

УДК 541(64+24):539.2

## СТРУКТУРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ ВЫСООРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА<sup>1</sup>

© 2002 г. А. В. Ребров\*, В. А. Дубинский\*, Ю. П. Некрасов\*,  
Г. А. Бонарцева\*\*, М. Stamm\*\*\*, Е. М. Антипов\*

\*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

\*\*Институт биохимии им. А. Н. Баха Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 33

\*\*\*Institute of Polymer Research Dresden  
Hohe sts. 6, D-01069 Dresden, Germany

Поступила в редакцию 15.01.2001 г.  
Принята в печать 08.10.2001 г.

Проведено исследование надмолекулярной структуры волокон полигидроксibuтирата, полученных методом гель-формования. Для изученных волокон характерна высокая степень восстанавливаемости размеров после деформации при значительной степени кристалличности, что типично для так называемых хард-эластиков. При упругом растяжении образца наряду с рефлексами ромбической ячейки полигидроксibuтирата обнаружено появление дополнительного рефлекса на экваторе рентгенограммы, носящее обратимый характер.

### ВВЕДЕНИЕ

Биодеградирующие полимеры обладают рядом существенных преимуществ по сравнению с традиционными полимерами, что делает их перспективными для применения во многих областях. Одним из наиболее обещающих полимеров этого класса является поли-3-гидроксibuтират (ПГБ), а также его сополимеры с другими полигидроксиалканоатами. Полимеры этого класса, синтез которых осуществляется различными микроорганизмами, представляют собой стереорегулярные алифатические полиэфиры. В условиях надвигающегося нефтяного кризиса они являются альтернативными аналогами современных термопластов. При этом привлекает внимание такой комплекс их качеств, как замечательная биосовместимость, гидрофобность, особые оптические, мембранные и пьезоэлектрические характеристики. Тем не менее, несмотря на обширное количество работ, посвященных изучению ПГБ, исследований, отражающих особенности ориентированного состояния данного полимера, опубликовано

немного. Это связано со специфическими трудностями получения высокоориентированного ПГБ, поскольку близость температур плавления и термодеструкции не дает возможности воспользоваться традиционными методами формования волокон.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали образцы, приготовленные из ПГБ, синтезированного в Институте биохимии им. А. Н. Баха РАН с использованием культуры *Azotobacter chroococcum* 7Б [1]. Процесс экстракции полимера из биомассы включал этапы многократного растворения в хлороформе, фильтрации для отделения от клеточных остатков и последующего выделения ПГБ из раствора путем осаждения изопропанолом. Средняя ММ синтезированных образцов, определенная вискозиметрическим методом, равна  $3.3 \times 10^5$ , степень кристалличности, по данным РСА, составляет ~70%.

Для получения образцов ПГБ в ориентированном состоянии использовали метод гель-формования [2], применение которого дало возможность снизить температуру формования до безопасной для термически деструктирующего полимера и ос-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33094а).

E-mail: arebrov@ips.ac.ru (Ребров Александр Васильевич).

## Механические характеристики волокон ПГБ

Образец	$E$ , ГПа	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %
1	3.2	85	25
2	2.5	165	32
3	3.9	172	33
4	2.1	135	65
Высокоскоростное прядение из расплава			
[4]	5.8	228	72.2
	7.6	250	35.9
[5]	2.2	109	160
	5.6	190	54
Вытяжка из расплава [4]	5.2	178	70.6
	7.7	330	37.2

твляло запас времени для ориентационной вытяжки макромолекул до начала интенсивной кристаллизации. Проведено исследование серии из четырех волокон, различавшихся между собой условиями формирования.

Физико-механические характеристики получали на универсальной разрывной машине “Zwick Z10” (Германия) на образцах длиной 200 мм. Скорость растяжения при измерении зависимости кривой деформации составляла 100 мм/мин; для изучения релаксационного поведения деформацию проводили со скоростью 200 мм/мин.

Рентгеноструктурные исследования осуществляли с использованием 18 кВт-генераторов с вращающимся медным анодом (“Rigaku Denki”, Япония). Для получения двумерной картины дифракции применяли двухкоординатный позиционно-чувствительный детектор GADDS (“Bruker”, Германия) с плоским графитовым монохроматором ( $\lambda = 0.154$  нм). Образец закрепляли либо в стандартном держателе фирмы “Bruker”, либо (для образцов под нагрузкой) в специально спроектированном и изготовленном держателе с зажимами, фиксирующими длину волокна. Для более точных измерений в экваториальном направлении использовали стандартный гониометр фирмы “Rigaku” со щелевой коллимацией и Ni фильтром.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Механические свойства изученных волокон значительно отличаются от свойств неориентированных пленок ПГБ. Согласно работе [3], для изотропного ПГБ предельно допустимая деформация составляет 5%, модуль Юнга 5 ГПа, а прочность не превосходит 40 МПа. Те же авторы отмечают возрастание предельной допустимой деформации (до ~25%) при отжиге, сопровождающееся уменьшением модуля Юнга.

Результаты механических испытаний для гелеформованных волокон, приведены в таблице. По сравнению с изотропными образцами, наблюдается значительное увеличение прочности и предельной деформации. Следует отметить, что полученные значения не являются к настоящему времени предельными для волокон ПГБ. Для сравнения в таблице представлены недавние результаты других исследователей.

Как и в опубликованной ранее работе [5], изученные геле-сформованные волокна подобны хард-эластикам, т. е. обладают высокой степенью восстанавливаемости размеров после продольной деформации при наличии высокой степени кристалличности (~40% по данным ДСК). Об этом свидетельствуют кривые упругого восстановления размеров после снятия нагрузки (рис. 1). После 20% – ной деформации волокон остаточная деформация составляет 1–2.5%.

Картинки рентгеновского рассеяния для изотропных образцов и полученного из них волокна приведены на рис. 2а и 2б. Наблюдаемые кристаллические рефлексы идентифицированы [6] как рефлексы ромбической решетки. При продольной деформации волокна нами обнаружены два нетривиальных эффекта. Во-первых, при деформации 40% степень ориентации кристаллитов как для меридионального рефлекса (002), так и для экваториальных рефлексов (020) и (110) несколько снижается и составляет в среднем 0.80 (в исходном волокне степень ориентации равна 0.85).

Аналогичное поведение присуще, например, хард-эластическому ПП [7]. Уменьшение степени ориентации кристаллитов при продольной деформации авторы объясняют исходя из морфологической модели хард-эластического ПП: кристаллические ламели, расположенные нормально к оси волокна и “сшитые” между собой наподобие китайского бумажного фонарика, раздвигаются и искривляются при растяжении волокна. Искривление ламелей влечет за собой отклонение осей ориентации отдельных кристаллитов в прогнувшемся ламелярном слое от оси волокна.

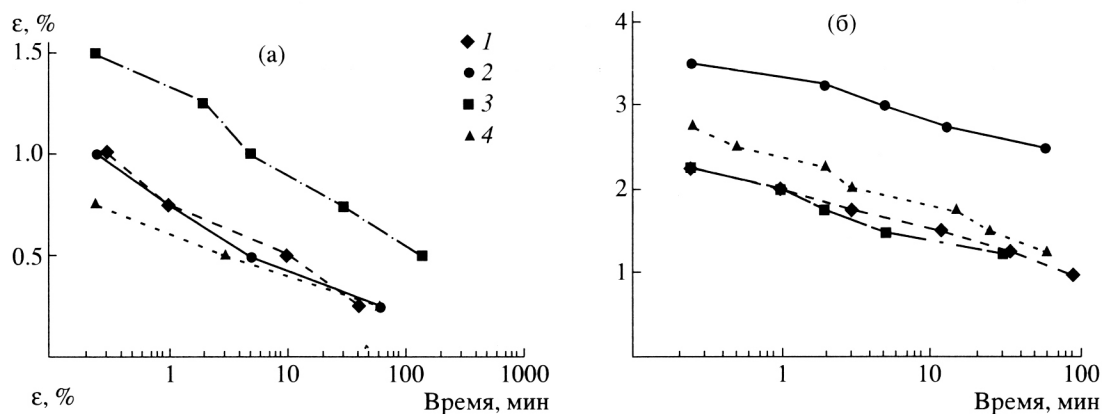


Рис. 1. Восстановление размеров волокон ПГБ после деформации  $\epsilon = 10$  (а) и  $20\%$  (б). Номера точек соответствуют номерам образцов в таблице.

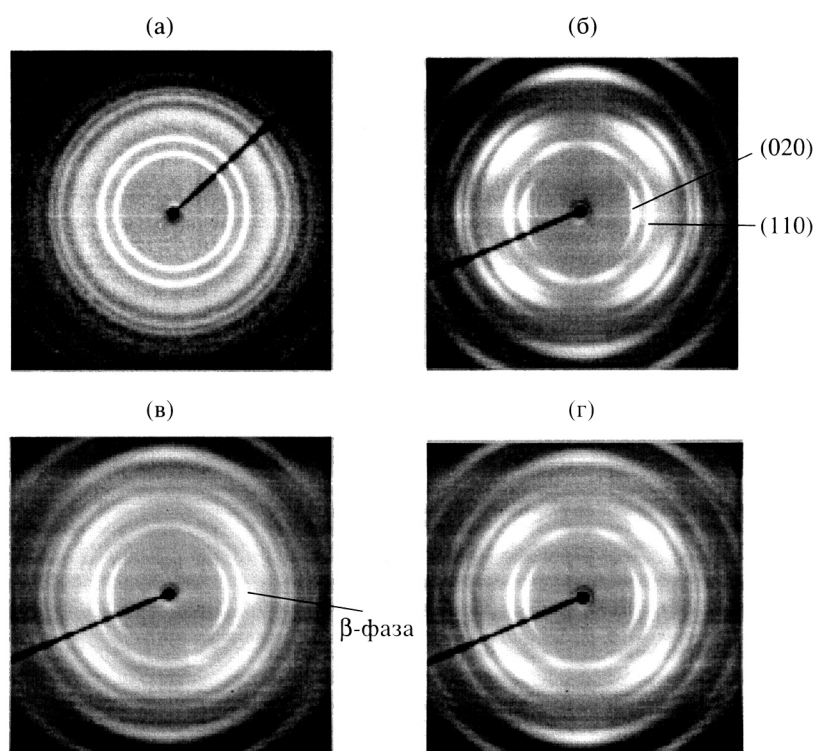
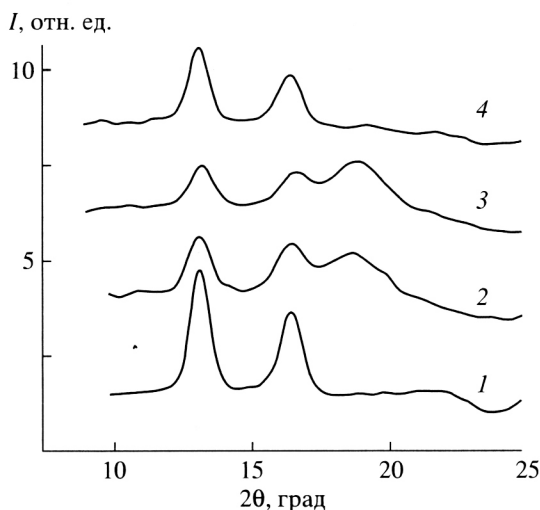


Рис. 2. Картины рентгеновской дифракции для изотропного ПГБ (а) и его волокна в недеформированном состоянии (б) при  $\epsilon = 50\%$  (в) и после снятия нагрузки (г). Ось волокна направлена вертикально.

Как и в случае с ПП, обнаруженное уменьшение степени ориентации при продольной деформации волокна ПГБ является обратимым. После снятия растягивающего напряжения степень ориентации принимает исходное значение, что указывает на возвращение ламелей к изначальной конфигурации.

Вторым существенным моментом оказывается появление при деформации волокна дополнительного рефлекса на экваторе рентгенограммы в области  $2\theta = 18.7^\circ$  ( $0.47$  нм), интенсивность которого увеличивается с ростом степени деформации (рис. 2в и 3). Как и в случае со степенью ориентации, этот эффект носит обратимый харак-



**Рис. 3.** Экваториальные картины рассеяния недеформированного волокна ПГБ (1), а также волокон, деформированных на 50 (2) и 60% (3); 4 – волокно после снятия нагрузки.

тер, т.е. рефлекс на рентгенограмме пропадает со снятием нагрузки (рис. 2г и 3). Напомним, что при этом образец практически восстанавливает первоначальные размеры. Для объяснения обратимся к имеющимся в литературе данным и их трактовке.

Известно, что обратимый переход спиральных макромолекул в конформацию планарного *транс*-зигзага может проходить в системах ориентированных кристаллических волокон. Классический пример – вытягивание шерсти в паровой атмосфере: при удлинении на несколько сотен процентов [8] спиральная  $\alpha$ -конформация этого полипептида переходит в выпрямленные цепи  $\beta$ -слоев. В случае с синтетическим полипивалолактоном  $\alpha$ - $\beta$ -переход был предложен в качестве причины эластичности при небольших деформациях ориентированных волокон (2–5%) [9]. В противовес версии перехода  $\alpha$ -фазы Clark [10] высказал предположение о том, что конформация молекул с выпрямленными цепями образуется при холодной вытяжке из некристаллических областей.

Деформационно-индуцированная  $\beta$ -фаза также наблюдалась для других химически родственных полипивалолактону полимеров [11]. К их числу относится и ПГБ. Для волокон статистического сополимера ПГБ с полигидроксивалериатом на рентгенограмме ориентированного образца авторы работы [12] обнаружили не принадлежащие ни валериату, ни ромбической решетке бутирата слоевую линию (положение соответствует 0.460 нм) и широкий экваториальный рефлекс

(0.480 нм). Они трактовали наличие этих элементов, как следствие образования псевдокристаллической  $\beta$ -фазы из значительно распрямленных фрагментов цепей сополимера, локализованных в аморфных областях между кристаллитами. Ее несовершенство (с кристаллографической точки зрения) заключается в отсутствии дальнего порядка вдоль полимерной цепи в направлении волокна. Аналогичный экваториальный рефлекс в районе  $2\theta = 19^\circ$  наблюдали у высокоориентированных волокон ПГБ [4], полученных методами высокоскоростного прядения и вытяжки из расплава. Эффект был также связан авторами с возникновением  $\beta$ -фазы. Заметим, что в обоих описанных случаях  $\beta$ -фаза присутствует в недеформированных высокоориентированных образцах.

В свете этих публикаций и косвенно наблюдаемого нами факта раздвигания кристаллических ламелей ПГБ при деформации с образованием “пустот”, логично представить, что конформационные изменения происходят именно в аморфной фазе. Механизм этих изменений таков: свернутые в клубок отрезки макромолекул в аморфной прослойке при раздвигании ламелей частично распрямляются. Концы каждого такого отрезка закреплены в кристаллической ламели, однако его мономерные звенья обладают вращательной свободой вокруг одинарных химических связей. Таким образом, формируется область, заполненная “телами вращения” с осевой симметрией, оптимальной упаковкой для которой является гексагональная. При этом отсутствует трансляционный порядок в упаковке макромолекул в направлении растяжения, соблюдается лишь двумерный порядок в базовой плоскости.

Наличие рефлекса, отвечающего за  $\beta$ -фазу, определяется механическим воздействием только для хард-эластического ПГБ, что позволяет предположить связь между упорядочением молекул в межламелярном пространстве при деформации и нестандартным механическим поведением волокна.

Таким образом, переход аморфный полимер – мезофаза может играть определенную роль в формировании свойств полимеров в хард-эластическом состоянии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бонарцева Г. А., Загреба Е. Д., Иорданский А. Л., Мышкина В. М., Косенко Р. Ю., Камаев П. П. // Тез. докл. VIII Конф. “Новые направления биотехнологии”. М, 1998. С. 74.
2. Rebrov A.V., Gordeyev S.A., Nekrasov Y.P., Volova T.G., Antipov E.M. // Abstrs XX Symp. on Rheology. Karacharovo, Russia, 2000. P. 151.

3. *De Koning G. J. M., Scheeren A. H. C., Lemstra P. J., Peeters M., Reynaers H.* // *Polymer*. 1994. V. 35. N 21. P. 4598.
4. *Schmack G., Jenichen D., Vogel R., Tandler B.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2000. V. 38. P. 2841.
5. *Gordeyev S. A., Nekrasov Yu. P.* // *J. Mater. Sci. Lett.* 1999. V. 18. P. 1691.
6. *Furuhashi Y., Ito H., Kikutani T., Yamamoto T., Kimizu M., Cakmak M.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1998. V. 36. P. 2471.
7. *Cannon S. L., McKenna G. B., Statton W. O.* // *J. Macromol. Sci., Macromol. Rev.* 1976. V. 11. P. 209.
8. *Feughelman M. J.* // *Appl. Polym. Sci.* 1966. V. 10. P. 1937.
9. *Knobloch F. W., Statton W. O.* Pat. 3,299,171. USA. 1967.
10. *Clark E. S.* // *Structure and Properties of Polymer Films/* Ed. by Lenz R.W., Stain R.S. New York: Plenum Press, 1973.
11. *Wasai T., Saegusa T., Furukawa J.* // *J. Chem. Soc. Jpn., Ind. Chem. Sect.* 1964. V. 67. P. 451.
12. *Orts W. J., Marchessault R. H., Bluhm T. L., Hammer G.K.* // *Macromolecules*. 1990, V. 23. № 26. P. 5368.