

УДК 66.606

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ
УЛЬТРАТОНКИХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ****П.М. Тюбаева^{1,2}, А.А. Ольхов^{1,2}, А.К. Зыкова^{1,2}, Е.С. Мороков², А.А. Попов^{1,2}**¹ *Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия,*² *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия*

Высокопористые полимерные носители биологически активных веществ в настоящее время находят широкое применение в биологии и медицине в качестве матриц пролонгированного действия, матриц для клеточной инженерии, антибактериальных терапевтических систем, матриц контролируемого высвобождения лекарственных веществ и др. [1]. Волокнистые структуры и фибриллярные материалы на их основе можно получать различными способами, но наибольшее внимание следует уделять методу электроформования из раствора биополимеров. Данный метод позволяет получать волокна неограниченной длины с большой вариацией диаметров [2]. Разные конструктивные решения в установках для электроформования позволяют осуществлять модификацию поверхности волокон, контролировать широкий спектр свойств получаемых нетканых материалов [3]. В данной работе удалось установить ряд закономерностей, которые позволяют варьировать свойства волокнистых материалов на основе биополимера поли-(3-гидроксibuтирата) (ПГБ).

На надмолекулярную структуру биополимерных волокон, образующих слой нетканого материала, получаемого методом электроформования, оказывают влияние не только молекулярные характеристики полимера, но и условия его выработки в волокно, процесса отверждения, а также этапы последующей обработки [4]. Пористость, геометрия, топология поверхности каждого отдельного волокна, а также их взаимная ориентация вносят существенный вклад в формирование физико-механических, диффузионных, теплофизических свойств материала. В работе установлено, что надмолекулярная структура ПГБ в значительной степени определяет скорость биодеструкции материала, его эксплуатационные характеристики, улучшение и контроль которых возможны несколькими эффективными способами: введение модифицирующих добавок, химическая обработка волокнистых материалов, варьирование технологических параметров процесса электроформования на различных этапах получения волокон [5, 6].

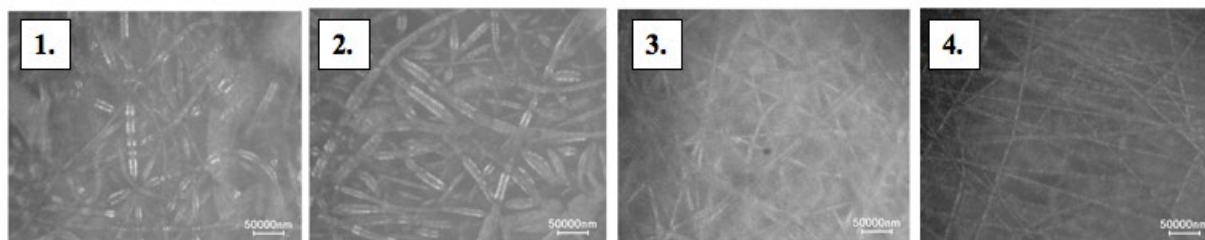


Рисунок 1. Микрофотографии материалов, полученных с применением различных рецептов формовочного раствора на основе ПГБ, в отраженном свете при увеличении в 200 раз.

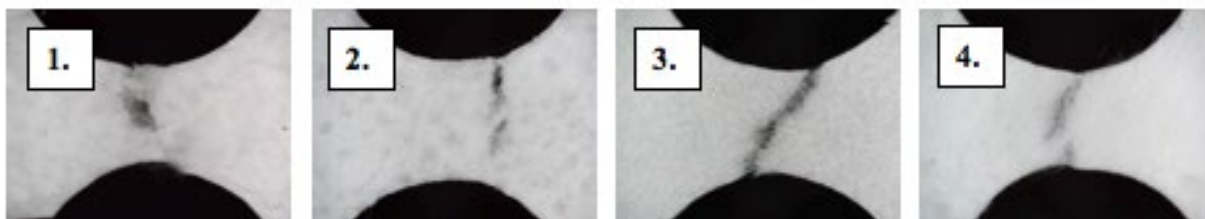


Рисунок 2. Микрофотографии материалов, полученных с применением различных рецептов формовочного раствора на основе ПГБ, в момент разрыва при максимальном нагружении.

В работе представлено два технологических решения для нескольких рецептов формовочных растворов биополимера ПГБ в хлороформе. Рассмотренные технологические решения позволяют получить фибриллярные композиты с различной морфологией волокон, обуславливающих отличия в физико-механических характеристиках нетканых материалов. Данное исследование дает возможность варьировать свойства биополимерных волокнистых полотен, которые могут применяться в изделиях для медицины, ветеринарии, гигиены, биологии, способных к биodeградации после использования. В работе изучено поведение таких материалов при нагружении в различных условиях, в том числе приближенных к одноцикловым нагрузкам в условиях среды живого организма.

Из рисунка 1 видно, что различные рецептуры, в которых содержание ПГБ в формовочном растворе составляло не более 15 %, позволяли существенно влиять на характер разброса диаметров формируемых волокон, на количество дефектов, к которым относятся утолщения, капли, склейки, разрывы. Именно эти структурные особенности определяли физико-механические свойства материала, которые представлены в Таблице 1.

Таким образом, контроль различий в морфологии волокнистого слоя позволяет варьировать показатель прочности на растяжение в диапазоне от 0,1 МПа до 1,3 МПа и относительное удлинение при разрыве от 1 до 5 %. Для визуализации эволюции микроструктуры при нагружении применялись два метода: оптическая микроскопия для наблюдения за изменениями на поверхности материала, а также метод высокочастотной акустической микроскопии для наблюдения за пошаговой трансформацией системы волокон в слое материала.

Таблица 1. Результаты физико-механических испытаний образцов с различными параметрами структуры

Номер рецептуры материала	Физико-механические характеристики		Структурные характеристики	
	Максимальная нагрузка, Н	Относительное удлинение, %	Средний диаметр волокон, мкм	Средняя толщина полотна, мм
1	2,4	4,4	8,2	0,16
2	0,9	3,3	9,5	Менее 0,1
3	7,8	1,3	13	0,3
4	2,3	5,0	13	0,2

Было установлено влияние размера волокна, плотности упаковки и объемной архитектуры на механическое поведение всей системы, формирующей нетканый материал. На рисунке 2 приведены микрофотографии материала в момент разрыва.

Следует отметить, что не только толщина материала оказывала существенное влияние на характер и место разрыва, но и взаимное расположение волокон. Акустическая микроскопия позволила установить, что технологические параметры процесса ЭФ существенно влияют на расстояние между волокнами, наличие пустот и, как следствие, образование в системе волокон наиболее напряженных склеенных волокон. Такие участки формируют каркас системы, который рвется в последнюю очередь и вносит наибольший вклад в прочностные характеристики материала. Технологическое решение № 3 позволяет получить наибольшее число параллельно ориентированных, равномерно расположенных по всей структуре, скрепленных между собой волокон, выполняющих функции каркасов в нетканом материале, поэтому его максимальная нагрузка более чем в три раза выше, чем у других рецептур.

Установленные закономерности влияния условий технологического процесса на структуру и физико-механические свойства образцов материала на основе биополимера ПГБ, пригодного для изготовления медицинских изделий, дают возможность эффективно управлять качеством нетканых полотен. В зависимости от назначения и области применения можно получить материал с различными значениями пористости, проницаемости, а также с различными физико-механическими свойствами за счет создания определенной геометрии волокон в слое нетканого материала. Именно архитектура в объеме волокон существенно сказывается на скорости биodeградации и биорезорбции в живом организме, определяет эффективность применения материала в изделии медицинского назначения предназначенного для контакта с тканями живого организма.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, номер проекта 20–33–70095.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Xie G., Wang Y., Han X., Gong Y., Wang J. et al. // Ind. Eng. Chem. Res., 2016, V. 55. № 26. P. 7116.
- [2] Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). Под ред. В.Н. Кириченко. М.: Нефть и газ, 1997. С. 231
- [3] Zhang C.X., Yuan X.Y., Wu L.L., Han Y., Sheng J. Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats. // Eur. Poly. J., 2005, V. 41. № 3. P. 423–32.
- [4] Deitzel J.M., Beck Tan N.C., Kleinmeyer J.D., Rehrmann J., Tevault D., Reneker D., Sendjarevic I., McHugh A. Generation of Polymer Nanofibers Through Electrospinning. // Army Research Laboratory Technical Report, 1999.
- [5] Карпова С.Г., и др.. Смесевые композиции ультратонких волокон Поли-3-гидроксibuтирата с комплексом цинк–порфирина. Структура и свойства. // Химическая физика, 2019, Т. 38. № 3. С. 37–51.
- [6] Тюбаева П.М., и др. Изменение физико-механических свойств нетканых материалов медицинского назначения на основе полигидроксibuтирата под действием озона. // Биохимическая физика, 2018. С. 169–171.