

УДК 541(183+64):532.72

СОРБЦИЯ И ДИФФУЗИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПОЛИ- β -ГИДРОКСИБУТИРАТ

© 1995 г. Л. П. Разумовский, А. Л. Иорданский, Г. Е. Заиков

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117997 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 24.01.94 г.

Исследованы сорбционно-диффузионные характеристики в системе поли- β -гидроксибутират-сорбат. Наличие в полимере примесей влияет на надмолекулярную структуру полимерной матрицы, в результате чего изменяются ее сорбционная емкость по отношению к воде и термостабильность образцов. Проведенный на основании теории регулярных растворов анализ показал корреляцию между растворимостью сорбата в поли- β -гидроксибутирате и параметрами растворимости. Получены зависимости коэффициентов диффузии от концентрации пенетранта в матрице. Значения коэффициента диффузии, экстраполированные к нулевой концентрации, зависят от природы растворителя и повышаются в ряду бензол \equiv этанол $<$ гексан $<$ ацетон.

В связи с решением проблем, связанных с охраной окружающей среды, в последние годы пристальное внимание исследователей привлекают полимеры, подвергающиеся биодеструкции и полностью разрушающиеся под действием микроорганизмов и ферментов. Поли- β -гидроксибутират (ПГБ) является типичным представителем биодеградируемых полимеров, представляющих большой интерес как для сельского хозяйства, так и при создании полимерных систем для контролируемого высвобождения биологически активных соединений.

Цель настоящей работы – исследование сорбционно-диффузионных характеристик в системе ПГБ-сорбат. Транспортные характеристики полимеров являются основными факторами, определяющими химическую стойкость и область применения ПГБ. Низкая проницаемость полимерной матрицы по отношению к влаге и агрессивным средам указывает на возможность их использования в качестве покрытий. Мембранные процессы разделения и очистки органических компонентов основаны на селективной сорбции полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали образцы ПГБ с высокой ММ и степенью кристалличности ~70%, полученные путем двустадийного микробиологического синтеза [1]. ММ образцов определяли по уравнению [2]

$$[\eta] = 7.78 \times 10^{-5} M_w^{0.82}, \quad (1)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость (растворитель хлороформ, $T = 30^\circ\text{C}$).

Некоторые характеристики изучаемых образцов представлены в табл. 1.

Термическую стойкость образцов исследовали, нагревая их в интервале 20 - 500°C со скоростью 10 град/мин. Более подробно методическая часть термического анализа описана в работе [3].

Сорбционно-диффузионные измерения проводили на весах Мак-Бена при 25°C (толщина пленки 12 - 14 мкм; навеска 40 - 50 мг), чувствительность кварцевой спирали 0.778 мг/мм. Коэффициент диффузии сорбата в ПГБ D определяли интервальным методом и рассчитывали по уравнениям [4]

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp(\pi^2 D t / l^2) \quad (2)$$

при $M_t/M_0 > 0.5$

и

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4 D t}{l \pi} \quad \text{при } M_t/M_0 < 0.5, \quad (3)$$

где M_t и M_∞ – изменение веса пленки к моменту времени t и в состоянии сорбционного равновесия соответственно.

ИК-спектры записывали на спектрометре "Nicolet FTIR Magna-IR 550". В работе использовали приставку диффузного рассеяния марки

Таблица 1. Некоторые характеристики исследуемых образцов

Образец	$M_w \times 10^{-6}$	σ , МПа	ε , %	$[\eta]$	Бактерии, продуцирующие полимер
ПГБ-1	1.68	33	45	9.80	A. Eutrophus
ПГБ-2	1.61	31	34	9.46	Azotobacter

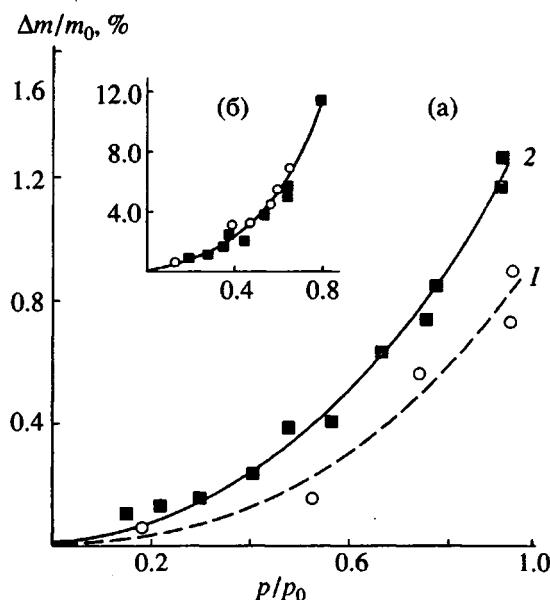


Рис. 1. Изотермы сорбции воды (а) и ацетона (б) пленками ПГБ-1 (1) и ПГБ-2 (2).

"FT-30 Specular Reflectance Accessory" с фиксированным углом отражения 30° .

На рис. 1а представлены изотермы сорбции воды пленками ПГБ. Полученные данные свидетельствуют о заметном различии влагопоглощения исследуемых образцов. Так, при $p/p_0 = 0.9$ пленки ПГБ-1 и ПГБ-2 сорбируют влагу в количестве 0.75 и 1.1 г/100 г соответственно.

Изотермы сорбции имеют вогнутый относительно оси абсцисс характер. Такой вид изотерм сорбции характерен для систем, в которых взаимодействие между молекулами диффузанта более предпочтительно, чем взаимодействие типа диффузант–полимер.

Если рассматривать процесс сорбции с позиций, предлагаемых Зиммом–Лундбергом [5], согласно которым отклонение изотермы сорбции от линейности связано с образованием агрегатов диффундирующих молекул воды – кластеров, то установить начало кластерообразования и оценить величину образующихся агрегатов можно, используя соотношения

$$\frac{G_{AA}}{\bar{V}_A} = - (1 - \Phi_A) \left[\frac{\partial (\Phi_A / \Phi_A)}{\partial \Phi_A} \right] - 1, \quad (4)$$

$$\Phi_A \frac{G_{AA}}{\bar{V}_A} = (1 - \Phi_A) \left(\frac{\partial \ln \Phi_A}{\partial \ln \Phi_A} \right), \quad (5)$$

где \bar{V}_A и Φ_A – парциальный молярный объем и активность воды в полимерной матрице соответственно; Φ_A – объемная доля воды, сорбированной пленкой; G_{AA} – интеграл кластерообразования.

Функция кластеризации G_{AA}/\bar{V}_A характеризует интенсивность агрегирования молекул сорбата, которое, как следует из уравнения (4), начинается со значений -1.0 . О размерах кластеров судят по величине $\Phi_A G_{AA}/\bar{V}_A$, равной избытку среднего числа молекул сорбата вблизи данной молекулы и зависящей от влажности среды (содержания воды в полимере). Для обеих пленок кластерообразование начинается при $p/p_0 = 0.3 - 0.35$, а величина $\Phi_A G_{AA}/\bar{V}_A$ для пленок ПГБ-1 и ПГБ-2 при $p/p_0 = 0.9$ составляет соответственно 2.0 и 1.5 моля.

Согласно полученным экспериментальным данным и ранее предложенной классификации [6], ПГБ по своим сорбционным характеристикам находится на границе между гидрофобными и промежуточными полимерами (ближе к последним).

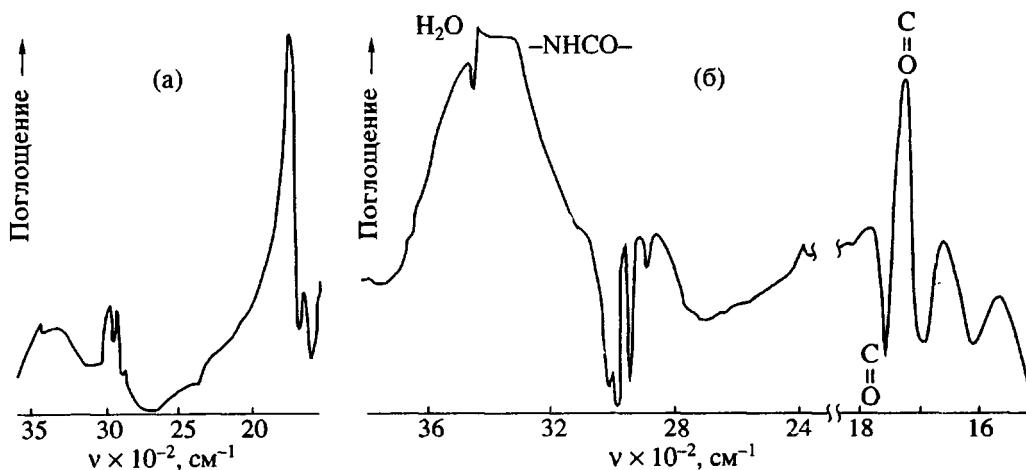
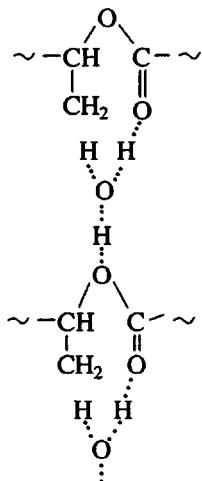


Рис. 2. ИК-спектр пленки ПГБ-2, полученный с помощью приставки диффузного рассеяния (а); б – разностный спектр пленок ПГБ-2 и ПГБ-1.

Прежде чем перейти к рассмотрению сорбции в ПГБ других низкомолекулярных соединений, остановимся кратко на возможных причинах различной растворимости воды в пленках ПГБ-1 и ПГБ-2.

В работе [7], анализируя спектры пленок ПГБ (рис. 2а), полученных из разных растворителей, авторами было показано, что группы CH_3 и $\text{C}=\text{O}$ участвуют в образовании циклических структур с молекулами воды



Именно большим содержанием циклических структур ПГБ, включающих иммобилизованную молекулу воды, обусловлено наличие в спектре полосы 3437 cm^{-1} [7].

Молекулы воды, включенные в такие структуры, прочно связаны водородными связями с эфирными группами ПГБ. Входящая в циклы вода (связанная) не участвует в изотопном $\text{H} \rightarrow \text{D}$ -обмене (следовательно, и в сорбционно-десорбционных процессах при 25°C) и может быть удалена из полимера только при высокой температуре ($>100^\circ\text{C}$) [7].

Разностный ИК-спектр пленок ПГБ-1 и ПГБ-2 (рис. 2б) показывает наличие в нем полос поглощения при 3437 , 3300 (размытый пик), 1730 , 1660 и 1560 cm^{-1} . Кроме того, в спектре наблюдаются отчетливые отрицательные пики при 3010 , 2990 , 2950 и 1755 cm^{-1} .

Присутствие пика в области 3437 cm^{-1} обычно приписывают обертонам колебаний групп $\text{C}=\text{O}$ [8], но положение и полуширина полосы 3437 cm^{-1} в спектре ПГБ могут быть связаны и с валентными колебаниями ионов OH^- в циклах [7]. Образование циклов подтверждается смещением полос поглощения как групп CH_3 (с 2996 к 2975 cm^{-1}), так и групп $\text{C}=\text{O}$ (с 1730 cm^{-1} к 1755 cm^{-1}).

Интенсивная и широкая полоса с максимумом около 3300 cm^{-1} и полосы при 1660 и 1560 cm^{-1} , вероятно, относятся к соединениям, содержащим пептидные группы, которые сохраняются в полимере вследствие не очень тщательной экстракции их растворителем при очистке.

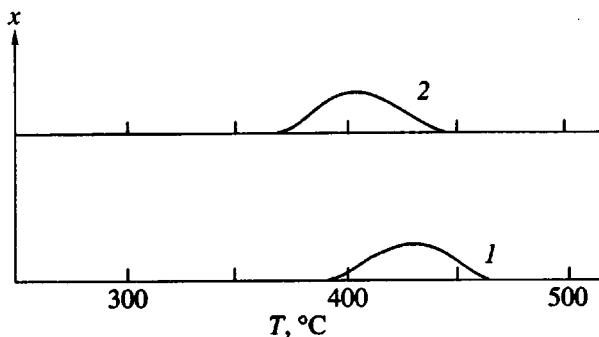


Рис. 3. Относительная скорость разложения x образцов ПГБ-1 (1) и ПГБ-2 (2) при программируированном нагревании со скоростью 10 град/мин.

Полосы 3300 , 1660 и 1560 cm^{-1} согласуются с известными областями поглощения Амид А, Амид I, Амид II соответственно. Отрицательные значения интенсивности полос при 3010 , 2950 и 2990 cm^{-1} связаны, вероятнее всего, с различной конформацией групп CH_2 и CH_3 образцов ПГБ-1 и ПГБ-2.

Особый интерес в разностном спектре вызывают максимум (1730 cm^{-1}) и минимум (1755 cm^{-1}), указывающие на соотношение в ПГБ-1 и ПГБ-2 связанных и свободных карбонильных групп [8]. Из рис. 2б видно, что образец ПГБ-1 содержит большее количество связанных (циклических) групп $\text{C}=\text{O}$ и меньшее число свободных.

Эти результаты хорошо согласуются с данными работы [7], также свидетельствующими о том, что образец ПГБ-1 обогащен циклическими структурами.

Наличие большего числа водородных связей в образце ПГБ-1 способствует образованию более плотной упаковки кристаллитов (более совершенной структуре). Такой вывод подтверждается результатами исследования термической стабильности образцов. Как видно из рис. 3, начало и максимум температуры разложения у образца ПГБ-1 по сравнению с образцом ПГБ-2 сдвинуты на несколько десятков градусов в область более высоких температур.

Анализ растворимости низкомолекулярных соединений в полимерной матрице был основан на термодинамике растворов, согласно которой сорбционная емкость ПГБ по отношению к молекулам сорбата должна определяться уравнением для изобарно-изотермического потенциала смешения ΔG

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (6)$$

где ΔH и ΔS – теплота и энтропия смешения.

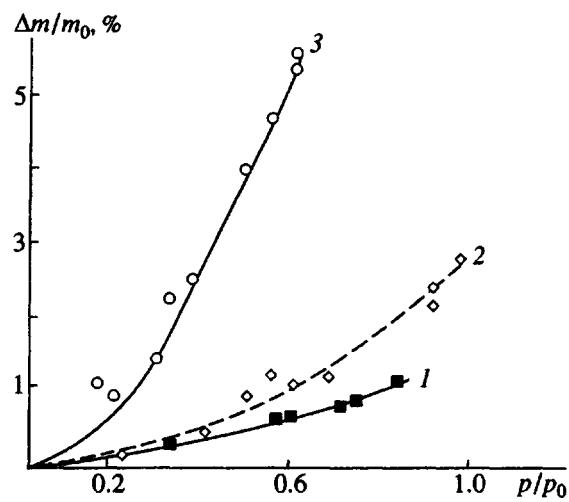


Рис. 4. Изотермы сорбции гексана (1), этанола (2) и бензола (3) пленкой ПГБ-1.

Для регулярных растворов распределение смешиваемых компонентов такое же, как в идеальном растворе, и величина ΔH определяется как

$$\Delta H = \varphi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \bar{V}_1. \quad (7)$$

Здесь \bar{V}_1 — парциальный молярный объем молекулы сорбата; δ_1 и δ_2 — параметры растворимости сорбата и полимера соответственно; φ_2 — объемная доля полимера.

Таблица 2. Значения E_k^i и V_i для некоторых функциональных групп

Функциональные группы	E_k^i , кДж/моль	V_i , см ³ /моль
CH ₃	9.62	23.9
CH ₂	4.18	15.85
CH	0.42	9.45
COO	14.3	18.25

Таблица 3. Значения δ , \bar{V} и $-\lg D_{C=O}$ для исследуемых соединений

Вещество	$\delta \times 10^3$ (Дж/м ³) ^{0.5}	$-\lg D_{C=O}$	\bar{V} , см ³ /моль
Вода	47.94	—	—
Этанол	26.42	10.34	40.4
Ацетон	19.98	12.00	73.0
Гексан	14.81	11.08	131.6
Бензол	18.71	10.33	69.2
ПГБ	20.55	—	—

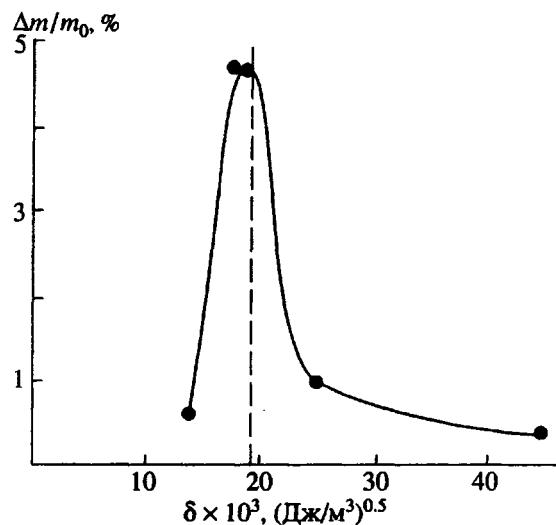


Рис. 5. Зависимость привеса при $p/p_0 = 0.6$ от величины параметра растворимости сорбата.

Из уравнений (6) и (7) видно, что чем меньше разница $|\delta_1 - \delta_2|$ (т.е. ΔH), тем легче происходит растворение, и в предельном случае, когда $\delta_1 - \delta_2 = 0$, растворение определяется изменением энтропии.

Параметр растворимости сорбата можно легко найти по известным уравнениям, зная теплоту испарения. Полимер испарить нельзя, а значит, нельзя экспериментальным путем найти значения δ_2 . Поэтому в данном случае пользуются косвенными методами, один из которых основан на том, что каждой функциональной группе присваивают определенные значения энергии когезии E_k^i и \bar{V}_i :

$$\delta_2 = \left(\sum_i E_k^i / \sum_i \bar{V}_i \right)^{0.5}. \quad (8)$$

Поскольку в литературе нет табличных значений E_k^i и \bar{V}_i мы использовали данные, предложенные Ван-Кревеленом и Хофицером [9], как наиболее часто применяемые в расчетах подобного рода.

Значения E_k^i и \bar{V}_i , использованные в расчетах δ_2 , представлены в табл. 2, а значения δ в табл. 3.

Из приведенных данных видно, что лучше всего из исследованных веществ в ПГБ должны растворяться ацетон и бензол, а хуже всего вода. Рисунки 1, 4 и 5 наглядно иллюстрируют это утверждение. Так, максимальная растворимость сорбата в полимере наблюдается при значениях δ , близких к δ_2 (вертикальная штриховая линия на рис. 5).

По тем же соображениям полимер должен обладать хорошим средством к хлороформу, метил-

этилкетону ($\delta = 18.96 \times 10^3$ (Дж/м³)^{0.5}), но плохим к низкомолекулярным спиртам (у метилового спирта $\delta = 29.20 \times 10^3$ (Дж/м³)^{0.5}).

С увеличением числа атомов углерода в цепи значения δ понижаются (для бутилового спирта $\delta = 23.11 \times 10^3$, а пентилового – 21.7×10^3 (Дж/м³)^{0.5}), разность $|\delta_1 - \delta_2|$ уменьшается, следовательно, растворимость простых спиртов в исследуемом полиэфире с увеличением цепи должна возрастать.

Интересно отметить, что в отличие от изотермы сорбции воды пленками ПГБ изотермы сорбции ацетона одинаковы (рис. 1б). Возможно, это связано с тем, что молекула ацетона, имея больший размер и меньшую по сравнению с молекулой воды полярность, не “чувствует” различий надмолекулярной структуры полимера.

Об этом же свидетельствуют кривые зависимости коэффициентов диффузии ацетона от концентрации его в полимерной матрице (рис. 6б) – они совершенно не отличимы и описываются уравнением

$$-\lg D = 9.97c^{-0.0975}. \quad (9)$$

Константы уравнения подбирали методом математического моделирования, используя пакет программ Grapher к персональному компьютеру IBM PC AT.

Для других органических соединений зависимость коэффициента диффузии от концентрации описывается экспоненциальной функцией (рис. 6а). Заметная зависимость коэффициента диффузии от концентрации указывает на сильное пластифицирующее воздействие молекул сорбата на полимерную матрицу. Чтобы оценить влияние размеров молекул сорбата на его диффузию, было проведено сопоставление значений $D_{C=O}$, полученных путем экстраполяции зависимостей D от концентрации к $C \rightarrow 0$. Использование величин $D_{C=O}$ для сравнения позволяет исключить влияние пластификации. Значения $D_{C=O}$ зависят от природы растворителя и падают в ряду бензол \geq этанол $<$ гексан $<$ ацетон. Как видно из данных, представленных в табл. 3, между этим параметром и объемом молекул нет строгой корреляции.

Значения коэффициентов диффузии молекул воды в исследуемые образцы из-за высоких скоростей диффузии и малых привесов были определены оценочно: они превышают 1.0×10^{-8} см²/с.

Таким образом, в настоящей работе была исследована растворимость и коэффициенты диффузии паров агрессивных сред (воды и ряда типичных представителей органических растворителей) в ПГБ. Получена корреляция между растворимостью низкомолекулярных соединений в ПГБ и их термодинамическими параметрами растворимости.

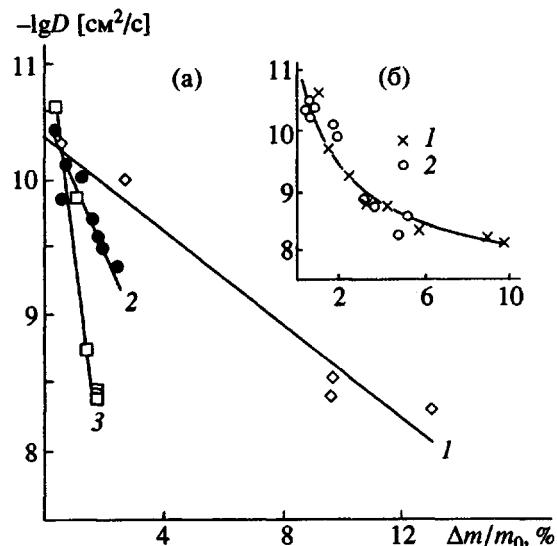


Рис. 6. Зависимость коэффициента диффузии от содержания бензола (1), этанола (2) и гексана (3) в ПГБ-1 (а), а также от содержания ацетона в ПГБ-1 (1) и ПГБ-2 (2) (б).

Выявлено различие сорбционного поведения по отношению к воде образцов ПГБ с разным содержанием примесей. Присутствие примесей приводит к образованию более совершенных кристаллитов, более низкой растворимости воды и лучшей термостабильности.

В заключение авторы выражают признательность И.К. Макнилу (Университет Глазго) за помощь в проведении экспериментов по изучению термической стабильности образцов и обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Савенкова Л.Ф., Загреба Е.Д., Герцберг З.Ф., Озольинь Р.К. // Микробная конверсия: Фундаментальные и прикладные аспекты. Рига: Зинатне, 1990. С. 130.
- Miller N.D., Williams D.F. // Biomaterials. 1987. V. 8. P. 129.
- McNeill I.C., Stevenson W.T.K. // Polym. Degr. and Stab. 1985. V. 10. P. 247.
- Crank E.J., Park G.S. Diffusion in Polymers. London; N.Y.: Acad. Press, 1968. P. 274.
- Zimm B.H., Lundberg J.L. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. № 2. P. 425.
- Razumovskii L.P., Jordanskii A.L., Zaikov G.E. // Polymer Yearbook. 1992. V. 9. P. 139.
- Лебедева Т.Л., Иорданский А.Л., Кривандин А.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1113.
- West J.C., Cooper S.L. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1977. № 60. P. 127.
- Van-Krevelen D.B. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. С. 414.

Sorption and Diffusion of Low-Molecular-Mass Compounds in Poly- β -Hydroxybutyrate

L. P. Razumovskii, A. L. Iordanskii, and G. E. Zaikov

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*

Abstract – Sorption-diffusive characteristics of the system poly- β -hydroxybutyrate–sorbate were studied. The impurities in the polymer affect the supermolecular structure of the polymeric matrix, causing the sorption capacity for water and thermal stability to change. Analysis in terms of the theory of regular solutions revealed a correlation between the solubility of the sorbate in poly- β -hydroxybutyrate and the parameters of solubility. Relationships between the diffusion coefficients and concentration of the penetrant in the matrix were obtained. The values of the diffusion coefficients extrapolated to the zero concentration depend on the nature of the solvent and increase in a series benzene \equiv ethanol < hexane < acetone.