

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ ДУГОВЫМ РАЗРЯДОМ АЗОТА

А.Г. КОРЖОВА¹, О.А. ЛАПУТЬ¹, Г.А. ВОРОНОВА^{1,2}

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: korzhova17@gmail.com

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) используется в сердечно-сосудистой хирургии с начала 1970-х годов. К характеристикам данного материала относятся химическая стойкость, термическая стабильность, гидрофобность, низкие значения поверхностной энергии. На основе политетрафторэтилена вытягиванием исходного материала определенным образом получают так называемый растянутый политетрафторэтилен. Такой материал сохраняет свои исходные свойства и приобретает новые полезные качества (пористость, увеличенную удельную площадь поверхности, газопроницаемость) [1], которые обуславливают широкое применение ПТФЭ в качестве сосудистых протезов, хирургических нитей, имплантируемых мембран и покрытия сосудистых стентов. Физико-механические свойства растянутого политетрафторэтилена (прочность на разрыв, эластичность, жесткость) удовлетворительно соответствуют запросам для использования материала в составе трансплантатов [2].

Биологическая совместимость материалов, из которых изготавливаются сердечно-сосудистые протезы, является важнейшим фактором, обуславливающим их эффективное и долгосрочное функционирование. Большую роль в этом играет эндотелизация поверхности, контактирующей с кровью. Эндотелиальные клетки участвуют в регуляции процессов воспаления, тромбообразования, ангиогенеза и регенерации тканей. К сожалению, равномерная эндотелизация материалов на основе ПТФЭ ограничена из-за гидрофобности материала и отсутствия поверхностных функциональных полярных групп. В связи с этим протезы на основе ПТФЭ подвержены кальцификации и приводят к формированию тромбов, реакциям инородного тела и хроническим воспалениям в месте имплантации, поэтому спустя несколько лет требуют повторной операции с целью замены.

Среди методов изменения поверхностных свойств полимеров широкие перспективы имеют методы плазменного модифицирования. Путем варьирования параметров плазменной обработки, в том числе типа разряда (барьерный, дуговой, тлеющий и др.) и природы плазмообразующего газа (O_2 , N_2 , H_2 , Ar , NH_3 и т. д.) возможна функционализация поверхности полимера посредством образования новых химических групп. Таким образом, изменяется поверхностный заряд материала и его связывающая способность, благодаря чему становится возможным взаимодействие с широким спектром молекул, в том числе биологических. В случае политетрафторэтилена модифицирование плазмой может рассматриваться как достаточный способ функционализации поверхности, однако оно также может являться первым этапом функционализации для дальнейшего присоединения биологически активных молекул и улучшения пролиферации и миграции эндотелиальных клеток.

Целью данной работой является изучение зависимости поверхностных физико-химических свойств политетрафторэтилена от времени воздействия дуговым разрядом азота.

Материалами для исследования выступали образцы, изготовленные из сосудистых протезов марки GORE-TEX (WL Gore & Associates, Inc., США). Образцы, разрезанные на прямоугольные фрагменты, подвергались воздействию низкотемпературной плазмой дугового разряда в потоке азота в течение различного времени: 5, 10, 20 и 30 минут. Обработка плазмой осуществлялась в лаборатории плазменной эмиссионной электроники Института сильноточной электроники СО РАН, Томск, Россия. Элементный состав и химическое окружение атомов поверхности исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на приборе PHIX-tool XPS microprobe (ULVAC-PHI, Inc., Япония). Полученные спектры анализировали с использованием программного обеспечения CasaXPS (Casa Software

Ltd.). Анализ морфологии поверхности образцов осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии на приборе Quanta 200 3D (FEI Company, США). Компенсацию заряда с поверхности проводили посредством нанесения золотого покрытия толщиной 2 нм. Смачиваемость поверхности исследовали путем измерения краевого угла смачивания методом лежащей капли с использованием двух жидкостей (вода, глицерин) на установке DSA25 (KRUSS, Германия). Анализ геометрии капли проводили при помощи программного обеспечения ADVANCE (KRUSS, Германия).

Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в результате плазменного воздействия значительно изменяется химический состав поверхности политетрафторэтилена. На рисунке 1 представлены фотоэлектронные спектры поверхности ПТФЭ до и после модифицирования. На обзорном спектре необработанного ПТФЭ наблюдаются два пика при 690 эВ и 292,3 эВ. Первый пик соответствует фтору (F1s), тогда как второй относится к углероду (C1s) [3]. После обработки плазмой отмечено появление пиков при 399,0 эВ (соответствует азоту N1s) и 533 эВ (соответствует кислороду O1s).

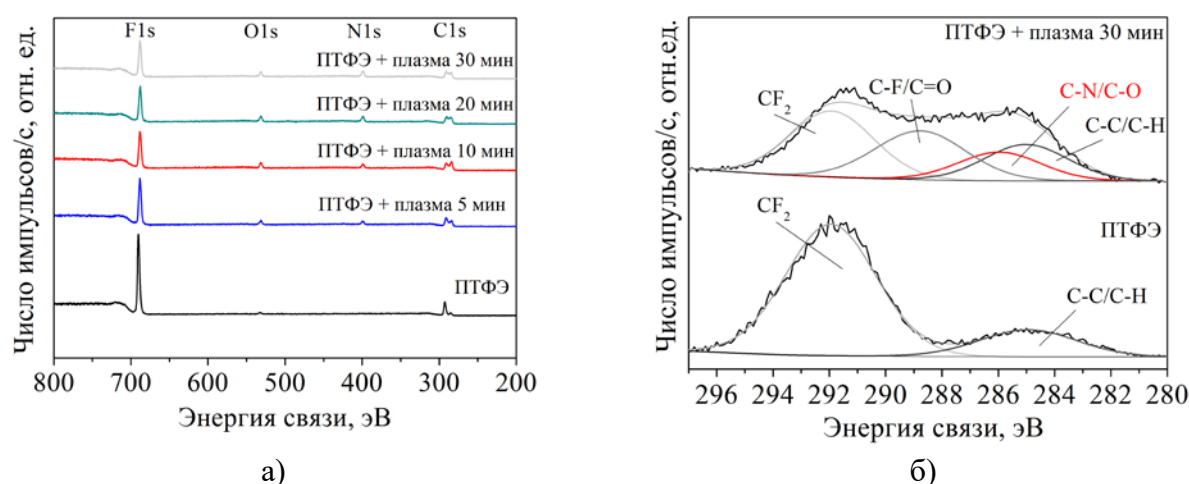


Рисунок 1. Фотоэлектронные спектры поверхности политетрафторэтилена:
а) обзорные спектры; б) спектры высокого разрешения региона C1s

Количество атомов азота, присоединенных на поверхность ПТФЭ, составляет 5,5 ат. % для образца «ПТФЭ + плазма 5 мин.», 6,4 ат. % для образца «ПТФЭ + плазма 10 мин.», 10,0 ат. % для образца «ПТФЭ + плазма 20 мин.» и 11,7 ат. % для образца «ПТФЭ + плазма 30 мин.». Деконволюция спектров высокого разрешения продемонстрировала появление углерода в новом химическом окружении на поверхности образцов, подвергнутых обработке. Так, после 30 минут плазменного воздействия, на поверхности обнаружен углерод с химическими окружениями C-N и C-O (максимум пика 286,0 эВ), а также углерод с окружениями C-F и C=O (максимум пика 288,8 эВ). Таким образом, можно предположить формирование на поверхности азот- и кислородсодержащих функциональных групп (аминогрупп и гидроксильных групп).

Под воздействием плазмы на поверхности образцов политетрафторэтилена происходят также структурные изменения. В исходном состоянии расширенный ПТФЭ представляет собой волокнистый материал, при этом волокна ориентированы приблизительно в одном направлении (рисунок 2, а). После модифицирования на поверхности наблюдается появление дефектов в виде разрывов волокон и разупорядочении структуры волокон. При этом наблюдается увеличение количества дефектов по мере увеличения длительности плазменного воздействия (рисунок 2, б-д).

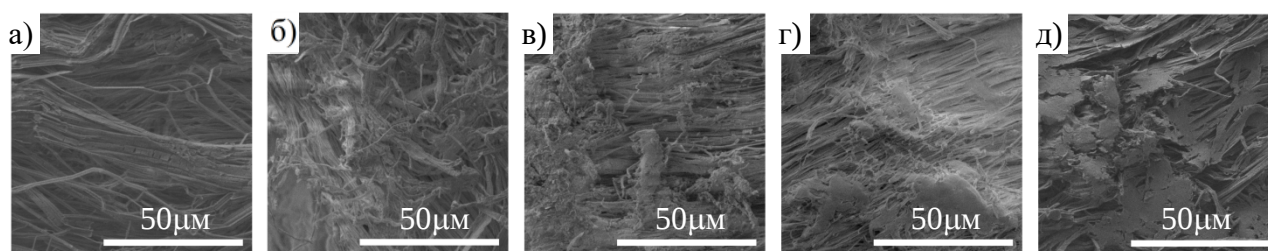


Рисунок 2. Фотографии поверхности политетрафторэтилена:

а) без обработки; обработка плазмой б) 5 минут; в) 10 минут; г) 20 минут; д) 30 минут

Изменение химического состава и структурно-морфологического состояния поверхности оказывает влияние на взаимодействие материала с жидкостями. Так, в серии экспериментов по исследованию смачиваемости материалов, было продемонстрировано снижение степени гидрофобности поверхности. На рисунке 3 представлены значения краевого угла смачивания водой и глицерином политетрафторэтилена до и после модифицирования. Отмечается падение значения краевого угла смачивания со 120° до 98° . Приобретение поверхностью ПТФЭ более гидрофильных свойств объясняется формированием полярных функциональных групп, предположительно аминогрупп и гидроксильных групп.

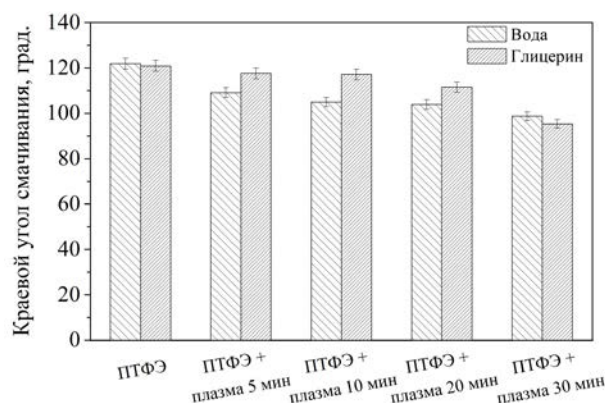


Рисунок 3. Краевые углы смачивания поверхности до и после воздействия плазмой

Таким образом, в рамках исследования были получены модифицированные материалы на основе политетрафторэтилена медицинского назначения. Разработанные материалы содержат на поверхности азот- и кислородсодержащие полярные группы и обладают улучшенной смачиваемостью водными средами. Полученные результаты могут быть использованы для дальнейших исследований по присоединению на поверхность ПТФЭ биологически активных молекул с целью повышения эндотелизации материала и продления его срока службы.

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

Список литературы

1. Ebnesajjad S. Expanded PTFE applications handbook: technology, manufacturing and applications. – William Andrew, 2016.
2. Новикова С.П. и др. Анализ физико-механических и структурных характеристик протезов кровеносных сосудов // Грудная и сердечно-сосудистая хирургия. – 2012. – №. 4. – С. 27-33.
3. Beamson G., Briggs D. High resolution XPS of organic polymers // Biomaterials. – 1992. – V.15. – 306 p.