

УДК 541.64:532.72.546.212

ВЛИЯНИЕ ИММОБИЛИЗАЦИИ ВОДЫ НА ЕЕ СОРБЦИЮ И ДИФФУЗИЮ В ПОЛИ-3-ОКСИБУТИРАТЕ¹

© 1998 г. А. Л. Иорданский, П. П. Камаев

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

Поступила в редакцию 15.05.97 г.
Принята в печать 18.08.97 г.

С помощью микровесов Мак-Бена исследована сорбция и диффузия паров воды в поли-3-оксибутирате в интервале 303–333 К. Изотермы сорбции включают вклад свободной воды, рассчитываемый по уравнению Флори–Хаггинса и вклад воды, иммобилизованной на карбонильных группах макромолекул. Эффект иммобилизации обнаружен методом ИК-спектроскопии и описан уравнением, аналогичным уравнению Ленгмиора. Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии описана в рамках иммобилизационной модели Фуджиты. Определены тепловые эффекты сорбции свободной воды в полимерной матрице (12 кДж/моль) и иммобилизации молекул воды на карбонильных группах (42 кДж/моль), а также энергия активации диффузии воды в некристаллических областях поли-3-оксибутирата (71 кДж/моль).

ВВЕДЕНИЕ

Поли-3-оксибутират (ПОБ), представитель класса полиоксиалканоатов [1], характеризуется удачным сочетанием высокой технологичности [2], полезных физико-химических характеристик [3, 4], регулируемой биодеградации [3, 5] и экологической совместимостью с окружающей средой [6, 7]. Благодаря удовлетворительной совместимости с биологическими средами этот полимер начинает находить применение в медицине и ветеринарии [8, 9]. В естественных условиях под действием бактерий и энзимов ПОБ разлагается до углекислого газа и воды, что делает его потенциально полезным в сельском хозяйстве и в качестве экологически чистого упаковочного материала [10].

Вместе с тем транспортные характеристики, определяющие химическую стойкость и области возможного применения полимеров, для ПОБ практически не изучены.

Цель настоящей работы – исследование сорбционно-диффузионных характеристик системы ПОБ–вода в широком температурном интервале. Самостоятельный интерес представляет дальнейшее развитие модели сорбции–диффузии для умеренно гидрофобных полимеров, одним из которых является ПОБ [11].

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали пленки ПОБ фирмы “Биомер”, отлитые из хлороформа. Толщина полученных пленок составляла 80 ± 5 мкм, а рентгеноструктурная кристалличность – 70% [12]. Исходный порошок полимера растворялся в хлороформе при длительном кипячении не полностью, его растворимость оказалась порядка 0.01 г/мл. Горячий раствор фильтровали с помощью стеклянного фильтра Шотта, и ММ фильтрата определяли методом вискозиметрии, используя уравнение [13]

$$[\eta] = 7.7 \times 10^{-5} M_w^{0.82}, \quad (1)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость раствора полимера в хлороформе. Средневязкостная ММ полимера M_w оказалась равной 83.5×10^3 г/моль; по приведенной в работе [13] таблице полидисперсностей полимера, среднечисленная молекулярная масса $M_n = 35.5 \times 10^3$ г/моль.

Сорбционные эксперименты проводили методом вакуумной гравиметрии, используя микровесы Мак-Бена с чувствительностью кварцевой спиралей 0.67 мг/мм. Детали техники сорбционного эксперимента описаны в работе [14].

ИК-спектры пленок ПОБ регистрировали на ИК-спектрометре с фурье-преобразованием “Bruker IFS-48” при разрешении 2 см^{-1} и числе сканирований 250–400. Обработку характеристических полос поглощения проводили с использованием пакета программ фирмы “Bruker”.

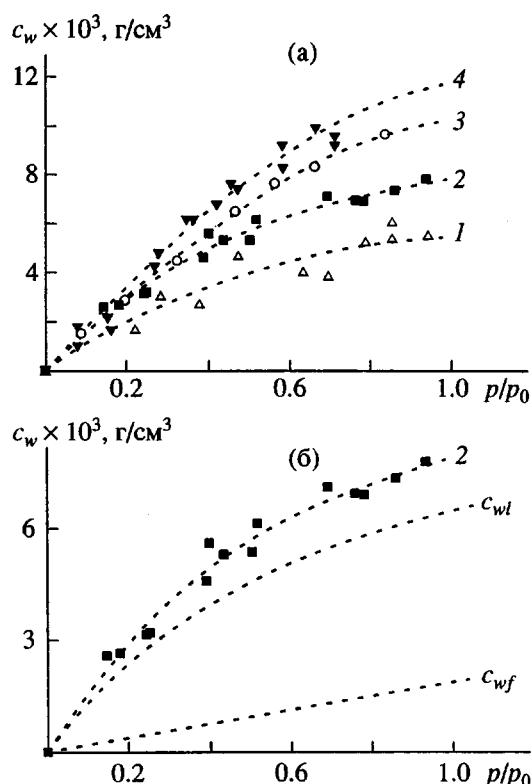


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды пленками ПОБ при 303 (1), 313 (2), 323 (3), 333 К (4) (а) и разделение сорбционной изотермы при 313 К (2) на две составляющие (б). Пояснения в тексте.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермы сорбции паров воды пленками ПОБ, полученные в интервале 30–60°C, приведены на рис. 1. Концентрация сорбированной воды c_w здесь дана в расчете на аморфную фазу полимера. Как видно, сорбционные изотермы имеют характерную выпуклость к оси ординат. При росте относительного давления паров воды p/p_0 каждая изотерма стремится к предельной величине, причем этот предел тем более ярко выражен, чем ниже температура, при которой проводится эксперимент.

Для интерпретации сорбционных изотерм по аналогии с моделью двойной сорбции [15] мы предположили существование в полимере иммобилизованной (на полярных группах, центрах сорбции) и свободной (молекуларно растворенной, обладающей трансляционной подвижностью) форм воды, между которыми существует динамическое равновесие. Общая концентрация воды в полимере может быть представлена как сумма двух составляющих

$$c_w = c_{wf} + c_{wl}, \quad (2)$$

где c_{wf} – концентрация свободной (мобильной) воды, а c_{wl} – концентрация иммобилизованной на

центрах сорбции в полимере. Первая составляющая определяется законом Генри

$$c_{wf} = k_H a_w \quad (3)$$

(a_w – активность воды, k_H – константа Генри).

Вторая составляющая, согласно модели Ленгмюра, будет выглядеть вполне традиционно для модели двойной сорбции

$$c_{wl} = \frac{c_H K c_{wf}}{1 + K c_{wf}} \quad (4)$$

Здесь c_H – концентрация доступных центров сорбции, K – константа равновесия ленгмюровской сорбции.

Для оценки содержания свободной воды в ПОБ мы использовали уравнение Флори – Хаггинса, которое при низком содержании влаги можно привести к простому виду [16].

$$k_H = \exp(-(1 + \chi)), \quad (5)$$

где χ – константа Флори–Хаггинса, которую находили по методу групповых вкладов, рассчитывая параметр растворимости ПОБ $\delta_{\text{ПОБ}}$ [11, 17] и вычисляя χ для разных температур:

$$\chi = \frac{\bar{V}_1(\text{H}_2\text{O})(\delta_{\text{H}_2\text{O}} - \delta_{\text{ПОБ}})^2}{RT} \quad (6)$$

Здесь $\bar{V}_1(\text{H}_2\text{O})$ – парциальный мольный объем молекул воды, $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ – параметр растворимости воды, T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная. Разделяя экспериментальные изотермы на составляющие, которые соответствуют свободной и связанной воде, получим остальные параметры уравнения (4). Для разных температур они приведены в табл. 1.

Пример разделения экспериментальной изотермы на две составляющие приведен на рис. 1, где показано, что концентрация свободно растворенной воды c_{wf} в полимере существенно меньше концентрации воды, связанной с центрами сорбции: $c_w \approx c_{wl}$.

Для объяснения диффузионных экспериментов мы предположили, что подвижностью молекул воды, связанных с центрами сорбции полимера, можно пренебречь. Поэтому эффективный поток диффундирующих молекул воды в ПОБ, наблюдаемый в экспериментах, создается только миграцией в полимере свободных молекул воды.

В рамках такой модели выражение для эффективных коэффициентов диффузии имеет вид [14, с. 303]

$$D_{\text{эфф}} = D_{wf} \frac{\partial c_{wf}}{\partial c_w}, \quad (7)$$

(D_{wf} – коэффициент диффузии молекул воды при отсутствии центров сорбции в полимерной матрице).

Принимая во внимание, что концентрация свободной воды c_{wf} существенно мала по сравнению с концентрацией воды, иммобилизованной на центрах сорбции, на основании уравнения (4) получим зависимость $c_{wf}(c_w)$, аналогичную классической [14, с. 304]

$$c_{wf} = \frac{\alpha c_w}{1 - \beta c_w}, \quad (8)$$

где α и β – константы:

$$\alpha = 1/Kc_H, \quad \beta = 1/c_H \quad (9)$$

Решая уравнения (7) и (8) совместно, можно получить выражение для эффективного коэффициента диффузии, отражающее его зависимость от концентрации сорбированной воды в полимере

$$D_{\text{эфф}} = \frac{\alpha D_{wf}}{(1 - \beta c_w)^2} \quad (10)$$

Уравнение, подобное (10), впервые получено Фуджитой [18].

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости коэффициентов диффузии при разных температурах. В соответствии с диффузионной моделью Фуджиты концентрационная зависимость экспериментальных (эффективных) коэффициентов диффузии $D_{\text{эфф}}$, может быть линеаризована в координатах $(D_{\text{эфф}})^{-1/2} - c_w$, что реально наблюдается в исследуемом температурном интервале.

В результате обработки экспериментальных данных в этих координатах методом регрессионного анализа получены коэффициенты диффузии свободной воды (т.е. молекул воды, мигрирующих в полимерной матрице, где отсутствуют центры сорбции). Важно отметить, что в качестве диффузионных констант α и β , входящих в уравнение (10), использовались их значения, полученные из равновесных сорбционных данных, т.е. из независимого эксперимента. Значения D_{wf} представлены в табл. 2.

Низкие значения эффективных коэффициентов диффузии по сравнению с коэффициентами диффузии свободной воды свидетельствуют о существовании взаимодействия диффундирующих молекул с полимерной матрицей. Вероятно, такое взаимодействие определяется прежде всего наличием в ПОБ карбонильных групп, способных к образованию водородных связей с молекулами воды. Предыдущие результаты, изложенные в работе [19], показали возможность таких

Таблица 1. Параметры равновесной сорбции для системы ПОБ–вода при разных температурах

T, K	χ	$k_H \times 10^3, g/cm^3$	$K \times 10^{-2}, cm^3/g$	$c_H \times 10^3, g/cm^3$
303	5.4	1.6	6.9	8.3
313	5.2	1.9	6.8	12
323	5.1	2.2	2.3	27
333	4.9	2.6	1.8	34

взаимодействий с образованием циклических структур в полимере с участием молекул воды.

В нашем случае мы не можем говорить о влиянии циклических структур на диффузию воды, однако наличие двух типов карбонильных групп в ПОБ, продемонстрированное ранее [17, 19], подтверждается нами путем регистрации ИК-спектров. На рис. 3 приведены вторые производные интенсивности поглощения в области 1749–1722 cm^{-1} для сухих и влажных пленок ПОБ. Видно, что при увлажнении пленки интенсивность пика, принадлежащего связанным карбонильным группам ($1724 cm^{-1}$), возрастает, а интенсивность пика, принадлежащего свободным карбонильным группам ($1747 cm^{-1}$), падает. Это указывает на переход ряда карбонильных групп из свободного состояния в состояние, в котором они связаны с молекулами воды.

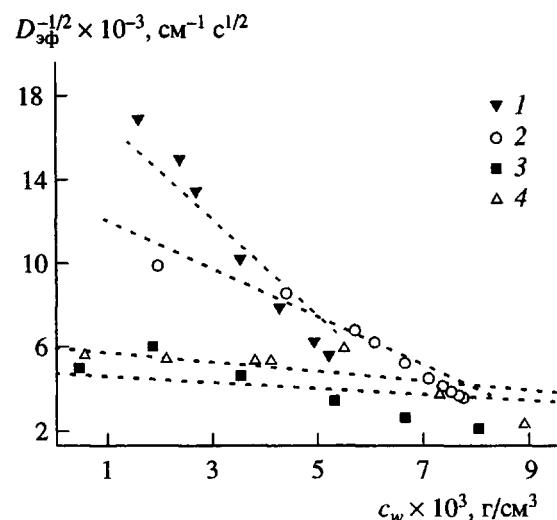


Рис. 2. Концентрационные зависимости эффективного коэффициента диффузии воды в ПОБ при 303 (1), 313 (2), 323 (3) и 333 К (4) в координатах уравнения (10). Штриховые прямые соответствуют расчетным зависимостям.

Таблица 2. Коэффициенты диффузии воды в пленках ПОБ при разных температурах

T, K	$D_{wf} \times 10^8, \text{ см}^2/\text{с}$	$D_{w\text{ эф}(c \rightarrow 0)} \times 10^9, \text{ см}^2/\text{с}$
303	1.6	2.3
313	4.5	10
323	18	33
333	28	37

Анализ температурной зависимости коэффициента диффузии свободной воды и эффективного коэффициента диффузии, экстраполированного к нулевой концентрации сорбата в полимере ($D_{w\text{ эф}(c \rightarrow 0)}$) (табл. 2) показывает, что энергии активации диффузии достаточно высоки (71–84 кДж/моль). Такие высокие значения энергии активации, вероятно, свидетельствуют о трудности образования диффузионного активационного объема в высококристаллической матрице ПОБ.

Анализируя температурные зависимости параметров равновесной сорбции (табл. 1), можно отметить, что коэффициент растворимости (константа Генри) свободной воды возрастает с температурой. Термоплота растворения воды в матрице ПОБ достаточно низка и равна 55 кДж/моль. Низкий тепловой эффект сорбции характерен и для других умеренно гидрофобных полимеров [20]. Отметим, что величина энталпии растворения воды в низкомолекулярных сложных эфирах близка к найденной нами величине и составляет 9.8–7.4 кДж/моль [21]. Вместе с тем средство мо-

лекул воды к иммобилизирующим центрам, наоборот, с ростом температуры уменьшается. Температурная зависимость величин K позволяет оценить энергию сродства воды к карбонильным группам, она близка к 42 кДж/моль, что более чем в 3 раза превышает энергию растворения воды в аморфных областях ПОБ. Различие в знаках тепловых эффектов свидетельствует о принципиальном различии в природе размещения молекул воды вблизи полярных групп и в гидрофобной матрице полимера.

Авторы выражают глубокую благодарность Урсу Хенги (“Биомер”, Германия) за предоставленный полимер и интерес к работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Doi Y. Microbial Polyesters. New York: VCH, 1990.
- Poirier Y., Nawrath C., Somerville C. // Biotechnology. 1995. № 13. P. 142.
- Seebach D., Brunner A., Bachmann B.M., Hoffman T., Kuhnle F.N.M., Lengweiler U.D. Biopolymers and Oligomers of (R)-3-hydroxyalcanoic Acids – Contributions of Synthetic Organic Chemist. Berlin: Ernst Schering Research Foundation, 1995.
- Poirier Y., Dennis D.E., Nawrath C., Somerville C. // Adv. Mater. 1993. № 5. P. 30.
- Hocking P.J., Marchessault R.H. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 7. P. 2472.
- Horowitz D.M., Sanders J.K.M. // Polymer. 1994. V. 35. № 23. P. 5079.
- Lafferty B.M., Braunegg G., Korneti L. // 3rd Europ. Congr. Biotechnol. Munchen, 1984. V. 1. P. 521.
- Holmes P.A. // Phys. Technol. 1985. № 16. P. 32.
- Lafferty R.M., Korsatko B., Korsatko W. // Biotechnology / Ed. by Rehm H.J. Weinheim: VCH, 1988. V. 6b. P. 135.
- Steinbuchel A. // Nachr. Chem. Tech. Lab. 1991. № 39. P. 1112.
- Разумовский Л.П., Иорданский А.Л., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 1. С. 113.
- Кривандин А.В., Шаталова О.В., Иорданский А.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 3. С. 540.
- Marchessault R.H., Okamura K., Su. C.J. // Macromolecules. 1970. V. 3. № 6. P. 735.
- Crank J., Park G.S. Diffusion in Polymers. London; New York: Acad. Press, 1968.
- Vieth W.R., Howell J.M., Hsieh J.H. // J. Membr. Sci. 1976. V. 1. P. 177.

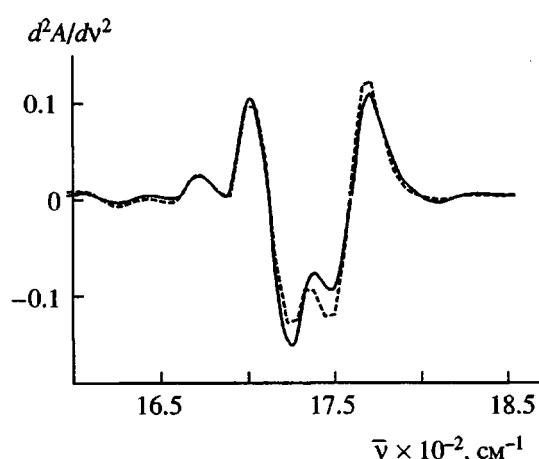


Рис. 3. Вторые производные ИК-спектров поглощения влажных (сплошная линия) и сухих (штриховая) пленок ПОБ. Поглощение свободных карбонильных групп и карбонильных групп, взаимодействующих с молекулами воды, проявляется при 1747 и 1724 см^{-1} соответственно.

16. Iordanskii A.L., Rudakova T.E., Zaikov G.E. New Concepts in Polymer Science. Interaction of Polymers with Bioactive and Corrosive Media. Utrecht: VSP, 1994.
17. Razumovskii L.P., Iordanskii A.L., Zaikov G.E., Zagreba E.D., McNeill I.C. // Polymer Degrad. and Stab. 1994. V. 44. P. 171.
18. Fujita H. // Text. Res. J. 1952. V. 22. P. 195. 282, 823.
19. Лебедева Т.Л., Иорданский А.Л., Кривандин А.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1113.
20. Разумовский Л.П., Разумова Л.Л., Иорданский А.Л., Заиков Г.Е. // Каучук и резина. 1994. № 6. С. 2.
21. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983.

The Effect of Water Immobilization on Its Sorption and Diffusion in Poly(3-oxybutyrate)

A. L. Iordanskii and P. P. Kamaev

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

Abstract—Sorption and diffusion of water vapors in poly(3-oxybutyrate) was studied over the temperature range 303–333 K using a McBain microbalance. Sorption isotherms are interpreted as the superposition of isotherms for the sorption of free water estimated by the Flory–Huggins equation and the sorption of water immobilized on the carbonyl groups of macromolecules. The immobilization effect was discovered by IR spectroscopy. This effect was described by the equation analogous to the Langmuir equation. The concentration dependence of the diffusivities is interpreted in the framework of the Fujita immobilization model. The thermal effects for the sorption of free water in a polymer matrix and for immobilization of water molecules on carbonyl groups were found to be 12 and 42 kJ/mol, respectively, and the activation energy of water diffusion in non-crystalline areas of poly(3-oxybutyrate) was calculated to be 71 kJ/mol.