

УДК 541.64:543.422

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МОРФОЛОГИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И АЛКОКСИЗАМЕЩЕННЫХ *мезо*-АРИЛПОРФИРИНОВ

© 2021 г. Ю. В. Тертышная^{а,*}, М. С. Захаров^а, К. А. Жданова^б, Н. А. Брагина^б

^а Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119334 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

^б МИРЭА – Российский технологический университет
119571 Москва, пр. Вернадского, 86, Россия

*e-mail: terj@rambler.ru

Поступила в редакцию 17.05.2021 г.

После доработки 19.08.2021 г.

Принята к публикации 02.09.2021 г.

Получены новые пленочные композиционные материалы на основе полилактида и *мезо*-арилзамещенных порфиринов, содержащие алкоксильные боковые заместители. Описан синтез 5,10,15,20-тетраakis-(*n-n*-гексилоксифенил)порфирина (1) и 5,10,15,20-тетраakis-(*n-n*-гексадецилоксифенил)порфирина (2), а также ранее не рассмотренный синтез несимметричного 5-(4-пиридил)-10,15,20-трис-(4-*n*-гексадецилоксифенил)порфирина (3). С помощью метода ДСК продемонстрировано снижение температуры плавления полилактида на 3–4°C и его степени кристалличности на 4–7% (при содержании порфирина 0.5 мас. %) в зависимости от типа *мезо*-арилзамещенного порфирина. В электронных спектрах пленок прослеживаются полосы 400, 420 и 440 нм, соответствующие *H*-агрегатам порфириновых соединений. Методом ЭПР показано увеличение времени корреляции зонда в образцах композиционного материала по сравнению с чистым полилактидом.

DOI: 10.31857/S2308113921060280

В настоящее время активно ведутся исследования в области создания новых полимерных материалов биомедицинского назначения на основе биоразлагаемых полиэфиров [1–4]. Проводятся работы по изучению структуры, свойств и биосовместимости биоразлагаемых полиэфиров, среди которых особое место занимает полилактид (ПЛА) [5–8]. Полилактид биосовместим с организмом человека и способен при этом к контролируемой биодеструкции без образования токсичных продуктов. Это создает дополнительные преимущества при разработке матричных систем для экологических и биологических задач [9–11].

Порфирины и их многочисленные аналоги природного и синтетического происхождения обладают рядом свойств, представляющих интерес для различных областей науки и техники [12–15]. Благодаря легкости функционализации порфиринового макроцикла были синтезированы многочисленные химические производные, которые востребованы в качестве катализаторов, хемосенсоров, полупроводников, красящих пигментов, лекарственных агентов для флуоресцентной диагностики и фотодинамической терапии злокачественных новообразований и бактериальных инфекций [16–18]. Макроциклические соединения

порфиринового типа также широко применяют для построения искусственных наносистем, моделирующих и воспроизводящих отдельные стадии природных процессов фотокатализа. Особенности уникальной структуры тетрапирролов позволяют использовать эти соединения для включения в порфирин-полимерные системы с целью придания им специфических свойств [19]. Порфирины и их производные при закреплении на полимере-носителе не только сохраняют свои свойства, но и усиливают их за счет кооперативных взаимодействий в полимерных цепях, разделения активных центров, повышения стабильности тетрапиррольного фрагмента [20, 21].

В работе [22] исследован процесс иммобилизации 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (ТФП), а также его марганцевого и цинкового комплексов на поверхности полипропилена, модифицированной плазменной обработкой. Показано, что молекулы ТФП и его металлокомплексы проявляют активность в отношении фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода в газовую фазу.

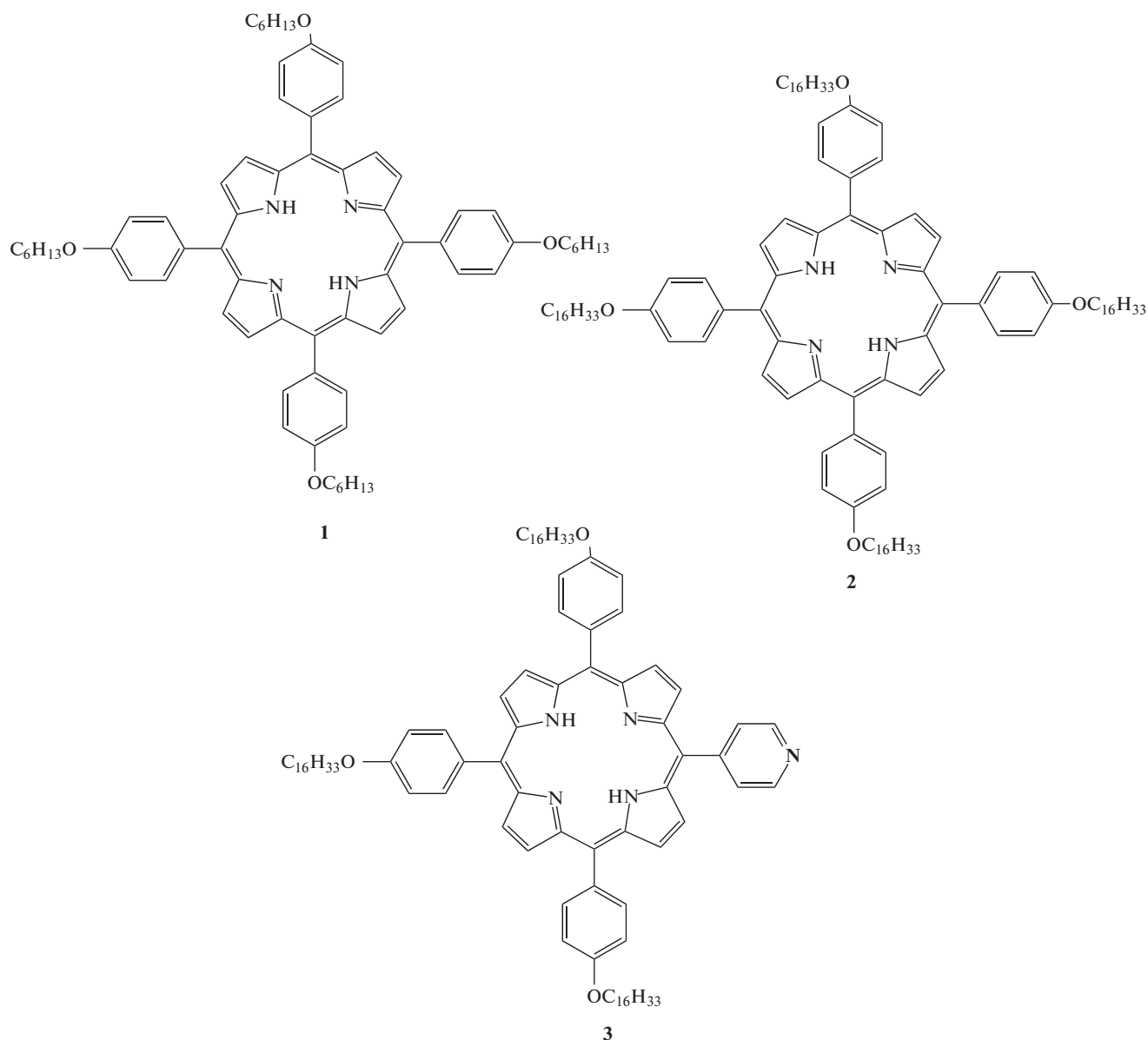
Иммобилизацию порфиринов на поверхности ПП изучали авторы работы [23]. Они тоже пришли к выводу, что плазменная обработка поверх-

ности пленочных образцов ПП является эффективным методом модификации поверхности для получения систем полимер–порфирин.

Следует отметить, что применение незамещенных порфиринов зачастую ограничивается их низкой растворимостью, что приводит к образованию неупорядоченных агрегатов в органических или водных растворах, значительно ухудшая оптические свойства данных систем. Функционализация макроцикла высшими алкильными заместителями рассматривается как один из эффективных способов предотвращения агрегации в органических средах [24]. Введение порфиринов с высшими алкильными заместителями в биополимерные композиции позволит создать материал с бактерицидным эффектом, в результате чего можно получить эффективные, экологически без-

опасные и биосовместимые средства дезинфекции и гигиены. Однако на первом этапе следует изучить влияние иммобилизованных порфиринов на структуру и свойства полимерной матрицы.

Цель настоящей работы – получение новых композиционных материалов на основе матрицы биоразлагаемого полилактида и синтезированных мезо-арилзамещенных порфиринов типа А4 и АЗВ, где А и В – разные лиганды: 5,10,15,20-тетракис-(*n*-*n*-гексилоксифенил)порфирин – ТФП4ОС₆ (1), 5,10,15,20-тетракис-(*n*-*n*-гексадецилоксифенил)порфирин – ТФП4ОС₁₆ (2) и 5-(4-пиридил)-10,15,20-трис-(4-*n*-гексадецилоксифенил)порфирин – ТФП3ОС₁₆Ру (3), а также изучение влияния порфиринов типа А4 и АЗВ на структуру и свойства полилактида.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и методы исследования

В работе использовали пиррол, 4-пиридил-карбоксальдегид, 4-гидроксibenзальдегид, 1-бромгексан, 1-бромгексадекан, гидрид кальция, пентоксид фосфора – все производства “Sigma-Aldrich” (США), ПЛА марки “4032D” (“Nature works”, США) со среднечисловой молекулярной массой 1.7×10^5 , плотностью 1.24 г/см³ и показателем текучести расплава 3–4 г/10 мин. Органические растворители очищали перед использованием по стандартным методикам. Пиррол перегоняли над гидридом кальция. Хроматографическую очистку осуществляли с использованием силикагеля G60 (0.04–0.063 мм / 230–400 mesh, “Merck”).

Пленочные образцы ПЛА–ТФП получали методом полива из раствора. Растворитель – хлороформ (Закрытое акционерное общество “Вектон”, Россия). Содержание порфиринов ТФП4ОС₆, ТФП4ОС₁₆ и ТФП3ОС₁₆Ру в пленочных материалах составило 0.5 мас. %.

Спектры ЯМР ¹H растворов исследуемых веществ в CDCl₃ записывали на импульсном фурье-спектрометре “Bruker MSL-300”. В качестве внешних стандартов использовали тетраметилсилан или эфират трехфтористого бора. Масс-спектры MALDI снимали на “Bruker Autoflex Speed Time-of-Flight” (TOF) масс-спектрометре (“Bruker Daltonics Inc.”, Германия), оснащенный твердотельным УФ-лазером 355 нм (1 кГц частота, 1000 импульсов для каждого образца) и рефлектроном, в режиме регистрации положительно заряженных ионов. Для регистрации масс-спектров MALDI использовали стальную мишень “MTP-384 Ground Steel” (“Bruker Daltonics Inc.”, Германия). Электронные спектры снимали на спектрофотометре “TermoSpectronic Helios Alpha” в кварцевых кюветках толщиной 1 см.

Исследуемые порфирины (1)–(3) синтезировали согласно разработанной ранее методике [25, 26] с использованием функционализированных бензальдегидов. Монопиррольную конденсацию пиррола и бензальдегидов проводили в смеси нитробензол : пропионовая кислота : уксусная кислота = 1 : 2 : 1. Очистку целевых соединений осуществляли колоночной хроматографией на силикагеле G60 и перекристаллизацией.

Синтез 5,10,15,20-тетраakis-(4-н-гексилоксибензил)порфирин (1)

Растворяли 1 г 4-н-гексилоксибензальдегида (3.5 ммоль) в 8 мл пропионовой кислоты и затем добавляли к 4 мл кипящей уксусной кислоты. Реакционную смесь кипятили в течение 15 мин, далее по каплям вводили 0.33 г пиррола (3.5 ммоль) в 4 мл нитробензола и кипятили 2 ч. Реакцион-

ную массу охлаждали до комнатной температуры и разбавляли 50 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали в вакууме, очищали колоночной хроматографией на силикагеле G60. Выход продукта составил 0.38 г (43%).

Rf 0.5 (CH₂Cl₂ : гексан = 1 : 1). UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} , нм (lgε): 422 (5.49), 518 (4.02), 556 (3.90), 595 (3.55), 651 (3.66). ЯМР ¹H (CDCl₃), (δ, м.д.): 8.89 (с, 8H, β-pyrrole), 8.13 (д, 8H, α-Ph), 7.29 (д, 8H, β-Ph), 4.26 (т, 8H, OCH₂), 2.0 (м, 8H, OCH₂CH₂), 1.66 (м, 8H, O(CH₂)₂CH₂), 1.49 (м, 8H, O(CH₂)₃CH₂CH₂CH₃), 1.01 (т, 12H, O(CH₂)₅CH₃), –2.72 (уш. с, 1.5H, NH-pyrrole). MS (MALDI-TOF): m/z 1015.504 (вычислено [M + H]⁺ 1015.602):

| | C | H | N |
|--|-------|------|------|
| Найдено, % для C ₆₈ H ₇₈ N ₄ O ₄ | 80.45 | 7.70 | 5.57 |
| Вычислено, %: | 80.44 | 7.74 | 5.52 |

Синтез 5,10,15,20-тетраakis-(4-н-гексадецилоксибензил)порфирин (2)

Получали из 1 г (2.9 ммоль) 4-н-гексадецилоксибензальдегида и 0.19 г (2.9 ммоль) пиррола согласно описанному выше методу. Выход продукта составил 0.52 г (46%).

Rf 0.78 (CH₂Cl₂ : гексан = 1 : 1). ЭСП, λ_{max} , нм (lgε): 420.2 (5.78), 515.4 (4.46), 550.4 (4.23), 590.6 (3.99), 649.9 (3.79). ЯМР ¹H (CDCl₃), (δ, м.д.): –2.2 (2H, с, NH), 0.31 (12H, т, CH₃), 1.15 (104H, уш. м, (CH₂)₁₃), 1.43 (8H, м, OCH₂CH₂), 3.65 (8H, т, J = 6.4 Гц, OCH₂), 7.53 (8H, д, 2.6-(ArH)), 8.22 (8H, д, 2.4-(ArH)), 8.9 (8H, с, CH pyrrole):

| | C | H | N |
|--|-------|-------|------|
| Найдено, % для C ₁₀₈ H ₁₅₈ N ₄ O ₄ | 82.29 | 10.12 | 3.57 |
| Вычислено, %: | 82.28 | 10.10 | 3.55 |

Синтез 5-(4-Пиридил)-10,15,20-трис-(4-н-гексадецилоксибензил)порфирин (3)

Смесь 6 мл пропионовой кислоты, 2 мл нитробензола и 4 мл ледяной уксусной кислоты кипятили 30 мин. Затем медленно прикапывали 1.5 ммоль 4-н-гексадецилоксибензальдегида и 0.5 ммоль 4-пиридинкарбальдегида в 2 мл пропионовой кислоты, добавляли 2.0 ммоль пиррола в 2 мл нитробензола и кипятили 2 ч. Реакционную массу охлаждали, экстрагировали в системе дихлорметан–вода. Полученный порфирин хроматографировали на силикагеле G60. Получали из 0.5 г (1.44 ммоль) 4-н-гексадецилоксибензальдегида, 0.052 г (0.48 ммоль) 4-пиридинкарбальдегида, 0.13 г (1.92 ммоль) пиррола. Выход продукта составил 0.08 г (12%).

Rf 0.26 (CH₂Cl₂ : этилацетат = 10 : 1). ЭСП (CHCl₃) λ_{max} , нм (lg ϵ): 419.8 (5.7), 517.4 (4.50), 553.6 (4.07), 592.0 (3.8), 648.0 (3.78). ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.), 9.04 (2H, д.д., CH=N), 8.91–8.95 (6H, м, H₂, H₈, H₁₂, H₁₃, H₁₇, H₁₈), 8.80 (2H, д, H₃, H₇), 8.19 (2H, д.д., 2-H), 8.12 (6H, м, 2-H), 7.28 (6H, м, 3-H), 4.22 (6H, т, –OCH₂(CH₂)₁₄CH₃), 1.94–2.03 (6H, м, –OCH₂CH₂(CH₂)₁₃CH₃), 1.59–1.68 (6H, уш. м, –O(CH₂)₂CH₂(CH₂)₁₂CH₃), 1.32–1.52 (96H, уш. м, –O(CH₂)₃(CH₂)₁₂CH₃), 0.93 (9H, уш. с, –CH₃), –2.72 (2H, уш. с, NH). ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м.д.): 158.2, 149.8, 147.3, 134.7, 133.2, 131.7, 128.6, 120.0, 119.5, 115.0, 111.9, 76.1, 31.1, 29.7, 25.3, 21.8, 13.3. Масс-спектр MALDI-TOF m/z: найдено 1392.781, вычислено 1392.679.

Рентгенодифракционный анализ

Дифрактограммы исследуемых пленочных образцов в области больших углов получали на дифрактометре с линейным координатным детектором. Измерения проводили на просвет при комнатной температуре. На дифрактограммах по оси абсцисс отложен модуль дифракционного вектора $S = (2\sin\theta)/\lambda$ (θ – половина угла рассеяния; λ – длина волны рентгеновского излучения, равная 0.154 нм для линии CuK α).

Способы измерения

Морфологию полученных композиционных материалов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе “Philips SEM-500” (Нидерланды) с ускоряющим напряжением 0.5 кВ.

Электронные абсорбционные спектры полученных композитов регистрировали с помощью спектрофотометра “DR/4000V” (“НАСН-Lange”, США) в диапазоне длины волны $\lambda = 320–800$ нм. Образец размером 1 × 2 см² закрепляли в кюветном отделении спектрофотометра в плоскости, перпендикулярной направлению светового потока.

Теплофизические характеристики определяли на дифференциальном сканирующем микрокалориметре “NETZSCH POLYMA 214” (Германия). Нагревание и охлаждение образцов осуществляли в температурном диапазоне 30–200°С при скорости сканирования 10 град/мин. Навеска образца (5 ± 0.3) мг и точность измерения температуры 0.1°С.

Степень кристалличности $\chi_{кр}$ (%) рассчитывали по формуле

$$\chi_{кр} = 100 \times (\Delta H_{пл} / \Delta H_{пл}^*)$$

теплота плавления идеального кристалла полилактида $\Delta H_{пл}^* = 93.1$ Дж/г [27].

Макромолекулярную динамику в аморфных областях полимерных образцов изучали методом ЭПР. Исследование проводили на спектрометре “ЭПР-В” (Россия). Стабильный нитроксильный радикал ТЕМПО вводили в пленки из паров при 70°С. Анализ спектров ЭПР, вращательную подвижность зонда устанавливали по времени корреляции τ_c , используя формулу [28, 29]

$$\tau_c = \Delta H_+ [(I_+/I_-)^{0.5} - 1] 6.65 \times 10^{-10}$$

Здесь ΔH_+ – ширина низкопольной компоненты спектра, I_+/I_- – отношение интенсивностей низкопольной и высокопольной компонент соответственно.

Физико-механические характеристики

Механические характеристики определяли согласно ГОСТ 14236-81 (ISO 527-1:2012) на разрывной машине “ZE-40” (Германия). Количество пленочных образцов в виде полосок было не менее семи для каждой композиции.

Относительное удлинение при разрыве ϵ (%) рассчитывали по формуле

$$\epsilon = \Delta l / l_0 \times 100,$$

где l_0 – расстояние между держателями, Δl – приращение расчетной длины в момент разрыва (мм).

Прочность при растяжении устанавливали следующим образом:

$$\sigma_p = P / b \times h$$

Здесь P – нагрузка, при которой происходит разрушение образца (Н); b – ширина образца в узкой части (м); h – толщина образца в узкой части (м).

Статистическая обработка

Результаты экспериментов рассчитывали в виде средней арифметической величины и ее стандартной ошибки. Для вычислений использовали программное обеспечение “Statistica 8.0” (“Dell Software Inc.”, США) и Microsoft Excel 2007.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эффект от введения в ПЛА мезо-замещенных порфиринов с алкоксильными заместителями различной длины был обнаружен с помощью сканирующей электронной микроскопии. На рис. 1 представлены микрофотографии образцов, в которых порфирины находятся в матрице ПЛА в виде субмикровключений размером 1–5 мкм. Согласно рис. 1 распределение в матрице ПЛА всех порфиринов: типа А4 с четырьмя гексильными остатками, с тетразамещенным порфирином с гексадецильными группами и типа АЗВ с тремя

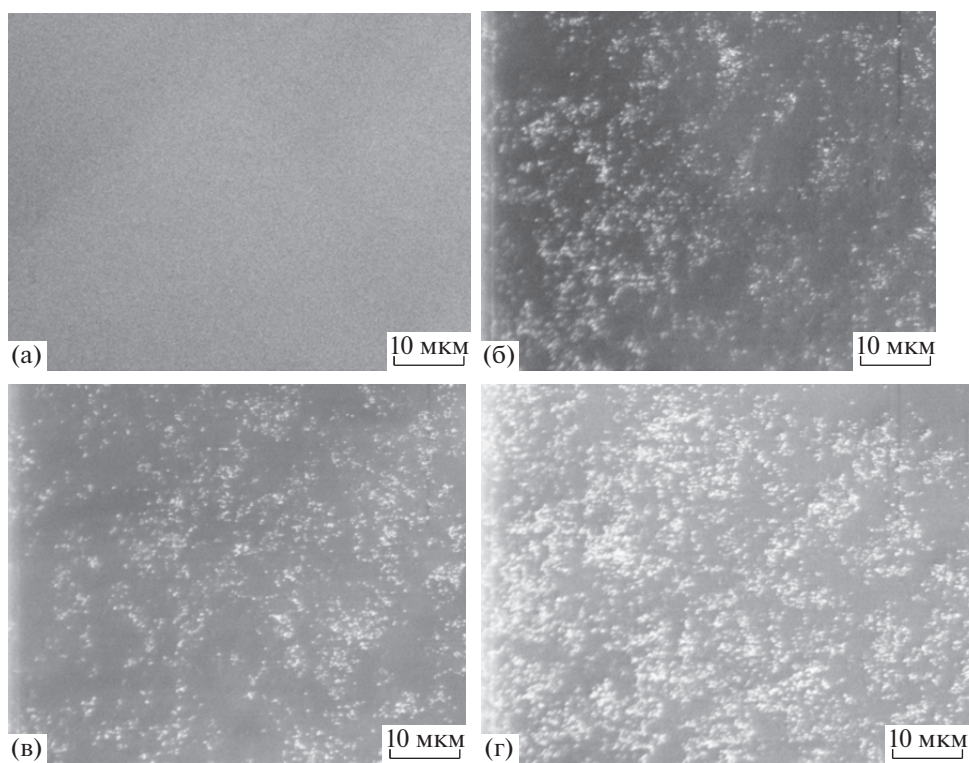


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ образцов ПЛА (а) и ПЛА–ТФП с содержанием порфиринов 0.5 мас. %: б – ТФП4ОС₆, в – ТФП4ОС₁₆, г – ТФП3ОС₁₆Ру.

гексадецильными группами практически одинаково. Можно отметить визуальный эффект “плеяды”, который, возможно, связан со стремлением к ассоциации молекул порфирина и со стерическим влиянием протяженных алкильных заместителей.

Методом рентгенодифракционного анализа (РДА) определено, что иммобилизованные в матрице ПЛА порфирины не влияют на тип кристаллических структур полимера. Ранее было показано [30], что для ПЛА характерны три модификации кристаллитов α , β и γ . Чаще всего сообщается об α -форме, которая формируется при кристаллизации из расплава или разбавленного раствора. В условиях ориентации или при высокой температуре вытяжки, как правило, образуется β -форма, а при эпитаксиальной кристаллизации наблюдается γ -форма [31]. В данном исследовании дифрактограммы 100% ПЛА и всех образцов ПЛА с порфиринами совпадают (рис. 2). Можно видеть узкий интенсивный и два слабых дифракционных максимума, положение которых на оси абсцисс соответствует положению основных рефлексов α -формы – орторомбической решетки: 1.90, 2.15 и 2.53 nm^{-1} .

Были сравнены электронные спектры поглощения порфиринов в органическом растворителе

и в пленочных образцах с ПЛА. Так, в спектрах соединений (1)–(3) в хлороформе наблюдается пять полос: интенсивная полоса S_{00} в области 420 нм и четыре менее интенсивные Q -полосы (рис. 3). Исследуемые соединения относятся к этио-типу с интенсивностью Q -полос $\epsilon I > \epsilon II > \epsilon III > \epsilon IV$. Электронные спектры образцов ПЛА–ТФП4ОС₆, ПЛА–ТФП4ОС₁₆ и ПЛА–ТФП3ОС₁₆Ру показаны на рис. 4. Для всех изучаемых образцов композиционного материала сохраняется этио-тип спектра.

В полученных пленочных образцах наблюдаются признаки присутствия H -агрегатов порфиринов (сигналы в области 400, 420 и 440 нм), что может быть характерно для данного содержания порфиринов (0.5 мас. %). Однако, следует отметить, что форма полос в спектре образца ПЛА–ТФП4ОС₆, содержащего порфирин с короткоцепочечными алкильными заместителями, близка к форме полос, характерных для мономерной формы. Это объясняется вероятно меньшей степенью гидрофобности порфирина ТФП4ОС₆ по сравнению с его структурными аналогами ТФП4ОС₁₆ и ТФП3ОС₁₆Ру с гексадецильными заместителями.

Чтобы охарактеризовать влияние химической структуры порфиринов на теплофизические ха-

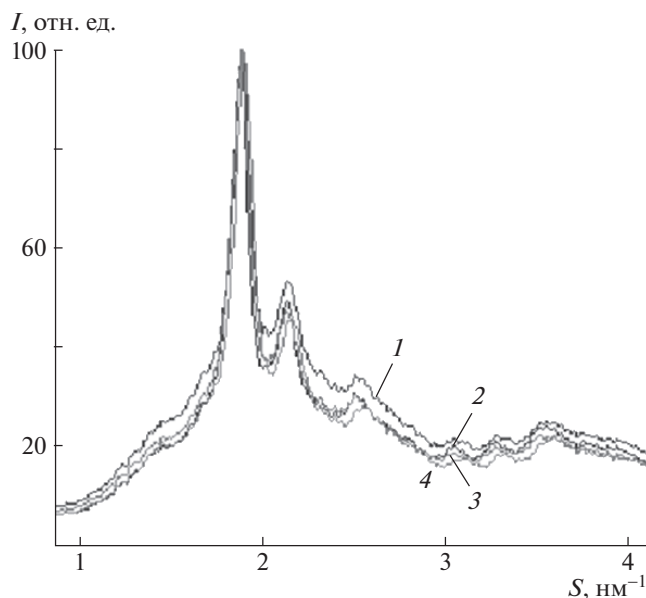


Рис. 2. Дифрактограммы образцов ПЛА (1), ПЛА-ТФП4ОС₆ (2), ПЛА-ТФП4ОС₁₆ (3) и ПЛА-ТФП3ОС₁₆Py (4).

рактические характеристики ПЛА, был использован метод ДСК. Термограммы плавления представлены на рис. 5. Видно, что при введении в ПЛА исследуемых порфиринов всех типов не фиксируются температура стеклования T_g и “холодной” кристаллизации. Объяснение может быть следующим. Скорее всего, при кристаллизации порфирин заполняет часть свободного объема в матрице ПЛА и

препятствует подвижности сегментов макромолекул ПЛА, в результате чего теплофизические характеристики ПЛА в образцах композиционного материала меняются. Из данных табл. 1 следует, что температура плавления ПЛА ($T_{пл}$) снижается примерно на 3°C и его степень кристалличности уменьшается на 4–7% в зависимости от типа используемого порфирина. Согласно данным эксперимента, образцы, содержащие порфирины 4ОС₆ (1) и 4ОС₁₆ (2), имеют чуть меньшую степень кристалличности матрицы ПЛА по сравнению с соединением (3), что коррелирует с данными РДА, согласно которым величина степени кристалличности ПЛА в полученных образцах с порфиринами 4ОС₆, 4ОС₁₆ и 3ОС₁₆Py составляет ~30%. Интересно, что обратный эффект относительно $\chi_{кр}$ авторами наблюдался в композитах ПЛА с комплексом металлопорфирина [32]. В работе было показано, что комплекс марганца с тетрафенилпорфирином (Mn-ТФП) увеличивает степень кристалличности ПЛА с 41 до 46% при содержании 0.1–1.5 мас. %.

Из теории кристаллизации известно, что низкомолекулярные добавки могут выступать в роли пластификатора и тем самым облегчать процесс кристаллизации и увеличивать подвижность сегментов полимера, что может приводить к увеличению степени кристалличности последнего. В настоящей работе подобного эффекта не было, что подтверждается данными ЭПР.

Введение в матрицу ПЛА порфиринов различного строения не влияет на вид ЭПР-спектров (рис. 6), во всех случаях видны сигналы в форме триплетов. Соотношение ширины и интенсивно-

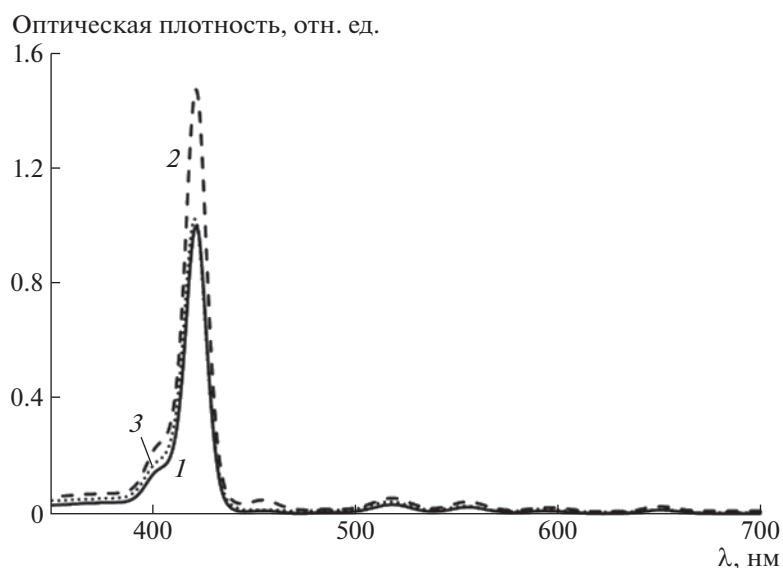


Рис. 3. Электронные спектры поглощения мезо-арилзамещенных порфиринов различных типов. Пояснения в тексте.

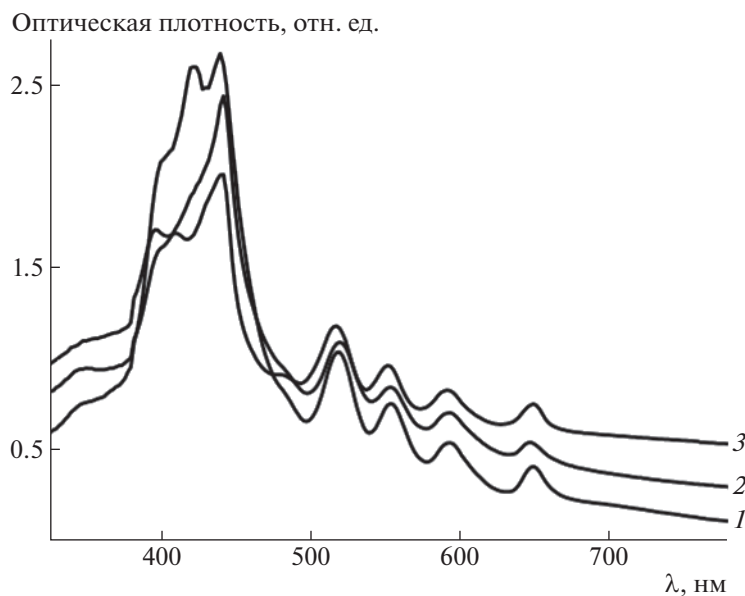


Рис. 4. Электронные спектры поглощения композиций ПЛА–ТФП4ОС₆ (1), ПЛА–ТФП4ОС₁₆ (2) и ПЛА–ТФП3ОС₁₆Рy (3).

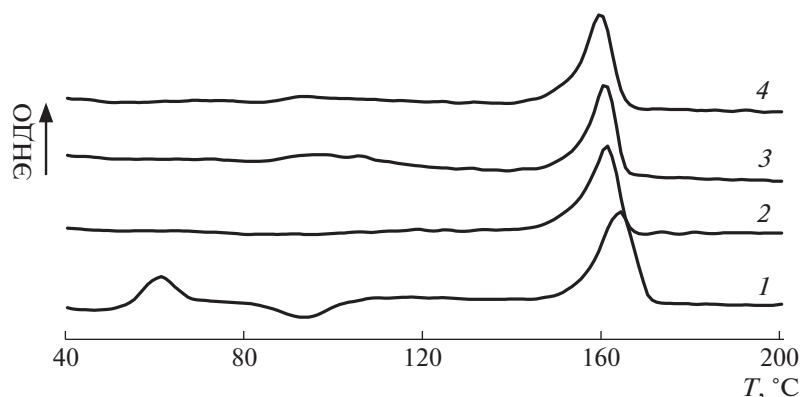


Рис. 5. Термограммы плавления образцов ПЛА (1), ПЛА–ТФП4ОС₆ (2), ПЛА–ТФП4ОС₁₆ (3) и ПЛА–ТФП3ОС₁₆Рy (4).

стей линий в спектре, а также расстояние между ними зависят от интенсивности вращения зонд-радикала, которая определяется подвижностью частиц среды, т.е. аморфной фазы полимера. В табл. 2 приведены величины времени корреляции зонд-радикала (τ_c) и (I_+/I_-). Отношение (I_+/I_-) характеризует долю медленной составляющей вращения зонда. Согласно данным эксперимента (табл. 2) во всех образцах ПЛА–ТФП время корреляции и величина (I_+/I_-) возрастают по сравнению с чистым ПЛА, т.е. увеличение сегментальной подвижности не прослеживается. Причем в образцах ПЛА–ТФП4ОС₁₆ и ПЛА–ТФП3ОС₁₆Рy указанные выше изменения более значительны. По-видимому, находясь в аморфной фазе, пор-

фирины с объемными алкоксильными заместителями затрудняют вращение зонд-радикала.

Очевидно, что изменения структуры полимера отражаются на его механических свойствах, которые важны для процесса переработки и эксплуатации полимеров. На рис. 7 приведены величины относительного удлинения при разрыве и прочности при растяжении исследуемых образцов. Заметно, что прочность при разрыве изменяется мало и остается в пределах 41–42 МПа, однако добавление порфиринов всех типов к ПЛА повышает величину относительного удлинения. Более значимое увеличение (в 1.4 раза) наблюдается для композиций ПЛА–ТФП4ОС₆ и ПЛА–ТФП3ОС₁₆Рy. Такие эффекты закономер-

Таблица 1. Теплофизические характеристики образцов ПЛА и ПЛА–ТФП с различными алкоксильными боковыми заместителями

| Образец | $T_c, ^\circ\text{C}$ | $T_{пл}, ^\circ\text{C}$ | $T_{кр}, ^\circ\text{C}$ | $\chi_{кр}, \%$ |
|-----------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------|
| ПЛА | 59.6 | 165.0 | 92.5 | 38 |
| ПЛА–ТФП4ОС ₆ | – | 162.4 | – | 33 |
| ПЛА–ТФП4ОС ₁₆ | – | 162.0 | – | 31 |
| ПЛА–ТФП3ОС ₁₆ Ру | – | 161.2 | – | 34 |

ны и коррелируют с результатами, полученными методом ДСК (см. табл. 1). Степень кристалличности в полученных композитах несколько снижается, и величина относительного удлинения повышается.

Таким образом, в работе получен новый композитный материал на основе *мезо*-арилзамещенных порфиринов и ПЛА. Изучена морфология и влияние порфиринов различных типов на спектральные и теплофизические характеристики композиционных материалов с ПЛА полилактидом. Данные об интенсивности электронных спектров и результаты СЭМ свидетельствуют о целесообразности изучения влияния концентрации порфирина в матрице ПЛА. Поскольку пи-

Таблица 2. Время корреляции зонд-радикала и величина (I_+/I_-) в полученных композициях

| Образец | $\tau_c, 10^{-10}, \text{c}$ | I_+/I_- |
|-----------------------------|------------------------------|-----------|
| ПЛА | 12.5 | 0.37 |
| ПЛА–ТФП4ОС ₆ | 16.1 | 0.42 |
| ПЛА–ТФП4ОС ₁₆ | 28.5 | 0.49 |
| ПЛА–ТФП3ОС ₁₆ Ру | 25.6 | 0.47 |

ридин и его производные обладают антиоксидантными свойствами, то ТФП3ОС₁₆Ру наиболее перспективен для будущих исследований, а порфиринов ТФП4ОС₆ предпочтительнее ТФП4ОС₁₆ в силу стерического фактора. Указанная выше гипотеза требует дальнейших экспериментов в области физикохимии и биохимии порфириносодержащих полимерных матриц.

Результаты, представленные в статье, получены согласно госзаданию № 1201253305 по теме 44.3 “Полимерное материаловедение: кинетика и механизмы химических и физических процессов в полимерах, композитах и биологических системах”.

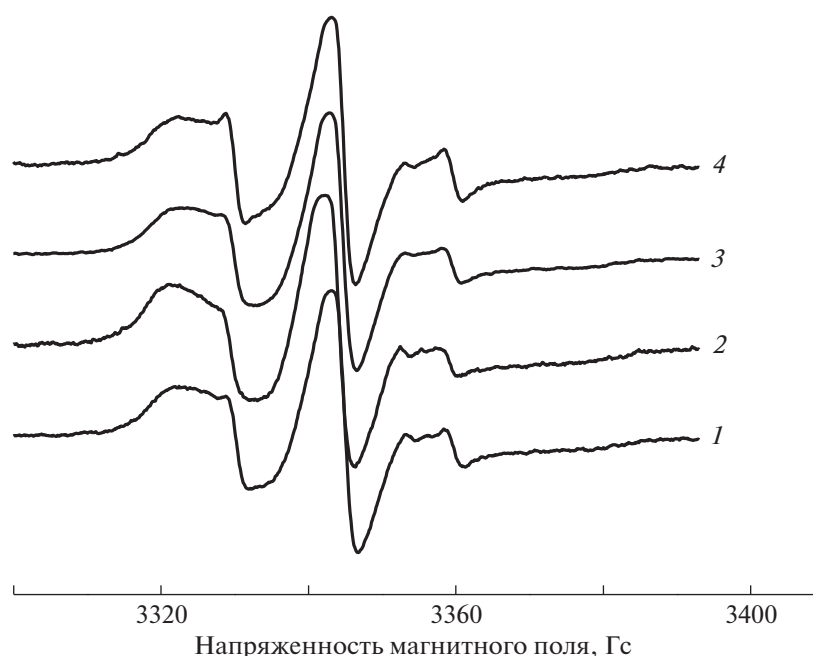


Рис. 6. ЭПР-спектры ПЛА (1), ПЛА–ТФП4ОС₆ (2), ПЛА–ТФП4ОС₁₆ (3) и ПЛА–ТФП3ОС₁₆Ру (4).

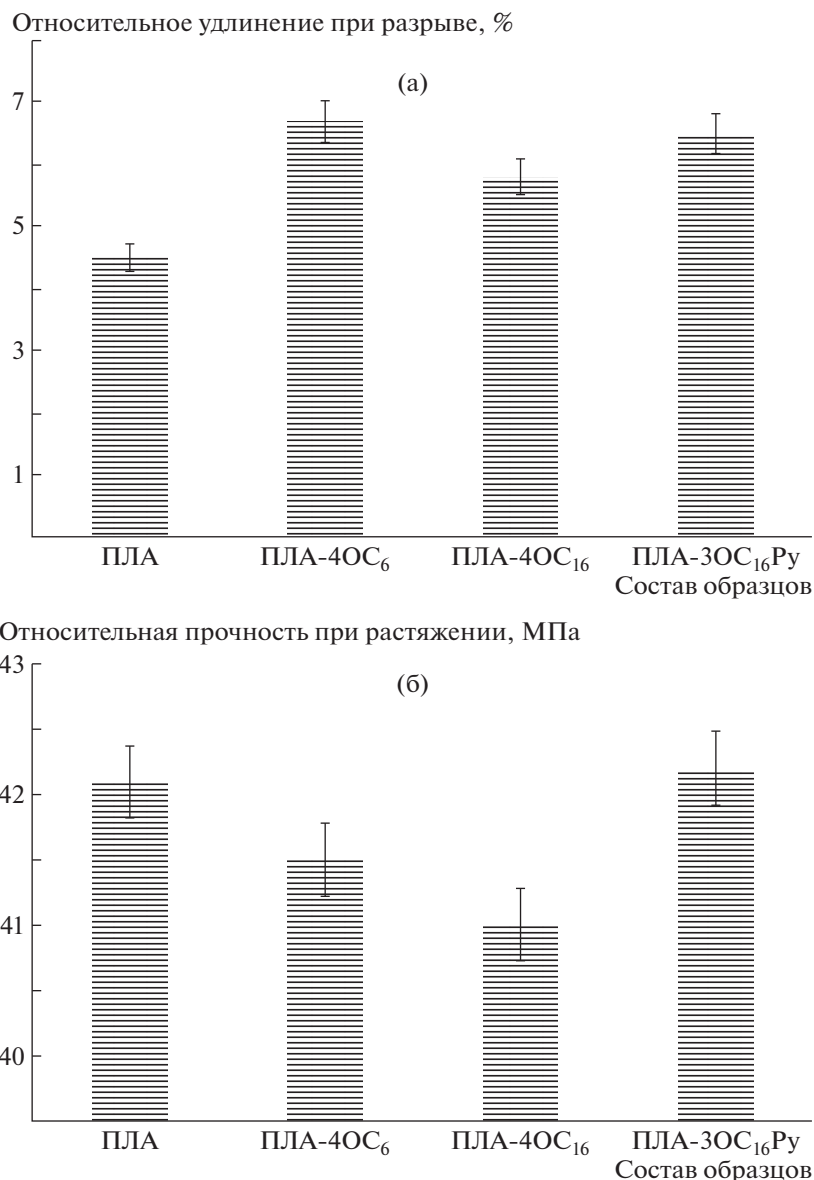


Рис. 7. Зависимости относительного удлинения при разрыве (а) и прочности при растяжении (б) от состава образцов.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 20-73-00286) в части синтеза порфиринов и выполнена с использованием приборов Центра коллективного пользования Института биохимической физики РАН “Новые материалы и технологии”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li D., Gao B., Duan Q. // J. Porphyr. Phthalocyan. 2019. V. 23. №. 9. P. 1020.
2. Dai X.-H., Wang Z.-M., Liu W., Dong C.-M., Pan J.-M., Yuan S.-S. // Colloid. Polym. Sci. 2014. V. 292. P. 2111.
3. Tertyshnaya Yu.V., Lobanov A.V., Khvatov A.V. // Rus. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. №. 6. P.1022.
4. Tertyshnaya Yu.V., Khvatov A.V., Lobanov A.V. // Rus. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. № 5. P. 828.
5. Scaffaro R., Lopresti F., Botta L. // Eur. Polym. J. 2017. V. 96. P. 266.
6. Olewnik-Kruszkowska E. // Polym. Degrad. Stab. 2016. V. 129. P. 87.
7. Tsuji H. Poly(Lactic Acid). Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications: Hydrolytic degradation / Eds. by R. Auras, L.T. Lim, S. Selke, H. Tsuji. New Jersey: Wiley, 2010.
8. Tertyshnaya Yu.V., Karpova S.G., Shatalova O.V., Krivandin A.V., Shibryaeva L.S. // Polymer Science A. 2016. V. 58. № 1. P. 50.
9. Stathokostopoulou C., Tarantili P.A. // J. Macromol. Sci. A. 2014. V. 51. P. 117.

10. *Nicosia A., Gieparda W., Foksowicz-Flaczyk J., Walentowska J., Wesolek D., Vazquez B., Prodi F., Belosi F.* // *Separ. Purif. Tech.* 2015. V. 154. P. 154.
11. *Karpova S.G., Ol'khov A.A., Popov A.A., Zhul'kina A.L., Iordanskii A.L.* // *Polymer Science A.* 2019. V. 61. № 4. P. 480.
12. *Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P., Averin A.D., Yakushev A.A., Tomilova L.G., Dubinina T.V., Tsivadze A.Yu., Gorbunova Yu.G., Martynov A.G., Konarev D.V., Khasanov S.S., Lyubovskaya R.N., Lomova T.N., Korolev V.V., Zenkevich E.I., Blaudeck Th., von Borczyskowski Ch., Zahn Dietrich R.T., Mironov A.F., Bragina N.* // *Macroheterocyc.* 2020. V. 13. № 4. P. 311.
13. *Buhlmann P., Pretsch E., Bakker E.* // *J. Chem. Rev.* 1998. V. 98. № 4. P. 1593.
14. *Han R., Kim S., Janda K.J., Fleischer E.B.* // *J. Porphyr. Phthalocyan.* 2018. V. 22. P. 355.
15. *Shi Y., Zhang F., Linhardt R.J.* // *Dyes Pigments.* 2021. 109136.
16. *Kobayashi N., Nevin W.A., Mizunuma S., Awaji H., Yamaguchi M.* // *Chem. Phys. Lett.* 1993. V. 205. № 1. P. 51.
17. *Bell T.W., Hext N.M.* // *Chem. Soc. Res.* 2004. V. 33. P. 589.
18. *Kellett R.M., Spiro T.G.* // *Inorg. Chem.* 1985. V. 24. № 19. P. 2373.
19. *Mironov A.F., Zhdanova K.A., Bragina N.A.* // *Rus. Chem. Rev.* 2018. V. 87. № 9. P. 859.
20. *Koifman O.I., Ageeva T.A.* // *Polymer Science C.* 2004. V. 46. № 1. P. 49.
21. *Койфман О.И., Агеева Т.А.* Порфиринопolyмеры: синтез, свойства, применение. М.: Ленанд, 2018.
22. *Titov V.A., Krivykh E.S., Ageeva T.A., Shikova T.G., Solov'eva A.B., Timofeeva V.A., Vershinina I.A., Rybkin V.V., Choid H.-S.* // *Polymer Science A.* 2008. V. 50. № 8. P. 841.
23. *Ageeva T.A., Titov V.A., Vershinina I.A., Gornukhina O.V., Shikova T.G., Golubchikov O.A.* // *J. Porphyr. Phthalocyan.* 2004. V. 8. № 4–6. P. 588.
24. *Borbas K.E., Mroz P., Hamblin M.R., Lindsey J.S.* // *Bioconjugate Chem.* 2006. V. 17. P. 638.
25. *Брагина Н.А., Мишкина К.А., Формировский К.А., Миронов А.Ф.* // *Макрогетероциклы.* 2011. Т. 4. № 2. С. 116.
26. *Zhdanova K.A., Bragina N.A., Bagratashvili V.N., Timashev P.S., Mironov A.F.* // *Mendel. Communic.* 2014. V. 24. P. 247.
27. *Lim L.-T., Auras R., Rubino M.* // *Prog. Polym. Sci.* 2008. V. 33. P. 820.
28. *Бучаченко А.Л., Вассерман А.М.* Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973.
29. *Вассерман А.М., Коварский А.Л.* Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
30. *Yasunima M., Tsubakihara S., Iura K., Ono Y., Dan Y., Takahashi K.* // *Polymer.* 2006. V. 42. P. 7554.
31. *Catier L., Okihara T., Ikada Y., Tsuji H., Puggali J., Lotz B.* // *Polymer.* 2000. V. 41. P. 8909.
32. *Tertyshnaya Y.V., Lobanov A.V., Karpova S.G., Pantyukhov P.V.* // *J. Molec. Liq.* 2020. V. 302. 112176.