

СМЕСИ  
ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:539.2:547.473

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ УЛЬТРАТОНКИХ ВОЛОКОН  
НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА И ПОЛИЛАКТИДА.  
ВОЗДЕЙСТВИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ

© 2019 г. С. Г. Карпова<sup>a,\*</sup>, А. А. Ольхов<sup>a,b,c</sup>, А. А. Попов<sup>a,b</sup>, А. Л. Жулькина<sup>c</sup>, А. Л. Иорданский<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

<sup>b</sup>Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова  
117997 Москва, Стремянный пер., 36, Россия

<sup>c</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

\* e-mail: karpova@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 14.11.2018 г.

После доработки 06.02.2019 г.

Принята к публикации 20.02.2019 г.

Методом электроформования получены ультратонкие волокна смесевой композиции биodeградируемого природного полиэфира – поли-3-гидроксibuтирата и полилактида. С помощью оптической микроскопии показано, что волокна в зависимости от состава имеют различный диаметр и геометрию. Зондовым методом ЭПР и ДСК исследованы особенности кристаллической и аморфной структуры композиции. Добавление 10, 30, 50 и 70% поли-3-гидроксibuтирата в композицию резко уменьшает молекулярную подвижность зонда. Отжиг при температуре 140°C и экспозиция в водной среде при 70°C оказывают сильный эффект (значительно снижают время корреляции вращения зонда) в волокнах полилактида. В смесевых композициях и поли-3-гидроксibuтирате такие изменения не столь значительны.

DOI: 10.1134/S2308112019040059

Развитие современных технологий получения материалов и изделий медицинского и экологического назначения открывает возможности для терапии многих заболеваний, регенерации тканей и органов, а также для косметологии, гигиены и защиты окружающей среды [1, 2]. Для создания одноразовых экологически безопасных биосовместимых и биорезорбируемых материалов и изделий, как правило, используют биополимеры, которые способны под действием среды организма деградировать с образованием естественных метаболитов, не оказывая негативного воздействия на живые ткани и органы [3]. Комплексом перечисленных выше свойств обладают природный полиэфир микробиологического происхождения – поли-3-гидроксibuтират и синтетический полиэфир – полилактид [4]. Важной особенностью этих полимеров, а также изделий из них, является биodeградация их макромолекулярной цепи по механизму гидролиза или ферментативного гидролиза, где конечными продуктами распада полимеров выступают безопасные для организма продукты: углекислый газ и вода [5]. Для ускорения процессов диффузии, гидролити-

ческой деструкции и биodeградации необходимо увеличение удельной площади поверхности полимерной матрицы. С этой точки зрения, пленочные системы уступают матрицам на основе наноразмерных и ультратонких полимерных волокон. Терапевтические системы, одноразовые фильтры, скаффолды и другие продукты на основе нетканых волокнистых материалов, получаемых методом электроформования, являются в настоящее время наиболее перспективными и изучаемыми объектами. Эффективность данных материалов обусловлена, с одной стороны, простой экономичностью технологии изготовления волокон, а с другой, – возможностью варьирования диаметра волокна в широком диапазоне (от 100 нм до 10 мкм) [6].

На процессы биорезорбции, окисления и гидролиза существенно влияют не только морфология волокнистого материала, но и структура элементарного волокна [7]. Скорость этих процессов возрастает, если структура волокон является гетерогенной [8]. Наиболее гетерогенной структурой обладают смеси полимеров, которые, как правило, являются термодинамически несовместимы-

ми [9]. Полимеры в смесях оказывают взаимное влияние на процессы кристаллизации, стеклования, приводя к увеличению диффузионно-транспортных характеристик [10], ускорению кинетики биорезорбции, окисления и фотоокисления композитных пленок и волокон [11]. Поскольку одним из основных факторов воздействия на материал в живых организмах и в окружающей среде считается вода, то ее влияние на динамику изменения структуры материала в период его эксплуатации весьма важно. Поэтому цель настоящей работы – изучить структурообразование нетканых волоконистых материалов на основе смесей поли-3-гидроксibuтирата и полилактида, полученных методом электроформования, а также исследовать влияние воды на надмолекулярную структуру волокон.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали природный поли-3-гидроксibuтират (ПГБ) серии 16F – продукт микробиологического синтеза компании “BIO-MER®” (Германия) со средневязкостной молекулярной массой  $4.6 \times 10^5$  и полилактид марки “NatureWorks® Ingeo™ 3801X Injection Grade PLA” (“SONGHAN Plastics Technology Co., Ltd.”) со средневязкостной молекулярной массой  $1.9 \times 10^5$ . Ультратонкие волокна ПГБ и полилактида получали методом электроформования [12]. Формовочные растворы ПГБ–полилактид в хлороформе готовили при различном соотношении полимеров. Общая концентрация полимеров в растворе составляла 7 мас. %. Перемешивание осуществляли с помощью автоматической магнитной мешалки при температуре 50°C.

ЭПР-спектры (X-диапазона) регистрировали на автоматизированном спектрометре ЭПР-В (Институт химической физики РАН). Значение микроволновой мощности в резонаторе не превышало 7 мВт, что позволяло избежать эффектов насыщения. При записи спектров амплитуда модуляции всегда была существенно меньше ширины резонансной линии и не превышала 0.5 Гс. Зондом служил стабильный нитроксильный радикал ТЕМПО. Радикал вводили в волокна из паров при температуре 60°C. Концентрация радикала в полимере не превышала  $10^{-3}$  моль/л. Экспериментальные спектры спинового зонда в области медленных движений (время корреляции вращения зонда  $\tau > 10^{-9}$  с) анализировали в рамках модели изотропного броуновского вращения по программе, описанной в работе [13]. При моделировании спектров использовали следующие главные значения g-тензора и тензора сверхтонкого взаимодействия радикала:  $g_{xx} = 2.0096$ ,  $g_{yy} = 2.0066$ ,  $g_{zz} = 2.0025$ ,  $A_{xx} = 7.0$  Гс,  $A_{yy} = 5.0$  Гс,  $A_{zz} = 35.0$  Гс. Отметим, что величину  $A_{zz}$  определяли

экспериментально из ЭПР-спектров нитроксильного радикала в полимере при 77 К; она не сильно отличалась от значения, приведенного в работе [14]. Времена корреляции вращения зонда  $\tau$  в области быстрых вращений ( $5 \times 10^{-11} < \tau < 10^{-9}$  с) находили из спектров ЭПР по формуле [15]:

$$\tau = \Delta H^+ [(I^+ / I^-)^{0.5} - 1] 6.65 \times 10^{-10}, \quad (1)$$

где  $\Delta H^+$  – ширина компоненты спектра, расположенной в слабом поле,  $I^+ / I^-$  – отношение интенсивностей компонент в слабом и сильном поле соответственно. Ошибка измерения  $\tau$  составляла  $\pm 5\%$ .

Морфологию образцов нетканых материалов изучали на оптическом микроскопе “Micromed polar 3 TourCam 5.1 MP” (микроскоп поляризационный проходящего и отраженного света, Россия). Микрофотографии обрабатывали с помощью стандартного пакета программ.

Исследование образцов методом ДСК проводили на приборе DSC Q-20 фирмы “TA Instruments” (США) в атмосфере азота при скорости нагревания 10 град/мин. Среднестатистическая ошибка измерения тепловых эффектов приблизительно составляла  $\pm 3\%$ .

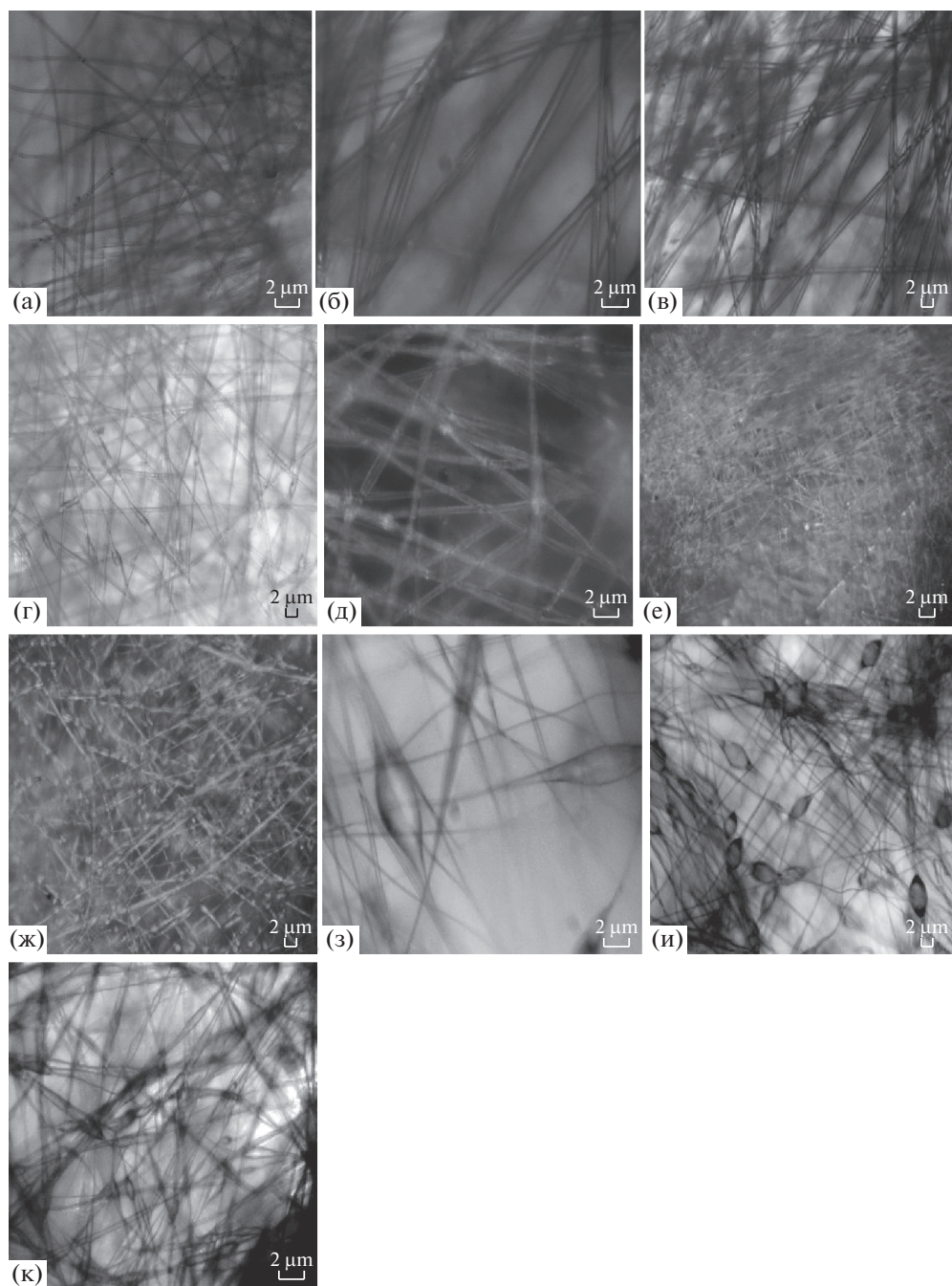
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Геометрия волокна ПГБ–полилактид*

На первом этапе работы была изучена морфология нетканых волоконистых материалов и геометрические параметры элементарного волокна с использованием метода оптической микроскопии.

На рис. 1 представлены изображения волоконистых материалов различного состава. Видно, что нетканые волоконистые материалы представляют собой сочетание волокон разного диаметра (от 1 до 9 мкм), имеющих отличные по форме и размеру утолщения, пузыри, раковины и т.п. В результате такой неоднородной структурной организации, рассматриваемые материалы обладают неодинаковой пространственной упорядоченностью волокон и плотностью упаковки. Наличие в материалах волокон разного диаметра и геометрии является причиной их плотной укладки (упаковки) в процессе формирования нетканого материала.

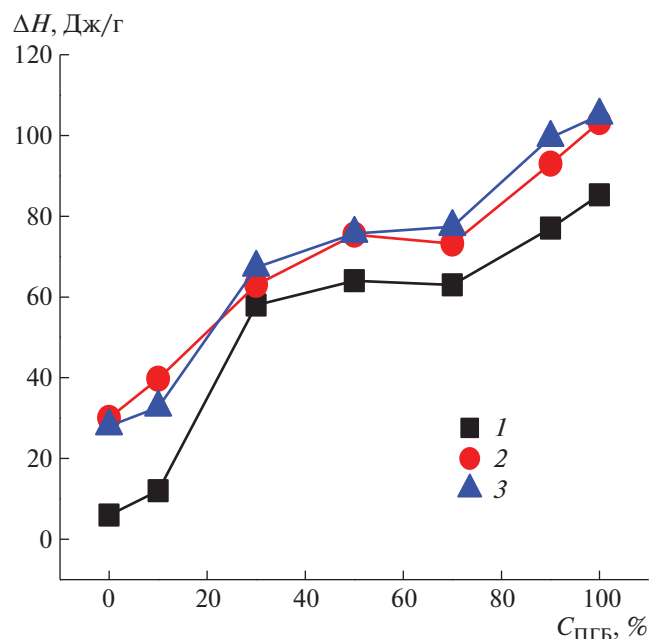
При сравнении изображений волокон ПГБ различного состава (рис. 1) обнаруживаются отличия в геометрии волокон. С увеличением содержания полилактида на волокнах растет количество веретеноподобных дефектов и их средний размер. Волоконистые материалы из ПГБ имеют сравнительно небольшое количество узлов зацеплений и характеризуются почти упорядоченной укладкой волокон относительно соседних. При соотношениях ПГБ : полилактид = 9 : 1–1 : 9 (рис. 1в–1з) имеет место более хаотичное укладки-



**Рис. 1.** Оптические микрофотографии волокнистых материалов ПГБ–полилактид в проходящем свете. Содержание ПГБ 100 (а), 90 (б, в), 70 (г, д), 30 (е), 10 (ж, з) и 0% (и, к). Увеличение  $\times 100$  (е),  $\times 200$  (а, б, г, ж, и),  $\times 400$  (в, д, з, к).

вание волокна, а также образование многочисленных переплетений и зацеплений. При сравнении материалов с соотношением ПГБ : полилактид = 7 : 3 (рис. 1г и 1д), 1 : 9 и 0 : 1 (рис. 1з и 1к) можно видеть, что они становятся толще (от 5–10 до 15–30 мкм). Увеличение дефектности волокон связано, по-видимому, с ростом содержания полилактида в смесях с ПГБ. При увеличении количества утолщений и их среднего размера наблюдается

более хаотичная укладка волокна. По-видимому, полилактид имеет более сильное сродство к используемому растворителю хлороформу, чем ПГБ, и оказывает влияние на испарение растворителя из образующихся волокон и их деформационную способность. В процессе формования наблюдалось, что из формовочного раствора полилактида хлороформ испарялся очень медленно (значительно медленнее, чем из раствора ПГБ).



**Рис. 2.** Зависимость  $\Delta H$  от состава волокон: 1 – исходный образец, 2 – после отжига в течение 40 мин, 3 – после отжига в течение 3 ч. Температура отжига  $140^\circ\text{C}$ .

Причем из полилактида формировался более плотный нетканый материал, визуально похожий на пленку.

Следует обратить внимание на то, что при толщине слоя волокнистого материала менее 1 мм его электрическое сопротивление будет понижаться с уменьшением толщины, это будет соответствовать росту удельной объемной электропроводности. При этом режим перехода зарядов с волокнистого слоя на осадительный электрод начинает меняться от локальных пробоев через расщепленные по площади воздушные промежутки между волокнами к омическому току по поверхности волокон (который пропорционален напряженности поля). Такое изменение приводит к перезарядке волокнистого слоя и провоцирует обратный коронный разряд. Перезарядка волокон перемещается в межэлектродное пространство, между подложкой и волокнами, где из них образуются свитые пряди, в результате чего в формируемом на осадительном электроде волокнистом слое резко возрастает микро- и макронеровность, проявляющаяся в более хаотичной укладке волокон.

#### Термограммы ДСК волокон ПГБ–полилактид

При смешении ПГБ и полилактида наряду с изменением морфологии ультратонких волокон следует ожидать изменения их теплофизических и структурных характеристик. Для изучения теп-

лофизических характеристик волокон использовали метод ДСК. На рис. 2 представлены изменения энтальпии плавления  $\Delta H$  для смесевых композиций ПГБ–полилактид. Так как значения температуры плавления ПГБ и полилактида близки, приведена суммарная энтальпия плавления системы. Видно, что увеличение содержания ПГБ в смеси до 10–30% обуславливает достаточно резкий рост  $\Delta H$ . При добавлении 50 и 70% ПГБ в смесевую композицию энтальпия плавления меняется незначительно. При более высоком содержании ПГБ в смеси имеет место достаточно резкое увеличение  $\Delta H$ . В таблице представлены значения  $\Delta H$ ,  $T_{\text{пл}}$ ,  $T_c$  для всех смесевых композиций. Для всех образцов (за исключением ПГБ и ПГБ–полилактид с соотношением компонентов 90 : 10) наблюдаются два пика плавления. Во всех композициях высокотемпературные пики фиксируются при  $177$ – $169^\circ\text{C}$ . В полилактиде  $T_{\text{пл}} = 169^\circ\text{C}$ , в ПГБ  $T_{\text{пл}} = 177.3^\circ\text{C}$ . Аморфная составляющая полилактида и смеси с содержанием ПГБ 10% имеет  $T_c = 63$  и  $58^\circ\text{C}$  соответственно. При более высоком содержании ПГБ в системе стеклования полимера не наблюдается. На термограммах плавления полимеров полилактид и полилактид–ПГБ с соотношением компонентов 90 : 10 имеют место пики кристаллизации и плавления. Пик кристаллизации находится при  $106.7$  и  $89.6^\circ\text{C}$ , а пик плавления – при  $169$  и  $168^\circ\text{C}$  соответственно. Эндо-пики отвечают температуре плавления фракции наиболее совершенных по структуре кристаллов, экзо-пик характеризует образование паракристаллитов (возможно кристаллитов), что свидетельствует о наличии большой доли выпрямленных цепей в полимере. При содержании полилактида 30–70% термограмма плавления волокна является бимодальной (таблица 1). Для смесей с 70, 50 и 30% полилактида низкотемпературные пики плавления наблюдаются при  $90.4$ ,  $89.8$  и  $86.9^\circ\text{C}$  соответственно, а высокотемпературные – при  $174.5$ ,  $174.2$  и  $172.3^\circ\text{C}$ . Важно отметить, что данные по энтальпии плавления, полученные методом ДСК, дают информацию как о доле кристаллической фазы, так и о паракристаллических структурах (структуры из выпрямленных цепей с двумерным порядком) в волокне.

Волокна ПГБ имеют неравновесную структуру, кристаллиты и аморфные области в них в общем случае не отвечают минимуму свободной энергии, что приводит к незавершенности процесса кристаллизации. Стремление аморфно-кристаллической системы к минимуму свободной энергии реализуется при отжиге полимера ниже температуры плавления, когда макромолекулы получают достаточную подвижность. Поэтому в настоящей работе образцы подвергали отжигу при  $140^\circ\text{C}$  в течение 40 мин и 3 ч, а затем

**Таблица 1.** Энтальпия плавления и кристаллизации, а также температура плавления, стеклования и кристаллизации нетканых волокнистых материалов ПГБ—полилактид по данным ДСК

Содержание ПГБ в смеси, %	$\Delta H$ , Дж/г	$T_{пл}$ , °С	$T_c$ , °С	$\Delta H_{кр}$ , Дж/г	$T_{кр}$ , °С
100	85.3/67	177.3/175	—	81.2	114
	(103)/(87.8)	(176)/(174)		(66.5)	(83.7)
	83.8*/73*	177*/175*		52*	70*
90	77.84	177.176	—	73.5	110.6
	(93)/(88)	(176.6)/(171)		(62)	(88)
	99.5*/82*	175*/172*		44*	161*
70	56.7/58.9	173, 87/170, 89	—	50	104
	(68.6)/(57.8)	(163, 79)/(161, 88)		(83)	(88)
	70*, 7.4*/59*, 10*	172*, 88*/169*, 88*		—	—
50	21, 43.6/19.5, 49.5	90, 174/90, 174	—	74.8	87.7
	(55, 20.5)/(47, 20)	(174, 90)/(167, 90)		(20)	(41)
	57*, 17*/49*, 20*	174*/174*		21*	41*
30	28, 30/26, 31	175, 91/175, 90	—	—	—
	—	—		—	48.6*
	62*, 5.4*/55*	173*, 89*/173*		18.5*	—
10	12, -22/15, -23	90, 167.3/103, 167	58	20	90
	(39.7)/(33)	(168.5)/(166.8)	(146.5)	—	—
	33*/30*	168*/167.4*	149*	—	—
0	6, -26/9, -22	169, 106/168, 129	63	26	107
	(30.5)/(10, -29)	(168)/(167, 120)	(145)	(29.4)	(120)
	—	—	—	—	—

Примечание. Для энтальпии и температуры плавления в числителе — первое сканирование, в знаменателе — второе. В скобках даны значения после отжига в течение 40 мин; звездочкой отмечены значения после отжига в течение 3 ч.

резко охлаждали. На рис. 2 представлены зависимости  $\Delta H$  от состава композиции для исходных образцов, а также отожженных в течение 40 мин и 3 ч. Видно, что уже после 40 мин отжига энтальпия плавления становится более высокой для всех изучаемых полимеров. При дальнейшем увеличении времени отжига эта тенденция сохраняется (рис. 2). Характерной особенностью термограмм после отжига является резкое смещение  $T_c$  в высокотемпературную область ( $\sim 149^\circ\text{C}$ ) в полилактиде и смеси с содержанием ПГБ 10% и значительное уменьшение энтальпии плавления низкотемпературного пика в образцах, содержащих 70, 50, и 30% ПГБ. Из кинетической теории кристаллизации известно, что размер кристаллитов  $L$  при изотермическом отжиге зависит от времени отжига по закону  $L \sim \log t$  ( $t$  — время отжига). Поэтому в волокнах ПГБ, полилактида и в их смесях после 40 мин и 3 ч отжига наблюдаются более высокие степени кристалличности и доли паракристаллических структур.

На рис. 3 показаны термограммы ДСК волокон полилактида до отжига и после. Образцы здесь представлены в виде исходных волоконных

матов и тех же матов, но отожженных при температуре, близкой к началу плавления ПГБ (при  $140^\circ\text{C}$  в течение 3 ч). Видно, что термическая обработка переводит кристаллическую фазу ультратонких волокон в стабильное состояние с более высокой степенью кристалличности. Смещение  $T_c$  при смешении полимеров и при их отжиге указывает на достаточно сильное взаимодействие между ПГБ и полилактидом. Наличие водородных связей между компонентами было ранее обнаружено в образцах на основе систем ПГБ—полиамид [16] и ПГБ—полиуретан [17].

Результаты исследований особенностей геометрической структуры волокон и их термофизического поведения позволяют полагать, что при смешении ПГБ и полилактида возникает сложная гетерогенная структура. Отжиг при  $140^\circ\text{C}$  обуславливает рост доли кристаллитов и паракристаллических структур в волокне. Смещение  $T_c$  как при смешении, так и при отжиге полимеров указывает на достаточно сильное взаимодействие между молекулами ПГБ и полилактида.

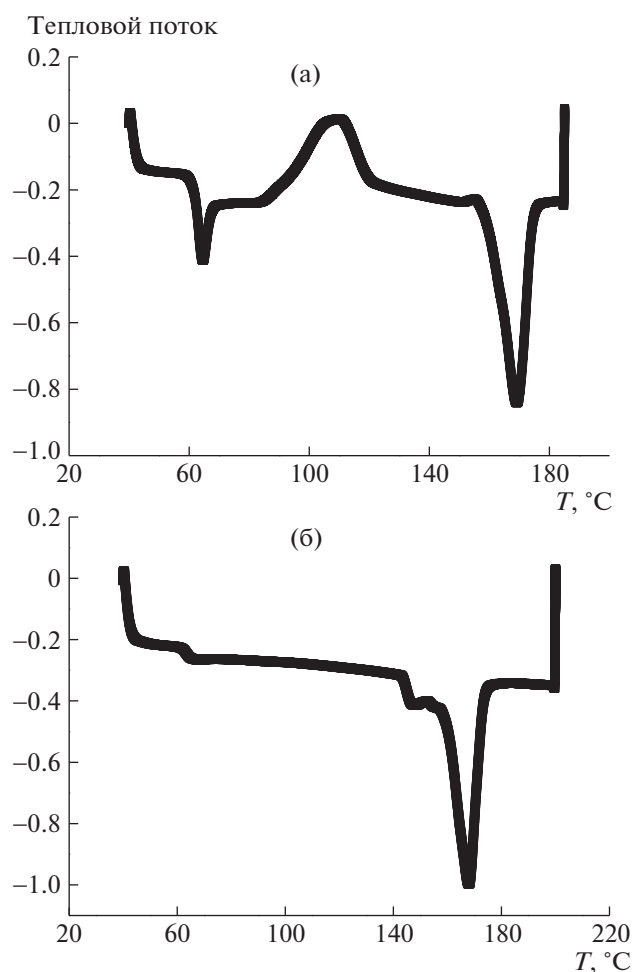


Рис. 3. Термограммы материала из волокон полилактида до (а) и после отжига при 140°C (б).

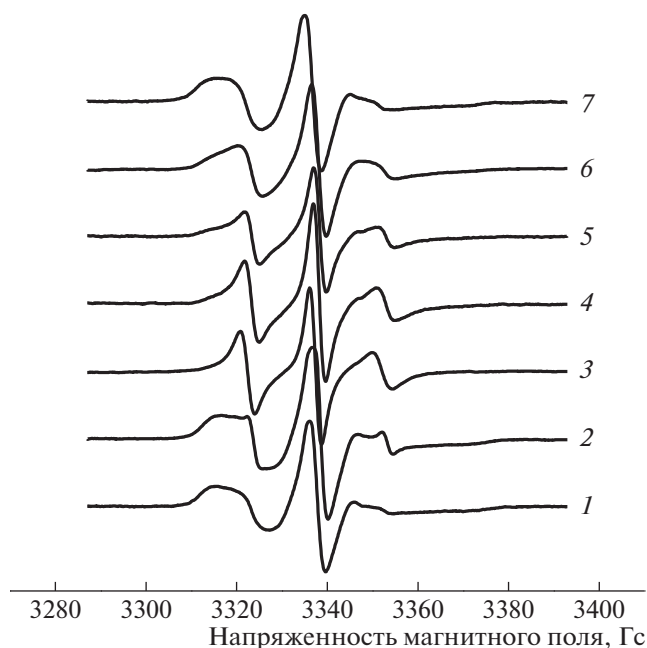
#### Динамические характеристики аморфной фазы волокон ПГБ—полилактид

Структура аморфных областей в значительной степени определяется долей кристаллических и паракристаллических образований. При добавлении к ПГБ полилактида растет доля кристаллитов и паракристаллических структур, что приводит к изменению структурного и динамического состояния аморфных областей. Молекулярную динамику этих областей наиболее удобно исследовать методом ЭПР с использованием стабильных радикалов. ЭПР-спектры радикала ТЕМПО в матрицах полилактида и ПГБ имеют сложный вид и представляют собой суперпозицию двух спектров, соответствующих двум популяциям радикалов с временами корреляции  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , характеризующих молекулярную подвижность в более и менее плотных аморфных областях соответственно (рис. 4). В работе выполнен расчет времени корреляции  $\tau_2$  по спектрам ЭПР ( $5 \times 10^{-11} < \tau_2 < 10^{-9}$  с). Зависимость  $\tau_2$  от состава смеси является нелинейной (рис. 5а). Так, если  $\tau_2$  в ПЛА

составляет около  $80 \times 10^{-10}$  с, то добавление 10% ПГБ в композицию приводит к снижению  $\tau_2$  почти на порядок (до  $12 \times 10^{-10}$ ), при введении 30, 50 и 70% ПГБ время корреляции меняется незначительно и только добавление 90% ПГБ приводит к заметному росту времени корреляции, а следовательно к уменьшению молекулярной подвижности цепей полимера в аморфных областях. На рис. 2 видно, что добавление ПГБ в смесь приводит к росту степени кристаллическости и содержания паракристаллических структур, однако наблюдаемые изменения не должны сопровождаться столь значительными изменениями молекулярной подвижности в аморфных областях.

Чтобы объяснить обнаруженные закономерности были получены данные об изменении концентрации радикала, энергии активации  $E_a$  и отношении амплитуд медленной и быстрой составляющих в спектре ЭПР  $I_1^+/I_2^+$  (рис. 5б) в изучаемых системах. На рис. 6а представлена зависимость концентрации радикала от состава смеси. Равновесная концентрация радикала, адсорбированного в одинаковых по массе образцах волокон ПГБ—полилактид, была рассчитана с использованием программного обеспечения фирмы “Bruker—winger and simfonia”. Видно, что концентрация радикала наиболее высока в волокнах ПГБ и резко уменьшается (почти на порядок) при добавлении в композицию полилактида. Низкая концентрация радикала сохраняется и в волокнах, содержащих 30, 50, 70 и 90% полилактида. Зависимость  $E_a$  от состава волокна также имеет нелинейный характер (рис. 6б). При добавлении 10% ПГБ в систему  $E_a$  уменьшается почти в 2 раза; дальнейшее увеличение концентрации ПГБ (до 90%) не сопровождается значительным изменением  $E_a$ .

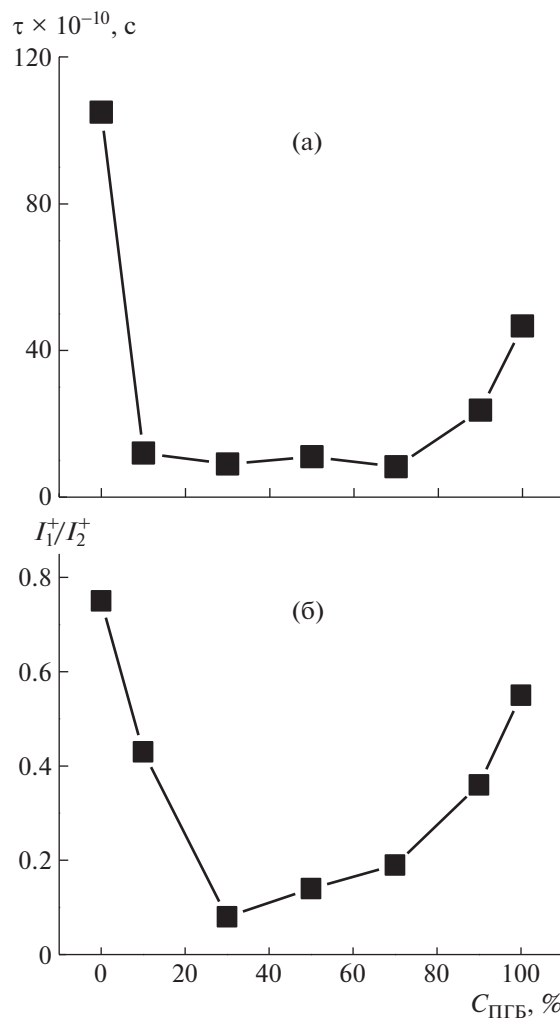
Параметр  $I_1^+/I_2^+$  характеризует соотношение плотных и рыхлых областей в композиции. На рис. 5б видно, что добавление 10 и 30% ПГБ в композицию обуславливает резкое уменьшение доли плотных областей. Добавление полилактида к ПГБ также приводит к уменьшению доли плотных областей в системе ПГБ—полилактид. Представленные данные свидетельствуют о резком уменьшении доли плотных областей при смешении полимеров. Чтобы объяснить полученные закономерности, рассмотрим фибриллярную структуру волокна (рис. 7). В волокне существуют как внутрифибриллярные, так и межфибриллярные аморфные области. В исходных полимерах ПГБ и полилактид радикал проникает как в те, так и другие области. При добавлении ПГБ в композицию, вследствие сильного межмолекулярного взаимодействия ПГБ и полилактида, молекулы ПГБ блокируют доступность внутрифибриллярной



**Рис. 4.** Спектры ЭПР нитроксильного радикала ТЕМПО в образцах ПГБ–полилактид. Содержание полилактида 100 (1), 90 (2), 70 (3), 50 (4), 30 (5), 10 (6) и 0% (7).

прослойки для диффузии радикала, так как на поверхности фибрилл концентрируются выпрямленные молекулярные цепи [18]. Межмолекулярное взаимодействие приводит к росту степени выпрямленности цепей, особенно при формовании волокна, когда полимер ориентируется. В результате чего радикал теряет способность диффундировать внутрь фибрилл и остается в межфибриллярных областях, доля которых невелика, а плотность значительно ниже, чем плотность внутрифибриллярных областей [19, 20]. Как следствие, концентрация радикала резко снижается и возрастает его подвижность, а значит и молекулярная подвижность в аморфной фазе волокна.

На рис. 8 представлены температурные зависимости времени корреляции для волокон полилактида и ПГБ. Видно, что на начальном этапе нагревания волокна (полилактида до 60°C, ПГБ до 40°C) время корреляции возрастает, и только при более высокой температуре имеет место линейная зависимость. Увеличение времени корреляции на начальном этапе нагревания обусловлено “размораживанием” все более плотных аморфных областей полимера. Ранее аналогичные зависимости были получены в образцах ПГБ с порфирином, с дипиридомолом и хитозаном [21–23]. В смесевых композициях наблюдается линейная температурная зависимость времени корреляции в изученном температурном интервале. Установленные закономерности свидетельствуют о том, что аморфные области, в которых сорбируется радикал, в ПГБ и полилактиде гете-



**Рис. 5.** Зависимости времени корреляции  $\tau$  (а) и параметра  $I_1^+/I_2^+$  (б) от состава смесевой композиции.

рогенны, в то время как в смесевых композициях они гомогенны. Это подтверждается методом ЭПР (см. спектры в виде одиночного триплета на рис. 4).

Представляет интерес изменение молекулярной подвижности при отжиге при 140°C, при котором система переходит в равновесное состояние. Радикал вводили в волокна после отжига. Учитывая данные по  $\Delta H$  (рис. 2), можно утверждать, что отжиг обуславливает рост содержания паракристаллических и кристаллических структур [24]. Рост доли паракристаллических структур всегда сопровождается увеличением доли выпрямленных цепей в аморфной прослойке и, как следствие, замедлением молекулярной подвижности, что и наблюдается экспериментально, причем наиболее сильные изменения происходят до 40 мин отжига волокна (рис. 9а). При отжиге достаточно сильно выпрямленные цепи принимают предельно выпрямленную конформацию

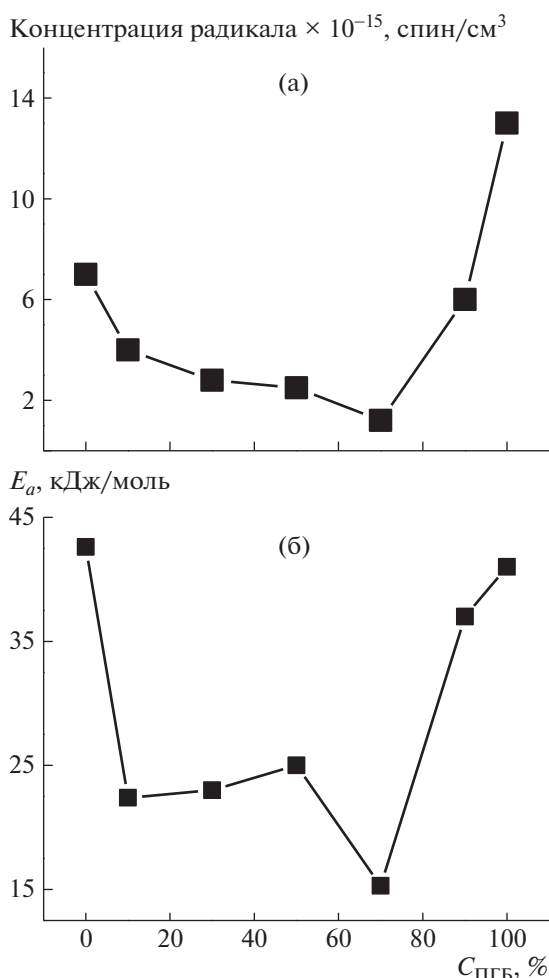


Рис. 6. Зависимости концентрации радикала (а) и энергии активации вращения зонда (б) от состава композиции.

[18], поэтому при повышенных значениях температуры увеличиваются степень кристалличности и содержание паракристаллических структур, а также возрастает доля аморфной фазы с высокой степенью выпрямленности цепей. Как результат, уменьшается концентрация радикала и повышается его подвижность, а следовательно, и молекулярная подвижность, так как проникновение радикала в плотные аморфные прослойки затруднено.

Характерной особенностью изучаемых систем является резкое изменение  $\tau$  при отжиге только в волокнах ПГБ, полилактида и композиции полилактид 10%–ПГБ. Особенно значительные изменения имеют место при отжиге полилактида. По данным ДСК именно в полилактиде при  $T \sim 90^\circ\text{C}$  наблюдается пик кристаллизации, что свидетельствует о процессах образования паракристаллических структур и кристаллитов при этой температуре. Последнее, в свою очередь, указывает на наличие в аморфной области большой доли молекул

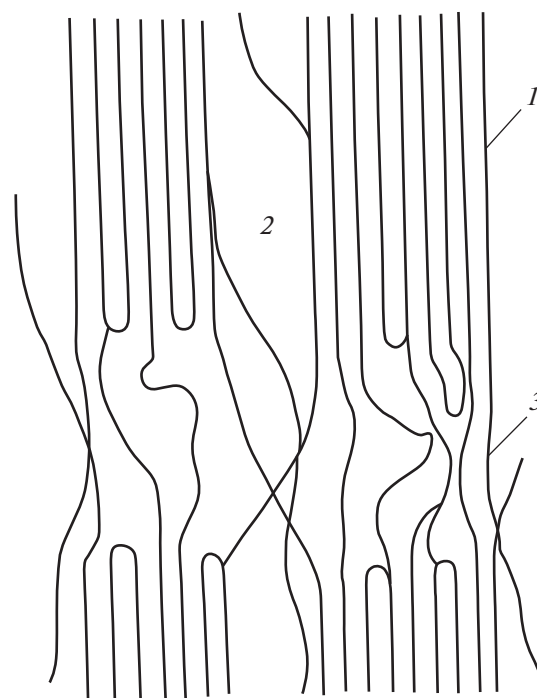


Рис. 7. Фибриллярная структура волокна: 1 – кристаллиты, 2 – межфибриллярные аморфные области, 3 – внутрифибриллярные аморфные области.

кул с высокой степенью выпрямленности, что является причиной высокого значения  $\tau$ . При отжиге в таком полимере интенсивно протекают процессы уплотнения структуры, и радикал теряет способность проникать в плотные области. Соответственно, время корреляции резко снижается. В образцах с 30, 50, 70 и 90% полилактида наблюдаются незначительные изменения  $\tau$  при отжиге. В предыдущих работах уже была объяснена причина высокой молекулярной подвижности в таких полимерах. Радикал концентрируется в наиболее рыхлых межфибриллярных областях, а при отжиге появляются полностью выпрямленные цепи, которые блокируют диффузию радикала во внутрифибриллярные аморфные области. Расчеты показали, что концентрация радикала уменьшилась при отжиге в полилактиде в 1.6, в ПГБ в 1.4, а в смесевых композициях в 1.18 раза.

В работе также получены данные об изменении параметра  $I_1^+/I_2^+$  (отношения амплитуд медленной к быстрой составляющей молекулярной динамики в спектре ЭПР) в ходе отжига (рис. 9б). Как видно, при увеличении времени отжига доля медленной составляющей уменьшается, что подтверждает вывод о сорбции радикала в более рыхлых областях волокна.

Таким образом, смешение ПГБ и полилактида объясняет значительные структурные перестройки в системе. Добавление 10% ПГБ в полимерную матрицу приводит к резкому увеличению молеку-



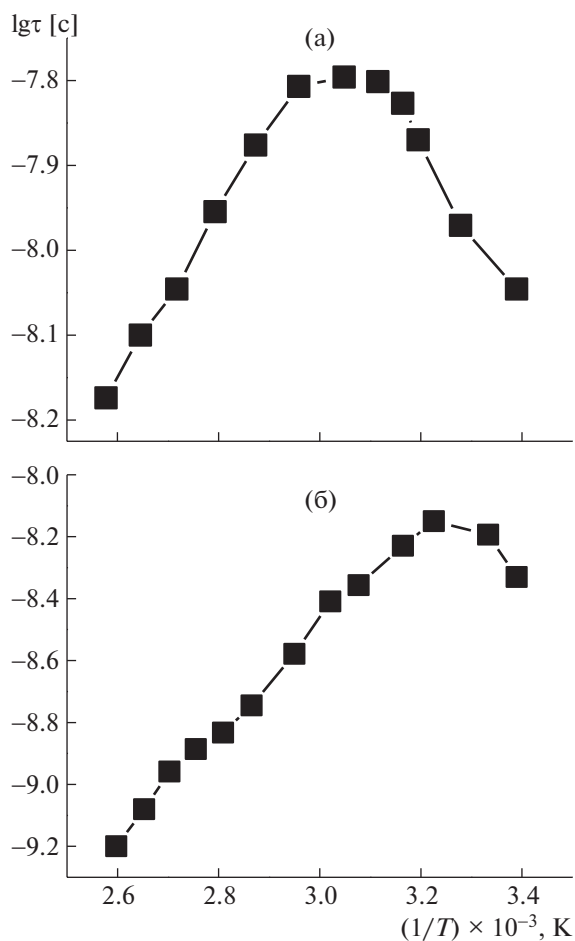


Рис. 8. Температурные зависимости времени корреляции в полилактиде (а) и ПГБ (б).

лярной подвижности, и высокая подвижность сохраняется для систем, содержащих 30, 50 и 70% ПГБ. При более высокой концентрации ПГБ в смеси наблюдается рост  $\tau$ . После отжига при 140°C для ПГБ, полилактида и смеси полилактид–ПГБ 90% наблюдается снижение времени корреляции, особенно ярко выраженное в образцах полилактида. При содержании ПГБ 10, 30, 50 и 70% отжиг волокон не сопровождается заметным изменением  $\tau$ .

*Абсорбция воды в волокнах ПГБ–полилактид*

Абсорбция, диффузионная подвижность и состояние молекул воды в ультратонких биоразлагаемых волокнах ПГБ–полилактид представляют самостоятельный интерес как при рассмотрении кинетики гидролитических реакций, где основным реагентом является вода, так и при описании физико-химических явлений, наблюдаемых на поверхности и в объеме волокна. Поскольку биологические объекты, как правило, контактируют с водной средой при повышенных значениях температуры, было исследовано влияние продолжи-

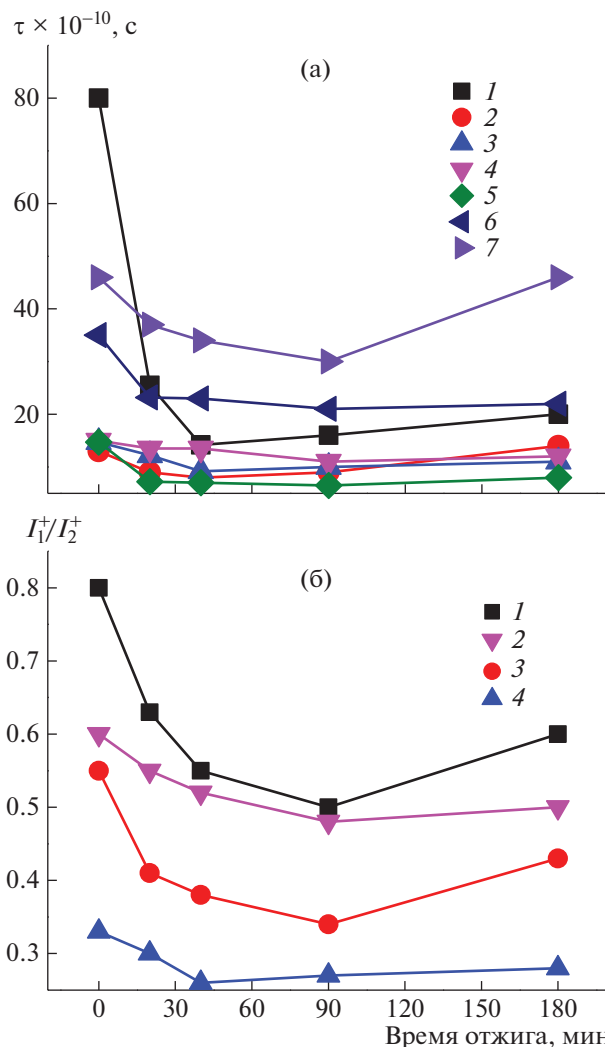
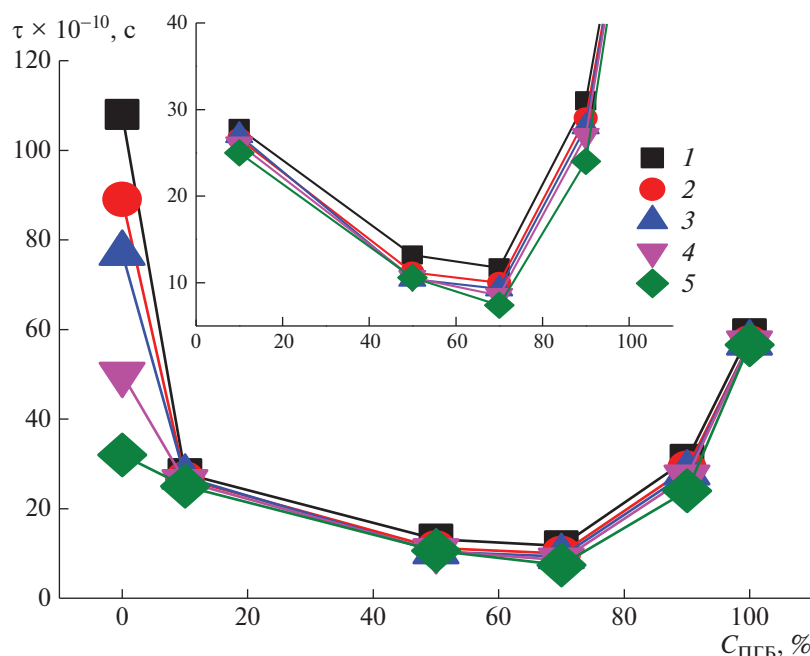


Рис. 9. Изменение времени корреляции (а) и параметра  $I_1^+/I_2^+$  (б) в ходе отжига при 140°C для смешевой композиции полилактид–ПГБ с содержанием полилактида: а – 100 (1), 90 (2), 70 (3), 50 (4), 30 (5), 10 (6) и 0% (7); б – 100 (1), 0 (2), 90 (3) и 10% (4).

тельности экспозиции в дистиллированной водной среде при 70°C на динамику макромолекул ультратонких волокон ПГБ–полилактид.

По классификации, предложенной Рейнтлингером и Чалых [25], ПГБ относится к классу полимеров с умеренной гидрофобностью, т.е. его растворимость в воде близка к растворимости гидрофобных пластиков, таких как, например, синтетические полиэфиры. Полилактид относится к классу полимеров с высокой гидрофильностью.

Воздействие водной среды на молекулярную подвижность волокон ПГБ–полилактид было изучено ЭПР-методом. Образцы в виде пленочных матов экспонировали в дистиллированной воде при 70°C, сушили в течение двух суток, затем в



**Рис. 10.** Зависимость времени корреляции  $\tau$  от состава композиции при длительности экспозиции образцов в водной среде при  $70^\circ\text{C}$  в течение 0 (1), 20 (2), 40 (3), 90 (4) и 180 мин (5).

них вводили радикал. Результаты расчета времен корреляции представлены на рис. 10, где показаны зависимости  $\tau$  от состава композиции при различном времени экспозиции в воде. Отжиг полилактида в течение 180 мин приводит к сильному снижению времени корреляции ( $\sim 3$  раза), что свидетельствует о росте молекулярной подвижности цепей в этом полимере. В ПГБ и в смесевых композициях соответствующие изменения не столь значительны ( $\sim 20\%$ ). Водная среда оказывает пластифицирующее действие на структуру аморфных областей полилактида, цепи с высокой степенью выпрямленности распрямляются еще сильнее и образуют плотные структуры с низким коэффициентом диффузии радикала в них. Еще один аспект, приводящий к росту степени выпрямленности цепей, это сильное межмолекулярное взаимодействие между макромолекулами ПГБ и полилактида. С ростом времени отжига в водной среде повышается содержание и плотность плотных структур, доля рыхлой фазы полимера при этом уменьшается, что подтверждается данными о концентрации радикала в волокне. Расчеты показали, что концентрация радикала после 3 ч отжига в водной среде при  $70^\circ\text{C}$  в полилактиде снизилась почти в 2.7 раза, в то время как в смесевых композициях и в ПГБ она уменьшилась на  $\sim 26\%$ . Времена корреляции в смесевых композициях, как отмечалось ранее, также изменились при отжиге не столь значительно, несмотря на высокое содержание полилактида в смесях (например, 90 и 70%). Так как ПГБ является гидрофобным полимером и его структура на поверх-

ности фибрилл достаточно плотная, коэффициент диффузии воды в таких структурах низкий, в результате доступность полилактида к водной среде ограничена.

Интересно сопоставить времена корреляции для образцов, полученных в результате комбинированного воздействия воды и температуры, и образцов, подвергнутых только температурной обработке. На рис. 9 и 10 видно, что воздействие воды и отжига на волокна различного состава приводит к одному и тому же результату – снижению времени корреляции радикала (наиболее резко в полилактиде) и, следовательно, к росту молекулярной подвижности в аморфных областях, доля плотных областей при этом возрастает. Таким образом, с ростом времени выдержки полимера в водной среде радикал все в меньшей концентрации проникает в плотные аморфные области волокон и дает информацию о наиболее рыхлой аморфной фазе.

Пластифицирующее действие воды, наиболее интенсивно реализующееся в аморфных областях волокон, в комбинации с повышенной температурой создает благоприятные условия для завершения дополнительной кристаллизации полимера, приводит к более упорядоченному состоянию межкристаллитных областей и к перераспределению соотношения между “рыхлой” и плотной фазами ПГБ в пользу последней. Ранее были проведены исследования воздействия водной среды на структуру полимеров [26, 27].

Таким образом, исследование ультратонких волокон ПГБ—полилактид показало, что электроформование обуславливает значительные изменения в надмолекулярной структуре указанных полимеров. Эти изменения проявляются в динамике вращения зонда в аморфных областях. На основе структурно-динамических исследований при сочетании методов ЭПР и ДСК показано, что смешение ПГБ и полилактида влечет резкие изменения молекулярной динамики макромолекул в аморфной фазе. Установлено, что надмолекулярная структура полимера в волокнах, полученных методом электроформования, находится в неравновесном состоянии. Добавление 10% ПГБ в композицию резко повышает молекулярную подвижность зонда и только при концентрации ПГБ более 70% наблюдается замедление подвижности. Отжиг при 140°C и экспозиция в водной среде при 70°C оказывают наибольший эффект (снижение  $\tau$ ) в волокнах полилактида.

Взаимное влияние кристаллических и аморфных областей в биоразлагаемых полимерах и их композициях остается достаточно сложной и малоизученной проблемой современного полимерного материаловедения. Исследование состояния полимерной матрицы впервые позволило интерпретировать на молекулярном уровне воздействие ряда факторов (таких как температура и экспозиция в водной среде) на структурно-динамические характеристики волокон ПГБ—полилактид. Такие материалы могут быть использованы при конструировании терапевтических систем для программируемого транспорта лекарственных веществ, а также для создания одноразовых биоразлагаемых фильтров для очистки воздуха и воды от вредных веществ.

В работе использовали приборы Центра Коллективного пользования Института биохимической физики РАН “Новые материалы и технологии”. Авторы выражают благодарность проф. У. Ж. Наенгги (Biomer®, Krailling, Germany) за предоставленный поли-(3-гидроксibuтират). В ИХФ РАН в рамках государственного задания Министерства высшего образования и науки РФ были проведены калориметрические исследования (регистрационный номер № АААА-А17-117040610309-0). Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-29-05017-мк).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O'Brien M.P., Carnes M.E., Page R.L., Gandette G.R., Pins G.D. // *Curr. Stem Cell Rep.* 2016. V. 2. № 2. P. 147.
2. Lins L.C., Padoin N., Pires A.T.N., Soares C. // *Polym. Bull.* 2016. V. 73. № 6. P. 1515.
3. Moorkoth D., Nampootheri K.M. // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2014. V. 174. № 6. P. 2181.
4. da Silva C.K., Costa J.A.V., de Moraes M.G. // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2018. V. 185. № 3. P. 822.
5. Мишанин А.И. // *Росс. иммунологический журн.* 2017. Т. 11. № 3. С. 417.
6. Rodríguez-Tobías H., Morales G., Ledezma A., Romeso J., Saldivas R., Langlois V. // *J. Mater. Sci.* 2016. V. 51. № 18. P. 8593.
7. Iordanskii A.L., Ol'khov A.A., Karpova S.G., Kucherenko E.L., Kosenko R.Yu., Rogovina S.Z., Chalykh A.E., Berlin A.A. // *Polymer Science. A.* 2017. V. 59. № 3. P. 343.
8. Karpova S.G., Ol'khov A.A., Iordanskii A.L., Lomakin S.M., Shilkina N.S., Popov A.A., Gumargalieva K.Z., and Berlin A.A. // *Polymer Science. A.* 2016. V. 58. № 1. P. 76.
9. Manias E., Utracki L.A. *Polymer Blends Handbook.* Dordrecht: Springer, 2014.
10. Kannan M., Bhagawan S.S., Thomas S., Joseph K. // *J. Polym. Research.* 2013. V. 20. P. 201.
11. Parra D.F., Rosa D.S., Rezende J., Pous P., Lugao A.B. // *J. Polym. Environment.* 2011. V. 19. № 4. P. 918.
12. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). М.: Нефть и Газ, 1997.
13. Budil D.E., Lee S., Saxena S., Freed J.H. // *J. Magn. Res. A.* 1996. V. 120. P. 155.
14. Тимофеев В.П., Мишарин А.Ю., Ткачев Я.В. // *Биофизика.* 2011. Т. 56. № 3. С. 420.
15. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973.
16. Ольхов А.А., Панкова Ю.Н., Гольдштрах М.А., Косенко Р.Ю., Иорданский А.Л. // *Материаловедение.* 2015. № 10. С. 20.
17. Ol'khov A.A., Markin V.S., Kosenko R.Yu., Goldshtrakh M.A., Iordanskii A.L. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. № 2. P. 308.
18. Озерин А.Н. Дисс. ... канд. хим. наук. М.: Научно-исследовательский физико-химический ин-т им. Л.Я. Карпова, 1977.
19. Карпова С.Г., Попов А.А., Чвалун С.Н., Зубов Ю.А., Заиков Г.Е. // *Высокомолек. соед. А.* 1986. Т. 28. № 7. С. 1404.
20. Карпова С.Г., Попов А.А., Чвалун С.Н., Зубов Ю.А., Заиков Г.Е. // *Высокомолек. соед. А.* 1985. Т. 27. № 1. С. 686.
21. Karpova S.G., Ol'khov A.A., Shilkina N.G., Popov A.A., Filatova A.G., Kucherenko E.L., Iordanskii A.L. // *Polymer Science. A.* 2017. V. 59. № 1. P. 58.
22. Karpova S.G., Ol'khov A.A., Shilkina N.G., Tyubaeva P.M., Popov A.A., Iordanskii A.L. // *Polymer Science A.* 2017. V. 59. № 3. P. 342.
23. Karpova S.G., Ol'khov A.A., Iordanskii A.L., Lomakin S.M., Shilkina N.S., Popov A.A. // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2016. V. 10. № 4. P. 687.
24. Karpova S.G., Ol'khov A.A., Bakirov A.V., Chvalun S.N., Shilkina N.G., Popov A.A. // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2018. V. 12. № 1. P. 142.
25. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974.
26. Karpova S.G., Ol'khov A.A., Iordanskii A.L., Lomakin S.M., Shilkina N.S., Popov A.A., Gumargalieva K.Z., Berlin A.A. // *Polymer Science. A.* 2016. V. 58. № 1. P. 76.
27. Staroverova O., Karpova S., Iordanskii A., Ol'khov A., Khatov A., Grumezescu A., Kildeeva N., Artisis M., Zaikov G. // *Chem. Chemical Technol.* 2016. V. 10. № 2. P. 151.