

УДК 62-486.5; 62-427.5; 539.51.

СТРУКТУРА И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА И АЭРОДИНАМИЧЕСКОГО ФОРМОВАНИЯ: СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Е.Н. БОЛЬБАСОВ¹, В.Л. КУДРЯВЦЕВА¹, К.С. СТАНКЕВИЧ¹, Л.В. АНТОНОВА², В.Г. МАТВЕЕВА², С.И. ТВЕРДОХЛЕБОВ¹⁺, В.М. БУЗНИК³

¹ Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, 634050, г. Томск, Россия;

² Научно-исследовательский институт комплексных проблем сердечно-сосудистых заболеваний, б-р Сосновый, 6, 650002, г. Кемерово, Россия;

³ Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, ул. Радио, 17, 105005, г. Москва, Россия.

Проведены сравнительные исследования структуры и свойств сегнетоэлектрических нетканых материалов, изготовленных методами электроспиннинга и аэродинамического формования из раствора сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом. Нетканый материал, изготовленный методом электроспиннинга, состоит из отдельных волокон цилиндрической формы с узким распределением по диаметру, в то время как нетканый материал, изготовленный методом аэродинамического формования, имеет сложную многоуровневую пространственную организацию. Методами ДСК и ИК-спектроскопии показано, что материал, изготовленный методом электроспиннинга, имеет более высокое содержание электрически активных кристаллических фаз и более высокую механическую прочность по сравнению с материалом, изготовленным методом аэродинамического формования. Установлено, что оба типа материалов не токсичны, при этом адгезия стволовых клеток выше к нетканому материалу, изготовленному методом аэродинамического формования.

Ключевые слова: нетканые материалы, полимерный сегнетоэлектрик, сополимер тетрафторэтилена с винилиденфторидом, электроспиннинг, аэродинамическое формование.

Введение

Поливинилиденфторид (ПВДФ) и его сополимеры с трифторэтиленом (ТрФЭ) и тетрафторэтиленом (ТФЭ) обладают комплексом таких свойств как: высокая химическая стойкость, способность растворяться в органических растворителях, способность образовывать волокна, высокая гидрофобность, термопластичность, хорошие механические свойства и т.д. [1, 2]. Это позволило разработать на основе этих полимеров широкий спектр материалов, предназначенных для различных областей применения: мембран [3, 4], сепараторов для электрических аккумуляторов [5, 6], полимерных электролитов [7] и т.п.

ПВДФ и его сополимеры обладают значительным дипольным моментом, направленным перпендикулярно оси полимерной цепи [8]. Дипольный момент обусловлен значительной электроотрицательностью фтора и позволяет макромолекулам образовывать кристаллические структуры с пьезо- и

сегнетоэлектрическими свойствами при определенной конформации макромолекул [9, 10]. Выделяют три основных кристаллических модификации α , β , γ . Как известно, α -модификация характеризуется моноклинной решеткой с TG₂G- конформацией макромолекул, соседние звенья которых имеют антипараллельные дипольные моменты [2]. Кристаллическая γ -модификация содержит полярные ячейки с T₃GT₃G- конформацией макромолекул. Для наиболее электрически активной β -модификации характерна орторомбическая решетка, сформированная макромолекулами в TTT конформации [11].

Пьезо- и сегнетоэлектрические свойства ПВДФ и его сополимеров привлекают внимание исследователей, так как открывают возможности для создания «smart-материалов» – устройств, способных изменять свои характеристики (размер, поверхностную плотность заряда, проводимость, диэлектрическую проницаемость и т.д.) под воздействием внешних механических или электрических сил. Такие мате-

+ — Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: tverd@tpu.ru

риалы применяют в качестве генераторов энергии [12], сенсоров [13], микророботов [14], для определения белков в биологических средах [15] и т.д.

Преимуществом таких устройств является отсутствие необходимости использования внешних источников напряжения и электродов.

В настоящее время активно исследуется возможность использования ПВДФ и его сополимеров для создания имплантатов, стимулирующих регенерацию тканей за счет пьезоэлектрического эффекта [16, 17]. ПВДФ и его сополимеры применяются в качестве материалов, предназначенных для регенерации нервной ткани [18, 19], костной ткани [20, 21], сосудов [22], контролируемой доставке лекарственных средств [23], приложений клеточной биологии [24].

Поскольку большинство тканей на том или ином уровне имеют волокнистое строение, наиболее перспективными являются имплантаты, созданные на основе волокнистых материалов, поскольку способны наиболее точно имитировать архитектуру восстанавливаемых тканей [25].

Одним из наиболее распространенных методов изготовления материалов с волокнистой структурой из ПВДФ и его сополимеров для биомедицинских приложений является электроспиннинг (ЭС) [26–28]. Сегодня хорошо исследовано влияние технологических параметров формования на структуру и свойства волокнистых материалов из ПВДФ и его сополимеров, изготовленных методом ЭС [29–31]. Установлено, что эти материалы имеют узкое распределение волокон по диаметру, хорошие прочностные свойства и высокую биосовместимость [32].

Альтернативным способом изготовления материалов с волокнистой структурой является аэродинамическое формование (АРДФ), в котором для формирования волокон используется высокоскоростной поток сжатого газа. По сравнению с ЭС этот метод обладает высокой производительностью, низкой стоимостью технологического оборудования, позволяет использовать одновременно несколько формирующих форсунок и формировать нетканые материалы *in situ* [33], что делает АРДФ перспективным способом изготовления материалов с волокнистой структурой.

Известно, что условия переработки определяют кристаллическую структуру и комплекс физико-химических свойств ПВДФ и его сополимеров [10, 34]. Цель работы — проведение сравнительных исследований структуры и свойств сегнетоэлектрических нетканых материалов, изготовленных методами АРДФ и ЭС, для выбора метода получения нетканых материалов, свойства которых наиболее полно бы удовлетворяли требованиям той или иной сферы их применения.

Материалы и методы исследования

Для изготовления нетканых материалов использовали 5 % раствор статистического сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом

(ВДФ/ТФЭ) (Галополимер, Россия) в смеси метилэтилкетона (Merck, Германия) и диметилформамида (Sigma, USA), взятых в объемном отношении 1:2. Растворение сополимера ВДФ/ТФЭ проводили в стеклянном герметичном реакторе при температуре 50 °С и постоянном перемешивании до получения однородного прозрачного раствора. Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры. Выбор сополимера ВДФ/ТФЭ для изготовления нетканых материалов обусловлен высокими значениями его показателей прочности и относительного удлинения [35], степени кристалличности, пирозлектрического коэффициента [36], коэффициента электрострикции [37] по сравнению с аналогичными показателями для ПВДФ.

Формирование нетканых материалов методом ЭС проводили на установке NANON-01A (MECC Co., Japan) при следующих технологических параметрах: расход полимерного раствора 5 мл/час, расстояние от иглы до сборочного коллектора 16 см, напряжение 20 кВ.

Формирование нетканых материалов методом АРДФ проводили на установке, описанной в работе [33], при следующих технологических параметрах: давление сжатого воздуха 0,4 МПа, расход раствора полимера 30 мл/час, диаметр сопла для подачи полимерного раствора 0,6 мм, диаметр сопла для подачи сжатого воздуха 0,9 мм, расстояние от сопла до сборочного коллектора 30 см.

Исследования морфологии проводили методом сканирующей электронной микроскопии ESEM Quanta 400 FEG (FEI, США). Перед исследованием на поверхность наносили тонкий слой золота, используя распылительную систему SC7640 (Quorum Technologies Ltd, Англия). Диаметр волокон определяли по пяти изображениям, полученным с разных участков образца, с использованием программного комплекса Image J 1.38 (National Institutes of Health, США).

Определение краевого угла смачивания сформированных материалов водой проводили методом «сидячей капли» на установке Easy Drop (Krüss, Германия). Для этого на исследуемую поверхность помещали каплю жидкости объемом 2 мкл, измерения проводили спустя одну минуту после того, как капля была помещена на исследуемую поверхность.

Термический анализ образцов использовали для определения температуры плавления (T_m), теплоты плавления (ΔH_c) и изменения степени кристалличности ΔX_c (%), температуры Кюри. Измерения проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC Q2000 (TA Instruments, США) в атмосфере сухого воздуха в температурном интервале от 80 до 180 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Изменение степени кристалличности нетканых материалов определяли по соотношению

$$\Delta X_c = \left(\frac{H_{fs} - H_{fp}}{H_{fp}} \right) \times 100\%, \quad (1)$$

где H_{fs} – теплота плавления нетканого материала, H_{fp} – теплота плавления необработанного порошка

сополимера. Величина H_f состоит из теплоты плавления как параэлектрической, так и сегнетоэлектрической фазы выше температуры Кюри.

Изучение конформации макромолекул проводили методом ИК-спектроскопии неполного внутреннего отражения с использованием спектрометра Nicolet 6700 (Thermo Scientific, США). Измерения проводили для трех независимых образцов в области от 400 до 1000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} .

При исследовании образцов методами ДСК, ИК-спектроскопии в качестве контрольных образцов были взяты образцы необработанного порошка сополимера ВДФ/ТФЭ.

Прочность при растяжении и относительное удлинение образцов исследовали в соответствии с ГОСТ Р 53226-2008 «Полотна нетканые, методы определения прочности» с использованием разрывной машины Instron 3344 (Instron, США). Предварительная нагрузка на образец составляла 0,1 Н, скорость перемещения траверсы 10 мм/мин.

Эффективность клеточной адгезии к нетканым материалам оценивали методом флуоресцентной микроскопии на приборе Axio Observer Z1 (Carl Zeiss, Германия). Для оценки использовали мультипотентные мезенхимальные стромальные клетки (ММСК) костного мозга крыс линии Wistar. Диски исследуемых материалов площадью 1,8 см^2 помещали в лунки 24-луночного планшета, на диски высевали клетки в концентрации $2,5 \times 10^5$ клеток на лунку и культивировали в течение 5 суток. Культивирование клеток проводили в среде DMEM (Gibco, США), содержащей 1% NERES буфера, 10% эмбриональной бычьей сыворотки, 1% L-глутамина, 100 ед./мл пенициллина, 0,1 мкг/мл стрептомицина, 0,1 мкг/мл амфотерицина В (Sigma Aldrich, США), при температуре 37 °С и 5% CO_2 . Для окраски использовали мембранный краситель PKH26 (Sigma Aldrich, США) и ядерный краситель Hoechst 33342 (Sigma Aldrich, США). Эффективность адгезии клеток оценивали по количеству прикрепившихся клеток, видимых в десяти полях зрения микроскопа, усред-

ненных и пересчитанных на 1 мм^2 .

Оценку жизнеспособности адгезированных клеток проводили методом флуоресцентной микроскопии на приборе Axio Observer Z1 (Carl Zeiss, Германия). Для оценки использовали комбинированную специфическую окраску Ethidium Bromide (Sigma Aldrich, США) 0,03 мг/мл (оранжевое окрашивание ядер погибших клеток) и раствор Acridine Orange (Bio-Optica, Италия) (зеленое окрашивание цитоплазмы всех клеток) в фосфатно-солевом буфере при их соотношении 1:10. Окрашивание препаратов проводили за 3 минуты до проведения исследования.

Подсчет количества клеток проводили с использованием программного комплекса Image J 1.38 (National Institutes of Health, Bethesda, США) по изображениям, полученным в 10 различных полях зрения при увеличении $\times 200$, с последующим пересчетом на 1 мм^2 изучаемой поверхности. Для исследований использовали 6 образцов в каждой из исследуемых групп.

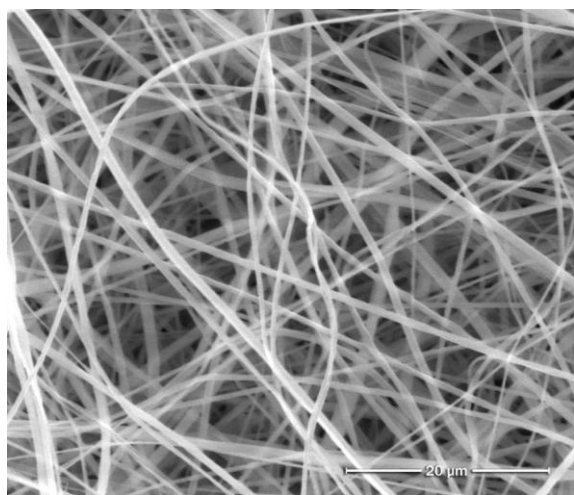
Статистическую обработку результатов исследований проводили с использованием пакета программ Statistica (StatSoft, Dell) по критерию Манна – Уитни. Различия между группами считались достоверными при уровне значимости $p < 0,05$.

Результаты и обсуждения

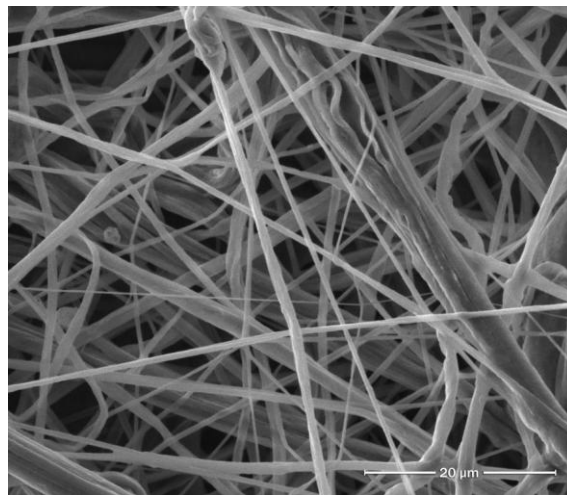
Изображения нетканых материалов, сформированных методом ЭС и АРДФ, представлены на рис. 1.

Нетканый материал, изготовленный методом ЭС (рис. 1а), сформирован хаотически перепутанными между собой волокнами цилиндрической формы средним диаметром $0,6 \pm 0,2$ мкм. На поверхности материала отсутствуют дефекты (бусины, капли, неоднородности и т. д.).

Нетканый материал, изготовленный методом АРДФ, демонстрирует сложную пространственную организацию, в которой можно выделить два типа структурных элементов. Первый тип — макроструктуры, представленные жгутами со средним диаметром $3,4 \pm 1,4$ мкм и глобулами диаметром до 15 мкм.



а



б

Рисунок 1 – Структура нетканых материалов, изготовленных методом ЭС (а), АРДФ (б)

Второй тип — микроволокна со средним диаметром $0,8 \pm 0,2$ мкм, заполняющие пространство между жгутами (рис. 16). В отличие от волокон, сформированных методом ЭС, волокна, сформированные методом АРДФ, характеризуются более развитым рельефом поверхности. Подобная структура АРДФ волокон из полиметилметакрилата, полимолочной кислоты и поликапролоктона ранее была описана в работах [38–40].

Отличия в структуре ЭС и АРДФ нетканых материалов обусловлены различными механизмами формирования волокон. Известно, что для процесса формирования нетканых материалов методом ЭС характерна высокая концентрация одноименных электрических зарядов в прядильном растворе. В результате воздействия электрических сил струя полимерного раствора становится поперечно неустойчивой, уплощается и после разворота поперек силовых линий внешнего электрического поля расщепляется вдоль своей оси на две дочерние струи, примерно равные по объему, каждая из которых способна вновь расщепиться. Этот процесс носит многократный характер и продолжается до тех пор, пока капиллярное давление на поверхности дочерних струй не скомпенсирует давление электрических сил, или струя при испарении растворителя не превратится в твердое волокно [28, 41]. Таким образом, многократный процесс расщепления струи под действием электрических сил, с одной стороны, способствует уменьшению диаметра формируемых волокон, с другой стороны, обеспечивает однородную гладкую поверхность волокна.

При формировании нетканых материалов методом АРДФ струя полимерного раствора ускоряется и растягивается неизотермическим высокоскоростным газовым потоком. В таких условиях эффективное растяжение струи раствора полимера происходит на незначительном расстоянии ($\approx 100 \div 150$ мкм) от инжектирующего сопла. Растяжение полимерной струи вызывает уменьшение ее диаметра \approx в 100 раз по сравнению с диаметром на выходе из инжектирующего сопла. Уменьшение диаметра полимерной струи сопровождается интенсивным удалением растворителя, в результате чего вязкость полимерной струи увеличивается [42]. Затем струя раствора полимера попадает в зону газового потока, характеризующегося высокой турбулентностью, в которой происходит ее изгиб и запутывание. По причине значительной вязкости прядильного раствора в турбулентной области эффективное растяжение струи и ее распада струи на дочерние струи практически не происходит. Однако при этом увеличивается вероятность образования соседних струй, что приводит к формированию волокон сложной морфологии, преимущественно микронного размера [43].

ДСК термограммы исследуемых образцов представлены на рис. 2. На термограмме порошка можно выделить два разнесенных эндотермических пика: первый в районе $102,6$ °С и другой, более интенсивный в районе $142,7$ °С. Эндотермический эф-

фект равный $1,2 \pm 0,3$ Дж/г в районе $102,6$ °С на термограмме необработанного порошка сополимера ВДФ/ТФЭ связан с затратой энергии на перестройку кристаллической структуры полимерного материала при переходе из сегнетоэлектрического в параэлектрическое состояние (переход Кюри) [44]. Интенсивный эндотермический эффект равный $19,4 \pm 0,9$ Дж/г вблизи температуры $142,7$ °С соответствует плавлению сополимера ВДФ/ТФЭ [45].

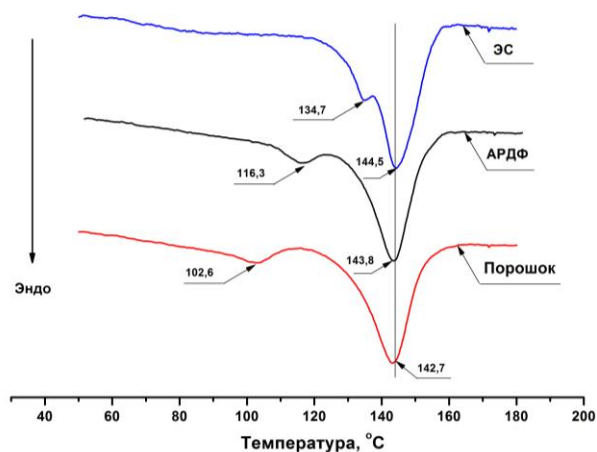


Рисунок 2 – ДСК термограммы исследуемых образцов

На термограмме нетканого материала, полученного методом АРДФ, наблюдается переход Кюри около $116,3$ °С, и эндотермический эффект в области $143,8$ °С, соответствующий плавлению. Количество тепла при переходе Кюри равно $1,8 \pm 0,2$ Дж/г, количество тепла, затраченное на плавление нетканого материала, изготовленного методом АРДФ, составляет $21,2 \pm 0,7$ Дж/г. Таким образом, увеличение степени кристалличности нетканого материала, изготовленного методом АРДФ, относительно необработанного порошка, рассчитанное по уравнению 1, составляет порядка 14 %. На термограмме нетканого материала, полученного методом ЭС, эндотермический эффект, соответствующий переходу Кюри ($134,7$ °С), перекрывается с эндотермическим эффектом плавления около $144,5$ °С. Общая теплота плавления нетканого материала, изготовленного методом ЭС, равна $27,1 \pm 1,3$ Дж/г. Таким образом, увеличение степени кристалличности нетканого материала, изготовленного методом ЭС, относительно необработанного порошка, составляет более 30 %.

Сдвиг и последующее слияние эндотермических эффектов, связанных с плавлением и переходом температуры Кюри в область более высоких температур при одновременном увеличении теплоты плавления сополимера ВДФ/ТФЭ, впервые было продемонстрировано Y. Morigata и N. Koizumi для образцов сополимера ВДФ/ТФЭ, обладающих значительной остаточной поляризацией после воздействия на полимер электрических полей высокой напряженности [46]. Известно, что воздействие сильных электрических полей и растягивающих

усилий на ПВДФ и его сополимеры способствует образованию фаз с сегнетоэлектрическими свойствами [47]. Таким образом, результаты исследований, проведенных методом ДСК, позволяют предположить, что оба типа сформированных нетканых материалов обладают повышенным количеством кристаллических фаз с сегнетоэлектрическими свойствами. При этом, воздействие электрического поля при формировании нетканого материала методом ЭС в большей степени способствует формированию кристаллических фаз с сегнетоэлектрическими свойствами.

Инфракрасные спектры исследуемых образцов представлены на рис. 3.

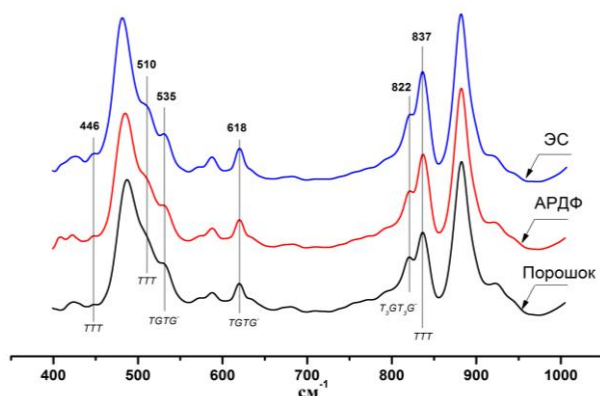


Рисунок 3 – ИК-спектры исследованных материалов.

Известно, что в области спектра от 400 до 1000 см^{-1} располагаются полосы, характеризующие конформацию макромолекул сополимера ВДФ/ТФЭ [48]. В спектрах сополимера ВДФ/ТФЭ можно выделить несколько полос поглощения, характерных для конформаций макромолекул, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами: 446 см^{-1} , 510 см^{-1} и 837 см^{-1} (ТТТ конформация макромолекул), 822 см^{-1} (Т₃GT₃G- конформация макромолекул). Кроме этого, в спектре присутствуют полосы в областях 535 и 618 см^{-1} , характерные для TGTG конформация

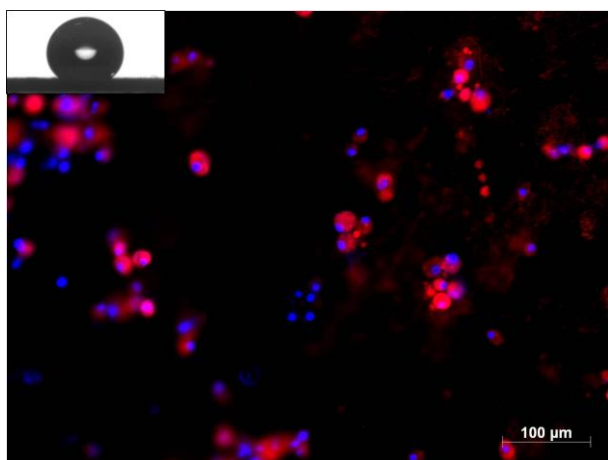
макромолекул, обладающих параэлектрическими свойствами [49, 50]. Таким образом, во всех исследуемых материалах присутствуют полимерные цепи трех конформационных форм. Наличие интенсивной полосы поглощения в области 837 см^{-1} , характерной для фрагментов молекулы с длинными транспоследовательностями, позволяет сделать вывод о том, что преимущественной конформацией полимерных молекул является наиболее электрически активная ТТТ конформация макромолекул. Также стоит отметить, что в спектрах нетканых материалов наблюдается увеличение значения отношения спектральной интенсивности полос, характерных для параэлектрической α фазы (табл. 1). При этом значение отношения оптической плотности полос характерных для β и γ фазы к спектральной интенсивности полос, характерных для параэлектрической α фазы (табл. 1). При этом значение отношения оптической плотности полос характерных для β и γ фазы в нетканом материале, сформированном методом ЭС, выше, чем в нетканом материале, сформированном методом АРДФ.

Таблица 1 – Отношение оптической плотности полос, характерных для различных кристаллических фаз

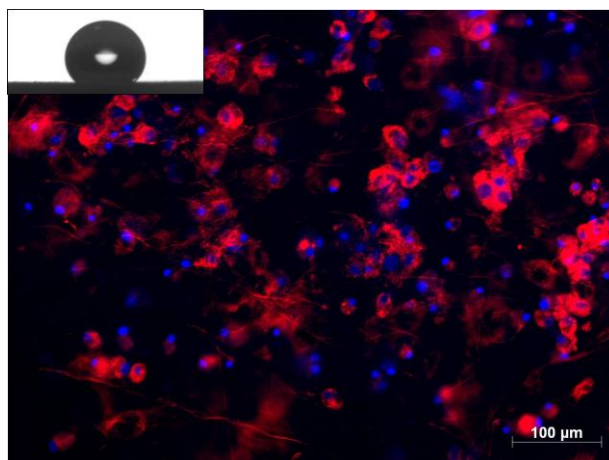
Образец	I_{446}/I_{535}	I_{510}/I_{535}	I_{837}/I_{618}	I_{822}/I_{535}
Порошок	0,1±0,1	0,01±0,01	4,1±0,2	0,4±0,1
АРДФ	0,2±0,1	0,3±0,1	4,7±0,3	0,7±0,1
ЭС	0,5±0,1	0,7±0,1	4,9±0,2	1,5±0,3

Таким образом, результаты исследований, проведенных методом ИК-спектроскопии, подтверждают перестройку кристаллической структуры сополимера ВДФ/ТФЭ под воздействием на формирующиеся волокна растягивающих сил. При этом электрическое поле, действующее на волокна при их формировании методом ЭС, стимулирует образование фаз, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами.

Результаты исследований прочности и относительного удлинения при одноосном растяжении нетканых материалов представлены в табл. 2. Полученные результаты свидетельствуют о том, что прочность нетканых материалов, сформированных



а



б

Рисунок 4 – Изображения капли воды и адгезированных клеток линии ММСК на поверхности нетканых материалов, сформированных методом: а – ЭС, б – АРДФ.

методом ЭС более чем в 7,5 раз, а относительное удлинение при разрыве более чем 1,3 раза выше, чем аналогичные показатели нетканых материалов, сформированные методом АРДФ. Вероятно, полученные результаты могут быть обусловлены как морфологическими, так и структурными особенностями сформированных материалов.

Таблица 2 – Прочность и относительное удлинение разработанных матриц

Способ получения материала	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %
ЭС	15,3 ± 2,6	122 ± 10
АРДФ	1,9 ± 0,1	86 ± 4

Высокая плотность упаковки волокон в нетканом материале, сформированном методом ЭС, обеспечивает меньшие значения удельной нагрузки, приходящиеся на каждое волокно, что увеличивает значения показателя прочности. Кроме этого, как показывают исследования, проведенные методами ДСК и ИК-спектроскопии, действие электрического поля стимулирует кристаллизацию в β фазе. Известно, что формирование нановолокнистых материалов методом ЭС стимулирует ориентацию оси сегнетоэлектрической β -фазы вдоль оси волокна, в то время как α -фаза имеет значительно более низкую степень ориентации [51]. Поскольку количество β -фазы в нановолокнистых материалах, сформированных методом ЭС, существенно выше, и она более ориентирована по сравнению с нановолокнистыми материалами, сформированными методом АРДФ, количество энергии необходимое на разрушение волокна с более высокой степенью кристалличности существенно выше. Изображения, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, показывают, что матрицы, полученные методом ЭС, имеют правильную цилиндрическую форму, а матрицы, полученные методом АРДФ, напротив, отличаются собственным развитым микрорельефом, помимо этого в их структуре наблюдаются макродефекты в виде капель. Известно, что дефекты, возникающие в кри-

сталлическом твердом теле, снижают его механическую прочность. Таким образом, меньшие значения прочности и относительного удлинения, наблюдаемые для АРДФ нановолокнистых материалов, обусловлены дефектами структуры.

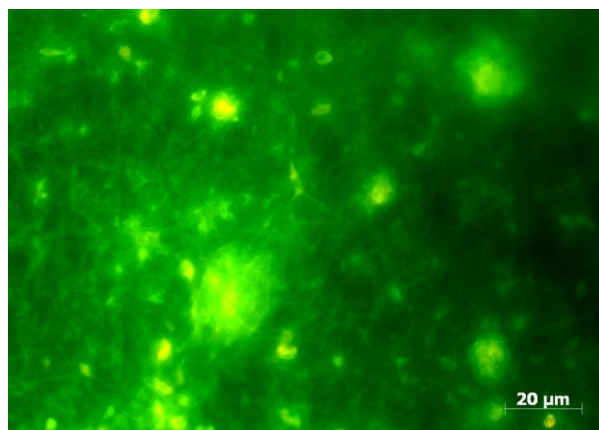
Изображения капли жидкости и адгезированных флуоресцентно меченых клеток на поверхности нетканых материалов, сформированных методом ЭС и АРДФ, представлены на рис. 4.

Анализ полученных результатов показывает, что количество ММСК, адгезированных на поверхности нетканого материала, сформированного методом АРДФ, более чем в 2 раза превышает количество ММСК, адгезированных на поверхности нетканого материала, сформированного методом ЭС (рис. 4).

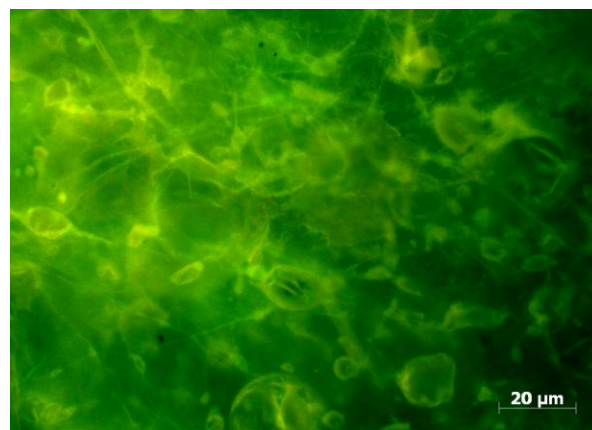
Известно, что смачиваемость поверхности материала при культивировании клеток *in vitro* во многом определяет выраженность клеточной адгезии, при этом на гидрофильных поверхностях, как правило, адгезирует большее количество клеток [52]. Исследования краевого угла смачивания образцов не выявили достоверных отличий в значении данного показателя, оба типа материалов отличались высокой гидрофобностью со средним значением краевого угла $\sim 120^\circ$.

Различие в количестве адгезированных клеток может быть обусловлено морфологическими и структурными особенностями сформированных нетканых материалов.

Известно, что поверхности с большей шероховатостью являются предпочтительными для адгезии клеток [53], таким образом, развитая поверхность волокон, сформированных методом АРДФ, стимулирует прикрепление клеток. Кроме того, большое количество клеток, адгезированных на поверхности нетканых материалов, сформированных методом АРДФ, обусловлено более высокой пористостью и большим размером пор, наблюдаемых в данном типе нетканых материалов. Большой размер пор облегчает миграцию клеток в объём нетканого материала, а также создает благоприятные условия для поступления питательных веществ и



а



б

Рисунок 5 – Изображения клеток на поверхности нетканых материалов, специфически окрашенных для исследования жизнеспособности: а – ЭС, б – АРДФ.

отвода продуктов жизнедеятельности клеток [54]. С другой стороны, меньшее количество клеток, наблюдаемое на нетканых материалах, сформированных методом ЭС, обусловлено большим содержанием и высокой упорядоченностью сегнетоэлектрической β фазы в них. Высокое содержание и высокая упорядоченность сегнетоэлектрической β фазы в материалах, сформированных методом ЭС, в ответ на механическое воздействие, вызывает значительные изменения значений поверхностного потенциала, которые существенно превосходят значения, необходимые для стимулирования адгезии клеток. Ранее уменьшение количества клеток при увеличении количества сегнетоэлектрической β фазы было отмечено авторами работы [55]. Таким образом, можно предположить существование оптимального количества и качества сегнетоэлектрической β фазы, обеспечивающего высокие показатели значения адгезии клеток.

Изображения клеток, специфически окрашенных для исследования жизнеспособности, представлены на рис. 5.

Количество жизнеспособных клеток, культивируемых на нетканых материалах обоих типов, достоверно не отличалось и составило более 95% от общего количества адгезированных клеток. Таким образом, проведенные исследования показывают, что оба типа сформированных материалов обладают хорошей биосовместимостью.

Выводы

В работе представлены результаты сравнительных исследований структуры и свойств сегнетоэлектрических нетканых материалов, сформированных методом ЭС и АРДФ из прядильных растворов сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом в смеси органических растворителей. Показано, что нетканые материалы, сформированные методом ЭС, обладают более высокими значениями показателя относительного удлинения и прочности по сравнению с неткаными материалами, сформированными методом АРДФ, что обусловлено различием в морфологии и кристаллической структуре волокон. Обладая более высоким содержанием сегнетоэлектрической β -фазы, нетканые материалы, сформированные методом ЭС, вероятно, будут лучшим выбором для таких приложений как сенсоры, энергетические генераторы, микророботы и т.д. При этом, такие свойства нетканых материалов, сформированных методом АРДФ, как больший размер пор и развитая структура поверхности волокна существенно облегчают проникновение клеток в объем нетканого материала и закрепление на его поверхности, что потенциально может быть использовано для приложений тканевой инженерии.

Финансирование

Работы по изготовлению и исследованию структуры и свойств нетканых материалов методами

сканирующей электронной микроскопии и оптической гониометрии выполнены в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» при финансовой поддержке гранта РФ (проект № 16-13-10239).

Исследования нетканых свойств материалов методами дифференциальной сканирующей калориметрии и инфракрасной спектроскопии выполнены за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 14-33-00032) в Федеральном государственном унитарном предприятии «Всероссийский государственный научно – исследовательский институт авиационных материалов».

Исследования адгезии и жизнеспособности клеток были выполнены в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении «Научно-исследовательский институт комплексных проблем сердечно-сосудистых заболеваний».

Обозначения

АРДФ – аэродинамическое формование, ЭС – электроспиннинг, ПВДФ – поливинилиденфторид, ТФЭ – тетрафторэтилен, ВДФ/ТФЭ – сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом, ММСК – мультипотентные мезенхимальные стромальные клетки, ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия, ИК – инфракрасная спектроскопия.

Литература

1. Ameduri B. From vinylidene fluoride (VDF) to the applications of VDF-containing polymers and copolymers: recent developments and future trends. // Chem. Rev. 2009. Vol. 109, № 12. P. 6632–6686.
2. Kochervinskii V. V. The structure and properties of block poly(vinylidene fluoride) and systems based on it // Russian Chemical Reviews. 2007. Vol. 65. P. 865–913.
3. Feng C. et al. Production of drinking water from saline water by air-gap membrane distillation using polyvinylidene fluoride nanofiber membrane // J. Memb. Sci. 2008. Vol. 311, № 1–2. P. 1–6.
4. Lalia B.S. et al. Fabrication and characterization of polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) electrospun membranes for direct contact membrane distillation // J. Memb. Sci. 2013. Vol. 428. P. 104–115.
5. Hwang K., Kwon B., Byun H. Preparation of PVdF nanofiber membranes by electrospinning and their use as secondary battery separators // J. Memb. Sci. 2011. Vol. 378, № 1–2. P. 111–116.
6. Costa C.M. et al. Evaluation of the main processing parameters influencing the performance of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) lithium-ion battery separators // J. Solid State Electrochem. 2013. Vol. 17, № 3. P. 861–870.
7. Kim Y.-J. et al. Characteristics of electrospun PVDF/SiO₂ composite nanofiber membranes as polymer electrolyte // Mater. Chem. Phys. 2011. Vol. 127, № 1–2. P. 137–142.
8. Nakhmanson S.M., Nardelli M.B., Bernholc J. Ab Initio Studies of Polarization and Piezoelectricity in Vinylidene Fluoride and BN-Based Polymers // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 92, № 11. P. 115504–1.
9. Lando J.B., Doll W.W. The polymorphism of poly(vinylidene fluoride). I. The effect of head-to-head structure // J. Macromol. Sci. Part B. 1968. Vol. 2, № 2. P. 205–218.
10. Furukawa T. Recent advances in ferroelectric polymers // Ferroelectrics. 1990. Vol. 104, № 1. P. 229–240.

11. Martins P., Lopes A.C., Lanceros-Mendez S. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications // *Prog. Polym. Sci.* 2014. Vol. 39, № 4. P. 683–706.
12. Chang J. et al. Piezoelectric nanofibers for energy scavenging applications // *Nano Energy*. 2012. Vol. 1, № 3. P. 356–371.
13. Ren G. et al. Flexible Pressure Sensor Based on a Poly(VDF-TrFE) Nanofiber Web // *Macromol. Mater. Eng.* 2013. Vol. 298, № 5. P. 541–546.
14. Persano L. et al. High performance piezoelectric devices based on aligned arrays of nanofibers of poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene). // *Nat. Commun.* 2013. Vol. 4. P. 1633.
15. Cho E. et al. Fabrication of electrospun PVDF nanofiber membrane for Western blot with high sensitivity // *J. Memb. Sci.* 2012. Vol. 389. P. 349–354.
16. Rajabi A.H., Jaffe M., Arinzeh T.L. Piezoelectric materials for tissue regeneration: A review. // *Acta Biomater.* 2015. Vol. 24. P. 12–23.
17. Ribeiro C. et al. Piezoelectric polymers as biomaterials for tissue engineering applications // *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 2015. Vol. 136. P. 46–55.
18. Fine E.G. et al. Improved nerve regeneration through piezoelectric vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymer guidance channels // *Biomaterials*. 1991. Vol. 12, № 8. P. 775–780.
19. Royo-Gascon N. et al. Piezoelectric Substrates Promote Neurite Growth in Rat Spinal Cord Neurons // *Ann. Biomed. Eng.* Springer US, 2013. Vol. 41, № 1. P. 112–122.
20. Pärssinen J. et al. Enhancement of adhesion and promotion of osteogenic differentiation of human adipose stem cells by poled electroactive poly(vinylidene fluoride). // *J. Biomed. Mater. Res. A*. 2014.
21. Aronov A.M. et al. Biological Composites Based on Fluoropolymers with Hydroxyapatite for Intramedullary Implants // *Biomed. Eng.* (NY). 2010. Vol. 44. P. 108–113.
22. Hitscherich P. et al. The effect of PVDF-TrFE scaffolds on stem cell derived cardiovascular cells // *Biotechnol. Bioeng.* 2016. Vol. 113, № 7. P. 1577–1585.
23. Salazar H. et al. Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)/NAY zeolite hybrid membranes as a drug release platform applied to ibuprofen release // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2015. Vol. 469. P. 93–99.
24. Gallego D., Ferrell N.J., Hansford D.J. Fabrication of Piezoelectric Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Microstructures by Soft Lithography for Tissue Engineering and Cell Biology Applications // *MRS Proc.* 2007. Vol. 1002. P. 1002-N04-5.
25. Melchels F.P.W. et al. Additive manufacturing of tissues and organs // *Prog. Polym. Sci.* 2012. Vol. 37, № 8. P. 1079–1104.
26. Sencadas V. et al. Fiber average size and distribution dependence on the electrospinning parameters of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) membranes for biomedical applications // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2012. Vol. 109. P. 685–691.
27. Lee Y.-S., Arinzeh T.L. The influence of piezoelectric scaffolds on neural differentiation of human neural stem/progenitor cells. // *Tissue Eng. Part A*. 2012. Vol. 18, № 19–20. P. 2063–2072.
28. Y.Filatov, A.Budyka V.K. Electrospinning of Micro- and Nanofibers: Fundamentals in Separation and Filtration Processes. Begell House, Inc., 2007. 488 p.
29. Wei K. et al. Effects of Organic Solvent and Solution Temperature on Electrospun Polyvinylidene Fluoride Nanofibers // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2013. Vol. 13, № 4. P. 2708–2713.
30. Neppalli R. et al. The effect of clay and of electrospinning on the polymorphism, structure and morphology of poly(vinylidene fluoride) // *Eur. Polym. J.* 2013. Vol. 49, № 1. P. 90–99.
31. Damaraju S.M. et al. Structural changes in PVDF fibers due to electrospinning and its effect on biological function. // *Biomed. Mater.* 2013. Vol. 8, № 4. P. 45007.
32. Damaraju S.M. et al. Structural changes in PVDF fibers due to electrospinning and its effect on biological function. // *Biomed. Mater.* 2013. Vol. 8. P. 45007.
33. Bol'basov E.N. et al. Structure and properties of nonwoven materials based on copolymer of tetrafluoroethylene and vinylidene fluoride produced by aerodynamic formation // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2015. Vol. 6. P. 22–31.
34. Kochervinskii V. V. Specifics of structural transformations in poly(vinylidene fluoride)-based ferroelectric polymers in high electric fields // *Polym. Sci. Ser. C*. 2008. Vol. 50. P. 93–121.
35. Feng C. et al. Preparation and properties of microporous membrane from poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene) (F2.4) for membrane distillation // *J. Memb. Sci.* 2004. Vol. 237, № 1. P. 15–24.
36. Baise A.I. et al. Enhancement of pyroelectricity in a vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene copolymer // *Cit. Appl. Phys. Lett. J. Appl. Phys.* 1975. Vol. 26, № 5036.
37. Tasaka S., Miyata S. Effects of crystal structure on piezoelectric and ferroelectric properties of copoly(vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene) // *J. Appl. Phys.* 1985. Vol. 57, № 3. P. 906.
38. Srinivasan S. et al. Solution spraying of poly(methyl methacrylate) blends to fabricate microtextured, superoleophobic surfaces // *Polymer (Guildf)*. 2011. Vol. 52, № 14. P. 3209–3218.
39. Tutak W. et al. The support of bone marrow stromal cell differentiation by airbrushed nanofiber scaffolds // *Biomaterials*. 2013. Vol. 34. P. 2389–2398.
40. da Silva Parize D.D. et al. Poly(lactic acid) fibers obtained by solution blow spinning: Effect of a greener solvent on the fiber diameter // *J. Appl. Polym. Sci.* 2016. Vol. 133, № 18. P. n/a-n/a.
41. Lukáš D. et al. Physical principles of electrospinning (Electrospinning as a nano-scale technology of the twenty-first century) // *Text. Prog.* 2009. Vol. 41, № 2. P. 59–140.
42. Sinha-Ray S. et al. Theoretical and experimental investigation of physical mechanisms responsible for polymer nanofiber formation in solution blowing // *Polymer (Guildf)*. 2015. Vol. 56. P. 452–463.
43. Sinha-Ray S., Yarin A.L., Pourdeyimi B. Meltblowing: I-basis physical mechanisms and threadline model // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 108, № 3.
44. Murata Y. Curie transition in poled and unpoled copolymer of vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene. // *Polym. J.* 1987. Vol. 19. P. 337–346.
45. Lovinger A.J. et al. Structural, dielectric, and thermal investigation of the Curie transition in a tetrafluoroethylene copolymer of vinylidene fluoride // *J. Appl. Phys.* 1984. Vol. 56, № 9. P. 2412.
46. Murata Y., Koizumi N. Ferroelectric behavior in vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene copolymers // *Ferroelectrics*. 1989. Vol. 92. P. 47–54.
47. Furukawa T. Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers // *Phase Transitions*. 1989. Vol. 18, № 3–4. P. 143–211.
48. Tashiro K., Kaito H., Kobayashi M. Structural changes in ferroelectric phase transitions of vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene copolymers: 2. Normal-modes analysis of the infra-red and Raman spectra at room temperature // *Polymer (Guildf)*. 1992. Vol. 33, № 14. P. 2929–2933.
49. Kochervinskii V. V. et al. Polarization of block textured films of ferroelectric copolymers of vinylidene fluoride with tetrafluoroethylene in an external field // *Polym. Sci. Ser. A*. 2014. Vol. 56. P. 587–602.
50. Matsumoto K.I., Maki K. Molecular orientation in thin film grown on au, ag, al and si substrates by vacuum evaporation of copolymer of vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene // *Ferroelectrics*. 1995. Vol. 171, № 1. P. 163–176.
51. Yee W.A. et al. Morphology, polymorphism behavior and molecular orientation of electrospun poly(vinylidene fluoride) fibers // *Polymer (Guildf)*. 2007. Vol. 48, № 2. P. 512–521.
52. Rupp F. et al. A review on the wettability of dental implant surfaces I: theoretical and experimental aspects. // *Acta Biomater.* 2014. Vol. 10, № 7. P. 2894–2906.
53. Faia-Torres A.B. et al. Osteogenic differentiation of human

- mesenchymal stem cells in the absence of osteogenic supplements: A surface-roughness gradient study. // Acta Biomater. 2015. Vol. 28. P. 64–75.
54. Brennan M.Á. et al. 3D cell culture and osteogenic differentiation of human bone marrow stromal cells plated onto jet-sprayed or electrospun micro-fiber scaffolds // Biomed. Mater. 2015. Vol. 10, № 4. P. 45019.
55. Damaraju S.M. et al. Structural changes in PVDF fibers due to electrospinning and its effect on biological function // Biomed. Mater. 2013. Vol. 8, № 4. P. 45007.
-

E.N. Bolbasov, V.L. Kudryavtseva, K.S. Stankevich, L.V. Antonova, V.G. Matveeva, S.I. Tverdokhlebov, V.M. Bouzник
Structure and certain properties of the nanofiber materials produced by electrospinning и solution blow spinning: comparative studies

In this work the comparative studies of the structure and properties of ferroelectric nanofiber materials produced from a VDF-TeFE copolymer solution by electrospinning and solution blow spinning are presented. By using DSC and FTIR analysis it was found that the nanofiber materials obtained by electrospinning have higher content of the phases with ferroelectric properties. Also these materials have higher strength owing to their morphological and structural features. It was shown that both types of the nanofiber materials are non-toxic. A higher adhesion of stem cells to nonwoven materials produced by solution blow spinning was observed.

Keywords: nanofiber materials, ferroelectric polymer, polyvinylidene fluoride – tetrafluoroethylene copolymer (VDF-TeFE), electrospinning, solution blow spinning.

Поступила в редакцию 19.09.2016.

© Е.Н. Бoльбасов, В.Л. Кудрявцева, К.С. Станкевич, Л.В. Антонова, В.Г. Матвеева, С.И. Твердохлебов, В.М. Бузник, 2016