

**К ВОПРОСУ ОБ ОЦЕНКЕ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ  
ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ****Ткаченко Л.М., Хиль Я. Ю., Осипович А.А., Щербина Л.А.****Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий  
г. Могилев, Республика Беларусь**

Полимеры, пригодные для создания различных изделий, подвергающихся распаду под воздействием фактором окружающей среды и биологических сред, в последние десятилетия привлекают все большее внимание. Это связано с расширением сфер использования таких изделий в первую очередь в виде имплантатов, рассасывающихся в организме, а также в виде различной упаковки, отходы которой не оказывают отрицательного влияния на состояние окружающей среды. Острая потребность в таких деградируемых полимерах привела к значительному расширению исследовательских работ в данной области, которые в целом ряде случаев вышли на уровень промышленной реализации. В то же время технологическое развитие в данном направлении нуждается в расширении спектра исследований по созданию и сопровождению химических и биотехнологических процессов производства и рециклинга полимеров, пригодных для создания биodeградируемых изделий.

Не менее важной научной задачей является изучение взаимодействия биodeградируемых систем различного назначения с биологическими средами и продуктами питания. Последние, зачастую, также являются очень активными факторами биологического воздействия на полимерные упаковочные материалы.

Данное исследование является развитием серии работ по сравнительной оценке относительной гидролитической стабильности ряда гранулированных полимеров, широко используемых при производстве упаковочных материалов и тары. Одним из простейших вариантов оценки деструкции образцов полимерных материалов является изменение их массы. В частности, представляют интерес данные по потере массы (при длительном пребывании в водных средах) полимерными материалами (в форме гранул размером 2÷3 мм) на основе поликонденсационных полимеров с коммерческими аббревиатурами: ПЛА (поли[L-лактид]), ПЭТ (полиэтилентерефталат) марок ПЭТ-SF2 и ПЭТ-SN, ПБТ (полибутилентерефталат), ПЭТ-G (полиэтилентерефталат-гликоль), ПА-6 (партия 2012 г) (поликапроамид) и ПА-6 (партия 2016 г). В качестве водных сред использовали 0,1 н, 0,01 н, 0,001 н и 0,0001 н растворы гидроксида натрия, а также 0,1 н, 0,01 н, 0,001 н и 0,0001 н растворы соляной кислоты.

Показано, что процесс деструкции в водной среде рассматриваемых образцов полимерных материалов при температуре 20 °С, оцениваемый по изменению их массы, практически не фиксируется. При повышении температуры до 36,6 °С отмечается активизация потери массы образцами ПЛА в 0,1 н водном растворе NaOH (рисунок 1). При этом образцы остальных полимерных материалов сохраняют относительную стабильность своей массы в щелочной среде. В 0,1 н водном растворе HCl образцы ПЛА также деструктируют (рисунок 2), но менее активно, чем в 0,1 н водном растворе NaOH. При этом активность деструкции сложного полиэфира ПЛА в кислой среде больше, чем деструкции гетероцепных полимеров, содержащих амидные группировки, – ПА-6 (рисунок 2).

Таким образом, из всех рассматриваемых образцов полимерных материалов наименьшую гидролитическую устойчивость проявили материалы на основе ПЛА. Минимальная скорость деструкции ПЛА наблюдается в нейтральной среде. Поэтому, с целью более детального анализа механизма гидролитической деструкции ПЛА, была проведена дополнительная серия работ по изучению его деструкции в нейтральной среде при температурах 20 °С, 36,6 °С, 60 °С и 100 °С. В ходе этой работы анализировали не только изменение массы образцов ПЛА, но и кислотного числа образцов ПЛА; количества

выделяющихся из ПЛА в водную среду продуктов гидролитической деструкции (методом ацидометрического титрования); приведенной вязкости ПЛА (методом капиллярной вискозиметрии его разбавленных растворов, как показателя молекулярной массы); эффективной вязкости расплава ПЛА (методом ротационной вискозиметрии).

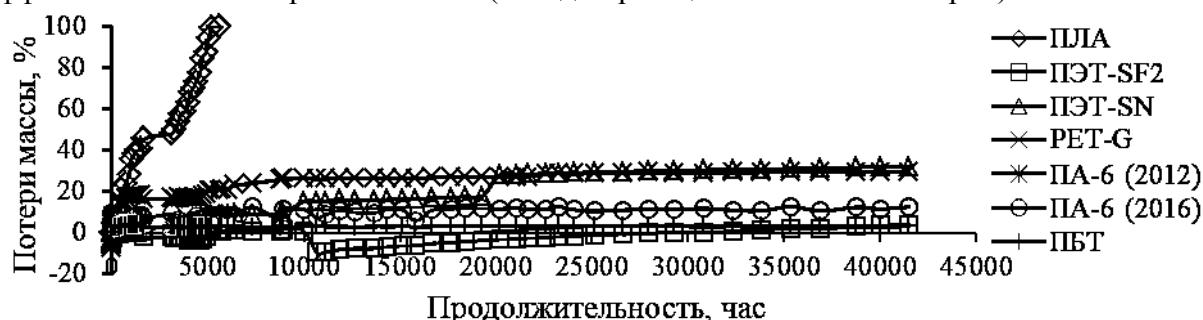


Рисунок 1 – Динамика потери массы образцами полимерных материалов в 0,1 н водном растворе гидроксида натрия при температуре 36,6 °C

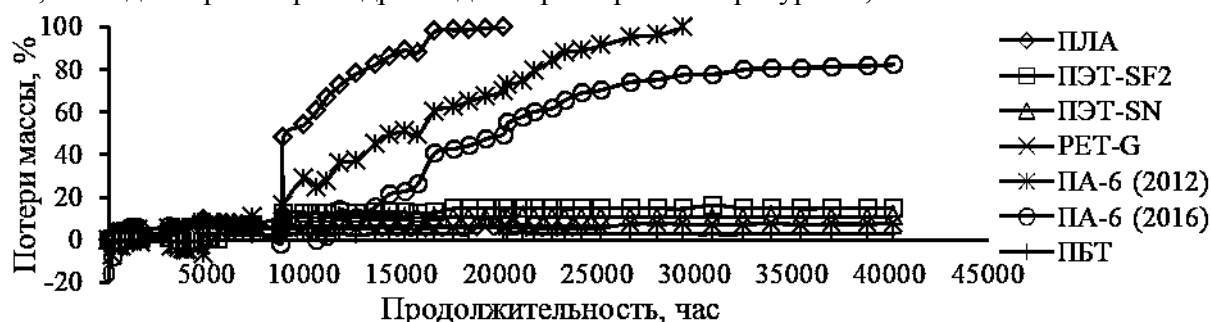


Рисунок 2 – Динамика потери массы образцами полимерных материалов в 0,1 н водном растворе соляной кислоты при температуре 36,6 °C

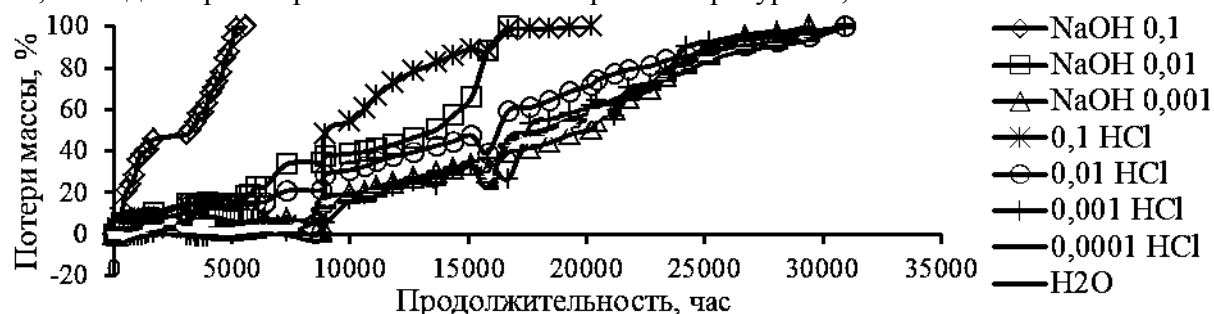


Рисунок 3 – Динамика потери образцами ПЛА в водных средах при температуре 36,6 °C

Анализ изменения приведенной вязкости образцов ПЛА, находящихся до 15800 ч в водной среде показал, что деструкция ПЛА при 20 °C протекает чрезвычайно медленно. Ранние стадии процесса деструкции ПЛА при 20 °C удалось оценить по изменению кислотности водной среды, в которой находились образцы ПЛА. Активность процесса деструкции ПЛА заметно возрастает с повышением температуры водной среды до 36,6 °C. Очень активно данный процесс протекает при температурах 60 °C и 100 °C. В частности, приведенная вязкость ПЛА, находившегося в водной среде при 60 °C, снижается с 1,8 до 0,3 дл/г за 1000 часов, а находившегося при 100 °C – за 10 часов. Таким образом, повышение температуры деструкции с 60 °C до 100 °C ускоряет процесс гидролитической деструкции ПЛА в водной среде примерно в 100 раз.

По результатам проведенной работы, на примере изучения деструкции ПЛА в водных средах, можно констатировать, что из апробированных показателей процесса гидролитической деструкции гетероцепных полимеров наиболее чувствительными и объективными, видимо, могут быть молекулярно-массовые характеристики, эффективная вязкость, а также накопление продуктов деструкции в водной среде.