

УДК 539.1.043

DOI: 10.17223/24135542/19/5

У.В. Горошкина, О.А. Лапуть, И.А. Курзина

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

Влияние ионно-плазменной обработки на поверхностные физико-химические свойства материалов на основе полилактида и гидроксиапатита

Показано влияние имплантации ионов серебра и углерода при дозе облучения $1 \cdot 10^{16}$ ион/см², ускоряющем напряжении 20 кВ и обработки низкотемпературной атмосферной плазмой тлеющего разряда в потоке аргона при варьировании параметров обработки (температура 30 и 45°C, длительность импульса 1 и 5 мкс) на физико-химические свойства поверхности композиционного материала на основе полилактида и гидроксиапатита в массовом соотношении компонентов 60/40. Элементный состав поверхности композита до и после модификации исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. По результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что при ионном и плазменном воздействии наблюдаются обратные процессы, протекающие в условиях обработки. Показано, что поверхностная модификация оказывает влияние на изменение химического состава: наблюдается изменение атомного содержания углерода и кислорода. По соотношению атомных концентраций основных элементов можно отметить, что при ионной имплантации происходит карбонизация поверхности, поскольку углеродных связей становится больше, а при плазменной модификации окисление – за счет увеличения числа атомов кислорода на поверхности.

Выявлено, что в условиях поверхностной обработки наблюдается протекание параллельных реакций: деструкция и сшивка полимерных связей. При ионно-плазменной обработке происходит увеличение кальций-фосфатного соотношения, следовательно, энергетическая модификация оказывает влияние также на стехиометрию гидроксиапатита в составе композиционного материала. Краевой угол смачивания измерялся методом лежащей капли при контакте с водой, глицерином и этиленгликолем. Установлено, что поверхностная модификация оказывает влияние на гидрофобно / гидрофильный баланс поверхности композиционного материала на основе полилактида и гидроксиапатита. Доказано, что при введении в поверхность композита ионов серебра и углерода увеличивается гидрофобность поверхности, в то время как обработка плазмой оказывает влияние на улучшение смачиваемости поверхности материала, наблюдается снижение значения краевого угла смачивания, этот процесс сопровождается увеличением свободной поверхностной энергии, что говорит об улучшении адгезионных характеристик плазменно-модифицированного материала.

Ключевые слова: полилактид, гидроксиапатит, композиционные материалы, поверхностная модификация, ионная имплантация, низкотемпературная атмосферная плазма, элементный состав, смачиваемость.

Введение

Материалы на основе полилактида (ПЛ) и гидроксиапатита (ГА) широко применяются в современной медицине, в частности в тканевой инженерии [1, 2]. Полимерные материалы обладают достаточно низкой поверхностной энергией, а неорганические матрицы, такие как ГА, наоборот, характеризуются высокой, поэтому все чаще в качестве материалов биомедицинского назначения используют композиционные материалы на основе полимерной и неорганической составляющих. Применяемые в медицине материалы на полимерной основе имеют низкую гидрофильность, в то время как для изделий медицинского назначения желательна гидрофильная и одновременно хорошо развитая поверхность для лучшей адгезии живых клеток. Известно, что данная проблема может быть решена путем обработки поверхности потоками низкотемпературной плазмы [3, 4] и методом ионной бомбардировки [5, 6], так как они являются эффективными методами поверхностной модификации полимерных и композиционных материалов с точки зрения изменения физико-химических свойств для активации поверхности и улучшения биосовместимости [7].

Цель данной работы – исследование влияния модификации ионами серебра и углерода при экспозиционной дозе облучения $1 \cdot 10^{16}$ ион/см², а также низкотемпературной плазмой в потоке аргона при длительностях импульса 1 и 5 мкс на физико-химические свойства поверхности композиционного материала на основе полилактида и гидроксиапатита (ПЛ/ГА) в массовом соотношении компонентов 60/40.

Экспериментальная часть

Получение экспериментальных образцов ПЛ/ГА 60/40 было ранее описано в работе [3]. Имплантация ионов серебра и углерода производилась с применением экспериментальной установки MEVVA-II, которая состоит из магнитного сепаратора, вакуумной камеры и коллектора ионов. Ионную имплантацию проводили до достижения экспозиционной дозы облучения $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² при ускоряющем напряжении 20 кВ. Энергия имплантируемых ионов определялась произведением ускоряющего напряжения на значение средней зарядности ионов и составляла 40 и 20 кэВ для ионов серебра и углерода соответственно. Модификацию поверхности композиционных материалов ПЛ/ГА 60/40 в низкотемпературной плазме тлеющего разряда проводили на уникальном генераторе плазмы при варьировании температуры плазмы (30 и 45°С) и длительности импульса (1 и 5 мкс). Элементный состав поверхности композита до и после модификации был исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью PHIX-tool/automated XPS microprobe. Дальнейший анализ элементного состава был проведен с использованием программного обеспечения Casa XPS. Краевой угол смачивания при контакте с водой, глицерином и этиленгликолем измерялся на приборе EasyDrop, Kruss методом лежащей капли.

Результаты

Согласно результатам РФЭ-спектров C1s для композитов ПЛ/ГА 60/40 установлено, что для образцов, обработанных ионами серебра и углерода, уменьшается доля связи атома углерода в координации —O—C=O примерно в 1,4 раза, при увеличении доли связи в координации $\text{CH}_3\text{—C}$ в 1,3 раза (табл. 1), следовательно, в поверхностных слоях модифицированного композиционного материала происходят процессы деструкции полимерных связей. После обработки материала низкотемпературной плазмой, напротив, увеличивается доля связи атома углерода в координации —O—C=O примерно в 1,1 раза, при снижении доли связей —O—CH в 2,5 раза и увеличении $\text{—CH}_3\text{—C}$ примерно в 1,5 раза. Вероятно, в поверхности композита ПЛ/ГА 60/40 вследствие обработки плазмой аргона наблюдается протекание серии параллельных реакций: разрушение (деструкция) полимера, сопровождающееся образованием свободных радикалов, и сшивка полимерных макромолекул с образованием поперечных химических связей.

Таблица 1

Значения энергий связи исходного композиционного материала ПЛ/ГА 60/40 до и после плазменной модификации

Образец	C1s			O1s		[C ат. %]/ [O ат. %]	[Ca ат. %]/ [P ат. %]
	1	2	3	1	2		
	($\text{CH}_3\text{—C}$)	(—O—CH)	(—C=O)	(C=O)	(C—O)		
	Энергия связи, эВ			Энергия связи, эВ			
	285,00	286,98	289,06	532,25	533,66		
ПЛ/ГА исходный	40,96	33,67	25,36	45,66	54,34	1,03	1,35
ПЛ/ГА + Ag^{2+}	54,90	27,30	17,80	47,76	52,24	1,76	1,79
ПЛ/ГА + C^+	49,99	31,47	18,54	39,91	60,09	2,64	1,80
ПЛ/ГА + плазма 1 мкс	61,27	11,72	27,01	78,72	21,28	0,24	1,45
ПЛ/ГА + плазма 5 мкс	65,59	7,55	26,86	83,61	16,39	0,26	1,41

По результатам РФЭ-спектров O1s видно, что для образцов ПЛ/ГА 60/40, обработанных плазмой в потоке аргона, наблюдается тенденция к увеличению доли карбонильных связей (C=O), что свидетельствует о протекающих в материале процессах окисления (см. табл. 1). Обнаружено, что плазменная обработка приводит к снижению доли связей —C—O с энергией связи 533,66 эВ в 2,5 и 3,3 раза и увеличению доли связи —C=O с энергией связи 532,25 эВ в 1,7 и 1,8 раз для композитов, обработанных плазмой с длительностью импульса 1 и 5 мкс соответственно. Таким образом, выявлено протекание окисления в условиях плазменного воздействия. При ионно-плазменной обработке происходит увеличение кальций-фосфатного соотношения, следовательно, энергетическая модификация оказывает влияние также на стехиометрию ГА в составе композита.

Из данных, представленных в табл. 2, следует, что после обработки образцов ПЛ/ГА ионами серебра и углерода наблюдается увеличение краевого угла смачивания при контакте с водой, этиленгликолем и глицерином с одновременным снижением общей поверхностной энергии.

Таблица 2

Значения краевого угла смачивания поверхности исходного ПЛ/ГА 60/40 до и после плазменной модификации

Образец	Краевой угол смачивания θ , град			Поверхностная энергия, мН/м		
	Вода	Глицерин	Этиленгликоль	Общая	Полярная	Дисперсионная
ПЛ/ГА исходный	58,6	67,6	40,6	41,76	34,38	7,38
ПЛ/ГА + Ag ²⁺	71,5	80,3	42,9	31,14	23,26	7,87
ПЛ/ГА + С ⁺	72,3	79,0	44,8	32,95	14,69	18,25
ПЛ/ГА + плазма 1 мкс	21,9	53,9	15,3	97,10	93,10	4,00
ПЛ/ГА + плазма 5 мкс	56,0	45,6	17,6	54,11	40,04	14,07

После обработки образцов ПЛ/ГА 60/40 плазмой в потоке аргона наблюдается снижение краевого угла смачивания при контакте с тремя жидкостями относительно исходного образца. Установлено, что модификация поверхности композиционного материала низкотемпературной плазмой оказывает влияние на возрастание поверхностной энергии с 41,76 мН/м до 97,10 и 54,11 мН/м при обработке с длительностью импульса 1 и 5 мкс соответственно. При этом наблюдаются увеличение полярной составляющей поверхностной энергии (сильные взаимодействия атомов поверхности с адсорбируемыми молекулами жидкости и водородные связи) и уменьшение дисперсионной составляющей (силы Ван-дер-Ваальса и другие неспецифические взаимодействия), что свидетельствует об улучшении адгезионных свойств материалов.

Заключение

Таким образом, изучено влияние модификации ионами серебра и углерода, а также низкотемпературной плазмы в потоке аргона на физико-химические свойства поверхности композиционного материала на основе ПЛ/ГА. Выявлено, что в условиях поверхностной обработки наблюдается протекание параллельных реакций: деструкция и сшивка полимерных связей. При ионно-плазменной обработке происходит увеличение кальций-фосфатного соотношения, следовательно, энергетическая модификация оказывает влияние также на стехиометрию ГА в составе композита. Установлено, что модификация поверхности композита плазмой оказывает влияние на увеличение свободной поверхностной энергии, что свидетельствует об улучшении адгезионных свойств материала.

Литература

1. 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.
2. Mazumder S., Nayak A.K., Ara T.J., Hasnain M.S. Hydroxyapatite composites for dentistry // *Applications of Nanocomposite Materials in Dentistry*. 2019. V. 7. P. 123–143.
3. Laput O.A., Vasenina I.V., Salvatory M.C., Savkin K.P., Kurzina I.A. Low-temperature plasma treatment of polylactic acid and PLA/HA composite material // *Journal of Materials Science*. 2019. № 54. P. 11726–11738.
4. Laput O.A., Ochered'ko A.N., Vasenina I.V., Yan Ch., Goroshkina U.V., Ivonin I.V. Effect of low-temperature plasma barrier discharge on elemental composition and wettability of polylactic acid surface // *AIP Conference Proceedings*. 2020. № 2310. P. 020179.
5. Лапуть О.А., Васенина И.В., Курзина И.А. Влияние имплантации ионов Ag^{2+} и C^+ на поверхностные физико-химические свойства полилактида, гидроксипатита и композиционных материалов на их основе // *Физика и химия обработки материалов*. 2019. № 2. С. 5–13.
6. Vasenina I.V., Laput O.A., Kurzina I.A. Regularities of PLA mechanical property modification under ion implantation conditions // *Vacuum*. 2021. V. 187. P. 110105.
7. Hardianti D., Hidayat N., Kurniawan R. Study of NanoHydroxyapatite: PolyLactide Acid (n-HA:PLA) Composites and Their Biocompatibility, Bioactivity, and Biodegradability Characteristics // *Materials Science and Engineering*. 2019. V. 515. P. 370–375.

Информация об авторах:

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

Курзина Ирина Александровна, д-р физ.-мат. наук, доцент, профессор кафедры физической и коллоидной химии Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kurzina99@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2020, 19, 45–50. DOI: 10.17223/24135542/19/5

U.V. Goroshkina, O.A. Laput, I.A. Kurzina

National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)

Effect of ion-plasma treatment on the surface physico-chemical properties of materials based on polylactide and hydroxyapatite

In the present work the effect of silver and carbon ions implantation at irradiation dose of $1 \cdot 10^{16}$ ions/cm², accelerating voltage 20 kV and of treatment by low-temperature argon plasma at varying temperature and pulse durations of 1 and 5 μ s on physical and chemical properties of a polylactic acid/hydroxyapatite composite surface is presented. The elemental composition of the composite surface before and after modification was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy. It was found that under ion-plasma exposure, reverse processes are observed that occur under processing conditions according to the results of X-ray photoelectron spectroscopy. It is shown that the surface modification affects the change in the

chemical composition: a change in the atomic content of carbon and oxygen is observed. After ion implantation, carbonization of the surface was occurred, since there are more carbon bonds. With plasma modification, oxidation was occurred due to an increase of oxygen atoms on the surface. It was revealed that under surface treatment, parallel reactions are observed: destruction and cross-linking of polymer bonds. During ion-plasma treatment, the calcium-phosphate ratio increases; therefore, energy modification affects the stoichiometry of hydroxyapatite in the composition of the composite material. The contact angle was measured by the lying drop method in contact with water, glycerol, and ethylene glycol. It was found that the surface modification affects the hydrophobic / hydrophilic balance of the composite material's based on polylactic acid and hydroxyapatite surface. It has been proved the bombardment of silver and carbon ions into the composite surface the hydrophobicity was increased. Plasma treatment affects on improving the wettability of the material surface. A decrease in the value of the contact angle is observed. This process is accompanied by an increase in free surface energy, which indicates an improvement in the adhesion characteristics of the plasma-modified material.

Keywords: *polylactic acid, hydroxyapatite, composite materials, surface modification, ion implantation, low-temperature atmospheric plasma, elemental composition, wettability.*

References

1. 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.
2. Mazumder S., Nayak A.K., Ara T.J., Hasnain M.S. Hydroxyapatite composites for dentistry // *Applications of Nanocomposite Materials in Dentistry*. 2019. V. 7. P. 123–143.
3. Laput O.A., Vasenina I.V., Salvatory M.C., Savkin K.P., Kurzina I.A. Low-temperature plasma treatment of polylactic acid and PLA/HA composite material // *Journal of Materials Science*. 2019. № 54. P. 11726–11738.
4. Laput O.A., Ochered'ko A.N., Vasenina I.V., Yan Ch., Goroshkina U.V., Ivonin I.V. Effect of low-temperature plasma barrier discharge on elemental composition and wettability of polylactic acid surface // *AIPConferenceProceedings*. 2020. № 2310. P. 020179.
5. Laput O.A., Vasenina I.V., Kurzina I.A., Vlijanie implantatsii ionov Ag^{2+} i C^{+} na poverhnostnyye fiziko-himicheskie svoystva polilaktida, gidroksiapatita i kompozitsionnykh materialov na ih osnove [Effect of implantation of Ag^{2+} and C^{+} ions on the surface physicochemical properties of polylactide, hydroxyapatite and composite materials based on them] // *Phizika i himija obrabotki materialov*. 2019. № 2. C. 5–13. In Russian.
6. Vasenina I.V., Laput O.A., Kurzina I.A. Regularities of PLA mechanical property modification under ion implantation conditions // *Vacuum*. 2021. V. 187. P. 110105.
7. Hardianti D., Hidayat N., Kurniawan R. Study of NanoHydroxyapatite: PolyLactide Acid (n-HA:PLA) Composites and Their Biocompatibility, Bioactivity, and Biodegradability Characteristics // *Materials Science and Engineering*. 2019. V. 515. P. 370–375.

Information about the authors:

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

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

Kurzina Irina Aleksandrovna, Dr. of Physics and Mathematics, Professor, Department of Physical and Colloidal Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kurzina99@mail.ru