

УДК 539.1.043

DOI: 10.17223/24135542/20/4

Ч. Ян, О.А. Лапуть, У.В. Горошкина

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

Воздействие низкотемпературной плазмы барьерного разряда на поверхностные физико-химические свойства полилактида

Исследуется влияние низкотемпературной плазмы кислорода и аргона со временем воздействия 120 с и скоростью потока плазменного газа 60 см³/с на физико-химические свойства поверхности полимолочной кислоты, полученной методом электроспиннинга. Физико-химические свойства были определены путем исследования химического состояния модифицированного поверхностного слоя методом инфракрасной спектроскопии, а также угла контакта методом лежащей капли и структуры поверхности с помощью оптической микроскопии.

Ключевые слова: *низкотемпературная плазма, барьерный разряд, электроспиннинг, полилактид, полимолочная кислота, биосовместимость, биодеградация.*

Введение

Полимерные материалы на основе полилактида (ПЛ) обладают биосовместимостью и способностью к биодеградации, что определяет интерес к их применению для производства биодеградируемых изделий с коротким сроком службы, например для изготовления хирургических нитей, имплантатов и т.д. [1, 2]. К недостаткам полилактида, ограничивающим его применение в медицине в чистом виде, можно отнести не пористость и «инертность» поверхности – гидрофобность и отсутствие специфических функциональных групп для прикрепления и роста клеток. Данная проблема может быть решена путем получения ПЛ методом электроформования (ЭФ) и обработки поверхности данного материала потоками низкотемпературной плазмы, а также прививания на предварительно обработанную поверхность ПЛ соединений другой химической природы, в том числе акриловой кислоты [3]. При воздействии потоков плазмы на поверхности ПЛ образуются кислородсодержащие функциональные группы, которые улучшают смачиваемость его поверхности.

Целью настоящей работы является изучение влияния потоков низкотемпературной плазмы барьерного разряда кислорода и аргона при времени экспозиции 120 с на физико-химические свойства полилактида.

Материалы и методы исследования

Экспериментальные образцы полилактида получены методом электроформования научным коллективом Лаборатории плазменных гибридных

систем НИ ТПУ под руководством С.И. Твердохлебова. При обработке ПЛ в плазме барьерного разряда в качестве плазмообразующего газа использовались кислород и аргон, расход газов составлял $60 \text{ см}^3/\text{с}$, время экспозиции 120 с. После активации поверхности ПЛ аргоновой и кислородной плазмой образцы помещали в водный раствор предварительно очищенной акриловой кислоты (АК) (5 мас. %) и выдерживали в течение 20 ч. Образец ПЛ с привитой акриловой кислотой погружали в воду на 12 ч и затем несколько раз промывали обильным количеством воды для удаления любого непрореагировавшего мономера акриловой кислоты. Модифицированный образец ПЛ затем сушили в вакууме при комнатной температуре.

Результаты

Химический состав образцов ПЛ до и после плазменного воздействия исследовали с помощью метода инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии). Результаты показывают, что после воздействия плазмой смещений или новых полос не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии новых химических связей при взаимодействии плазмы с поверхностью экспериментальных образцов (рис. 1). Согласно расчетам, интенсивность полос поглощения после воздействия кислородной и аргоновой плазмой увеличивается на 10 и 30% соответственно, а для образцов с прививкой акриловой кислоты интенсивность увеличивается на 20 и 40% соответственно.

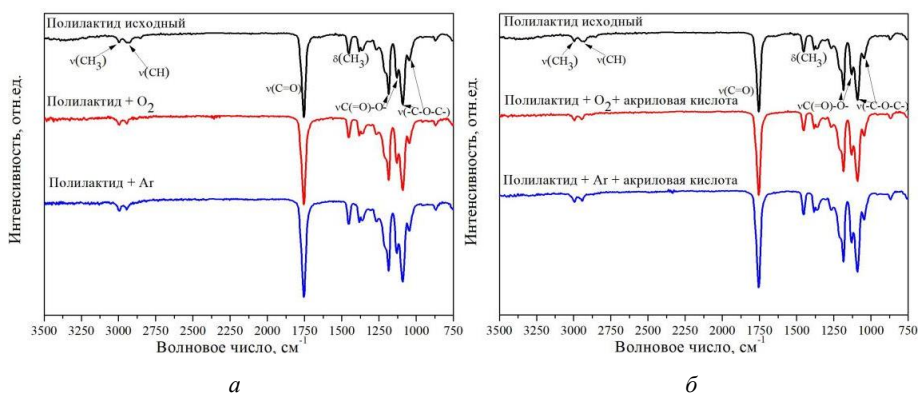


Рис. 1. ИК-спектры образцов до и после плазменного воздействия (а) и с прививкой акриловой кислоты (б)

Краевой угол смачивания измеряли методом лежащей капли при контакте с тремя жидкостями: водой, глицерином и этиленгликолем. Определено, что только поверхность образца, обработанного аргоновой плазмой без прививки акриловой кислоты, при контакте с водой становится гидрофильной – 41° (таблица). Значения краевого угла смачивания для остальных образцов не претерпевают заметных изменений. Из таблицы видно,

что вследствие обработки поверхности образцов плазмой резко уменьшается краевой угол смачивания при контакте с этиленгликолем, так как происходит мгновенное впитывание жидкости.

Значения краевого угла смачивания поверхности исходного ПЛ до и после плазменной модификации

Образец	Краевой угол смачивания, Θ		
	Вода	Глицерин	Этиленгликоль
ПЛ исходный	$118,1 \pm 1,59$	$122,7 \pm 1,33$	$111,3 \pm 0,86$
ПЛ + O ₂	$108,5 \pm 2,08$	$128,5 \pm 0,38$	0
ПЛ + Ar	$41,0 \pm 11,31$	$128,3 \pm 1,95$	0
ПЛ + O ₂ + АК	$116 \pm 0,78$	$126,3 \pm 1,14$	0
ПЛ + Ar + АК	$113,5 \pm 1,69$	$129,7 \pm 1,10$	0

Воздействие плазмой приводит к увеличению поверхностной энергии материалов. Для образцов ПЛ наблюдается увеличение поверхностной энергии с 6,44 до 26,68 мН/м при обработке плазмой O₂ и до 201,44 мН/м при обработке плазмой Ar (рис. 2). Также отмечается значительное повышение общей поверхностной энергии образца ПЛ после прививания АК – до 204,74 мН/м (плазма кислорода) и 601,85 мН/м при воздействии плазмы аргона (см. рис. 2, б).

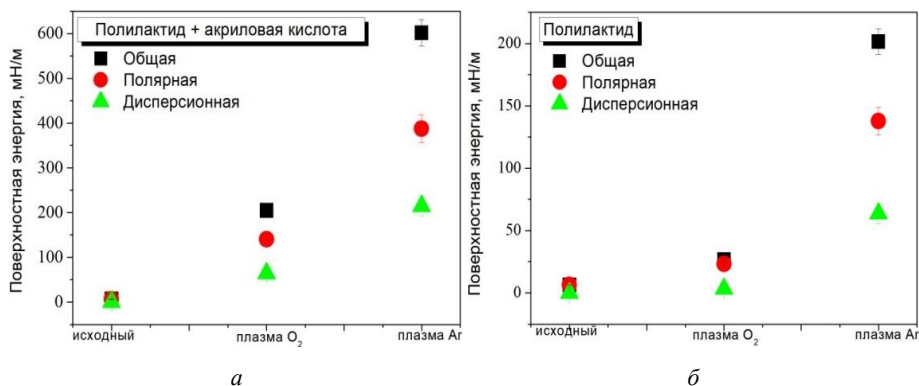


Рис. 2. Поверхностная энергия образцов ПЛ до и после обработки плазмой кислорода и аргона (а) и с прививкой акриловой кислотой на предварительно обработанную плазмой поверхность ПЛ (б)

Микроструктуру образцов полилактида исследовали при помощи оптической микроскопии. На микрофотографиях видно, что после воздействия кислородной и аргоновой плазмой барьерного разряда наблюдается волокнистая структура, как и для исходного образца (рис. 3, а). При этом после обработки материалов аргоновой плазмой образуются сквозные объемные дефекты размером ~ 50 мкм (рис. 3, в), а после модификации поверхности ПЛ плазмой O₂ не наблюдается значительных изменений (рис. 3, б). Прививка акриловой кислотой не влияет на изменение морфологии поверхности образцов ПЛ.

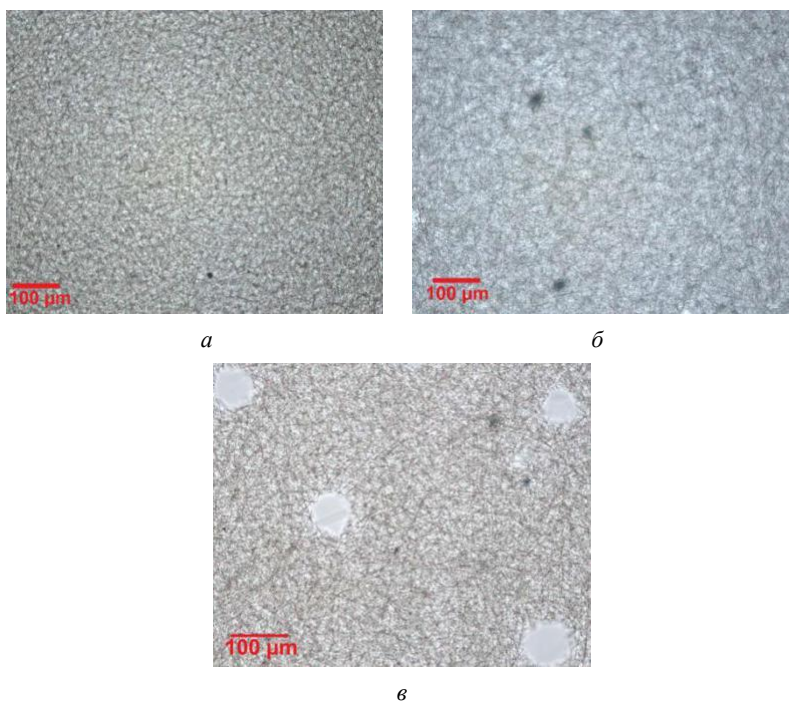


Рис. 3. Микрофотографии поверхности исходного ПЛ (а), после воздействия кислородной плазмы (б) и аргоновой плазмы (в)

Заключение

Изучено влияние потоков низкотемпературной плазмы барьерного разряда кислорода и аргона при времени экспозиции 120 с на физико-химические свойства полилактида. Установлено, что после воздействия плазмой смещений или новых полос в ИК-спектре не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии новых химических связей при взаимодействии плазмы с поверхностью ПЛ. Показано, что на изменение смачиваемости полимерных материалов после обработки низкотемпературной плазмой оказывает влияние не только изменение химического состава, но и морфология материала. После модификации ПЛ плазмой аргона наблюдается существенное увеличение поверхностной энергии материалов вследствие образования объемных дефектов размером ~ 50 мкм.

Работа выполнена в рамках научного проекта при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

Литература

1. Demina T.S., Gilman A.B., Zelenetskii A.N. Application of High-Energy Chemistry Methods to the Modification of the Structure and Properties of Polylactide // High Energy Chemistry. 2017. № 51. P. 302–314.

2. Lovald S.T., Khraishi T. et al. Mechanical design optimization of bioabsorbable fixation devices for bone fractures // *Journal of Craniofacial Surgery*. 2009. № 20 (2). P. 389–398.
3. Kai W. et al. Enhanced interlayer interaction in cellulose single nanofibre and poly(L-lactic acid) layered films by plasma-initiated surface grafting of poly(acrylic acid) onto poly(L-lactic acid) films // *Polymer Degradation and Stability*. 2010. V. 95, № 6. P. 1004–1010.

Информация об авторах:

Ян Чэндун, студент химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: 1076671786@qq.com

Лапуть Олеся Александровна, аспирант кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии, мл. науч. сотр. лаборатории химических технологий Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: olesyalaput@gmail.com

Горошкина Ульяна Викторовна, студент кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: ugoroshkinau@gmail.com

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2020, 20, 38–43. DOI: 10.17223/24135542/20/4

Ch. Yang, O.A. Laput, U.V. Goroshkina

National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)

Effect of barrier discharge of low-temperature plasma on surface physicochemical properties of polylactic acid

In the present work the effect of oxygen and argon low-temperature plasma was investigated with exposure time 120 s and plasma gas flow rate 60 cm³/s on surface physicochemical properties of polylactic acid obtained by electrospinning. Physical-chemical properties and chemical state of the modified surface layer were investigated by infrared spectroscopy, as well as contact angle by lying drop method and surface structure by using optical microscopy.

Keywords: *low-temperature plasma, barrier discharge, electrospinning, polylactide, polylactic acid, biocompatibility, biodegradation.*

References

1. Demina, T.S., Gilman, A.B., Zelenetskii, A.N. Application of High-Energy Chemistry Methods to the Modification of the Structure and Properties of Polylactide // *High Energy Chemistry*. 2017. № 51. P. 302–314.
2. Lovald, S.T., Khraishi, T. et al. Mechanical design optimization of bioabsorbable fixation devices for bone fractures // *Journal of Craniofacial Surgery*. 2009. № 20 (2). P. 389–398.
3. Kai, W. et al. Enhanced interlayer interaction in cellulose single nanofibre and poly(L-lactic acid) layered films by plasma-initiated surface grafting of poly(acrylic acid) onto poly(L-lactic acid) films // *Polymer Degradation and Stability*. 2010. V. 95, № 6. P. 1004–1010.

Information about the authors:

Yang Chendong, student of Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: 1076671786@qq.com

Laput Olesya Aleksandrovna, graduate student at the Department of High Molecular Compounds and Petrochemistry, junior researcher of the Chemical technology laboratory, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: olesyalaput@gmail.com

Goroshkina Ulyana Viktorovna, student at the Department of High Molecular Compounds and Petrochemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: ugoroshkinau@gmail.com