

Влияние озона и ультрафиолетового излучения на структуру волокнистых материалов на основе поли(3-гидроксibuтирата) и полилактида

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

Методом электроформования получены ультратонкие волокна на основе смесей биodeградируемых полиэфигов: поли-(3-гидроксibuтирата) (ПГБ) и полилактида (ПЛА). Исследована структура смесевых волокон в зависимости от состава методом оптической микроскопии. Зондовым методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проанализирована структура кристаллических и аморфных областей волокон. Введение 10 – 70 % ПГБ в матрицу полилактида приводит к резкому увеличению молекулярной подвижности, но при этом концентрация радикала в аморфных областях резко снижается. С увеличением концентрации ПГБ в смеси (более 70 %) наблюдается снижение молекулярной подвижности. Исследования состояния полимерной матрицы впервые позволили интерпретировать на надмолекулярном уровне воздействие озона и ультрафиолетового (УФ) излучения на структурно-динамические характеристики волокон ПГБ/ПЛА. Было показано, что в смесях время корреляции радикала минимально и не зависит от соотношения полимеров в волокне и времени воздействия озона и УФ облучения.

Ключевые слова: поли-3-гидроксibuтират, полилактид, электроформование, ультратонкие смесевые волокна, структура.

DOI: 10.30791/1028-978X-2020-3-28-37

Введение

В процессе эксплуатации, стерилизации и утилизации изделия медицинского назначения на основе полимеров и композитов подвергаются воздействию таких факторов, как кислород, озон, УФ-излучение, вода и др. Эти факторы вызывают ускорение процессов окисления материалов и изделий. Наиболее существенное влияние выше-названные факторы оказывают на материалы и изделия на основе смесей полимеров, обладающих, как правило, более неравновесной и напряженной структурой по сравнению с гомополимерами [1].

В настоящее время одними из широко применяемых в биомедицине изделий являются нетканые биополимерные волокнистые материалы. На их основе производят матрицы контролируемого

высвобождения лекарственных препаратов, скаффолды для тканевой инженерии, биорезорбируемые имплантаты, эффективные сорбенты для очистки воды и др. [2].

В наших предыдущих статьях изучено воздействие воды, температуры и озона на структуру нетканых волокнистых материалов на основе поли-3-гидроксibuтирата, содержащих лекарственное вещество [3], различные комплексы порфиринов [4, 5], хитозан [6].

Поскольку ускорение биodeградации полимерных одноразовых изделий является сегодня актуальной проблемой. Известно, что скорость биodeградация смесевых полимерных материалов, характеризующихся гетерогенной структурой, существенно превышает данный показатель для гомополимерных материалов [7]. Поэтому изготов-

ление крупнотоннажных нетканых биополимерных волокнистых материалов из смесей биополимеров — это один из путей решения этой проблемы.

Цель настоящей работы — изучение влияния УФ и озона на надмолекулярную структуру смесевых ультратонких волокон на основе поли-3-гидроксибутирата и полилактида.

Объекты и методы исследования

Для получения волокон в работе использовали природный биоразлагаемый полимер полигидроксибутират (ПГБ) серии 16F, полученный методом микробиологического синтеза компанией “BIOMER®” (Германия) со средневязкостной молекулярной массой $4,6 \cdot 10^5$ г/моль и полилактид (ПЛА) марки NatureWorks® Ingeo™ 3801X Injection Grade PLA (SONGHAN Plastics Technology Co., Ltd.) со средневязкостной молекулярной массой $1,9 \cdot 10^5$ г/моль. Ультратонкие волокна ПГБ и ПЛА получали методом электроформования [8]. Формовочные растворы ПГБ/ПЛА в хлороформе готовили при различном соотношении полимеров. Общая концентрация полимеров в растворе составляла 7 масс. %. Формовочные растворы ПГБ/ПЛА готовили с помощью автоматической магнитной мешалки при температуре 50 °С.

ЭПР-спектры (X-диапазона) регистрировали на автоматизированном ЭПР-спектрометре ЭПР-В (Институт химической физики РАН). Значение микроволновой мощности в резонаторе, чтобы избежать эффектов насыщения, не превышало 7 мВт. При записи спектров амплитуда модуляции всегда была существенно меньше ширины резонансной линии и не превышала 0,5 Гс. В качестве зонда использовали стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО). Радикал вводили в волокна из паров при температуре 60 °С. Концентрации радикала в полимере не превышала 10^{-3} моль/л. Экспериментальные спектры спинового зонда в области медленных движений ($\tau > 10^{-9}$ с) анализировали в рамках модели изотропного броуновского вращения с помощью программы, описанной в работе [9]. При моделировании спектров использовали следующие главные значения g -тензора и тензора сверхтонкого взаимодействия радикала А: $g_{xx} = 2,0096$, $g_{yy} = 2,0066$, $g_{zz} = 2,0025$, $A_{xx} = 7,0$ Гс, $A_{yy} = 5,0$ Гс, $A_{zz} = 35,0$ Гс. Отметим, что величина A_{zz} была определена экспериментально из ЭПР-спектров нитроксильного радикала в полимере при 77 К и она не сильно отличается от значения, приведенного в работе [10]. Значения времени корреляции вращения зонда τ в

области быстрых вращений ($5 \cdot 10^{-11} < \tau < 10^{-9}$ с) находили из спектров ЭПР по формуле [11]:

$$\tau = \Delta H_+ \cdot [(I_+/I_-)^{0,5} - 1] 6,65 \cdot 10^{-10}, \quad (1)$$

где ΔH_+ — ширина компоненты спектра, расположенной в слабом поле, I_+/I_- — отношение интенсивностей компонент в слабом и сильном поле соответственно. Ошибка измерения τ составляла ± 5 %.

Морфологию образцов нетканых материалов изучали методом оптической микроскопии с помощью оптического микроскопа Micromed polar 3 TourCam 5.1 MP (оптический микроскоп поляризационный проходящего и отраженного света, Россия). Обработку изображений проводили с помощью стандартного пакета программ.

Исследование образцов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) осуществляли на приборе DSC Q20 фирмы “TA Instruments” (США) в атмосфере азота со скоростью нагревания 10 град/мин. Среднестатистическая ошибка измерения тепловых эффектов составляла приблизительно ± 3 %.

УФ облучение образцов проводили с помощью ламп ДБ-30, 80% излучения которых составляет монохроматический свет с длиной волны 254 нм. Мощность $3 \cdot 10$ квант/(см²·с).

Результаты и их обсуждение

Как демонстрируют данные оптической микроскопии (рис. 1), нетканые волокнистые материалы ПГБ/ПЛА состоят из волокон различного диаметра (от 1 до 9 мкм), имеющих в структуре различные по форме и размеру утолщения, пузыри, раковины и т.п. В результате возникновения такой гетерогенной структуры, рассматриваемые нетканые волокнистые материалы обладают отличной друг от друга пространственной упорядоченностью волокон и плотностью упаковки. Наличие в материалах волокон различного диаметра и геометрии является причиной их плотной укладки (упаковки) в процессе формирования нетканого материала.

Как видно на рис. 1, на волокнах с большим содержанием ПЛА 90 – 100 % образуются веретеноподобные утолщения со средним диаметром от 10 – 20 до 30 – 50 мкм. При этом средний диаметр волокон практически не меняется и составляет 2 – 5 мкм. Следует отметить, что волокнистые материалы ПГБ имеют сравнительно небольшое количество узлов зацеплений и характеризуются относительно упорядоченной укладкой волокон. По-видимому, ПЛА имеет более сильное сродство к используемому растворителю хлороформу, чем ПГБ, что приводит к снижению скорости десор-

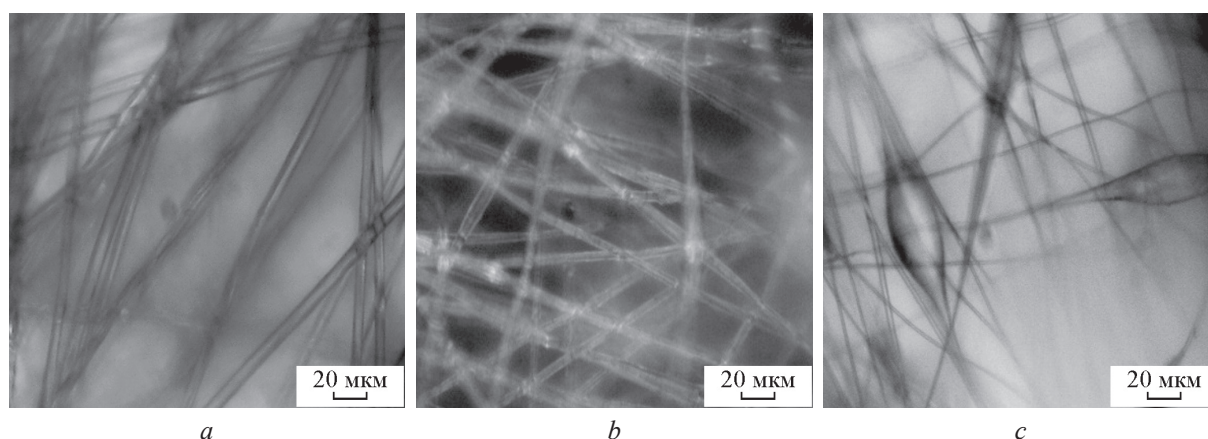


Рис. 1. Оптические микрофотографии волокнистых материалов ПГБ/ПЛА в проходящем свете: *a* — ПГБ; *b* — ПГБ/ПЛА – 90/10 %; *c* — ПЛА.

Fig. 1. Fibrous materials PHB/PLA in transmitted light: *a* — PHB; *b* — PHB/PLA – 90/10 %; *c* — PLA.

бции растворителя из образующихся волокон и, как следствие, к возникновению локальных утолщений. В процессе формования мы визуально фиксировали, что из формовочного раствора ПЛА хлороформ испарялся медленнее, чем из раствора ПГБ. При этом из ПЛА формовался более плотный нетканый материал, визуально похожий на пленку.

Исследование надмолекулярной структуры полученных волокнистых материалов проводили методом ДСК. В табл. 1 представлены экспериментальные данные, полученные при обработке термограмм образцов.

Вследствие того, что температуры плавления ПГБ и ПЛА близки, мы приводим суммарную энтальпию плавления системы. Видно, что с увеличением содержания ПЛА в смесях с ПГБ теплота

плавления понижается. Что связано с ростом в смесях доли низко кристаллического полимера. При этом мы наблюдаем практически неизменную температуру плавления кристаллической фазы в смесях. Что свидетельствует о практически неизменном размере кристаллитов или фибрилл. При охлаждении смесей мы наблюдаем замедление процесса кристаллизации как ПГБ, так и ПЛА. Об этом свидетельствуют величины энтальпий кристаллизации полимерных фаз. Аналогичным образом снижаются температуры кристаллизации полимеров в смесях. Такая зависимость характерна для полимерных смесей, в которых существует достаточно сильное межмолекулярное взаимодействие между полярными функциональными группами в основной цепи [12, 13].

Таблица 1

Энтальпия плавления ($\Delta H_{пл}$) и кристаллизации ($\Delta H_{кр}$), температура плавления ($T_{пл}$), температура кристаллизации ($T_{кр}$) нетканых волокнистых материалов ПГБ/ПЛА

Table 1

Melting (ΔH_m) and crystallization (ΔH_{cr}) enthalpy, melting point (T_m), crystallization temperature (T_{cr}) of PHB/PLA nonwoven fibrous materials

| № образца | Состав волокна | Плавление | | Кристаллизация | |
|-----------|-------------------|---|--------------------------------------|--|---|
| | | Энтальпия плавления, $\Delta H_{пл}$, Дж/г | Температура плавления, $T_{пл}$, °C | Энтальпия кристаллизации, $\Delta H_{кр}$, Дж/г | Температура кристаллизации, $T_{кр}$, °C |
| 1 | ПГБ – 100 % | 103 | 176 | 81 | 114 |
| 2 | ПГБ/ПЛА – 90/10% | 93 | 177 | 74 | 111 |
| 3 | ПГБ/ПЛА – 70/30 % | 68 | 173 | 75 | 104 |
| 4 | ПГБ/ПЛА – 50/50 % | 55 | 174 | 50 | 88 |
| 5 | ПГБ/ПЛА – 30/70 % | 30 | 175 | 19 | 49 |
| 6 | ПГБ/ПЛА – 10/90 % | 40 | 168 | 20 | 90 |
| 7 | ПЛА – 100 % | 31 | 169 | 26 | 107 |

Поскольку основное межмолекулярное взаимодействие в смесях полимеров протекает в аморфной фазе, нами более подробно рассмотрена структурная организация этих областей. 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 структурно-динамического состояния аморфных областей. Молекулярную динамику этих областей наиболее удобно исследовать методом ЭПР с использованием стабильных радикалов. ЭПР-спектры радикала ТЕМПО в матрицах ПЛА и ПГБ имеют сложный вид и представляют суперпозицию двух спектров, соответствующих двум популяциям радикалов с временами корреляции τ_1 и τ_2 , где τ_1 характеризует молекулярную подвижность в более плотных, а τ_2 в менее плотных аморфных областях, что указывает на гетерогенную структуру аморфных областей. Причем в волокнах ПЛА, ПГБ, ПГБ/ПЛА – 90/10 % спектр представляет наложение двух триплетов, в то время как в смесевых композициях — одиночный триплет (рис. 2).

Методом математической обработки экспериментальных спектров, используя специальную программу NLSL (Bruker®) проведена оценка соотношения концентраций в различных по плотности областях, рассчитаны времена корреляции в плотных и рыхлых областях. Результаты таких расчетов представлены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что волокна ПГБ и ПЛА имеют самые высокие времена корреляции, а, следовательно, наиболее низкую молекулярную подвижность в плотных аморфных областях. При добавлении ПГБ к ПЛА τ резко снижается и только при добавлении 70 % ПГБ в композицию время

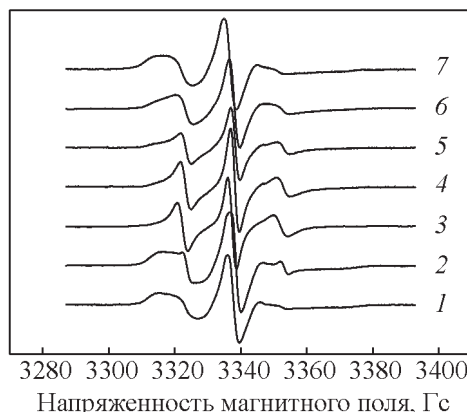


Рис. 2. Спектры ЭПР нитроксильного радикала ТЕМПО образцов ПГБ/ПЛА: 1 – 7 — обр. 1 – 7.

Fig. 2. EPR spectra of nitroxyl radical TEMPO of PNB/PLA samples: 1 – 7 — sampl. 1 – 7.

корреляции резко возрастает. Наиболее высокая доля плотных областей в ПГБ и ПЛА и она существенно уменьшается в смесевых композициях. На рис. 3а представлена зависимость концентрации радикала от состава смеси.

Равновесную концентрацию радикала, адсорбированного в одинаковых по массе образцах волокон ПГБ/ПЛА, рассчитывали с использованием программного обеспечения фирмы “Bruker–winer and simfonia” аналогично процедуре, описанной ранее [14]. Видно, что самая высокая концентрация радикала в волокнах ПГБ и она резко уменьшается (почти на порядок) при добавлении ПЛА в композицию. Низкая концентрация радикала сохраняется и в волокнах 30/70, 50/50, 70/30 и 90/10% ПЛА/ПГБ. Результаты показывают, что замедление молекулярной подвижности происходит симбатно

Таблица 2

Время корреляции (τ) и доля аморфных областей (α) в волокнах ПГБ/ПЛА (α_1 — доля в плотных областях, α_2 — доля в рыхлых областях)

Table 2

Correlation time (τ) and proportion of amorphous regions (α) in the PNB/PLA fibers (α_1 — is the fraction in dense, α_2 — loose regions)

| № образца | Состав смеси ПГБ/ПЛА | Время корреляции τ , 10^{-10} с | | α_1/α_2 , % |
|-----------|----------------------|--|----------------|-------------------------|
| | | Плотная область | Рыхлая область | |
| 1 | 100/0 % | 63,7 | 4,2 | 6 |
| 2 | 90/10 % | 59 | 3,8 | 3,1 |
| 3 | 70/30 % | 32 | 7,1 | 0,8 |
| 4 | 50/50 % | 16 | 6,9 | 0,6 |
| 5 | 30/70 % | 19 | 2,3 | 0,9 |
| 6 | 10/90 % | 58 | 4,5 | 1,4 |
| 7 | 0/100 % | 140 | 4,5 | 9 |

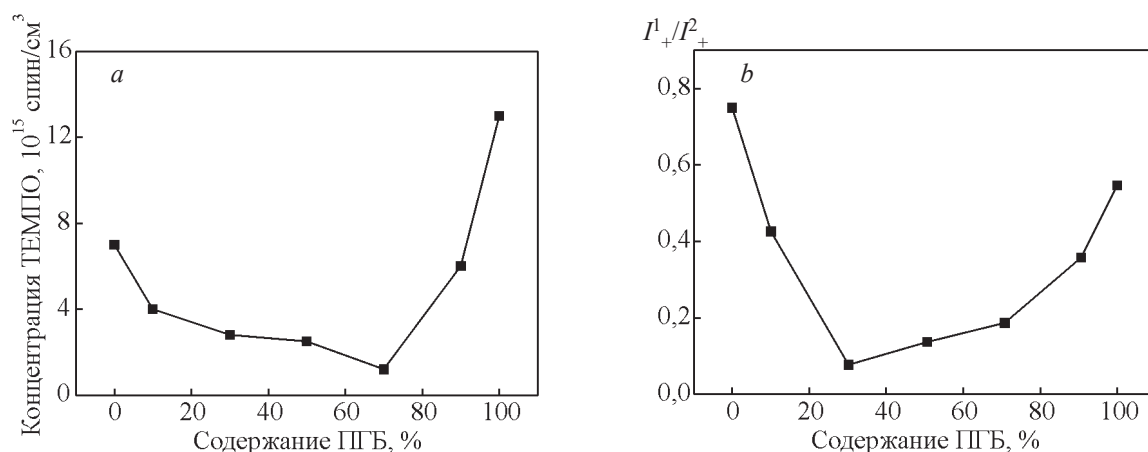


Рис. 3. Зависимости: *a* — концентрации радикала ТЕМПО, *b* — параметра (I^1_+/I^2_+) от содержания ПГБ.

Fig. 3. Dependences of: *a* — the radical concentration, *b* — the parameter (I^1_+/I^2_+) on the PHB content.

с изменением концентрации радикала в волокне. Получены также данные об изменении доли плотных областей при смешении полимеров рис. 3*b*. Параметр I^1_+/I^2_+ характеризует долю плотных к доле рыхлых областей. Из рис. 3*b* видно, что добавление 10 и 30 % ПГБ в смесевую композицию вызывает резкое уменьшение доли плотных областей. Аналогично, добавление ПЛА к ПГБ также приводит к уменьшению доли таких областей в системе ПГБ/ПЛА. Представленные данные также свидетельствуют о резком уменьшении доли плотных областей в смесях полимеров.

В волокне имеет место как внутрифибрилярные так и межфибрилярные аморфные области. В исходных полимерах ПГБ и ПЛА радикал проникает во все области аморфной фазы. В смесях, вследствие достаточно сильного межмолекулярного взаимодействия полимеров на поверхности фибрилл формируются выпрямленные участки макромолекул, что приводит к уплотнению межфибрилярных областей, которые становятся практически непроницаемыми для радикала [15]. При этом радикал остается в межфибрилярных областях, доля которых невелика, а плотность значительно ниже, чем во внутрифибрилярных [16, 17]. Именно поэтому концентрация радикала резко снижается, а его подвижность возрастает.

Причина распрямления цепей при физической сшивке следующая. В работе [15] представлена формула $\beta = \frac{h}{L} = \frac{\sqrt{2}}{k}$, где h — расстояние между концами цепей, L — длина цепи, k — число сегментов в цепи, β — степень выпрямленности цепи. Если цепь имеет величину β больше критического

значения, она стремится распрямиться, если меньше — свернуться. При сильном межмолекулярном взаимодействии полимеров жесткость цепи, как правило, возрастает, и величина сегмента увеличивается. Так как именно на поверхности фибрилл концентрируются выпрямленные цепи, то величина β их достаточно велика. Поэтому именно на поверхности фибрилл формируются достаточно плотные структуры из выпрямленных полимерных цепей, непроницаемые для радикала.

Таким образом, можно сделать вывод, что смешение полимеров ПГБ и ПЛА вызывает значительные структурные перестройки в системе. Введение уже 10 % ПГБ в матрицу ПЛА приводит к резкому увеличению молекулярной подвижности и такая подвижность сохраняется для систем 30:70, 50:50 и 70:30 % ПГБ/ПЛА, при этом концентрация радикала резко снижается. При более высокой концентрации ПГБ в смеси наблюдается рост τ .

Воздействие озонлиза на динамику вращения радикала в волокнах композиции ПГБ/ПЛА

При использовании биомедицинских материалов одновременно с механическим и температурным воздействиями на их структуру и сегментальную подвижность оказывает влияние озон. Здесь следует указать два источника его появления в атмосфере. Во-первых, озон образуется при работе мощных электрических приборов, обеспечивающих жизнедеятельность пациентов как в процессе хирургических операций, так и при терапии или мониторинге в стационаре. Во-вторых, озон в некоторых частных случаях продолжает

использоваться при стерилизации медицинских изделий. Несмотря на повседневный контакт данного агрессивного соединения с полимерами, его влияние на их морфологические и динамические характеристики остается малоисследованной областью полимерного материаловедения.

Изучено влияние озонного воздействия на смеси композиции при температуре 25 °С (рис. 4). Озонолиз сложным образом влияет на структуру полимера. Имеет место два параллельных процесса: сшивка и распрямление макромолекул, что обуславливает рост жесткости и, как следствие, замедление молекулярной подвижности. Природа роста жесткости цепей заключается в том, что часть сегментов с достаточно высокой степенью выпрямленности (петли макромолекул на границе кристаллит–аморфная фаза; проходные цепи) после окисления стремятся принять максимально выпрямленную конформацию. В этих случаях может происходить самопроизвольная доориентация макромолекулярных цепей в результате процессов окислительной деструкции. Параллельно происходят процессы деструкции макромолекул и переход их в свернутую конформацию, и, как результат, рост молекулярной подвижности. На первых стадиях окисления преобладают процессы распрямления и сшивки цепей, обуславливающие замедление их подвижности. При более длительном озонолизе (более 50 мин в ПГБ) преобладают процессы деструкции.

Поэтому при озонном окислении ПГБ и ПЛА на начальном этапе окисления (до 50 мин) имеет

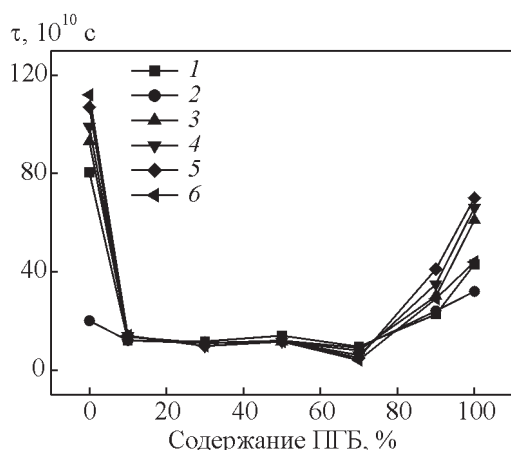


Рис. 4. Зависимость времени корреляции волоконистых материалов ПЛА/ПГБ различного состава от времени озонолиза, мин: 1 — 0, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30, 5 — 50, 6 — 110.

Fig. 4. Dependence of the correlation time of fibrous materials PLA/PNB of different composition on the ozonolysis time, min: 1 — 0, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30, 5 — 50, 6 — 110.

место замедление молекулярной подвижности полимерных цепей волокна, о чем свидетельствует увеличение времени корреляции радикала. Более длительное воздействие озоном приводит к росту молекулярной подвижности полимерных цепей. Озонолиз смесевых композиций (за исключением 10/90 % ПЛА/ПГБ) не сопровождается заметным изменением времени корреляции вследствие того, что радикал концентрируется в межфазных и межфибрилярных областях, а озон, в первую очередь, окисляет выпрямленные цепи [14]. Во внутрифибрилярные участки полимерных фаз в смесевых композициях озон в начальный период не проникает. Аналогичные результаты были получены при озонолизе полиэтилена, полипропилена и смесей ПГБ с полиуретаном и ПГБ с порфирином [18, 19].

Воздействие УФ облучения на динамику вращения радикала в волокнах композиции ПГБ/ПЛА

Волокнистый материал подвергали УФ облучению длиной волны 254 нм в течение 15, 30 и 120 мин. Это излучение относится к “С” диапазону УФ — 120 – 280 нм и обладает антибактериальным действием. Этот УФ диапазон применяют для стерилизации воздуха и воды, для предохранения продуктов от порчи.

На рис. 5 представлены зависимости времени корреляции радикала в волоконистых материалах ПГБ/ПЛА различного состава при различной экспозиции УФ облучения. Эти данные характеризуют изменения в аморфной фазе волокон. Нужно отметить, что время корреляции радикала в большей степени характеризует среднюю величину свободного объема аморфных областей, где находятся молекулы радикала. Видно, что время корреляции в ПЛА превышает время корреляции в ПГБ волокнах. Это можно объяснить тем, что в волокнах ПЛА аморфная фаза находится в стеклообразном состоянии (по данным ДСК температура стеклования находится в диапазоне 60 – 68 °С). Эти области обладают достаточно низким свободным объемом, что существенно снижает молекулярную подвижность радикала. Похожую зависимость мы получили при озонировании смесевых волокон (рис. 4).

В ПГБ волокнах время корреляции почти в 2 раза ниже, что объясняется большей молекулярной подвижностью сегментов в аморфных областях, которые находятся в высокоэластическом состоянии (температура стеклования ПГБ ниже 25 °С).

С ростом времени УФ облучения происходит деструкция цепей полимера в аморфной фазе, что

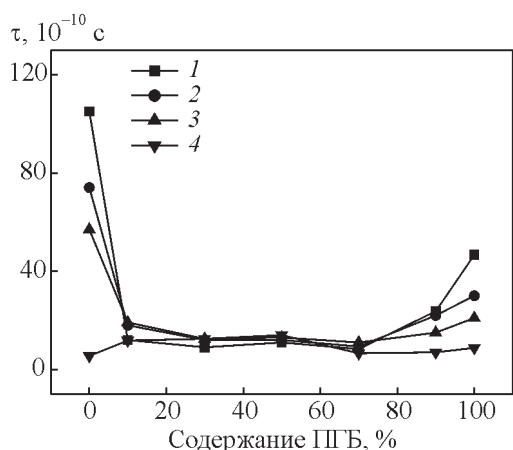


Рис. 5. Зависимость времени корреляции волокнистых материалов ПЛА/ПГБ различного состава от времени УФ облучения, мин: 1 — 0, 2 — 15, 3 — 30, 4 — 120.

Fig. 5. Dependence of the correlation time of fibrous materials PLA/PNB of different composition on the time of UV irradiation, min: 1 — 0, 2 — 15, 3 — 30, 4 — 120.

увеличивает свободный объем этих областей. О чем свидетельствует уменьшение времени корреляции радикала (рис. 5). Следует отметить, что при УФ облучении в течение 120 мин в волокнах ПЛА τ уменьшилось в ~ 20 раз, в ПГБ в ~ 6 раз.

Во всех смесях ПГБ/ПЛА мы наблюдаем низкие значения времени корреляции радикала практически в течение всего периода облучения. Данные результаты можно объяснить формированием в структуре смесей ПГБ/ПЛА границы раздела фаз (межфазных областей). Эти области характеризуются большим свободным объемом. Поэтому радикал, диффундирующий в полимерное волокно в газообразном состоянии, преимущественно концентрируется в межфазном пространстве. Благодаря этому среднее время корреляции на начальном этапе УФ дегградации полимеров не чувствительно к разрушению аморфных областей ПГБ и ПЛА. При этом по данным ДСК после УФ облучения в течение 120 мин степень кристалличности ПГБ и ПЛА в смесях увеличилась в среднем на 2 – 10 %. Видимо, при деструкции перенапряженных цепей в аморфной фазе полимеров на начальном этапе протекают процессы достройки кристаллической фазы [20].

Выводы

Показано, что состав смесевой композиции ПГБ/ПЛА обуславливает значительные изменения в надмолекулярной структуре изучаемых полиме-

ров по сравнению с исходными волокнами, и как отклик на эти изменения зарегистрировано изменение доли кристаллитов и динамики вращения зонда в аморфных областях. Показано, что смещение полимеров ПГБ и ПЛА обуславливает значительные структурные перестройки в волокне. Введение уже 10 % ПГБ в матрицу ПЛА приводит к резкому увеличению молекулярной подвижности, и такая подвижность сохраняется для систем 30:70, 50:50 и 70:30 % ПГБ/ПЛА, при этом концентрация радикала резко снижается. При более высокой концентрации ПГБ в смеси наблюдается рост времени корреляции.

Исследования состояния полимерной матрицы впервые позволили интерпретировать на надмолекулярном уровне воздействие таких факторов как озонное и УФ воздействие на структурно-динамические характеристики волокон ПГБ/ПЛА. Было показано, что в смесях время корреляции радикала минимально и не зависит от соотношения полимеров в волокне и времени воздействия озона и УФ облучения.

Статья посвящена 60-летию Отдела полимеров и композиционных материалов Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук. Работа выполнена частично при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-29-05017-мк). В работе использовали приборы Центра Коллективного пользования Института биохимической физики РАН “Новые материалы и технологии”. Авторы выражают благодарность проф. U. J. Naenggi (Biomer®, Krailling, Germany) за предоставленный поли-(3-гидроксибутират). В ФИЦ ХФ РАН в рамках государственного задания Министерства высшего образования и науки РФ были проведены: калориметрические исследования (тема № АААА-А17-117040610309-0).

Литература

1. Wang X., Egelhaaf H.-J., Mack H.-G., Azimi H., Brabec C.J., Meixner A. J., Zhang D. Morphology related photodegradation of low-band-gap polymer blends. *Advanced Energy Materials*, 2014, v. 4, iss. 17, no. 1400497 (12 p.). <https://doi.org/10.1002/aenm.201400497>.
2. Velema J., Kaplan D. Biopolymer-based biomaterials as scaffolds for tissue engineering. *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.*, 2006, v. 102, p. 187 – 238.
3. Карпова С.Г., Ольхов А.А., Шилкина Н.Г., Попов А.А., Филатова А.Г., Кучеренко Е.Л., Иорданский А.Л. Влияние лекарственного вещества на структуру и сегментальную подвижность ультракоротких волокон

- поли(3-гидроксибутирата). Высокомолекулярные соединения. Серия А, 2017, т. 59, № 1, с. 53 – 62.
4. Карпова С.Г., Ольхов А.А., Бакиров А.В., Чвалун С.Н., Шилкина Н.Г., Попов А.А. Матрицы поли(3-гидроксибутирата), модифицированные комплексом железа(III) с тетрафенилпорфирином. анализ структурно-динамических параметров. *Химическая физика*, 2018, т. 37, № 2, с. 64 – 77.
 5. Карпова С.Г., Ольхов А.А., Кривандин А.В., Шаталова О.В., Лобанов А.В., Попов А.А., Иорданский А.Л. Влияние комплексов цинк–порфирин на структуру и свойства ультратонких волокон поли(3-гидроксибутирата). Высокомолекулярные соединения. Серия А, 2019, т. 61, № 1, с. 67 – 81.
 6. Карпова С.Г., Ольхов А.А., Иорданский А.Л., Ломакин С.М., Шилкина Н.С., Попов А.А. Структурно-динамические свойства нетканых смесевых композиций на основе ультратонких волокон поли(3-гидроксибутирата) с хитозаном. *Химическая физика*, 2016, т. 35, № 8, с. 59 – 71.
 7. Yasin M., Amass A.J., Tighe B.J. Biodegradable polymer blends. In book: *Polymers and Other Advanced Materials*. Ting J. Fai, Mark J. E., Prasad P. N. (Eds.) New York: Plenum Press, 1995, 501 p.
 8. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). Под ред. проф. В.Н. Кириченко. М.: Нефть и Газ, 2001, 231 с.
 9. Budil D.E., Lee S., Saxena S., Freed J.H. Nonlinear-least-squares analysis of slow-motion EPR spectra in one and two dimensions using a modified Levenberg–Marquardt algorithm. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, 1996, v. 120, iss. 2, p. 155 – 189.
 10. Тимофеев В.П., Мишарин А.Ю., Ткачев Я.В. Моделирование спектров ЭПР радикала темпо в водно-липидных системах в различных частотных диапазонах. *Биофизика*, 2011, т. 56, № 3, с. 420 – 432.
 11. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973, 408 с.
 12. Fekete E., Földes E., Damsits F., Pukanszky B. Interaction-structure-property relationships in amorphous polymer blends. *Polymer Bulletin*, 2000, v. 44, no. 4, p. 363 – 370.
 13. Liu J., Wang H.-C., Su C.-C., Yang C.-F. Chemical interaction-induced evolution of phase compatibilization in blends of poly(hydroxy ether of bisphenol-a)/poly(1,4-butylene terephthalate). *Materials*, 2018, v. 11, Num. article 1667; doi:10.3390/ma11091667.
 14. Попов А.А., Рапопорт Н.Я., Заиков Г.Е. Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М.: “Химия”, 1987, 229 с.
 15. *Polymer Permeability*. Ed. by J. Comyn. London – New York: Chapman and Hall. 1994. 286 p.
 16. *Advances in polymer science: biomedical applications. Polymer Blends*. Eds by D. Klee, H. Hocker, G.C. Eastmond. Berlin – Heidelberg-New York: Springer Verlag, 1999, 237 pp.
 17. Nyrkova I., Semenov A.N., Aggeli A., Bell M., Boden N., Mcleish T.C.B. Self-assembly and structure transformations in living polymers forming fibrils. *Physics of Condensed Matter*, 2000, v. 17, no. 3, p. 499 – 513.
 18. Карпова С.Г., Наумова Ю.А., Луканина Ю.К., Люсова Л.Р., Попов А.А. Зависимость структурно-динамических параметров смесевой композиции полиуретана и сополимера стирола с акрилонитрилом от природы растворителя. Высокомолекулярные соединения. Серия А, 2014, т. 56, № 4, с. 399 – 407.
 19. Ольхов А.А., Карпова С.Г., Лобанов А.В., Тюбаева П.М., Гольцова Л.И., Кучеренко Е.Л., Иорданский А.Л. Ультратонкие волокна поли-3-гидроксибутирата, модифицированные комплексом железа (III) с тетрафенилпорфирином. *Химические волокна*, 2017, № 3, с. 84 – 89.
 20. Тертышная Ю.В., Шибряева Л.С. Деструкция поли-3-гидроксибутирата и смесей на его основе под действием ультрафиолета и воды. *Высокомолек. соед., Сер. Б*, 2013, т. 55, № 3, с. 363 – 368.

References

1. Wang X., Egelhaaf H.J., Mack H.G., Azimi H., Brabec C.J., Meixner A.J., Zhang D. Morphology related photodegradation of low-band-gap polymer blends. *Advanced Energy Materials*, 2014, vol. 4, iss. 17, no. 1400497 (12 p.). <https://doi.org/10.1002/aenm.201400497>.
2. Velema J., Kaplan D. Biopolymer-based biomaterials as scaffolds for tissue engineering. *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.*, 2006, vol. 102, pp. 187 – 238.
3. Karpova S.G., Ol'khov A.A., Shilkina N.G., Popov A.A., Filatova A.G., Kucherenko E.L., Iordanskii A.L. Influence of drug on the structure and segmental mobility of poly(3-hydroxybutyrate) ultrafine fibers. *Polymer Science, Series A*, 2017, vol. 59, iss. 1, pp. 58 – 66.
4. Karpova S.G., Olkhov A.A., Bakirov A.V., Chvalun S.N., Shilkina N.G., Popov A.A. Poly(3-hydroxybutyrate) matrices modified with iron(III) complexes with tetraphenylporphyrin. Analysis of the structural dynamic parameters. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2018, vol. 12, no. 1, pp. 142 – 154.
5. Karpova S.G., Ol'khov A.A., Krivandin A.V., Shatalova O.V., Lobanov A.V., Popov A.A., Iordanskiy A.L. Vliyaniye kompleksa tsink–porfirin na strukturu i svoystva ul'tratonkikh volokon poli(3-gidroksibutirata) [Influence of zinc – porphyrin complex on the structure and properties of ultrathin poly (3-hydroxybutyrate) fibers]. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya A — Polymer Science, Series A: Chemistry, Physics*, 2019, vol. 61, no. 1, pp. 67 – 81.
6. Karpova S.G., Ol'khov A.A., Iordanskii A.L., Lomakin S.M., Shilkina N.S., Popov A.A. Structural dynamic properties of nonwoven composite mixtures based on ultrafine tissues of poly(3-hydroxybutyrate) with chitosan. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2016, vol. 10, no. 4, pp. 687 – 698.
7. Yasin M., Amass A.J., Tighe B.J. Biodegradable polymer blends, in book: *Polymers and other advanced*

- materials, eds. Fai Ting J., Mark J.E., Prasad P.N., 1995, New York, Plenum Press, 501 p.
8. Filatov Yu.N. *Elektroformovaniye voloknistykh materialov (EFV-protsess)* [Electroforming of fibrous materials (ES-process)]. Moscow, Neft' i Gaz Publ., 2001, 231 p.
 9. Budil D.E., Lee S., Saxena S., Freed J.H. Nonlinear-least-squares analysis of slow-motion EPR spectra in one and two dimensions using a modified Levenberg–Marquardt algorithm. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, 1996, vol. 120, iss. 2, pp.155 – 189.
 10. Timofeev V.P., Tkachev Y.V., Misharin A.Y. Simulation of EPR spectra of the radical tempo in water-lipid systems in different microwave ranges. *Biophysics*, 2011, vol. 56, no. 3, pp. 407 – 417.
 11. Buchachenko A.L., Vasserman A.M. *Stabil'nyye radikaly* [Stable radicals]. Moscow, Khimiya Publ., 1973, 408 p.
 12. Fekete E., Földes E., Damsits F., Pukanszky B. Interaction-structure-property relationships in amorphous polymer blends. *Polymer Bulletin*, 2000, vol. 44, no. 4, pp. 363 – 370.
 13. Liu J., Wang H.-C., Su C.-C., Yang C.-F. Chemical interaction-induced evolution of phase compatibilization in blends of poly(hydroxy ether of bisphenol-A)/poly(1,4-butylene terephthalate). *Materials*, 2018, vol. 11, article 1667, doi:10.3390/ma11091667.
 14. Popov A.A., Rapoport N.Ya., Zaikov G.Ye. *Okisleniye oriyentirovannykh i napryazhennykh polimerov* [Oxidation oriented and stressed polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1987, 229 p.
 15. Comyn J. *Polymer permeability*, London – New York, Chapman and Hall, 1994, 286 p.
 16. Klee D., Hocker H., Eastmond G.C. *Advances in polymer science: Biomedical applications. Polymer blends*. Berlin – Heidelberg-New York, Springer Verlag., 1999, 237 p.
 17. Nyrkova I., Semenov A.N., Aggeli A., Bell M., Boden N., Mcleish T.C.B. Self-assembly and structure transformations in living polymers forming fibrils. *Physics of Condensed Matter.*, 2000, vol. 17, no. 3, pp. 499 – 513.
 18. Karpova S.G., Naumova Y.A., Lukanina Y.K., Lyusova L.P., Popov A.A. The effect of the type of solvent on the structural and dynamic parameters of polyurethane-styrene-co-acrylonitrile blends. *Polymer Science. Series A*, 2014, vol. 56, no. 4, pp. 472 – 479.
 19. Ol'khov A.A., Karpova S.G., Lobanov A.V., Tyubaeva P.M., Gol'tsova L.I., Kucherenko E.L., Iordanskii A.L. Ultrathin poly(3-hydroxybutyrate) fibers modified with the iron(III) complex of tetraphenylporphyrin. *Fibre Chemistry*, 2017, vol. 49, iss. 3, pp. 217 – 221.
 20. Tertysnaya Y.V., Shibryaeva L.S. Degradation of poly(3-hydroxybutyrate) and its blends during treatment with uv light and water. *Polymer Science. Series B*, 2013, vol. 55, no. 3 – 4, pp. 164 – 168.

*Статья поступила в редакцию — 23.07.2019 г.
после доработки — 14.10.2019 г.
принята к публикации — 16.10.2019 г.*

Ольхов Анатолий Александрович — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (119991, Москва, ул. Косыгина 4), кандидат технических наук, доцент, и.о. заведующего лабораторией, старший научный сотрудник; Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова (117997, Москва, Стремянный пер., 36) ведущий научный сотрудник; Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля Российской академии наук (119334, Москва, ул. Косыгина 4), научный сотрудник, специалист в области физикохимии, технологии и переработки полимеров и композитов. E-mail: aolkhov72@yandex.ru.

Карпова Светлана Геннадьевна — Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля Российской академии наук (119334, Москва, ул. Косыгина 4), старший научный сотрудник, специалист в области физикохимии полимеров и композитов. E-mail: karpova@sky.chph.ras.ru.

Тюбаева Полина Михайловна — Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля Российской академии наук (119334, Москва, ул. Косыгина 4), аспирант; Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова (117997, Москва, Стремянный пер., 36), инженер центра коллективного пользования, специалист в области физикохимии и электроформования биополимеров. E-mail: polina-tyubaeva@yandex.ru.

Жулькина Анна Львовна — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (119991, Москва, ул. Косыгина 4), научный сотрудник, специалист в области физикохимии полимеров. E-mail: annazhulkina@gmail.com.

Зернова Юлия Николаевна — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (119991, Москва, ул. Косыгина 4), научный сотрудник, специалист в области физикохимии полимеров. E-mail: annazhulkina@gmail.com.

Иорданский Алексей Леонидович — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (119991, Москва, ул. Косыгина 4), доктор химических наук, главный научный сотрудник, специалист в области физикохимии полимеров и композитов. E-mail: aljordan08@gmail.com.

Influence of ozone and UV on the structure of fibrous materials based on poly (3-hydroxybutyrate) and polylactide

**A. A. Olkhov, S. G. Karpova, P. M. Tyubaeva, A. L. Zhulkina,
Yu. N. Zernova, A. L. Iordanskii**

Electrospinning yielded ultrafine fibers based on mixtures of biodegradable polyesters: poly- (3-hydroxybutyrate) and polylactide. Using optical microscopy, it was shown that mixed fibers, depending on the composition, have different diameters and geometries. Using the EPR and DSC methods, the structure of the crystalline and amorphous regions of the fibers was analyzed. The introduction of 10 – 70 % polyhydroxybutyrate into the polylactide matrix leads to a sharp increase in molecular mobility, but the concentration of the radical in the amorphous regions decreases sharply. With an increase in the concentration of PHB in the mixture (more than 70 %), a decrease in molecular mobility is observed. Studies of the state of the polymer matrix for the first time made it possible to interpret at the supramolecular level the effects of ozone and UV on the structural and dynamic characteristics of PHB / PLA fibers. It was shown that in mixtures the correlation time of the radical is minimal and does not depend on the ratio of polymers in the fiber and the time of exposure to ozone and UV irradiation.

Keywords: poly-3-hydroxybutyrate, polylactide, electrospinning, ultra-thin mixed fibers, structure.

Olkhov Anatoly — Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences (Moscow, 119991, Kosygin str. 4), PhD, associate professor, head of laboratory, senior researcher scientist; Plekhanov Russian University of Economics (Moscow, 117997, Stremyanny per., 36) leading researcher; Emmanuel Institute of Biochemical Physics of the Russian Academy of Sciences (Moscow, 119334, Kosygin str. 4), researcher scientist, specialist in the field of physical chemistry, technology and processing of polymers and composites. E-mail: aolkhov72@yandex.ru.

Karpova Svetlana — Emmanuel Institute of Biochemical Physics of the Russian Academy of Sciences (Moscow, 119334, Kosygin str. 4), senior research scientist, specialist in the field of physical chemistry of polymers and composites. E-mail: karpova@sky.chph.ras.ru.

Tyubayeva Polina — Emmanuel Institute of Biochemical Physics of the Russian Academy of Sciences (Moscow, 119334, Kosygin str. 4), graduate student; Plekhanov Russian University of Economics (Moscow, 117997, Stremyanny per., 36); engineer of the center for collective use, specialist in the field of physical chemistry and electrospinning of biopolymers. E-mail: polina-tyubaeva@yandex.ru.

Zhulkina Anna — Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences (Moscow, 119991, Kosygin str. 4), research scientist, specialist in the field of physical chemistry of polymers. E-mail: annazhulkina@gmail.com.

Zernova Yulia — Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences (Moscow, 119991, Kosygin str. 4), research scientist, specialist in the field of physical chemistry of polymers. E-mail: annazhulkina@gmail.com.

Iordanskii Alexey — Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences (Moscow, 119991, Kosygin str. 4), Dr.Sci (Chem), chief researcher scientist, specialist in the field of physical chemistry of polymers and composites. E-mail: aljordan08@gmail.com.