

анализа. Компанией Thermo Scientific выпускаются спектрометры как для дисперсионного метода (серии DXR и Almega XR), так и для измерения с преобразованием Фурье (серия NXR). Широкий выбор лазеров позволяет оптимальным образом сконфигурировать систему для решения конкретных исследовательских задач.

Как дисперсионная Раман, так и Фурье-Раман спектроскопия имеют свои преимущества для определенного вида образцов. Эти методы с успехом применяются в фармацевтике, полимерной промышленности, нефтехимии, криминалистике, геологии, исследовании темных образцов и водных растворов.

Во многих приложениях крайне важно проверить аутентичность образцов, которые будут проанализированы данным методом. Часто моделирование или синтетические "стандарты" не отражают всех влияний или фон реального образца, поэтому предварительная

оценка с использованием таких "стандартов" может приводить к неправильным результатам.

Только производитель, поставляющий приборы для дисперсионной и Фурье-Раман спектроскопии, может обеспечить наиболее точную и полную оценку вашего приложения. В этом случае окончательный выбор между дисперсионным и Фурье-Раман спектрометром основывается на оптимальном результате для вашего анализа, и ваше решение не ограничивается только одним типом приборов данного производителя, что представляет только половину возможностей Раман спектроскопии в целом.

Компания **INTERTECH Corporation** – эксклюзивный дистрибьютор приборов для ИК-Фурье спектроскопии корпорации *Thermo Fisher Scientific*.

УДК 678

## Гидролитическая деструкция биополимерных систем на основе поли-3-оксибутирата. Кинетический и структурный аспекты.

А.П. БОСХОМДЖИЕВ<sup>1</sup>, А.П. БОНАРЦЕВ<sup>1,3</sup>, Е. А. ИВАНОВ<sup>1</sup>, Т.К. МАХИНА<sup>1</sup>, В.Л. МЫШКИНА<sup>1</sup>,  
Д.В. БАГРОВ<sup>3</sup>, Е.В. ФИЛАТОВА<sup>1</sup>, БОНАРЦЕВА Г.А.<sup>1</sup>, А.Л. ИОРДАНСКИЙ<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт Биохимии им. А.Н. Баха РАН

<sup>2</sup> Институт Химической Физики им Н.Н.Семенова РАН aljordan08@gmail.com

<sup>3</sup> Биологический факультет Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова bonar@inbi.ras.ru

Целью настоящей работы является регистрация и сопоставление долгосрочных кинетических кривых гидролитической деструкции полимерных систем: бактериального поли-3-оксибутирата (ПОБ), его сополимера с оксивалератом, а также композиционной смеси ПОБ с полилактидом (ПЛА). Для контроля степени гидролитической деструкции использовали суммарную потерю массы образца и изменение средневязкостной молекулярной массы (ММ). Для оценки состояния поверхности пленок ПОБ использовался метод атомно-силовой микроскопии. Показано, что скорость гидролитической деструкции зависит от среды инкубации (природы буфера), температуры, химического состава биополимера и его молекулярной массы. Методом атомно-силовой микроскопии подтверждено, что наряду с объемными процессами гидролиза ПОБ протекает и поверхностный гидролиз полимера.

The aim of this work is the registration and the comparison of long-term kinetics of polymer systems' hydrolysis, namely, bacterial poly(3-hydroxybutyrate) (PHB), its copolymer with 3-hydroxyvalerate, and the blend PHB with polylactide (PLA). The total weight loss and an averaged viscosity molecular weight (Mw) have been used as the control of hydrolytic destruction degree. The morphology of PHB surface has been elucidated by AFM technique. It was shown that kinetic profile of destruction depends on incubation medium (buffer nature), temperature, polymer Mw, and macromolecular content (ratio HB/HV). The AFM technique confirms the competition between surface and volume hydrolytic process of PHB samples.

*Ключевые слова:* полиоксиканоаты, поли-3-оксибутират, сополимер 3-оксибутирата с 3-оксивалератом, полилактиды  
*Keywords:* polyhydroxyalkanoates, polyhydroxybutyrate, polyhydroxybutyrate-co-valerate, polylactide

### Введение

Бактериальные полиоксиканоаты (ПОА) и основной их представитель – поли-3-оксибутират (ПОБ) – создают

конкурентную альтернативу традиционным синтетическим полимерам, таким как полипропилен, полиэтилен, полиэферы и т.п. Эти полимеры, как правило, не

токсичны, сырьевые ресурсы их производства возобновляемы, не зависят от добычи углеводов и, главное, продукты их распада (диоксид углерода, вода и для ПОБ – оксимасляная кислота) не вызывают отрицательного воздействия на организм или ухудшения экологии [1–3]. Будучи совместимыми с окружающей средой [4], они используются как альтернативные упаковочные материалы, которые после завершения срока службы разлагаются в грунте или водной суспензии [5, 6].

Использование сополимеров ПОБ, чаще всего это сополимеры оксипутирата и оксивалерата, позволяет улучшить эксплуатационные характеристики высококристаллического ПОБ, такие как хрупкость, жесткость, снизить температуру переработки. Кроме того, сами эти сополимеры ПОБ с 3-оксивалератом [7], 3-оксигексаноатом [8], 3-оксиоктаноатом [9] и др. обладают улучшенными термическими и механическими свойствами и, главное, расширяют спектр конструкционных и медицинских материалов/изделий.

Для прогнозирования состояния ПОБ и его производных в организме или в бактериальной среде почвы необходимо изучение кинетики и механизма их гидролитической деструкции. Поскольку история подобных исследований не насчитывает и 25 лет, проблемы деградации аморфных и кристаллических областей полимеров достаточно далеки от конечного разрешения. Более того, кинетические исследования деградации, особенно при длительных временах экспозиции (инкубации) встречаются крайне редко [10]. Поэтому целью настоящей работы является регистрация и сопоставление долгосрочных кинетических кривых деградации ПОБ, его сополимера с валератом, а также композиционной смеси ПОБ с полилактидом (ПЛА). Для сравнения аналогичные кинетические кривые были исследованы для чистого ПЛА, что позволяет сопоставить скорости разложения для наиболее распространенных в настоящее время биополимеров. Кроме того, значительное внимание уделяется влиянию исходной ММ полимерных объектов на их скорость деградации.

#### Материалы и методы

В работе были использованы следующие реактивы: полилактиды (Fluka, ММ=42,4 и 388,7 кДа), натрий фосфорнокислый 1-замещенный ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , ХИММЕД, ММ=121), трис  $\text{HCl}$  ( $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$ , ММ=121,1, SERVA, Германия), азид натрия ( $\text{NaN}_3$ , Sigma-Aldrich, США), хлороформ (трихлорметан  $\text{CHCl}_3$ , ЗАО "ЭКОС-1", РФ), соляная кислота ( $\text{HCl}$ , "ОСЧ 20-4", ХИММЕД, РФ), натрий гидроксид ( $\text{NaOH}$ , ХЧ, ХИММЕД, РФ).

В процессе биохимического синтеза ПОБ использовали высокопродуктивный штамм-продуцент ПОБ *Azotobacter chroococcum* 7Б, способный синтезировать до 80 % ПОБ от сухого веса клеток. Коллекционные штаммы *Azotobacter* поддерживали на среде Эшби. Для достижения высокой продуктивности клеток

культуру азотобактера выращивали на среде Берка в условиях избыточного содержания источника углерода в среде [11,12]. Выделение и очистка полимера из биомассы *Azotobacter chroococcum* описаны в работе [12, 13] Определение содержания ПОБ в клетках проводили по методу Зевенхаузена [14].

Исходные молекулярные массы полимеров и их изменения определяли методом вискозиметрии. Измерения вязкости раствора ПОБ в хлороформе проводили при 30°C. Молекулярную массу вычисляли по уравнению Марка-Хаувинка-Куна, используя следующее степенное уравнение с приведенными числовыми коэффициентами [15].

$$[\eta] = 7,7 \times 10^{-5} \times M^{0,82}$$

где  $[\eta]$  – приведенная вязкость раствора ПОБ и  $M$  – средневязкостная молекулярная масса биополимера.

Изображения поверхности пленок ПОБ были получены методом атомно-силовой микроскопии. Для исследования пленок ПОБ использовали атомно-силовой микроскоп Solver PRO-M (Россия, Зеленоград). Исследуемый кусочек пленки размером  $\sim 2 \times 2$  мм<sup>2</sup> закрепляли на держателе двухсторонним скотчем. Сканирование проводили в полуконтактном режиме с использованием кантилеверов NSG01 (типичная жесткость 5.1 Н/м), частота сканирования составляла 1–3 Гц, размер кадров от 3×3 до 20×20 мкм<sup>2</sup>.

Для изучения гидролиза в условиях *in vitro* была получена серия пленок из ПОБ толщиной 40 мкм диаметром 30 мм, разной ММ: 169 кДа (условно обозначенной как 150), 349,286 кДа (условно обозначенной как 300), 500,365 кДа (условно обозначенной как 450), 950,14 кДа (условно обозначенной как 1000) и сополимер 3-оксипутирата с 3-оксивалератом (ПОБВ) с ММ = 1056,212 кДа. Дополнительно была изучена деградация *in vitro* серии пленок из полилактидов (ПЛА) толщиной 40 мкм, разной ММ, 40 и 400 кДа. Кроме того, была получена смесевая композиция ПОБ с ПЛА. Высокомолекулярный ПОБ (ММ = 1000 кДа) и низкомолекулярный ПЛА (ММ = 40 кДа) в соотношении полимеров 1:1 по массе были растворены совместно в хлороформе, после чего были получены пленки композита. Пленки композиции и образцов полимеров были приготовлены путем испарения растворителя (хлороформа) на стеклянной подложке. Вес пленок составлял 50–70 мг. Степень потери веса полимера в результате деструкции определяли гравиметрически на весах AL-64 (Max = 60 g, d = 0,1 mg, ACCULAB, США).

Для измерения гидролитической деструкции пленок ПОБ, ПЛА, ПОБВ и смесевой композиции ПОБВ они инкубировались в фосфатном буферном растворе (ФБ) (рН = 7,4) и буферном растворе Трис (рН = 7,7) при 37° и фосфатном буферном растворе (ФБ) (рН = 7,4) при 70°C в термостате (ЕС 1/80 СПУ, РФ) в течение 83 дней. Контроль рН проводили с использованием рН-метра

(Orion 420+, Thermo Electron Corporation, США). Для измерения веса полимера, пленки каждые 3 сут. вынимали из буферного раствора и высушивали. Пленки помещались в термостат на 1 час при температуре 70°C, затем производилось взвешивание на весах (ошибка измерения  $d = 0,1 \text{ mg}$ ). В буферный раствор добавляли азид натрия ( $\text{NaN}_3$ ) 2 г/л для ингибирования роста микроорганизмов и предотвращения их вклада в биодеструкцию. Замена буфера в пробирках производилась каждые 3 суток в экспериментах с фосфатным буфером [16].

Для каждого измерения (веса пленок и ММ полимера) использовались 4 пленки, для которых измерение проводилось в одинаковых условиях. Стандартное отклонение измерений не превышало 2%. На графиках и диаграммах представлены данные по одному из 4-х измерений, которое было наиболее близко к среднему значению.

### Результаты и обсуждение

#### 1. Кинетика гидролитической деструкции ПОБ и его производных.

Ранее мы сообщали, что деградация ПОБ и его производных в организме животного происходит в результате комбинации гидролитической и ферментативной деструкции, с изменением веса образца и его физико-химических свойств [1]. В этой работе вклад гидролитической деструкции был исследован в среде двух различных водных сред: фосфатного буфера (далее – ФБ)  $\text{pH}=7,4$  и буфера Трис  $\text{pH}=7,7$  оба при 37°C на протяжении 3х месяцев. Анализ кинетических кривых (рис. 1) показывает, что скорости потери веса наиболее чувствительного к деградации низкомолекулярного ПЛА (ММ = 40 кДа), а также ПОБ с относительно низкой ММ=150 кДа заметно отличаются в разных средах. В Трисе их степень деструкции несколько меньше, чем в ФБ. Для остальных образцов эти различия не обнаружены. Возможно это связано с тем, что изменения их веса достаточно малы и находятся в пределах ошибки изме-

рения. Кроме того, из рисунка видно, что образцы с высокой ММ более устойчивы к гидролитической деструкции в этих водных средах по сравнению с образцами с меньшей ММ. Действительно, потеря веса низкомолекулярного ПОБ (ММ=150 кДа) происходит быстрее и остаточный вес достигает 87,4% от начального веса и 94–98% у высокомолекулярных 300, 450 и 1000 кДа в течение 84 сут. (см. Вставку к рис1 (рис 1Б)).

На рисунке (1) показано также влияние ММ ПЛА на кинетику потери его веса под влиянием гидролитической деструкции. Кинетические кривые этих образцов с ММ = 40 и 400 кДа практически совпадают и не зависят от ММ. К концу третьего месяца экспозиции образцов в ФБ их остаточный вес составлял 86–87% от исходного веса. Сопоставление кривых потери веса для пленок с близкими ММ биополимеров: ПЛА и ПОБ (ММ = 400 и 450 кДа, соответственно), показало, что полилактиды теряют вес быстрее, чем аналогичные образцы ПОБ. Этот факт подтверждает известные литературные данные о более высокой скорости деструкции ПЛА по сравнению с ПОБ [1, 8, 17].

Аналогично, в тех же условиях, т.е. в фосфатном буфере при 37°C  $\text{pH}=7,4$ , в течение 3 месяцев была изучена гидролитическая деструкция пленок сополимера ПОБВ и композита высокомолекулярного ПОБ (1000 кДа) с низкомолекулярным ПЛА (40 кДа), (рис. 1). Деградация ПОБВ идет достаточно медленно, в течении примерно 60 суток потери веса не происходит, в начальный период пленка теряет 1% от своего веса, а после 70 суток начинается заметное постепенное падение веса. Из рис. 1 также видно, что композит ПОБ и ПЛА деградирует приблизительно с той же скоростью, что и высокомолекулярный ПОБ, входящий в его состав, тогда как низкомолекулярный ПЛА гидролизует со значительно более высокой скоростью.

Чтобы выяснить влияние температуры на степень гидролиза ПОБ и интенсифицировать процесс была

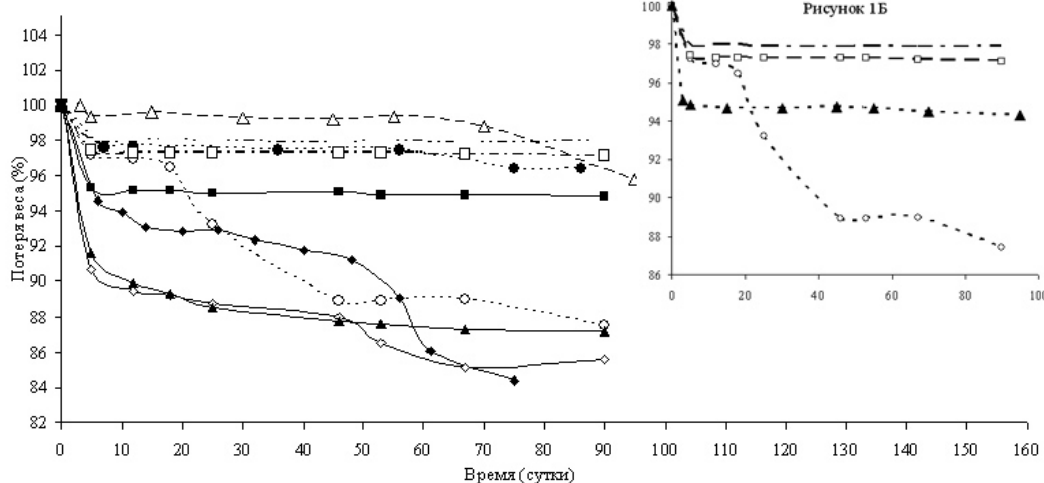


Рис. 1. Кинетические кривые деградации полимеров в фосфатном (ФБ) и Трис буферах *in vitro* при 37°C.

Рис. 1Б. Кинетические кривые гидролиза пленок ПОБ в фосфатном буфере (ФБ) ( $\text{pH}=7,4$ ) при 37°C.

выбрана более высокая температура  $70^{\circ}\text{C}$  и фосфатный буфер. Как и следовало ожидать, ускорение гидролиза в этих условиях было весьма заметным, что показано на рис. 2. Так, в течение 45 суток пленки из ПЛА превращались в мелко дисперсный порошок, его потеря веса для образца с  $\text{MM} = 40\text{кДа}$  составляла до 50% и с  $\text{MM} = 400\text{кДа}$  – до 40%. ПОБ с небольшой  $\text{MM} = 150\text{кДа}$  после 83 дней инкубации в буфере терял 51% от первоначального веса пленки и был сильно фрагментирован. Через 83 дня инкубации пленки ПОБ с большей молекулярной массой (300, 450 и 1070 кДа) теряли меньший процент веса: 20%, 10% и 15%, соответственно. Интересно, что для композитных пленок потеря веса за 83 суток составляла до 50%, тогда как пленки из ПОБВ при возрастании температуры были весьма устойчивы и к концу 95 суток теряли лишь 4% от исходного веса полимера. Здесь следует отметить, что при биосинтезе введение в макромолекулу ПОБ звеньев 3-оксивалерата приводит к двум противоположно влияющим на сорбцию воды процессам. С одной стороны, происходит увеличение гидрофобности цепи, т.е. отношение числа сложноэфирных групп к углеводородным группам (метильным, этильным и метиленовым) уменьшается, тогда как степень кристалличности в таком полимере падает с 70 до, примерно, 30 вес.%. Каждый из этих процессов противоположным образом влияет на сорбционную емкость воды сополимером. В общем случае, гидрофобизация снижает содержание воды, но падение степени кристалличности его повышает [18]. Поэтому, более высокая устойчивость сополимера к гидролизу, по видимому, связана с преобладанием влияния гидрофобизации полимерной цепи ПОБВ.

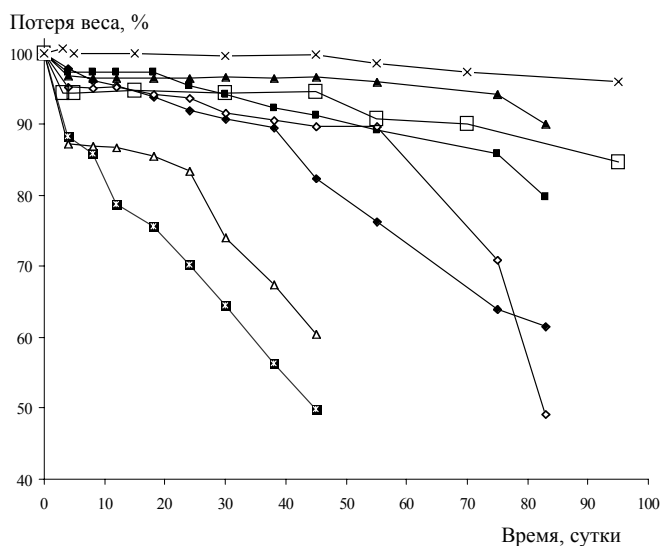


Рис. 2. Кинетические кривые гидролиза пленок из ПГБ, ПЛА, ПГВ и композита в ФБ при  $70^{\circ}\text{C}$   $\text{pH}=7,4$ .

## 2. Изменение молекулярной массы ПОБ и ПОБВ

В процессе изучения гидролитической деструкции мы оценивали изменение молекулярной массы ПОБ и ПОБВ

*in vitro*. Значительной деструкции подверглись образцы, инкубировавшиеся в фосфатном буфере при  $70^{\circ}\text{C}$  (рис. 3). Так, после 83 дней инкубации снижение  $\text{MM}$  полимерных пленок составляло 82,25% (со 169 кДа до 30 кДа) и 91% (с 500 до 45 кДа). Уменьшение  $\text{MM}$  происходило уже после 45 суток, а потом падение  $\text{MM}$  замедлялось, так полимер с исходной  $\text{MM} = 349\text{кДа}$  через 45 суток имел  $\text{MM} = 39,6\text{кДа}$  при дальнейшем падении  $\text{MM}$  до 35,2 кДа к 83 суткам инкубации. Для сравнения укажем, что тот же полимер в фосфатном буфере при  $37^{\circ}\text{C}$  имел  $\text{MM}$  равную 287 и 266 кДа через 45 дней и 83 дня инкубации, соответственно. На 83 сутки инкубации ПОБ  $\text{MM} 300\text{кДа}$  в фосфатном и Tris буфере составляла 266 и 265 кДа, соответственно.

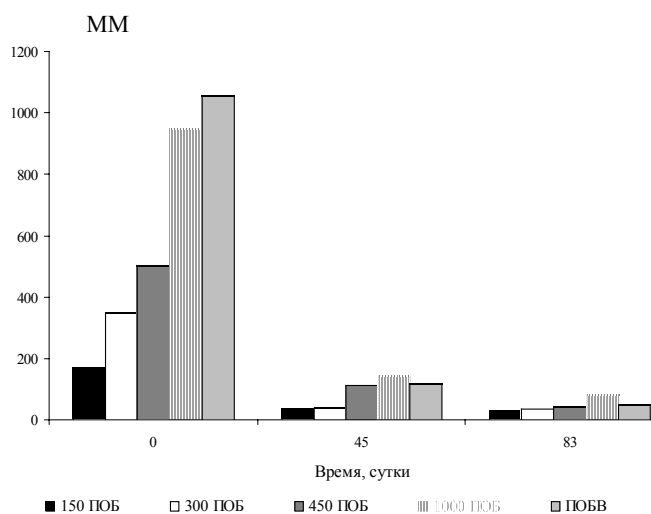
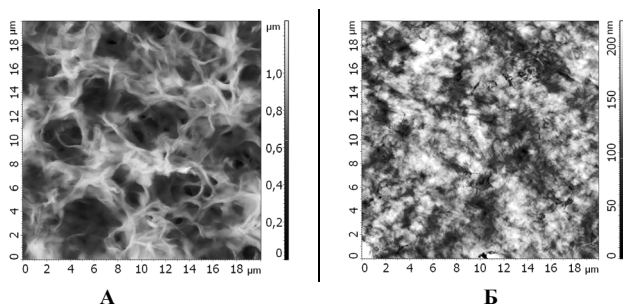


Рис. 3. Изменение  $\text{MM}$  ПГБ и ПГВ в ФБ при  $70^{\circ}\text{C}$  и  $\text{pH}=7,4$  в результате гидролитического гидролиза.

## 3. Анализ поверхности пленок БПГБ методом атомно-силовой микроскопии.

Морфология, структура и шероховатость поверхностей пленок ПОБ, подвергнутых воздействию различных коррозионных сред (фосфатный буфер, раствор NaOH) исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). На рис. 4 в качестве контрольного образца был выбран образец ПОБ с  $\text{MM} = 150\text{кДа}$ , полученный методом полива из его раствора в хлороформе на стеклянной подложке. Такой метод получения пленок предполагает возможное различие в структуре/морфологии поверхностей, прилегающих к стеклу или обращенных к воздуху. Действительно, как это видно из рисунка 4, одна из сторон, обращенная на воздух, шероховатая (рисунок 4А), с множеством пор глубиной 500–700 нм. Поверхность покрыта переплетающимися выступами шириной 200–400 нм и длиной 1–2,5 мкм, которые, возможно, представляют собой кристаллические области. Обратная сторона пленки, обращенная к стеклу, (рисунок 4Б) наблюдается менее рельефная морфология, для которой характерная глубина пор составляет менее

100 нм. При большем увеличении (здесь не приведено) в некоторых местах видны стопки параллельно расположенных структур шириной ~100 нм и длиной 500–800 нм.



**Рис. 4.** Шероховатая (А) и гладкая (Б) поверхности пленки полиоксibuтирата, используемые в качестве контрольных поверхностей. Пленка получена на стеклянной подложке методом испарения растворителя. Шероховатая сторона обращена на воздух, стеклянная – к стеклу.

Различия между сторонами становятся особенно наглядными при сравнении параметров шероховатости. Для описания поверхности образцов вычислялись два параметра шероховатости:

средняя шероховатость 
$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N |r_n|$$

и

среднеквадратичная шероховатость 
$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N r_n^2}$$

Эти параметры вычислялись по трем кадрам 20×20 мкм<sup>2</sup>, в каждом кадре 512×512 точек.

**Таблица 1.** Параметры шероховатости пленок ПОБ.

| Образец                        | Поверхность контакта | R <sub>a</sub> , нм | R <sub>q</sub> , нм |
|--------------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|
| исходный                       | воздух               | 130±10              | 165±10              |
| исходный                       | стекло               | 15±2                | 20±1                |
| После контакта с буфером, 37°С | воздух               | 135±5               | 166±7               |
| После контакта с буфером, 37°С | стекло               | 46±2                | 59±1                |

Таким образом, анализ шероховатости различных поверхностей одной и той же пленки показывает, что средняя и среднеквадратичная шероховатости плоскостей, обращенных к воздуху и стеклу, отличаются приблизительно в десять раз. Подобные различия связаны с условиями десорбции растворителя (хлороформа) из формируемых образцов ПОБ. В случае испарения хлороформа с поверхности в окружающую воздушную среду поток растворителя формирует дополнительные каналы – поры, которые фиксируются по мере затвердевания и кристаллизации образца. В то же время, морфология ПОБ, на противоположной поверхности менее подвержена воздействию транспорта растворителя и обусловлена поверхностной энергетикой (поверхностным натяжением) на границе стекло-ПОБ. Помещение образца ПОБ в буферный раствор (Трис) в течение длительного времени (83 суток) приводит к троекрат-

ному возрастанию шероховатости на поверхности, ранее обращенной к стеклу, и практически не влияет на шероховатость и морфологию противоположной поверхности (таблица 1).

Полученные данные свидетельствуют о том, что наряду с объемными процессами гидролиза ПОБ протекает и поверхностный гидролиз полимера. Скорость гидролитической деструкции зависит от среды инкубации, температуры, химического состава биополимера и его молекулярной массы. Сопоставление кривых потери веса для пленок с близкими ММ биополимеров ПЛА и ПОБ в одинаковых условиях показало, что полилактиды теряют массу быстрее, чем аналогичные образцы ПОБ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного Контракта №02.512.12.2004 от 10 июня 2008 г. Федерального агентства по науке и инновациям РФ., а также программе Президиума РАН "Фундаментальные науки – медицине".

### Литература

- Bonartsev A.P., Iordanskii A.L., Bonartseva G.A. and Zaikov G.E. Biodegradation and Medical Application of Microbial Poly (3-Hydroxybutyrate). *Polymers Research Journal*, 2008, Vol. 2, Iss. 2, p. 127-160.
- Chen G.Q., Wu Q. The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials. *Biomaterials*, 2005, 26(33): 6565-6578.
- Lenz R.W., Marchessault R.H. Bacterial Polyesters: Biosynthesis, Biodegradable Plastics and Biotechnology. *Biomacromolecules*, 2005, 6(1): 1-8.
- Kadouri, D., Jurkevitch, E., Okon, Y., Castro-Sowinski, S. *Critical Reviews in Microbiology* 31 (2), pp. 55-67 (2005) Ecological and agricultural significance of bacterial polyhydroxyalkanoates.
- Jendrossek D., Handrick R. Microbial degradation of polyhydroxyalkanoates. *Annu Rev Microbiol.* 2002; 56:403-432.
- Steinbuchel, A. and Lutke-Eversloh, T. (2003) Metabolic engineering and pathway construction for biotechnological production of relevant polyhydroxyalkanoates in microorganisms. *Biochem. Eng. J.* 16, 81-96.
- Miller N.D., Williams D.F. On the biodegradation of poly-beta-hydroxybutyrate (PHB) homopolymer and poly-beta-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate copolymers. *Biomaterials*. 1987 Mar;8(2):129-137.
- Qu XH, Wu Q, Zhang KY, Chen GQ. *Biomaterials*.27(19):3540-3548 (2006). In vivo studies of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) based polymers: biodegradation and tissue reactions.
- L.J.R. Fostera, V. Sanguanchaipaiwonga, C.L. Gabelisha, J. Hookc, M. Stenzel *Polymer* 46 (2005) 6587-6594 A natural-synthetic hybrid copolymer of polyhydroxyoctanoate-diethylene glycol: biynthesis and properties.
- Marois, Y., Zhang, Z., Vert, M., Deng, X., Lenz, R., Guidoin, R. *Journal of Biomedical Materials Research*, 49 (2), pp. 216-224 (2000) . Mechanism and rate of degradation of polyhydroxyoctanoate films in aqueous media: A long-term in vitro study.

11. Бонарцева Г.А., Мышкина В.Л., Загреба Е.Д., Николаева Д.А. // Патент на изобретение № 2201453 от 18.10.2001.
12. Бонарцева Г.А., Загреба Е.Д., Мышкина В.Л., Фурина Е.К. // Патент на изобретение № 2194759 от 18.10.2001.
13. Бонарцева Г.А., Мышкина В.Л., Николаева Д.А., Ребров А.В., Герасин В.А., Махина Т.К. Биодegradация поли-β-оксибутирата в модельных условиях почвенного сообщества: влияние условий среды на скорость процесса и физико-механические характеристики полимера // Микробиология. 2002. т. 71, № 2, стр. 258–263.
14. Zevenhuisen L.P. // *Antonie van Leeuwenhoek, J. Microbiol. and Serol.* 1981. V. 47. P. 481-497.
15. Akita S., Einada Y., Miyaki Y., Fugita H. // *Macromol.* 1976. V. 9. P. 774-780.
16. Freier T., Kunze C., Nischan C., Kramer S., Sternberg K., Sass M., Hopt U.T., Schmitz K.P. In vitro and in vivo degradation studies for development of a biodegradable patch based on poly(3-hydroxybutyrate). *Biomaterials.* 2002, 23(13):2649-2657.
17. Kunze C, Edgar Bernd H, Androsch R, Nischan C, Freier T, Kramer S, Kramp B, Schmitz KP. In vitro and in vivo studies on blends of isotactic and atactic poly (3-hydroxybutyrate) for development of a dura substitute material. *Biomaterials.* 2006 Jan; 27(2):192-201 (a).
18. Iordanskii A.L., Rudakova T.E., Zaikov G.E. Interaction of polymers with corrosive and bioactive media. 1984 VSP New York -Tokyo

УДК 678

## Исследование влияния ударно-волновой обработки на структуру и свойства фенилона

Н.А. АДАМЕНКО, Н.Х. НГУЕН, А.В. ФЕТИСОВ

Волгоградский государственный технический университет, Россия  
mv@vstu.ru

Приведены результаты исследования влияния взрывного прессования на структуру и свойства фенилона С3. Определены оптимальные давление взрывного прессования и температура последующего спекания заготовок толщиной 3–10 мм. Исследованы термомеханические свойства и структурные изменения фенилона после ударно-волнового и термического воздействий. Проведено сравнение физико-механических свойств фенилона С3 после взрывного прессования с фенилоном С2, полученным горячим прессованием.

The presented results are derived from the study of the influence of explosive pressing on the structure and properties of phenilon S3. Optimum pressure of explosive pressing and subsequent sintering temperature of compacts thickness 3-10 mm are defined. The thermomechanical properties and structural changes of phenilon after the shock-wave and thermal effects are investigated. A comparison of physical and mechanical properties of phenilon S3 after explosive pressing with phenilon S2 received by hot pressing are carried out.

*Ключевые слова:* ударно-волновая обработка, взрывное прессование, фенилон, давление, спекание, температура размягчения, микроструктура, плотность, микротвердость.

*Keywords:* shock-wave treatment, explosive pressing, phenilon, pressure, sintering, softening temperature, microstructure, density, microhardness.

Фенилон обладает достаточно высокой температурой длительной эксплуатации, высокой твердостью, жесткостью и прочностью, хорошими антифрикционными и другими свойствами. Благодаря этому фенилон используется преимущественно для изготовления деталей и узлов, подвергающихся жестким режимам эксплуатации.

Существует разновидность пресс-порошков фенилона: П, С1, С2, С3, С4. Анализ работ [1, 6, 7] по изучению фенилона показал, что в основном исследованы фенилоны П, С1, С2. Практически нет работ по изучению фенилона С3, так как он более трудно перераба-

тывается. Фенилон С3 – термопластичный ароматический полиамид, имеющий высокую термостойкость и температуру эксплуатации до 270°C. Вследствие повышенной жесткости цепей макромолекул и сильного межмолекулярного взаимодействия этому полимеру свойственна низкая деформируемость в области температур размягчения и текучести, что затрудняет переработку его в изделия обычными способами [1]. Перспективным способом переработки фенилона является взрывное прессование (ВП), которое позволяет реализовывать практически любые давления и не требует мощного прессового оборудования [2, 4, 5].