

УДК 539.1.043

DOI 10.17223/24135542/12/2

О.А. Лапуть¹, И.В. Васенина^{1, 2}, Д.А. Зуза¹

¹ *Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

² *Институт сильноточной электроники Сибирского отделения
Российской академии наук (г. Томск, Россия)*

Поверхностные свойства композиционных материалов на основе полилактида и гидроксипатита, обработанных потоками низкотемпературной плазмы

Изучены физико-химические свойства полилактида и композита на основе полилактида с гидроксипатитом в массовом соотношении компонентов 70/30, модифицированных потоками низкотемпературной атмосферной плазмы тлеющего разряда в потоке аргона с длительностями импульса 1 и 5 мкс. Методом РФА показано, что при воздействии плазменных потоков степень кристалличности и размеры кристаллитов материалов повышаются. Установлено снижение краевого угла смачивания при контакте с водой, глицерином и этиленгликолем, а также увеличение свободной поверхностной энергии материалов после плазменной обработки.

Ключевые слова: полилактид, гидроксипатит, композиционные материалы, низкотемпературная атмосферная плазма, смачиваемость, степень кристалличности.

Введение

Обработка различных материалов ионными пучками и потоками плазмы является одним из важнейших направлений передовых современных промышленных технологий благодаря широкому диапазону режимов ведения процесса модификации [1, 2]. В поверхностных слоях в процессе взаимодействия с плазмой происходят сложные физико-химические процессы, способные существенно изменить структуру и свойства поверхности материалов. Ионно-плазменная обработка широко используется также для модификации структуры поверхности полимеров с целью изменения их свойств: смачиваемости, микротвердости, проводимости и др. [3, 4]. В результате обработки полимеров низкотемпературной плазмой в поверхностных слоях происходят процессы деструкции, сопровождающиеся окислением поверхности и образованием новых функциональных групп, способствующих повышению гидрофильности материала [5]. Показано [6], что обработка поверхности пленок полилактида холодной плазмой приводит к увеличению шероховатости и краевого угла смачивания. Повышение шероховатости, в свою очередь, может способствовать улучшению био-

совместимости полилактида (ПЛ) [7]. Кроме того, установлено [8, 9], что при облучении поверхности полилактида пучком электронов изменяется длина полимерной цепи, при этом молекулярная масса и степень кристалличности снижаются пропорционально увеличению дозы облучения. Вместе с тем в работе исследуются новые уникальные композиционные материалы на основе полилактида с гидроксиапатитом, воздействие поверхностной обработки низкотемпературной плазмой на которые ранее не изучалось. Целью настоящей работы является изучение влияния обработки потоками низкотемпературной атмосферной плазмы тлеющего разряда в потоке аргона с длительностями импульса 1 и 5 мкс на поверхностные физико-химические свойства полилактида и композита на основе полилактида и гидроксиапатита.

Экспериментальная часть

Получение экспериментальных образцов полилактида и композитов ПЛ/ГА 70/30

Методики получения образцов полилактида и композиционных материалов на основе полилактида и гидроксиапатита (ПЛ/ГА 70/30) описаны в [10–12]. Синтез ГА проводили жидкофазным методом под воздействием СВЧ-излучения при pH ~ 11 по схеме по запатентованной технологии [13].

Композиционные материалы с дисперсным гидроксиапатитом (ГА) были получены смешением раствора полилактида в хлороформе ($c = 0,1$ г/мл) и порошка ГА при постоянном перемешивании, массовое соотношение компонентов составляло 70/30. Полученную суспензию обрабатывали ультразвуком в течение 20 мин с частотой 40 кГц, затем осаждали в пятикратном избытке этилового спирта, и полученные волокна высушивали до полного испарения растворителя в сушильном шкафу при 40°C. Полученные композиционные материалы, а также волокна чистого полилактида подвергали механическому измельчению, затем формовали на лабораторном гидравлическом прессе ПГР-10 при давлении 100 бар; диаметр таблеток 10 мм.

Обработка низкотемпературной атмосферной плазмой

Поверхностная модификация образцов ПЛ и ПЛ/ГА 70/30 проведена при помощи генератора плазмы на основе тлеющего разряда атмосферного давления. Основные параметры были следующими: рабочий газ – аргон; расход газа – около 1 л/мин; амплитуда напряжения разряда – около 300 В; амплитуда тока разряда – около 40 мА; длительность импульса – 1 и 5 мкс; частота – 100 кГц; температура электронов – около 0,3 эВ; концентрация плазмы – около $5 \cdot 10^{11}$ см⁻³.

Методы исследования физико-химических и механических свойств образцов

Фазовый состав образцов исследовали на рентгеновском дифрактометре XRD-7000S, Shimadzu в облучении K_αCu с длиной волны 1,54 Å скользящим пучком. Степень кристалличности рассчитывали как отношение I_c/I_0 ,

где I_k – интегральная интенсивность дифракции на кристаллических областях, I_o – общая интегральная интенсивность. Значение I_k определяли по разности I_o и I_a , где I_a – интегральная интенсивность аморфного гало. Топографический анализ поверхности и анализ структуры образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью системы с электронным и сфокусированными пучками Quanta 200 3D. Для осуществления компенсации заряда с поверхности образцов перед исследованием наносили токопроводящее графитовое покрытие методом магнетронного распыления. Для оценки смачивания поверхности исходных образцов и после поверхностной модификации проводили измерение краевых углов при контакте с водой, глицерином и этиленгликолем методом лежащей капли и последующий расчет поверхностной энергии с помощью ПО DSA1 на приборе EasyDrop (KRUSS).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны результаты исследования фазового состава образцов полилактида и композита на основе полилактида и гидроксиапатита с массовым соотношением компонентов 70/30 методом рентгенофазового анализа (РФА). По данным РФА, в исходном образце ПЛ и после плазменной обработки наблюдается два отчетливых пика ($2\theta = 16,76^\circ$ и $19,26^\circ$), соответствующих кристаллографическим плоскостям с индексами $[2\ 0\ 0]$, $[2\ 0\ 1]$ и характерных для структуры L-изомера полилактида (рис.1, а). Степень кристалличности (X_c) образцов ПЛ после обработки низкотемпературной плазмой повышается с 68 до 83%.

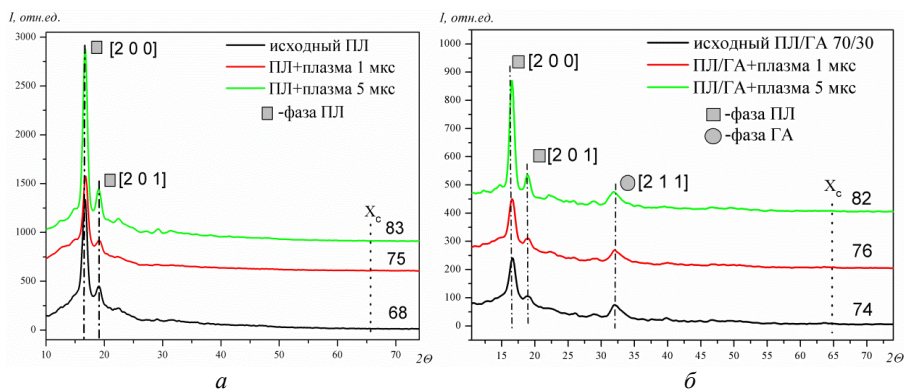


Рис. 1. Дифрактограммы полимерных и композиционных материалов до и после воздействия плазмой: а – полилактид; б – композит на основе полилактида и гидроксиапатита ПЛ/ГА 70/30

На дифрактограммах композита ПЛ/ГА 70/30 (рис.1, б) присутствуют дифракционные линии, характерные как для полилактида, так и для гидроксиапатита ($2\theta = 16,58^\circ$, $19,34^\circ$, $32,04^\circ$), при этом появления новых рефлексов и смещения дифракционных линий не обнаружено, что свидетельствует о сохранении химического состава и кристаллографической

идентичности исходных компонентов после поверхностной модификации. Степень кристалличности образцов ПЛ/ГА 70/30 после обработки низкотемпературной плазмой повышается с 76 до 82%.

На рисунке 2, а, б, в представлены микрофотографии поверхности полилактида, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. Очевидно, что результатом плазменного воздействия является изменение морфологии и топографии поверхности ПЛ. По данным СЭМ, структура поверхности образцов полилактида после поверхностной модификации плазмой становится более пористой по сравнению с однородной структурой поверхности образцов чистого ПЛ.

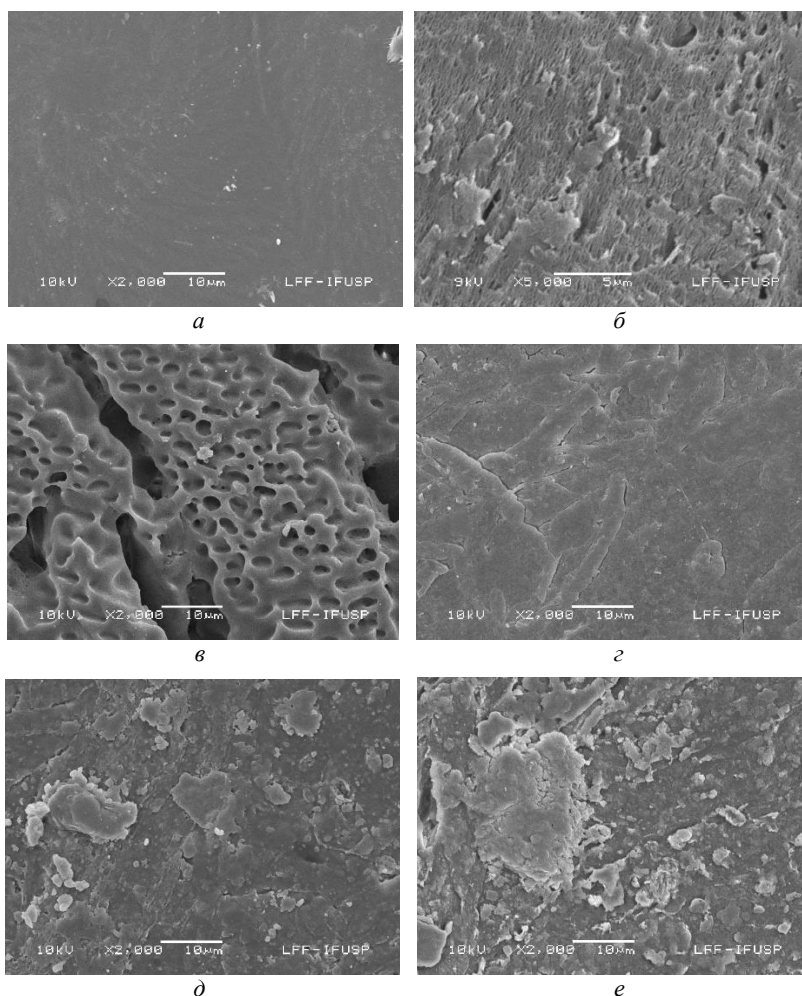


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ поверхности образцов ПЛ и ПЛ/ГА 70/30 до и после плазменного воздействия: а – исходный образец ПЛ; б – образец ПЛ + плазма 1 мкс; в – образец ПЛ + плазма 5 мкс; з – исходный образец ПЛ/ГА; д – образец ПЛ/ГА + плазма 1 мкс, е – образец ПЛ/ГА + плазма 5 мкс

Как можно заметить, в образце, обработанном импульсом длительно-стью 5 мкс (рис. 2, *в*) наблюдается достаточно равномерное распределение пор. Формирование равномерного распределения пор по образцу будет способствовать высокой адгезии и более эффективному средству материала с био- и клеточной средой. На рис. 2, *г, д, е* представлены изображения поверхности композита на основе полилактида и гидроксиапатита с соотношением компонентов 70/30 в исходном состоянии и после воздействия низкотемпературной атмосферной плазмы при вариации длительности импульса. По данным СЭМ, структура поверхности образцов композитов после поверхностной модификации плазмой становится более развитой по сравнению с однородной структурой поверхности образцов исходного ПЛГА 70/30.

Зависимости краевого угла исследуемых материалов от режимов обработки низкотемпературной плазмой показывают, что их смачиваемость повышается при контакте со всеми жидкостями (вода, глицерин, этиленгликоль) (рис. 3). Так, для полилактида краевой угол снижается с 80 до 25° при контакте с водой, с 75 до 40° при смачивании глицерином и с 55 до 15° при контакте с этиленгликолем (см. рис. 3, *а*). В свою очередь, для композита ПЛГА 70/30 угол уменьшается с 65 до 30° при контакте с водой, с 68 до 45° при контакте с глицерином и с 52 до 22° при смачивании этиленгликолем (см. рис. 3, *б*). Уменьшение краевого угла смачивания всех материалов свидетельствует об интенсивных окислительных процессах, происходящих в поверхностных слоях модифицированных образцов, сопровождающихся увеличением доли электроотрицательных атомов в приповерхностных слоях. Кроме того, повышению смачиваемости может способствовать образование дефектов, пор на поверхности материалов, согласно данным СЭМ.

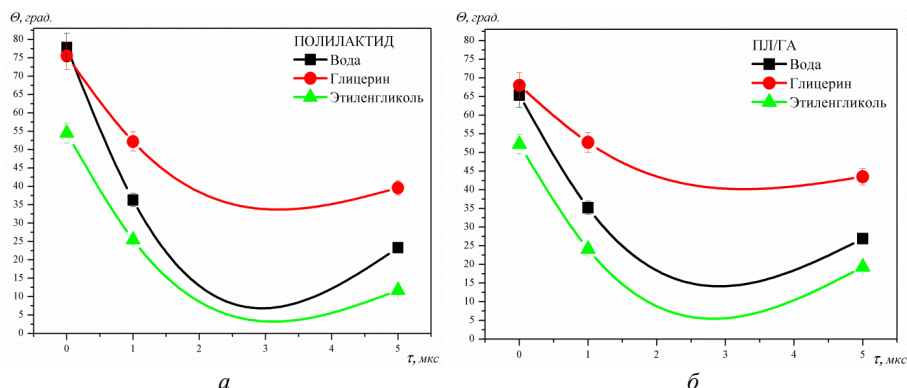


Рис. 3. Краевые углы смачивания при контакте с водой, глицерином, этиленгликолем: *а* – полилактид; *б* – композит ПЛГА 70/30

Поверхностная энергия полилактида и композитов увеличивается пропорционально увеличению коэффициента заполнения плазмы (длительности импульса плазменного потока), причем рост общей поверхностной

энергии сопровождается ростом ее составляющих с преобладанием полярной компоненты (рис. 4). Максимальное значение общей поверхностной энергии (75 мН/м) наблюдается для обоих материалов при обработке низкотемпературной плазмой с длительностью импульса 5 мкс.

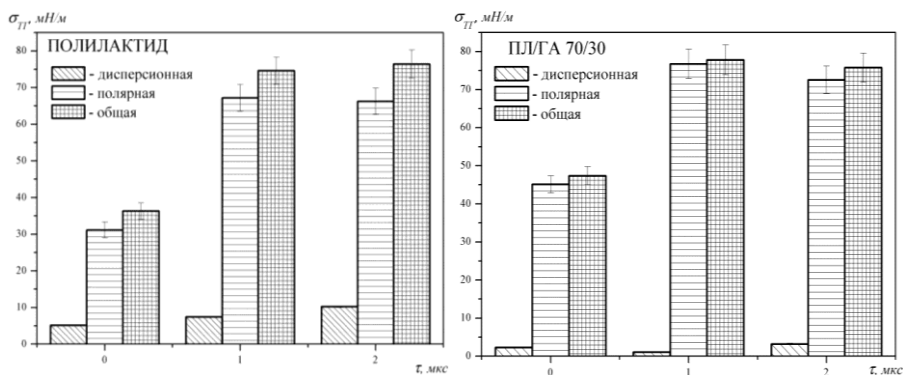


Рис. 4. Поверхностная свободная энергия: а – полилактид; б – композит ПЛ/ГА 70/30

Увеличение общей поверхностной энергии модифицированных образцов свидетельствует об улучшении адгезионных характеристик материалов.

Заключение

Исследовано влияние поверхностной обработки низкотемпературной атмосферной аргоновой плазмой при вариации длительности импульса потока плазмы 1 и 5 мкс на физико-химические свойства биосовместимых материалов: полилактида и композита на основе полилактида и гидроксиапатита с массовым соотношением компонентов 70/30. Данными рентгенофазового анализа установлено, что степень кристалличности образцов ПЛ после обработки низкотемпературной плазмой увеличивается с 68 до 83%, а композита ПЛ/ГА 70/30 повышается с 76 до 82%. Результаты СЭМ показывают, что обработка низкотемпературной плазмой способствует увеличению дефектности, образованию пор на поверхности ПЛ и формированию развитого рельефа поверхности композита ПЛ/ГА 70/30.

Поверхностное воздействие потоками холодной плазмы влияет на энергетическое состояние поверхности материалов. Показано снижение краевого угла смачивания при контакте с водой, глицерином и этиленгликолем для исследуемых материалов после плазменной обработки с увеличением длительности импульса потока плазмы. Уменьшение краевого угла смачивания всех материалов свидетельствует об интенсивных окислительных процессах, происходящих в поверхностных слоях модифицированных образцов и сопровождающихся увеличением доли высокоэнергетических центров адсорбции поверхности. После плазменного воздействия наблюдается увеличение поверхностной энергии за счет увеличения полярной составляющей и уменьшения дисперсионной компоненты для ПЛ и ПЛ/ГА

70/30. Увеличение поверхностной энергии материалов свидетельствует об улучшении их адгезионных свойств.

Исследование выполнено при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ (№ 8.2.10.2018).

Литература

1. Sviridov D.V. Ion implantation in polymers: chemical aspects // Chemical Problems of the Development of New Materials and Technologies. 2003. V. 1. P. 88–106.
2. Popok V.N. Ion implantation of polymers: formation of nanoparticulate materials // Reviews on advanced materials science. 2012. V. 30. P. 1–26.
3. Toth A., Bell T., Bertoti I., Mohai M., Zelei B. Surface modification of polyethylene by low keV ion beams // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. B. 1999. V. 148. P. 1131–1135.
4. Schiller T.L., Sheeja D., McKenzie D.R., McCulloch D.G., Lau D.S.P., Burn S., Tay B.K. // Surface and Coatings Technology. 2004. V. 483. P. 177–178.
5. Sokullu-Urkac E., Oztarhan A., Tihminlioglu F., Nikolaev A., Brown I. Oxidation Behavior of C- and Au-Ion-Implanted Biodegradable Polymers // IEEE Transactions on Plasma Science. 2012. V. 40. P. 863–869.
6. Song A.Y., Oh Y.A., Roh S.H., Kim J.H., Min S.C. Cold Oxygen Plasma Treatments for the Improvement of the Physicochemical and Biodegradable Properties of Polylactic Acid Films for Food Packaging // Institute of Food Technologists. 2015. V. 81. P. E86–E96.
7. Tverdokhlebov S.I., Bolbasov E.N., Shesterikov E.V., Antonov L.V., Golovkin A.S., Matveev V.G., Petlin D.G., Anissimov Y.G. Modification of polylactic acid surface using RF plasma discharge with sputter deposition of a hydroxyapatite target for increased biocompatibility // Applied Surface Science. 2015. V. 329. P. 32–39.
8. Leonard D.J., Pick L.T., Farrar D.F., Dickson G.R., Orr J.F., Buchanan F.J. The modification of PLA and PLGA using Electron-beam radiation // Journal of Biomedical Materials Research. 2008. V. 89A. P. 567–574.
9. Loo J.S.C., Ooi C.P., Boey F.Y.C. Degradation of poly (lactide-coglycolide) (PLGA) and poly(-lactide) (PLA) by electron beam radiation // Biomaterials. 2005. V. 26. P. 1359–1367.
10. Pukhova I.V., Savkin K.P., Laput O.A., Lytkina D.N., Botvin V.V., Medovnik A.V., Kurzina I.A. Effects of ion- and electron-beam treatment on surface physicochemical properties of polylactic acid // Applied Surface Science. 2017. V. 422. P. 856–862.
11. Shapovalova Ye.G., Lytkina D.N., Kurzina I.A., Kzhy'shkovska Y.G. Preparation of Biocompatible Composites based on Poly-L-lactide/Hydroxyapatite and Investigation of their Anti-Inflammatory Activity // Key Engineering Materials. 2016. V. 683. P. 475–480.
12. Lytkina D., Berezovskaya A., Korotchenko N., Kurzina I., Kozik V. Preparation of composite materials based on hydroxyapatite and lactide and glycolide copolymer // AIP Conference Proceedings. 2017. P. 020015-1–020015-6.
13. Пат. 2507151 Российская Федерация, C01 B25/32, H05 B6/64, C01 B33/00. Способ получения кремниймодифицированного гидроксиапатита с использованием СВЧ-излучения / Н.М. Коротченко, Л.А. Рассказова; заявитель и патентообладатель НИ ТГУ. Оpubл. 20.02.14, Бюл. № 20 (II ч.). 2 с.

Информация об авторах:

Лапуть Олеся Александровна, аспирант кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: olesyalaput@gmail.com

Васенина Ирина Владимировна, младший научный сотрудник лаборатории полимеров и композиционных материалов Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: ivpuhova@mail.ru

Зуза Даниил Александрович, студент кафедры физической и коллоидной химии Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: zzdnl@yandex.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2018, 12, 16–24. DOI: 10.17223/24135542/12/2

O.A. Laput¹, I.V. Vasenina^{1,2}, D.A. Zuz¹

¹ National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)

² Institute of High Current Electronics, Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russia)

Surface properties of polylactide and hydroxyapatite-based composite materials treated with low-temperature plasma streams

In this work, new unique composite materials based on polylactic acid with hydroxyapatite are being studied, the effect of surface treatment of low-temperature plasma on which has not been previously studied. The purpose of this work is to study the effect of argon flow glow discharge low-temperature atmospheric plasma treatment with pulse durations of 1 μ s and 5 μ s on the surface physicochemical properties of polylactic acid (PLA) and composite based on polylactic acid and hydroxyapatite with mass ratio of components 70/30 (PLA/HA). In the surface layers in the process of interaction with the plasma, complex physicochemical processes occur that can significantly change the structure and surface properties of materials. The phase composition of surface was investigated by X-ray analysis, and topographic analysis of the sample surface structure was performed by scanning electron microscopy. To estimate wettability of the surface, the sessile drop method was used. According to X-ray analysis, in the initial sample of the PLA and after plasma treatment, there are peaks characteristic of the structure of the L-isomer of polylactic acid. The diffraction patterns of the PLA/HA 70/30 composite contain diffraction lines characteristic of both polylactic acid and hydroxyapatite. The appearance of new reflexes and the shift of diffraction lines is not observed, which indicates the preservation of the chemical composition and crystallographic identity of the initial components after surface modification. It was established that the degree of crystallinity of the PLA samples after low-temperature plasma treatment increases from 68% to 83%, and the PLA/HA 70/30 composite increases from 76% to 82%. According to SEM, low-temperature plasma treatment contributes to an increase in the imperfection, the formation of pores on the surface of PLA and developed surface relief of the composite PLA/HA 70/30. A decrease in the contact angle of all materials is observed, which indicates intense oxidative processes occurring in the surface layers of modified samples, accompanied by an increase in the proportion of high-energy surface adsorption centers. In addition, surface energy increase is observed due to an increase in the polar component and a decrease in the dispersion component of surface energy for the materials after low-temperature plasma treatment. The maximum value of the total surface energy (75 mN/m) is observed for both materials when processed by low-temperature plasma with a pulse duration of 5 μ s. An increase in the surface energy of materials indicates an improvement in the adhesive properties of materials.

Key words: polylactide; hydroxyapatite; composite materials; low-temperature atmospheric plasma; wettability; degree of crystallinity.

References

1. Sviridov D. V. Ion implantation in polymers: chemical aspects // *Chemical Problems of The Development of New Materials and Technologies*. 2003, Vol. 1. P. 88–106.
2. Popok V.N. Ion implantation of polymers: formation of nanoparticulate materials // *Reviews on advanced materials science*. 2012. Vol. 30. P. 1–26.
3. Toth A., Bell T., Bertoti I., Mohai M., Zelei B. Surface modification of polyethylene by low keV ion beams // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. B*. 1999. Vol. 148. P. 1131–1135.
4. Schiller T.L., Sheeja D., McKenzie D.R., McCulloch D.G., Lau D.S.P., Burn S., Tay B.K. // *Surface and Coatings Technology*. 2004. Vol. 483. P. 177–178.
5. Sokullu-Urkac E., Oztarhan A., Tihminlioglu F., Nikolaev A., Brown I. Oxidation Behavior of C- and Au-Ion-Implanted Biodegradable Polymers // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2012. Vol. 40. P. 863–869.
6. Song A.Y., Oh Y.A., Roh S.H., Kim J.H., Min S.C. Cold Oxygen Plasma Treatments for the Improvement of the Physicochemical and Biodegradable Properties of Polylactic Acid Films for Food Packaging // *Institute of Food Technologists*. 2015. Vol. 81. P. E86–E96.
7. Tverdokhlebov S.I., Bolbasov E.N., Shesterikov E.V., Antonov L.V., Golovkin A.S., Matveev V.G., Petlin D.G., Anissimov Y.G. Modification of polylactic acid surface using RF plasma discharge with sputter deposition of a hydroxyapatite target for increased biocompatibility // *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 329. P. 32–39.
8. Leonard D.J., Pick L.T., Farrar D.F., Dickson G.R., Orr J.F., Buchanan F.J. The modification of PLA and PLGA using Electron-beam radiation // *Journal of Biomedical Materials Research*. 2008. Vol. 89A. P. 567–574.
9. Loo J.S.C., Ooi C.P., Boey F.Y.C. Degradation of poly (lactide-coglycolide) (PLGA) and poly(-lactide) (PLA) by electron beam radiation // *Biomaterials*. 2005. Vol. 26. P. 1359–1367.
10. Pukhova I.V., Savkin K.P., Laput O.A., Lytkina D.N., Botvin V.V., Medovnik A.V., Kurzina I.A. Effects of ion- and electron-beam treatment on surface physicochemical properties of polylactic acid // *Applied Surface Science*. 2017. Vol. 422. P. 856–862.
11. Shapovalova Ye.G., Lytkina D.N., Kurzina I.A., Kzhy'shkovska Y.G. Preparation of Biocompatible Composites based on Poly-L-lactide/Hydroxyapatite and Investigation of their Anti-Inflammatory Activity // *Key Engineering Materials*. 2016. Vol. 683. P. 475–480.
12. Lytkina D., Berezovskaya A., Korotchenko N., Kurzina I., Kozik V. Preparation of composite materials based on hydroxyapatite and lactide and glycolide copolymer // *AIP Conference Proceedings*. 2017. P. 020015-1–020015-6.
13. Patent 2507151 Russian Federation, C01 B25 / 32, H05 B6 / 64, C01 B33 / 00. The method of obtaining silicon-modified hydroxyapatite using microwave radiation / N.M. Korotchenko, L.A. Rasskazova; Applicant and patent holder of NR TSU – published 02/20/14, Bulletin No. 20 (II part). 2 pages. (in Russian)

Information about the authors:

Olesya A. Laput, graduate student of the Department of High Molecular Compounds and Petrochemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation) E-mail: olesyalaput@gmail.com

Irina V. Vassenina, junior researcher of the Laboratory of Polymers and Composite Materials, Tomsk State University, Institute of High Current Electronics Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation) E-mail: ivpuhova@mail.ru

Daniil A. Zuz, student of the Department of Physical and Colloid Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation) E-mail: zzdnl@yandex.ru