

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ НА ПОВЕРХНОСТЬ БИОАКТИВНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

У.В. ХОМУТОВА¹, О.А. ЛАПУТЬ¹, Г.А. ВОРОНОВА^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: ugoroshkinau@gmail.com

В настоящее время нетканые волокнистые материалы на основе полилактида (ПЛ) являются одними из наиболее востребованных материалов для тканевой инженерии в силу того, что большое количество различных заболеваний кожи, таких как ожоги, острые и хронические раны требуют разработки новых и эффективных вариантов лечения. Полимеры на основе лактида широко применяются в медицине благодаря своей нетоксичности и биоразлагаемости. Полученные изделия из данных материалов имеют низкую смачиваемость в то время, как изделия, применяемые в медицине, должны обладать гидрофильной и хорошо развитой поверхностью для высокой адгезии живых клеток. Изменение химического состава поверхности влияет на поверхностные свойства полимерных материалов, расширяя его функциональное применение. Одним из наиболее важных свойств для практического применения полимерных материалов в медицине является смачиваемость, которая зависит от химического состояния поверхности. Известно, что данная проблема может быть решена путем изменения физико-химических и функциональных свойств, без изменения объемных характеристик, путем комбинирования методов иммобилизации биологически активных молекул, например, гиалуроновой кислоты (ГК) на заранее обработанную плазмой поверхность полимерного материала. Плазменная обработка является эффективным методом в отношении поверхностной модификации полимерных материалов с точки зрения активации поверхности и улучшения биосовместимости, а гиалуроновая кислота служит компонентом, способствующим ускорению регенерации кожных покровов.

Цель настоящей работы – исследование влияния иммобилизованной гиалуроновой кислоты на поверхность, модифицированных плазмой, нетканых материалов из полилактида на физико-химические и биологические свойства.

Волокнистые материалы на основе полилактида были получены на установке для электроспиннинга [1] (НИ ТГУ, Томск, Россия). Полученные нетканые материалы обработаны плазмой дугового разряда в потоке азота с применением плазмогенератора «ПИНК» (ИСЭ СО РАН, г. Томск, Россия). После активации поверхности образцы помещали в водный раствор гиалуроновой кислоты (ГК) со следующими концентрациями: 0,1; 0,2; 0,3 масс. % в течение 24 часов. Полученным материалам присвоены обозначения ПЛ-ГК1, ПЛ-ГК2 и ПЛ-ГК3, соответственно. По прошествии суток образцы промывали дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре 24 часа.

Согласно результатам РФЭС (таблица 1), было выявлено, что после двухэтапной поверхностной модификации для всех образцов наблюдается увеличение атомного содержания углерода в координации $-CH_3/C-S$, что свидетельствует о протекающих процессах сшивки полимерных макромолекул, при этом, максимальный рост в 1,4 раза достигается для образца ПЛ/ГК2. После обработки плазмой и иммобилизации ГК наблюдается снижение атомного содержания углерода в координации $-C-O$. Вследствие комбинированной модификации выявлено образование пика с энергией связи равном $\sim 286,4$ эВ, соответствующий атому углерода в координации $-C-N$ и максимальное значение достигается для образца ПЛ/ГК3 – 12,6 ат. %.

Таблица 1 – Химическое окружение атома углерода для образцов полилактида после двухэтапного поверхностного модифицирования

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} - \text{C} - \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_3$	Энергия связи, эВ				
	285,00 (1)	286,98 (2)	289,06 (3)	288,00	286,40
Образец	Атомное содержание связей, ат. %				
	-CH ₃ /C-C	-C-O	O-C=O	C=O	-C-N
ПЛ исходный	35,2 ± 0,4	31,7 ± 0,3	33,0 ± 0,2	-	-
ПЛ/ГК1	49,0 ± 0,4	21,7 ± 0,2	14,9 ± 0,2	8,9 ± 0,7	5,4 ± 0,4
ПЛ/ГК2	50,6 ± 0,3	26,9 ± 0,6	14,0 ± 0,6	1,9 ± 0,7	6,4 ± 0,9
ПЛ/ГК3	36,1 ± 0,2	33,5 ± 0,6	13,5 ± 0,2	4,2 ± 0,4	12,6 ± 0,6

Образование связи –C-N на поверхности также подтверждается N1s спектром для всех образцов после плазменного воздействия – возникновение атома азота в данной координации соответствует энергии связи 399,9–400,0 эВ (рисунок 1). Согласно литературным данным [2] для азота характерно химическое окружение C–NH_x и N–C=O, при которых он имеет довольно близкие энергии связи, что приводит к затруднительному разложению спектра N1s на компоненты.

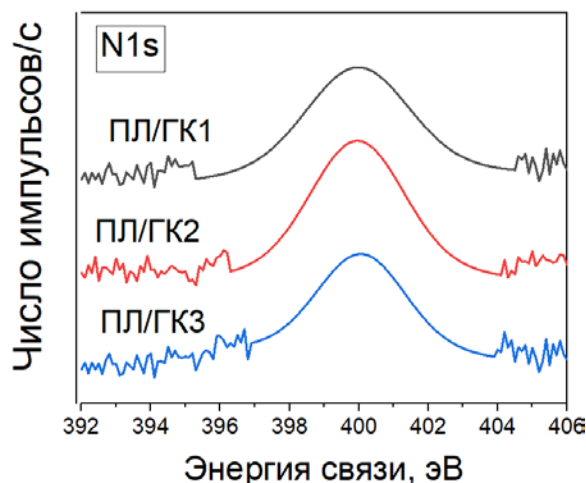


Рисунок 1. РФЭ-спектр N1s для образцов ПЛ/ГК

Плазменная обработка и иммобилизация ГК влияют на химический состав материала, который в свою очередь, оказывает воздействие на смачиваемость его поверхности. Установлено, что вследствие двухэтапной модификации краевой угол имеет тенденцию снижаться. Минимальное снижение краевого угла смачивания наблюдается для образца ПЛ/ГК3 с 123,00° до 56,00° (рисунок 2, б). Поверхностная энергия образцов с иммобилизованной ГК на поверхность вследствие плазменной модификации увеличивается относительно исходных образцов, причем рост общей поверхностной энергии сопровождается ростом ее полярной компоненты (сильные взаимодействия атомов поверхности с адсорбируемыми молекулами жидкости и водородные связи) и уменьшением дисперсионной составляющей (силы Ван-дер-Ваальса и другие неспецифические взаимодействия) (рисунок 2, а).

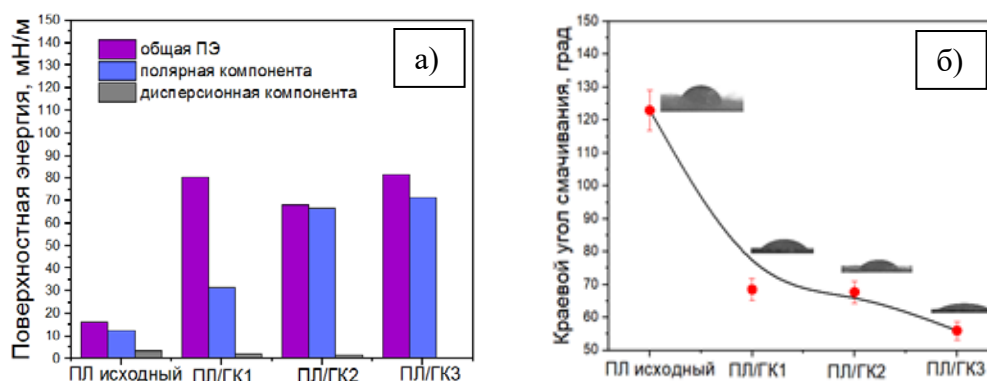


Рисунок 2. Зависимость: а) поверхностной энергии, б) краевого угла смачивания образцов ПЛ/ГК1, ПЛ/ГК2 и ПЛ/ГК3 от условий обработки

Максимальное значение поверхностной энергии наблюдается для образца ПЛ/ГК3 – с 22,24 до 83,25 мН/м. Увеличение общей поверхностной энергии модифицированных образцов свидетельствует об улучшении адгезионных характеристик материалов.

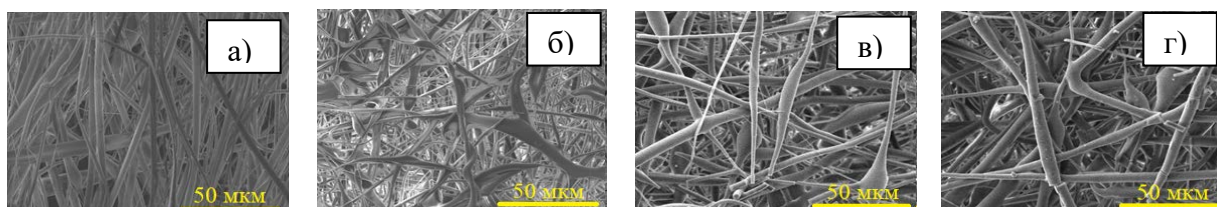


Рисунок 3. СЭМ-изображения и распределение волокон по размерам для образцов: а) исходный ПЛ; б) ПЛ/ГК1; в) ПЛ/ГК2; г) ПЛ/ГК3

Распределение волокон исходного ПЛ по размерам является близким к нормальному (рисунок 3, а). Как можно заметить, плазменная обработка с последующей иммобилизацией гиалуроновой кислоты на поверхность ведет к незначительному увеличению среднего диаметра волокон, что вероятно связано с набуханием волокон в растворе и иммобилизации молекул ГК на их поверхности. Можно отметить, что с увеличением концентрации раствора ГК (0,1; 0,2; 0,3 масс.%) растет средний диаметр волокон (рисунок 3, б, в, г).

Благодарность. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (FSWM-2020-0037).

Список литературы

1. Gordeeva O.S. Synthesis of oligomers from L-lactic acids and lactide from these oligomers / O.S. Gordeeva, V.V. Botvin, A.G. Filimoshkin // Multifunctional chemical materials and technologies, International scientific conference. – 2015. – Vol. 2. – P. 71–73.
2. Beamson G. High resolution monochromated X-ray photoelectron spectroscopy of organic polymers: A comparison between solid state data for organic polymers and gas phase data for small molecules / G. Beamson, D. Briggs // Molecular Physics. – 1992. – Vol. 76. – P. 919–936.