

УДК 541.64:539.2:537.5

**СТРУКТУРА БИОПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ
МАТЕРИАЛОВ С КОМПЛЕКСАМИ ПОРФИРИНА**

Ольхов А.А.^{1,2,3}, Тюбаева П.М.^{1,3}, С.Г. Карпова³, Лобанов А.В.²,
Попов А.А.^{1,3}, Иорданский А.Л.²

¹*ФГБОУ ВО Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова,
Москва,*

²*ФГБУН Институт химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва*

³*ФГБУН Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля
Российской Академии наук, Москва
e-mail: aolkhov72@yandex.ru*

В статье рассмотрены нетканые волокнистые материалы на основе полигидроксibuтирата и антибактерицидным комплексом порфирина. Материалы получены методом электроформования раствора полимера в хлороформе. Структура нетканых волокнистых материалов была исследована физико-механическим методом и ДСК. Полученные в данной работе волокнистые материалы являются новым классом полимерных модификаций биологически активных соединений с бактерицидными свойствами.

Одним из перспективных видов матриц с антисептическими свойствами являются нано- и микроволокнистые нетканые материалы, получаемые методом электроформования (ЭФ). Метод основан на вытягивании полимерного раствора в тонкую струю в поле действия механических и электростатических сил и формированием волокна с диаметрами от 10 нм до 10 мкм [1].

Ранее в своих работах мы рассматривали структуру и свойства волокнистых материалов на основе: поли(3-гидроксibuтирата), подвергнутого

механической прокатке, ПГБ в смеси с диоксидами титана и кремния, композиции ПГБ – хитозан [2-5].

Внешнее электростатическое и гидростатическое воздействия, а также введение в формовочный полимерный раствор малых концентраций веществ и наночастиц различной химической природы оказывают существенное влияние на надмолекулярную структуру волокна. Кристалличность модифицированных волокон, как правило, возрастает, а аморфная фаза представляет собой бимодальную гетерофазную структуру. В результате электроформования морфология волокон чаще всего носит неравновесный характер, что приводит к ускорению процессов биodeградации и биорезорбции терапевтических систем на их основе. Вместе с тем использование природных полиэфиров этого типа позволяет получать биосовместимые с живым организмом и экологически безопасные материалы и изделия биомедицинского применения.

В ходе нашей работы методом электроформования (ЭФ) получен волокнистый материал на основе природного биополимера полигидроксибутирата.

Для получения волокон использовали природный биоразлагаемый полимер полигидроксибутират (ПГБ) серии 16F, полученный методом микробиологического синтеза компанией BIOMER® (Германия). Средневязкостная молекулярная масса ПГБ составляла $2,06 \times 10^5$, плотность: $1,248 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}}=177 \text{ }^\circ\text{C}$, степень кристалличности $\sim 58,9 \%$.

В качестве модифицирующего вещества для создания волокнистых матриц с антисептическими свойствами использовали комплекс железа (III) с тетрафенилпорфирином (FeClTPP). Концентрация ПГБ в растворе составляла 7 % мас. Содержание FeClTPP в формовочном растворе составляло 1; 3; и 5 % мас., относительно массы ПГБ. Формовочные растворы ПГБ с FeClTPP готовили при температуре $60 \text{ }^\circ\text{C}$ используя автоматическую магнитную мешалку. Волокна получали методом ЭФ с помощью

однокапиллярной лабораторной установки с диаметром капилляра 0,1 мм, напряжением электрического тока 12 кВ, расстоянии между электродами 18 см, электропроводности раствора 10 мкСм. Исследование образцов методом ДСК было проведено на приборе DSC 204 F1 фирмы Netzsch в среде аргона со скоростью нагрева 10 град./мин. Среднестатистическая ошибка измерения тепловых эффектов составляла ± 3 %. Энтальпия плавления была рассчитана по программе NETZSCH Proteus. Термический анализ 4.8.4 по стандартной методике [6]. Разделение пиков осуществлялось с помощью программного обеспечения NETZSCH Peak Separation 2006.01. Вычисления проводились комбинированным методом Гаусса-Ньютона, в котором метод Marquardt скомбинирован с оптимизацией длины шага итерации [7]. Геометрию волокнистых материалов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа «Hitachi TM-3000» (Япония) при ускоряющем напряжении 20 кВ. На поверхность образца нетканого волокнистого материала напыляли слой золота толщиной 100-200 Å.

Результаты исследования материалоемкости данных материалов приведены в таблице 1, что наглядно демонстрирует принцип изменения показателей различных свойств материала в зависимости от компонентного состава формовочного раствора.

При анализе нетканых материалов методами ДСК и ЭПР было установлено, что введение FeClTФП в ПГБ приводит: во-первых, к росту степени кристалличности ПГБ, а во-вторых, к уплотнению аморфной фазы полимера при формировании волокна. Доля плотных областей при увеличении концентрации FeClTФП возрастает. Такие выводы были сделаны на основании табл. 2.

Биологические испытания нетканых материалов показали, что волокна, содержащие FeClTФП, активны в отношении бактериальных тест-культур. Это показывает актуальность и целесообразность создания на основе полимерных волокнистых матриц и металлокомплексов порфиринов

средств дезинфекции в отношении условно-патогенных и патогенных микроорганизмов

Таблица 1. Влияние концентрации раствора ПГБ и технологической добавки на характеристики строения материала.

наименование образца: %, концентрация в р-ре ХФМ	средний диаметр волокон D, мкм	среднее значение толщины		индекс ориентации волокон,	удельная плотность структуры, %	заполнение материала M, г/м	
		волокна B, мкм	материала, мкм				
5% ПГБ	0,6-0,7	32,9	81	0,49	74	48,89	
7% ПГБ	2,0-2,5	18,6	172	0,26	94	37,7	
9% ПГБ	3,0-3,5	32,8	239	0,69	89	45,2	
7% ПГБ	2,5-3,0	1% Fe3CITФП	27,8	128	0,34	93	26,6
		3% Fe3CITФП	18,9	179	0,72	96	36
		5% Fe3CITФП	32,8	233	0,67	89	32

Таблица 2. Энтальпия (ΔH) и температура (T) плавления и кристаллизации ультратонких волокон ПГБ с порфирином (метод ДСК). Доля плотных областей (α) в аморфной фазе (метод ЭПР).

Параметр	ПГБ	ПГБ + 1% Fe-3CITФП	ПГБ + 3% Fe-3CITФП	ПГБ + 5% Fe-3CITФП
$\Delta H_{пл}$ Дж/г	77	78	97	120
$T_{пл}$ 0С	169	170	169	169
$\Delta H_{кр}$ Дж/г	57	64	84	83
$T_{кр}$ 0С	66	68	89	76
α , %	94	95	99	99

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке: Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-29-04862 офи_м) (Горшенев В.Н.) и за счет субсидии, выделенной ИХФ РАН на выполнение государственного задания, номер темы ФАНО: 0082-2014-0009, номер гос. регистрации АААА-А17-117040610309-0 (Иорданский А.Л.). Измерения проводились с помощью оборудования ЦКП «Новые материалы и технологии» ИБХФ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прокопчук Н.Р., Шашок Ж.С., Прищепенко Д.В., Меламед В.Д. /Электроформование нановолокон из раствора хитозана (обзор)/ Полимерные материалы и технологии. 2015. Т.1. №2. С.36–56.

2. *Karpova S. G., Iordanskii A. L., Motyakin M. V. u др.* // Polym. Scien. A. 2015. V.57. №2. P.131.
3. *Ol'khov A. A., Iordanskii A. L., Staroverova O. V. u др.* // Fibre Chem. 2016. V.47. №5. P.348.
4. *Karpova S. G., Ol'khov A. A., Iordanskii A. L. u др.* // Polym. Scien. A. 2016. V.58, No.1. P.76.
5. *Кучеренко Е.Л., Косенко Р.Ю., Филатова А.Г. u др.* // Сб. тр. XXI Ежегодной науч. конф. Ин-та хим. физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук. Секция «Динамика химических и биологических процессов». М., Российский университет дружбы народов, 2016. С.16.
6. *Opfermann J.* // Rechentechnik - Datenverarbeitung. 1985. V.23. №3. P.26.
7. *Stephen Z. D., Cheng et al.* Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Applications to Polymers and Plastics. Amsterdam; Boston; London: Elsevier 2002. V.3. 859 p.
8. *Березин Б.Д.* Координационные соединения порфиринов и фталцианина. М.: Наука. 1978. – 280 с.
9. *Лобанов А.В., Неврова О.В., Илатовский В.А., Синько Г.В., Комиссаров Г.Г.* /Координационные и фотокаталитические свойства металлпорфиринов в разложении пероксида водорода/ Макрогетероциклы. 2011. Т.4. №2. С.132-134.
10. *Филатов Ю.Н.* Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) – М.: Нефть и газ, 1997. – 298 с.
11. *Ol'khov A.A., Iordanskii A.L., Staroverova O.V., Gumargalieva K.Z., Sklyanchuk E.D., Gur'ev V.V., Abbasov T.A., Ishchenko A.A., Rogovina S.Z., Berlin A.A.* /Structure-formation features in ultrathin fibers of poly(3-hydroxybutyrate) modified with nanoparticles/ Fibre Chemistry. 2016. V.47. No.5. P.348–361.