



На правах рукописи

Хавпачев Мухамед Аликович

**Структурно-механическая модификация алифатических
полиэфиров для получения волокон с биоактивными свойствами**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения,
химические науки

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Работа выполнена в лаборатории структуры полимеров на кафедре высокомолекулярных соединений Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель:

Трофимчук Елена Сергеевна
кандидат химических наук

Официальные оппоненты:

Серенко Ольга Анатольевна
доктор химических наук, Институт
элементоорганических соединений им. А.Н.
Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС
РАН), руководитель отдела высокомолекулярных
соединений

Пахомов Павел Михайлович
доктор химических наук, профессор, Тверской
государственный университет, кафедра физической
химии, заведующий кафедрой

Григорьев Тимофей Евгеньевич
кандидат физико-математических наук, заместитель
руководителя по научной работе Курчатовского
комплекса НБИКС-природоподобных технологий
НИЦ «Курчатовский институт»

Защита состоится декабря 2021 г. в часов на заседании диссертационного совета
МГУ.02.10 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу:
119991, Москва, Ленинские горы, МГУ имени М.В. Ломоносова, д. 1, стр. 3, аудитория 337.
E-mail: dolgova2003@mail.ru (Долгова А.А., ученый секретарь диссертационного совета
МГУ.02.10),
mukhamed_hav@mail.ru (Хавпачев М.А., соискатель).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени
М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27). Со сведениями о регистрации участия в
защите в удаленном интерактивном режиме и с диссертацией в электронном виде также
можно ознакомиться на сайте ИАС «Истина»: istina.msu.ru/dissertations/406104833/

Автореферат разослан ____ ноября 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.02.10,
кандидат химических наук

А.А. Долгова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Создание новых материалов с прогнозируемыми и контролируемыми функциональными свойствами в настоящее время является актуальным направлением в самых различных областях знаний (химия, медицина, экология и др.). Возможно несколько подходов для решения такой задачи: синтез новых полимеров, что достаточно сложно, или направленная модификация существующих материалов. Для проведения модификации в исходные полимеры вводят добавки, обладающие функциональными свойствами. Однако для достижения необходимого уровня дисперсности компонентов требуются особые подходы к улучшению их совместимости.

В последнее десятилетие в качестве основы изделий биомедицинского назначения и упаковки получили распространение биоразлагаемые сложные полиэфиры алифатического ряда, к которым относятся полилактид (ПЛ), поли(ϵ -капролактон) (ПКЛ), поли(n -диоксанон) (ПДО). Введение функциональных добавок в подобные гидрофобные полимеры в значительной степени осложнено, и обычно необходимо использовать специальные подходы, в основе которых лежат либо химическая модификация компонентов, либо введение веществ-компабилизаторов, повышающих их совместимость. В связи с этим особую актуальность приобретает разработка доступного метода получения волокнистых композиционных материалов на основе биоразлагаемых полимеров, который позволит в широких пределах варьировать химическую природу и содержание функциональной добавки, а также обеспечивать требуемый уровень механических свойств.

Степень разработанности темы. Одним из подходов к решению проблемы совместимости компонентов в композитах является использование полимеров с нанопористой структурой. Для получения подобных пористых матриц можно использовать фундаментальное свойство твердых стеклообразных и частично кристаллических полимеров приобретать структуру, содержащую систему ориентированных фибрилл, разобщенных в пространстве микропустотами (порами), при приложении растягивающего напряжения в присутствии адсорбционно-активных сред (ААС) по механизму крейзинга. Средние размеры диаметров пор и фибрилл формирующейся структуры обычно находятся в области 5-25 нм, что открывает широкие возможности для введения в объем пористой матрицы функциональных добавок в наноразмерном состоянии без использования компабилизаторов независимо от природы добавки.

Необходимо отметить, что особенности процесса крейзинга и влияние на него различных факторов достаточно подробно изучены и описаны в литературе преимущественно для пленочных материалов на основе крупнотоннажных промышленных полимеров (полиэтилентерефталат (ПЭТФ), полипропилен (ПП), полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), полиамиды и др.). Протекание крейзинга в полимерных волокнах остается малоизученным и, в основном, систематические исследования проведены только для волокон ПЭТФ. В данной работе развитую методологию крейзинга впервые предлагается использовать для проведения структурно-механической модификации аморфных и частично кристаллических волокон из биоразлагаемых полиэфиров для создания в них пористой структуры и введения биоактивных добавок.

Цель работы заключалась в установлении особенностей структурно-механического поведения и процессов порообразования в волокнах биоразлагаемых сложных полиэфиров алифатического ряда (полилактид, поли(ϵ -капролактон) и поли(n -диоксанон)) при одноосной деформации на воздухе и в водно-этанольных средах для создания на их основе волокнистых материалов с необходимым комплексом механических и функциональных свойств и варьруемым временем разложения.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие **задачи**:

1. Определить механизмы развития деформации полиэфирных волокон на воздухе и в водно-этанольных средах и установить условия формирования в них пористой структуры;
2. Получить волокна, содержащие биоактивные вещества различной природы (бриллиантовый зелёный (БЗ), фуксин, йод), и изучить их функциональные свойства методами микробиологических и гистологических *in vivo* исследований;
3. Установить влияние структуры волокна, природы и концентрации наполнителя на механические свойства и скорость гидролитической деструкции волокон в натрий-фосфатном буфере (PBS) при 37 °С как модельной среде, имитирующей условия живого организма.

Объекты исследования включают изотропные ненаполненные (толщина 750-780 мкм), а также ориентированные и наполненные биоактивными добавками (бриллиантовый зелёный, фуксин, йод) волокна на основе аморфного полилактида и частично кристаллических поли(ϵ -капролактона) и поли(n -диоксанона) (толщина 380-500 мкм).

Научная новизна работы:

1. Впервые проведено исследование процессов одноосной деформации волокон из биоразлагаемых полиэфиров в адсорбционно-активных средах. Установлены оптимальные условия развития деформации волокон ПЛ и ПКЛ по механизму крейзинга. Определены параметры возникающей пористой структуры (объемная пористость, диаметр пор и фибрилл) в зависимости от условий деформирования. Получены наполненные волокна путем введения функциональных добавок в пористую структуру либо на стадии ее формирования, либо пропитыванием;
2. Изучено влияние пористой структуры и природы наполнителей (БЗ, йод) на механические свойства и скорость гидролитической деструкции волокон ПЛ и ПКЛ. Впервые показано ускорение деструкции полиэфиров в присутствии молекулярного йода и предложены возможные механизмы этих процессов;
3. Впервые обнаружено, что в диапазоне относительно невысоких скоростей растяжения (1-75 %/мин) развитие шейки в волокнах ПДО на воздухе имеет автоколебательный характер. Показано, что одновременно с развитием шейки происходит формирование поверхностных крейзов, что приводит к образованию в образце чередующихся зон с закрытой и открыто-пористой структурами;
4. Продемонстрирована антимикробная активность полиэфирных волокон с БЗ по отношению к грамотрицательным бактериям *Escherichia coli* и грибковой культуре *Candida albicans*.

Теоретическая значимость работы заключается в том, что установлены механизмы развития больших деформаций и изучена эволюция структуры в волокнах аморфного ПЛ и частично кристаллических ПКЛ и ПДО в процессе одноосной деформации на воздухе и в водно-этанольных средах. Определены параметры (объемная пористость, диаметры пор и фибрилл) нанопористой структуры в волокнах ПЛ и ПКЛ, формирующейся по механизму крейзинга. Впервые описано и изучено явление распространения шейки в режиме автоколебаний при растяжении волокон ПДО на воздухе в интервале относительно низких скоростей растяжения 1-75 %/мин. Сформулированы методологические подходы, позволяющие создавать волокнистые материалы с требуемой функциональностью и ускоренными сроками разложения за период наблюдений от 1 недели до 3 месяцев.

Практическая значимость работы. С использованием методологии крейзинга получены пористые и композиционные волокна на основе биоразлагаемых ПЛ, ПКЛ и ПДО, содержащие термодинамически несовместимые с этими полимерными матрицами биоактивные добавки (БЗ, фуксин, йод) без использования стабилизирующих и модифицирующих добавок. Обнаруженное явление формирования зон с открыто-пористой структурой в волокнах ПДО в процессе их растяжения на воздухе может быть использовано для получения функциональных материалов методом импрегнации. Испытания *in vivo* показали, что ПЛ волокна, содержащие молекулярный йод, не формируют воспалительной инфильтрации окружающих тканей в зоне имплантации по сравнению с ненаполненными волокнами. Результаты работы могут представлять практический интерес в области создания рассасывающихся шовных материалов с биологической активностью и варьируемым временем разложения.

Методология и методы исследования основаны на использовании комплексного подхода к решению поставленных задач и применении современных экспериментальных методов изучения структуры и свойств полимерных материалов. Исследования структурно-механической модификации полимерных волокон проводили с использованием процесса одноосной деформации при широком варьировании скорости растяжения, состава ААС, а также природы и концентрации функционального наполнителя, для получения материалов с необходимым комплексом механических и функциональных свойств и варьируемым временем разложения. В работе использовали такие современные экспериментальные методы исследования, как динамометрия, оптическая микроскопия, методы рассеяния рентгеновского излучения в больших (БУРР) и малых углах (МУРР), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), гель-проникающая хроматография (ГПХ), ядерный магнитный резонанс (ЯМР).

Положения, выносимые на защиту:

1. Особенности формирования пористой структуры в волокнах на основе аморфного ПЛ и частично кристаллических ПКЛ и ПДО в процессе их одноосного растяжения на воздухе и в водно-этанольных средах.
2. Механизм распространения шейки в волокнах ПДО при растяжении на воздухе в диапазоне относительно невысоких скоростей растяжения (1-75 %/мин).

3. Метод получения наполненных волокон на основе пористых полилактида, поли(ϵ -капролактона) и поли(*n*-диоксанона) с требуемым комплексом механических и биоактивных свойств.
4. Структурно-механическая модификация волокон по механизму крейзинга и введение йода в качестве регулятора скорости гидролитической деструкции полилактида и поли(ϵ -капролактона).

Личное участие автора заключалось в непосредственном участии во всех этапах работы от постановки задачи, планирования и выполнения экспериментов до обсуждения, анализа и обобщения экспериментальных данных и написания научных работ.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов подтверждена тем, что работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием современных подходов и методов. Результаты работы были представлены на Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, Россия, 2018, 2019 и 2020 г.г.), Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» (Кабардино-Балкарская Республика, Россия, 2018 и 2019 г.г.), IV International Conference on Bio-based Polymers and Composites (Балатонфюред, Венгрия, 2018 г.), VII Бакеевской Всероссийской конференции с международным участием «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (санаторий «Красная Пахра», Россия, 2018 г.), Международной конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, Россия, 2018 и 2019 г.г.), Междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, Россия, 2018 и 2019 г.г.), The 50th IUPAC General Assembly & 47th IUPAC World Chemistry Congress (Париж, Франция, 2019 г.), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, Россия, 2019 г.), VII Всероссийской научной конференции с международным участием «Физикохимия полимеров и процессов их переработки» (Иваново, Россия, 2019 г.), The 10th Conference on Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymer Chemistry (Рига, Латвия, 2019 г.), Virtual Conference on Chemistry and its Applications, (Reduit, Маврикий, 2020 г.), Восьмой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2020» (Москва, Россия, 2020 г.).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 6 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и индексируемых в международных базах данных (Web of Science, Scopus), а также 20 тезисов в сборниках докладов на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (140 наименований). Работа изложена на 121 странице, содержит 50 рисунков, 6 схем и 11 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дана общая характеристика работы, обоснована актуальность научного исследования, описаны практическая и теоретическая значимости, методология исследования и новизна полученных результатов, апробация полученных результатов, сформулированы основная цель и задачи исследования.

Глава 1 является обзором литературы, в котором представлено современное состояние исследований в области функциональных полимерных материалов, полученных методом структурно-механической модификации по механизму крейзинга. Рассмотрены преимущества и недостатки наиболее широко применяемых в медицине, биоразлагаемых сложных полиэфиров алифатического ряда (ПЛ, ПКЛ, ПДО). Анализ литературных данных позволил сформулировать цель работы и определить экспериментальные подходы для решения поставленных задач.

В **главе 2** описана экспериментальная часть работы – приведены характеристики объектов (исходные полимеры и добавки, выбранные для получения биоактивных волокон) и основные экспериментальные методы, использованные при анализе полученных образцов.

Выбор полимерных объектов был сделан из гомополимеров класса биоразлагаемых полиэфиров (**рис. 1, табл. 1**) и обусловлен их нетоксичностью, биосовместимостью и способностью биорезорбироваться в живом организме.

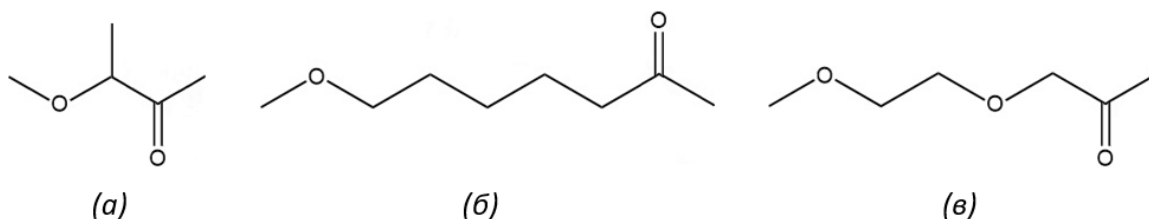


Рисунок 1. Структурные формулы повторяющихся звеньев ПЛ (a), ПКЛ (б) и ПДО (в).

Таблица 1. Характеристики волокон, полученных методом экструзии из гранул полимеров.

Полимер	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$T_{ст}, ^\circ C$	$T_{пл}, ^\circ C$	$\alpha, \%$
ПЛ (Nature Works, США)	89	160	1.8	60	167	1
ПКЛ (Sigma-Aldrich, США)	112	169	1.5	-60	60	55
ПДО (Медин-Н, Россия)	$M_v = 350 - 450 \times 10^{-3}$			-8	108	50

α – степень кристалличности (по данным ДСК).

В качестве биоактивных добавок использовали эффективные, легкодоступные, дешевые и традиционно применяемые в российской медицине антисептические препараты, имеющие яркую окраску: красители анилинового ряда – БЗ и фуксин (**рис. 2**), а также йод I_2 .

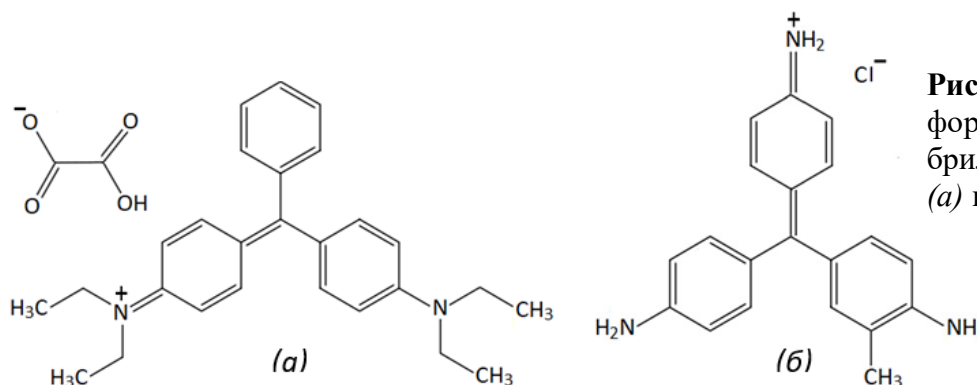


Рисунок 2. Структурные формулы антисептиков: бриллиантовый зелёный (a) и фуксин (б).

Глава 3 описывает результаты исследования и состоит из трех разделов, в которых рассмотрены механизмы формирования пористой структуры в полиэфирных волокнах, получение биоактивных волокон, изучение скорости деструкции и биоактивных свойств полученных материалов.

3.1. Особенности формирования пористой структуры в полиэфирных волокнах в процессе крейзинга

3.1.1. Крейзинг аморфных волокон полилактида

Для формирования пористой структуры в ПЛ волокнах с целью дальнейшего введения в них биоактивных добавок в работе использовали методологию крейзинга, в основе которой лежит процесс ориентационного растяжения полимеров в присутствии ААС. Проведены исследования деформационно-прочностных свойств аморфных волокон ПЛ (толщина 750-780 мкм) в процессе их деформации на воздухе и в водно-этанольных смесях различного состава (содержание этанола варьировали от 0 до 95 мас.%) с помощью универсальной разрывной машины Thümler (Германия). Обнаружено, что на воздухе при степени деформации $2 \pm 1\%$ в области предела текучести (48 МПа) на поверхности волокна зарождаются крейзы (рис. 3а).

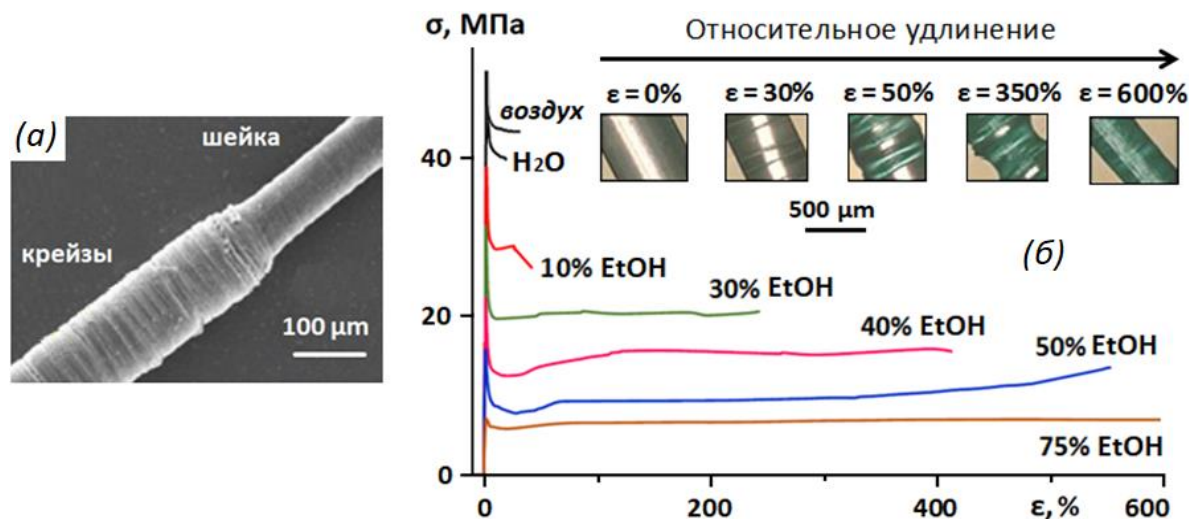


Рисунок 3: (а) – СЭМ-микрофотография участка ПЛ волокна на границе формирования шейки; (б) – Динамометрические кривые, полученные в процессе деформации ПЛ волокон на воздухе и в водно-этанольных смесях различного состава при постоянной скорости растяжения 10%/мин. Над кривыми показаны содержания этанола в масс. %. На вставке – оптические микрофотографии волокна ПЛ на различных степенях его удлинения в спиртовом растворе красителя – БЗ.

Дальнейшее удлинение приводит к появлению шейки в образце. Необходимо отметить, что максимальные значения разрывных удлинений волокон на воздухе в широком диапазоне скоростей (10-100%/мин) не превышали 30-35%.

Деформируемость ПЛ волокон значительно возрастает в ААС (водно-этанольные среды) (рис. 3б). В этих условиях не происходит образования шейки, а наблюдается формирование крейзов, которые проходят все стадии своего развития, а именно, инициирование, рост, уширение и коллапс. До степени деформации ~50% крейзы зарождаются и прорастают через все поперечное сечение волокна. При дальнейшем растяжении происходит постепенный переход блочного полимера в крейзы и их уширение.

В диапазоне $\varepsilon=300-600\%$ происходит стадия коллапса, которая сопровождается значительным уменьшением диаметра волокна (приблизительно в 2 раза).

Пористость образцов, рассчитанная по изменению их геометрических размеров в процессе вытяжки, составила 24 об.% при $\varepsilon=50\%$ и 6 об.% - при $\varepsilon=600\%$.

Из анализа полученных кривых (рис. 3б) следует, что увеличение концентрации этанола в смеси до 75 мас.% приводит к снижению предела текучести ПЛ (до 6-8 МПа) по сравнению с воздухом. При переходе к более высоким скоростям растяжения тенденция сохраняется, т.е. также наблюдается снижение предела текучести с увеличением концентрации поверхностно-активного компонента (этанола) в смеси (рис. 4а, кривые 1-3).

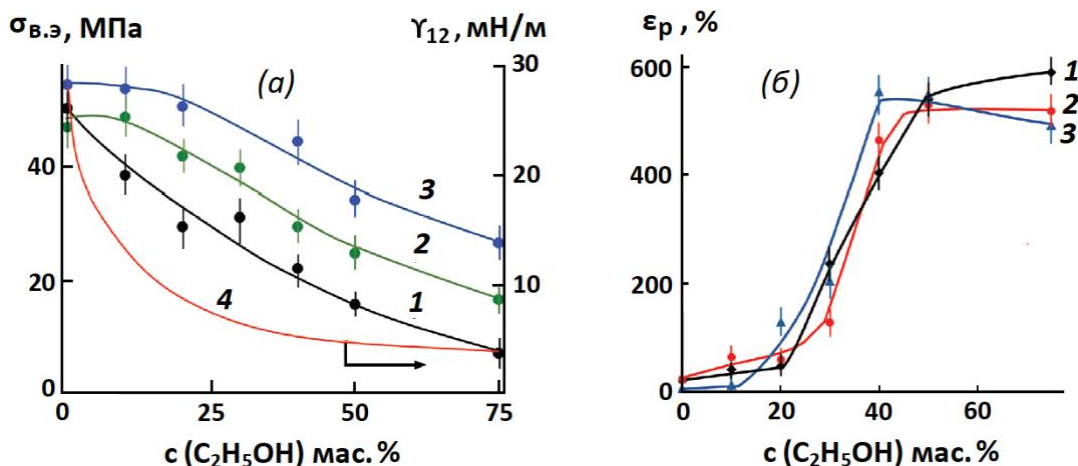


Рисунок 4. Зависимость величин предела текучести и межфазной поверхностной энергии на границе «ПЛ – жидкая среда» (а) и величины разрывного удлинения (б) от концентрации этанола в смеси для скоростей деформирования 10 (1), 25 (2) и 75 %/мин (3).

Можно предположить, что основной причиной значительного падения напряжения развития деформации в жидкой среде является снижение величины межфазной поверхностной энергии полимера при контакте с ААС, на что указывает их симбатное изменение от содержания этанола (рис. 4а, кривая 4). Другой обнаруженный эффект – резкий рост разрывных удлинений волокон при достижении критической концентрации этанола в смеси ≥ 30 мас.% (рис. 4б).

Таким образом, процесс деформации волокон ПЛ по механизму классического крейзинга следует проводить при скорости растяжения 25 %/мин и содержании этанола в смеси не менее 50 мас.%. Данные условия были выбраны в качестве оптимальных и использованы для проведения структурно-морфологических исследований.

Методом МУРР в режиме *in situ* (т.е. в процессе растяжения волокна) изучен процесс одноосной деформации волокон ПЛ на воздухе и водно-этанольных растворах и проведено подробное изучение эволюции возникающей структуры. На рис. 5 представлены кривые распределения интенсивности рассеяния для волокон с различной степенью деформации, полученные на воздухе и в жидкой среде, с соответствующими картинками МУРР. Рассеяние в экваториальном направлении связано с дифракцией рентгеновских лучей на системе ориентированных в направлении растяжения и разобщенных в пространстве фибрилл, соединяющих противоположные стенки крейзов.

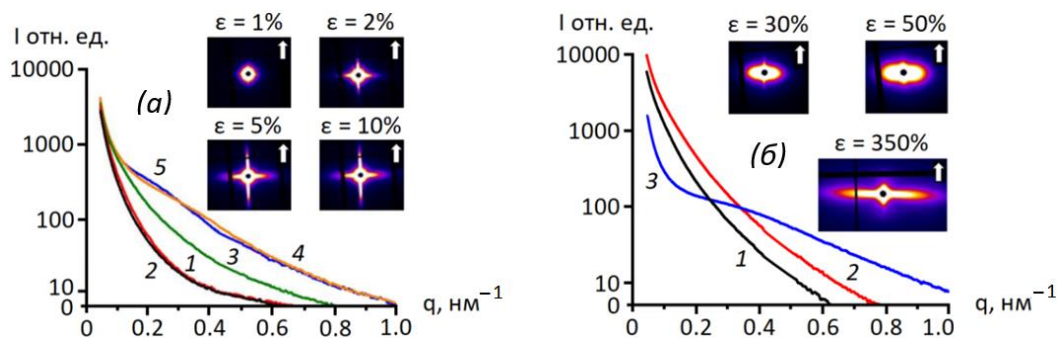


Рисунок 5. Кривые распределения интенсивности рассеяния рентгеновского излучения в экваториальном направлении и на вставках картины МУРР для волокон ПЛ (а) на воздухе (степень деформации: 1 – 0%; 2 – 1%; 3 – 2%; 4 – 5%; 5 – 10%) и (б) в водно-этанольной смеси (степень деформации: 1 – 30%; 2 – 50%; 3 – 350%). Стрелкой показано направление оси растяжения.

На кривых МУРР обнаруживается плечо в области $0.25\text{--}0.30\text{ нм}^{-1}$, что соответствует расстоянию между центрами фибрилл (суммарное значение диаметров пор и фибрилл) 20-25 нм (рис. 5а).

Картины МУРР волокон ПЛ, деформированных в водно-этанольном растворе на 15÷250%, соответствуют системам с крейзами (рис. 5б, вставки). Для образцов с более высокими степенями деформации ($\geq 350\%$) картина рассеяния меняется – рефлекс на экваторе становится очень узким и длинным, а меридиональный штрих практически исчезает. Такие картины рассеяния характерны для систем, содержащих вытянутые поры. Можно предположить, что подобные анизотропные поры формируются при протекании процессов коллапса. Расстояние между центрами фибрилл составило 17-20 нм.

На рис. 6а представлены кривые ДСК для исходного (неориентированного) волокна, материала шейки, полученного при деформировании волокна на воздухе, и волокна, деформированного в водно-этанольной смеси по механизму крейзинга.

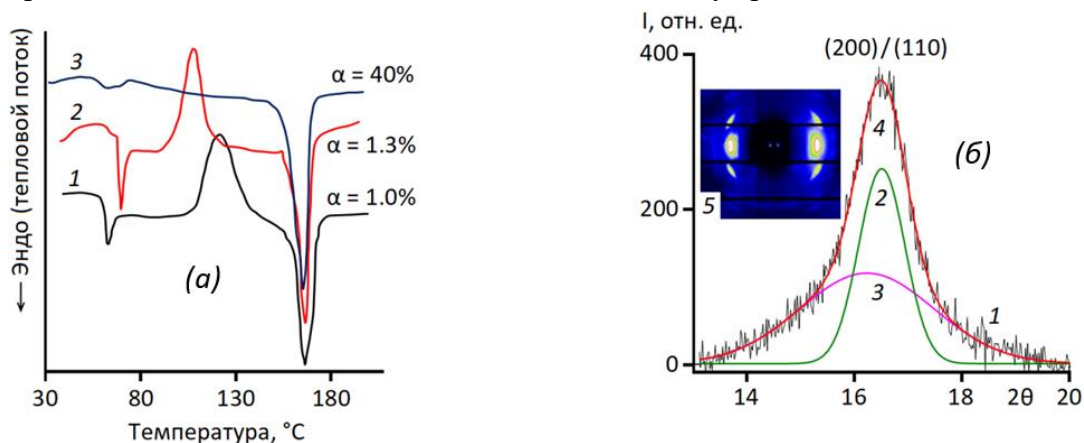


Рисунок 6: (а) – Кривые ДСК для изотропного ПЛ волокна (1), материала шейки, полученного при деформировании волокна на воздухе (2) и волокна, вытянутого на 600% в водно-этанольной смеси по механизму крейзинга (3); (б) – Дифрактограмма (1) с разложением на кривые Гаусса, относящиеся к кристаллическому рефлексу (2) и аморфному рассеянию (3), огибающая кривая (4), полученная сложением кривых Гаусса. На вставке (5) – картина БУРР для волокна, деформированного по механизму крейзинга.

Для изотропного волокна стеклование наблюдается в области $60\text{--}63\text{ }^{\circ}\text{C}$, кристаллизация происходит при $123\text{ }^{\circ}\text{C}$, а плавление – при $167\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для материала шейки характерен такой же

вид кривой с некоторым увеличением температуры стеклования до 65-67 °С и снижением температуры кристаллизации до 107 °С, что характерно для высокоориентированных полимеров. Степень кристалличности (α) этих образцов не превышает 1.5%. В случае волокна, деформированного на 600% в ААС, наблюдается иное поведение: температура стеклования снижается до 55-58 °С, что может быть связано с остаточным количеством ААС в волокне, «запечатанного» в процессе крейзинга, пик кристаллизации при нагреве отсутствует, а плавление происходит в области 166 °С. Рассчитанная степень кристалличности для этого образца составила 40%. Таким образом, обнаружен необычный эффект кристаллизации ПЛ при температуре существенно ниже (на 35-40 °С) температуры стеклования в процессе крейзинга при диспергировании до фибрилл.

На **рис. 6б**, представлена рентгенограмма БУРР волокна ПЛ, деформированного в ААС. Отчетливо видны рефлексy, характерные для ориентированных кристаллических полимеров. Размер кристаллитов и степень кристалличности были определены из дифрактограммы кристаллического волокна, и составили 11 нм и 43% соответственно.

Таким образом, установлено, что процесс одноосной деформации волокон ПЛ в водно-этанольных растворах происходит по механизму классического крейзинга и сопровождается образованием мезопористой структуры, ориентацией и кристаллизацией фибрилл.

3.1.2. Крейзинг кристаллических волокон поли(ϵ -капролактона)

Исследование механического поведения волокон ПКЛ (толщина 750-780 мкм) на воздухе в диапазоне скоростей растяжения 5-75 %/мин показало, что при $\epsilon=10-15\%$ происходит формирование непористой шейки. При этом вид динамометрической кривой и величина напряжения развития деформации практически не зависят от скорости растяжения. При осуществлении деформации в водно-этанольных средах было установлено, что образование пористой структуры происходит только при растяжении волокон в этаноле. Необходимо отметить, что процесс порообразования облегчается, если использовать волокна, предварительно набухшие в этаноле (степень набухания 4 мас.%). При деформировании подобных ПКЛ волокон в этаноле со скоростями $\leq 25\%$ /мин формирование шейки откладывается до $\epsilon=80-100\%$, а сам процесс происходит однородно по всей длине образца без образования классических крейзов. Объемная пористость возрастает по мере увеличения степени деформации и достигает максимального значения (28 об.%) к моменту формирования шейки (**рис. 7**).

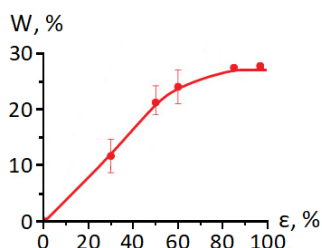


Рисунок 7. Зависимость объемной пористости для набухшего ПКЛ волокна от степени деформации при растяжении в этаноле.

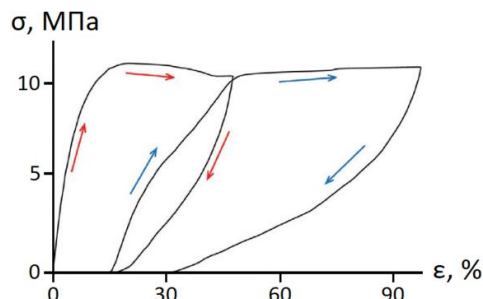


Рисунок 8. Динамометрическая кривая волокна ПКЛ в этаноле в циклическом режиме нагружения «растяжение-усадка». Скорость растяжения 5 %/мин.

Деформация волокон ПКЛ в этаноле в значительной степени обратима (**рис. 8**), а величина относительной усадки может достигать 70%. При этом вид этой кривой аналогичен тому, что ранее наблюдали для полиолефинов в ААС, когда деформация полимеров протекала по механизму делокализованного крейзинга.

Сформированная пористая структура волокон ПКЛ была изучена методом МУРР в режиме *in situ*. На **рис. 9** представлены кривые распределения интенсивности рентгеновского рассеяния и картины МУРР для волокон ПКЛ с различной степенью деформации, полученные на воздухе и в среде этанола.

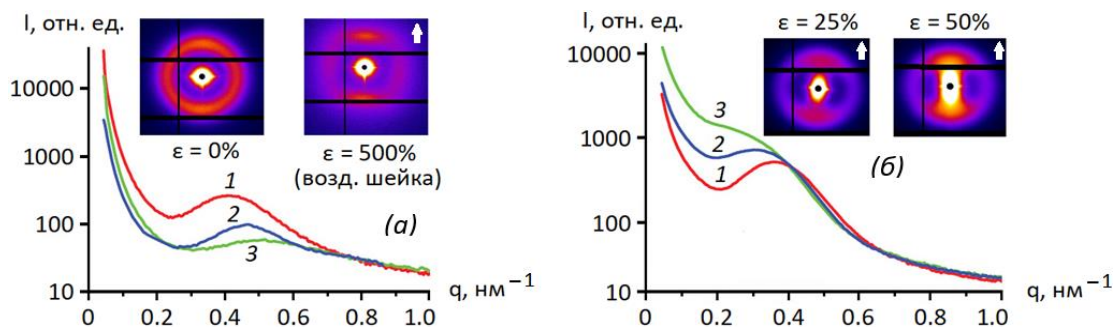


Рисунок 9: (а) – Кривые рассеяния рентгеновского излучения в малых углах для изотропного ПКЛ волокна (1) и волокна, растянутого на воздухе до степени деформации 500% (шейка) в меридиональном (2) и экваториальном (3) направлениях; (б) – Кривые меридионального распределения интенсивности рассеяния для изотропного ПКЛ волокна (1) и образцов волокон, растянутых в этаноле на 25 (2) и 50% (3). На вставках – соответствующие картины МУРР. Стрелкой показано направление оси растяжения.

Для неориентированного волокна кривые рассеяния совпадают в экваториальном и меридиональном направлениях, т.е. волокно имеет изотропную структуру с большим периодом 15 нм (**рис. 9а, кривая 1**). При деформировании на воздухе с образованием шейки происходит формирование ориентированной структуры с ярко выраженными рефлексами в меридиональном направлении, совпадающем с направлением растяжения (**рис. 9а, вставки**). Из анализа картины МУРР воздушной шейки следует, что она не содержит пор.

Картины рассеяния от ПКЛ волокон, деформированных в этаноле, представлены на **рис. 9б**. Виден небольшой экваториальный рефлекс от системы ориентированных и разобщенных фибрилл, и довольно мощное рассеяние в меридиональном направлении (в виде веера), по-видимому, как от системы кристаллитов, так и от пор, ориентированных перпендикулярно направлению растяжения. Из кривых распределения интенсивности рассеяния в меридиональном направлении в этаноле видно, что с ростом степени деформации происходит сдвиг дифракционного максимума в область меньших углов, что связано с увеличением большого периода до 26 нм (**рис. 9б, кривые 2-3**). Из этого можно предположить, что в процессе растяжения в этаноле происходит раздвижение кристаллитов ПКЛ и образование фибриллярно-пористой структуры по механизму делокализованного крейзинга. Наряду с крейзингом могут происходить процессы, связанные со сдвиговой деформацией и фрагментацией ламелей. Размеры пор по данным МУРР составляют 60-70 нм.

Таким образом, в работе установлено, что растяжение волокон ПКЛ в этаноле со скоростями $\leq 25\%/мин$ происходит по механизму делокализованного крейзинга и приводит к формированию открыто-пористой структуры по объему полимера.

3.1.3. Автоколебательный характер распространения шейки в волокнах поли(*n*-диоксанаона)

В работе исследованы закономерности развития пластической деформации волокон ПДО (толщина 750-780 мкм) в процессе их растяжения на воздухе и в водно-этанольных средах. На **рис. 10а** представлены динамометрические кривые волокон ПДО на воздухе в диапазоне скоростей растяжения 0.2-20 мм/мин (1-100 %/мин). На начальных степенях деформации все они имеют вид, характерный для частично кристаллических полимеров, а именно, по достижении предела текучести (рекристаллизации) происходит некоторое снижение механического напряжения, и кривые выходят на стадию развития шейки. Величины предела текучести и стационарного развития деформации (плато) в исследованном диапазоне слабо зависят от скорости растяжения и составляют 26-31 и 18-22 МПа соответственно. При этом при скоростях от 0.2 до 15 мм/мин на стадии формирования шейки зависимость напряжения от деформации приобретает периодический пилообразный характер в режиме автоколебаний.

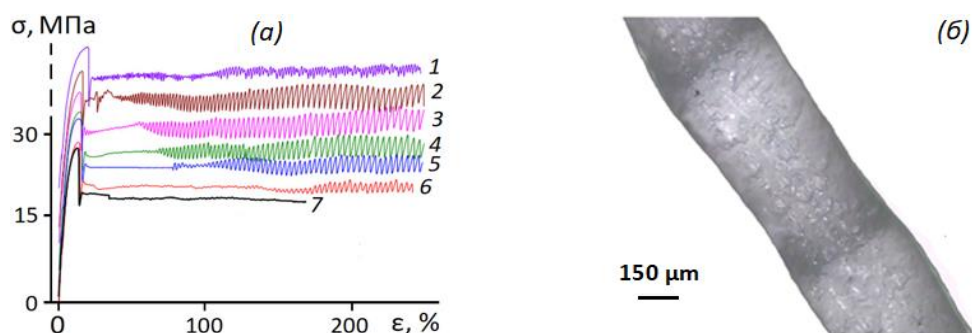


Рисунок 10. (а) – Динамометрические кривые волокон ПДО, полученные при различных скоростях растяжения, мм/мин: 0.2 (кривая 1); 1 (кривая 2); 5 (кривая 3); 7.5 (кривая 4); 10 (кривая 5); 15 (кривая 6); 20 (кривая 7). Кривые 1-6 сдвинуты вверх по оси y ; (б) – Оптическая микрофотография ПДО шейки, сформированной в процессе одноосной деформации изотропного волокна на воздухе в режиме автоколебаний.

Это явление, которое ранее было описано для некоторых аморфных (ПЭТФ, поликарбонат) и кристаллических (ПП) полимеров, для волокон ПДО обнаружено впервые. Суть явления состоит в том, что при некотором сочетании значений податливости (длины) образовавшейся шейки, скорости растяжения и условий теплоотвода растяжение полимеров начинается осуществляться не при стационарном напряжении, как это обычно имеет место при развитии шейки, а в условиях регулярно изменяющегося напряжения. Возникновение подобного неустойчивого (скачкообразного) характера распространения шейки связано с локальным периодическим разогревом узкой зоны на границе шейки и блочной части при достижении адиабатических условий или со структурными изменениями полимера в этой пограничной зоне, например, с кристаллизацией или переходом из изотропного состояния в ориентированное. При этом материал воздушной шейки приобретает регулярную структуру, неоднородную по толщине, которая представляет собой чередование молочно-белых (участки волокна большего диаметра ~ 480 мкм) и темных полос (участки волокна меньшего диаметра ~ 430 мкм) (**рис. 10б**). Рост напряжения на кривой в каждом цикле деформации соответствует медленному распространению широкого участка шейки (замедление фронта шейки), а его спад – очень быстрой стадии роста узкого участка (ускорение шейки).

Амплитуда колебаний механического напряжения проходит через свое максимальное значение порядка 4-4.5 МПа при скоростях 1-7.5 мм/мин. Эти колебания являются строго периодическими с одинаковыми амплитудой, длительностью периодов и формой временной зависимости напряжений. При более низких или высоких скоростях растяжения амплитуда резко (в 1.5-2 раза) уменьшается, а колебания приобретают более сложный профиль периодичности. Частота колебаний с увеличением скорости растяжения линейно возрастает от 0.007 до 0.3 с⁻¹. При этом расстояние, на которое происходит увеличение длины волокна при растяжении за один период колебания, является постоянной величиной порядка 800 мкм.

Результаты структурно-морфологических исследований показали, что одновременно с развитием автоколебательной шейки в процессе деформации волокон ПДО на воздухе происходит формирование классических крейзов, которые уширяются, но не прорастают через поперечное сечение образца (глубина прорастания составляет 30-40 мкм) (**рис. 11**).

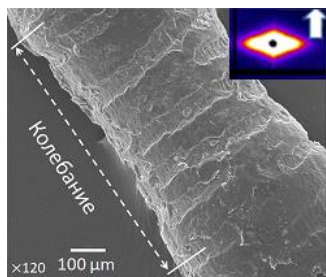


Рисунок 11. СЭМ-микрофотография поверхности воздушной ПДО шейки в переходной зоне «широкая часть шейки – узкая часть шейки». На вставке приведена картина рассеяния МУРР для шейки, сформированной в режиме автоколебаний. Стрелкой показано направление оси растяжения.

Методом МУРР обнаружено, что картина рассеяния волокна ПДО с автоколебательным рельефом имеет вид ромба, вытянутого вдоль экватора (**рис. 11, вставка**), при этом интенсивность рассеяния на порядок выше, чем для исходного изотропного волокна. Это указывает на наличие в деформированном образце пор, вытянутых вдоль направления растяжения. Размеры пор, определенные из данных МУРР, составили 17-70 нм в ширину и 250-300 нм в длину.

Методом СЭМ на срезе волокон, деформированных в режиме автоколебаний, в объеме были обнаружены анизотропные поры микронного уровня (**рис. 12а,в**) размером 0.3-12 мкм и длиной до 50 мкм. Полученные результаты свидетельствуют о сосуществовании в деформированных на воздухе волокнах ПДО популяций пор как с размерами до 100 нм в крейзах, так и микронного уровня, преимущественно локализованных в объеме.

Для контрастирования участков с открыто-пористой структурой был проведен эксперимент по пропитке автоколебательной шейки 4%-ным этанольным раствором нитрата серебра AgNO₃ в течение 24 ч с последующим проведением реакции восстановления серебра в объеме образца под воздействием ультрафиолетового излучения (**рис. 12б**).

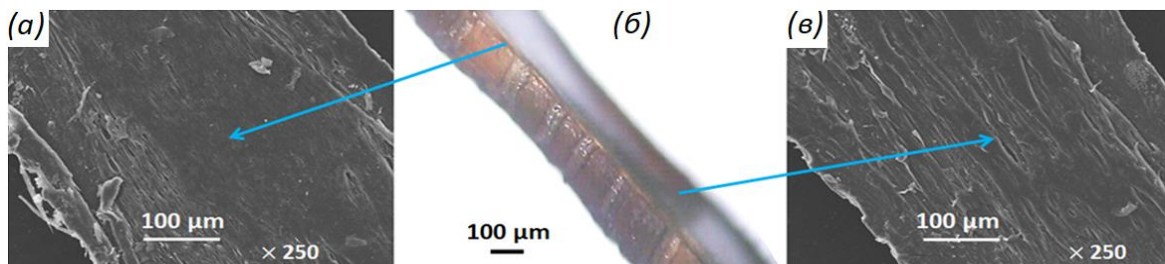


Рисунок 12. Оптическая микрофотография продольного среза шейки ПДО, содержащей серебро (**б**), и СЭМ-микрофотографии поверхности среза широкого (**а**) и узкого (**в**) участков шейки.

Оказалось, что узкие участки шейки, которые формируются на стадии ускорения деформации (скорость 50 мм/мин) и спада напряжения прокрашены по всей толщине волокна, что указывает на открыто-пористую структуру. Напротив, в широких участках, образующихся на стадии медленного развития деформации (скорость 0.7 мм/мин) и роста напряжения, серебро обнаруживается только в приповерхностном слое толщиной порядка 50 мкм при общей толщине волокна 470 мкм. Возможно, подобный эффект связан с тем, что поры в узкой части занимают приблизительно 50% (рис. 12в), а в широкой – всего лишь 5% (рис. 12а). При этом проникновение раствора AgNO_3 к порам в объеме ПДО, по-видимому, обеспечивается формированием поверхностных классических крейзов.

Деформационное поведение ПДО волокон в водно-этанольных растворах (степень набухания полимера не превышает 3%) оказалось иным. Растяжение в жидких средах приводит к хрупкому разрушению волокон, и их разрывное удлинение не превышает 60%.

Таким образом, в данной работе впервые обнаружено одновременное протекание двух различных механизмов деформации (классический крейзинг и распространение шейки в режиме автоколебаний) в процессе деформации волокон ПДО на воздухе. Установлено, что сочетание этих двух процессов приводит к формированию открыто-пористой структуры, доступной для растворов низкомолекулярных веществ.

3.2. Биоактивные волокна на основе биоразлагаемых полиэфиров

3.2.1. Получение наполненных волокон

Введение наполнителей в полимерные материалы, используя структурно-механические подходы, осуществляют как непосредственно в процессе создания пористой структуры по механизму крейзинга, так и путем пропитывания предварительно сформированной и стабильной пористой структуры. Наполненные биоактивными добавками ПЛ волокна получали путем прямого ориентационного растяжения изотропных волокон в водно-этанольных растворах веществ, обладающих антисептическими свойствами (БЗ, фуксин, молекулярный йод), по механизму классического крейзинга (рис. 13). Растяжение проводили со скоростью 25%/мин до степени деформации 600-700%. Установлено, что в этом случае биоактивная добавка, растворенная в ААС, проникает в пористую структуру формирующихся крейзов. На высоких степенях удлинения, когда происходит процесс коллапса фибриллярно-пористой структуры крейзов, наблюдается синерезис жидкой среды, а растворенная добавка оказывается «запечатанной» в объеме волокна.

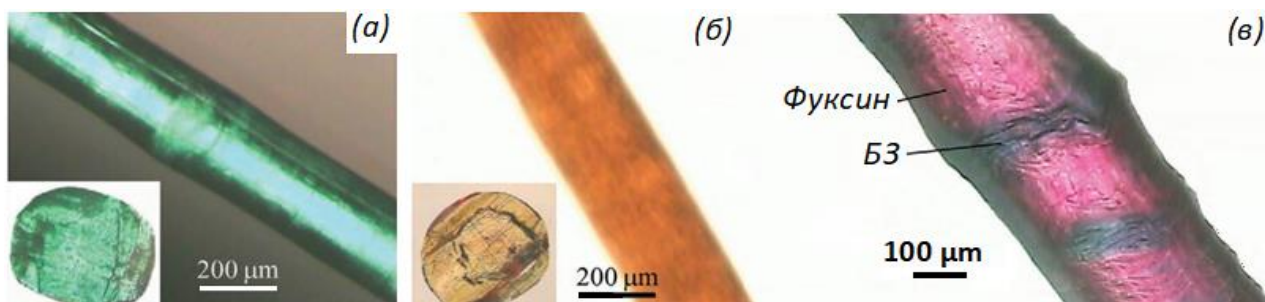


Рисунок 13. Оптические микрофотографии (тонкий поперечный срез и вид сбоку) волокон ПЛ, содержащих БЗ (а), молекулярный йод (б). Микрофотография волокна, содержащего одновременно БЗ (зелёные участки) и фуксин (розовые участки) приведена в части (в).

Методом оптической микроскопии был изучен характер распределения добавок в волокнах. Из анализа полученных микрофотографий следует, что волокна ПЛ прокрашиваются по всему диаметру (**рис. 13а, б**), что указывает на формирование открыто-пористой структуры в процессе растяжения, доступной для молекул красителя.

Важно отметить, что краситель строго локализован в пределах крейзов и отсутствует в областях неориентированного полимера. Также получены ПЛ волокна, содержащие два несмешивающихся и разделенных красителя (БЗ и фуксин) (**рис. 13в**). Создание подобных многокомпонентных материалов возможно только при реализации механизма классического крейзинга, т.е. при одновременном существовании пористых крейзов и достаточного количества блочных областей. В этом случае последовательное растяжение волокна в растворах с различными функциональными веществами позволит на каждой стадии растяжения вводить новый компонент исключительно в крейзы, которые будут формироваться в оставшихся блочных частях, и не затрагивать уже деформированные области полимера.

Структурно-морфологические исследования ПЛ волокон, содержащих йод, были проведены методами электронной микроскопии. Дискретные кристаллические частицы йода размером 3-14 нм (**рис. 14в**) обнаружены во всем объеме полимерной матрицы. Эти частицы образуют по границам пор цепочечные структуры (**рис. 14б**). На СЭМ-микрофотографии (**рис. 14а**) видны более крупные частицы до 100 нм, которые, по-видимому, представляют собой агрегаты мелких частиц.

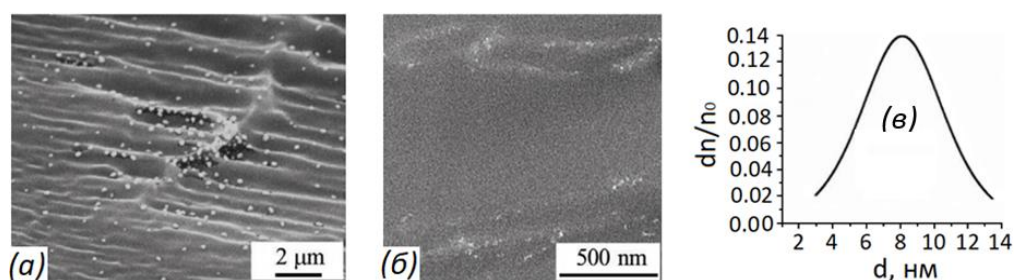


Рисунок 14: (а) СЭМ- и (б) ПЭМ-микрофотографии хрупкого скола и ультратонкого среза ПЛ волокна, деформированного на 600% в 10%-ном водно-этанольном растворе йода; (в) Распределение частиц йода по размерам в ПЛ матрице.

Биоактивные волокна на основе ПКЛ и ПДО получали путем пропитки пористых матриц, сформированных в процессе деформации изотропных волокон в этаноле (ПКЛ) и на воздухе (ПДО), спиртовыми растворами антисептических препаратов (**рис. 15**).

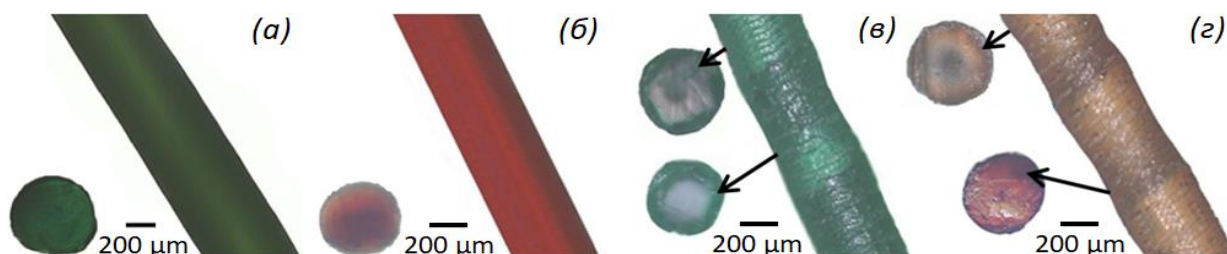


Рисунок 15. Оптические микрофотографии (тонкий поперечный срез и вид сбоку) волокон ПКЛ (а, б) и ПДО (в, г), содержащих БЗ (а, в) и молекулярный йод (б, г).

Таблица 2. Способы получения и характеристики наполненных волокон.

Полимер	Способ введения добавок	Добавка	Концентрация добавки в ААС, мас. %	Концентрация добавки в волокне, мас. %
ПЛ	в процессе классического крейзинга	БЗ	0.5	0.05
			5	0.8
		Йод	10	6
			3	1
		Фуксин + БЗ	0.5/0.5	–
ПКЛ	пропитка пористых волокон, сформированных в процессе делокализованного крейзинга	БЗ	5	1
		Йод	10	5
ПДО	пропитка пористых волокон, сформированных в процессе деформации волокон на воздухе в режиме автоколебаний	БЗ	5	1.5
		Йод	10	4

Пористую структуру деформированных волокон ПКЛ после удаления жидкой среды предварительно стабилизировали, используя отжиг в изометрических условиях в течение 30 мин при температуре 30 °С. Оптимальное время выдерживания пористых матриц в спиртовых растворах с биоактивными добавками составляет 1 ч в растворе йода и 24 ч в растворе БЗ. В работе получены волокна с содержанием второго компонента от 0.05 до 6.00 мас. % (табл. 2). Количество введенного наполнителя зависит от его природы и концентрации в исходном растворе.

3.2.2. Механические свойства полученных волокнистых материалов

Деформационно-прочностные свойства полученных волокон ПЛ исследовали методом динамометрии. Ориентация и, сопровождающая ее низкотемпературная кристаллизация в процессе крейзинга волокон ПЛ, приводят к значительному повышению их прочности и устранению проблемы хрупкости (рис. 16). Прочность при разрушении ориентированного кристаллического волокна возрастает в 4 раза относительно исходного (изотропного) и достигает 200 МПа, сохраняя при этом достаточно хорошую деформируемость (разрывное удлинение ~60%).

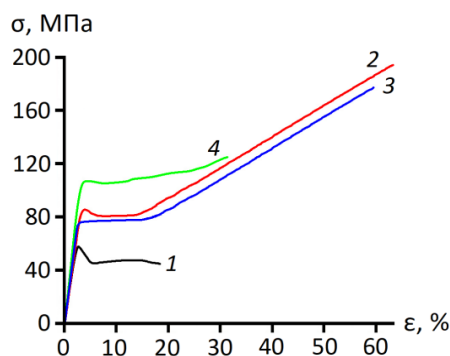


Рисунок 16. Динамометрические кривые, полученные в процессе одноосной деформации:

- 1 – изотропного ПЛ волокна ($\epsilon=0\%$);
- 2 – ПЛ волокна без добавки ($\epsilon=600\%$);
- 3 – ПЛ волокна с БЗ ($\epsilon=600\%$ и 0.8 мас. % БЗ);
- 4 – ПЛ волокна с йодом ($\epsilon=600\%$ и 6 мас. % йода).

Введение 0.8 мас. % БЗ в ПЛ волокна (и 1 мас.% в ПКЛ волокна) практически не оказывает влияния на механические свойства в процессе хранения вплоть до года. Введение 6 мас.% йода вызывает некоторое снижение прочности и разрывного удлинения волокон до 125 МПа и 31% соответственно. В процессе хранения йодсодержащие ПЛ волокна становятся хрупкими спустя 2-3 недели, что, вероятно, связано с протеканием реакций деструкции под действием йода.

3.2.3. Влияние структурно-механической модификации и наполнителя на скорость гидролитической деструкции полиэфирных волокон

Одна из важнейших задач при использовании биоразлагаемых полимеров – научиться контролируемо проводить их деструкцию. В работе изучено влияние структуры волокон, сформированной в процессе крейзинга, и введенной добавки (на примере йода) на скорость гидролитической деструкции полиэфирных волокон. В качестве объектов исследовали ПЛ волокна, деформированные в водно-этанольной смеси ($\epsilon=600\%$) по механизму классического крейзинга без добавки, а также йодсодержащие ПЛ волокна (1 и 6 мас.% йода). Для таких волокон характерно наличие ориентированной структуры, содержащей вытянутые поры, которые образовались в результате коллапса фибриллярно-пористой структуры крейзов. Исследовали также особенности деструкции ненаполненных и йодсодержащих (5 мас.% йода) ПКЛ волокон с открыто-пористой структурой, сформированной по механизму делокализованного крейзинга ($\epsilon=100\%$). Для сравнения изучали деструкцию изотропных волокон в аналогичных условиях.

Сухие образцы помещали в натрий-фосфатный буфер (PBS) (10 mM Na_2HPO_4 , 0.15 M NaCl; pH 7.4), который является изотоническим и часто используется в качестве модельной среды для биологических исследований. Эксперимент проводили при температуре, соответствующей температуре тела человека, 37 °C.

Важно отметить, что за время эксперимента (8 недель для ПЛ и 10 недель для ПКЛ) внешний вид, молекулярно-массовые и механические характеристики изотропных волокон практически не изменились. Обнаружено, что существенное изменение молекулярно-массовых характеристик волокон ПЛ, деформированных по механизму классического крейзинга, наблюдается через 5 недель, а именно, значения M_n и M_w снижаются в 1.6 и 1.3 раз соответственно, дисперсность возрастает до 2.4 (рис. 17a).

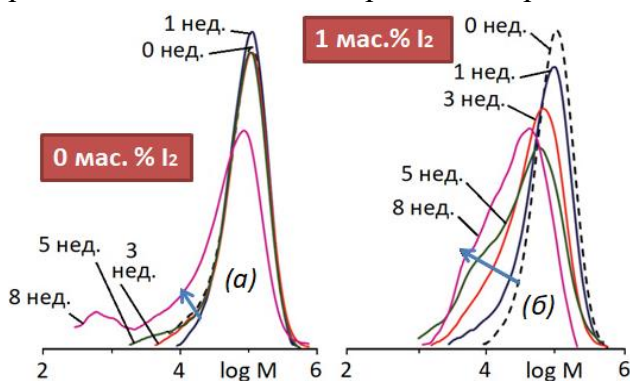


Рисунок 17. Кривые молекулярно-массового распределения (ММР) для волокон ПЛ со степенью деформации 600% и, содержащих 0 (a) и 1 мас.% (б) йода после их выдерживания в растворе PBS при 37 °C. Стрелкой указано увеличение времени гидролиза.

Введение наноразмерных частиц йода в структуру крейзов позволяет дополнительно регулировать скорость разложения ПЛ. Для волокон, содержащих 1 мас.% йода, уже через 1 неделю начинает изменяться вид кривой ММР – она становится шире, а пик постепенно

смещается в область более низких молекулярных масс (**рис. 17б**). На кривой, полученной через 5 недель, видно плечо, которое можно отнести к появлению в образце отдельной низкомолекулярной фракции. При этом двукратное уменьшение M_n происходит уже через 2 недели.

Создание открыто-пористой структуры по механизму делокализованного крейзинга в ПКЛ волокнах не оказывает ускоряющего влияния на деструкцию – в течение 10 недель молекулярно-массовые характеристики полимера практически остались неизменными (**рис. 18а**). Введение йода резко снижает молекулярную массу (**ММ**) полимера еще до помещения в PBS, а именно, M_n и M_w снижаются в 19 и 3 раза соответственно (**рис. 18б**).

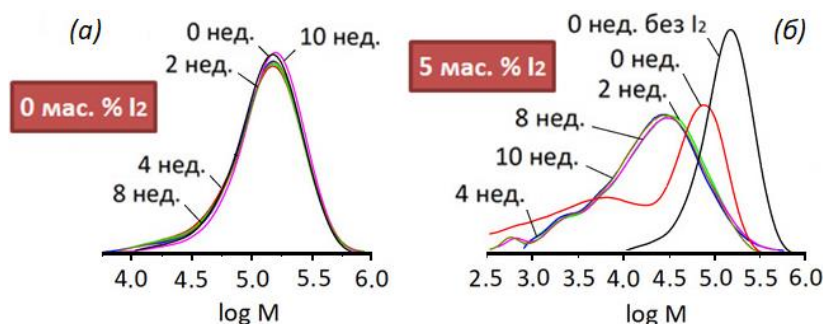


Рисунок 18. Кривые ММР для волокон ПКЛ со степенью деформации 100% и, содержащих 0 (а) и 5 мас.% (б) йода, после их выдерживания в растворе PBS при 37 °С.

Было обнаружено, что выдерживание изотропных волокон ПКЛ в парах йода и в его 10%-ном этанольном растворе в течение 15-24 ч приводит к значительному уменьшению ММ полимера. Одновременно волокна становились хрупкими и легко разрушались.

Причины такого влияния йода оказались различными. При действии паров йода в присутствии кислорода воздуха интенсивная деструкция ПКЛ происходит по свободнорадикальному механизму (подтверждено результатами ГПХ-исследования с участием изотропных ПКЛ волокон, содержащих ингибитор цепных процессов – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (**ТЕМПО**)). В этанольном растворе йода данные ^1H -ЯМР указывают на дополнительный вклад реакций кислотного гидролиза и алкоголиза в деструкцию (сигналы в областях 4.12 (квартет) и 1.25 м.д. (триплет)).

Чувствительными к процессу деструкции оказались механические характеристики волокон. Волокна ПЛ, деформированные по механизму крейзинга, сохраняют свою прочность и не охрупчиваются после месяца выдерживания в PBS. Значительное снижение механических характеристик таких образцов наблюдали после 5-6-ти недель проведения деструкции. Образцы становятся очень хрупкими, их разрывные удлинения уменьшаются до 1-2%, а прочность снижается до 35 МПа. Волокна с наночастицами йода демонстрировали повышенную хрупкость (разрывные удлинения не превышали 5%) уже после 1 недели пребывания в гидролитически активной среде, независимо от содержания йода. Через 3 недели пребывания йодсодержащих волокон в PBS их прочность снизилась в 3-6 раз, а разрывные удлинения сократились до 1-2%.

Механические свойства пористых ненаполненных ПКЛ волокон практически не изменились через 10 недель пребывания в PBS, что хорошо согласуется с данными ГПХ. Введение йода в ПКЛ волокна приводит к значительному снижению их прочностных свойств – через 2 недели выдерживания в PBS разрывное удлинение не превышает 4% (800-900% без йода), а прочность составляет менее 3 МПа (14-16 МПа без йода).

Таким образом, обнаруженный в работе эффект ускорения гидролитической деструкции для биоразлагаемых полиэфирных волокон, содержащих йод, может найти применение в области разработки материалов с контролируемыми сроками разложения.

3.2.4. Биоактивные свойства полученных волокнистых материалов

Микробиологические испытания¹. Полученные в работе волокна с различными биоактивными наполнителями были исследованы на антимикробную активность на тест-штаммах грамотрицательных бактерий рода *Escherichia coli* и грибковой культуры *Candida albicans*. Образцы модифицированных волокон помещали в чашки Петри с предварительно выращенными на агаровой среде культурами микроорганизмов (рис. 19). Оценку антимикробной активности проводили спустя 24 ч путем измерения зон задержки роста микроорганизмов вокруг образцов.



Рисунок 19. Результаты микробиологических испытаний для образцов ненаполненных полиэфирных волокон (1) и образцов, содержащих БЗ (2) или йод (3), в культуре *Candida albicans*.

Для ненаполненных волокон во всех культурах наблюдали сплошной рост, что указывает на отсутствие у них активности. Выраженную антимикробную активность по отношению к культурам *Candida albicans* и *Escherichia coli* проявляли все образцы полиэфирных волокон, содержащих БЗ – размер зоны задержки роста составил 4-7 мм. Образцы с йодом демонстрировали слабую антимикробную активность по отношению к выбранным культурам за данный период оценки, кроме образцов ПДО волокон с йодом в культуре *Candida albicans*, для которых диаметр зоны задержки роста составил 6 мм.

Поскольку материалы, содержащие БЗ, показали высокую биоактивность, в работе была изучена кинетика выделения БЗ из волокна ПЛ в среде PBS при 37 °C в течение 10 недель. Процесс имеет периодический характер, а именно, волокно интенсивно выделяет БЗ течение первых 3 сут. (0.16 мкг/мг волокна). Этим обусловлена антимикробная активность, которая важна в первые несколько суток. Затем 3 недели концентрация БЗ остается неизменной, по прошествии которых процесс выделения возобновляется.

Гистологические исследования *in vivo*². Изучена реакция тканей живого организма (крыса) на структурно-модифицированные ПЛ волокна (степень деформации 600%) без йода и, содержащие йод (6 мас.%). Для этого образцами волокон толщиной 380 мкм была прошита мышца крысы на глубину 0.5 см. Через 21 день по стандартной методике получены гистологические поперечные срезы, которые представлены на рис. 20.

¹ Автор выражает благодарность к.б.н. Чердынцевой Т.А. за помощь в проведении микробиологических испытаний;

² Гистологические исследования были проведены в лаборатории химического и биотехнологического синтеза Московского физико-технического института (МФТИ). Автор выражает благодарность д.м.н. Темнову А.А. за помощь в проведении эксперимента.

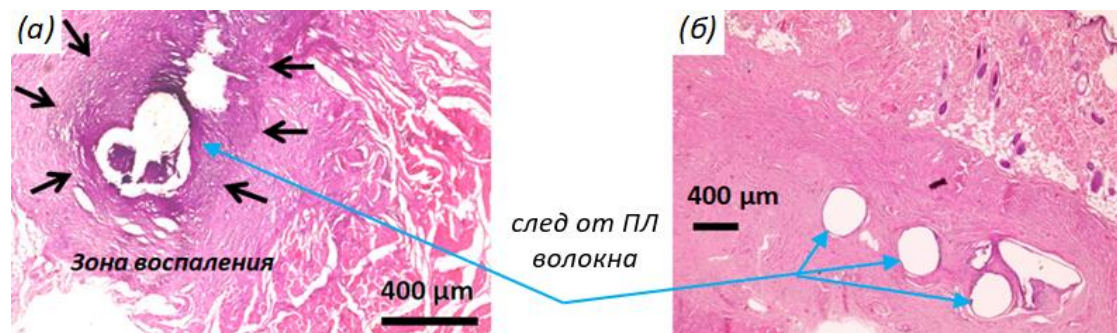


Рисунок 20. Микрофотографии гистологических поперечных срезов с участков мышечной ткани крыс, которые содержали ПЛ волокна без йода (а) и с йодом (б).

В местах соприкосновения волокон ПЛ без йода обнаруживается воспалительная инфильтрация преимущественно из сегментоядерных нейтрофилов и отдельных макрофагов (рис. 20а). Около йодсодержащих волокон не происходит формирования воспалительной инфильтрации (рис. 20б). Возможно, йод подавляет альтернативную фазу воспаления и ускоряет его пролиферативную фазу.

Полученные в данной работе результаты могут представлять практический интерес в области создания рассасывающихся шовных материалов с биологической активностью, прогнозируемым временем разложения и программируемым выходом функционального компонента.

Выводы

1. Изучены механизмы развития деформации в волокнах алифатических сложных полиэфиров в процессе одноосного растяжения на воздухе и в водно-этанольных средах. Определены оптимальные условия для создания пористой структуры в волокнах полилактида (растяжение в водно-этанольной смеси с содержанием этанола 50 мас.% со скоростью 25 %/мин) и поли(ε-капролактона) (растяжение в этаноле со скоростью ≤25 %/мин) по механизму крейзинга. Впервые обнаружено, что деформация волокон поли(п-диоксанона) на воздухе сопровождается одновременным протеканием процессов распространения шейки в режиме автоколебаний и развития крейзов, и приводит к формированию в образце зон с открыто-пористой структурой.
2. Получены полиэфирные волокна, содержащие 0.05-6.00 мас.% различных биоактивных наполнителей (бриллиантовый зелёный, фуксин, йод) в высокодисперсном состоянии, путем их введения в процессе крейзинга в полилактид или импрегнацией в пористые волокна поли(ε-капролактона) и поли(п-диоксанона). Установлено, что образцы волокон, содержащих бриллиантовый зелёный, проявляют выраженную антимикробную активность по отношению к грамотрицательным бактериям рода *Escherichia coli* и грибковой культуре *Candida albicans*. Гистологические испытания *in vivo* показали, что ПЛ волокна, содержащие молекулярный йод, не формируют воспалительной инфильтрации окружающих тканей в зоне имплантации по сравнению с ненаполненными волокнами.
3. Показано, что структурно-механическая модификация волокон ПЛ по механизму крейзинга приводит к ускорению гидролитической деструкции полимера в среде натрий-фосфатного буфера при 37 °С как модельной системе, а именно, за 8 недель значение Мп снижается в 2.5 раза, и разрывное удлинение уменьшается от 60 до 1-2%.

4. Впервые обнаружено, что введение йода в пористую структуру волокон полилактида и поли(ϵ -капролактона) приводит к существенному ускорению их деструкции – значительные изменения молекулярно-массовых и механических характеристик полимеров происходят уже через 1 неделю. Предложены механизмы действия паров йода или его раствора в этаноле на процессы разложения ПКЛ.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Научные статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:

1. Trofimchuk E.S., Nikonorova N.I., Moskvina M.A., Efimov A.V., Khavpachev M.A., Volynskii A.L. Influence of liquid media on the craze initiation in amorphous polylactide // *Polymer*. – 2018. – V. 142. – P. 43–47. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.03.023 (**IF = 3.684, Web of Science 2017**).
 2. Khavpachev M.A., Trofimchuk E.S., Nikonorova N.I. A new approach to the production of bioresorbable suture materials with biological activity // *Mater. Sci. Forum*. – 2018. – V. 935. – P. 94–99. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.935.94.
 3. Khavpachev M., Trofimchuk E., Nikonorova N., Garina E., Moskvina M., Efimov A., Demina V., Bakirov A., Sedush N., Potselev V., Cherdyntseva T., Chvalun S. Bioactive polylactide fibrous materials prepared by crazing mechanism // *Macromol. Mater. Eng.* – 2020. – V. 305. – №7. – P. 2000163. DOI: 10.1002/mame.202000163 (**IF = 3.853, Web of Science 2019**).
 4. Yarysheva A., Khavpachev M., Bagrov D., Bakirov A., Efimov A., Trofimchuk E., Chvalun S. Breathable materials and hybrid nanocomposites with antimicrobial activity based on porous poly(ϵ -caprolactone) obtained via environmental crazing // *Macromol. Mater. Eng.* – 2020. – V. 12. – P. 202000636. DOI: 10.1002/mame.202000636 (**IF = 3.853, Web of Science 2019**).
 5. Khavpachev M.A., Trofimchuk E.S., Efimov A.V., Nikonorova N.I., Demina V.A., Kechek'yan A.S., Chvalun S.N., Volynskii A.L. Production of porous poly(p-dioxanone) fibers during the neck propagation in self-excited oscillation mode // *Dokl. Phys. Chem.* – 2020. – V. 495. – P. 176–179. DOI: 10.1134/S0012501620110032 (**IF = 0.613, Web of Science 2019**).
- (Русскоязычная версия: Хавпачев М.А., Трофимчук Е.С., Ефимов А.В., Никонорова Н.И., Демина В.А., Кечекийан А.С., Чвалун С.Н., Волинский А.Л. Получение пористых волокон поли(п-диоксанона) в процессе формирования шейки в режиме автоколебаний // Доклады Академии Наук. Химия, науки о материалах. – 2020. – Т. 495. – № 2. – С. 88–92. DOI: 10.31857/S2686953520060187.
6. Trofimchuk E.S., Potselev V.V., Khavpachev M.A., Moskvina M.A., Nikonorova N.I. Polylactide-based porous materials: Synthesis, hydrolytic degradation features, and application areas // *Polym. Sci., Ser. C*. – 2021. – V. 63. – № 2. – P. 199–218. DOI: 10.1134/S1811238221020107 (**IF = 1.041, Web of Science 2020**).
- (Русскоязычная версия: Трофимчук Е.С., Поцелеев В.В., Хавпачев М.А., Москвина М.А., Никонорова Н.И. Пористые материалы на основе полилактида: получение, особенности деструкции и области применения (обзор) // *Высокомолек. Соед. Сер. С*. – 2021. – Т. 63. – № 2. – С. 190–211 DOI: 10.31857/S2308114721020102 (**IF = 1.361, РИНЦ 2020**).

Иные публикации: Тезисы докладов на научных конференциях:

1. Хавпачев М.А. Крейзинг волокон на основе полилактида в растворах антисептических средств // XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов – 2018”. Сборник тезисов докладов секции “Инновации в химии: достижения и перспективы”. – Москва, 2018. – С. 267.
2. Хавпачев М.А., Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И. Крейзинг полимеров в жидких средах – эффективный способ получения шовных материалов с биологической активностью // Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”. Сборник материалов. Москва, 2018. — С. 718–721.
3. Khavpachev M.A., Trofimchuk E.S., Nikonorova N.I. The peculiarities of degradation of polylactide fibers strained by the crazing mechanism // The 10th Conference on Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymer Chemistry. – Riga, Latvia. – 2019. – Abstract Book. – p. 101.
4. Хавпачев М.А., Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Успенский С.А. Возможности крейзинга для получения мультикомпонентных волокнистых материалов // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Сборник тезисов докладов. Санкт-Петербург, 2019. – С. 489.
5. Хавпачев М.А., Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Москвина М.А. Получение и свойства йодсодержащих волокон на основе полилактида // Восьмая Всероссийская Каргинская конференция Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ “Полимеры-2020”. Сборник тезисов. – Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 2020. – С. 349–349.
6. Khavpachev M., Trofimchuk E., Nikonorova N. Porous fibrous materials based on biodegradable poly(p-dioxanone): Preparation and applications // Virtual Conference on Chemistry and its Applications. – University of Mauritius, 2020. – Book of Abstracts. – p. 135–135.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

PBS – натрий-фосфатный буфер (10 мМ Na₂HPO₄, 0.15 М NaCl; pH 7.4)
ААС – адсорбционно-активная среда
БЗ – бриллиантовый зелёный
БУРР – рассеяние рентгеновских лучей в больших углах
ГПХ – гель-проникающая хроматография
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
ММ – молекулярная масса
ММР – молекулярно-массовое распределение
МУРР – малоугловое рентгеновское рассеяние
ПДО – поли(*n*-диоксанон)
ПКЛ – поли(ε-капролактон)
ПЛ – полилактид
ПП – полипропилен
ПЭВП – полиэтилен высокой плотности
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
ПЭТФ – полиэтилентерефталат
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
ТЕМПО – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил
ЯМР – ядерный магнитный резонанс