ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2020, том 495, с. 88–92

——— ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ —

УДК 541.64:539

# ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ ВОЛОКОН ПОЛИ(*n*-ДИОКСАНОНА) В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ ШЕЙКИ В РЕЖИМЕ АВТОКОЛЕБАНИЙ

© 2020 г. М. А. Хавпачев<sup>1,2,\*</sup>, Е. С. Трофимчук<sup>1</sup>, А. В. Ефимов<sup>1</sup>, Н. И. Никонорова<sup>1</sup>, В. А. Демина<sup>2,3</sup>, А. С. Кечекьян<sup>2</sup>, член-корреспондент РАН С. Н. Чвалун<sup>2,3</sup>,

член-корреспондент РАН А. Л. Волынский<sup>1</sup>

Поступило 16.08.2020 г. После доработки 11.11.2020 г. Принято к публикации 13.11.2020 г.

Изучены особенности пластической деформации волокон поли(*n*-диоксанона) на воздухе. Показано, что в диапазоне скоростей 0.2–15 мм мин<sup>-1</sup> процесс развития шейки имеет автоколебательный характер. Впервые обнаружено, что данный процесс сопровождается формированием зон с открыто-пористой структурой. Импрегнацией бриллиантового зеленого в поры из раствора получены волокна с противомикробными свойствами по отношению к грибковой культуре *Candida albicans*.

*Ключевые слова:* поли(*n*-диоксанон), автоколебания, волокна, пористость, противомикробные материалы

DOI: 10.31857/S2686953520060187

Автоколебательный процесс развития шейки ранее наблюдали для различных аморфных стеклообразных (полиэтилентерефталат (ПЭТФ). поливинилхлорид (ПВХ), полибутилен сукцинат (ПБС)) и частично кристаллических (полипропилен (ПП), полиамид-6 (ПА-6), полиэтилен высокой плотности (ПЭВП)) полимеров [1-7] при их одноосном растяжении на воздухе. Такой процесс сопровождается чередованием стадий медленного деформирования материала (максимум на динамометрической кривой) и резкого ускорения деформации (минимум на динамометрической кривой). Для ПЭТФ скорость стадии быстрого распространения шейки может достигать 1000 мм мин<sup>-1</sup> [1]. Обычно возникновение подобного неустойчивого характера распространения шейки наблюдают при достижении некоторой критической длины полимерного образца [1, 3] и связывают это с локальным периодическим разогревом узкой зоны на границе шейки и блочной части при достижении адиабатических условий

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия [1, 2] или со структурными изменениями полимера в этой пограничной зоне [4, 8], например, с кристаллизацией или переходом из изотропного в ориентированное состояние. В этих работах отмечается, что автоколебательный процесс сопровождался формированием специфической морфологии полимерной шейки, состоящей из чередования белых непрозрачных полос и прозрачных участков, ориентированных перпендикулярно направлению деформации. При этом непрозрачная полоса содержала большое количество пор (плотность полимера уменьшалась примерно на 30% [9]), которые рассеивали свет. Было высказано предположение [10, 11], что условием образования пор является высокая степень локализации деформации в области перехода в шейку, что могло приводить к возникновению в ней трехосного гидростатического растяжения. Неоднократно отмечалось [4-6, 9], что наблюдаемые поры формировались только в объеме полимерного материала и имели размеры микронного уровня.

В данной работе впервые предлагается использовать автоколебательный режим формирования шейки в качестве метода создания в полимерном материале открыто-пористой структуры для введения в нее функциональной добавки. Такой подход может оказаться перспективным для получения функциональных материалов из синтетического биоразлагаемого полимера поли(*n*-диоксанона) (ПДО), на основе которого изготавливают саморассасывающиеся хирургические нити [12].

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Национальный исследовательский центр

<sup>&</sup>quot;Курчатовский институт", Москва, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: mukhamed\_hav@mail.ru



**Рис. 1.** Динамометрические кривые волокон ПДО, полученные при различных скоростях растяжения, мм мин<sup>-1</sup>: 0.2 (кривая *I*); 1 (кривая *2*); 5 (кривая *3*); 7.5 (кривая *4*); 10 (кривая *5*); 15 (кривая *6*); 20 (кривая *7*). Кривая *7* дана как получена, кривые *1*–6 сдвинуты вверх по оси *у*.

Цель работы — изучить закономерности развития шейки на воздухе и особенности ее формирования в режиме автоколебаний в широком диапазоне скоростей деформирования для волокон ПДО, показать потенциальную возможность использования возникающей при этом пористой структуры для получения материалов, обладающих противомикробными свойствами.

Волокна диаметром 750–850 мкм получали из гранул ПДО (производитель "Медин-Н", Россия): характеристическая вязкость 1.9–2.5 дл г<sup>-1</sup> (раствор концентрации 0.1 г дл<sup>-1</sup> в гексафторизопропаноле, 25°С),  $T_{ct} = -7^{\circ}$ С,  $T_{пл} = 108^{\circ}$ С, – методом экструзии в двухшнековом микрокомпаундере DSM Хрlоге (Нидерланды) при температуре переработки 130°С и скорости вращения шнеков 30 об. мин<sup>-1</sup> с последующим воздушным охлаждением. Методами рентгеноструктурного анализа (станция "ДИКСИ", Россия) было подтверждено, что полученные исходные волокна обладают изотропной кристаллической структурой, степень кристалличности которых, по данным ДСК, составила 43%.

Механическое поведение волокон было исследовано на образцах с рабочей частью 20 мм с помощью универсальной испытательной машины Thumler (Германия) в стандартных условиях. На рис. 1 представлены кривые растяжения волокна ПДО, полученные в диапазоне скоростей растяжения 0.2–20 мм мин<sup>-1</sup> (1–100% мин<sup>-1</sup>).

На начальных степенях деформации все они имеют вид, характерный для частично кристаллических полимеров, а именно, по достижении

предела текучести (рекристаллизации) происходит некоторое снижение механического напряжения, и кривые выходят на стадию развития шейки. Величины предела текучести и стационарного развития деформации (плато) в исследованном диапазоне слабо зависят от скорости растяжения и составляют 26-31 и 18-22 МПа соответственно. При этом при скоростях от 0.2 до 15 мм мин<sup>-1</sup> на стадии формирования шейки зависимость напряжения от деформации приобретает периодический пилообразный характер в режиме автоколебаний, ранее описанный для различных полимерных пленок и волокон [1-9]. Возникновение автоколебаний при растяжении волокон ПДО, по-видимому, связано с локальным разогревом материала в зоне перехода в шейку, как это ранее было установлено для  $\Pi \Im T \Phi[1, 2]$ . Это подтверждается тем, что проведение механических испытаний в водно-спиртовой среде, в которой отвод тепла происходит более эффективно, приводит к развитию шейки полимера без возбуждения автоколебательного процесса. Отметим, что слабые колебания на кривой растяжения расположены сразу после предела текучести. Однако степень деформации, при которой начинаются более интенсивные и регулярные колебания, с ростом скорости растяжения постепенно сдвигается от 20 до 120%. При этом амплитуда колебаний механического напряжения проходит через свое максимальное значение порядка 4-4.5 МПа при скоростях 1-7.5 мм мин<sup>-1</sup>. Эти колебания являются строго периодическими с одинаковыми амплитудой, длительностью периодов и формой временной зависимости напряжений. При более низких или высоких скоростях растяжения амплитуда резко (в 1.5-2 раза) уменьшается, а колебания приобретают более сложный профиль периодичности. Причины могут быть различными. Это может быть связано, например, с особенностями саморазогрева и отвода тепла в ПДО при разных скоростях – при очень низкой скорости растяжения 0.2 мм мин<sup>-1</sup> отвод тепла в воздушной атмосфере более эффективен. В случае высоких скоростей, когда интенсивные колебания возникают уже при значительной длине шейки, причина заключается, по-видимому, в увеличении податливости (отношение упругого изменения длины образца к приложенной силе) полимера, на что ранее указывалось в работе [1].

На рис. 2 (кривая *I*) показана зависимость частоты колебаний от скорости растяжения. Видно, что ее величина линейно возрастает от 0.007 до 0.3 с<sup>-1</sup>, что соответствует уменьшению периода одного колебания от двух минут до нескольких секунд с увеличением скорости деформации.

При этом, если умножить скорость растяжения на период колебания, получится расстояние, на которое происходит увеличение длины волок-



**Рис. 2.** Зависимость частоты автоколебаний (кривая I) и длины образца, на которую он увеличивается в процессе одного колебания (кривая 2), от скорости растяжения v.

на ПДО при растяжении за один период колебания. И эта величина для всех скоростей, кроме наименьшей, является постоянной величиной порядка 800 мкм (рис. 2, кривая 2). Действительно, из динамометрических кривых (рис. 1) видно, что расстояние между двумя соседними зубцами "пилы" одинаково для разных скоростей.

Рассмотрим структурно-морфологические особенности волокна ПДО, полученного деформацией на воздухе в автоколебательном режиме. В этом случае образец приобретает регулярную структуру, неоднородную по толщине, которая представляет собой чередование молочно-белых (участки волокна большего диаметра) и прозрачных темных полос (участки волокна меньшего диаметра). При этом длина участка шейки, приходящегося на одно колебание, составляет около 900 мкм. Пропитка такого волокна 5 мас. % раствором красителя бриллиантовый зеленый (БЗ) в этаноле позволила контрастировать участки с открыто-пористой структурой. Следует отметить, что степень набухания ПДО в этаноле в течение суток составляет доли процента, что исключает возможность наполнить волокно раствором БЗ путем набухания. На рис. За приведена оптическая микрофотография среза шейки волокна ПДО, деформированного в автоколебательном режиме со средней скоростью 6 мм мин<sup>-1</sup> и пропитанного раствором красителя.

Видно, что более широкие участки, которые формируются на стадии медленного развития деформации (скорость 0.7 мм мин<sup>-1</sup>) и роста напряжения и содержат большое количество пор, оказались прокрашены по всей толщине волокна (темные участки), что указывает на открыто-пористую структуру. Напротив, более узкие участки, соответствующие стадии ускорения деформации (скорость 50 мм мин<sup>-1</sup>) и спаду напряжения, содержат БЗ только в приповерхностном слое толщиной порядка 50 мкм.

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния было установлено, что картина рассеяния такого волокна имеет вид ромба, вытянутого вдоль экватора (рис. 3б). При этом интенсивность рассеяния на порядок выше, чем для исходного изотропного волокна. Это указывает на наличие в деформированном полимерном образце пор, вытянутых вдоль направления растяжения [4]. Ис-



Рис. 3. (а) Оптическая микрофотография (получена в режиме отражения) среза волокна ПДО в продольном направлении после его растяжения на воздухе со скоростью 6 мм мин<sup>-1</sup> в режиме автоколебаний и пропитанного раствором БЗ в этаноле в течение 24 ч (стрелкой указано направление распространения шейки); (б) картина рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами с этого образца (стрелкой указано направление деформации); (в) вид сверху чашки Петри с культурой *Candida albicans*, в которую помещены исходное волокно ПДО (№ 1) и образцы (№ 2 и № 3), пропитанные БЗ.

пользуя уравнение Гинье [13], была проведена оценка радиуса (ширины) пор в перпендикулярном направлении, величина которого оказалась в диапазоне 17–70 нм. Длина пор, определенная по полуширине экваториального рефлекса в направлении растяжения по методу, предложенному в работе [14], составила 250–300 нм. Необходимо отметить, что методами электронной микроскопии в объеме волокон дополнительно были обнаружены поры микронного уровня аналогично тем, что ранее описывали для других полимеров [4–6, 9].

Таким образом, в процессе одноосной деформации волокон ПДО на воздухе в режиме автоколебаний формируются участки с открыто-пористой структурой, которые путем импрегнации можно легко заполнить веществом с необходимым функциональным свойством, например, красителем БЗ, обладающим антисептическим действием. На рис. Зв представлена фотография чашки Петри с грибковой культурой Candida albi*cans*, в которую помещены образцы ПЛО, содержащие БЗ, и, для сравнения, исходное недеформированное волокно. Хорошо видно, что наполненные волокна (образцы № 2, № 3) проявляют хорошо выраженную антимикробную активность вокруг образцов наблюдаются зоны задержки роста микроорганизмов размером 5.4–5.5 мм, что в 10 раз больше их толщины. Напротив, вокруг образца сравнения № 1 такая зона не обнаруживается

Полученные результаты позволяют рассматривать механизм развития шейки в полимерных пленках и волокнах в режиме автоколебаний в качестве перспективного метода создания в них открыто-пористой структуры и функциональных материалов на их основе.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны с.н.с. Т.А. Чердынцевой (МГУ им. М.В. Ломоносова) за помощь в проведении микробиологических испытаний. Рентгеноструктурные исследования проводились на станции "ДИКСИ" в Курчатовском комплексе синхротронно-нейтронных исследований.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-17016.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Кечекьян А.С., Андрианова Г.П., Каргин В.А. Периодические колебания при растяжении полиэтилентерефталата // Высокомол. соед., Сер. А. 1970. Т. 12. № 11. С. 2424–2434.
- 2. Toda A., Tomita Ch., Hikosaka M., Hibino Yu., Miyaji H., Nonomura C., Suzuki T., Ishihara H. Thermo-mechan-

ical coupling and self-excited oscillation in the neck propagation of PET films // Polymer. 2002. V. 43.  $\mathbb{N}_{2}$  3. P. 947–951.

https://doi.org/10.1016/s0032-3861(01)00625-5

- Баженов С.Л., Ковальчук Е.П. Теория автоколебательного распространения шейки в полимерах // Высокомол. соед., Сер. А. 2008. Т. 50. № 3. С. 501– 509.
- 4. *Garcia Gutierrez M.C., Karger-Kocsis J., Riekel C.* Stress oscillation-induced modulated phase transformation and yielding in syndiotactic polypropylene // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 398, № 1–3. P. 6–10. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.09.023
- Mouzakis D.E. Study of the stress oscillation phenomenon in syndiotactic polypropylene/montmorillonite nanocomposites // eXPRESS Polym. Lett. 2010. V. 4. № 4. P. 244–251. https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2010.31
- 6. *Chiang D., Tsai M.L., Lee S.* The tensile force oscillation of polycarbonate at elevated temperatures // Polym. Eng. Sci. 2012. V. 53. № 3. P. 589–596. https://doi.org/10.1002/pen.23286
- 7. Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Монахова К.З. Неустойчивость распространения шейки вследствие деформационного размягчения полибутилен сукцината // ДАН. 2019. Т. 485. № 3. С. 317–320. https://doi.org/10.31857/S0869-56524853317-320
- 8. *Pakula T., Fischer E.W.* Instabilities of the deformation process in cold drawing of poly(ethylene terephthalate) and other polymers // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. № 11. P. 1705–1726. https://doi.org/10.1002/pol.1981.180191104
- 9. Баженов С.Л., Кечекьян А.С. Разогрев полимеров при распространении шейки // Высокомол. соед., Сер. А. 2013. Т. 55. № 6. С. 680–690. https://doi.org/10.7868/S0507547513060020
- Hookway D.C. The cold-drawing of nylon 6.6 // J. Textile Inst. Proc. 1958. Vol. 49. No. 7. P. 292–316. https://doi.org/10.1080/19447015808688398
- 11. Кечекьян А.С. Некоторые особенности развития шейки при одноосном растяжении полимеров. В сб.: VII Международная конференция "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов"; 07–10 ноября 2017. Москва; 2017. Доступно по: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32604923. Ссылка активна на 17 августа 2020.
- Holocmb G. Polydioxanone (PDA). A novel monofilament synthetic absorbable suture // J. Pediatric Surg. 1982. V. 17. № 2. P. 205–206. https://doi.org/10.1016/s0022-3468(82)80223-6
- Guinier A., Fournet G. Small-angle scattering of X-rays / NY: John Wiley & Sons; 1955.
- Grubb D.T., Prasad K. High-modulus polyethylene fiber structure as shown by X-ray diffraction // Macro-molecules. 1992. V. 25. № 18. P. 4575–4582. https://doi.org/10.1021/ma00044a018

## PREPARATION OF POLY(p-DIOXANONE) POROUS FIBERS DURING SELF-EXCITED OSCILLATIONS IN THE NECK FORMATION

## M. A. Khavpachev<sup>*a,b,#*</sup>, E. S. Trofimchuk<sup>*a*</sup>, A. V. Efimov<sup>*a*</sup>, N. I. Nikonorova<sup>*a*</sup>, V. A. Demina<sup>*b,c*</sup>, A. S. Kechek'yan<sup>*b*</sup>, Corresponding Member of the RAS S. N. Chvalun<sup>*b,c*</sup>, and Corresponding Member of the RAS A. L. Volynskii<sup>*a*</sup>

<sup>a</sup> Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russian Federation <sup>b</sup> Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation <sup>c</sup> National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, Russian Federation <sup>#</sup>E-mail: mukhamed\_hav@mail.ru

The features of the plastic deformation of poly(p-dioxanone) fibers in air were studied. The neck propagation is shown to occur in the self-excited oscillation mode at the rate of  $0.2-15 \text{ mm min}^{-1}$ . It was first found that this process was accompanied by the formation of zones characterized by the open-porous structure. The fibers with antimicrobial properties against the fungal culture of *Candida albicans* were obtained by impregnating pores with a brilliant green solution.

Keywords: poly(p-dioxanone), self-excited oscillations, fibers, porosity, antimicrobial materials