

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА VDF-TFE, СФОРМИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОСПИННИНГОМ

Т.С. ТВЕРДОХЛЕБОВА¹, Е.Н. БОЛЬБАСОВ¹

¹ Томский политехнический университет

E-mail: aramat_tts@mail.ru

Раны и способы обработки ран впервые были описаны пять тысячелетий назад. В отличие от большого количества технических изобретений, совершенных за последние 100 лет, древняя практика ухода за ранами не имеет явного прогресса. Заживление хронических ран представляет собой сложный трудоемкий процесс (время заживления ~12 недель), подверженный внешним биологическим атакам, поэтому необходимо создавать контролируемую среду для заживления ран с помощью подходящего “барьера”. Перспективными материалами для создания “барьера” являются нетканые полимерные мембраны, сформированные методом электроспиннинга [1]. Известно, что пьезоэлектрические мембраны, изготовленные из фторсодержащих полимеров, под воздействием внешних механических стимулов способны усиливать миграцию, адгезию и уровень секреции цитокинов фибробластов, основных клеток кожи [2]. Эта способность позволяет пьезоэлектрическим фторполимерным мембранам (ФПМ) генерировать электрические импульсы в результате механического воздействия на прилегающие ткани, что позволяет стимулировать процесс заживления [3]. Недостатком ФПМ, ограничивающим их применение в качестве раневых повязок, является высокая гидрофобность, существенно снижающая способность ФПМ сорбировать экссудат (жидкость, выделяющуюся при воспалении). Одним из возможных решений проблемы создания эффективных ФПМ для заживления ран является разработка композиционных мембран на основе фтор- и гидрофильных полимеров. В настоящем докладе мы приводим результаты пилотных исследований по созданию композиционных гидрофильных мембран на основе пьезоэлектрических фторсодержащих полимеров, а также изучению влияния содержания гидрофильного компонента в композите на структуру, химический состав и поверхностные свойства мембран.

Для изготовления ФПМ использовали сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом (VDF-TFE) (M_n 5×10^5 , TFE 7 моль%) и полиэтиленпирролидин (PEP) (M_n 3×10^3). Смесь диметилформамида (C_3H_7NO), диметилсульфоксида (C_2H_6OS) и ацетона (C_3H_6O), взятых в соотношении 40/40/20 масс %, использовали в качестве смесового растворителя полимеров для приготовления прядильных растворов. Прядильные растворы, с содержанием полимеров, взятых в соотношении 100; 95/5; 85/15; 75/25; 50/50 масс%, соответственно, при общем содержании полимера в прядильном растворе 7 масс% готовили в герметичном стеклянном реакторе при температуре 40°C и постоянном перемешивании до получения однородной прозрачной вязкой жидкости. Для формования нетканых материалов использовалась коммерческая установка NANON-01A (MECC Co., Япония), оснащенная цилиндрическим сборочным коллектором, диаметром 50 мм и длиной 200 мм. Расстояние между инжектором прядильного раствора (игла 22G) и сборочным коллектором составляло 150 мм. Напряжение на инжекторе 25 кВ. Скорость подачи прядильного раствора 2 мл/час. Частота вращения сборочного коллектора – 50 об/мин. Исследование морфологии и химического состава сформированных мембран проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа (JEOL JSM-6000, Япония), оснащённого приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (JEOL JED 2300, Япония). Смачивание поверхности материалов водой исследовали с использованием оптического гониометра (Easy Drop-100, Германия).

Выявлено, что мембраны с содержанием PEP в диапазоне от 0 до 25 масс% сформированы переплетающимися между собой волокнами с нормальным распределением по диаметру, имеют хорошо развитую взаимосвязанную пористость, рисунок 1, таблица 1.

Увеличение содержания PEP приводит к уменьшению среднего диаметра волокон (d_{cp}), формирующих мембрану, более чем на 20%, таблица 1. Уменьшение d_{cp} волокон, формирующих мембрану, обусловлено снижением вязкости прядильного раствора с увеличением содержания PEP. Увеличение содержания PEP до 50 масс% вызывает значительные изменения в структуре волокон, формирующих мембрану, волокна группируются в пучки, при этом пучки имеют выраженную направленность, рисунок 1 д, и d_{cp} уменьшается более чем на 30% от уровня контрольных значений. Вероятно, причиной изменения структуры мембраны в этом случае является изменение электрофизических характеристик (диэлектрической проницаемости, проводимости, дипольного момента) прядильного раствора.

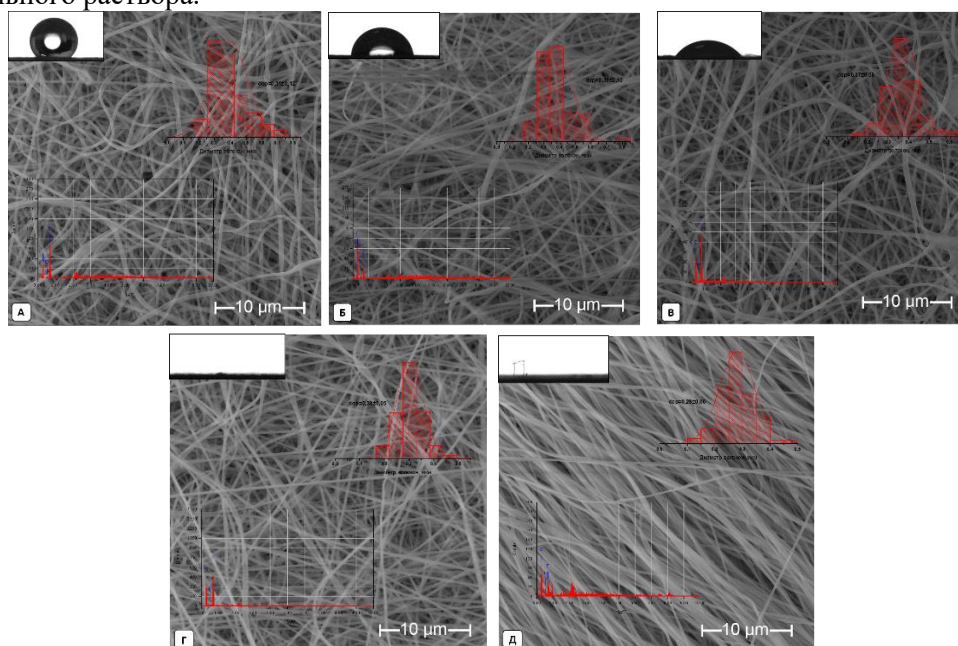


Рисунок 1 – СЭМ-изображения образцов: а) чистого VDF-TFE; б) VDF-TFE, содержащего 5% PEP; в) VDF-TFE, содержащего 15% PEP; г) VDF-TFE, содержащего 25% PEP; д) VDF-TFE, содержащего 50% PEP.

Увеличение содержания PEP в прядильном растворе приводит к изменению химического состава мембран, увеличивая содержание кислорода в ~9 раз по сравнению с контрольной мембраной. При этом краевой угол смачивания поверхности мембраны водой меняется от 125° (супергидрофобная поверхность) до 0° (полное смачивание, впитывание капли воды в мембрану), что связано с увеличением кислород содержащих групп на поверхности мембраны.

Таблица 1 – Физико-химические свойства сформированных мембран.

№	Содержание PEP, %	d_{cp} , мкм	Химический состав, масс %.			Краевой угол смачивания, град
			C	F	O	
1	0	$0,39 \pm 0,12$	$47,11 \pm 1,53$	$51,07 \pm 2,79$	$1,81 \pm 1,33$	125 ± 7
2	5	$0,38 \pm 0,10$	$47,03 \pm 2,66$	$49,58 \pm 1,44$	$3,39 \pm 2,43$	46 ± 5
3	15	$0,37 \pm 0,08$	$46,80 \pm 1,61$	$48,67 \pm 0,37$	$4,52 \pm 1,28$	20 ± 4
4	25	$0,30 \pm 0,05$	$51,01 \pm 3,37$	$40,18 \pm 5,76$	$8,81 \pm 2,74$	0
5	50	$0,28 \pm 0,06$	$52,88 \pm 1,25$	$30,72 \pm 3,76$	$16,40 \pm 4,97$	0

Проведенные исследования продемонстрировали возможность создания методом электроспиннинга композиционных мембран на основе сополимера VDF-TFE и гидрофильного полимера. Показана возможность изменения структуры мембран путем варьирования содержания PEP в композиционной мембране на основе сополимера VDF-TFE. Установлена возможность изменения поверхностных свойств мембран от супергидрофобных до супергидрофильных. Полученные данные свидетельствуют о возможности использования разработанных мембран для раневых повязок.

Список литературы

1. Ambekar R.S., Kandasubramanian B. Advancements in nanofibers for wound dressing: A review // Eur. Polym. J. 2019. Т. 117. С. 304–336.
2. Guo H.-F. и др. Piezoelectric PU/PVDF electrospun scaffolds for wound healing applications // Colloids Surfaces B Biointerfaces. 2012. Т. 96. С. 29–36.
3. Wang A. и др. Piezoelectric nanofibrous scaffolds as in vivo energy harvesters for modifying fibroblast alignment and proliferation in wound healing // Nano Energy. 2018. Т. 43. С. 63–71.