

УДК 541.64:539.2

## ТЕКСТУРА МЕМБРАН ИЗ ПОЛИ(3-ГИДРОКСИБУТИРАТА)

© 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 15.05.96 г.

Принята в печать 01.08.96 г.

Методом рентгеновской дифракции в больших углах исследованы мембранные из поли(3-гидроксибутират), полученные поливом из раствора в хлороформе. Показано, что для таких мембран характерна аксиальная текстура кристаллической фазы с преимущественной ориентацией полимерных цепей перпендикулярно плоскости мембраны. Для количественного анализа степени совершенства текстуры измерена интенсивность рефлекса (020) при разных углах наклона образца. Сделан вывод о существовании в мембранных ориентированной (содержание 66%) и неориентированной фракций кристаллитов. Определены значения функций ориентации.

Поли(3-гидроксибутират) (ПГБ) – полимер природного происхождения, продукт микробиологического синтеза, интерес к изучению которого в наше время связан с возможностью получения на его основе экологически чистых биодеградируемых термопластов [1].

Для ПГБ характерна высокая степень кристалличности, составляющая, по данным работ [2–4], около 60% и более. Параметры кристаллической решетки ПГБ и модель укладки полимерных цепей в кристаллической фазе ПГБ были установлены методом РСА [5].

Свойства пленок на основе ПГБ исследованы в ряде работ [2, 3, 6–8]. Такие пленки могут быть использованы для контролируемого высвобождения лекарственных веществ [6], что позволяет отнести их к классу полимерных мембран. Многие физико-химические свойства этих мембран должны зависеть от их надмолекулярной структуры [9]. Вместе с тем, насколько нам известно, до сих пор не проводился анализ возможности существования в мембранных из ПГБ кристаллической текстуры, т.е. преимущественной ориентации кристаллитов.

В настоящей работе методом большеугловой рентгеновской дифракции исследованы мембранные из ПГБ и показано, что такие мембранные могут иметь выраженную кристаллическую текстуру.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мембранные из ПГБ были получены в лаборатории Е.Д. Загребы (Институт биотехнологии, г. Рига) на стеклянной подложке поливом из раствора ПГБ в хлороформе. ПГБ ( $M = 1.7 \times 10^6$ ) син-

тезировали и очищали по методике [10]. Средняя толщина мембран составляла 26 мкм. Для рентгеновских измерений из мембран собирали стопку толщиной около 300 мкм.

Измерения проводили на автоматизированном дифрактометре и фотометодом на рентгеновской камере с точечной коллимацией рентгеновского пучка и регистрацией на плоскую пленку (излучение  $\text{Cu}K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 0.154$  нм).

Дифрактометр на базе рентгеновского генератора "ИРИС" ("Научприбор", г. Орел), малоуглового гониометра с щелевой коллимацией рентгеновского пучка ("Rigaku", Япония) и линейного координатного детектора, разработанного и изготовленного в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна) [11], позволял проводить измерения дифракционной картины на просвет и на отражение при заданных углах наклона образца и поворота детектора. Для монохроматизации рентгеновского излучения (трубка БСВ27-Си 30 кВ/30 мА) использовали никелевый фильтр и амплитудный дискриминатор. Шаг по углу дифракции  $2\theta$  составлял от  $0.02^\circ$  до  $0.05^\circ$ , диапазон измерений – до  $60^\circ$ , что соответствует максимальному значению  $s = 2\sin\theta/\lambda$  около  $5.5$  нм $^{-1}$ .

Степень совершенства текстуры анализировали по изменению интенсивности дифракционного максимума  $I_{hkl}(\alpha) = \tilde{I}_{hkl}(\alpha)/K(2\theta_{hkl}, \alpha)$  при разных углах наклона образца  $\alpha$  (рис. 1). Интенсивность  $\tilde{I}_{hkl}(\alpha)$  измеряли на дифрактометре в фиксированном угловом интервале  $2\theta$  после вычитания фона. Фон аппроксимировали прямой, проходящей через точки минимумов интенсивности по

краям дифракционного максимума. Поправочный (абсорбционный) множитель

$$K(2\theta, \alpha) = \{\cos(\alpha - 2\theta)[\exp\{-\mu t/\cos\alpha\} - \exp\{-\mu t/\cos(\alpha - 2\theta)\}]\}/\{\mu[\cos(\alpha) - \cos(\alpha - 2\theta)]\}$$

учитывал изменения поглощения рентгеновских лучей и количества образца в рентгеновском пучке при разных наклонах образца (съемка на просвет) [12]. Толщину образца  $t$  измеряли микрометром. Для определения линейного коэффициента поглощения рентгеновских лучей  $\mu = \ln[I_0/I]/t$  находили  $I_0$  – интенсивность рентгеновского пучка, падающего на образец, и  $I$  – интенсивность пучка, прошедшего через образец, при пониженной мощности рентгеновского генератора.

По экспериментальной зависимости  $I_{hkl}(\alpha)$  определяли значения функции ориентации [13]

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

Здесь  $\langle \cos^2 \phi_{hkl,z} \rangle$  – среднеквадратичное значение косинуса угла между нормалью к плоскостям  $(hkl)$  и осью текстуры  $z$  для всех кристаллитов образца, рассчитанное методом численного интегрирования по формуле

$$\langle \cos^2 \phi_{hkl,z} \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I_{hkl}(\phi) \sin \phi \cos^2 \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I_{hkl}(\phi) \sin \phi d\phi}$$

В этой формуле угол  $\phi$  связан с углом наклона образца  $\alpha$  (рис. 1) соотношением  $\phi = \pi/2 - \alpha + \theta_{hkl}$ , где  $\theta_{hkl}$  – брэгговский угол для рефлекса  $(hkl)$ .

Содержание ориентированной фракции кристаллитов  $c_o$  определяли как

$$c_o = \frac{\int_0^{\pi/2} [I_{hkl}(\phi) - \text{const}] \sin \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I_{hkl}(\phi) \sin \phi d\phi}$$

Здесь  $\text{const}$  – постоянная составляющая распределения интенсивности  $I_{hkl}(\phi)$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограммы, снятые при падении рентгеновского пучка перпендикулярно плоскости мембран из ПГБ ( $\alpha = 0$ ), содержат сплошные концентрические дифракционные максимумы (рис. 2а). При скользящем падении пучка ( $\alpha = \pi/2$ ) получаются рентгенограммы с ориентированными ре-

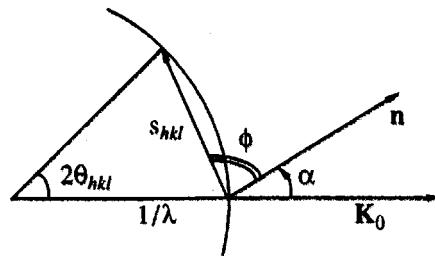


Рис. 1. Схема геометрии рентгеновской съемки мембран из поли(3-гидроксибутират). Показан участок сферы Эвальда.  $K_0$  – направление рентгеновского пучка;  $n$  – нормаль к плоскости мембранны (совпадает с осью текстуры);  $\alpha$  – угол наклона образца, отсчитываемый против часовой стрелки;  $\phi$  – угол между нормалью к плоскости мембранны и дифракционным вектором  $s$  для отражения  $(hkl)$ .

флексами (рис. 2б). Эти рентгенограммы свидетельствуют о том, что кристаллиты в мембранах из ПГБ имеют преимущественную ориентацию с цилиндрической симметрией относительно оси, перпендикулярной плоскости мембранны (аксиальная текстура).

На рис. 3 приведены дифрактограммы мембран из ПГБ для  $\alpha = 20^\circ$  (съемка на просвет) и для  $\alpha = -75^\circ$  (съемка на отражение). Видно, что распределение интенсивности на дифрактограммах очень сильно зависит от ориентации мембранны относительно рентгеновского пучка. Это является доказательством текстурированности образца.

Межплоскостные расстояния  $d = \lambda/(2 \sin \theta)$  для исследованных нами мембран с точностью около 1% соответствуют параметрам кристаллической решетки, полученным для ПГБ ранее [5] (ромбическая ячейка  $P2_12_12_1$  с постоянными  $a = 0.576$  нм,  $b = 1.32$  нм,  $c = 0.596$  нм). Миллеровские индексы  $(hkl)$  для наиболее сильных дифракционных максимумов указаны на рис. 2 и 3.

Результаты расчета первых двадцати дифракционных максимумов для кристаллической решетки ПГБ приведены в таблице. Максимумы упорядочены по величине дифракционного вектора  $s$ . Для каждого максимума рассчитан угол  $\Omega$  между нормалью к отражающим плоскостям  $(hkl)$  и осью  $c$  решетки, совпадающей с основным направлением полимерной цепи в ячейке [5]. Сравнение расчетных данных с расположением рефлексов на экспериментальных рентгенограммах показывает, что преимущественную ориентацию в направлении оси текстуры имеют оси с кристаллитами. Иначе говоря, полимерные цепи в мемbrane из ПГБ ориентированы преимущественно перпендикулярно плоскости мембранны. При этом они, вероятно, многократно сложены в соответствии с распространенной моделью строения кристаллических полимеров [9, 14].

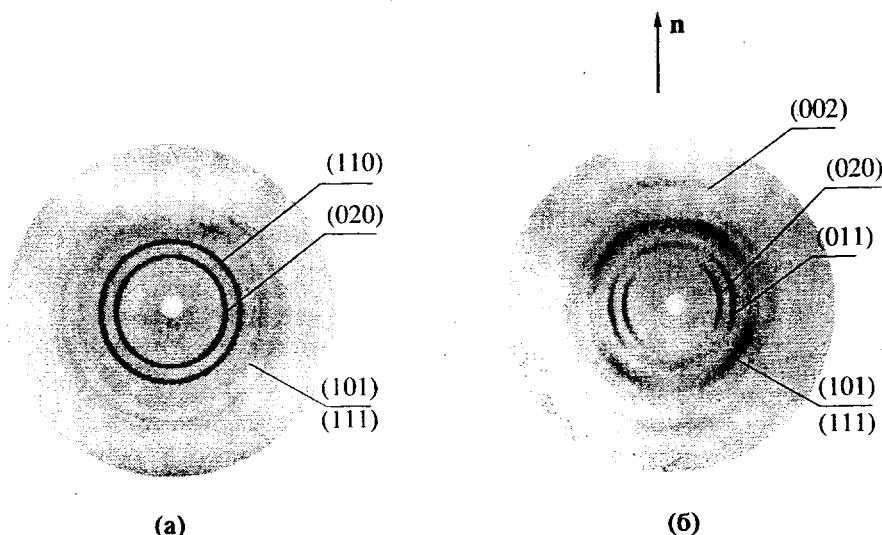


Рис. 2. Рентгенограммы мембран из поли(3-гидроксибутират), снятые при падении рентгеновского пучка перпендикулярно плоскости мембраны (а) и вдоль плоскости мембраны (б);  $n$  – нормаль к плоскости мембраны.

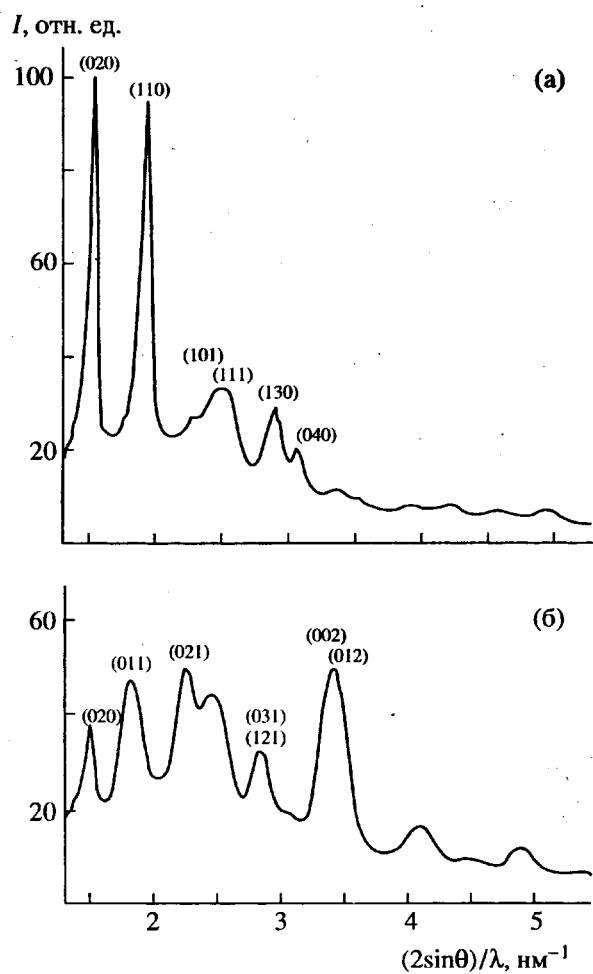


Рис. 3. Дифрактограммы мембран из поли(3-гидроксибутират), полученные при угле наклона образца  $\alpha = 20^\circ$  (а) и  $-75^\circ$  (б).

Корректный количественный анализ степени совершенства текстуры по азимутальному распределению интенсивности рефлексов может быть проведен только по неперекрывающимся рефлексам. Наиболее подходящим для такого анализа является рефлекс (020). Большинство других рефлексов на рентгенограммах мембран из ПГБ в той или иной степени перекрываются в силу их близкого расположения и несовершенства текстуры.

Результаты измерения интенсивности рефлекса  $I_{020}(\alpha)$  приведены на рис. 4. Видно, что даже при углах  $\alpha$  около  $90^\circ$ , сохраняются сравнительно высокие значения  $I_{020}(\alpha)$ . Это можно объяснить вкладом в  $I_{020}(\alpha)$  двух составляющих, одна из которых зависит от угла  $\alpha$ , а другая – нет. По-видимому, в исследованных нами мембранах из ПГБ содержатся две фракции кристаллитов: фракция, преимущественно ориентированная осью с перпендикулярно плоскости мембраны, и неориентированная фракция. Интегральная ширина углового распределения интенсивности  $I_{020}(\alpha)$  для ориентированной фракции кристаллитов составляет около  $70^\circ$ . Содержание ориентированной фракции кристаллитов  $c_o = 66\%$ . Значения функции ориентации  $f_{b,z} = f_{020,z}$  равны  $-0.21$  для всех кристаллитов и  $-0.30$  для их ориентированной фракции. Отметим, что в случае идеальной аксиальной текстуры  $f_{b,z} = -0.5$  [13].

Возможность существования текстуры в мембранах из ПГБ необходимо учитывать при анализе их свойств, в том числе и при определении их степени кристалличности по рентгенограммам. В связи с этим корректность определения степени кристалличности в ряде работ [2, 3] теперь вызывает сомнение.

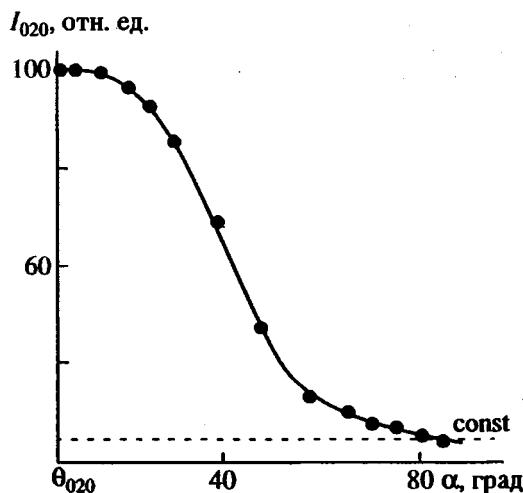


Рис. 4. Зависимость интенсивности дифракционной линии  $I_{020}$  для мембран из поли(3-гидроксибутират) от угла наклона образца  $\alpha$ . Штриховая прямая – постоянная составляющая интенсивности рефлекса  $I_{020}$ , использованная в расчете содержания ориентированной фракции кристаллитов.

Итак, результаты рентгеновского дифракционного анализа показывают, что в мембранах из ПГБ, полученных поливом раствора в хлороформе на стеклянную подложку, существует аксиальная текстура кристаллической фазы с преимущественной ориентацией полимерных цепей перпендикулярно плоскости мембраны. По-видимому, такая текстура является следствием процесса эпитаксиальной кристаллизации, при которой для

Первые 20 дифракционных максимумов для кристаллической решетки ПГБ\*

$hkl$	$s, \text{ нм}^{-1}$	$\Omega, \text{ град}$	$hkl$	$s, \text{ нм}^{-1}$	$\Omega, \text{ град}$
020	1.5152	90.0	040	3.0303	90.0
011	1.8410	24.3	131	3.3158	59.6
110	1.8942	90.0	002	3.3557	0
021	2.2607	42.1	012	3.4402	12.7
120	2.3043	90.0	041	3.4638	61.0
101	2.4144	46.0	200	3.4722	90.0
111	2.5305	48.5	140	3.4924	90.0
031	2.8250	53.6	210	3.5539	90.0
121	2.8504	53.9	022	3.6819	24.3
130	2.8600	90.0	102	3.7782	27.4

\* Результаты расчета.

высокомолекулярных соединений часто наблюдается рост ориентированных кристаллов [15]. Выяснение механизмов эпитаксиальной кристаллизации ПГБ и анализ влияния текстурированности мембран из ПГБ на их свойства представляются важными задачами дальнейших исследований.

Авторы выражают благодарность Е.Д. Загребе за предоставленный материал для исследования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Marchessault R.H., Bluhm T.L., Deslandes Y., Hammer G.K., Orts W.J., Sundararajan P.R., Taylor M.J. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1988. V. 19. P. 235.
- 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.
- de Koning G.J.M., Scheeren A.H.C., Lemstra P.J., Peeters M., Reynaers H. // Polymer. 1994. V. 35. № 21. P. 4598.
- Yokouchi M., Chatani Y., Tadokoro H., Teranishi K., Tani H. // Polymer. 1973. V. 14. № 6. P. 267.
- Iordanski A.L., Razumovskii L.P., Kosenko R.Yu., Krievandin A.V., Shatalova O.V., Lebedeva T.L., Zaikov G.E. // Am. Chem. Soc., Abstrs. Polym. Mater. Sci. Eng. 1994. V. 207. P. 42.
- Calos N.J., Kennard C.H.L. // Polymer. 1994. V. 35. № 21. P. 4595.
- Лебедева Т.Л., Иорданский А.Л., Кревандин А.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1113.
- Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
- Савенкова Л.Ф., Загреба Е.Д., Герцберг З.Ф., Озлинь Р.К. Микробная конверсия (фундаментальные и прикладные аспекты). Рига: Зинатне, 1990.
- 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.
- Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961.
- Alexander L.E. X-ray Diffraction Methods in Polymer Science. New York: Wiley, 1969.
- Вундерлик Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976. Т. I.
- Мойся Е.Г. // Структурные особенности полимеров. Киев: Наукова думка, 1978. С. 104.

## Texture of Poly(3-hydroxybutyrate) Membranes

A. V. Krivandin\*, O. V. Shatalova\*, and A. L. Jordanskii\*\*

\*\*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, obtained by casting of a chloroform solution, were studied by method of wide-angle X-ray scattering (WAXS). The membranes typically have an axial texture of the crystalline phase, with the polymer chain oriented predominantly perpendicularly to the membrane plane. Intensity of the (020) reflection, which served as a quantitative characteristic of the degree of texture perfection, was measured for various inclination angles of the sample. It is concluded that membranes contain oriented (66%) and unoriented crystallite fractions. The values of the orientation function are presented.