

УДК 541.64:539.26

БОЛЬШОЙ ПЕРИОД В МЕМБРАНАХ ИЗ ПОЛИ(3-ГИДРОКСИБУТИРАТА)¹

© 1997 г. А. В. Кривандин*, О. В. Шаталова*, А. Л. Иорданский **

* Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

** Институт химической физики им Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 25.12.96 г.
Принята в печать 14.04.97 г.

Проведено рентгеновское малоугловое исследование мембран из поли(3-гидроксибутират) при разных ориентациях образцов относительно рентгеновского пучка. Выявлен ориентированный большой период (брэгговское расстояние 6.1 нм), обусловленный преимущественной упорядоченностью кристаллитов в направлении нормали к плоскости мембраны. По азимутальному распределению интенсивности малоуглового рефлекса проведен анализ функции ориентации областей упорядоченных кристаллитов. Определены средняя толщина кристаллитов (4.4 нм) и межкристаллитных аморфных прослоек (1.8 нм), степень кристалличности (70%). Показано, что имеется корреляция между структурной организацией мембран, характеризуемой большим периодом, и некоторыми практически важными физико-химическими свойствами мембран.

Изучение кристаллического строения поли(3-гидроксибутират) (ПГБ) остается важным направлением поиска взаимосвязи структуры и физико-химических свойств этого перспективного, интенсивно исследуемого полимера из класса полиоксиалкоонатов [1–4].

Ряд работ посвящен изучению мембран из ПГБ [4–6]. В работе [4] методом рентгеновской большеугловой дифракции показано, что в мембранах, полученных поливом из раствора ПГБ в хлороформе, наблюдается аксиальная текстура кристаллитов с преимущественной ориентацией полимерных цепей перпендикулярно плоскости мембраны.

Дополнительная структурная информация о мембранах из ПГБ может быть получена методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Как известно, для аморфно-кристаллических полимеров наблюдаются малоугловые рефлексы, происхождение которых связывают с регулярной укладкой (периодичностью) кристаллитов, разделенных аморфными прослойками. Эти так называемые большие периоды являются важным структурным параметром полимеров, поскольку они характеризуют тот уровень структурной организации, с которым связаны многие физико-химические свойства полимерных материалов [7, 8].

Развиты методы структурного анализа, которые позволяют по малоугловым рефлексам опре-

делять ряд характеристик строения полимеров [8–11]. Показано, что, несмотря на использование разных подходов, эти методы дают очень похожие результаты [11].

Систематического исследования больших периодов в мембранах из ПГБ, насколько нам известно, ранее не проводилось. Поэтому цель настоящей работы состояла в выявлении большого периода в мембранах из ПГБ и его анализе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали мембранные из ПГБ, полученные на стеклянной подложке поливом из раствора в хлороформе, как в работе [4], а также мембранные, полученные по аналогичной методике из раствора в диоксане. Для рентгеновских измерений из мембран собирали стопку толщиной около 0.3 мм.

Измерения проводили на автоматизированном рентгеновском малоугловом дифрактометре [4] (излучение CuK_{α} , $\lambda = 0.154$ нм) с линейным координатным детектором, изготовленным в Объединенном институте ядерных исследований [12]. Шаг по 2θ не превышал 0.02° , минимальное значение 2θ составляло 0.1° , что соответствует значению $S = (2 \sin \theta) / \lambda$ около 0.011 нм $^{-1}$.

Интенсивность $I_D(\alpha)$ большого периода D определяли при разных углах наклона образца α (α – угол между нормалью к плоскости мембраны и направлением рентгеновского пучка). Значения $I_D(\alpha)$ получали по формуле $I_D(\alpha) = \tilde{I}_D(\alpha) / K(2\theta_D, \alpha)$,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32156а).

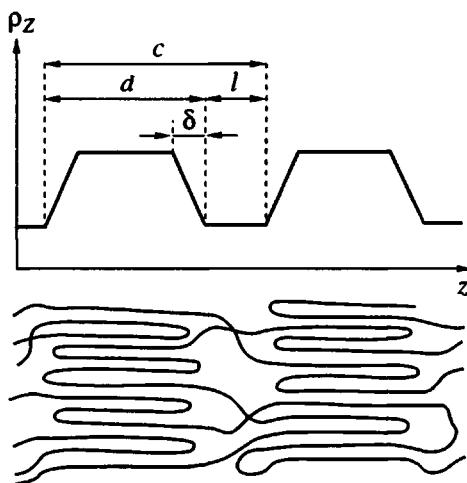


Рис. 1. Структурная модель [8] области (стопки) линейно упорядоченных кристаллитов в мембранах ПГБ. Схематично показан ход полимерных цепей и профиль электронной плотности ρ_z в направлении оси упорядоченности Z . a , l и δ – средняя толщина кристаллитов, аморфных прослоек и переходных слоев. Кристаллиты имеют равномерное распределение размеров в интервале от $a - \Delta$ до $a + \Delta$.

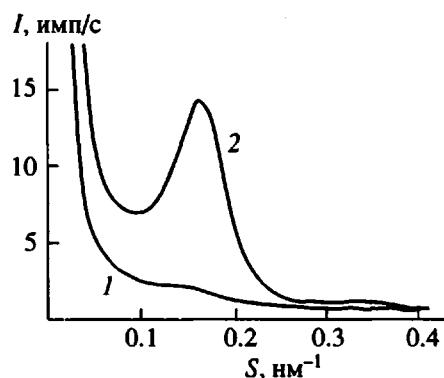


Рис. 2. Рентгенограммы мембран из ПГБ, снятые при направлении рентгеновского пучка перпендикулярно (1) и вдоль (2) плоскости мембранны.

где $\tilde{I}_D(\alpha)$ – экспериментальное значение интенсивности большого периода, $K(2\theta_D, \alpha)$ – абсорбционный множитель [4].

Для характеристики степени ориентации упорядоченных областей (стопок) кристаллитов по значениям $I_D(\alpha)$ рассчитывали функцию ориентации [4]

$$f_{D,z} = 0.5(3\langle \cos^2 \phi_{D,z} \rangle - 1)$$

Здесь $\langle \cos^2 \phi_{D,z} \rangle$ – среднеквадратичное значение косинуса угла между всеми направлениями боль-

шого периода (направлениями, в которых упорядочены кристаллиты) и осью Z преимущественного направления (текстуры),

$$\langle \cos^2 \phi_{D,z} \rangle = \frac{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} I_D(\phi) \sin \phi \cos^2 \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I_D(\phi) \sin \phi d\phi},$$

угол ϕ связан с углом наклона образца α соотношением $\phi = \pi/2 - \alpha + \theta_D$, θ_D – брэгговский угол большого периода D .

Анализ структуры стопок кристаллитов проводили модифицированным методом Цванкина [11]. Метод основан на модельных расчетах дифракции на системе линейно упорядоченных кристаллитов, схематично изображенной на рис. 1. Он позволяет по экспериментальным значениям положения и ширины малоуглового рефлекса находить средний размер (толщину) кристаллитов a и аморфных прослоек l , средний период $c = a + l$ (который может отличаться от брэгговского расстояния $D = \lambda/2 \sin \theta$), а также степень кристалличности $k = a/c$. Эти параметры определяли при значениях дисперсии размеров кристаллитов $\Delta/a = 0.2$ и относительной величины переходного слоя $\epsilon = \delta/a = 0.2$ (рис. 1), которые были выбраны на основании модельных расчетов как наиболее вероятные для полимеров [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны малоугловые рентгенограммы мембран из ПГБ, полученных поливом из раствора в хлороформе, для двух различных ориентаций образца. При традиционной геометрии эксперимента, когда рентгеновский пучок перпендикулярен плоскости образца ($\alpha = 0$), кривая малоуглового рассеяния для таких мембран не содержит заметных дифракционных максимумов (рис. 2, кривая 1). Когда рентгеновский пучок направлен вдоль плоскости образца, $\alpha \approx \pi/2$, наблюдается сильный малоугловой рефлекс при $S \approx 0.17 \text{ nm}^{-1}$ (рис. 2, кривая 2), соответствующий брэгговскому расстоянию около 6 нм, и слабый рефлекс вблизи 0.34 nm^{-1} , который является вторым порядком отражения.

Зависимость интенсивности малоуглового рефлекса вблизи 0.17 nm^{-1} $I_D(\alpha)$ от угла наклона образца α приведена на рис. 3. Интегральная ширина углового распределения интенсивности $I_D(\alpha)$ составляет около 60° . Значение функции ориентации $f_{D,z}$ равно 0.67.

Кривые на рис. 2 и 3 получены для тех же мембран из ПГБ, которые были изучены в работе [4],

в связи с чем возможно прямое сравнение результатов двух исследований. При этом следует обратить внимание на два факта. Во-первых, как видно из рис. 2, структурные образования в мембранах из ПГБ, соответствующие большому периоду, как и отдельные кристаллиты [4], ориентированы преимущественно в направлении нормали к плоскости мембранны. Во-вторых, на основании полученного в работе [4] для отдельных ориентированных кристаллитов ПГБ значения $f_{b,z} = f_{020,z} = -0.3$ и справедливых для текстуры ПГБ соотношений $f_{a,z} = f_{b,z}$ и $f_{a,z} + f_{b,z} + f_{c,z} = 0$ [13] должно быть $f_{c,z} = 0.6$. Эта величина лишь незначительно отличается от полученной в нашей работе $f_{D,z} = 0.67$.

Иными словами, можно считать, что в мембранах из ПГБ отдельные ориентированные кристаллиты и образования, соответствующие большому периоду, имеют совпадающие функции ориентации $f_{c,z}$ и $f_{D,z}$. Эти два факта являются прямым подтверждением того, что ориентированные малоугловые рефлексы на рентгенограммах мембран из ПГБ обусловлены периодической укладкой кристаллитов ПГБ.

Подчеркнем, что и в настоящей работе и в работе [4] получены характеристики ориентации кристаллитов в мембранах из ПГБ. Но большеугловая дифракция [4] характеризует ориентацию отдельных кристаллитов, тогда как анализ интенсивности малоуглового рефлекса $I_D(\alpha)$ дает распределение ориентаций ансамблей кристаллитов ПГБ, собранных в стопки.

В работе [4] на основании анализа распределения интенсивности большеуглового рефлекса (020) был сделан вывод о существовании в мембранах из ПГБ ориентированной и неориентированной фракций кристаллитов. Дело в том, что для этого рефлекса даже при больших углах отклонения от оси текстуры (до 90° включительно) сохранялись сравнительно высокие значения интенсивности $I_{020}(\alpha)$. Напротив, для малоуглового рефлекса при отклонении от оси текстуры более чем на 60° (когда угол α меньше 30°) интенсивность $I_D(\alpha)$ близка к нулю (рис. 3). Это означает, что в данных мембранах из ПГБ не содержится неориентированных стопок кристаллитов. По-видимому, в таких мембранах стопки периодически упорядоченных кристаллитов образуются только из эпитаксиально ориентированных кристаллитов. Схема кристаллического строения текстурированных мембран из ПГБ на основании данных работы [4] и малоугловой дифракции может быть изображена, как показано на рис. 4.

Анализ малоуглового рефлекса по методу Цванкина дал следующие структурные параметры упорядоченных областей (стопок) кристаллитов для мембран, полученных из раствора ПГБ в хлороформе: средняя толщина кристаллитов $a = 4.4$ нм, средняя толщина аморфных прослоек $l = 1.8$ нм,

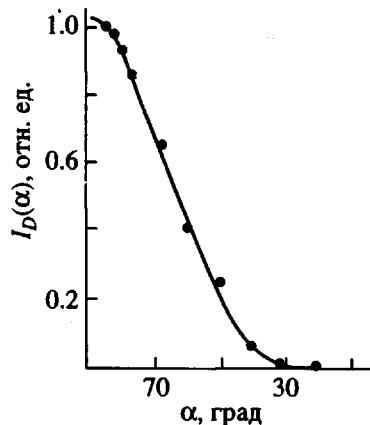


Рис. 3. Интенсивность $I_D(\alpha)$ малоуглового рефлекса (брэгговское расстояние $D = 6.1$ нм) для мембран из ПГБ в зависимости от угла наклона образца α . Интенсивность нормирована на максимальное значение.

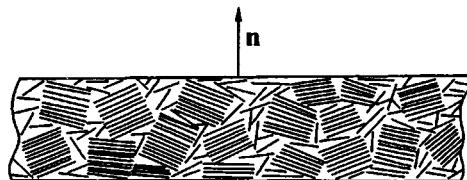


Рис. 4. Схема кристаллического строения мембраны из ПГБ. n — нормаль к плоскости мембраны. Показаны ориентированные стопки кристаллитов и неориентированные кристаллиты, не входящие в состав стопок.

средний период повторяемости кристаллитов в стопках $c = 6.2$ нм, степень кристалличности $k = 0.7$. Отметим, что толщина кристаллитов 4.4 нм соответствует всего лишь восьми элементарным ячейкам ПГБ в указанном направлении.

Значение степени кристалличности $k = 0.7$, полученное в этой работе, может отличаться (в большую сторону) от значений, определенных другими методами, что связано со следующим: в данном методе измеряется степень кристалличности только для областей периодически упорядоченных кристаллитов, содержащих тонкие прослойки аморфной фазы, тогда как другие методы характеризуют кристалличность всего образца, включая и неупорядоченные области. Отметим, что в некоторых работах [14, 15] степень кристалличности пленок ПГБ определяли без анализа возможной текстуры образцов, что могло привести к неучтенным погрешностям. Поэтому, значение степени кристалличности ПГБ, полученное в данной работе, хотя и относится только к упорядоченным областям (стопкам) кристаллитов ПГБ, по-видимому, является более надежным.

В заключение остановимся на корреляции между структурными особенностями мембран из ПГБ, характеризуемыми большим периодом, и некоторыми физико-химическими свойствами этих мембран. Так, мембранные полученные поливом из раствора ПГБ в диоксане, имели меньшую величину большого периода (4.6 нм), чем мембранные, полученные из хлороформа, и степень кристалличности ~80%. Эти мембранные были более хрупкими, вероятно, вследствие повышенной степени кристалличности. Различия в степени текстурированности мембран из ПГБ, проявляющиеся в распределении интенсивности малоуглового рефлекса $I_D(\alpha)$, влияли и на диффузионно-сорбционные свойства этих мембран: с увеличением степени анизотропии мембран их проницаемость падала. Подробный анализ взаимосвязи структуры мембран из ПГБ и их физико-химических свойств является задачей дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Marchessault R.H., Bluhm T.L., Deslandes Y., Hamer G.K., Orts W.J., Sundararajan P.R., Taylor M.J. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1988. V. 19. P. 235.
- De Koning G.J.M., Scheeren A.H.C., Lemstra P.J., Peeters M., Reynaers H. // Polymer. 1994. V. 35. № 21. P. 4598.
- Лебедева Т.Л., Иорданский А.Л., Кривандин А.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1113.
- Кривандин А.В., Шаталова О.В., Иорданский А.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 3. С. 540.
- Iordanskii A.L., Krivandin A.V., Shatalova O.V. Prague Meetings on Macromolecules. 1996. Abstrs. P. 27.
- Iordanskii A.L., Razumovskii L.P., Kosenko R.Y., Krivandin A.V. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1993. V. 70. P. 82.
- Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
- Цванкин Д.Я. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 11. С. 2078.
- Цванкин Д.Я. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 11. С. 2090.
- Vonk C.G., Kortleve G. // Kolloid Z. Z. Polym. 1967. B. 220. S. 19.
- Buchanan D.R. // J. Polym. Sci. A-2. 1971. V. 9. № 4. P. 645.
- Васильев С.Е., Донец Д.Е., Заневский Ю.В., Иванов А.Б., Смыков Л.П., Черемухина Г.А., Черненко С.П. // Приборы и техника эксперимента. 1995. № 2. С. 172.
- Alexander L.E. X-ray Diffraction Methods in Polymer Science. New York: Wiley, 1969.
- Bluhm T.L., Hamer J.K., Marchessault R.H., Fyfe C.A., Veregin R.P. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 11. P. 2871.
- Kunioka M., Tamaki A., Doi Y. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 2. P. 694.

Long Period in Poly(3-hydroxybutyrate) Membranes

A. V. Krivandin,* O. V. Shatalova,* and A. L. Iordanskii**

****Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia**

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

Abstract—Poly(3-hydroxybutyrate) membranes were studied by the method of small-angle X-ray scattering (SAXS) at various orientations of the samples with respect to the X-ray beam. An oriented long period with a Bragg distance of 6.1 nm, related to a predominant ordering of the crystallites along the normal to the membrane plane, was revealed. The function of orientation of the domains of ordered crystallites was analyzed using the azimuthal distribution of the SAXS reflection intensity. The values of the average crystallite thickness (4.4 nm), the intercrystallite amorphous layer thickness (1.8 nm), and the degree of crystallinity (70%) were determined. A correlation is established between the structural organization of membranes, characterized by the long period, and some important physicochemical properties of the membranes.