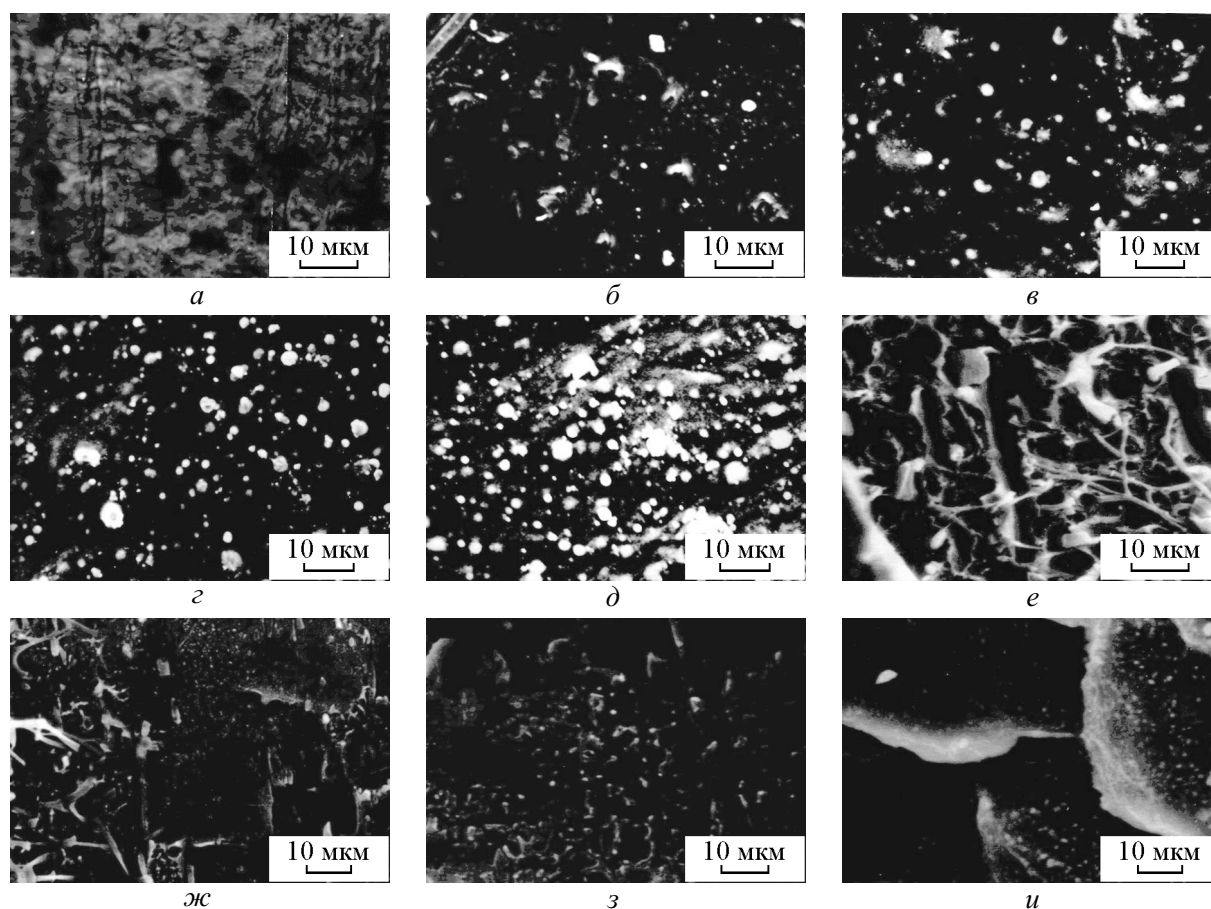


Рис. 1. Микрофотографии поверхности сколов пленок СКЭП – ПГБ, с разным содержанием ПГБ, %: а – 0, б – 10, в – 20, г – 30, д – 50, е – 70, ж – 80, з – 90, и – 100.

существенно отличающихся по вязкости, происходит диспергирование низковязкого компонента в высоковязком. Высоковязкий компонент же плохо диспергируется в низковязком [11].

Физико-механические свойства смесей полимеров в зависимости от состава, представленные на рис. 2, явно указывают на появление непрерывной фазы ПГБ в области концентраций 50–70 %.

В области 50–70 % содержания ПГБ наблюдается резкое возрастание модуля упругости и разрушающего напряжения при растяжении смесевых пленок СКЭП – ПГБ (рис. 2, кривые 2 и 3). Вместе с этим, зависимость относительного удлинения при разрыве в области от 10 до 30 % ПГБ, экспоненциально уменьшаясь, достигает постоянного значения в концентрационном интервале 50–100 % ПГБ, что также указывает на образование непрерывной фазы ПГБ при соотношении полимеров 1:1.

Для детального изучения структуры смесевых пленок на основе СКЭП и ПГБ были проведены калориметрические исследования.

На рис. 3 представлена зависимость теплоты плавления фазы ПГБ в смесях со СКЭП. На представленной зависимости наблюдается характерный максимум в области 50–70 % ПГБ. Это может свиде-

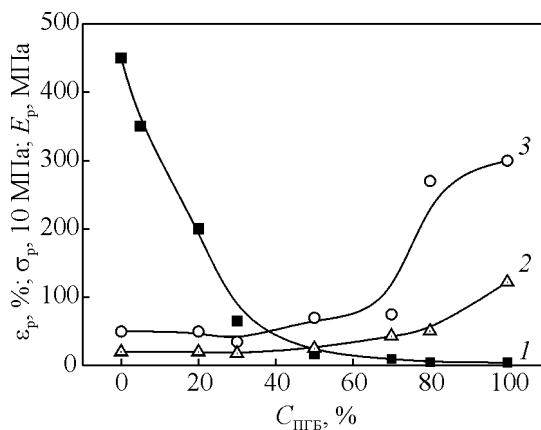


Рис. 2. Зависимости: 1 – относительного удлинения при разрыве, ϵ_{pr} ; 2 – разрушающего напряжения, σ_{pr} ; 3 – модуля упругости при растяжении, E_{pr} , смесей СКЭП – ПГБ, от содержания ПГБ.

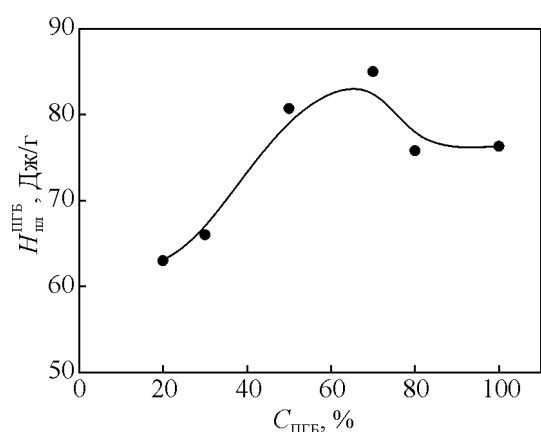


Рис. 3. Зависимость теплоты плавления ПГБ от его концентрации в смесях СКЭП – ПГБ.

тествовать о наличии физического взаимодействия между полимерами. Из рис. 3, что с ростом содержания ПГБ увеличивается степень его кристалличности (теплота плавления растет). По-видимому, кинетика кристаллизации макромолекул ПГБ инициирует и ускоряет поверхность фазы СКЭП. Поэтому, чем выше площадь граничной межфазной поверхности, тем больше степень кристалличности ПГБ.

Интенсивный рост теплоты плавления хорошо коррелирует с резким падением зависимости относительного удлинения пленок с увеличением концентрации ПГБ (рис. 2, кривая 1). Однако, при этом в области концентраций ПГБ от 0 до 30 % модуль упругости и разрушающее напряжение при растяжении практически не изменяются. Если бы было сильное взаимодействие между компонентами, то мы наблюдали бы плавный рост этих показателей. По-видимому, взаимодействие ПГБ и СКЭП в смесях происходит на стадии расплава (в этот момент как раз начинается упорядочение кристаллизующегося полимера). В момент полного охлаждения (фиксации) структуры полимеров процесс кристаллизации уже завершен и взаимодействие между ПГБ и СКЭП значительно уменьшается в результате процесса тепловой усадки из-за разницы между коэффициентами теплового расширения.

Анализируя данные рис. 1 – 3, можно предположить, что формирование фазы ПГБ в виде шарообразных капель (частиц) в матрице СКЭП происходит вследствие их различной химической природы и полярности. При этом образования прочных адгезионных связей между СКЭП и ПГБ не происходит. Частицы ПГБ являются инертным наполнителем в матрице СКЭП. И мы имеем типичную зависимость падения относительного удлинения с ростом содержания твердых дисперсных частиц [12]. Одновременно с этим в процессе формирования смесевых пленок

из расплава вследствие плохого химического средства, фаза СКЭП вытесняет из своего объема ПГБ и способствует его кристаллизации в сконденсированных каплях (частицах). Предположение об отсутствии сильного взаимодействия между ПГБ и СКЭП косвенно подтверждается нашими данными по неизменности температур плавления и кристаллизации фазы ПГБ в смесях [13, 14]. В области инверсии фаз 50 – 70 % ПГБ величина теплоты плавления (а соответственно степень кристалличности фазы ПГБ) максимальна. Падение степени кристалличности (уменьшение теплоты плавления) ПГБ при его концентрации более 70 масс. % обусловлено уменьшением поверхности контакта с фазой СКЭП.

Поскольку ПГБ и СКЭП не имеют химического средства, то можно ожидать отсутствия между ними каких-либо химических связей. ПГБ является умеренно гидрофильным и полярным полимером. СКЭП представляет собой гидрофобный и неполярный сополимер этилена с пропиленом. Однако, вследствие адсорбционных сил при перемешивании полимеров в расплаве, можно предположить их локальное взаимодействие (учитывая высокую сегментальную подвижность аморфного эластомера СКЭП) с образованием межфазной области по границе раздела фаз [15]. Подобные взаимодействия были обнаружены нами при изучении структуры и термоокисления смесей Полиэтилен – ПГБ, полиуретан-ПГБ и поливиниловый спирт-ПГБ [13 – 15]. Поскольку межфазный слой в смесях полимеров имеет аморфизованную и дефектную структуру, характеризующуюся пониженной плотностью, то это ускоряет процессы диффузии газов, паров и жидкостей в объем материала, что существенно может ускорять процессы старения (фото, термоокисление). Образование межфазных слоев, как правило, снижает физико-механические характеристики смесевых пленок [4, 7, 12].

Исследование кинетики автоокисления СКЭП и ПГБ при умеренных температурах показало, что эти полимеры мало активны по отношению к кислороду (рис. 4). По-видимому, это связано с тем, что первый в процессе термоокисления способен сшиваться, а последний является высококристаллическим полимером (степень кристалличности до 80 %) и, следовательно, мало проницаем для кислорода [16]. В то же время смеси этих полимеров характеризуются высокой скоростью окисления (рис. 5).

Кинетика их окисления (рис. 4) описывается S-образной кривой, характерной для цепного процесса с вырожденным разветвлением кинетических цепей [9, 16] и имеет явно выраженные начальные участки замедленного окисления (периоды индукции) и ускоренную стадию разветвления. За период индук-

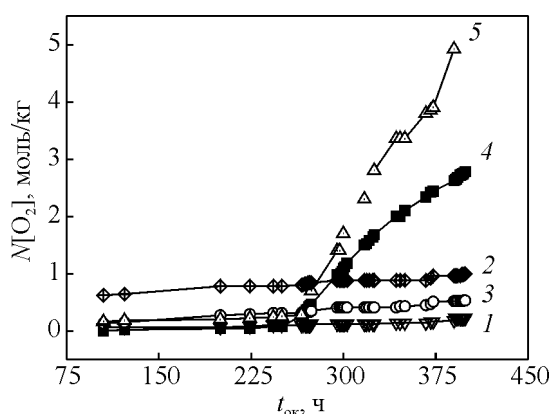


Рис. 4. Кинетические кривые поглощения кислорода в процессе окисления ПГБ (1), СКЭП (2) и их смесей, содержащих ПГБ, %: 3 – 70, 4 – 50, 5 – 30. $T_{ок} = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 600\text{ мм рт. ст.}$

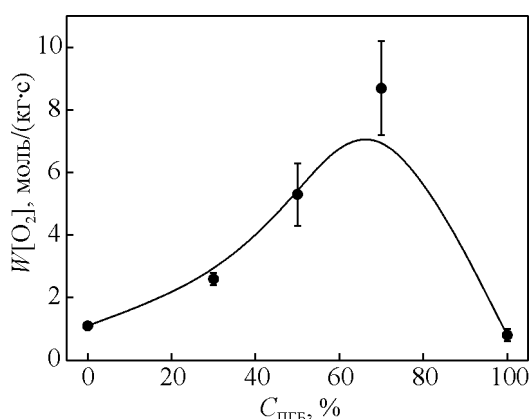


Рис. 5. Зависимость скорости окисления смесей СКЭП – ПГБ от концентрации ПГБ при $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, давлении кислорода 600 мм рт. ст. , времени окисления 400 ч .

ции $\tau_{инд}$ принято время, соответствующее переходу от медленной стадии окисления к быстрой, и определяется как отрезок, отсекаемый на оси времени t линейной анаморфозой кинетической кривой, представленной в координатах $(\Delta N_{O_2}^{0,5} - t_{ок})$.

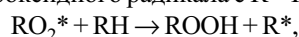
Как следует из рис. 5, скорость окисления смесей зависит от их состава имеет максимум в области концентраций ПГБ 50 – 70 %. Такое поведение зависимости скорости окисления от состава смесей обусловлено, несомненно, динамикой формирования граничных полимерных слоев с аморфизованной структурой, высоко проницаемой для кислорода.

Очевидно, что отличие кинетических параметров окисления смесей от чистых полимеров обусловлено особенностями влияния их структуры на стадии цепного окисления.

Известно, что под действием высокой температуры происходит деструкция ПГБ с образованием низкомолекулярных радикалов [17]. При этом скорость

распада равна $W_d = k_d[\text{ПГБ}]$, где k_d — константа скорости деструкции ПГБ. Таким образом, на начальной стадии окисления происходит накопление низкомолекулярных радикалов ПГБ (rO_2^*) со скоростью W_d . Очевидно, что низкомолекулярные радикалы будут инициировать кинетические цепи окисления СКЭП со скоростью $Wi = fi W_d$ или $Wi = fi k_d[\text{ПГБ}]$, где fi — эффективность инициирования, коэффициент зависящий от структурных параметров [6]. Можно предположить, что уменьшение $\tau_{инд}$ (рост начальной скорости окисления), наблюдаемый в смесях по мере роста содержания ПГБ, обусловлен ростом первичной скорости инициирования Wi . Следует отметить, что различие в структуре ПГБ в смесях разного состава скорее всего будет оказывать влияние на fi и скорость переноса радикала в эластомерную фазу, которая зависит от площади контакта между фазами [11].

Картина меняется на более глубокой стадии окисления. Окисление смесей ПГБ–СКЭП протекает в кинетическом режиме. Поэтому лимитирующими стадиями процесса является стадия взаимодействия пероксидного радикала с R – H связью:



которая зависит от сегментальной подвижности макромолекул и связана со структурными параметрами смесей.

Данные, полученные при анализе структуры смесей с помощью ИК-спектроскопии, показали, что с увеличением содержания фазы ПГБ в смесях существенно падает величина логарифма отношения оптических полос, соответствующих колебаниям метиленовых групп в основной полимерной цепи в соответствии с выражением [18]:

$$W = \lg \left[\frac{D_{720}\beta}{D_{620}(1-\beta)} \right] + 2,$$

где β — доля СКЭП, D_{720} — оптическая плотность структурно-чувствительной полосы СКЭП; D_{620} — оптическая плотность структурно-чувствительной полосы ПГБ.

Это свидетельствует о нарушении стереореглярности полимерных цепей в смесях вблизи границы раздела фаз, которое может возникать при формировании смесевых пленок из-за разницы в коэффициентах термического расширения.

Высокие реакционные способности смесей при содержании ПГБ 50 – 70 %, по нашему мнению, обусловлены наличием протяженного межфазного слоя (или граничного слоя), имеющего дефектную структуру. Подобная структура полимерных смесей может проявляться, как правило, в области обращения фаз или близкому к нему составу, когда

осуществляется наибольший контакт между фазами [4, 12, 19]. Как известно [12, 19–22], межфазный слой характеризуется “рыхлой” структурой с пониженной по сравнению с объемом компонентов плотностью. Это обеспечивает высокую подвижность сегментов макромолекул и высокие проницаемость и растворимость кислорода на границе раздела фаз и вблизи нее, что увеличивает скорость радикально цепных реакций окисления. Это подтверждается результатами нашей работы [15–17, 20, 21, 23], где было проведено сопоставление кинетических кривых изменения степени кристалличности ПГБ в процессе окисления смесей со СКЭП. Мы показали, во-первых, что окислительная деструкция на начальном этапе окисления способствует отжигу кристаллитов, и только на более глубокой стадии окисления происходит их разрушение. Об этом свидетельствуют рост кристалличности в начале окисления и его падение на глубокой стадии. Во-вторых, самое значительное падение кристалличности наблюдается у образцов, содержащих от 50 до 70 % ПГБ. Очевидно, что наиболее высокие скорости окисления этих образцов соответствуют наибольшей скорости термодеструкции.

Выводы

Площадь граничной поверхности между фазами оказывает определяющее влияние на формирование кристаллической структуры ПГБ в смесях со СКЭП.

Смеси с содержанием ПГБ не более 40 %, то есть, области не достигшие инверсии фаз, обладают удовлетворительными физико-механическими свойствами.

Материалы на основе ПГБ и СКЭП имеют высокую стойкость к окислению в условиях эксплуатации систем доставки физиологических сред.

Разработанные материалы могут успешно применяться при создании элементов транспортирующих устройств доставки физиологических жидкостей, уплотнительных элементов средств переливания крови и лекарств и др.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 13-02-12407 ОФИ_м2 и РФФИ № 15-59-32401 РТ-оми).

Литература

1. Modjarrad K, Ebnesajjad S. (Eds.) Handbook of polymer applications in medicine and medical devices. Oxford – San Diego: Elsevier, 2014, 348 p.
2. Wysocki C. Reinforcement of ethylene propylene rubber (EPR) and ethylene propylene diene rubber (EPDM) by zinc dimethacrylate. University of Akron, Department of Polymer Science, 2006, 588 p.

3. Gahleitner M., Grein C., Blell R., Wolfschwenger J., Koch T., Ingolic E. Sterilization of propylene/ethylene random copolymers: Annealing effects on crystalline structure and transparency as influenced by polymer structure and nucleation. eXPRESS Polymer Letters, 2011, v. 5, no. 9, pp. 788 – 798.
4. Utracki, L.A., Wilkie Ch. (Eds.) Polymer Blends Handbook. Dordrecht: Springer, 2014, 675 p.
5. Chen G., Wang Y. Medical applications of biopolyesters polyhydroxyalkanoates. Chinese Journal of Polymer Science, 2013, v. 31, iss. 5, p. 719 – 736.
6. Paul D.R., Bucknall C.B. (Eds.) Polymer Blends: Formulation and Performance. Wiley, 2000, 1224 p.
7. Ibrahim B.A., Kadum K.M. Morphology studies and mechanical properties for PS/SBS Blends. International Journal of Engineering & Technology, 2012, v. 12, no. 3, p. 19 – 27.
8. Shiha R.-S., Kuoc S.-W., Changb F.-C. Thermal and mechanical properties of microcellular thermoplastic SBS/PS/SBR blend: effect of crosslinking. Polymer, 2011, v. 52, no. 3, p. 752 – 759.
9. Шляпников Ю.А., Кирюшкин Ю.А., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986, 256 с.
10. Пейнтер П., Коулмен М., Кеннинг Дж. Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам. М.: Мир, 1986, 580 с.
11. Ol'khov A.A., Vlasov S.V., Shibryaeva L.S., Litvinov I.A., Tarasova N.A., Kosenko R.Yu., Iordanskii A.L. Structural features of LDPE–poly(3-hydroxybutyrate) blends. Polymer Science, Ser. A, 2000, v. 42, no. 4, p. 447 – 452.
12. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980, 304 с.
13. Thomas S., Joseph K, Malhotra S.K., Goda K., Sreekala M.S. (Eds.) Polymer Composites. Vol. 1. Wiley-VCH Verlag Gmb. 2012.
14. Ol'khov A.A., Tertyshnaya Yu.V., Shibryaeva L.S., Iordanskii A.L., Zaikov G.E. The structure and properties of blends of Poly(3-hydroxybutyrate) with an Ethylene-Propylene Copolymer. P. 315-322. In book: Orlicki R., Cienciala C., Krylova L.P., Pielichowski J., Zaikov G.E. (Eds.). Pharmaceutical and medical biotechnology. New perspectives. New York: Nova Science Publishers, 2013. 407 p.
15. Olkhov A.A., Shibryaeva L.S., Iordanskii A.L., Zaikov G.E. Thermal oxidation of self-degradable composite films based on low-density polyethylene. Journal of Applied Polymer Science, 2004, v. 92, no. 3, p. 1392 – 1396.
16. Ольхов А.А., Шибряева Л.С., Иорданский А.Л., Власов С.В., Логинова С.А. Влияние дисперсности полигидроксibuтирата на термоокисление саморазрушающихся композиционных пленок на основе ПЭНП. Пластические массы, 2000, № 4, с. 18 – 22.
17. Shibryaeva L.S., Iordanskii A.L., Olkhov A.A., Zaikov G.E. Thermal oxidation of self-degradable composite films based on LDPE. Oxidation Communications, 2005, v. 28, no. 2, p. 442 – 450.
18. Шибряева Л.С., Ольхов А.А., Кузнецова Е.А., Власов С.В., Иорданский А.Л. Структура и термодеструкция материалов на основе сополимера винилового спирта с ванилацетатом и полигидроксibuтирата. Пластические массы, 2009, № 12, с. 27 – 31.

19. Гиллет Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. М.: Химия, 1988, 435 с.
20. Шибряева Л.С., Ольхов А.А., Тертышная Ю.В. Особенности деструкции смесей полимеров с поли-3-оксипропаном. Структурные эффекты. Пластические массы, 2010, № 9, с. 49 – 57.
21. Тертышная Ю.В., Ольхов А.А., Шибряева Л.С. Механические свойства и структура смесей поли-3-оксипропана и двойного этиленпропиленового сополимера. Пластические массы, 2002, № 2, с. 10 – 11.
22. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980, 260 с.
23. Shibryaeva L.S., Tertyshnaya Yu.V., Olkhov A.A., Sidorova O.G., Iordanskii A.L. Thermooxidation and structural features of blends based on poly(3-hydroxybutyrate) and an ethylene-propylene copolymer. Polymer Science. Ser. A, 2003, v. 45, no. 5, p. 470 – 474.
12. Kuleznev V.N. Smesi polimerov [Mixtures of the polymers]. Moscow, Chemistry, 1980, 304 p.
13. Thomas S., Joseph K., Malhotra S.K., Goda K., Sreekala M.S.(Eds.) Polymer Composites. Vol. 1. Wiley-VCH Verlag Gmb. 2012.
14. Ol'khov A.A., Tertyshnaya Yu.V., Shibryaeva L.S., Iordanskii A.L., Zaikov G.E. The structure and properties of blends of Poly(3-hydroxybutyrate) with an Ethylene-Propylene Copolymer. pp. 315 – 322. In book: Orlicki R., Cienciala C., Krylova L.P., Pielichowski J., Zaikov G.E. (Eds.). Pharmaceutical and medical biotechnology. New perspectives. New York: Nova Science Publishers, 2013, 407 p.
15. Olkhov A.A., Shibryaeva L.S., Iordanskii A.L., Zaikov G.E. Thermal oxidation of self-degradable composite films based on low-density polyethylene. Journal of Applied Polymer Science, 2004, V. 92, no. 3, pp. 1392 – 1396.
16. Ol'khov A.A., Shibryayeva L.S., Iordanskiy A.L., Vlasov S.V., Loginova S.A. Vliyaniye dispersnosti poligidroksibutirata na termookisleniye samorazrushayushchikh-sya kompozitsionnykh plenok na osnove PENP [Effect of polyhydroxybutyrate dispersion on thermal oxidation of biodegradable composite films based on LDPE]. Plasticheskiye massy – Plastics, 2000, no. 4. pp. 18 – 22.
17. Shibryaeva L.S., Iordanskii A.L., Olkhov A.A., Zaikov G.E. Thermal oxidation of self-degradable composite films based on LDPE. Oxidation Communications, 2005, vol. 28, no. 2, pp. 442 – 450.
18. Shibryayeva L.S., Ol'khov A.A., Kuznetsova Ye.A., Vlasov S.V., Iordanskiy A.L. Struktura i termodestruktsiya materialov na osnove sopolimera vinilovogo spirta s vinilatsetatom i poligidroksibutirata [The structure and thermal degradation of materials based on a copolymer of vinyl alcohol and vinyl acetate and polyhydroxybutyrate]. Plasticheskiye massy – Plastics, 2009, no. 12, pp. 27 – 31.

References

1. Modjarrad K, Ebnesajjad S. (Eds.) Handbook of Polymer Applications in Medicine and Medical Devices. Oxford - San Diego. Elsevier, 2014, 348 p.
2. Wysocki C. Reinforcement of Ethylene Propylene Rubber (EPR) and Ethylene Propylene Diene Rubber (EPDM) by Zinc Dimethacrylate. University of Akron, Department of Polymer Science, 2006, 588 p.
3. Gahleitner M., Grein C., Blell R., Wolfschwenger J., Koch T., Ingolic E. Sterilization of propylene/ethylene random copolymers: Annealing effects on crystalline structure and transparency as influenced by polymer structure and nucleation. eXPRESS Polymer Letters, 2011, vol. 5, no.9, pp. 788 – 798.
4. Utracki, L.A., Wilkie Ch. (Eds.) Polymer Blends Handbook. Dordrecht: Springer, 2014, 675 p.
5. Chen G., Wang Y. Medical applications of biopolyesters polyhydroxyalkanoates. Chinese Journal of Polymer Science, 2013, vol. 31, iss. 5, pp. 719 – 736.
6. Paul D.R., Bucknall C.B. (Eds.) Polymer Blends: Formulation and Performance. Wiley, 2000, 1224 p.
7. Ibrahim B.A., Kadum K.M. Morphology Studies and Mechanical Properties for PS/SBS Blends. International Journal of Engineering & Technology, 2012, vol. 12, no. 3, pp. 19 – 27.
8. Shiha R.-S., Kuoc S.-W., Changb F.-C. Thermal and mechanical properties of microcellular thermoplastic SBS/PS/SBR blend: effect of crosslinking. Polymer, 2011, vol. 52, no. 3, pp. 752 – 759.
9. Shlyapnikov Yu.A., Kiryushkin Yu.A., Mar'in A.P. Antiokislitel'naya stabilizatsiya polimerov [Antioxidation stabilization of polymers]. Moscow, Chemistry, 1986, 256 p.
10. Painter P., Coleman M., Koenig J. The theory of vibrational spectroscopy and its application to polymeric materials. New York: John Wiley, 1982, 530 p.
11. Ol'khov A.A., Vlasov S.V., Shibryaeva L.S., Litvinov I.A., Tarasova N.A., Kosenko R. Yu., Iordanskii A.L. Structural features of LDPE–poly(3-hydroxybutyrate) blends. Polymer Science, Ser. A, 2000, vol. 42, no. 4, pp. 447 – 452.
21. Tertyshnaya Yu.V., Ol'khov A.A., Shibryayeva L.S. Mekhanicheskiye svoystva i struktura smesey poli-3-oksibutirata i dvoynogo etilenpropilenovogo sopolimera [Mechanical properties and structure of the mixtures of poly-3-hydroxybutyrate and dual ethylene copolymer]. Plasticheskiye massy – Plastics, 2002, no. 2, pp. 10 – 11.
22. Lipatov Yu.S. Mezhfaznyye yavleniya v polimerakh [Interphase phenomena in polymers]. Kiev, Naukova dumka, 1980, 260 p.
23. Shibryaeva L.S., Tertyshnaya Yu.V., Olkhov A.A., Sidorova O.G., Iordanskii A.L. Thermooxidation and structural features of blends based on poly(3-hydroxybutyrate) and an ethylene-propylene copolymer. Polymer Science. Ser. A, 2003, vol. 45, no. 5, pp. 470 – 474.

Статья поступила в редакцию 26.05.2015 г.

Ольхов Анатолий Александрович — Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова (г. Москва, 117997 Стремянный пер., 36); Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (г. Москва, 119991 ул. Косыгина, 4), кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник, специалист в области биополимерных материалов, химии и технологии переработки полимеров. E-mail: aolkhov72@yandex.ru.

Гольдштрах Марианна Александровна — Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, кандидат химических наук, научный сотрудник, специалист в области аналитической химии.

Шибряева Людмила Сергеевна — Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН (г. Москва, 119991 ул. Косыгина, 4), доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, специалист в области окисления и кристаллизации полимеров.

Тертышная Юлия Викторовна — Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН (г. Москва, 119991 ул. Косыгина, 4), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области окисления и кристаллизации полимеров.

Иорданский Алексей Леонидович — Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (г. Москва, 119991 ул. Косыгина, 4), доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией, специалист в области в области диффузионных свойств полимеров.

Perspective biomaterials based on polyhydroxybutyrate and ethylene-propylene copolymer for transport physiological medium: the phase structure

A. A. Olkhov, M. A. Goldshtrakh, L. S. Shibryaeva, Yu. V. Tertyshnaya, A. L. Iordansky

The article studied the structure of perspective biomaterials based on blends of polyhydroxybutyrate and double ethylene-propylene copolymer. For the analysis of complex mixtures used structure-sensitive methods: physical-mechanical, scanning electron microscopy and differential scanning calorimetry. The average size of the dispersed phase. It is shown that when the content of 30 – 50 wt. % of polyhydroxybutyrate. phase inversion is observed, which affects the reactivity of the mixtures to oxygen: oxidation rate of the mixtures of this composition increases, which is due to the presence of the interfacial layer.

Keywords: polymer mixture, polyhydroxybutyrate, double ethylene copolymer, thermal oxidation mixtures, structure.

Ol'khov Anatoly — Plekhanov Russian University of Economics (Stremyanny per. 36 117997 Moscow), N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS (Kosygina street 4, 119991 Moscow), Ph. D, assoc., senior researcher, expert in biopolymer materials, chemistry and technology of polymer processing. E-mail: aolkhov72@yandex.ru.

Goldshtrakh Marianna — N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS (Kosygina street 4, 119991 Moscow), Ph.D., researcher, expert in analytical chemistry.

Shibryaeva Lyudmila — Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS (Kosygina street 4, 119991 Moscow), DrSci (Chem), professor, leading researcher, expert in oxidation and crystallization of polymers.

Tertyshnaya Yuliya — Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS (Kosygina street 4, 119991 Moscow), Ph.D., senior researcher, expert in oxidation and crystallization of polymers.

Iordanskii Alexey — N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS (Kosygina street 4, 119991 Moscow), DrSci (Chem), professor, head of the laboratory, expert in diffusion properties of the polymers.