

УДК 677.494:677.46

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ВОЛОКНА
НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА,
ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ* ****

**MODIFICID FIBRES
BASED ON POLY-3-HYDROXYBUTYRATE
OBTAINED BY ELECTROSPINNING**

*A.A. ОЛЬХОВ, А.А. КРУТИКОВА, Н.А. ОРЛОВ, О.В. СТАРОВЕРОВА,
А.А. ИЩЕНКО, А.Л. ИОРДАНСКИЙ
A.A. OLKHOV, A.A. KRUTIKOVA, N.A. ORLOV, O.V. STAROVEROVA,
A.A. ISCHENKO, A.L. IORDANSKII*

**(Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова,
Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН,
Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН,
Биологический факультет Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова,
Московский технологический университет, Институт химических технологий)
(Russian University of Economics named after G.V. Plekhanov,
Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences named after N.N. Semenov,
Institute of General and Inorganic Chemistry named after N.S. Kurnakov,
Russian Academy of Sciences,
Biological Faculty of Moscow State University named after M.V. Lomonosov,
Moscow University of Technology, Institute of Chemical Technology)
E-mail: aolkhov72@yandex.ru**

В статье изучено влияние малых концентраций наноразмерных частиц диоксида титана и кремния на формирование надмолекулярной структуры волокон поли-3-гидроксибутирата. Волокна получали методом электроформования из раствора поли-3-гидроксибутирата в хлороформе. Структуру

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 13-02-12407 ОФИ_м2 и РФФИ № 15-59-32401 РТ-оми).

** По материалам пленарного доклада на XIX Международном научно-практическом форуме "SMARTEX-2016" (Иваново, ИВГПУ, май 2016 г.).

волоконистых материалов изучали методами ДСК, СЭМ, физико-механических испытаний. Малые концентрации наноразмерных частиц диоксида титана и кремния приводят к замедлению процессов кристаллизации и увеличению периода высокоэластического состояния волокон поли-3-гидроксибутирата. При этом средний диаметр волокон снижается, и возрастает плотность упаковки. Полученные в работе нетканые волокнистые материалы рекомендованы для применения в биомедицине и тканевой инженерии.

The article studied the effect of low concentrations of nanoparticles of titanium dioxide and silicon on the formation of supramolecular structure of poly-3-hydroxybutyrate fibers. The fibers obtained by the electrospinning method from the solution of poly-3-hydroxybutyrate in chloroform. The structure of fibrous materials was studied by DSC, SEM, physical and mechanical tests. It is found that the fibers have different degree of organization by intercrystalline region. Small concentrations of nanosized particles of titanium dioxide and silicon resulting in slower crystallization processes and high the elastic time of PHB fibers. The average fiber diameter is reduced and the packing density increases. These bioresorbable matrices can be successfully used in biomedicine for the cultivation of various connective tissues of the body and cover.

Ключевые слова: поли-3-гидроксибутират, волокна, кристаллизация, наночастицы, диоксид кремния, диоксид титана, электроформование.

Keywords: poly-3-hydroxybutyrate, fibers, crystallization, nanoparticles, silicon dioxide, titanium dioxide, electrospinning.

Технология электростатического формования (электроформования) позволяет создавать уникальные нано- и микроволокнистые материалы на основе биополимеров с высокими показателями удельной поверхности и пористости, которые находят применение в биомедицине, в создании текстильных материалов для одноразовых фильтров, упаковки и др. Среди биополимеров наиболее интенсивно исследуемым в настоящее время является поли-(3-гидроксибутират) (ПГБ), обладающий способностью к биоразложению без образования токсических продуктов [1].

На физико-механические, диффузионные свойства, стойкость к окислительной, фотоокислительной и биodeградации полимерных волокнистых материалов оказывает влияние величина среднего диаметра моноволокна и его структура [2]. Однако в случае кристаллического ПГБ изменение технологических параметров электроформования практически не влияет на диаметр ультратонких волокон [3]. Известно, что

введение наноразмерных добавок различной природы в кристаллизующиеся полимеры приводит к существенному изменению морфологии кристаллической фазы и соответственно получению изделий с заданными геометрическими параметрами и комплексом эксплуатационных характеристик [4].

Таким образом, целью настоящей работы являлось изучение влияния наноразмерных частиц диоксида титана и кремния на надмолекулярную структуру и кристаллизацию ультратонких волокон ПГБ, а также морфологию нетканых волокнистых матриц на их основе.

В работе использовали: поли-(3-гидроксибутират) (ПГБ) с молекулярной массой 460 кДа фирмы BIOMER (Германия), хлороформ; диоксид титана двух модификаций (η -TiO₂) со средним размером частиц 60 нм; (TiO₂ - анатаз) со средним размером частиц 28 нм [6] и нанокристаллический кремний состава Si/оболочка (SiO₂) со средним диаметром частиц 5...7 нм [7].

Электроформование [8] волокон на основе ПГБ осуществляли с помощью лабораторной капиллярной установки (диаметр капилляра 0,1 мм, напряжение 10...11 кВ, расстояние между электродами 18 см, содержание ПГБ в растворе 7% масс.). Наноразмерные частицы вводили в раствор полимера в количестве 0,1% (в расчете на твердый полимер) с использованием ультразвуковой ванны и микроволнового излучения. Структуру волокнистых материалов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM-1000 (Япония); дифференциального сканирующего калориметра Perkin Elmer Pyris 6 DSC (США); разрывной машины РМ-3-1 (Россия).

Процесс электростатического формования (электроформования) ультратонких и наноразмерных полимерных волокон представляет сложный многопараметрический процесс, одной из ключевых характеристик которого является вязкость формовочного раствора [8].

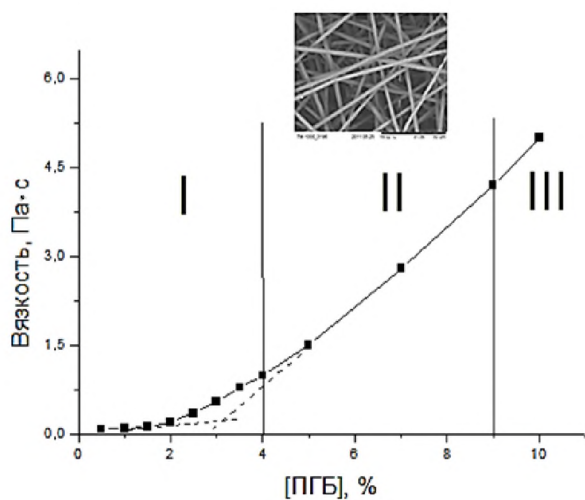


Рис. 1

На рис. 1 представлена зависимость вязкости формовочных растворов ПГБ от концентрации. На зависимости можно выделить три характерных диапазона концентраций ПГБ. Первый диапазон (I) характеризует область разбавленных растворов ПГБ в хлороформе. В этой области не удастся получить волокно. В процессе электроформования происходит лишь распыление

капель полимерного раствора. Вторая область (II) характеризует устойчивый процесс электроформования волокна. Переход процесса электрораспыления формовочного раствора в процесс вытягивания полимерной капли в тонкую струю с последующим формированием тонкого волокна происходит при концентрации ПГБ немногим более 3%. На рис. 1 эта точка находится на пересечении двух касательных, обозначенных штриховыми линиями. То есть начало электроформования полимерного волокна можно обнаружить по концентрационной зависимости вязкости графическим методом. Третья область (III) характеризует достаточно высоковязкие полимерные растворы, из которых нам не удалось на данной лабораторной установке получить волокнистые материалы. Наиболее устойчивое волокнообразование мы получили, используя 7%-ный раствор ПГБ. При этом формировались волокна диаметром 2,0...2,5 мкм. Изображение волокнистого материала, полученное методом СЭМ, показано на вставке в рис. 1. Изменяя вязкость формовочных растворов, нам удалось получить волокнистые материалы со средним диаметром от 1,6 до 3,0 мкм.

Отметим, что в случае биомедицинского применения волоконных материалов, например, при создании пористых матриц для клеточной инженерии или искусственных биорезорбируемых протезов различных связок, необходимо получать волокна диаметром от 1 мкм и ниже [9]. Изменяя только вязкость формовочного раствора ПГБ, мы смогли получить минимальный диаметр волокна 1,6 мкм. Поэтому задача дальнейших исследований заключалась в поиске способа воздействия на полимерный раствор для снижения толщины нити в процессе ЭФВ.

В случае кристаллизующегося ПГБ процессы кристаллизации препятствуют вытяжке волокна, сокращая за счет образования кристаллитов, период высокоэластического состояния полимера. Одним из способов изменения кинетики кристаллизации полимеров является введение в расплавы и растворы полимеров малых концентраций

наноразмерных частиц с полярными группами на поверхности. Наиболее распространенными частицами для модификации надмолекулярной структуры полимеров являются диоксиды титана (титановые белила) и кремния (кремнезем, или белая сажа). В дальнейшей работе мы изучали влияние малой концентрации (0,1%) наноразмерных частиц различной химической природы (диоксид титана в двух модификациях и диоксид кремния) на параметры надмолекулярной структуры волокон ПГБ.

Как видно из данных табл. 1, где представлены физико-механические и теплофи-

зические характеристики волокон ПГБ, содержащих наночастицы, и температуры начала термодеструкции и термоокислительной деструкции введение в формовочный раствор наноразмерных частиц кремния и диоксида титана привело к уменьшению среднего диаметра волокна по сравнению с исходным значением в 2...3 раза. При этом показатели физико-механических свойств выросли в 1,5...3 раза. Наименьший диаметр и наивысшие физико-механические показатели наблюдались у волокнистых материалов, модифицированных наночастицами диоксида кремния.

Таблица 1

Образец волокнистого материала	d_{cp}	L_p	ϵ_p	$T_{кр}$
ПГБ	2750	586	19	74
ПГБ с TiO_2 (анатаз)	1100	1500	80	68
ПГБ с ηTiO_2	1400	1000	32	69
ПГБ с $nc-Si$	850	1795	31	67

Пр и м е ч а н и е. d_{cp} – средний диаметр, нм; L_p – разрывная длина, м; ϵ_p – относительное удлинение, %; ($T_{кр}$, °С) – температура кристаллизации.

Сопоставляя данные физико-механических и калориметрических испытаний, можно констатировать, что добавление в полимерное волокно наночастиц, обладающих высокой удельной поверхностью и химической активностью, приводит к замедлению процессов кристаллизации (снижение температуры кристаллизации) ПГБ. Благодаря этому увеличивается период высокоэластичности ПГБ и соответственно снижается диаметр волокна при электроформовании.

ВЫВОДЫ

Малые концентрации наноразмерных частиц диоксида титана и кремния приводят к замедлению процессов кристаллизации и снижению диаметра волокон ПГБ.

Авторы выражают благодарность компании "BIOMER" (Krailling, Germany) и, в частности профессору U.J. Naenggi, за предоставленный для научной работы поли-(3-гидроксибутират).

ЛИТЕРАТУРА

1. Greiner A., Wendorff J.H. Functional Self-Assembled Nanofibers by Electrospinning // *Adv. Polym. Sci.* – 219, 2008. P. 107...171.
2. Lodwig E.M., Leonard M., Marroqui S., Wheeler T.R., Findlay K., Downie J.A., Poole P.S. Role of Polyhydroxybutyrate and Glycogen as Carbon Storage Compounds in Pea and Bean Bacteroids // *Molecular Plant-Microbe Interactions (MPMI)*. – Vol. 18, №1, 2005. P. 67...74.
3. Жаркова И.И., Староверова О.В., Воинова В.В., Андреева Н.В., Шушкевич А.М., Склянчук Е.Д., Кузьмичева Г.М., Беспалова А.Е., Акулина Е.А., Шайтан К.В., Ольхов А.А. Биосовместимость матриц для тканевой инженерии из поли-3-оксибутирата и его композитов, полученных методом электроформования // *Биомедицинская химия*. – 2014. Т. 60. Вып. 5. С. 553...560.
4. Староверова О.В., Ольхов А.А., Кузьмичева Г.М., Доморощина Е.Н., Власов С.В., Филатов Ю.Н. Ультратонкие волокна на основе биополимера полигидроксибутирата (ПГБ), модифицированные наноразмерными модификациями диоксида титана // *Вестник МИТХТ*. – 2011. Т. VI. № 6. С. 120...127.
5. Ольхов А.А., Румянцев Б.М., Гольдштрах М.А., Стороженко П.А., Ищенко А.А., Заиков Г.Е. Полимерные композиционные материалы на основе полиэтилена и нанокристаллического кремния // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2014, № 1. С. 13...27.

6. Кузьмичева Г.М., Савинкина Е.В., Оболенская Л.Н., Белогорохова Л.И., Маврин Б.Н., Чернобровкин М.Г., Белогорохов А.И. Получение, характеристика и свойства наноразмерных модификаций диоксида титана со структурами анатаза и -TiO₂ // Кристаллография. – 2010. Т. 55, № 5. С. 919...924.

7. Иценко А.А., Фетисов Г.В., Асланов Л.А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля – М.: Физматлит, 2011.

8. Filatov Y., Budyka A., Kirichenko V. Electrospinning of Micro- and Nanofibers: Fundamentals in Separation and Filtration Processes. – New York: Begell House Inc, 2007.

9. Ольхов А.А., Склянчук Е.Д., Аббасов Т.А., Акатов В.С., Фадеева И.С., Фадеев Р.С., Фесенко Н.И., Староверова О.В., Гумаргалиева К.З., Филатов Ю.Н., Иорданский А.Л., Гурьев В.В. Регенерационный потенциал нановолоконного сухожильного имплантата из полигидроксибутирата // Технологии живых систем. – 2015. Т. 12, № 2. С.3...11.

REFERENCES

1. Greiner A., Wendorff J.H. Functional Self-Assembled Nanofibers by Electrospinning // Adv. Polym. Sci. – 219, 2008. P. 107...171.

2. Ludwig E.M., Leonard M., Marroqui S., Wheeler T.R., Findlay K., Downie J.A., Poole P.S. Role of Polyhydroxybutyrate and Glycogen as Carbon Storage Compounds in Pea and Bean Bacteroids // Molecular Plant-Microbe Interactions (MPMI). – Vol. 18, №1, 2005. R. 67...74.

3. Zharkova I.I., Staroverova O.V., Voinova V.V., Andreeva N.V., Shushkevich A.M., Skljanchuk E.D., Kuz'micheva G.M., Bespalova A.E., Akulina E.A., Shajtan K.V., Ol'hov A.A. Biosovmestimost' matriksov dlja tkanevoj inzhenerii iz poli-3-oksibutirata

i ego kompozitov, poluchennyh metodom jelektroformovaniya // Biomedicinskaja himija. – 2014. Т. 60. Вып. 5. S. 553...560.

4. Staroverova O.V., Ol'hov A.A., Kuz'micheva G.M., Domoroshhina E.N., Vlasov S.V., Filatov Ju.N. Ul'tratonkie volokna na osnove biopolimera poligidroksibutirata (PGB), modificirovannye nanorazmernymi modifikacijami dioksida titana // Vestnik MITHT. – 2011. Т. VI. № 6. S. 120...127.

5. Ol'hov A.A., Rumjancev B.M., Gol'dshtrah M.A., Storozhenko P.A., Ishhenko A.A., Zaikov G.E. Polimernye kompozicionnye materialy na osnove polijetilena i nanokristallicheskogo kremnija // Vse materialy. Jenciklopedicheskij spravochnik. – 2014, № 1. S.13...27.

6. Kuz'micheva G.M., Savinkina E.V., Obolenskaja L.N., Belogorohova L.I., Mavrin B.N., Chernobrovkin M.G., Belogorohov A.I. Poluchenie, harakterizacija i svojstva nanorazmernyh modifikacij dioksida titana so strukturami anataza i -TiO₂ // Kristallografija. – 2010. Т. 55, № 5. S. 919...924.

7. Ishhenko A.A., Fetisov G.V., Aslanov L.A. Nanokremnij: svojstva, poluchenie, primenenie, metody issledovanija i kontrolja – М.: Fizmatlit, 2011.

8. Filatov Y., Budyka A., Kirichenko V. Electrospinning of Micro- and Nanofibers: Fundamentals in Separation and Filtration Processes. – New York: Begell House Inc, 2007.

9. Ol'hov A.A., Skljanchuk E.D., Abbasov T.A., Akatov V.S., Fadeeva I.S., Fadeev R.S., Fesenko N.I., Staroverova O.V., Gumargaljeva K.Z., Filatov Ju.N., Iordanskij A.L., Gur'ev V.V. Regeneracionnyj potencial nanovolokonnoho suhozil'nogo implantata iz poligidroksibutirata // Tehnologii zhivyh sistem. – 2015. Т.12, № 2. S.3...11.

Рекомендована заседанием лаборатории №0313 Института химической физики имени Н.Н. Семёнова РАН. Поступила 01.08.16.