

С. Г. Карпова, А. Л. Иорданский, С. Н. Чвалун, С. М. Ломакин,
Н. Г. Шилкина, А. А. Попов, Г. Е. Заиков, Х. С. Абзальдинов

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СТРУКТУРНО - ДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛИМЕРОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ. СООБЩЕНИЕ 2

Ключевые слова: биodeградируемые композиции, кристалличность, зондовый метод ЭПР, ДСК, РСА, озон, вода, время корреляции, хлоргексидин, полиэфируретан, диффузия, молекулярная подвижность.

Методами зондового анализа ЭПР-спектроскопии, дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгеноструктурного анализа (РСА) в больших углах, а также УФ-спектроскопии исследовали молекулярную динамику, структуру, диффузионные, механические свойства, способность к озонному окислению сополимера 3-гидроксипропионата с 3-гидроксипропионатом (ПГБВ) и его смесевых композиций с сегментированным полиуретаном (СПЭУ). Показано, что ограниченное по времени (3, 5 ч) воздействие воды на смесевые композиции ПГБВ/СПЭУ при 40°C не оказывает заметного влияния на динамику вращения зонда (ЭПР) и кристалличность ПГБВ (ДСК). Однако водно-температурное воздействие при 70°C сопровождается ростом молекулярной подвижности зонда в системе. По данным РСА и ДСК, кристалличность ПГБВ и плотность кристаллитов при этом возрастают.

Keywords: biodegradable composition, crystallinity probe EPR, DSC, XRD, ozone, water, the correlation time, chlor-hexidine, polyester urethane, diffusion, molecular mobility.

Methods for probe analysis of EPR-spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC) and the X-ray analysis (XRD) at high angles, as well as UV-spectroscopy examined the molecular dynamics, structure, diffusion, mechanical properties, ozone oxidation of copolymer of 3-hydroxybutyrate and 3-gidroksivalerat (PGBV) and compositions with a segmented polyurethane (SPÉU). Shows that the limited time (3, 5 h) effect of water on mixed composition of PGBV/SPÉU at 40° C does not significantly effect the dynamics of rotating probe (EPR) and crystallinity PGBV (DSC). However, the water-temperature effects with 70° C is accompanied by increasing the molecular mobility of the probe in the system. According to DSC the crystallinity of PGBV and density of crystals is increasing.

Введение

Исследование биоэластомеров для медицины и медицинской техники представляет чрезвычайно перспективное направление современного полимерного материаловедения [1-3]. Все биоэластомеры могут быть разделены на два класса: биodeградируемые полимерные системы (на основе полилактидов, полигидроксиалканоев, поли(ε-капролактама) и т.п. [4,5]) и системы, предназначенные для длительного обеспечения жизнедеятельности или лечения организма [6,7]. Ранее, на примере композитов биоразлагаемого поли(3-гидроксипропионата) [8,9], были изучены физико-химические и транспортные характеристики биоразлагаемых эластомерных матриц, предназначенных для адресной доставки лекарственных веществ. Однако чистый ПГБ, из-за его ограниченных механических характеристик и сравнительно высокой стоимости, существенно ограничивают его использование. Поэтому в настоящее время смесевые композиции ПГБ, например, с полиэфируретаном (СПЭУ), с хитозаном и др., привлекающие все больший интерес в связи с широким использованием их как конструктивных биомедицинских материалов (элементы искусственного сердца, искусственные сосуды, катетеры, матрицы для доставки лекарственных веществ и др.).

В результате смешения ряда полимеров можно ожидать появление новых физико-химических характеристик композиции, которые не присущи исходным компонентам. Смесей СПЭУ с ПГБ имеют улучшенные механические характеристики, в частности такие, как удлинение

при разрыве и жесткость. Свойства смесевых композиций на основе ПГБВ и СПЭУ, их поведение в агрессивных средах в настоящее время не изучены. Поэтому в данной работе мы исследовали влияние температурного воздействия в водной среде, а также воздействия озонного окисления на структурно - динамические параметры смесевых композиций ПГБВ с СПЭУ с различным соотношением полимерных компонентов.

Объекты и методы исследования

В работе изучались смесевые композиции на основе биodeградируемого природного сополимера гидроксибутирата с гидроксиалканоем (ПГБВ) и сегментированного полиэфируретана (СПЭУ). В ПГБВ $M_w = 2.4 \cdot 10^5$, $M_n = 1.5 \cdot 10^5$, $\rho = 1.25$ г/см³. Соотношение полимерных компонентов в смеси варьировали в последовательности ПГБВ/СПЭУ: 100/0, 40/60, 50/50, 60/40, 0/100 мас. %. Детали приготовления смесевых пленок описаны ранее в работе [10].

Молекулярную подвижность изучали методом парамагнитного зонда. В качестве зонда использовали стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид (ТЕМПО). Радикал вводили в пленки из паров при температуре 25°C до концентрации 10^{-3} моль/л. Регистрацию спектров ЭПР проводили в отсутствие насыщения, что проверяли по зависимости интенсивности сигнала от мощности микроволнового поля. Значения времени корреляции вращения зонда (τ) оценивали из спектров ЭПР. Время корреляции определяли по формуле [11]:

$$\tau = \Delta H_+ (\sqrt{I_+/I_-} - 1) 6,65 \cdot 10^{-10},$$

где ΔN_+ – ширина компоненты спектра, расположенной в слабом поле, I_+/I_- – интенсивности компонент в слабом и сильном поле соответственно. Ошибка в определении τ составляла $\pm 5\%$.

Озонное окисление образцов осуществляли озонно-кислородной смесью с концентрацией озона $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Степень окисления определяли методом ИК- спектроскопии на приборе «Bruker IFS 48» по изменению оптической плотности полосы поглощения карбонильной группы при $1650 - 1800 \text{ см}^{-1}$, а также $3200 - 3500 \text{ см}^{-1}$, принадлежащим NH колебаниям.

Кинетика высвобождения антисептика из полимера была изучена путем промывания фрагментов пленок модифицированного полимера в дистиллированной воде и определения количества антисептика в промывочной воде посредством УФ-спектроскопии. Высвобождение антисептика (ХГ) из полимера проводили при температуре 37°C . Измерение оптической плотности проводили на спектрофотометре SPECORD при длине волны 232 нм. На протяжении всего периода высвобождения ХГ из полиуретана температуру поддерживали 37° . Эксперимент останавливали при прекращении изменения оптической плотности экстракта. Ошибка измерения составляла 5%.

Исследование образцов методом ДСК проводили на приборе DSC 204 F1 фирмы Netzsch в инертной среде аргона (Ar) со скоростью нагревания $10^\circ \text{C}/\text{мин}$. Среднестатистическая ошибка измерений составляла 2%.

Рентгеноструктурный анализ образцов проводили с использованием съемок на просвет с помощью дифрактометра Bruker Advance D8 (CuK α излучение). Параметры кристаллической решетки определяли из соответствующих межплоскостных расстояний, полученных из уравнения Брэгга–Вульфа $n\lambda = 2d\sin\theta$, где n – порядок отражения, $\lambda = 1.5408 \text{ \AA}$ – длина волны падающего рентгеновского излучения, 2θ – угол дифракции. Средний эффективный размер кристаллита L_{hkl} в кристаллографическом направлении hkl определяли из интегральной полуширины линии соответствующего рентгеновского рефлекса $\Delta hkl(2\theta)$ с помощью формулы Селякова–Шеррера где $I(2\theta)$ и I_{max} – интенсивность линии при некотором угле 2θ и максимальная интенсивность соответственно. При дифрактометрической записи числитель представляет собой площадь, ограниченную профилем рефлекса, а знаменатель – его максимальную ординату. Математическая обработка профилей исследованных рефлексов производилась с помощью пакета программ Microcal™ Origin™

Результаты и их обсуждение

Молекулярная подвижность в ПГБВ и его смесевых композициях при водном и озонном воздействии

Различные способы введения радикала ТЕМПО в пленки смесевых композиций ПГБВ/СПЭУ приводят к существенному различию его вращательной подвижности. На рис. 1

представлены значения времен корреляции зонда, введенного в пленочные образцы путем сорбции из паров (1) и путем введения его в раствор полимера (2).

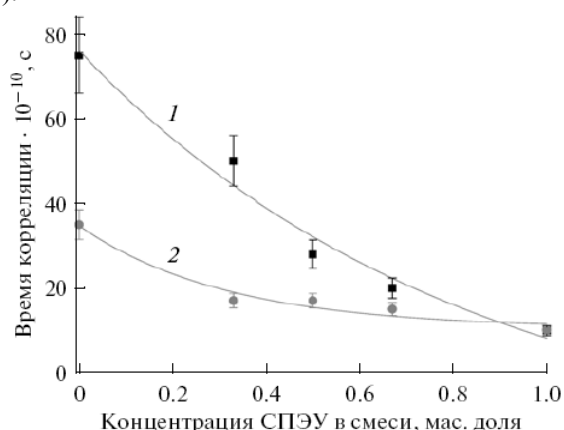


Рис. 1 - Зависимость времени корреляции зонда от состава полимерной композиции ПГБВ/СПЭУ для двух способов введения радикала: 1 – из раствора композиции, 2 – из газовой фазы

Сопоставление этих результатов показывает, что эффективная молекулярная подвижность зонда, введенного из раствора существенно ниже, чем подвижность сорбированного зонда. В процессе формирования полимерных пленок из раствора (2), зонд проникает в более плотные области ПГБВ [12], тогда как сорбированный из паров он распределен, преимущественно, в доступных аморфных областях исследуемых полимеров, где сегментальная подвижность более высокая. Следует также отметить, что в первом случае полимерный состав композиции в большей степени влияет на время корреляции, чем в случае сорбированного радикала (рис. 1).

Для смесей ПГБВ/СПЭУ при введении радикала из паров он сосредоточен, главным образом, в эластичных областях СПЭУ и аморфных областях ПГБВ, практически не проникая в более жесткие области ПГБВ. Отметим, что в исходных полимерах ПГБВ и СПЭУ соответственно, подвижность сорбированного радикала различаются в три раза, тогда как подвижности зонда, введенного через раствор, для этих же полимеров различаются почти на порядок (в 7.5 раза). Причем, как и следовало ожидать, скорость вращения зонда в высококристаллическом ПГБВ существенно ниже, чем скорость вращения в СПЭУ.

Таким образом, метод введения радикала в пленки ПГБВ/СПЭУ через совместный растворитель, тетрагидрофуран, представляется более информативным, т.к. в этом случае динамика вращения зонда более чувствительна к структурной организации полимерной системы.

Исходя из нашей задачи, рассмотрим влияние озонного окисления на молекулярную подвижность радикала. Из рис. 2 (кривая 1) видно, что в чистом ПГБВ при всех временах воздействия озоном параметр τ возрастает линейно. В смесевых композициях время корреляции τ растет только на

начальном этапе окисления и при дальнейшем окислении его значения начинают уменьшаться, образуя максимум.

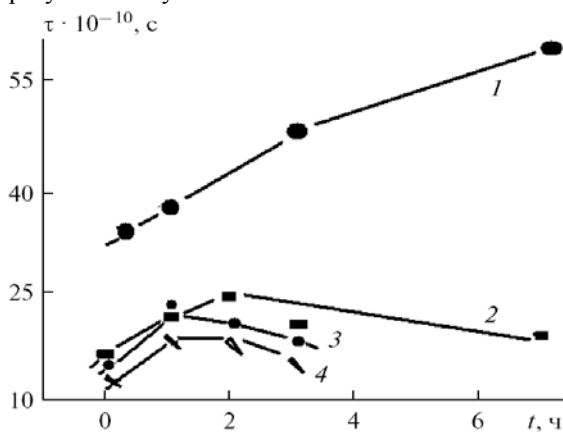


Рис. 2 - Зависимость времени корреляции от времени озонного воздействия в ПГБВ (1), в ПГБВ/СПЭУ=60/40% (2), в ПГБВ/СПЭУ = 40/60% (3), в СПЭУ (4)

При введении радикала из раствора мы наблюдали изменение вращательной подвижности при фиксированном времени воздействия озонном, 2 ч (см. рис. 3, кривая 4). Замедление подвижности радикала, введенного из паров (рис. 2) и из раствора (рис. 3) при озонном воздействии, можно объяснить в рамках следующих представлений.

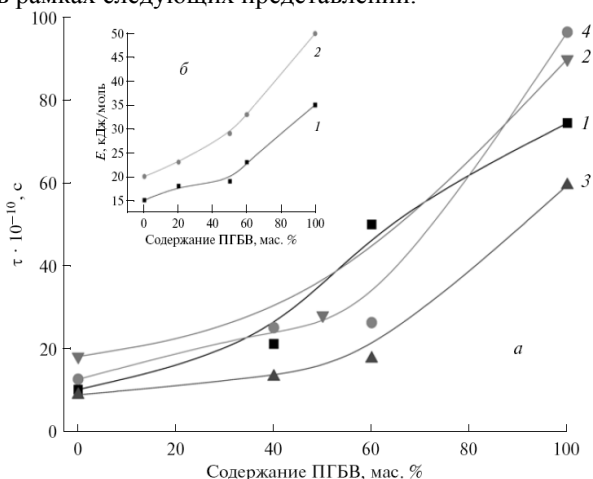


Рис. 3 - а - Изменение времени корреляции от состава композиции (1) при гидролизе в 40°C (2), в 70°C (3), при озонном воздействии в течение 2 ч (4). б - Энергия активации в исходных композициях (1) и подвергнутых озонному окислению (2)

На начальном этапе окисления процесс деструкции цепи еще не развит, но образованные кислородсодержащие группы формируют межмолекулярные водородные связи, что и приводит к росту жесткости цепей и, как следствие, к увеличению параметра τ . Аналогичные явления мы наблюдали в кристаллических ПП и в ПЭ [13, 14]. При больших степенях воздействия озона, когда начинает преобладать интенсивный разрыв цепи, подвижность возрастает. Тот факт, что в чистом ПГБВ молекулярная подвижность снижается при всех временах окисления можно объяснить, во

первых, тем, что в межкристаллитных областях ПГБВ доля выпрямленных цепей достаточно высока и после окисления эти цепи имеют тенденцию к дополнительной ориентации, так что параметр, отражающий степень выпрямленности цепи [15] $\beta = h/L =$ увеличивается; здесь h – расстояние между концами цепи, L – контурная длина макромолекулы, k – число сегментов. Известно, что для каждого полимера величина β^* имеет свое значение, выше которого цепи стремятся доориентироваться и ниже – свернуться. Во вторых, из-за высокой плотности упаковки и низкой подвижности стерически трудно осуществить сворачивание цепи, что и приводит к замедлению молекулярной подвижности при всех временах озонного окисления.

Согласно полученным результатам можно сделать принципиальный вывод, что озонное окисление в большей степени оказывает влияние на структуру ПГБВ, чем на структуру СПЭУ, по-видимому, из-за более высокой доли напряженных (выпрямленных) цепей биополимера, образованных на границе кристалл–аморфная область.

Дополнительную информацию можно получить из измерения энергии активации композиций, подвергнутых воздействию озона в течение 2 ч (рис. 3б). Из рисунка видно, что, так же как и величина τ , энергия активации после озонирования возрастает, что особенно заметно для образцов ПГБВ (радикал вводился из паров). Возрастание энергетического барьера вращения зонда в смесевых композициях и чистом ПГБВ свидетельствует о замедлении движения сегментов биополимера в межкристаллитных областях вследствие накопления кислородсодержащих групп, что приводит к росту плотности структуры.

Водно-температурное воздействие на молекулярную подвижность исследовали при двух различных температурах: 40°C, близкой к физиологической температуре, и 70°C, принятой в ряде исследований за стандартную температуру для ускоренного испытания гидролитической устойчивости биополимеров. Рисунок 3 показывает, что прогрев полимерных композиций при 40°C в воде в течение 3.5 ч не приводит к существенному снижению молекулярной подвижности зонда в смеси и не меняет кристалличность ПГБВ, что было показано нами методом ДСК. Действительно, при этой температуре изменения кристалличности для ПГБ и ПГБВ начинают проявляться только при достаточно длительном водно-температурном воздействии, конкретно после нескольких недель испытаний в фосфатном буфере при 37°C [16, 17].

Для образцов ПГБВ и его смесей воздействие водной среды при 70°C сопровождается ростом подвижности зонда по сравнению с исходными композициями ПГБВ/СПЭУ (см. рис. 3). Эти результаты измерения спектров ЭПР объясняется пластифицирующим воздействием воды на молекулы ПГБВ, так что их сегментальная подвижность в межкристаллитном пространстве возрастает, релаксационные процессы протекают быстрее, что и отражается в увеличении частоты вращения зонда. Следует также отметить, что

разница между вращательной подвижностью исходных и окисленных пленок, а также подвергнутых водно-температурному воздействию возрастает по мере роста ПГБВ в смеси (рис. 4). Этот результат обусловлен высокой степенью выпрямленности цепей в аморфной фазе в ПГБВ (высокая плотность $\rho = 1.25 \text{ г/см}^3$ и степень кристалличности).

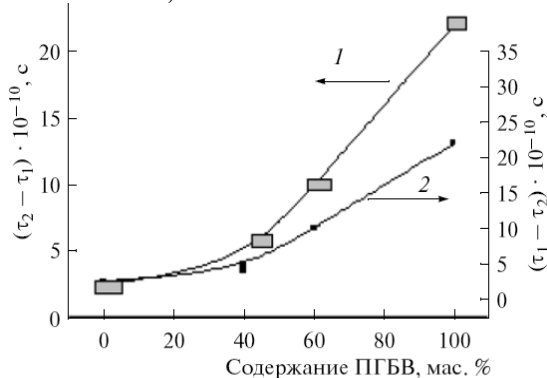


Рис. 4 - Разница во времени корреляции между неозонированными и озонированными композициями в течение 2 ч (1) и подвергнутых водно-температурному воздействию (2)

Дифференциальная сканирующая калориметрия композиций после озонного окисления и влияния воды

На кривых ДСК для ПГБВ в области плавления (150–190°C) наблюдаются два эндотермических максимума: 1) высокотемпературный максимум, ответственный за плавление более совершенных кристаллов, который проявляется в результате первичной кристаллизации, и 2) низкотемпературный максимум как следствие плавления менее структурноорганизованных кристаллов, образованных в результате вторичной кристаллизации [18] (рис. 5). Анализ кривых ДСК

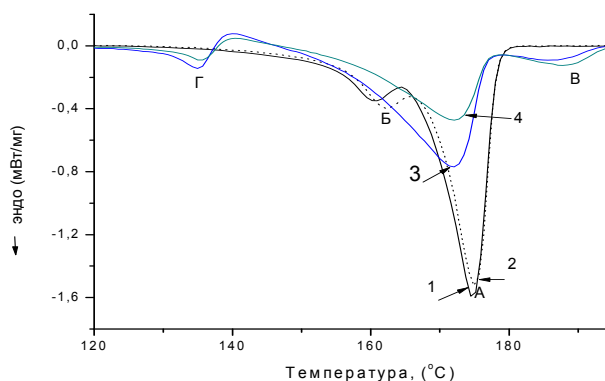


Рис. 5 - Кривые ДСК плавления пленок ПГБВ (1, 2) и его смесей с СПЭУ при соотношении компонентов 60:40 (3) и 40:60 (4) для сухого образца ПГБ (1) и после (2–4) контакта с водой при 70°C и в течение 3.5 ч, а затем высушенных при 25°C в течение 48 ч. А, Б, В и Г – основные температурные переходы. Стрелками обозначены основные пики плавления

исходного ПГБВ и его смесевых композиций ПГБВ/СПЭУ в нативном состоянии (т.е. исходные пленки, полученные из раствора) показал, что с ростом содержания СПЭУ в смеси от 0 до 60% энтальпия плавления ПГБВ сохраняется постоянной. Следовательно, и степень кристалличности в пересчете на концентрацию ПГБВ в смеси также остается приблизительно постоянной (табл. 1). Этот результат свидетельствует о том, что взаимодействие между полимерными компонентами в процессе испарения растворителя и формирования смесевой пленки из раствора минимально, т.е. присутствие макромолекул полиуретана не препятствует кристаллизации биополимера. Небольшое смещение максимума температуры плавления ПГБВ в область низких температур на 3°C свидетельствует, скорее, об эффекте разбавления молекул биополимера молекулами СПЭУ, чем о взаимодействии полимерных компонентов.

Таблица 1 – Степени кристалличности и температуры плавления для композиций при озонном и водном воздействии, полученные методом ДСК

Смеси	Плавление					
	1-й нагрев			2-й нагрев		
	1	2	3	1	2	3
ПГБВ 100%	58	175	161	59	172	165
ПГБВ/СПЭУ 60/40%	62	172	-	57	171	163
ПГБВ/СПЭУ 40/60%	58	172	-	41	172	166
Озонирование 2 ч.						
ПГБВ 100%	59	175	161	58	172	169
ПГБВ/СПЭУ 60/40%	62	172	-	57	173	167
ПГБВ/СПЭУ 40/60%	64	172	-	52	174	170
Озонирование 3 ч.						
ПГБВ 100%	65	175	162	59	173	170
Озонирование 5 ч.						
ПГБВ 100%	50	171	-	41	170	-
Экспозиция в воде при 70 °C, 3,5 ч						
ПГБВ 100%	59	177	162	59	174	163
ПГБВ/СПЭУ 60/40%	58	172	-	54	170	160
ПГБВ/СПЭУ 40/60%	50	168	-	15	169	-

Иначе ведут себя образцы ПГБВ и смеси при повторном плавлении (2-й нагрев). В этом случае происходит падение степени кристалличности (энтальпии плавления) на 30% в смеси ПГБВ/СПЭУ 40/60. Следовательно, в отличие от предыдущего случая (1-й нагрев), кристаллизации ПГБВ препятствуют сегменты СПЭУ, взаимодействующие с молекулами биополимера путем формирования сетки водородных связей между кислородом сложноэфирной группы ПГБВ и водородом уретановой группы СПЭУ. Постоянство положения

высокотемпературного максимума пика плавления на температурной шкале, т.е. температуры плавления (T_m) косвенно свидетельствует о сохранении уровня совершенства структуры кристаллов ПГБВ как в смеси, так и в индивидуальном состоянии.

Рассмотрим влияние озонного воздействия на термофизическое поведение системы. Кривые ДСК для ПГБВ показали, что после экспонирования нативных образцов в атмосфере озона в течение 3 ч их кристалличность возрастает, а после 5 ч уменьшается (табл. 1). Для композиций ПГБВ/СПЭУ, полученных из раствора, окисление проводили в течение 2 ч. Из табл. 1 видно, что кристалличность чистого биополимера при озонлизе сохраняется, но для его композиций с СПЭУ она немного возрастает от 59 до 64%. По аналогии с ранее исследованными полимерами ПЭ, ПП и др. [19, 20], а также в соответствии с динамикой подвижности зонда (см. предыдущий раздел), результаты роста, а затем падения кристалличности можно объяснить изменением механизма воздействия озона во времени: на первом этапе идет достраивание кристаллической фазы, а на более позднем этапе – частичное ее разрушение.

Ранее было показано, что по отношению к озону наиболее реакционноспособны самые напряженные участки макромолекул [21, 22]. В случае ПГБВ в первые часы его обработки озон также воздействует на наиболее напряженные участки макромолекул, которые располагаются преимущественно в межкристаллитных областях ПГБВ, вблизи поверхности торцевых граней кристаллитов. Учитывая высокую кристалличность ПГБВ и достаточно узкое пространство между его ламелями, степень ориентации проходных цепей высока, для них наиболее вероятна вытянутая конформация, а после воздействия озона (разрыва межмолекулярных связей) могут принимать участие в достраивании кристаллических областей, что подтверждается снижением доли аморфной фазы и небольшим ростом размеров кристаллитов (данные РСА, см. табл. 2).

Таблица 2 – Параметры кристаллической решетки ПГБВ при озонном и водно-температурном воздействии

ПГБВ	d_{020}	l_{020}	d_{110}	l_{110}
Исходный	6,639	215	5,269	160
Озон, 2 ч	6,630	230	5,263	160
Озон, 5 ч	6,646	240	5,278	185
Вода	6,606	255	5,245	190

d - межплоскостное расстояние, l - размер кристаллитов
Стандартное отклонение величины d равно $\pm 0,005$ и
величины l_{kl} равно ± 5

При дальнейшей экспозиции образцов озону (5 ч) окисление начинает затрагивать поверхности кристаллов ПГБВ, что приводит к снижению его общей кристалличности. Уменьшается и температура плавления кристаллитов (табл. 1) от 175 до 171°C, что также свидетельствует о росте дефектности кристаллитов после 5 ч озонного воздействия.

Далее рассмотрим влияние озонлиза на смесевые композиции. Прежде всего отметим, что на всех термограммах ПГБВ/СПЭУ последовательно появляются небольшие эндо- и экзотермические экстремумы при 135 и 140°C, с соответствующими теплоемкостями 4.5 и 9.3 Дж/г. Происхождение этих пиков до конца не исследовано, можно только предположить, по аналогии с литературными данными, известными для ПГБ [10], что здесь имеют место его холодная кристаллизация и плавление этих кристаллов. Однако тот факт, что данный эффект проявляется только в присутствии второго компонента и отсутствует для индивидуального ПГБВ, позволяет дать альтернативное объяснение. Первый экстремум (135°C) характеризует плавление несовершенных кристаллитов в межфазных слоях на границе ПГБВ/СПЭУ, а последующее при 140°C появление экзо пика происходит вследствие вытеснения цепей СПЭУ из межфазной зоны, происходящее на начальной стадии кристаллизации ПГБВ.

Сопоставление кривых ДСК для индивидуального ПГБВ с различной термической историей, а именно нативных пленок (1-й нагрев), и тех же пленок, но полученных из расплава (2-й нагрев), показало, что, при прочих равных условиях, наиболее заметно изменение кристалличности происходит для нативных пленок, полученных непосредственно из раствора. Образцы, подвергнутые плавлению, в результате межмолекулярного взаимодействия не проявляют экстремальной зависимости от времени и только при максимальной экспозиции (5 ч) их кристалличность заметно снижается от 59 до 41% (см. табл. 1).

Использование полимерных композиций в качестве медицинских имплантатов или терапевтических систем для контролируемого высвобождения лекарственных веществ требует дополнительной информации о воздействии воды на комплекс физико-химических характеристик полимерных систем. Поэтому следующим этапом работы было изучение влияния молекул воды на динамическое и термическое поведение композиций ПГБВ/СПЭУ при различном их соотношении. Отметим, что воздействие воды на полимерную композицию в течение 5 ч при условиях, близких к физиологическим, т.е. при pH = 7.4, температуре 40°C, не вызывает заметных структурных и динамических изменений. Однако водная среда при повышенной температуре (70°C) становится специфической агрессивной средой для системы ПГБВ/СПЭУ. Проведение экспериментов по исследованию биodeградируемых полимеров как экспресс метод изучения деструкции при 70°C является достаточно распространенной и известной процедурой, предлагаемой, в частности, как стандарт изучения скорости гидролиза ПГБ и ПГБВ их гомологов [11].

Выдержка образцов в водной среде в течение 3.5 ч при 70°C по разному действует на исходный ПГБВ и на смесевые композиции. В первом случае биополимер проявляет устойчивость

кристаллической фазы – по данным ДСК, она не меняется и сохраняет одинаковые значения равные кристалличности исходного, не обработанного водой полимера, 59% (см. табл. 1). Более того, имеется ряд веских доказательств, что качество кристаллитов в результате водно-температурного воздействия становится выше. Действительно после водной обработки величина TM смещается в область более высоких температур с 175 к 177°C (для нативного образца) и с 172 к 174°C (2-й нагрев).

По данным РСА, водно-температурное воздействие на пленки ПГБВ приводит к росту кристалличности образцов, усовершенствованию их кристаллической структуры и значительному увеличению размера кристаллитов (см табл. 2). Весь комплекс этих результатов объясняется пластифицирующим воздействием воды на молекулы ПГБВ, так что их сегментальная подвижность в междолинном пространстве возрастает, релаксационные процессы протекают быстрее и реализуется достраивание кристаллитов за счет прилегающих полимерных сегментов, получивших дополнительную подвижность, а также совершенствуется качество кристаллических областей.

При переходе к полимерным композициям ПГБВ/СПЭУ, экспонированных в воду при 70°C на кривых ДСК плавления наблюдается умеренное снижение кристалличности с 59 до 50% для нативных образцов и резкое падение кристалличности в тех же условиях для образцов, подвергнутых плавлению, от тех же 59 к 15%. Падение кристалличности ПГБВ сопровождается снижением температуры плавления от 174°C для исходного образца к 170°C для смеси ПГБВ/СПЭУ состава 60/40% и далее до 168°C для смеси состава 40/60%. Таким образом, совокупность этих результатов показывает, какое сильное влияние на молекулярную динамику и структуру ПГБВ оказывает второй компонент в смеси (сегментированный полиуретан). В большинстве случаев СПЭУ взаимодействует с молекулами биополимера, образуя межмолекулярные связи и создавая энергетические и стерические препятствия для кристаллизации ПГБВ. Представленные результаты имеют практический интерес, так как при создании композиций из двух предлагаемых медицинских полимеров с точки зрения их устойчивости необходимо преобладание в смеси ПГБВ как доминирующего компонента, чтобы водно-температурное воздействие в процессе эксплуатации новых материалов проявлялось в наименьшей степени.

Рентгеноструктурные исследования композиций после озонного окисления и водно-температурного воздействия

Методом рентгеноструктурного анализа было показано, что исследованные образцы ПГБВ обладают сравнительно высокой кристалличностью. На дифрактограммах пленок ПГБВ при 25°C наблюдаются по крайней мере пять узких рефлексов, соответствующих

орторомбической кристаллической решетке с параметрами $a = 5.74$ Е, $b = 13.24$ Е, $c = 5.98$ Е (см. рис. 6). Такие значения параметров достаточно близки к литературным данным, известными для ПГБ, согласно которым $a = 5.76$ Е, $b = 13.20$ Е, $c = 5.96$ Е. [23, 24]. Небольшое расхождение значений a , b и c при среднем стандартном отклонении измерения ± 0.005 определены появлением в молекуле ПГБ малого числа сомономера 3-гидроксивалерата (~5 мол. %), что приводит к незначительному изменению размеров элементарной решетки [23]. Обработка образцов озоном или парами воды приводит к определенным изменениям в надмолекулярной структуре образцов – увеличению кристалличности образцов, значительному увеличению размера кристаллитов, а в случае гидролиза также и к усовершенствованию их кристаллической структуры, проявляющееся в уменьшении основных межплоскостных расстояний d_{020} и d_{110} .

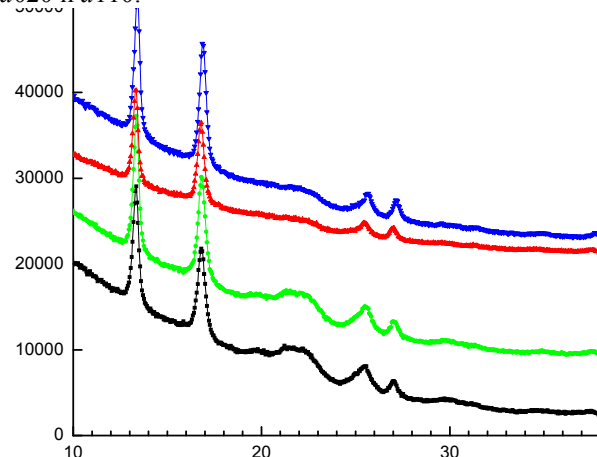


Рис. 6 - Дифрактограммы рентгеновского рассеяния исходных образцов (1), а также образцов, обработанных озоном в течение 2 ч (2), 5 ч (3) и парами воды (4)

Более того, отношение интегральной интенсивности кристаллических рефлексов к общей интегральной интенсивности составляет 0.66 для исходных образцов, 0.72 и 0.93 – для образцов, обработанных озоном в течение двух и пяти часов соответственно, 0.84 – для образцов, обработанных водой. Отметим, что плотность кристаллитов немного уменьшается при обработке озоном и увеличивается на 1% при обработке водой.

Таким образом, можно сделать вывод, что обработка озоном приводит к травлению аморфной фазы, что приводит к увеличению наблюдаемой кристалличности. Водно-температурная обработка сопровождается значительным увеличением подвижности молекулярных цепей, способствующим усовершенствованию кристаллической структуры материала. Размеры кристаллитов и соответствующие параметры кристаллической решетки представлены в табл. 2. Дифрактограммы рентгеновского рассеяния представлены на рис. 6.

Таким образом, в работе впервые проведены исследования влияния температурного

воздействия в водной среде, а также озонного окисления на структурно-динамические параметры смесевых композиций ПГБВ с СПЭУ с различным соотношением полимерных компонентов. Согласно полученным результатам можно сделать принципиальный вывод, что озонное окисление в большей степени оказывает влияние на структуру ПГБВ, чем на структуру СПЭУ, по-видимому, из-за более высокой доли напряженных цепей биополимера, образованных на границе кристалламорфная область. В зависимости от длительности воздействия эти участки могут достраивать кристаллические области повышая, тем самым жесткость полимерной матрицы. Напротив, при больших степенях воздействия озона, когда начинает преобладать интенсивный разрыв цепей, межмолекулярных связей (в том числе и водородных связей), выполняющих роль эффективных сшивок, подвижность цепи и, следовательно, частота вращения зонда возрастает. Выдержка образцов в водной среде в течение 3.5 часов при 70°C по разному действует на исходный ПГБВ и на смесевые композиции. В случае ПГБВ биополимер проявляет устойчивость кристаллической фазы – по данным ДСК она не меняется, а на основании рентгенограмм водно-температурное воздействие приводит к росту кристалличности образцов, усовершенствованию их кристаллической структуры и значительному увеличению размера кристаллитов. Весь комплекс этих результатов объясняется пластифицирующим воздействием воды на молекулы ПГБВ, так что их сегментальная подвижность в межкристаллитном пространстве возрастает, релаксационные процессы протекают быстрее и реализуется достраивание кристаллитов за счет прилегающих полимерных сегментов, получивших дополнительную мобильность, а также совершенствуется качество кристаллических областей.

Представленные результаты имеют практический интерес, так как при создании композиций из двух предлагаемых медицинских полимеров ПГБВ и СПЭУ с точки зрения их устойчивости необходимо преобладание в смеси биополимера как доминирующего компонента, так чтобы водно-температурное воздействие на их эксплуатационные и физико-химические характеристики проявлялось в наименьшей степени.

Литература

- Long Yu, Katherine Dean, Lin Li. Prog. Polym. Sci. 31 (2006) 576–602.
- L.A.Utracki.(Ed). Polymer blends. Handbook. Vol.1. Kluwer Academic Publisher. Dodrecht. 2002.
- Карпова С.Г., Иорданский А.Л., Кленина Н.С., Попов А.А., Ломакин С.М., Шилкина Н.Г., Ребров А.В., Заиков Г.Е., Абзальдинов Х.С. Влияние температурного воздействия в водной среде на структуру и молекулярную динамику смесевой композиции ПГБ с хитозаном // Вестник Казанского технологического университета. 2013. №2. С. 92-96
- Freier T., Sternberg S., Behrend D., Schmitz K.-P. // Health Issues of Biopolymers. Polyhydroxybutyrate Series of Biopolymers/ Ed. by A. Steinbüchel. Weinheim: Wiley, 2003. V. 10. P. 247.
- Иорданский А. Л., Роговина С. З., Косенко Р. Ю., Иванцова Е. Л., Прут Э. В. // Доклады Академии наук. разд. «Физическая химия». 2010. Т. 431. № 4. с.500.
- Иванцова Е. Л., Иорданский А. Л., Косенко Р. Ю., Роговина С. З., Грачев А. В., Прут Э. В. // Хим.-фарм. Журнал. 2011. Т. 45. № 1. С. 39.
- Иванцова Е. Л., Косенко Р. Ю., Иорданский А. Л., Роговина С. З., Прут Э. В., и др. // Высокомолекуляр. соед. А. 2012. Т. 54. № 2. С. 215.
- Николенко Ю. М., Курявый В. Г., Шевелева И. В., Земскова Л. А., Сергиенко В. И.// Неорганические материалы, 2010. Т. 46. № 3. С. 266.
- Ikejima T., Inoue Y.// Carbohydrate Polym. 2000. V. 41. P. 351.
- Жулькина А.Л., Иванцова Е.Л., Филатова А.Г. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 2. С. 1.
- Попов А. А., Карпова С. Г., Подкопаева Е. В., Коварский А. Л. И др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1980. Т. 22. № 4. С. 868.
- Kamaev P.P., Aliev I.I., Iordanskii A.L., Wasserman A.M. // Polymer. 2001. V. 42. P. 515.
- Чвалун С.Н. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.–Долгопрудный: Физико-технический ин-т, 1981.
- Карпова С.Г., Попов А.А., Чвалун С.Н., Зубов Ю.А., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. 1986. А. № 7. С. 1404.
- Карпова С.Г., Блинов Н.Н., Попов А.А., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1989. № 10. С. 2201.
- Босхомджиев А.П., Бонарцев А.П., Иванов Е.А., Махина Т.К., Мышкина В.Л. и др. // Пластические массы. 2009. № 8. С. 13.
- Бонарцев А.П., Иорданский А.Л., Бонарцева Г.А. и др. // Пластические массы. 2010. № 3. С. 6
- Hauser G., Schmidtke J., Strobl G. // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 6250.
- Босхомджиев А.П., Бонарцев А.П., Иванов Е.А., Махина Т.К., Мышкина В.Л. и др. // Пластические массы. 2009. № 8. С. 13.
- Бонарцев А.П., Иорданский А.Л., Бонарцева Г.А. и др. // Пластические массы. 2010. № 3. С. 6.
- Карпова С.Г., Попов А.А., Хватов А.В., Кленина Н.С., Иорданский А.Л. // Хим. физика. 2011. № 2. С. 80.
- Suttiwijitpuhdee N., Sato H., Zhang J., Hashimoto T. // Polymer. 2011. V. 52. P. 461.
- Карпова С. Г., Попов А. А., Чвалун С. Н. и др. // Высокомолек. соединения. Б. 1985. Т. 27. № 9. С. 686.
- Попов А. А., Рапопорт Н. Я., Заиков Г. Е. Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М.: Химия, 1987.

© С. Г. Карпова – к.х.н., сотр. лаб. физико-химии композиций синтетических и природных полимеров Института биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН; А. Л. Иорданский – д.х.н., проф., зав. лаб. диффузионных явлений в полимерных системах Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН; С. Н. Чвалун – д.х.н., проф., зав. лаб. Института синтетических полимерных материалов им Н.С. Ениколопова РАН; С. М. Ломакин – к.х.н., зав. лаб. химической стойкости полимеров Института биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН; Н. Г. Шилкина – сотр. Института биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН; А. А. Попов – д.х.н., проф. зав. лаб. физико-химии композиций синтетических и природных полимеров Института биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН; Г. Е. Заиков – д.х.н., проф. каф. технологии полимерных материалов КНИТУ; Х. С. Абзальдинов – к.х.н., доц. той же кафедры, abzaldinov@mail.ru.