

Кристаллизуемость биоразлагаемого полимера как критерий оценки степени воздействия водной среды на его структуру

Crystallizability of a biodegradable polymer as a criterion for assessing the degree of influence of the aquatic environment on its structure

Ю.В. СОЛОВОВА, Л.С. ШИБРЯЕВА

YU.V. SOLOVOVA, L.S. SHIBRYAEVA

Институт Биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS, Moscow, Russia

lyudmila.shibryaeva@yandex.ru

Работа посвящена исследованию влияния водной среды на полимерный биоразлагаемый материал на основе поли-3-гидроксibuтирата (ПГБ) методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для анализа структурных реорганизаций полимера изучали влияние водной среды на процесс кристаллизации полимера после выдержки в дистиллированной воде. Показано, что после воздействия воды происходит изменение форм экзотерм кристаллизации, снижение скорости кристаллизации полимера, незначительное уменьшение теплоты процесса. Для анализа кинетики неізотермической кристаллизации использовали параметр кинетической кристаллизуемости G [град/мин], характеризующий скорость кристаллизации полимера в неізотермическом режиме. Установлено, что кристаллизуемость ПГБ снижается после экспозиции образцов. Наблюдаемая зависимость параметра G от скорости сканирования свидетельствует о снижении подвижности полимерных цепей, уменьшении их гибкости после воздействия водной среды, что является следствием изменения их структуры.

Ключевые слова: поли-3-гидроксibuтират, ПГБ, кинетика кристаллизации, кристаллизуемость, неізотермическая кристаллизация

The work is devoted to the study of the effect of an aqueous medium on a polymeric biodegradable material based on poly-3-hydroxybutyrate (PHB) by differential scanning calorimetry (DSC). To analyze the structural reorganizations of the polymer, we studied the effect of an aqueous medium on the process of polymer crystallization after soaking in distilled water. It is shown that after exposure to water, the forms of crystallization exotherms change, the rate of polymer crystallization decreases, and the heat of the process decreases insignificantly. To analyze the kinetics of non-isothermal crystallization, we used the kinetic crystallization parameter G [deg/min], which characterizes the rate of polymer crystallization in the non-isothermal mode. It has been established that the crystallizability of PHB decreases after exposure of the samples. The observed dependence of the parameter G on the scanning rate indicates a decrease in the mobility of polymer chains, a decrease in their flexibility after exposure to an aqueous medium, which is a consequence of a change in their structure.

Keywords: poly-3-hydroxybutyrate, PHB, crystallization kinetics, crystallizability, nonisothermal crystallization

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-11-12-5-7

Введение

При исследовании воздействия различных факторов на полимерный материал часто возникает вопрос о его структурных реорганизациях, который имеет важное практическое значение. Особое внимание уделяется взаимодействию полимера с водной средой, поскольку гидролитическая деструкция – это основной процесс биодegradации. С другой стороны, вода, диффундируя в матрицу полимера, даже в случае отсутствия процессов деструкции макромолекул приводит к изменению структуры и свойств материала, оказывает отрицательное воздействие и на его эксплуатационные свойства.

Одним из перспективных методов, используемых при изучении роли структуры полимера в этом процессе и ее изменения под воздействием внешних факторов, является дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), которая широко используется при исследовании полимеров и материалов на их основе.

Кристаллизация полимера – это сложный процесс, на протекание которого существенное влияние оказывают особенности его молекулярной организации. Кинетика кристаллизации полимера очень чувствительна к различным изменениям структуры макроцепей, приводящим к изменению их сегментальной подвижности, поскольку процесс первичного зародышеобразования и роста кристаллитов связан с конформационными перестройками межкристаллитных цепей. При сравнимых температурах процесса

скорость кристаллизации в значительной степени определяется структурой макромолекул [1]. Например, с увеличением жесткости цепи увеличивается энергия активации процесса кристаллизации и другие кинетические и термодинамические параметры [2].

Данная работа посвящена исследованию влияния водной среды на процесс кристаллизации полигидроксibuтирата (ПГБ). Для оценки структурных преобразований полимера, вызванных воздействием воды, изучали кинетику его кристаллизации. Известно, что в результате реакций гидролиза в полиэфирах протекают полимераналогичные реакции или реакции деструкции [3, 4]. Данные процессы сопровождаются конформационными перестройками макромолекул, изменением строения макроцепей полимера, что, в свою очередь, оказывает влияние на подвижность и гибкость их участков, следовательно, на способность к кристаллизации, то есть на кристаллизуемость полимера.

Цель работы: изучить влияние дистиллированной воды на кинетическую кристаллизуемость поли(3-гидроксibuтирата).

Для исследования влияния сорбированной воды на структуру материала образцы выдерживали в дистиллированной воде до достижения ими максимального водонасыщения. Взаимодействие полимера с водной средой приводит к изменению его структуры (как физической, так и химической), что должно оказывать влияние на кинетику зародышеобразования и роста кристаллов, то есть на скорость кристаллизации полимера. При укладке макромолекул

в кристаллиты их участкам необходимо совершить определенные элементарные акты (поворот, изгиб, перемещение), существенное влияние на которые оказывает гибкость (жесткость) участков макромолекул, зависящая от их химической структуры, наличия сшивок, разветвлений. Известно, что при высоких скоростях сканирования происходит подавление реорганизационных процессов, отражающих структурные особенности материала. Поэтому для выявления этих структурных преобразований полимера опыт проводили при малых скоростях сканирования – 4°/мин. В таблице 1 приведены параметры плавления исходного полимера и после выдержки в дистиллированной воде. Очевидно расширение температурной области плавления ПГБ и появление низкотемпературного плеча для экспонированных образцов. Это может быть связано с нарушением регулярного строения в проходных межкристаллитных цепях полимера, вызванным влиянием воды, или с плавлением дефектных областей кристаллитов ПГБ [5, 6]. Помимо изменения $T_{пл}$, происходит уменьшение, хоть и незначительное, теплоты плавления полимера.

Таблица 1. Теплофизические параметры плавления ПГБ при скорости сканирования 4°/мин.

Образец	$T_{пл}$, °C	$\Delta h_{пл1/2}$, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/г
исходный	173	7	118
после воды	170+174	12	114

При повышении температуры в первую очередь плавятся более мелкие и дефектные кристаллиты или более дефектная поверхность кристаллитов, происходит рост и утолщение больших по размеру кристаллитов и, соответственно, повышение определяемой $T_{пл}$ (табл. 1). То есть, под действием воды происходит перестройка цепей аморфных и кристаллических областей полимера (их разориентация на поверхности кристаллитов), приводящая к уменьшению степени кристалличности материала [1].

Изменение гибкости и подвижности макроцепей в результате взаимодействия полимера с водой оказывает влияние на процесс его кристаллизации – наблюдается замедление процесса (рис. 1 и 2).

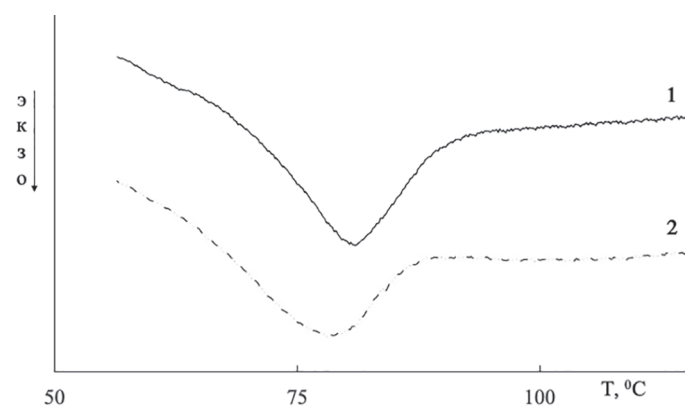


Рис. 1. Термограммы кристаллизации образцов ПГБ до (1) и после (2) воздействия воды ($V_{охл} = 4^\circ/\text{мин}$).

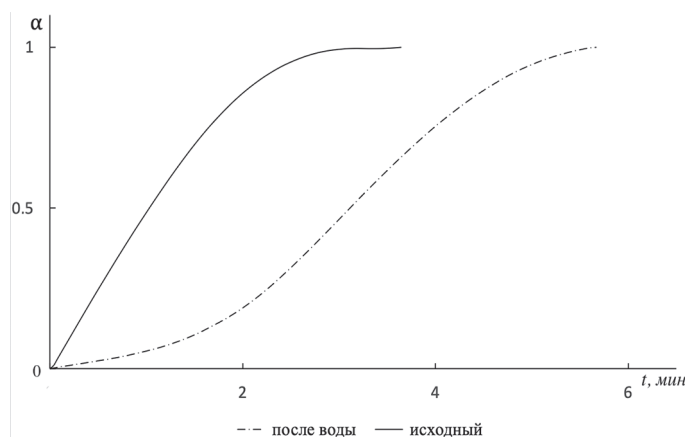


Рис. 2. Влияние воды на кинетику кристаллизации ПГБ.

Из данных, приведенных в таблице 2, видно, что после воздействия воды кристаллизация ПГБ происходит при более низкой температуре $T = 83^\circ\text{C}$ по сравнению с исходной $T = 85^\circ\text{C}$. Это сопровож-

дается уширением пика кристаллизации $\Delta h_{кр1/2}$ и уменьшением теплоты кристаллизации $\Delta H_{кр}$, что свидетельствует об изменении кинетической подвижности макромолекул и затруднении процесса укладки цепей в кристаллиты.

Таблица 2. Параметры кристаллизации ПГБ при скорости сканирования 4°/мин.

Образец	$T_{кр}$, °C	$\Delta h_{пл1/2}$, °C	$\Delta H_{кр}$, Дж/г
исходный	85	7	66
после воды	83	11	57

Для анализа кинетики кристаллизации использовали параметр кинетической кристаллизруемости G [град/мин], характеризующий скорость кристаллизации в неизотермическом режиме.

Анализ кинетики неизотермической кристаллизации проводили на основании методик, предложенных в работах [7, 8]. Кинетическую кристаллизруемость G , характеризующую скорость кристаллизации в неизотермическом режиме, определяли по соотношению:

$$G = (\pi/\ln 2)^{0.5} (\alpha \cdot D) / (t_{\max}(1+\alpha)) \cdot (-\ln(1 - \Delta H/\Delta H_0)),$$

где α – отношение степеней кристалличности до и после $t_{\max}$; $t_{\max}$ – время охлаждения до $T_{кр}$, соответствующей максимуму экзотермического пика кристаллизации, мин; D – полуширина пика кристаллизации, определяемая по термограммам ДСК, град; ΔH – удельная энтальпия кристаллизации, рассчитанная на 1 г полимера, Дж/г; ΔH_0 – удельная теплота плавления идеального кристалла, равная для ПГБ 146 Дж/г.

Таблица 3. Влияние воды на кристаллизруемость полигидроксibuтирата при различных скоростях сканирования.

Образец	$t_{\max}$, мин	D , град	G , град/мин
$V_{охл} = 4$ град/мин			
исходный	2,4	7	8
после воды	3,1	11	5
$V_{охл} = 8$ град/мин			
исходный	1,4	5	14
после воды	14	9	2

Полученные данные приведены в таблице 3. Для сравнения в таблице приведены также значения кристаллизруемости полимера при скорости сканирования 8 град/мин. При медленном охлаждении G экспонированных образцов снижается по сравнению с исходным с 8 до 5 град/мин, тогда как при быстром охлаждении – с 14 до 2 град/мин. Значительное уменьшение кристаллизруемости при быстром охлаждении свидетельствует о снижении подвижности полимерной цепи после воздействия водной среды. Это может свидетельствовать о нарушении регулярности и повышении жесткости цепей. На затруднения кристаллизации полимера указывают и увеличение полуширины пика кристаллизации $\Delta h_{кр1/2}$ после воздействия воды (табл. 3), и уменьшение теплоты кристаллизации (табл. 2).

Выводы

В работе рассмотрено влияние водной среды на процесс кристаллизации полигидроксibuтирата в неизотермическом режиме. Показано, что выдержка образцов ПГБ в дистиллированной воде оказывает влияние на процесс его кристаллизации. Для экспонированных образцов характерно снижение скорости кристаллизации полимера, изменение формы экзотерм кристаллизации, проявляющееся в увеличении полуширины пика, снижение температуры кристаллизации. Установлено, что кристаллизруемость ПГБ снижается после воздействия воды, причем в большей степени замедление процесса выражено при быстром охлаждении. Уменьшение кристаллизруемости полимера после экспозиции с увеличением скорости сканирования свидетельствует о повышении жесткости макроцепей, что является следствием изменения их структуры. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что применение параметра G целесообразно при оценке воздействия внешней среды на материал на основе кристаллизующихся полимеров.

Литература

1. Годовский Ю.К. О влиянии температуры и строения макромолекул на скорость кристаллизации полимеров. ВМС, А, 1969, Т. 11, №10, с. 2129–2134.
 2. T. Liu, Z. Mo, S. Wang, H. Zhang. Isothermal Crystallization of Thermoplastic polymers. *Eur. Polym. J.*, 1997, V. 3, N9., p. 1405–1414.
 3. Yeo J.C.C., Muiruri J.K., Thitsartan W. Recent advances in the development of biodegradable PHB-based toughening materials: Approaches, advantages and applications // *Material Science & Engineering C*. 2017. Pp. 1–25. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.11.006>.
 4. Volova T.G., Shishatskaya E.I., Sinsky A.J. *Degradable Polymers: Production, Properties and Applications*. New York: Nova Science Pub, 2013. 380 p.
 5. Ягафаров М.Ш. О процессе совершенствования кристаллической структуры полимеров путем ее реорганизации // *Высокомолекулярные соединения. А*. 1984. Т. 26. С. 551–556.
 6. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. 256 с.
 7. A. Jeziorny. Parameters characterizing the kinetics of non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c. *Polymer*, 1978, V. 19, p. 1142–1144.
 8. Кербер М.Л. и др. Физико-химические свойства наполненных гелей сверхвысокомолекулярного полиэтилена. *Высокомолекулярные соединения. А*. 1996. Т. 38. №8. С. 1334–1342.
-