

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БИОПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТ – МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ПОРФИРИНА

**А. А. Ольхов, П. М. Тюбаева, Ю. Н. Зернова, А. С. Курносков,
С. Г. Карпова, А. Л. Иорданский**

АНАТОЛИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ ОЛЬХОВ – к.т.н., доцент, ведущий научный сотрудник РЭУ им. Г.В. Плеханова, зав. лаб. ФИЦ ХФ РАН, н.с. ИБХФ им. Н.М. Эммануэля РАН, область научных интересов: физико-химия, технология полимеров, биополимеров и композиционных материалов. E-mail: aolkhov72@yandex.ru.

ПОЛИНА МИХАЙЛОВНА ТЮБАЕВА – аспирант ИБХФ им. Н.М. Эммануэля РАН, инженер РЭУ им. Г.В. Плеханова, область научных интересов: физика, химия и технология биополимеров. E-mail: polina-tyubaeva@yandex.ru.

ЮЛИЯ НИКОЛАЕВНА ЗЕРНОВА – к.х.н., научный сотрудник ФИЦ ХФ РАН, область научных интересов: структура и свойства полимерных материалов. E-mail: zernova_julia@mail.ru.

АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ КУРНОСОВ – аспирант ИБХФ им. Н.М. Эммануэля РАН, область научных интересов: биополимерные волокнистые материалы. E-mail: sannuGraffitiKing@yandex.ru.

СВЕТЛАНА ГЕННАДЬЕВНА КАРПОВА – старший научный сотрудник ИБХФ им. Н.М. Эммануэля РАН, область научных интересов: структура полимерных материалов. E-mail: karpova@sky.chph.ras.ru.

АЛЕКСЕЙ ЛЕОНИДОВИЧ ИОРДАНСКИЙ – д.х.н., главный научный сотрудник ФИЦ ХФ РАН, область научных интересов: физико-химия полимеров, диффузия и транспортные характеристики. E-mail: aljordan08@gmail.com.

117997 Москва, Стремянный пер., 36, Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова.

119991 Москва, ул. Косыгина, 4. Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН.

119334 Москва, ул. Косыгина, 4, Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН.

E-mail: aolkhov72@yandex.ru.

Ультратонкие волокнистые материалы на основе природного бактериального биополимера полигидроксибутирата были получены методом электроформования. С использованием методов сканирующей электронной и оптической микроскопии были установлены и классифицированы макрофизические характеристики волокнистого слоя. Также были определены физико-механические характеристики материалов и их изменение под воздействием озона. В работе исследовано структурообразование ультратонких волокон полигидроксибутирата, содержащих малые концентрации бактерицидных. В работе изучено влияние малых концентраций комплексов цинка тетрафенилпорфирина и железа(III) хлортетрафенилпорфирина на структуру ультратонких волокон на основе полигидроксибутирата. Были использованы методы рентгеноструктурного анализа, зондовый метод ЭПР, дифференциальная сканирующая калориметрия, оптическая и электронная сканирующая микроскопии. Показано, что при добавлении в волокна ПГБ

металлокомплексов порфирина наблюдается изменения в степени кристалличности, размере кристаллитов. При этом доля плотных областей в аморфных областях полимерного волокна увеличивается.

Ключевые слова: ультратонкие волокна, электроформование, полигидроксибутират, озонирование, физико-механические характеристики, структура, металлокомплексы порфирина

STRUCTURE AND PROPERTIES OF BIOPOLYMERIC FIBROUS MATERIALS POLYHYDROXIBUTIRATES–PORPHYRIN METAL COMPLEXES

A.A. Olkhov¹, P.M. Tyubaeva¹, Y.N. Zernova², A.S. Kurnosov³,
S.G. Karpova³, A.L. Iordanskii²

¹*Plekhanov Russian University of Economics, Moscow 117997 Russia.*

²*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow 119991 Russia.*

³*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy, of Sciences, Moscow 119334 Russia.*

Ultrathin fibrous materials based on the natural bacterial biopolymer of polyhydroxybutyrate were obtained by electrospinning. Using the methods of scanning electron and optical microscopy, macrophysical characteristics of the fibrous layer were established and classified. The physicomechanical characteristics of materials and their change under the influence of ozone were also determined. In this work, the structure formation of ultrathin polyhydroxybutyrate fibers containing low bactericidal concentrations was investigated. The effect of low concentrations of complexes of zinc-tetraphenylporphyrin and iron (III) chlorine tetraphenylporphyrin on the structure of ultrathin fibers based on polyhydroxybutyrate was studied. The methods used were X-ray diffraction analysis, an EPR probe method, differential scanning calorimetry, and optical and electron scanning microscopy. It is shown that when porphyrin metal complexes are added to the fibers of PHB, changes are observed in the degree of crystallinity and crystallite size. In this case, the fraction of dense regions in the amorphous regions of the polymer fiber increases.

Key words: ultrafine fibers, electrospinning, polyhydroxybutyrate, ozonation, physical and mechanical characteristics, structure, porphyrin metal complexes.

Введение

В настоящее время большой практический интерес представляет разработка и исследование нетканых волоконистых материалов медицинского назначения на основе биополимеров. Одним из наиболее перспективных методов получения нетканых материалов с высокоразвитой поверхностью является электроформование (ЭФ). Метод основан на ориентации полимерного раствора в виде тонкой вязкой струи в поле действия механических и электростатических сил с последующим формированием волокна диаметром в диапазоне от десятков до тысяч нанометров.

Исследование нетканых материалов, полученных методом ЭФ, позволило обобщить несколько ключевых факторов, обуславливающих структурную организацию в материале на уровнях: макроструктуры – укладки и взаимного расположения в пространстве элементов нетканого полотна (волокон) [2]; микроструктуры – ориентации полимерных молекул в материале [3].

Большое значение имеют макрофизические характеристики материалов, позволяющие детально описать особенности волоконистого слоя и установить взаимосвязь между процессом волокнообразования и рядом свойств, обусловленных параметрами, как отдельных волокон, так и всего

материала. Среди базовых показателей структурной организации в материале были выделены в качестве определяющих: удельная плотность волокон структуры, индекс ориентации волокон, материалоемкость, средняя поверхностная плотность, средний диаметр волокон.

Перечисленные характеристики оказывают значительное влияние на физико-механические свойства материала. Подавляющая часть полимерных материалов, полученных методом ЭФ, состоит из достаточно сухих волокон, которые практически не способны к обратимым упругим деформациям. Одним из важнейших параметров при оценке механических свойств подобных материалов является противодействие одноосному растяжению.

Большой интерес представляет исследование влияния озона на материалы и изделия медицинского назначения, в виду того, что метод озонирования является одним из эффективных способов стерилизации и обеззараживания медицинских изделий [4]. Особенно важна оценка изменения механических свойств материала под влиянием озона. Для получения полимерных матриц с бактерицидными свойствами используются химические соединения различных типов, способных угнетать рост болезнетворных микроорганизмов. Одним из новых биологически активных веществ являются комплексы металлов с порфиринами. Эти соединения являются гомогенными катализаторами автоокисления ряда биогенных веществ. В этом процессе происходит промежуточное образование активных форм кислорода – супероксидного анион-радикала, пероксидного и гидроксильного радикалов, пероксида водорода, цитостатическая активность которых хорошо известна. Эти радикальные и ион-радикальные частицы вызывают окислительные реакции, обуславливая бактерицидный эффект.

Высокопористые полимерные носители биологически активных веществ в настоящее время находят широкое применение в биологии и медицине в качестве матриц пролонгированного действия, матриц для клеточной инженерии, антибактериальных терапевтических систем, матриц контролируемого высвобождения лекарственных веществ и др. [5]. Для создания антибактериальных полимерных систем используют комплексы порфиринов с различными металлами [6]. Одними из эффективных соединений является комплексы цинка и железа с тетрафенилпорфирином. Данные комплексы под влиянием УФ излучения переводят молекулярный кислород в активную форму, которая обладает сильным окислительным эффектом по отношению к бактериальной микрофлоре. Одним из экономически целесообразных и наиболее технологичных способов создания матриц пленоч-

ного типа на основе наноразмерных и ультратонких волокон является метод электростатического формования полимерных растворов и расплавов [1]. Как показали многочисленные исследования, морфология полимерного волокна существенным образом влияет на комплекс физико-механических, диффузионных свойств, кинетику биодеградации [8]. На надмолекулярную структуру волокна оказывают влияние не только молекулярные характеристики полимера, технологические параметры электроформования: концентрация полимера, температура и т.д., но и введение в формовочный раствор веществ различной химической природы [9, 10]. Поэтому формирование волокон определенной морфологии является одной из актуальных и практически значимых задач.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния комплексов цинк-тетрафенилпорфирина (ZnТФП) и железо(III)хлор-тетрафенилпорфирин (Fe(III)С1ТФП) на надмолекулярную структуру ультратонких волокон ПГБ, получаемых методом электроформования.

Экспериментальная часть

В работе использовали природный биоразлагаемый полимер поли-3-гидроксibuтират (ПГБ) серии 16F, полученный методом микробиологического синтеза компанией BIOMER® (Германия). Средневязкостная молекулярная масса ПГБ составляла $2,06 \cdot 10^5$. Волокна получали методом ЭФ с помощью однокапиллярной лабораторной установки с диаметром капилляра 0,1 мм, напряжением электрического тока 12 кВ, расстоянии между электродами 18 см, электропроводности раствора 10 мкСм/см. Для создания волокнистых матриц с антисептическими свойствами применяли комплексы ZnТФП и Fe(III)С1ТФП [11]. Готовили формовочные растворы в хлороформе при температуре 50 °С, используя автоматическую магнитную мешалку. Концентрация ПГБ в растворе составляла 7 мас. %, содержание комплексов в формовочном растворе 1, 3 и 5 мас. %, относительно массы ПГБ.

Условия процесса ЭФ в значительной степени влияют на характер и структуру распределения волокон в материале. Важно отметить, что структура материала в целом является нерегулярной, волокна ориентируются хаотично. Распределение волокон исследовалось комплексом методов оптической и сканирующей микроскопии.

Механические свойства оценивались методом одноосного растяжения на разрывной машине DEVOTRANS (Турция), в соответствии с ГОСТ Р 53226-2008 «Полотна нетканые. Методы определения прочности».

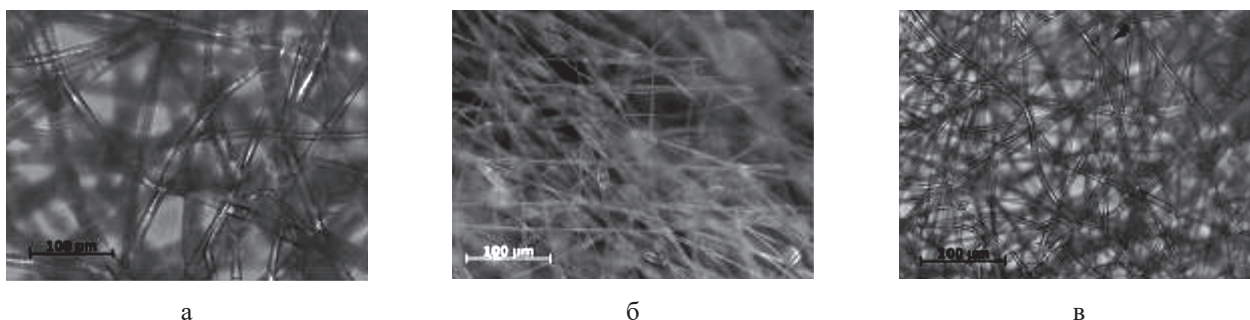


Рис. 1. Микрофотографии нетканого волокнистого материала на основе ПГБ:
А – Среднее распределение, Б – равномерное, B – хаотичное (метод оптической микроскопии)

Озонирование материалов проводилось с использованием разрядного озонатора в лаборатории ИБХФ им. Эмануэля РАН. Принцип работы озонатора заключался в получении озона из кислорода за счет электрического разряда, где при возрастании напряжения увеличивалась концентрация газа. Эксперимент проводился при рабочей концентрации озона $5,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Оценка количества поглощенного озона проводилась с помощью спектрофотометра СФ-46 «Ломо» методом измерения оптической плотности среды при длине волны 254 нм. Скорость расхода газа 101,8 мл/мин, время озонирования образцов материала составляло от 3 до 5 минут.

Рентгенодифракционное исследование волокон ПГБ было проведено на дифрактометре с линейным позиционно-чувствительным (координатным) детектором [8, 9] (излучение $\text{CuK}\alpha$, расстояние образец–детектор 110 мм, измерения в области малых и больших углов рассеяния «на просвет») и на дифрактометре HZG4 (Freiberger Präzisionsmechanik, Германия) с графитовым монохроматором дифрагировавшего пучка по рентгено-оптической схеме Брэгга-Брентано (излучение $\text{CuK}\alpha$, измерения в области больших углов рассеяния «на отражение»). ЭПР-спектры (X-диапазона) регистрировали на автоматизированном спектрометре ЭПР-В (Россия). В качестве зонда использовали стабильный нитроксильный радикал ТЕМ-

ПО. Радикал вводили в волокна из газовой фазы при температуре 50 °С. Концентрация радикала в полимере не превышала 10^{-3} моль/л. Геометрию волокнистых материалов исследовали с помощью оптического микроскопа Micromed Polar 3 TourCam 5,1 МР в отраженном свете при увеличении в $200\times$ и сканирующего электронного микроскопа «Hitachi TM-3000» (Япония) (при ускоряющем напряжении 20 кV; на поверхность образца нетканого волокнистого материала напыляли слой золота толщиной 100–200 Å). Исследование образцов методом ДСК было проведено на приборе DSC 204 F1 фирмы Netzsch в среде аргона со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Результаты и их обсуждение

В данной работе было выявлено три основных типа распределения волокон: равномерное, среднее и хаотичное. На рис. 1 приведены микрофотографии различных типов укладки волокон в материале, которые были получены на поляризационном просвечивающем микроскопе Полар-3 «Микромед» (Россия). Ряд макрофизических характеристик, отличающих данные материалы и характеризующих морфологию волокнистого слоя, приведен в Таблице 1.

Удельная плотность структуры выражает долю свободного от волокон объема материала и связана

Таблица 1

Параметры структуры нетканых волокнистых материалов

Основные параметры структуры	Характер распределения материала		
	равномерное	среднее	хаотичное
Индекс ориентации волокон, $\langle \cos^2 \theta \rangle$, отн. ед.	0,74	0,67	0,36
Поверхностная плотность, мг/м ²	36	26	16
Средний диаметр волокон (d), мкм	8,6	8,1	9,2
Удельная плотность (γ), %	98	89	84

с плотностью упаковки волокон в пористом слое материала, как правило, для материалов, полученных методом ЭФ, изменяется в интервале от 80 до 98 %. Удельная масса волокон в материале описывается через поверхностную плотность слоя. Индекс ориентации волокон характеризует направленность и специфический характер их извитости на единице площади с установленной толщиной волокнистого слоя. Эти характеристики в совокупности позволяют оценить эффективность ЭФ процесса, предотвратить многие дефекты на поверхности волокна, упругую усадку и склеивание волокон при отверждении струи на электроде, а также повлиять на процесс формирования функциональных свойств, в том числе физико-механических.

Важной характеристикой является распределение диаметров волокон, так как позволяет также судить о равномерности и степени вариации характеристик отдельных элементов в структуре материала. Распределение оценивалось по сериям микрофотографий, где было определено количество волокон и их средние диаметры на единицу площади (400×300 мкм) с использованием прямых методов оптической и сканирующей микроскопии (рис. 2).

В ходе исследования структурных особенностей данных материалов также было установлено, что с уменьшением средних диаметров волокон возрастает кривизна, степень извитости и плотность упаковки волокон, что приводит к повышению таких механических характеристик, как разрывная длина материала, мало влияя на относительное удлинение при разрыве.

Перечисленные характеристики макроструктуры нетканых материалов в целом позволяют достаточно точно оценить среднее расстояние между волокнами, плотность и характер их укладки, средние диаметры, отклонения от средних значений, вариацию на единице площади и наличие дефектов. Неравномерность полученных в данной работе материалов не превышала 10 %. В зависимости от распределения волокон разрывное напряжение варьировалось в интервале от 1,4 до 2,2 Н; а относительная деформация: от 1,1 до 4 %.

Исходя из медицинского назначения материалов, было выбрано распределение, наиболее оптимальное для оценки механических свойств нетканых волокнистых полотен на основе ПГБ, а также их изменения в случае стерилизационной обработки озоном. При этом объем газа, поглощенного в течение озонирования зависел от характера распределения волокон в структуре материала и составлял 300–330 моль/м² для равномерного распределения; 400–440 моль/м² для среднего и 450–480 моль/м² для хаотичного.

В результате серии экспериментов было установлено, что под влиянием озона разрывная нагрузка нетканых волокнистых материалов на основе ПГБ увеличивается примерно в 2 раза. Результаты приведены в табл. 2. Более того, заметно увеличиваются и такие механические характеристики, как модуль упругости, относительная деформация и максимальное удлинение материала до момента разрыва.

В качестве основной причины увеличения прочности материала после озонирования можно

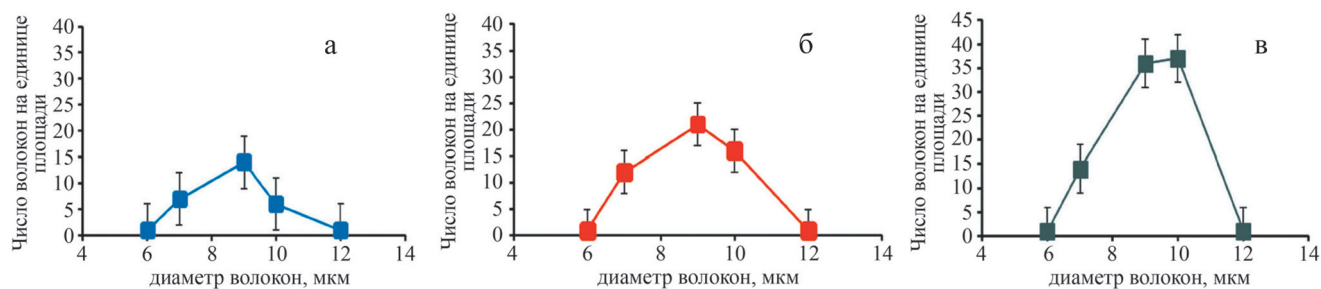


Рис. 2. Зависимости диаметров волокон от их числа нетканого волокнистого материала на основе ПГБ: а – среднее распределение, б – равномерное, в – хаотичное

Таблица 2

Физико-механические свойства нетканых волокнистых материалов

Образец	Разрывное напряжение, Н	Модуль упругости, МПа	Относительная деформация, %	Перемещение, мм
ПГБ исходный	1,7	39,8	3,4	1,4
ПГБ после озонирования	3,5	58,8	7,6	2,3

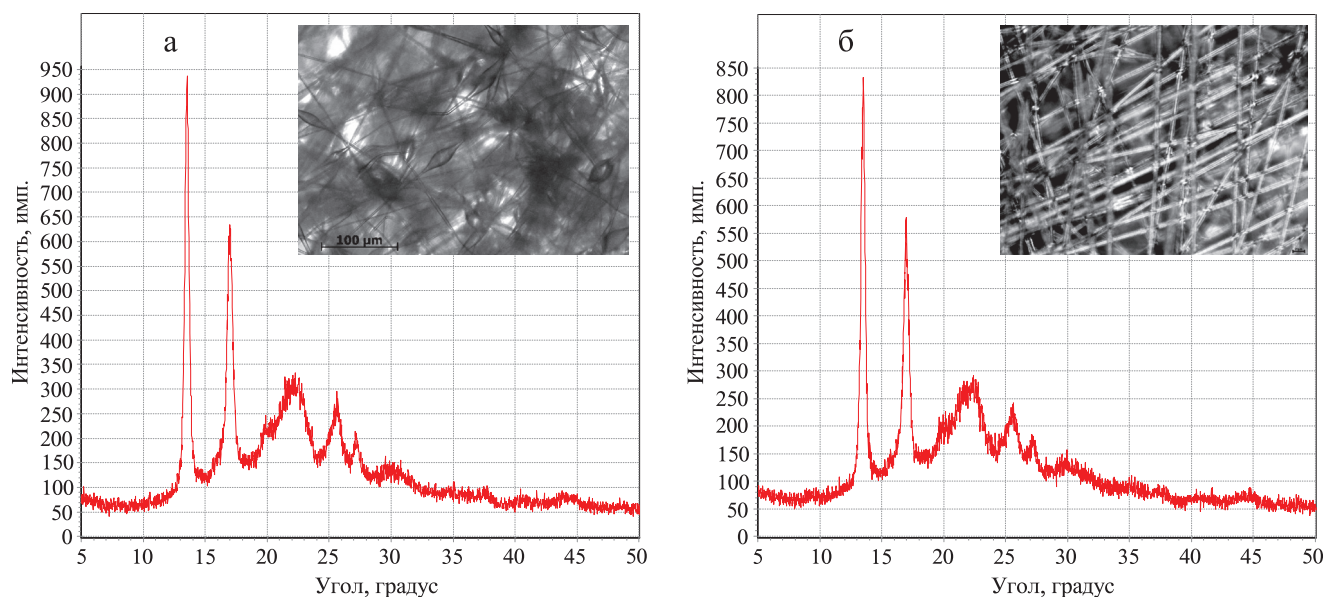


Рис. 3. Дифрактограммы волокон ПГБ, полученные «на отражение» методом Брэгга-Брентано (а – 0 % ZnТФП, б – 5 % ZnТФП)

На вставках микрофотографии волокнистых материалов ПГБ (а), ПГБ–ZnТФП 5% (б), сделанные с помощью оптического микроскопа

отметить окисление макромолекул ПГБ. Механизм окисления озоном характеризуется увеличением числа функциональных групп. Это обуславливает увеличение полярности молекул за счет накопления кислородосодержащих функциональных групп и, как следствие, увеличение прочности. Вторая вероятная причина увеличения прочности заключается в увеличении степени кристалличности и размеров кристаллических образований ПГБ в волокнах после озонирования.

Далее нами были рассмотрены некоторые аспекты формирования надмолекулярной структуры волокон ПГБ при добавлении малых концентраций антибактериальных веществ – металлокомплексов тетрафенилпорфирина.

Добавление в раствор ПГБ комплекса ZnТФП приводит к существенному изменению морфологии волокна. У исходного волокна ПГБ (вставка на рис. 3а) наблюдается чередование цилиндрических и веретенообразных участков. Наличие утолщений в структуре волокна может объясняться низкими значениями электропроводности и поверхностного натяжения полимерного формовочного раствора. Средний диаметр цилиндрических участков волокна составляет 1–3 мкм, а веретеноподобные элементы имеют максимальный диаметр ~10 мкм и протяженность 20–30 мкм. При добавлении в раствор 1–5 % ZnТФП веретеноподобные элементы в структуре волокна пропадают полностью (вставка на рис. 3б). Исчезновение утолщений можно объяснить увеличением электропроводно-

сти формовочных растворов при введении полярных комплексов ZnТФП, проявляющих также парамагнитные свойства. При увеличении электропроводности вытягивание капли раствора в поле действия электростатической силы происходит более интенсивно, что влечет за собой выравнивание волокон по толщине. При увеличении концентрации лекарственного вещества в формовочном растворе происходит рост вязкости за счет межмолекулярного взаимодействия полярных молекул комплекса с полярными группами ПГБ. Поверхностное натяжение раствора возрастает, и первичная струя практически не расщепляется. Диаметр полученных волокон ПГБ с 3–5 % комплекса ZnТФП составляет 3–4 мкм.

На рис. 3 представлены дифрактограммы волокон ПГБ содержащих 0 и 5 % ZnТФП, полученные в области больших углов рассеяния.

Положение дифракционных максимумов (линий) на дифрактограммах исследованных образцов соответствует кристаллической решетке этого полимера с орторомбической элементарной ячейкой ($a = 0,576$ нм, $b = 1,320$ нм, $c = 0,596$ нм). Волокна ПГБ по данным оптической микроскопии лежат преимущественно в плоскости материала, поэтому кристаллиты в самих волокнах не имеют заметной преимущественной ориентации. Было определено, что степень кристалличности волокон ПГБ не меняется при добавках 1, 3 и 5 % ZnТФП и лежит в области 45–53 %. Результаты расчета средних размеров кристаллитов проведены по дифракционным

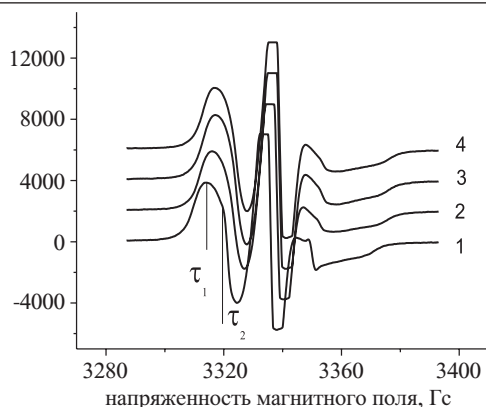


Рис. 4. Спектры ЭПР нитроксильного радикала TEMPO образцов ПГБ-ZnTfP
1 – 0 %, 2 – 1 %, 3 – 3 %, 4 – 5 %

линиям (020), (101) и (111), полученным методом Брэгга-Брентано для всех образцов. Как видно из этих результатов, размеры кристаллитов ПГБ и ПГБ с 5 % ZnTfP имеют одинаковые значения: размеры в плоскости кристаллитов $L_{020} = 26\text{--}27$ нм, размеры L_{101} и L_{111} примерно равны 5–6 нм.

На малоугловых дифрактограммах волокон ПГБ с 0,1, 3 и 5 % ZnTfP наблюдается похожий малоугловой максимум, которому соответствует большой период $D=(S_{\max})^{-1}$, равный для всех исследованных образцов 5,4–5,7 нм. Результаты анализа малоугловых дифрактограмм методом Цванкина показывают, что для всех образцов толщина кристаллитов ПГБ составляет ~ 4 нм. Полученные методом Цванкина значения толщины кристаллитов очень хорошо согласуются со значениями, полученными в результате анализа ширины дифракционных линий в области больших углов рассеяния.

Структура аморфных областей в значительной степени определяется долей кристаллических и паракристаллических образований. Вследствие этого, при добавлении к ПГБ малой доли ZnTfP растет доля 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 TEMPO в матрице ПГБ имеют сложный вид и представляют суперпозицию двух спектров, соответствующих двум популяциям радикалов с различающимися временами корреляции τ_1 и τ_2 , где τ_1 характеризует молекулярную подвижность в более плотных, а τ_2 в менее плотных аморфных областях (рис. 4).

С ростом концентрации порфирина в волокне доля плотных областей возрастает в ~ 6 раз. Время корреляции в плотных областях также увеличивается. Причем наиболее резкое изменение τ с ростом концентрации порфирина имеет место при добавлении 1 % порфирина в волокно, дальнейший рост концентрации ZnTfP обуславливает более плавный рост времени корреляции.

В работе был сделан расчет времени корреляции τ_2 по спектрам ЭПР ($5 \cdot 10^{-11} < \tau^2 < 10^{-9}$ с). Зависимость τ_2 от концентрации ZnTfP имеет нелинейный характер. Нами было сделано предположение, что рост времени корреляции τ в смесевых композициях обусловлен замедлением молекулярной подвижности вследствие уплотнения аморфной фазы. Рост доли паракристаллических структур всегда сопровождается увеличением доли выпрямленных цепей в аморфной прослойке и, как следствие, замедлением молекулярной подвижности. Такие изменения в аморфной фазе сопровождаются уменьшением концентрации радикала.

Таким образом, введение ZnTfP в ПГБ приводит к уплотнению аморфной фазы полимера в процессе формирования волокна и, соответственно, замедлению молекулярной. Доля плотных областей возрастает и, как следствие, уменьшается концентрация радикала в волокне.

Далее в работе были исследованы нетканые волокнистые материалы, содержащие комплекс Fe(III)СfTfP. Как показано на рис. 5, добавление в раствор ПГБ комплекса Fe(III)СfTfP приводит к существенному изменению морфологии волокна. У исходного волокна ПГБ (рис. 1 а) наблюдается чередование цилиндрических и веретенообразных участков.



Рис. 5. Микрофотографии волокнистых материалов ПГБ (а) и ПГБ+3 % Fe(III)СfTfP, выполненные с помощью СЭМ

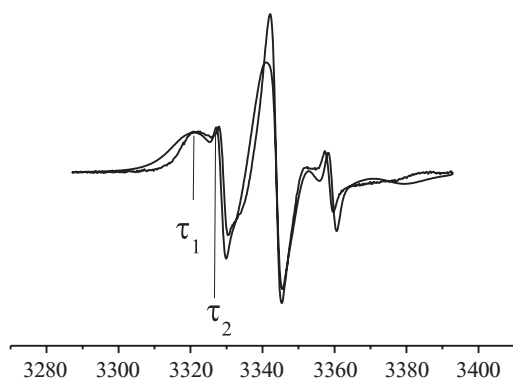


Рис. 6. Экспериментальные спектры ЭПР нитроксильного радикала ТЕМПО волокон ПГБ с 3 % FeСІТФП

τ_1 – быстрая, τ_2 – медленная составляющие

Наличие утолщений в структуре волокна может объясняться низкими значениями электропроводности и поверхностного натяжения полимерного формовочного раствора. Средний диаметр цилиндрических участков волокна составляет 1–6 мкм, а веретеноподобные элементы имеют максимальный диаметр ~ 10 мкм и протяженность 20–30 мкм. При добавлении 1 % комплекса в волокнистом материале появляются волокна со средним диаметром 1,5; 3; 5 мкм. При увеличении концентрации Fe(III)СІТФП формируются волокна со средним диаметром 3 мкм, а волокна с диаметрами 1,5 и 6 мкм практически полностью исчезают, рис. 5 (б).

Исследования волокнистых материалов методом ДСК показали, что доля кристаллической фазы ПГБ резко возрастает с ростом концентрации FeСІТФП в смесевой композиции. Из полученных данных можно заключить, что порфирин оказывает пластифицирующий эффект на кристаллизацию ПГБ в процессе электроформования волокна. Межмолекулярное расстояние возрастает при добавлении FeСІТФП, подвижность цепей увеличивается и процесс ориентации протекает все более эффективно с ростом концентрации ЛВ. В результате, доля кристаллитов и мезоморфных структур возрастает.

Методом рентгеновской дифракции в малых углах проведено исследование волокон ПГБ и ПГБ с лекарственным препаратом FeСІТФП разного состава. Полученные данные дают основание полагать, что добавление FeСІТФП приводит к росту доли межфибриллярных областей с высокой долей ориентированных макромолекул и именно эти молекулы формируют дополнительные кристаллические образования с более высоким продольным размером.

Структура аморфных областей в значительной степени определяется долей кристаллических об-

разований. Вследствие этого, при добавлении малых концентраций FeСІТФП растет степень кристалличности ПГБ, меняются размеры кристаллитов, что приводит к изменению структурного и динамического состояния аморфных областей.

Методом ЭПР (рис. 6) было установлено, что с ростом концентрации FeСІТФП в волокне доля плотных областей возрастает. Возрастает и время корреляции радикала а, следовательно, молекулярная подвижность в плотных областях полимера замедляется. В то время как в рыхлых областях аморфной фазы подвижность радикала практически не меняется.

Полученные данные по посеву тест-культур (*S. aureus* р 209 (Золотистый стафилококк), *S. typhimurium* (Сальмонелла тифимуриум), *E. coli* 1257 (Эшерихия коли)).свидетельствуют о перспективности использования импрегнированных железо(III)-порфирином нетканых материалов на основе ПГБ в санитарно-гигиенических целях [14].

Заключение

На основании полученных экспериментальных данных все образцы нетканого материала на основе ПГБ, получаемые методом ЭФ в установленном интервале технологических параметров, допустимо разделить на три группы, достоверно описывающие свойства структуры материала: равномерное распределение волокон, среднее и хаотичное. Взаимное влияние кристаллических и аморфных областей в кристаллизующихся биополимерах и их композициях остается достаточно сложной и малоизученной проблемой современного полимерного материаловедения. В настоящей научно-исследовательской работе показано, что введение в волокна ПГБ малых концентраций ZnТФП, обуславливает рост доли кристаллических и паракристаллических структур. Как отклик на изменение кристаллической фазы нами было зарегистрировано изменение динамики вращения зонда в аморфных областях. По данным рентгеноструктурного анализа добавка в ПГБ 1–5 % ZnТФП не меняет надмолекулярную структуру ПГБ: параметры элементарной ячейки кристаллической структуры, степень кристалличности, размеры кристаллитов, большой период и степень кристалличности в фибрилле. В то время как при добавлении Fe(III)СІТФП происходит дополнительная кристаллизация и уплотнение аморфных областей в ПГБ волокнах.

Полученные биохимические данные свидетельствуют о большом потенциале применения нетканых волокнистых материалов на основе ПГБ для медицинских целей, например, в терапии кожных бактериальных заболеваний. Исследования подтверж-

дают эффективность стерилизации озоном данных материалов без потери механических свойств.

В данной работе использовано оборудование Центра коллективного пользования ИБХФ РАН «Новые материалы и технологии». Исследования методом ДСК проведены в ФИЦ ХФ РАН в рамках темы № АААА-А17-117040610309-0.

Литература

1. Малахов С.Н., Чвалун С.Н. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2015. Т. LIX. №3. С. 44–51.
2. Olkhov A.A., Tyubaeva P.M., Staroverova O.V., Mastalygina, E.E. Popov A.A., Ischenko A.A., Iordanskii A.L. AIP Conference Proceedings. 2016. V. 1736. doi: 10.1063/1.4949673.
3. Ольхов А.А., Тюбаева П.М., Лобанов А.В., Мокеров О.А., Карпова С.Г., Иорданский А.Л. «Вестник технологического университета» 2017. Т. 20. №17.
4. Штильман Технология получения полимеров медико-биологического назначения М.: ИКЦ «Академкнига», 2006 с. 312
5. Schiffman J. D., Schauer C. A., Polymer Reviews. 2008. V. 48. №2. P. 317–352.
6. Xie G., Wang Y., Han X., Gong Y., Wang J. et al. Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. №26. P. 7116.
7. Соловьева А.Б., Беляев В.Е., Глаголев Н.Н., Волков В.И., Лузгина В.Н., Встовский Г.В., Тимашев С.Ф. Журнал физической химии. 2005. Т. 79. №4. С. 740–750.
8. Kong L., Ziegler G.R. Biomacromolecules. 2012. V. 13. P. 2247.
9. Жаркова И.И., Староверова О.В., Воинова В.В., Андреева Н.В., Шушкевич А.М., Склянчук Е.Д., Кузьмичева Г.М., Беспалова А.Е., Акулина Е.А., Шайтан К.В., Ольхов А.А. Биомедицинская химия. 2014. Т. 60. Вып. 5. С. 553.
10. Карпова С.Г., Ольхов А.А., Иорданский А.Л., Ломакин С.М., Шилкина Н.С., Попов А.А. Химическая физика. 2016. Т. 35. №8. С. 59.
11. Лобанов А.В., Неврова О.В., Илатовский В.А., Синько Г.В., Комиссаров Г.Г. Макрогетероциклы. 2011. Т. 4. №2. С. 132–134.
12. Алопина Е.В., Усачева Т.С., Агеева Т.А., Койфман О.И. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2015. Т. LIX. №№5–6. С. 64–68.
13. Печникова Н.Л., Агеева Т.А., Сырбу С.А. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2015. Т. LIX. №№5–6. С. 69–73.
14. Кононенко А.Б., Банникова Д.А., Савинова Е.П., Ольхов А.А., Лобанов А.В. РЖ «Проблемы ветеринарной санитарии, гигиены и экологии». 2017. №4. С. 83–88.