

На правах рукописи

ТЮБАЕВА Полина Михайловна

**НЕТКАНЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ С АНТИСЕПТИЧЕСКИМИ
СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА И
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА**

Специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

Научный руководитель: кандидат технических наук
Ольхов Анатолий Александрович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Штильман Михаил Исаакович
профессор, заведующий кафедрой биоматериалов, руководитель учебно-научного центра «Биоматериалы» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

кандидат химических наук, доцент
Аржакова Ольга Владимировна
ведущий научный сотрудник кафедры высокомолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Ведущая организация: Федеральное государственное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук»

Защита состоится « » 2020 г. в часов на заседании Диссертационного совета Д 002.039.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук по адресу: 119334, Москва, ул. Косыгина, д. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 38 и на вебсайте <https://biochemphysics.ru/struktura-ibxf-ran/dissertaczionnyij-sovet/razmeshhennyie-dissertacii/dissertacija-tyubaevoj-polinyi-mixajlovnyi.html>

Автореферат разослан « » 2020 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 002.039.01
кандидат химических наук

Мазалецкая Л.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Создание ультратонких и нановолокон на основе биополимеров является актуальным научно-исследовательским направлением. Большой практический интерес представляет производство современных функциональных волокон со специфическими свойствами, которые могут быть обусловлены высоким отношением поверхности к объему отдельного волокна, возможностью модификации его поверхности, регулируемыми физико-механическими характеристиками, особенностями диффузионного транспорта и биорезорбцией в живом организме.

Большой практический интерес представляет производство биполимерных медицинских материалов, которые удовлетворяют требованиям биосовместимости (подходят для контакта с живым организмом) и биодеградации (разлагаются после эксплуатации в окружающей среде), но при этом имеют достаточно высокие эксплуатационные характеристики. Волокна, вырабатываемые различными методами из растворов биополимеров, могут служить для производства широкой линейки таких инновационных материалов и изделий, разработка которых обеспечит задачи импортозамещения, развития Российского производства и соответствует программе «Развитие фармацевтической и медицинской промышленности» на 2013-2020 годы.

Сочетание высоких показателей биосовместимости, биодеградации и эксплуатационных характеристик позволяют рассматривать природный биополимер – полигидроксибутират, как один из наиболее перспективных биомедицинских полимеров для разработки и исследования волокнистых материалов. В настоящее время ультратонкие биополимерные волокна и изделия на их основе активно применяются в клеточной инженерии, разделительных и фильтрационных процессах, при создании армированных композитов, в электронике, сенсорной диагностике и в ряде других инновационных областей. Большой научный и практический интерес представляет исследование процесса введения в состав формовочного раствора бактерицидных и технологических добавок, что существенно расширяет возможности применения биополимерных волокон, так как позволяет ввести в рецептуру биосовместимую технологическую антисептическую добавку без ущерба эксплуатационным характеристикам материала.

На основании вышеизложенного была сформулирована **цель диссертационной работы** – установление закономерностей влияния различных факторов на структуру и свойства материала, образованного из ультратонких волокон полигидроксибутирата, и разработка нетканого материала на основе биоразлагаемого и биосовместимого полимера для применения в медицине.

Для достижения этой цели решались следующие **задачи**:

1. Получить нетканые материалы из биополимера полигидроксибутирата с комплексом заданных свойств методом электроформования.
2. Установить влияние технологических режимов на структуру и свойства полученных материалов и установить механизмы дефектообразования.
3. Выявить достоинства и недостатки нетканых полимерных материалов, полученных методом электроформования, подобрать оптимальные технологические режимы.
4. Разработать комплекс методов, направленных на подготовку нетканого материала к медицинскому применению за счет обеспечения противомикробных свойств и

эффективных способов стерилизации и обеззараживания без ущерба эксплуатационным характеристикам материала.

5. Установить влияние функциональных добавок-сенсибилизаторов – тетрафенилпорфирина и его металлокомплексов на структуру и свойства полимерных волокон, применяемых для получения нетканого материала.

Научная новизна исследования состояла в том, что:

1. Впервые методом электроформования из полимерного раствора получены ультратонкие волокнистые материалы на основе полигидроксибутирата, модифицированные металлокомплексами тетрафенилпорфирина, с устойчивым высоким антибактериальным эффектом.

2. Впервые разработан эффективный технологический режим стерилизации озоном нетканых ультратонких волокнистых материалов на основе полигидроксибутирата, приводящий к улучшению эксплуатационных характеристик.

3. Впервые изучено влияние озона на надмолекулярную структуру ультратонких волокон полигидроксибутирата. Показано, что ключевую роль в сорбции озона и кинетике процесса озонирования играет степень анизотропии нетканого волокнистого материала.

4. На основе структурно-динамических исследований и сочетания методов микроскопии, электронного парамагнитного резонанса, дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеноструктурного анализа, установлено, что введение малых концентраций комплексов металл-тетрафенилпорфирина приводит к росту кристаллической и уплотнению аморфной фаз волокон полигидроксибутирата. Выявлено, что надмолекулярная структура модифицированных волокон находится в неравновесном состоянии, характеризуемом наличием напряженных участков макромолекул. Степень неравновесности зависит от концентрации комплексов.

5. Впервые показана динамика изменений в надмолекулярной структуре ультратонких волокон полигидроксибутирата при воздействии агрессивных внешних факторов, таких как УФ облучение, повышенная температура, вода и озон.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Разработан способ получения методом электроформования ультратонких волокон для медицины на основе биополимера – полигидроксибутирата с возможностью модификации эксплуатационных характеристик.

2. Установлены закономерности влияния комплексов порфирина на структуру и свойства биополимера – полигидроксибутирата.

3. Впервые получены материалы с высокой антимикробной активностью и улучшенными эксплуатационными характеристиками с использованием малых концентраций эффективной технологической добавки – комплекса порфирина с трехвалентным железом.

4. Изучено влияние различных методов стерилизации на структуру и свойства биополимера – полигидроксибутирата.

5. Показано, что наилучшую эффективность обеспечивает стерилизация нетканых волокнистых материалов на основе биополимера – полигидроксибутирата с применением газообразного озона.

Практическая значимость работы. Разработана технология создания функциональных нетканых материалов на основе модифицированных ультратонких волокон ПГБ, обладающих антимикробным эффектом. Установлены оптимальные

режимы и способ стерилизации нетканых материалов медицинского назначения, улучшающие их эксплуатационные характеристики. Полученные в данной работе волокнистые материалы являются новым типом полимерных соединений с бактерицидными свойствами. Это обуславливает актуальность и целесообразность создания биополимерных волокнистых матриц с металлокомплексами порфиринов для изготовления средств дезинфекции в отношении условно-патогенных и патогенных микроорганизмов.

Личный вклад автора. Авторский вклад состоял в постановке и формулировании цели и задач работы, планировании, проведении эксперимента, анализе и интерпретации полученных экспериментальных результатов, систематизации, оформлении полученных данных и подготовке к публикации научных статей и диссертационной работы, представлении результатов на конференциях.

Достоверность результатов, полученных в работе, определяется надежностью и апробированностью экспериментальных методик, применением комплекса современных методов исследования, многократной повторяемостью испытаний.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на конференциях и семинарах: Молодежная школа-конференция «Химия, физика, биология, пути интеграции» (Москва, Россия, ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, 2019), Ежегодная молодежная конференция ИБХФ РАН - ВУЗЫ «Биохимическая физика», (Москва, Россия, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019), Петряновские и Фуксовские чтения (Москва, Россия, НИФХИ им. Карпова, 2015), International Conference on «Times of Polymers and Composites: From Aerospace to Nanotechnology» (Неаполь, Италия, 2016), International Conference on Competitive Materials and Technology Processed (Мишкольц, Венгрия, 2016), Всероссийская конференция Школы молодых ученых «Синтез, структура и динамика молекулярных систем» (Марий Эл, Россия, 2018), Международная конференция «Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций» (Екатеринбург, Россия, 2018), Международный научно-практический форум «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, научноемкие технологии и материалы» (Иваново, Россия, 2017, 2018), Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Современные технологии и материалы новых поколений» (Томск, Россия, 2017), Международная конференция «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» (Томск, Россия, 2017, 2018), Всероссийская конференция: «Структура и динамика молекулярных систем» (Йошкар-Ола, Россия, 2017), Всероссийская конференция молодых ученых – механиков (МГУ, Сочи, Россия, 2018), Всероссийская конференция молодых ученых – химиков (ННГУ, Нижний Новгород, Россия, 2019), International conference «Biocatalysis. Fundamentals and applications» (Санкт-Петербург, Россия, 2019), Всероссийская конференция по озону «Озон и другие экологически чистые окислители» (МГУ, Москва, Россия, 2019), VI международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Туапсе, Россия, 2019).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 37 печатных работы, включая 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 2 патента.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка литературы из 193 наименований. Общий объем работы: 152 страниц, включая 66 рисунков и 25 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и основные задачи, показаны теоретическая и практическая значимость, а также научная новизна выносимых на защиту положений.

В первой главе проведен анализ литературы в области биополимерных материалов, медицинского назначения, в том числе для изготовления нетканых материалов.

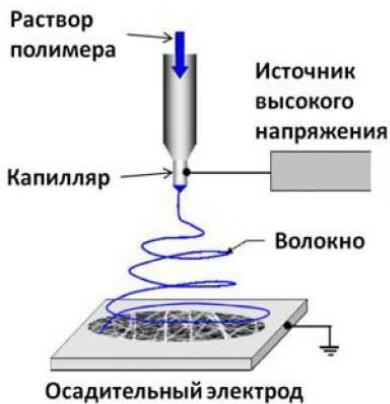


Рисунок 1. Схема метода электроформования [1].

методов получения нетканых материалов с различными свойствами на основе биополимеров.

В работе обобщены ключевые факторы, которые определяют требования к полимерам медицинского назначения, охарактеризованы достоинства такого класса высокомолекулярных соединений природного происхождения, как полиоксиалканоаты, в частности изучены характеристики и особенности представителя этого класса, как полигидроксибутират (ПГБ). Подробно рассмотрены особенности процессов получения нетканых материалов широкого назначения на основе биополимеров и их важнейшие характеристики. Проанализированы теоретические основы, актуальные тенденции и специфика технологического исполнения

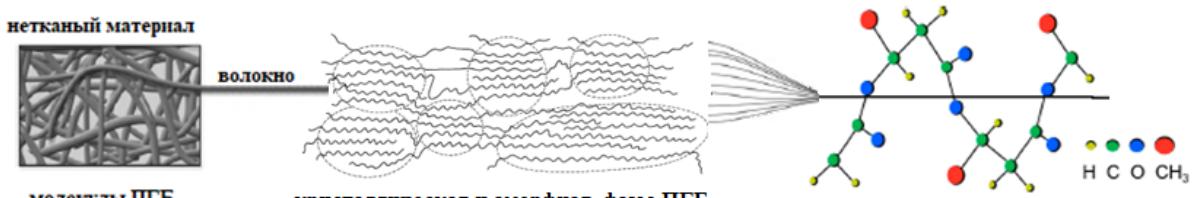


Рисунок 2. Иерархия структурной организации материала на основе ПГБ, полученного методом электроформования.

Большое внимание уделено рассмотрению метода электроформования (ЭФ), как наиболее перспективному для производства ультратонких функциональных волокон на основе биополимеров и различных модифицирующих добавок. Схема метода представлена на Рисунке 1 [1].

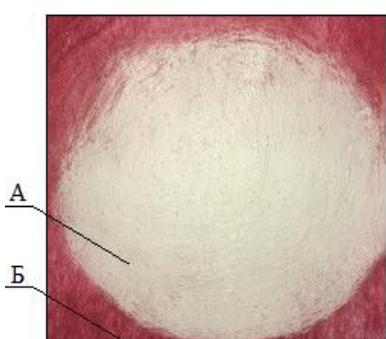
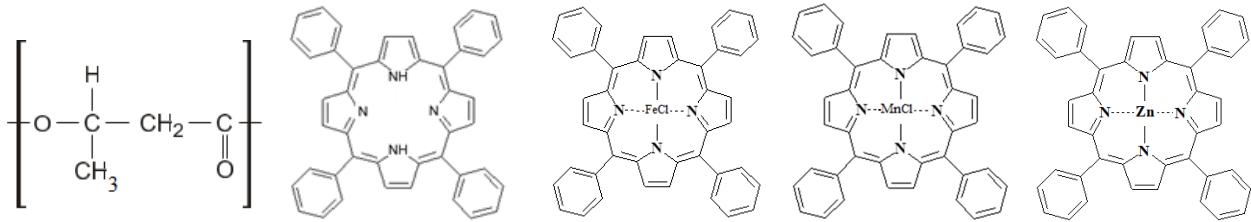


Рисунок 3. Нетканый волокнистый материал на основе ПГБ (А) на полимерной подложке (Б).

Существует множество конструктивных решений, которые позволяют получать продукцию со специальными свойствами. Особое внимание в первой главе обращено на процесс формирования ключевых свойств нетканого материала медицинского назначения

на разных уровнях его организации. Пример иерархии структуры такого материала приведен на Рисунке 2. Рассмотрены виды добавок, применяемые для дополнительной модификации свойств нетканых материалов.

Во второй главе описаны материалы и методы исследования. Основными объектами в работе были нетканые материалы (Рисунок 3), полученные методом электроформования на основе биополимера – ПГБ (Рисунок 4, А) с введением модифицирующих добавок: порфирина (Рисунок 4, Б) и его комплексов с металлами: трехвалентным железом (Рисунок 4, В), марганцем (Рисунок 4, Г), цинком (Рисунок 4, Д).



А.

Б.

В.

Г.

Д.

Рисунок 4. Структурные формулы ПГБ (А) и модифицирующих добавок: порфирина (Б) и комплексов порфирина с металлами: трехвалентным железом (В), марганцем (Г), цинком (Д).

В работе использовался полимер ПГБ серии 16F, полученный методом микробиологического синтеза компанией BIOMER (Германия). Средневязкостная молекулярная масса ПГБ составляла 2.06×10^5 Да, плотность 1.248 г/см³, температура плавления 177 °С, степень кристалличности 59%. Формовочные растворы приготовлены на основе ПГБ с добавками порфирина и комплексов порфирина с металлами в растворителе – хлороформе марки «ХЧ» при температуре 60 °С. Растворы смешаны и гомогенизированы с применением магнитной мешалки, ультразвуковой ванны-диспергатора. Концентрация ПГБ в растворе 7 масс. %, содержание добавок 1, 3 и 5 масс. % относительно массы ПГБ.

Оценка характеристик формовочных растворов проводилась путем измерения электропроводности методом кондуктометрии и вязкости методом вискозиметрии. Морфологические характеристики нетканых материалов оценивались по результатам анализа геометрии и структурной организации волокон в материале по сериям микрофотографий, подготовленных на основе методов сканирующей электронной (микроскоп Hitachi TM-3000) и оптической микроскопии (микроскоп Микромед ПОЛАР 3). Надмолекулярная структура волокон исследовалась путем анализа кристаллической фазы методами дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC 214 Polyma NETZSCH, при скорости нагрева 10 К/мин), рентгеноструктурного анализа (система мало- и широкоуглового рассеяния рентгеновского излучения S3-Micropix Necus, при длине волны 1.542 Ангстрем) и анализа структуры аморфной фазы методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (автоматизированный спектрометр ЭПР-В, с использованием спинового зонда – нитроксильного радикала «ТЕМПО»). Мониторинг эксплуатационных свойств нетканых материалов проводилась на основе оценки физико-механических свойств материалов методом механического анализа (в соответствии с ГОСТ Р 53226-2008) и оценки антимикробной активности методом счетного микробиологического теста (в соответствии с международным стандартом ASTM E2149). Анализ химического состава материалов проводилась методом инфракрасной спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (Lumos BRUKER, на алмазном кристалле).

Третья глава посвящена обсуждению результатов исследования структуры и свойств ультратонких волокон, полученных методом электроформования на основе биополимера ПГБ, изменению характеристик волокон в зависимости от введения в рецептуру формовочного раствора с содержанием малых концентраций добавок порфирина или металлопорфирина.

В четвертой главе изучено влияние различных методов стерилизации на свойства нетканых материалов, представлено подробное рассмотрение результатов исследования влияния озона на полимерные волокнистые материалы и изделия медицинского назначения на основе полигидроксибутират, показан возможный механизм реакции окисления озоном молекул полимера, определены физико-механические, теплофизические и структурные характеристики материалов и их изменение под влиянием озона в качестве стерилизующего агента.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ морфологии и макрохарактеристик волокон позволяет оценить эффективность ЭФ процесса. Установлено, что многие дефекты на поверхности волокна, упругую усадку, склеивание волокон при отверждении струи на электроде, можно предотвратить посредством регулирования параметров процесса формирования нетканого материала, что также позволяет получать волокнистый слой с заданными эксплуатационными характеристиками.

Существенное влияние на морфологию и геометрию волокон оказывают: 1. свойства формовочных растворов: электропроводность, гомогенность, вязкость; 2. внешние факторы: влажность, температура, атмосферное давление; 3. условия ЭФ процесса: конструктивные решения установки (капилляр, расстояние между электродами, конструкция ячейки для раствора), напряжение, давление, инжекторная скорость струи.

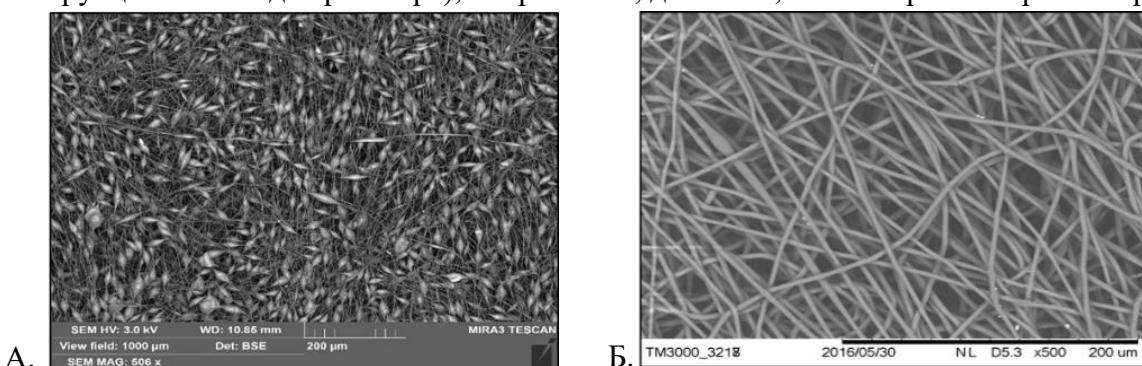


Рисунок 5. Микрофотографии нетканых материалов на основе ПГБ, полученные при одинаковых условиях: А – без добавки, Б – с 1% комплекса порфирина с трехвалентным железом.

В работе установлено существенное влияние модифицирующих добавок на электропроводность и вязкость формовочного раствора. Изменение значений этих показателей оказывает влияние на характер формирования конуса Тейлора (Рисунок 1) в процессе движения струи от капилляра до осадительного электрода.

На Рисунке 5 показан пример влияния добавки на основе комплекса порфирина с трехвалентным железом на характер образования неоднородности волокон в материале, вырабатываемом при одинаковых условиях. Установлено, что происходит

совершенствование структуры и снижение числа микродефектов, утолщений, спаек и разрывов (Рисунок 5, А) при использовании в рецептуре 1% модифицирующей добавки – комплекса порфирина (Рисунок 5, Б).

Все полученные в работе нетканые материалы были классифицированы в соответствии с основными параметрами макроструктуры (взаимной ориентации волокон в слое материала) на три основных типа распределения: равномерное, среднее, хаотичное. Характер распределения существенно влияет на эксплуатационные характеристики материалов в изделии, определяет область и потенциальные возможности применения. В качестве критериев для классификации материалов были выбраны ключевые параметры структурной организации волокон в материале: удельная плотность волокон структуры, индекс ориентации волокон, средний диаметр волокон (Таблица 1). Установлено, что характер укладки ПГБ волокон в материале может быть задан за счет изменения ключевых технологических параметров ЭФ процесса: давления газа на формовочный раствор, напряжения на электродах.

Таблица 1. Показатели структурной организации волокон в нетканом материале на основе ПГБ.

Основные параметры макроструктуры	Характер распределения волокон		
	равномерное	среднее	хаотичное
Индекс ориентации волокон, ϕ ($\Delta \pm 2\%$)	0.74	0.67	0.36
Средний диаметр волокон d , мкм ($\Delta \pm 0,2$ мкм)	8.6	8.1	9.2
Основные технологические параметры			
Давление, кгс/см ²	менее 10	15-30	Более 30
Напряжение, кВ	16-18	18-20	20-24

Из Рисунка 6 видно, что при равномерной укладке волокон разброс в значениях диаметров волокон существенно меньше, чем при хаотичной укладке.

Характер укладки волокон прежде всего связан с условиями процесса ЭФ. Во многом укладка волокон определяется особенностями формования отдельного волокна, его равномерностью по длине, так как менее равномерные волокна с большим разбросом диаметров отверждаются с различной скоростью, формируют склейки, а находясь на стадии дрейфа укладываются с большим числом витков, что ведет к большей перепутанности и извитости волокон в материале. В ходе исследования структурных особенностей данных материалов было установлено, что с уменьшением средних диаметров волокон возрастает кривизна, степень извитости и плотность упаковки волокон. Это приводит к возрастанию деформации разрыва. Перечисленные характеристики макроструктуры нетканых материалов в целом позволяют достаточно точно оценить среднее расстояние между волокнами в нетканом материале, плотность и

характер их укладки, средние диаметры, отклонения от средних значений, однородность на единице площади и наличие дефектов. Воспроизводимость полученных в данной работе материалов не превышала 10%.

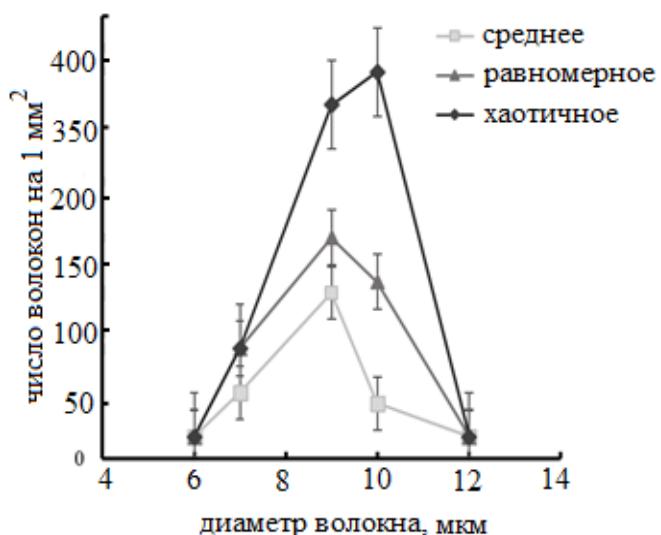


Рисунок 6. Зависимость распределения средних диаметров волокон ПГБ от их числа на единицу площади 1 мм².

фазы волокон ПГБ характеризуется: долей аморфной фазы в структуре материала <40%, где доля более плотных областей ~94%, доля менее плотных областей ~6%. Это соотношение сохраняется и при изменении степени кристалличности ПГБ.

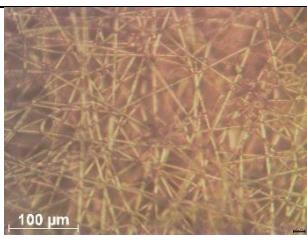
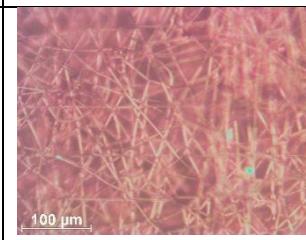
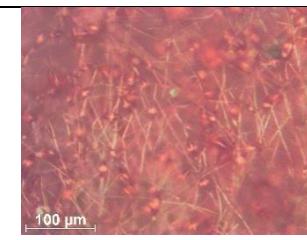
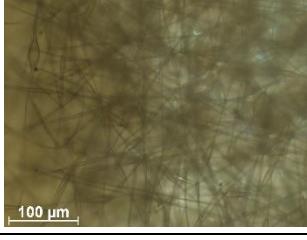
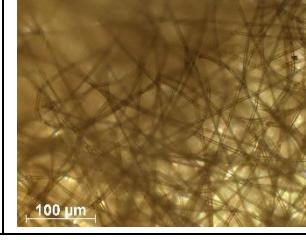
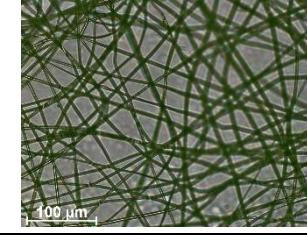
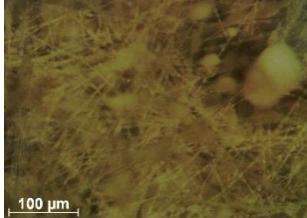
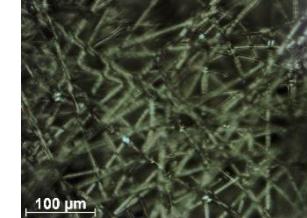
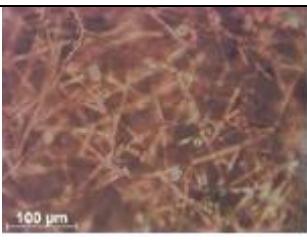
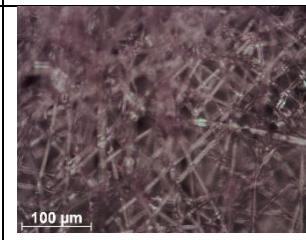
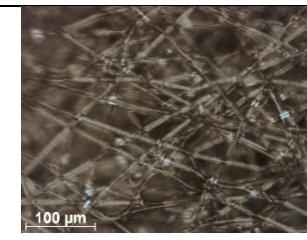
Нетканые материалы на основе ПГБ, модифицированные соединениями порфиринов были получены по той же методике, что и волокна ПГБ. Анализ полученных нетканых материалов проводился в несколько этапов на различных уровнях структурной организации. Морфология и макроструктура волокон существенно менялась под влиянием соединений порфирина. В Таблице 2 приведены микрофотографии образцов в отраженном свете при увеличении в 200 раз. В работе было показано, что малые концентрации веществ разной химической природы способны оказывать существенное влияние на формирование морфологии полимерного волокна (диаметр, наличие микродефектов, утолщений по длине волокна). Различия в формировании структуры волокна в первую очередь зависят от вязкости и электропроводности формовочного раствора, а также могут быть обусловлены влиянием соединений порфирина на процесс кристаллизации на этапе формирования волокон ПГБ и преимущественной ориентации макромолекул под действием физических сил в процессе ЭФ, включая гравитационные, кулоновские, электрические силы, вязкоупругое напряжение, поверхностное натяжение и сопротивление воздуха.

Как следует из полученных данных (Таблица 2, строка 1), ТФП может служить эффективной модифицирующей добавкой при концентрации 1% и 3%. При введении 1% и 3% ТФП в формовочный раствор ПГБ существенно сокращается число дефектов, средние диаметры волокон лежат в диапазоне от 4 до 7 мкм, в то время, как введение 5% ТФП существенно ухудшает морфологию волокон ввиду образования большого числа гетерогенных образований в структуре.

В работе было исследовано надмолекулярное строение ПГБ в волокнах материала. В зависимости от влияния внешних факторов и условий ЭФ могут быть получены образцы нетканого материала на основе ПГБ с колебанием степени кристалличности от 57 до 64%. Морфология кристаллической фазы волокон ПГБ характеризуется размером кристаллитов ~10 Å; величиной большого периода ~60 Å; степенью кристалличности (включая неориентированные кристаллические образования) ~60%, где доля организованных кристаллитов ~36%, в то время, как морфология аморфной

Комплекс FeClTФП может служить эффективной технологической добавкой, причем с ростом концентрации данного комплекса увеличивается равномерность волокон (Таблица 2, строка 2). FeClTФП существенно повышает электропроводность формовочного раствора без влияния на вязкость, комплекс способствует получению наиболее равномерных волокон.

Таблица 2. Микрофотографии нетканого волокнистого материала на основе ПГБ с комплексами порфиринов с металлами при увеличении в 200 раз.

№		ПГБ с комплексом тетрафенилпорфирина (ТФП)		
1	1%	3%	5%	
				100 µm
ПГБ с комплексом тетрафенилпорфирина и трехвалентного железа (FeClTФП)				
2	1%	3%	5%	
				100 µm
ПГБ с комплексом тетрафенилпорфирина и марганца (MnClTФП)				
3	1%	3%	5%	
				100 µm
ПГБ с комплексом тетрафенилпорфирина и цинка (ZnTФП)				
4	1%	3%	5%	
				100 µm

Введение 1% FeClTФП позволяет получить средний диаметр волокон: от 1.5 до 6 мкм, с редкими включениями дефектов ~10 мкм, в то время, как введение 3% и 5% FeClTФП способствует формированию очень равномерных волокон со средним диаметром от 3 до 4 мкм.

Комплекс MnClTFP может служить эффективной бактерицидной добавкой, однако, его присутствие негативно сказывается на морфологии волокон (Таблица 2, строка 3). Введение 1% MnClTFP не позволяет получить удовлетворительное качество материала. Введение 3% и 5% MnClTFP позволяет получить волокна со средним диаметром в диапазоне от 3 до 14 мкм, к тому же недостаточная электропроводность и низкая вязкость ведут к образованию микродефектов: подтеков, склеек, спаек и других дефектов.

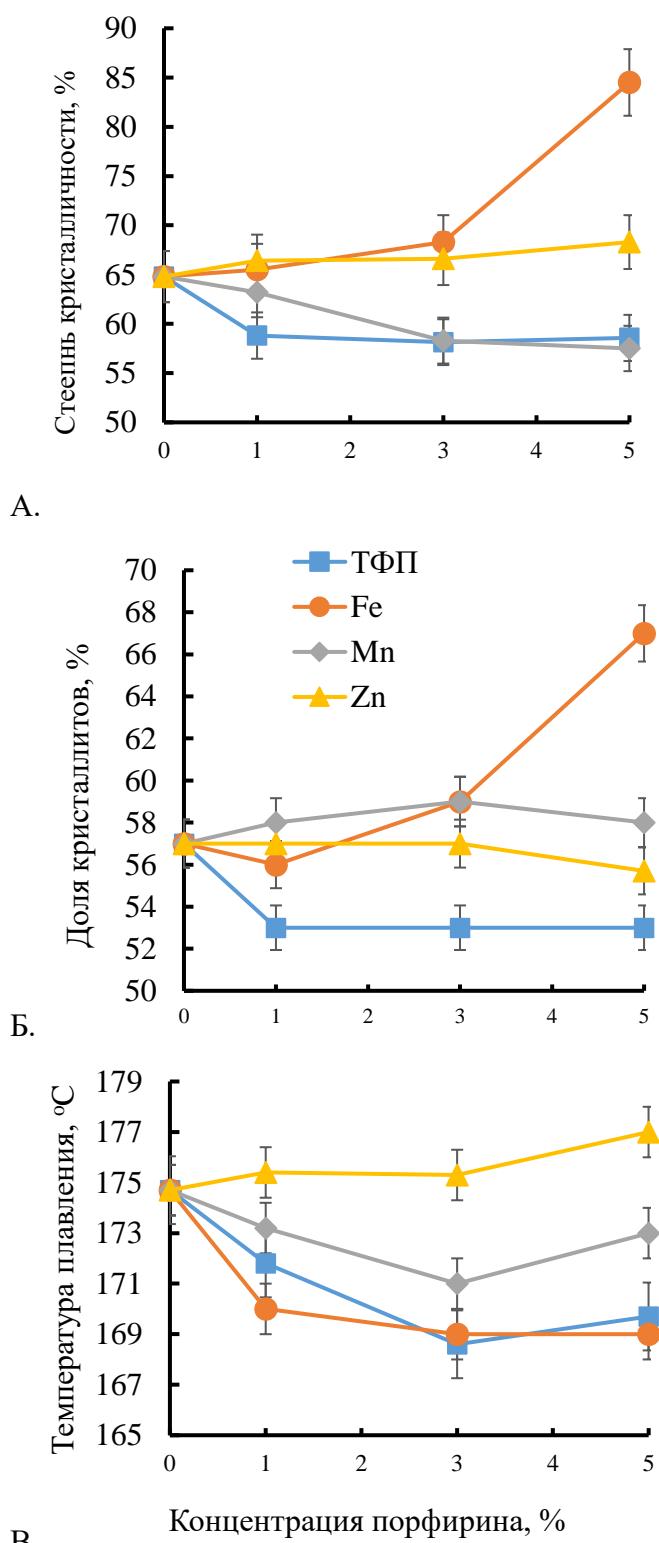


Рисунок 7. Изменение теплофизических характеристик в зависимости от вида и концентрации добавки: А – степень кристалличности, Б – доля кристаллитов, В – температура плавления.

большинства нетканых материалов изменения степени кристалличности, оцениваемые методами ДСК и РСА, отличались (на 7-17%). В качестве основной причины такого

Комплекс цинка с тетрафенилпорфирином (ZnTFP) является эффективной технологической добавкой, существенно повышая электропроводность формовочного раствора, обеспечивая более равномерное вытягивание капли формовочного раствора в волокнообразующую струю. Это позволяет при 1% ZnTFP получать ровные, гладкие волокна, со средним диаметром от 5 до 12 мкм, при 3% ZnTFP со средним диаметром: от 5 до 8 мкм, при 5% ZnTFP со средним диаметром: 7 мкм (Таблица 2, строка 4). При повышении напряжения на электроде становится возможным очень точно задавать регулярность и равномерность укладки волокон, так как баланс электропроводности и вязкости системы при 5% добавки позволяет увеличивать диаметр траектории движения струи, а также исключить ее расщепление.

В работе рассматривались изменения в надмолекулярной структуре ПГБ в зависимости от концентрации каждой из добавок. Следует отметить, что для

различия высказано предположение о том, что степень кристалличности (по методу ДСК) представлена отношением энталпии плавления образца и энталпии плавления идеального кристаллита ПГБ, которая составляла 140 Дж/г, а доля кристалличности (по методу РСА) получена на основе анализа рентгенограмм, характеризующих размер и взаимное расположение кристаллитов в ПГБ. Так в первом случае, вклад в степень кристалличности вносят и паракристаллиты, и дефектные плохо ориентированные кристаллические образования, и складки цепей макромолекул на границе аморфной и кристаллической фаз, в то время, как доля кристалличности показывает долю наиболее хорошо упорядоченных макроцепей, образующих кристаллиты ПГБ. Результаты представлены на Рисунке 7: данные по изменению степени кристалличности (Рисунок 7, А) и доли кристаллитов (Рисунок 7, Б). Измерения проводились методами ДСК и РСА. Тенденции в изменении этих показателей совпадают для ТФП и FeCl₃TFP. Для комплексов же марганца и цинка с ТФП изменения менее заметны, характер зависимостей противоположен. Эти результаты согласовываются с данными по изменению асимметрии пиков плавления материалов.

Время корреляции спинового зонда, позволявшее судить об изменениях в структуре аморфной фазы, изменялось по-разному для всех добавок (Рисунок 8). Использование спинового зонда позволяло оценивать состав и структуру рыхлой и плотной областей полимера, поскольку метод ЭПР основан на исследовании характера и скорости вращения зонда в аморфных участках полимерной матрицы.

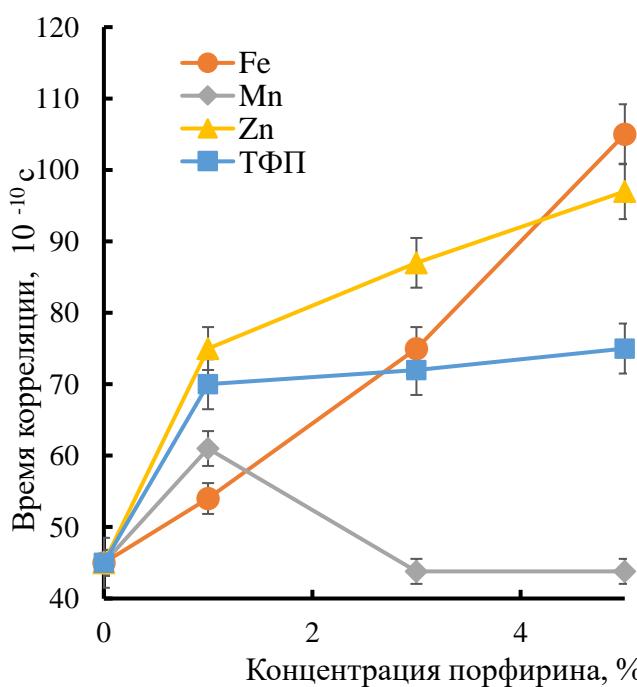


Рисунок 8. Изменение времени корреляции спинового зонда в аморфной фазе в зависимости от концентрации и вида добавки.

кристаллизации. Однако при увеличении концентрации количество новых кристаллитов не возрастает, так как ТФП, вероятно, образует ассоциаты.

Ассоциаты комплексов могут располагаться на границе аморфной и кристаллической фаз, уплотняя аморфную фазу и затрудняя подвижность спинового зонда и уплотняя аморфную фазу, в то время, как в изменениях температуры плавления лучше

В случае с ТФП тенденции в изменении кристалличности и уплотнения аморфной фазы имели противоположный характер: степень кристалличности, также, как и доля кристаллитов по фибрillе снижалась на 4% и далее менялась незначительно, плотность аморфной фазы резко возрастала и продолжала плавно увеличиваться. Одновременно с этим происходило снижение температуры плавления более, чем на 3-5 °C, что может свидетельствовать о способности ТФП при данных концентрациях выступать в качестве центра

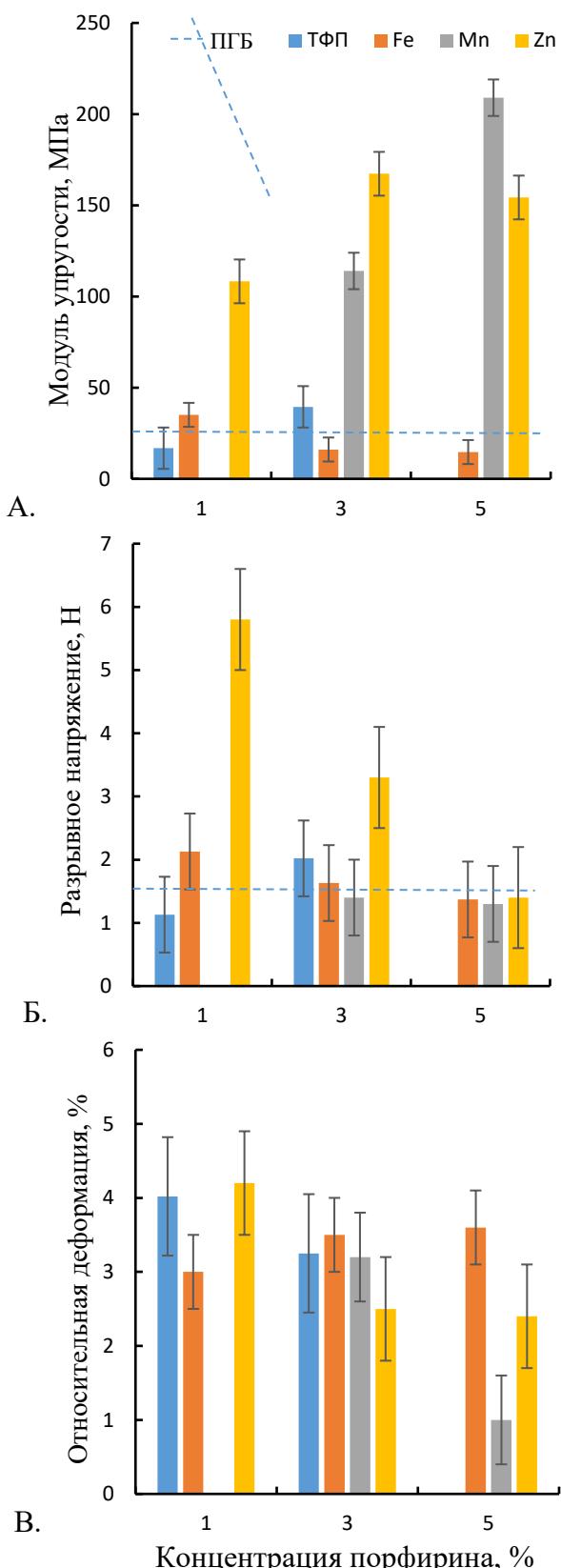


Рисунок 9. Изменение физико-механических характеристик в зависимости от концентрации и вида добавки: А – модуля упругости, Б – разрывного напряжения, В – относительной деформации.

заметен вклад таких ассоциатов, которые способствуют плавлению ПГБ при более низкой температуре по сравнению с исходной.

Изменения в кристаллической фазе ПГБ при введении комплексов порфирина с марганцем и цинком имеют схожую тенденцию, которая согласуется и с характером

изменения пиков плавления (показателем асимметрии). Введение ZnTФП приводит к плавному росту степени кристалличности по мере увеличения концентрации добавки в пределах 2-4%, доля кристаллитов до введения 5% комплекса цинка не меняется. Введение

1-3% комплекса цинка ведет к росту температуры плавления на 1.5 °C, а введение 5%, на 3 °C, что указывает на возможную роль ZnTФП в качестве центра кристаллизации. Кристаллиты мешают росту друг друга и формируют дефектные и плохо ориентированные образования при 5% концентрации ZnTФП, влияние дефектов заметно в изменениях значений степени кристалличности, но не проявляется в значениях доли ориентированных кристаллитов. Это предположение согласуется с плавным ростом времени корреляции, которое указывает на то, что ZnTФП располагается в аморфной фазе, уплотняя ее за счет образования новых полукристаллических структур. Показатель асимметрии пика имеет уширение, то есть доля дефектных кристаллитов и паракристаллитов плавно растет, при этом доля ориентированных кристаллитов снижается с 0.34 до 0.31.

Введение MnClTФП ведет к плавному снижению степени кристалличности до 7% при концентрации комплекса 3-5%, в то время, как доля кристаллитов возрастает на 2.5% при введении 3-5% комплекса. Значения

на 1%, что может указывать на большее число регулярных и упорядоченных кристаллитов в надмолекулярной структуре ПГБ. Это предположение согласуется с данными показателя асимметрии пиков плавления, где доля ориентированных кристаллитов увеличивается до 0.43-0.45 (максимум на 3%), а сам пик становится очень симметричным. То есть введение 3% комплекса марганца способно улучшать кристаллизацию, причем ввиду хорошего межмолекулярного взаимодействия, добавка равномерно распределяется в растворе и комплекс выступает в качестве центра кристаллизации. При дальнейшем росте концентрации кристаллы могут мешать друг другу и максимум сохраняется при 3%. Это предположение согласуется с изменениями температуры плавления, где минимум приходится на 3%.

В ходе изучения влияния комплексов порфиринов на физико-механические свойства композиций, найдено, что присутствие комплексов порфирина приводит к заметным различиям физико-механических свойств. Причины этих эффектов связаны как с влиянием добавки на надмолекулярную структуру ПГБ, так и с изменениями формовочных свойств растворов в зависимости от выбранного соединения порфирина и его концентрации. По прочностным характеристикам все полученные материалы, которые исследовались в соответствии с ГОСТ Р 53226-2008 «Полотна нетканые. Методы определения прочности», можно разделить на две категории: удовлетворительные и неудовлетворительные. Согласно существующим требованиям к эксплуатационным характеристикам нетканых материалов, разрывное напряжение и относительная деформация ЭФ волокон ПГБ являются достаточными для применения в медицинских целях, поэтому данные значения были выбраны как минимальные пороговые. Характеристика модуля упругости была напрямую связана с эластичностью материала и его способностью выдерживать повторные воздействия на изгиб и сжатие, восстанавливая форму. На Рисунке 9 приведены результаты физико-механических испытаний.

При рассмотрении данных по модулю упругости (Рисунок9, А) стоит обратить внимание на то, что полученные нетканые материалы четко делятся на две группы: неэластичные (жесткие образцы с модулем до 50 МПа) и очень эластичные (мягкие образцы, модуль упругости которых превышает 100 МПа). Такое существенное отличие – (более чем в два раза) может быть обусловлено свойствами формовочного раствора, которые позволяют получать достаточно гладкие, ровные поверхности волокон, способных легко смещаться относительно друг друга, создавая общую упругость всей системы.

В работе было установлено отсутствие постоянства свойств материала, полученного на основе ТФП и ПГБ. Ввиду своей химической природы ТФП способствует деградации материала в период хранения. В течение 6 месяцев с момента выработки степень кристалличности образцов постепенно снижалась, в среднем на 3-5% каждые 25 дней, так и не достигнув плато. Это создает затруднения в эксплуатации. Прочностные характеристики ПГБ с 5% ТФП было невозможно оценить ввиду его высокой хрупкости. Система формовочного раствора была недостаточно вязкой, формуемые волокна не успевали отверждаться, электропроводность была недостаточно высокой, что приводило к формированию утолщений в виде «бус» на поверхности волокон. Эти плохо отверженные зоны склеивались между собой и делали материал непригодным для эксплуатации (неотделим от подложки, крошился и рассыпался), хотя это и не оказало заметного эффекта на надмолекулярную организацию ПГБ.

ПГБ с 1% MnCITФП также был неотделим от подложки. Следует отметить, что недостаточная электропроводность формовочного раствора препятствовала отверждению волокон в период формования, они формировали на поверхности электрода подтеки и склейки. В отличие от ТФП, введение 1% MnCITФП оказалось существенное влияние, как на морфологию, так и на организацию надмолекулярной структуры ПГБ. Добавка MnCITФП при малой концентрации являлся центром активной кристаллизации, что подтверждается уплотнением аморфной фазы более чем на 30%, которое исчезало с ростом концентрации MnCITФП. Вполне вероятно, что кристаллы начинали быстро расти еще на стадии отверждения струи формовочного раствора, мешая друг другу образовывать упорядоченную структуру. Это предположение подтверждается результатами РСА, из которых было видно, что максимальный размер кристаллитов был достигнут при 1% добавки, увеличившись на 20% по сравнению с исходным, при введении 3% MnCITФП увеличение составило 10 %, а введение 5% MnCITФП не привело к изменению по сравнению с исходным размером.

По влиянию на разрывную нагрузку неудовлетворительные результаты показали все концентрации MnCITФП, а также 1% и 5% ТФП. Следует отметить, что высокое содержание всех комплексов порфирина (5%) ведет к снижению разрывной нагрузки, которую выдерживает материал. При рассмотрении данных по относительной деформации, неудовлетворительные результаты показали 1% FeCITФП, 3% и 5% ZnTФП, 3% и 5% ТФП. То есть рост концентрации всех комплексов порфирина, кроме содержащего железо, ведет к общему снижению максимальной длины, на которую материал может быть растянут до необратимого разрушения, в то время, как в присутствии комплексов железа с ростом концентрации наблюдалось небольшое улучшение этого параметра.

Другой важнейшей эксплуатационной характеристикой, которую оценивали в работе, являлась антимикробная активность. Наиболее значимые изменения этого показателя были отмечены для материалов, содержащих комплексы FeCITФП и MnCITФП. В случае присутствия в материале FeCITФП количество жизнеспособных микробных клеток, заселенных на поверхность нетканого материала после экспозиции длительностью 30 минут существенно снизилось: для *S. aureus* в 2.2 раза, для *E. coli* более чем в 90 раз, для *S. typhimurium* в 6 раз, что является подтверждением эффективности применения FeCITФП, как добавки для обеспечения антимикробных свойств. В случае присутствия в материале MnCITФП для *S. aureus* в 2.8 раз, для *E. coli* более чем в 90 раз, для *S. typhimurium* в 4.3 раза, что также является подтверждением эффективности применения MnCITФП в качестве антимикробной добавки. Введение комплекса ZnTФП не показало высокой антимикробной активности в данном эксперименте.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют, что наиболее эффективным для решения поставленных в работе задач следует считать комплекс порфирина с трехвалентным железом при концентрации 3% в качестве добавки в формовочный раствор ПГБ. Данный комплекс позволяет устранить дефекты морфологии волокнистого слоя, повышает электропроводность формовочного раствора позитивно влияя на технологическую составляющую ЭФ, обеспечивает антимикробную активность, положительно влияет на эксплуатационные характеристики, обеспечивает постоянство свойств материала на время хранения. Введение 1% ZnTФП позволяет получать очень

упругие, эластичные и прочные волокна в диапазоне от 5 до 12 мкм. При концентрации от 3% до 5% комплекс ZnTФП может быть рекомендована для решения специфических задач в получении максимально равномерных по диаметрам волокон, но с невысокой прочностью. Для создания медицинских покрытий и многослойных изделий пригодна добавка MnClTФП при концентрациях от 3% до 5%, позволяющая сформировать эластичный слой с низкой прочностью, но с очень высокой антимикробной активностью и высокой пористостью.

Большой научный и практический интерес представляет исследование влияния методов стерилизации на материалы и изделия медицинского назначения и выбор оптимальных режимов обработки материалов, ввиду того, что агрессивное действие температуры, облучения, окислителя наряду с обеззараживанием материала и уничтожением патогенных микроорганизмов, могут привести к существенному ухудшению его свойств. Особенно важна оценка изменения механических и теплофизических характеристик материала под влиянием стерилизующего воздействия, так как именно эти свойства позволяют достоверно оценить динамику изменений, происходящих в материале.

Стерилизация может проводиться физическими (действие высоких температур, давления, ультрафиолетового облучения), механическими (обработка поверхности), химическими (стерилизация газами, химическими растворами), биологическими (применение антибиотиков) методами. В данной работе были выбраны три наиболее доступных, легких в реализации метода стерилизации материалов и изделий из них: воздействие температурой, ультрафиолетом и газообразным озоном.

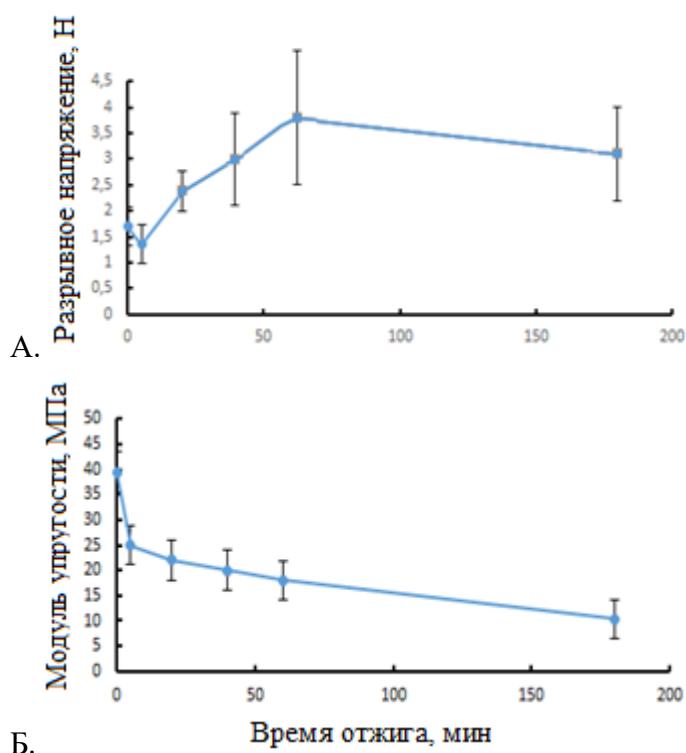


Рисунок 10. Изменение физико-механических свойств в зависимости от времени отжига при 140°C: А – разрывного напряжения, Б – модуля упругости.

Термическая стерилизация полимерных материалов была и остается самым распространенным методом, используемым в клинической практике, поскольку ее преимуществами являются простота в оборудовании, надежность и малое энергопотребление. Рекомендованная температура отжига горячим воздухом, необходимая для гибели всех микроорганизмов, составляет 160°C или 180°C в диапазоне от 1 до 60 мин. Однако, режим, допустимый для обработки материалов на основе волокон ПГБ, ограничен 140°C, что обусловлено началом деструкции полимера. Это ограничение снижает эффективность термической стерилизации в отношении многих термофильных бактерий. В работе было

установлено, что время отжига при 140°C существенно влияет на физико-механические характеристики материалов (Рисунок 10).

Из Рисунка 10 видно, что по мере увеличения длительности отжига падает модуль упругости, а разрывная нагрузка существенно возрастает в течение первых 60 мин обработки. Однако, отжиг, превышающий 40 мин, ведет к неконтролируемому и непредсказуемому изменению физико-механических свойств, что делает его не пригодным для стерилизации нетканых материалов медицинского назначения. Возможность применения отжига будет во многом зависеть от отдельных групп микроорганизмов и их восприимчивости к термической обработке длительностью менее 40 мин при температуре не более 140°C.

Стерилизация облучением активно используется для широкого перечня полимеров. Известны способы с применением гамма-лучей, ионизирующего излучения, стерилизации в ультрафиолетовом диапазоне (УФ) на длине волны 254 нм, который сегодня широко распространен в качестве метода подготовки медицинских изделий и средств к эксплуатации.

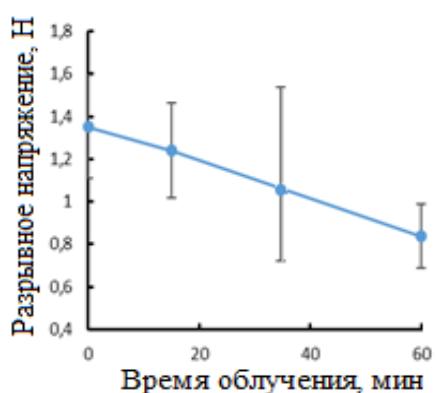


Рисунок 11. Зависимость разрывного напряжения от времени УФ-териализации.

Подобный характер зависимости сохраняется также для модуля упругости и относительной деформации, что может свидетельствовать об ухудшении физико-механических свойств.

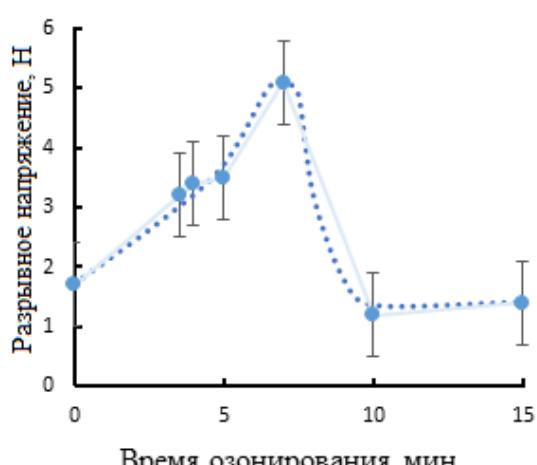


Рисунок 12. Зависимость разрывного напряжения от времени стерилизации озоном.

Ультрафиолетовое облучение используют в целях стерилизации, но его применение ограничено ввиду малой проникающей способности УФ. УФ стерилизация волокнистых материалов на основе ПГБ ведет к заметному ухудшению прочностных свойств. Так, например, при облучении в течение 30 мин разброс значений разрывного напряжения был очень велик, и результаты физико-механических испытаний нельзя было считать достоверными, тоже происходит с образцами при облучении более 60 мин. На Рисунке 11 представлены данные по изменению разрывного напряжения в зависимости от времени облучения.

УФ-облучение наименее эффективно для стерилизации нетканых материалов на основе ПГБ. УФ-воздействие приводит к заметному ухудшению физико-механических свойств материала на основе ПГБ, а проникающая способность излучения УФ-диапазона не достаточна для стерилизации в массе волокон. Облучение до 15 мин уместно, если материал является элементом конструкции и его индивидуальные физико-механические свойства не важны для эксплуатационных характеристиках всего изделия.

Большой интерес представляет изучение влияния озона на материалы и изделия

медицинского назначения, ввиду того, что метод озонирования является эффективным способом стерилизации и обеззараживания медицинских изделий, который может гарантировать проникновение газа в структуру нетканого материала и его стерилизацию во всем объеме за короткий промежуток времени. В работе были установлены эффективные режимы озонирования для нетканых материалов с различным распределением волокон: равномерным, средним, хаотичным. Оценивалось влияние озона на физико-механические характеристики для материалов с разным распределением волокон в материале и различной толщиной волокнистого слоя. Изменения параметров имели схожий характер и могли быть представлены зависимостями, подобными изображенной на Рисунке 12.

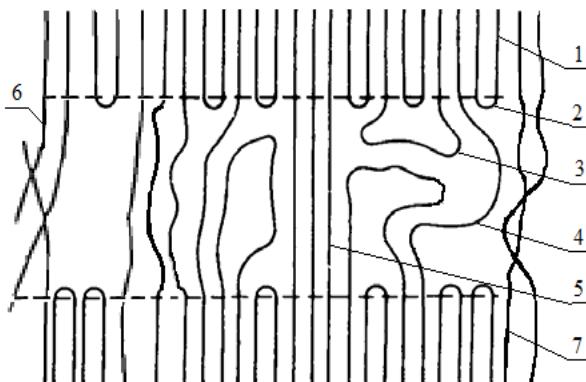


Рисунок 13. Организация кристаллических и аморфных областей макромолекул ПГБ, ориентированных в фибрилле, где: 1 – кристаллические области; 2 – регулярная складка цепи; 3 – нерегулярная складка цепи (свободная петля); 4 – проходные молекулы; 5 – наиболее короткие, вытянутые и напряженные проходные молекулы; 6 – межфибриллярные проходные цепи; 7 – межфибриллярные структуры.

фибрилле представлена на Рисунке 13 в виде чередования кристаллитов – хорошо организованных, упорядоченных молекулярных структур, связанных между собой проходными цепями, и аморфных областей – менее организованных, неориентированных, более подвижных и рыхлых макромолекул.

Таблица 3. Физико-механические свойства нетканых материалов с равномерным распределением волокон после озонирования в течение 5 минут.

Наименование материала	Разрывное напряжение, Н ($\Delta \pm 0.5$)	Модуль упругости, МПа ($\Delta \pm 2$)	Относительная деформация, % ($\Delta \pm 0.2$)
ПГБ исходный	1.7	39.8	3.4
ПГБ после озонирования	3.5	58.8	7.6

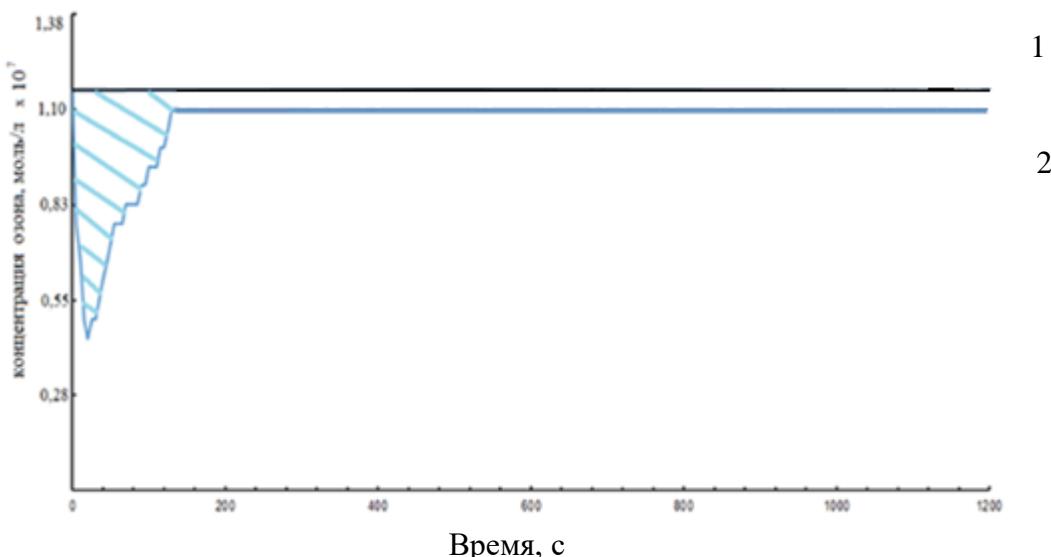


Рисунок 14. Кинетика поглощения озона волокнами ПГБ в динамическом режиме: 1 – концентрация озона, поступающего в реактор с образцом ПГБ; 2 – концентрация озона на выходе из реактора.

В фибрillах всегда содержится определенная доля неравновесных напряженных фрагментов макромолекул (прежде всего, имеются в виду такие структурные элементы, как валентные связи, валентные и торсионные углы) с деформированными структурными элементами, отклоняющимися от оптимальной геометрии. К ним относятся: 1) наиболее короткие выпрямленные проходные цепи, связывающие кристаллиты; 2) складчатые петли на гранях кристаллитов, имеющих размер, отличающийся от оптимальной ненапряженной структуры шестичленного цикла; 3) фрагменты макромолекул, находящиеся на поверхности и цепи в межфибрillярном пространстве.

Из литературы известно, что структурные напряжения существенно влияют на скорость химических реакций. Так, константа скорости реакции, сопровождающейся переходом атома углерода из sp^3 - в sp^2 -состояние, экспоненциально увеличивается с ростом разрывного напряжения. Это увеличение зависит от механизма реакции и может достигать нескольких порядков. Лимитирующей стадией реакции озона с молекулой ПГБ, как и в случае с предельными углеводородами, видимо, является отрыв атома водорода с переходом атома углерода из тетрагонального в тригональное состояние. Известно также, что озонирование сопровождается разрывом макроцепей.

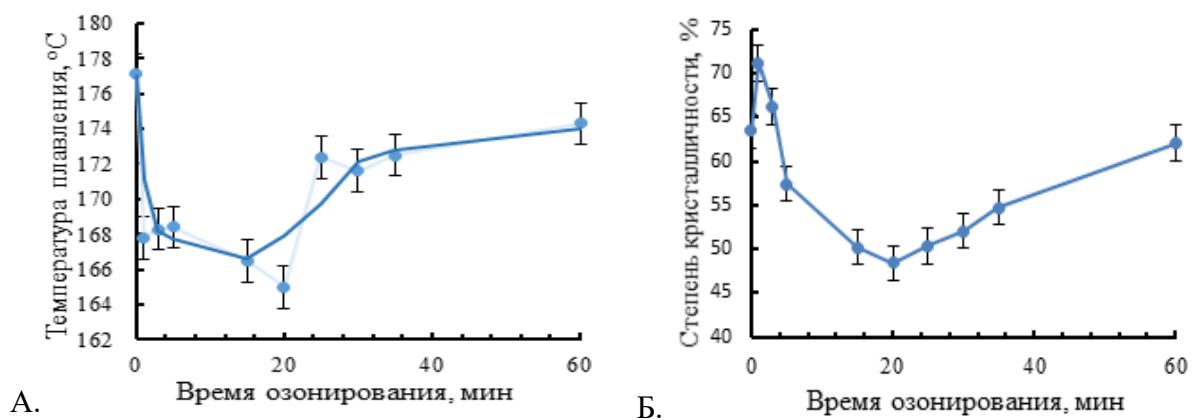


Рисунок 15. Изменение теплофизических характеристик в зависимости от времени озонирования: А – температуры плавления, Б – степени кристалличности.

Доказательством наличия неравновесных напряженных структур является характер зависимости поглощения озона образцами на начальном этапе (Рисунок 14). Значительный расход озона на начальном этапе указывает на наличие относительно небольшой доли напряженных фрагментов с повышенной реакционной способностью. Они вступают в реакцию в первую очередь, что сопровождается разрывом макроцепей. По мере «выгорания» этих фрагментов расход озона выходит на стационарный режим.

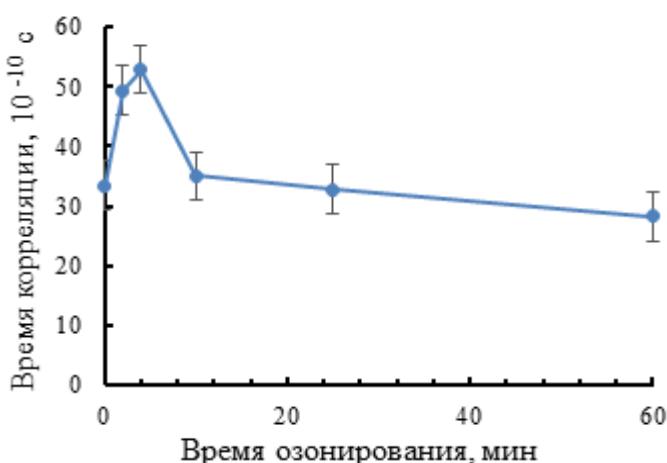


Рисунок 16. Изменение времени корреляции в аморфной фазе в зависимости от времени озонирования.

Рассмотрим, как начальный этап процесса озонирования влияет на структуру и свойства материала, включая его теплофизические, динамические и физико-механические параметры. В самом начале озонирования ПГБ, сопровождаемого наибольшей скоростью химической реакции, экспериментально наблюдаются существенные изменения изучаемых характеристик, многие из которых имеют экстремальный характер с максимумом в пределах первых трех-пяти минут. Так заметно увеличивается степень кристалличности (примерно на 9%) (Рисунок 15, А) на фоне снижения температуры плавления (до 9°C) (Рисунок 15, Б). Растет время корреляции радикала-зонда (Рисунок 16), а также физико-механические параметры (Рисунок 12, Таблица 3). Можно видеть, что за 5 мин озонирования разрывное напряжение и деформация увеличиваются вдвое, модуль упругости на 50%.

Однако, в дальнейшем, когда процесс озонирования переходит в стационарный режим наблюдается значительное уменьшение указанных параметров. Наблюдаемая картина, по-видимому, связана с разрывом наиболее напряженных и неравновесных участков макромолекул, сопровождающих процесс озонирования. В результате этого разорванные фрагменты приобретают возможность упорядочиваться, достраивая кристаллическую структуру. Происходит так называемая «химическая релаксация», которая была ранее обнаружена при озонировании полиолефинов в работах Попова А. А. [2].

С другой стороны, можно предположить, что разрыв предельно выпрямленных напряженных макроцепей в аморфной фазе и на поверхности фибрилл, а также напряженных торцевых складок кристаллитов, видимо, приводит к уменьшению температуры плавления. Видимо, жесткие выпрямленные проходные цепи в пределах фибриллы и в межфибриллярном пространстве, являются элементами, сдерживающими плавление кристаллитов и после разрыва этих сдерживающих элементов, температура плавления уменьшается. Наряду с этим, в аморфной фазе появляется дополнительная степень свободы у части макроцепей. Появившаяся возможность релаксации позволяет им образовывать более регулярную структуру в аморфной фазе. С лучшей организацией

В первом приближении, можно выделить в системе небольшую активную долю, составленную наиболее реакционноспособными элементами, в которой протекает и заканчивается процесс раньше, чем он пройдет в основной стабильной части полимера.

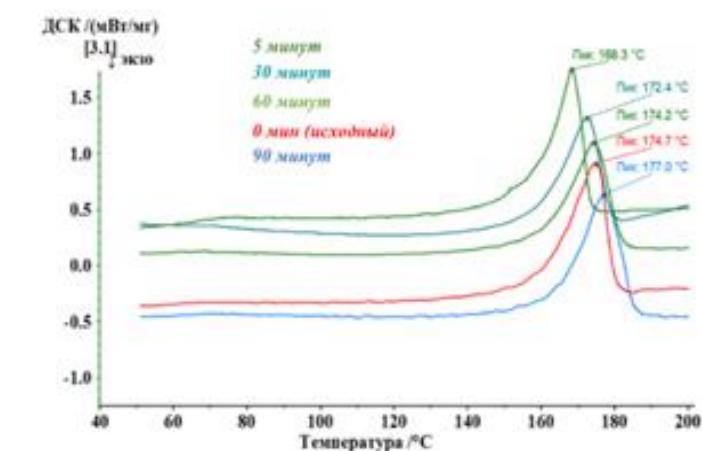
Рассмотрим, как начальный этап процесса озонирования влияет на структуру и свойства материала, включая его теплофизические, динамические и физико-механические параметры. В самом начале озонирова-

ния ПГБ, сопровождаемого наибольшей скоростью химической реакции, экспериментально наблюдаются существенные изменения изучаемых характеристик, многие из которых имеют экстремальный характер с максимумом в пределах первых трех-пяти минут. Так заметно увеличивается степень кристалличности (примерно на 9%) (Рисунок 15, А) на фоне снижения температуры плавления (до 9°C) (Рисунок 15, Б). Растет время корреляции радикала-зонда (Рисунок 16), а также физико-механические параметры (Рисунок 12, Таблица 3). Можно видеть, что за 5 мин озонирования разрывное напряжение и деформация увеличиваются вдвое, модуль упругости на 50%.

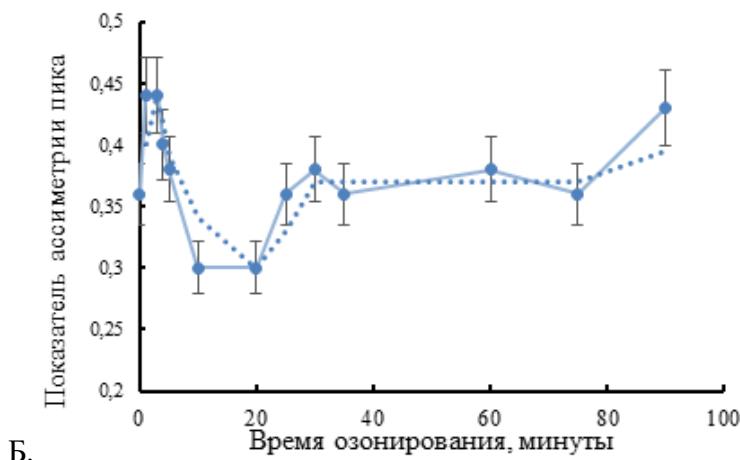
Однако, в дальнейшем, когда процесс озонирования переходит в стационарный режим наблюдается значительное уменьшение указанных параметров. Наблюдаемая картина, по-видимому, связана с разрывом наиболее напряженных и неравновесных участков макромолекул, сопровождающих процесс озонирования. В результате этого разорванные фрагменты приобретают возможность упорядочиваться, достраивая кристаллическую структуру. Происходит так называемая «химическая релаксация», которая была ранее обнаружена при озонировании полиолефинов в работах Попова А. А. [2].

С другой стороны, можно предположить, что разрыв предельно выпрямленных напряженных макроцепей в аморфной фазе и на поверхности фибрилл, а также напряженных торцевых складок кристаллитов, видимо, приводит к уменьшению температуры плавления. Видимо, жесткие выпрямленные проходные цепи в пределах фибриллы и в межфибриллярном пространстве, являются элементами, сдерживающими плавление кристаллитов и после разрыва этих сдерживающих элементов, температура плавления уменьшается. Наряду с этим, в аморфной фазе появляется дополнительная степень свободы у части макроцепей. Появившаяся возможность релаксации позволяет им образовывать более регулярную структуру в аморфной фазе. С лучшей организацией

макроцепей, по-видимому, связано дополнительное тепловыделение, наблюдаемое на первых минутах озонирования (Рисунок 15, А). Вероятно, с лучшей организацией макроцепей в аморфной фазе связано улучшение физико-механических показателей в начале озонирования (Рисунок 12, Таблица 3). Действительно, на первом этапе озонирования растут прочностные параметры и деформация при разрыве.



А.



Б.

Рисунок 17. Анализ асимметрии пиков плавления образца ПГБ до воздействия озоном: А – пики плавления, полученные методом ДСК при разном времени озонирования, Б – зависимость показателя асимметрии от времени озонирования.

в основной равновесной части системы. Другими словами, «химический отжиг» затрагивает всю аморфную фазу по мере озонирования полимера, а не только наиболее доступную реакционноспособную долю ПГБ. В ряде работ (Попова А. А. [3], Карповой С. Г. [4], Зыковой А. К. [5] и др. 1978-2019 г.г.) на примере озонирования и термоокисления полиолефинов наблюдался рост степени кристалличности, сопровождающийся увеличением поперечной толщины кристаллитов. В случае ПГБ, видимо, происходит аналогичный процесс.

Рассмотренный механизм позволяет обосновать и предложить эффективный метод улучшения эксплуатационных характеристик материала, на основе ПГБ.

Дальнейший процесс озонирования (свыше 5-7 мин) сопровождается уменьшением перечисленных параметров. По-видимому, на самом первом этапе озонирования первичные разрывы макромолекулярных цепей в неравновесной части системы, способствующие росту регулярности структуры аморфной фазы, дополняются дальнейшей деструкцией, которая нивелирует первоначальный положительный эффект. Однако, снижение рассматриваемых показателей продолжается до 10-15 мин озонирования. После чего наблюдается рост степени кристалличности, температуры плавления и показателя асимметрии пика плавления (Рисунок 15, Рисунок 17). С большой долей вероятности, регистрируемый подъем на данном этапе (свыше 20 мин озонирования) обусловлен ростом степени кристалличности

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ:

1. Методом электроформования получены нетканые материалы на основе полигидроксибутират. Установлено влияние изменения условий процесса формования на структуру и свойства полученных образцов, это дало возможность варьировать диаметр волокон, степень кристалличности, физико-химические и механические свойства, то есть управлять качеством материала.
2. Разработан и запатентован новый способ модификации биополимерного ультратонкого волокна путем введения в его состав технологических и антимикробных добавок – серии фотосенсибилизаторов – комплексов порфирина.
3. Впервые проведен детальный анализ влияния добавок на структуру и свойства нетканого материала на основе ПГБ. Установлено, что из всех изученных комплексов порфирина с металлами наиболее эффективной добавкой для улучшения технологических и антимикробных свойств является комплекс трехвалентного железа с тетрафенилпорфирином.
4. Проведены кинетические исследования воздействия различных способов стерилизации (температуры, УФ-облучения, озонирования) на структуру и свойства нетканых материалов медицинского назначения и установлены границы эффективного применения каждого способа стерилизации.
5. Обнаружено существенное улучшение физико-механических свойств на начальном этапе озонирования нетканого материала на основе полигидроксибутират: рост разрывной нагрузки и модуля упругости в 2 раза, относительного удлинения в 1,5 раза. Предложены причины наблюдаемого эффекта, заключающиеся в разрыве макромолекул в аморфной фазе с последующей более регулярной укладкой макроцепей.

СПИСОК ЦИТИРУЕМЫХ РАБОТ

1. Матвеев, А. Т. Получение нановолокон методом электроформования. / А. Т. Матвеев, И. М. Афанасов // Учебное пособие, М. — Москва: Москва, 2010. — 83 с.
2. Popov, A. A. Mechanism of the reaction of saturated hydrocarbons with ozone // A.A.Popov, S.K.Rakovskii, D.M.Shopov, L.V. Ruban/ Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science. – 1976. – V. 25, № 5. –P. 958-966.
3. Popov, A. A. Quantitative consideration of the influence of structural factors on the reactivity of cycloolefins in the reaction with ozone // A.A.Popov, S.D.Razumovskii, V.M.Parfenov, G.E.Zaikov / Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science. – 1975. –V. 24, № 2.–P. 219-223.
4. Karpova, S. G. Poly(3-Hydroxybutyrate) Matrices Modified with Iron(III) Complexes with Tetraphenylporphyrin. Analysis of the Structural Dynamic Parameters // S. G. Karpova, A. V. Bakirov, S. N. Chvalun, N. G. Shilkina, A. A. Popov / Russian Journal of Physical Chemistry B.– 2018. –V. 12, № 1. – pp. 142–154.
5. Zykova, A. K. Thermal Oxidation Kinetics and its Effect on Properties and Structure of LDPE Films // A. K. Zykova, P. V. Pantyukhov, T. V. Monakhova, O. V. Shatalova, A. V. Krivandin, A. A. Popov / AIP Conference Proceedings. – 2019 –V. 2167 – Номер статьи 20412.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗЛОЖЕНЫ В РАБОТАХ

1. Ol'khov A.A., Karpova S.G., **Tyubaeva P.M.**, Lobanov A.V., Filatova A.G., Iordanskii A.L. Ultrafine fibers of poly-(3-hydroxybutyrate) with zinc-tetraphenylporphyrin obtained by electrospinning. // Fibre Chemistry. – 2019, V. 51, №2, p. 83-91.
2. Karpova S.G., Ol'khov A.A., **Tyubaeva P.M.**, Shilkina N.G., Popov A.A., Iordanskii A.L. Composite Ultrathin Fibers of Poly-3-Hydroxybutyrate and a Zinc Porphyrin: Structure and Properties // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2019, V. 13, № 2, p. 313-327.
3. **Tyubaeva P. M.**; Olkhov A. A.; Karpova S. G.; Iordansky A. L.; Popov A.A. Nanofiber - bonded cloth materials based on poly-3-hydroxybutyrate with antibacterial properties for medical purposes. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018, V. 286, Issue 1, Номер статьи 012011.
4. **Tyubaeva P. M.**, Olkhov A. A., Podmasteriev V. V. Physical and mechanical properties of nonwoven materials for medical purposes based on polyhydroxybutyrate. // Journal of Physics: Conference Series, 2018, V. 1129, №1, номер статьи 012034.
5. **Tyubaeva P. M.**; Olkhov A. A.; Podzorova M. V.; Popov A. A. Advanced composite materials based on polyhydroxybutyrate and polylactic acid. // AIP Conference Proceedings. – 2017, V. 1909, номер статьи 020223.
6. 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 // Fiber Chemistry. – 2017, V. 49, №3, p. 217-221.
7. Карпова С.Г., Ольхов А.А., Шилкина Н.Г., **Тюбаева П.М.**, Попов А.А., Иорданский А.Л. Изучение биоразлагаемых композиций ультратонких волокон поли-3-гидроксибутират, модифицированных комплексом железа(III) с тетрафенилпорфирином // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2017, Т. 59, № 3, с. 262-272.
8. Olkhov A. A.; Karpova S.G.; Lobanov A. V.; **Tyubaeva P. M.**; Artemov, N. S.; Iordansky, A. L. Analysis of the structure of poly-3-hydroxybutyrate ultrathin fibers modified with iron (III) complex with tetraphenylporphyrin.// AIP Conference Proceedings. – 2017, V. 1909, номер статьи 020157.
9. Olkhov A. A.; Lobanov A. V.; Staroverova O. V.; **Tyubaeva, P. M.**; Zykova A. K.; Pantyukhov P. V.; Popov A. A.; Iordanskii A. L. Fibrous materials based on polyhydroxybutyrate and ferric iron (III) porphyrins: physical-chemical and antibacterial properties. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2017, V. 175, № 1, номер статьи 012008.
10. Olkhov A. A.; **Tyubaeva P. M.**; Staroverova O. V.; Mastalygina E. E.; Popov A. A.; Ischenko A. A.; Iordanskii A. L. Process optimization electrospinning fibrous material

based on polyhydroxybutyrate.// AIP Conference Proceedings. – 2016, V. 1736, номер статьи 4949673.

11. Патент РФ № 0002681319, 06.03.2019. Ультраволокнистый биополимерный материал с бактерицидным эффектом. // Патент на изобретение, Россия, Заявка № 2017137619 от 27.10.2017 / Ольхов А.А., Лобанов А.В., **Тюбаева П.М.**, Карпова С.Г., Попов А.А., Иорданский А.Л.

12. Патент РФ № 0002689626, 28.05.2019. Нановолокнистый полимерный материал с высокими прочностными показателями и стойкостью к уф-излучению. / Патент на изобретение, Россия, Заявка № 2018140335 от 15.11.2018. / Ольхов А.А., **Тюбаева П.М.**, Масталыгина Е.Е., Пантюхов П.В., Путников А.Е., Попов А.А.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность д. х. н., проф. Попову Анатолию Анатольевичу, д. х. н. Лобанову Антону Валерьевичу, к. х. н. Подмастерьеву Вячеславу Васильевичу, к. ф.-м. н. Карповой Светлане Геннадьевне, к. х. н. Масталыгиной Елене Евгеньевне.