



DOI: <https://doi.org/10.15688/jvolsu10.2017.1.3>

УДК 544.23
ББК 35.06

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СТРУКТУРУ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА

Анатолий Александрович Ольхов

Кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник
лаборатории перспективных композиционных материалов и технологий,
Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова
Стремянный пер., 36, 117997 г. Москва, Российская Федерация;
научный сотрудник,
Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН
aolkhov72@yandex.ru
ул. Косыгина, 4, 119991 г. Москва, Российская Федерация

Алексей Леонидович Иорданский

Доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией диффузионных явлений в полимерных системах,
Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН
icr@chph.ras.ru
ул. Косыгина, 4, 119991 г. Москва, Российская Федерация

Анатолий Александрович Ищенко

Доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой аналитической химии,
Московский государственный университет тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова
analyt@mitht.ru
просп. Вернадского, 86, 119571 г. Москва, Российская Федерация

Геннадий Ефремович Заиков

Доктор химических наук, профессор,
заведующий отделом полимеров,
Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН
chembio@sky.chph.ras.ru
ул. Косыгина, 4, 119334 г. Москва, Российская Федерация

Аннотация. В работе установлено, что с ростом полярности растворителя происходит совершенствование кристаллической структуры и уменьшение доли аморфной фазы полигидроксибутирата. Показано, что доля дефектной кристаллической фазы в пленках полигидроксибутирата прямо пропорциональна величине энергии когезии растворителя.

Ключевые слова: полигидроксибутират, параметры растворителя, структура, полярность, аморфная фаза.

Введение

Для придания изделиям из полимерных материалов необходимого комплекса эксплуатационных свойств применяют различные виды химической, физической или физико-химической модификации на стадии подготовки сырья или в процессе формования изделия. При этом происходит радикальное изменение структуры полимерного материала на различных уровнях структурной организации [3].

В связи с этим возникает необходимость в установлении взаимосвязи между факторами воздействия и изменении параметров структуры полимерного материала. Установление такой взаимосвязи позволяет целенаправленно изменять свойства полимерной системы в зависимости от области применения данного изделия.

Как правило, большинство биополимеров бактериального происхождения очень чувствительно к повышенной температуре, поэтому формование изделий из них осуществляют из раствора.

Это особенно важно для изделий медицинского назначения, например, матриц для контролируемого высвобождения лекарственных препаратов, поскольку введение лекарства в полимер осуществляется в основном через раствор [5].

Одним из прогрессивных полимеров, применяющихся в медицине, является поли-(3-гидроксибутират) (далее – ПГБ). Этот бактериальный биополимер обладает высокой кристаллическостью [6].

Поэтому, изменяя степень кристаллическости полимера на стадии формирования пленок из раствора, можно регулировать в широких пределах их транспортные свойства [7].

Цель данной работы состояла в определении влияния растворителей различной полярности на формирование структуры ПГБ- пленок.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования служили поли(3-гидроксибутират) (ПГБ) Lot M - 0997 (Германия, Biomer), $M_n = 250$ тыс. Растворители химически чистые – диоксан, хлороформ, муравьиная кислота и дихлорэтан. ПГБ растворяли в указанных растворителях при температуре 90 °С и высаживали на стеклянную поверхность. Для удаления остаточного растворителя сформированные пленки подвергали термообработке при остаточном давлении (0,2 атм.) при температуре 110 °С в течение 30 минут.

Исследование структуры пленок проводили методом ДСК при скорости сканирования 20 °С / мин с помощью дифференциального сканирующего калориметра фирмы «Mettler» (USA).

Экспериментальная часть

На рисунке 1 представлены типичные термограммы нагревания ПГБ-пленок.

Из анализа термограмм следует, что после обработки растворителями исходная структура ПГБ нарушается: появляется аморфная фаза, характеризующаяся явно выраженным переходом стеклования, и возникает мелкокристаллическая модификация, или области с нарушенной кристаллическостью. Об этом свидетельствует появление низкотемпературного пика плавления.

В таблице представлены теплофизические показатели пленок на основе ПГБ и параметры растворителей.

Из таблицы видно, что с ростом дипольного момента растворителя происходит совершенствование (упорядочение) кристаллической фазы ПГБ. Об этом свидетельствует рост температуры плавления полимера (см. рис. 2).

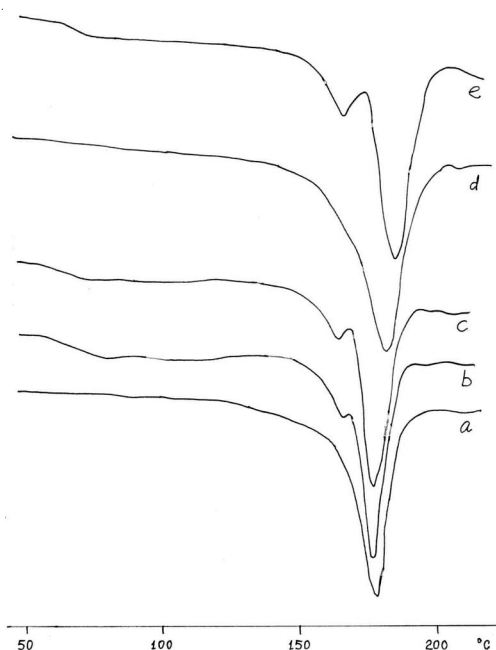


Рис. 1. Термограммы нагревания пленок на основе ПГБ:
a – исходный полимер; *b* – отлитые из диоксана; *c* – отлитые из хлороформа;
d – отлитые из муравьиной кислоты; *e* – отлитые из дихлорэтана

Теплофизические характеристики ПГБ-пленок из различных растворителей

Вид растворителя	параметры полимерных пленок				параметры растворителя	
	ΔG_m , Дж/г	T_m , °C	T_g , °C	ΔC_p , Дж/г · К	μ , D	$e^{1/2}$
Диоксан	-0,076	174,3	63,0	0,39	0,45	10,05
Хлороформ	-0,140	175,6	53,9	0,24	1,15	9,30
Муравьиная кислота	-0,106	176,2	–	–	1,40	13,50
Дихлорэтан	-0,173	178,5	74,0	0,10	2,06	9,00

Примечание. ΔG_m , Дж/г – энергия Гиббса плавления; T_m , °C – температура плавления; T_g , °C – температура стеклования; ΔC_p , Дж/г · К – удельная теплоемкость; μ , D – дипольный момент [1; 4]; $e^{1/2}$ – плотность энергии когезии [9].

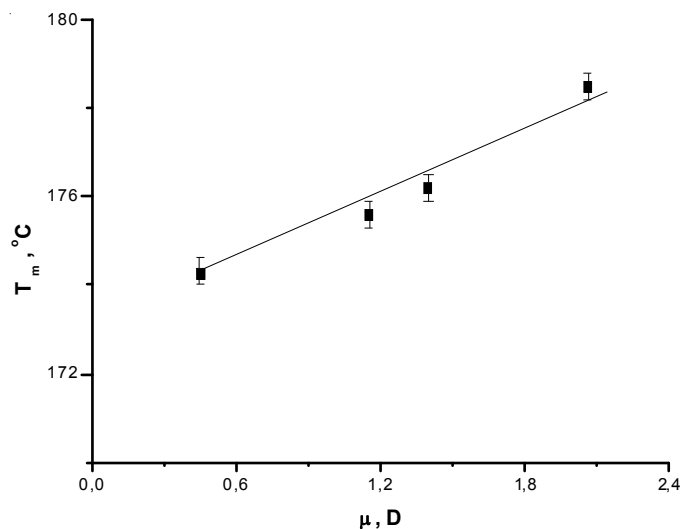


Рис. 2. Зависимость температуры плавления ПГБ (T_m) от дипольного момента растворителей (μ)

Одновременно с этим уменьшается теплоемкость ПГБ. Это может быть связано с уменьшением доли аморфной фазы полимера.

Молекула ПГБ содержит в основной цепи сложноэфирную группу, способную вступить во взаимодействие с полярными молекулами растворителя [10].

При этом возможно изменение конформации макромолекул в кристаллических и аморфных областях полимера под воздействием молекул растворителя. Структура кристаллитов вследствие этого стабилизируется, а макромолекулы в аморфной фазе теряют гибкость. Данные эффекты были выявлены авторами [8], исследовавшими влияние молекул воды на пленки из ПГБ. Они установили, что под воздействием полярных молекул воды реализуется связь между звеньями соседних цепей, приводящая к стабилизации кристаллической структуры полимера. Формирующаяся на границе кристаллитов сетка водородных связей способствует более ярко выраженной ориентации кристаллитов в матрице полимера.

В рассматриваемом ряду растворителей, имеющих дипольный момент ниже или выше (дихлорэтан), чем у воды (1,84 D) [2], вышеописанные явления могут протекать в меньшей степени вследствие наличия в пленках ПГБ кристаллитов с дефектной структурой, имеющих пониженную температуру плавления (см. рис. 1).

Резюмируя все вышесказанное, можно заключить, что с увеличением полярности растворителя увеличивается его способность вступать во взаимодействие с полярными группами ПГБ. В результате этого взаимодействия происходит совершенствование кристаллитов и уплотнение аморфной фазы полимера в процессе формирования пленки.

В работе также было установлено, что характер изменения энергии Гиббса плавления кристаллической фазы ПГБ и величина плотности энергии когезии молекул растворителя практически тождественны в определенной последовательности (см. таблицу).

Известно, что величина плотности энергии когезии характеризует степень межмолекулярного взаимодействия в веществе [9].

Из таблицы следует, что с уменьшением степени межмолекулярного взаимодействия в растворителе увеличивается беспорядок в кри-

сталлической фазе пленок ПГБ, характеризующийся уменьшением энергии Гиббса плавления.

Другими словами, чем меньше межмолекулярное взаимодействие в растворителе, тем выше подвижность его молекул, а следовательно, выше скорость их перехода в паробразную фазу (испарение).

Вследствие различной скорости фазового перехода молекул рассматриваемых растворителей формирование пленок ПГБ протекает по-разному. Это выражается в степени завершенности процесса кристаллизации и параметрах кристаллической структуры полимера.

Выводы

На основании проведенных исследований можно сформулировать следующие выводы:

1. С увеличением полярности растворителя происходит совершенствование кристаллической структуры и уменьшение доли аморфной фазы ПГБ.
2. С уменьшением степени межмолекулярного взаимодействия в растворителе растет доля дефектной кристаллической фазы в ПГБ-пленках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краткая химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 1. – М. : Сов. энцикл., 1961. – 631 с.
2. Краткий справочник физико-химических величин. – Л. : Химия, 1983. – 232 с.
3. Крыжановский, В. К. Прикладная физика полимерных материалов / В. К. Крыжановский, В. В. Бурлов. – СПб. : СПбГТИ (ТУ), 2001. – 261 с.
4. Справочник химика : в 7 т. / под ред. Б. П. Никольского. – М. : Химия, 1961–1968.
5. Структура и пролонгированный транспорт в системе биodeградируемой поли(3-гидроксипутират) – лекарственное вещество / Е. Л. Иванцова, Р. Ю. Косенко, А. Л. Иорданский [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 2012. – № 54 (2). – С. 215–223.
6. Транспорт воды как структурно-чувствительный процесс, характеризующий морфологию биodeградируемых полимерных систем / А. Л. Иорданский, Ю. Н. Панкова, Р. Ю. Косенко, А. А. Ольхов // Химическая и биологическая кинетика. Новые горизонты. – М. : Химия, 2005. – Т. 1. – С. 640–657.
7. Iordanskii A. L., Kamaev P. P., Hanggi U. J. // Journal of Applied Polymer Science. – 2000. – Vol. 76, № 6. – P. 475.

8. Iordanskii A. L., Kamaev P. P., Zaikov G. E. // *Oxidation Communications*. – 1998. – Vol. 21, № 3. – P. 305.

9. Physik der Kunststoffe / Hrsg. W. Holzmüller, K. Altenburg. – Berlin : Akademie – Verlag, 1961. – 652 S.

10. Yokouchi M., Chatani Y., Tadokoro H [et. al.] // *Polymer*. – 1973. – Vol. 14, № 6. – P. 267.

REFERENCES

1. *Kratkaya khimicheskaya entsiklopediya. V 5 t. T. 1.* [Brief Chemical Encyclopedia. In 5 vols. Vol. 1]. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1961. 631 p.

2. *Kratkiy spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin* [Brief Reference Book of Physico-Chemical Variables]. Leningrad, Khimiya Publ., 1983. 232 p.

3. Kryzhanovskiy V.K., Burlov V.V. *Prikladnaya fizika polimernykh materialov* [Applied Physics of Polymeric Materials]. Saint Petersburg, SPbGTI Publ., 2001. 261 p.

4. Nikolskiy B.P., ed. *Spravochnik khimika* [Chemist's Handbook]. Moscow, Khimiya Publ., 1961-1968.

5. Ivantsova E.L., Kosenko R. Yu., Iordanskiy A.L., et al. *Struktura i prolongirovanny transport v sisteme*

biodegradiruemoy poli(3-gidroksibutirat) – lekarstvennoe veshchestvo [Structure and Prolonged Transportation in the System of Biodegradable Poly(3-hydroxybutyrate) – Medicinal Substance]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. A*, 2012, no. 54 (2), pp. 215-223.

6. Iordanskiy A.L., Pankova Yu.N., Kosenko R. Yu., Olkhov A.A. *Transport vody kak strukturno-chuvstvitelnyy protsess, kharakterizuyushchiy morfologiyu biodegradabelnykh polimernykh sistem* [The Transportation of Water as Structurally Sensitive Process Characterizing Morphology of Biodegradable Polymer Systems]. *Khimicheskaya i biologicheskaya kinetika. Novye gorizonty* [Chemical and Biological Kinetics. New Horizons]. Moscow, Khimiya Publ., 2005, vol. 1, pp. 640-657.

7. Iordanskiy A.L., Kamaev P.P., Hanggi U.J. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, vol. 76, no. 6, p. 475.

8. Iordanskiy A.L., Kamaev P.P., Zaikov G.E. *Oxidation Communications*, 1998, vol. 21, no. 3, p. 305.

9. Holzmüller W., Altenburg K., eds. *Physik der Kunststoffe*. Berlin, Akademie Verlag, 1961. 652 p.

10. Yokouchi M., Chatani Y., Tadokoro H, et. al. *Polymer*, 1973, vol. 14, no. 6, p. 267.

EFFECT OF SOLVENT'S POLARITY ON THE STRUCTURE OF POLYHYDROXYBUTYRATE

Anatoliy Aleksandrovich Olkhov

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor,
Senior Researcher, Laboratory of Advanced Composite Materials and Technologies,
Plekhanov Russian University of Economics
Stremyanny Lane, 36, 117997 Moscow, Russian Federation;
Researcher, Institute of Chemical Physics named after N. N. Semenov, Russian Academy of Sciences
aolkhov72@yandex.ru
Kosygina St., 4, 119991 Moscow, Russian Federation

Aleksey Leonidovich Iordanskiy

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of Laboratory of Diffusion Phenomena in Polymeric Systems,
Institute of Chemical Physics named after N. N. Semenov, Russian Academy of Sciences
icp@chph.ras.ru
Kosygina St., 4, 119991 Moscow, Russian Federation

Anatoliy Aleksandrovich Ishchenko

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of Department of Analytical Chemistry,
Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies
analyt@mitht.ru
Prosp. Vernadskogo, 86, 119571 Moscow, Russian Federation

Gennadiy Efremovich Zaikov

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of Department of Polymers,
Institute of Biochemical Physics named after N.M. Emanuel, Russian Academy of Sciences
chembio@sky.chph.ras.ru
Kosygina St., 4, 119334 Moscow, Russian Federation

Abstract. The authors study the process of making the polymer materials of the required set of service properties using various types of chemical, physical or physico-chemical modifications at the stage of raw materials preparation or in the process of molding products. It is noted that there is a radical change in the structure of the polymer material at various levels of structural organization.

In this regard, there is need to establish the relationship between factors which influence and change the structural parameters of the polymeric material. Establishing such relationships allows to purposefully change the properties of the polymeric system depending on the application area of this product. As a rule, most of the biopolymers of bacterial origin are very sensitive to high temperatures. This is especially important for medical products, for example, matrices for controlled release of drugs because the introduction of drugs into the polymer is carried out mainly through the solution.

The authors found out that with increasing polarity of the solvent and refinement of the crystal structure the decrease in the proportion of the amorphous phase of PHB took place. It is shown that the proportion of defective crystalline phase in the films of PHB is directly proportional to the cohesive energy of the solvent.

Key words: polyhydroxybutyrate, solvent parameters, structure, polarity, amorphous phase.