

УДК 539.1.043

АКТИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМОЙ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА, ПОДДЕРЖИВАЕМОГО В ПОТОКЕ СМЕСИ ГАЗОВ Ag/ВОЗДУХ С ДОБАВЛЕНИЕМ ПАРОВ ДИЭТИЛАМИНА

© 2024 г. А. Г. Коржова^а, А. А. Брюзгина^а, У. В. Хомутова^а, О. А. Лапуть^{а, *},
И. В. Васенина^б, Д. А. Зуза^с, С. Г. Туякова^а, И. А. Курзина^а

^аНациональный исследовательский Томский государственный университет, Томск, 634050 Россия

^бФизический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Москва, 119333 Россия

^сИнститут сильноточной электроники СО РАН, Томск, 634055 Россия

*e-mail: olesyalaput@gmail.com

Поступила в редакцию 14.03.2024 г.

После доработки 25.05.2024 г.

Принята к публикации 25.05.2024 г.

Представлены результаты исследования физико-химических свойств поверхности материалов на основе полилактида, модифицированных потоками низкотемпературной плазмы тлеющего разряда. В качестве плазмообразующего газа выступала смесь аргона и воздуха, в качестве прекурсора аминогрупп в плазму были инжестированы пары диэтиламина. Элементный состав и химическое состояние поверхности были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Установлено присоединение атомов азота к поверхности полилактида посредством формирования связи с атомами углерода. Измерение краевого угла смачивания показало, что обработка поверхности образцов указанным способом значительно повышает их гидрофильность. Полученные материалы на основе полилактида, с поверхностью, модифицированной плазмой смеси аргона и воздуха с добавлением диэтиламина, могут иметь перспективы использования в биомедицине благодаря улучшенной гидрофильности и наличию на поверхности реакционноспособных кислород- и азотсодержащих функциональных групп.

Ключевые слова: низкотемпературная плазма, функционализация поверхности, полилактид, биосовместимые полимеры, диэтиламин, элементный состав, смачиваемость, тлеющий разряд.

DOI: 10.31857/S1028096024120064, EDN: QXBJJY

ВВЕДЕНИЕ

Полилактид (ПЛ), благодаря сочетанию биосовместимости, способности к биodeградации без образования токсичных продуктов, относительно высокой прочности и технологичности применяются при изготовлении упаковочных материалов, одноразовой посуды, пластмассовых деталей [1, 2]. В медицине полилактиду находят применение в виде рассасывающихся фиксирующих элементов (винтов, штифтов, пластин), раневых покрытий, в качестве компонента шовных нитей [1]. При исследованиях рассматривают вопросы использования полилактида в составе компози-

ционных медицинских материалов [3, 4], а также в системах адресной доставки лекарств [5, 6] и тканеинженерных конструкциях [7–9].

Несмотря на ряд положительных свойств, полилактид имеет несколько недостатков, которые ограничивают его медицинское применение. Низкий показатель ударной вязкости полилактида обуславливает его хрупкость, а высокая гидрофобность и низкое сродство к клеткам могут стать причиной воспалительных процессов при размещении материалов на основе ПЛ в организме [10, 11]. Для улучшения взаимодействия материалов с клеточной средой предпринимают

различные подходы, включающие добавление металлических [12, 13] или керамических [14] наполнителей, пластификаторов [10]. Популярным способом придать материалам на основе полилактида новые свойства является получение сополимеров с гликолидом [15], этиленгликолем [16], анилином [17] и др., а также введение в состав изделия биологически активных молекул [18–20].

Особую значимость в вопросе улучшения взаимодействия полимеров с биологической средой имеют методы модификации поверхности. В этом случае изменениям подвергают только поверхностный и несколько приповерхностных слоев, тогда как объемные свойства изделия остаются прежними. Модификация поверхности может заключаться в ферментативной обработке, использовании влажных химических методов или физических методов высокоэнергетического воздействия [21, 22]. Возможно нанесение тонких покрытий на поверхность материалов, прививание к поверхности новых химических групп, активация поверхности [21]. Низкотемпературная плазменная обработка является быстрым, многофункциональным и экологичным способом высокоэнергетической модификации поверхностей, при котором изменениям подвергается слой глубиной от 1 Å до нескольких микрометров [23, 24]. В зависимости от состава плазмы набор образующихся функциональных групп будет отличаться. Так, при использовании в качестве рабочего газа кислорода или воздуха на поверхности ПЛ образуются кислородсодержащие карбонильные, гидроксильные, пероксидные и эфирные группы [25, 26]. При использовании азота, аммиака или смеси на их основе на поверхности образуются азотсодержащие группы [27, 28]. При обработке поверхности полимеров инертными газами (He, Ar) образование новых химических групп происходит за счет рекомбинации атомов полимера вследствие разрывов и сшивок химических связей [29, 30].

Активация поверхности полимерного изделия заключается в изменении ее химической структуры и, как следствие, поверхностной энергии. Во время плазменной обработки под действием активирующего агента происходит разрушение химических связей, что приводит к образованию радикалов. Радикалы, в свою очередь, взаимодействуют с активными частицами плазмы и формируют новые функциональные группы на поверхности материала. Кроме того, радикалы на поверхности могут реагировать между собой, образуя новые связи и химические группы [21, 24, 30]. Таким образом, активация поверхности полимера плазмой сопровождается образованием реакционноспособных групп, изменением структурно-фазового состоя-

ния и рельефа поверхности вследствие ее травления. Все эти изменения имеют особое значение в случае контакта полимера с биологическими жидкостями и клетками организма. Поверхность полимерного изделия, активированная подобным образом, приобретает функциональные группы, посредством которых может взаимодействовать с биологическими молекулами или лекарственными соединениями [31, 32].

Настоящая работа посвящена исследованию химического состава, смачиваемости и структуры поверхности полилактида, обработанного плазменной струей тлеющего разряда, поддерживающегося в потоке газовой смеси аргон/воздух и газопаровой смеси аргон/воздух/диэтиламин. В качестве основного плазмообразующего газа был выбран аргон, а для создания на поверхности полимера кислородсодержащих групп использовали воздух. Для формирования азотсодержащих групп в плазму также подавали пары диэтиламина (ДЭА). Предположительно, взаимодействие плазмы тлеющего разряда с молекулами диэтиламина приведет к их фрагментации на свободные радикалы и ионы, которые при взаимодействии с поверхностью полилактида будут образовывать преимущественно аминогруппы. Выбор диэтиламина обусловлен его сравнительно низкой токсичностью и высоким давлением насыщенных паров. Мы полагаем, что использование диэтиламина в качестве азотсодержащего компонента плазмы может способствовать образованию на поверхности ПЛ аминных и амидных функциональных групп для улучшения поверхностных характеристик.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Получение экспериментальных образцов полилактида

В работе были использованы материалы из полилактида, синтезированного в лаборатории полимеров и композиционных материалов НИ ТГУ (Томск, Россия). Нетканые волокнистые изделия из ПЛ были получены по технологии электроформования на установке Nanon-01 (МЕСС СО, Япония) в научно-образовательном центре Б.П. Вейнберга, НИ ТПУ (Томск, Россия) согласно методике, описанной в [33]. Прядильный раствор готовили путем растворения полилактида в гексафторизопропанол до получения пятипроцентного раствора.

Модификация поверхности полилактида

Плазменную обработку поверхности полученных материалов проводили на плазмохимической

установке, подробно описанной в работах [34, 35] в лаборатории вакуумной электроники Института сильноточной электроники СО РАН (Томск, Россия). Образцы полилактида (2×2 см) помещали в вакуумную камеру на расстоянии 2 см от сопла плазмохимического реактора, который представляет собой газоразрядную систему из двух коаксиально расположенных полых электродов и стеклянной трубки с боковым отводом. Через полый катод в систему подавали смесь аргона (скорость расхода $130 \text{ см}^3/\text{мин}$) и воздуха (скорость расхода $7 \text{ см}^3/\text{мин}$), через боковой отвод в область положительного плазменного столба инжестировали пары диэтиламина (скорость расхода $0.7 \text{ см}^3/\text{мин}$). Разряд в плазмохимическом реакторе зажигали и поддерживали с помощью источника питания постоянного тока. Средний ток разряда составлял 40 мА, напряжение горения разряда для плазмы состава аргон/воздух составляло $380 \pm 10 \text{ В}$, состава аргон/воздух/диэтиламин — $400 \pm 10 \text{ В}$. Поверхность материалов обрабатывали в течение 5 мин.

В работе рассматривали три типа приготовленных образцов: исходный полилактид (ПЛ); полилактид, модифицированный плазмой состава аргон/воздух (ПЛ + плазма Ag/воздух); полилактид, модифицированный плазмой состава аргон/воздух/пары диэтиламина (ПЛ + плазма Ag/воздух/ДЭА).

Методы исследования физико-химических свойств образцов

Элементный состав и химическое состояние атомов на поверхности образцов исследовали с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе Thermo Scientific K-Alpha Nexsa с монохроматизированным источником рентгеновского излучения $\text{AlK}\alpha$ при 1486.6 эВ. Энергия пропускания составляла 200 эВ при снятии обзорных спектров и 50 эВ при снятии спектров высокого разрешения. Разрешение по энергии составляло 1 эВ для обзорных спектров и 0.1 эВ для спектров высокого разрешения. Рабочий вакуум в аналитической камере устанавливали на 10^{-9} мбар. Площадь анализируемого участка составляла 200 мкм^2 . Математическую обработку сигнала осуществляли с использованием программного пакета CasaXPS (Casa Software Ltd) [36]. Расчет атомного содержания проводили с использованием факторов относительной чувствительности. Для исследования химического окружения атомов углерода на поверхности образцов проводили анализ областей $\text{C}1s$ и $\text{N}1s$ фотоэлектронных спектров высокого разрешения. По спектру образца ПЛ определяли аппроксимирующие формы линий, полную ши-

рину на половине высоты пиков, величины энергии связи, соответствующие максимуму пика. Для вычитания шума использовали фон Тугаарда.

Морфологию поверхности образцов исследовали при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием системы с электронным сфокусированным пучком Quanta 200 3D (FEI, США) (ТРЦКП НИ ТГУ, Томск, Россия). Компенсацию заряда с поверхности образцов осуществляли посредством нанесения на образцы токопроводящего графитового покрытия методом магнетронного распыления.

Оценку смачиваемости поверхности образцов до и после плазменной модификации проводили методом лежащей капли на установке EasyDrop (KRUSS, Германия) с использованием программного обеспечения DSA1 [37] (НИ ТПУ, Томск, Россия). В качестве контактных жидкостей использовали глицерин и воду. На основании результатов измерения краевого угла были рассчитаны свободные поверхностные энергии материалов. Дисперсионную и полярную компоненты свободной поверхностной энергии оценивали с использованием уравнения Оуэнса–Вендта–Рабеля–Кьельбле (Owens–Wendt–Rabel–Kaelble) [38].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический и элементный состав полилактида

На рис. 1 представлены обзорные РФЭС-спектры образцов исходного и модифицированного полилактида. В случае исходного ПЛ в спектре присутствуют два явных фотоэлектронных пика, которые соответствуют $\text{C}1s$ оболочке с энергией

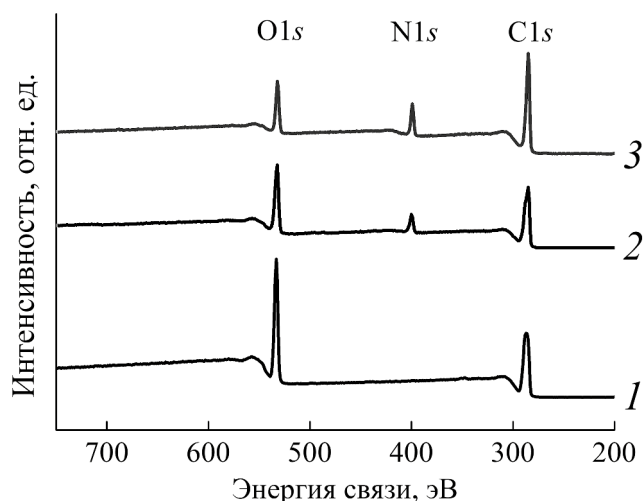


Рис. 1. Обзорные спектры поверхности полилактида до (1) и после модификации плазмой Ag/воздух (2) и Ag/воздух/ДЭА (3).

связи приблизительно 286 эВ и O1s оболочке с энергией связи приблизительно 533 эВ. В спектрах образцов с модифицированной поверхностью присутствует дополнительный сигнал с энергией связи приблизительно 400 эВ, что, согласно литературным данным, соответствует азоту (N1s) [39].

В табл. 1 приведены данные по процентному содержанию атомов на поверхности образцов до и после модификации без учета атомов водорода. Соотношение количества углерода и кислорода (C/O, в ат. %) в исходном полилактиде отличается от теоретического, равного 1.5, и составляет 2.3. Это может быть следствием присутствия углеродного слоя загрязнения, как правило наблюдаемого на поверхности различных материалов [40]. При обработке ПЛ составом аргон/воздух соотношение концентраций C/O увеличивается до 3.4. Предполагается, что аргоновая составляющая в газовой смеси плазмы оказывает влияние на то, что кислородсодержащие группы (как входящие в состав полилактида, так и образованные на поверхности в результате плазменного воздействия) разрушаются посредством воздействия излучения тлеющего разряда и возбужденными атомами аргона. При таком воздействии на поверхности образцов наблюдается наличие атомов азота. Азот благодаря своей химической инертности не может взаимодействовать с активированным слоем поверхности образца после разгерметизации вакуумной камеры. Следовательно, азот внедряется в образец непосредственно во время плазмохимической модификации. Это является интересной особенностью метода обработки, поскольку литературные данные [41, 42] показывают, что при обработке ПЛ плазмой воздуха, концентрация кислорода на поверхности увеличивается. При обработке образцов в среде аргон/воздух/диэтиламин соотношение концентраций C/O составляет 5.9. В совокупности с относительно высоким содержанием азота в образце (11.5 ат. %), это свидетельствует о значительном изменении химии поверхности.

Для более глубокого изучения химии поверхности были рассмотрены спектры высокого разрешения, поскольку химическое окружение атома напрямую влияет на положение линии на фотоэлектронном спектре. На рис. 2 приведены области фотоэлектронных спектров C1s для всех трех образцов.

В макромолекуле полилактида углерод имеет три различных химических окружения: углерод метильной группы, связанный с другим атомом углерода (1), углерод, связанный с двумя атомами углерода, одним атомом кислорода и одним атомом водорода (2) и углерод, связанный одним атомом углерода, одним атомом кислорода посредством одинарной связи и одним атомом кислорода посредством двойной связи (3). В спектре C1s исходного полилактида (рис. 2а) действительно присутствуют три явных максимума. В качестве формы линии для описания компонентов спектра использовалось распределение Фойгта (Voigt), модифицированное асимметричными параметрами. Для каждого компонента была определена полная ширина на половине высоты: 1.65 ± 0.05 эВ для компонента 1, 1.85 ± 0.05 эВ для компонента 2, 2.00 ± 0.05 эВ для компонента 3. Также, в соответствии с литературными источниками [43], положение максимума метильного компонента 1 было выставлено на значение 285.00 ± 0.02 эВ (табл. 2). Максимумы второго и третьего компонентов, тем самым, сместились до значений 286.9 ± 0.10 и 289.1 ± 0.10 эВ соответственно, что по имеющимся данным [39, 43] соответствует химическому окружению углерода 2 и 3. Как видно из табл. 2, соотношение площадей компонентов спектра исследуемого образца полилактида 1–3 (1.2 : 1 : 1.1) довольно близко к теоретическому (1 : 1 : 1).

Полученную математическую модель спектров эталонного полилактида применяли к спектрам модифицированных образцов (рис. 2б, 2в), однако при таком подходе наблюдали относительно высокое остаточное отклонение. Таким образом, для лучшей аппроксимации необходимо добавить

Таблица 1. Атомные концентрации элементов на поверхности исследуемых материалов

Образец	Атомная концентрация, ат. %		
	углерода (C)	кислорода (O)	азота (N)
ПЛ	69.8 ± 2.2	30.2 ± 2.2	—
ПЛ + плазма Ar/воздух	70.6 ± 0.4	21.0 ± 0.8	8.4 ± 0.5
ПЛ + плазма Ar/воздух/ДЭА	75.6 ± 0.7	12.9 ± 0.4	11.5 ± 0.4

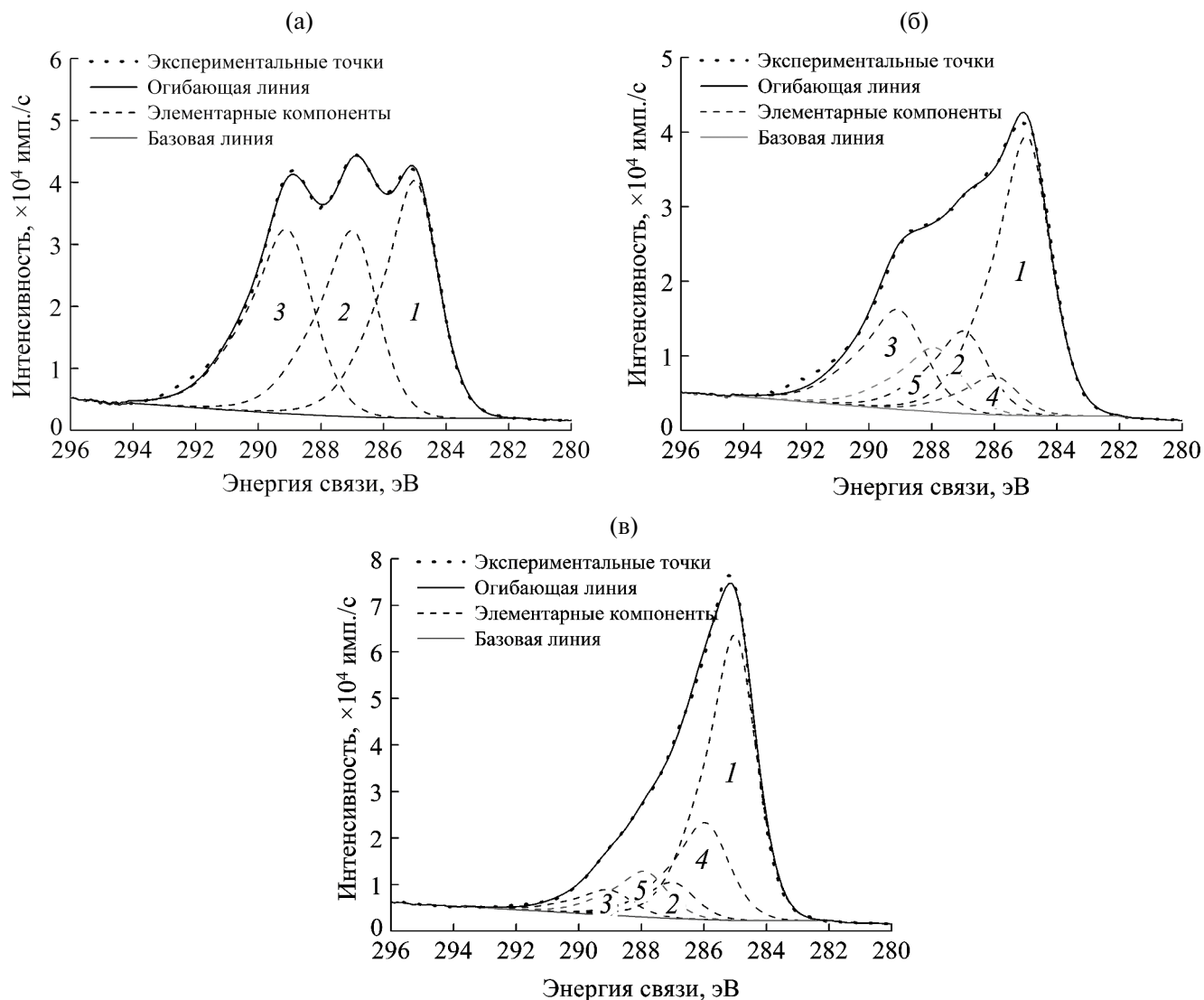


Рис. 2. Области фотоэлектронных спектров высокого разрешения C1s для образцов ПЛ до (а) и после модификации плазмой Ag/воздух (б) и Ag/воздух/ДЭА (в).

Таблица 2. Положение линий C1s и содержание компонентов на поверхности образцов полилактида в соответствии с относительным положением атома углерода в соединении

$ \begin{array}{c} {}^1\text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{C}^2 \text{---} \text{C}^3 \text{---} \text{O} \text{---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array} \Bigg]_n $	Энергия связи, эВ				
	285.0	286.9	289.1	286.4	287.9
	Содержание компонентов C1s области спектров, %				
	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}-$ (1)	$\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)-$ (2)	$-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ (3)	$-\text{C}-\text{NH}_x$ (4)	$\text{N}-\text{C}=\text{O}$ (5)
ПЛ	36.5 ± 1.8	30.5 ± 1.5	33.0 ± 1.6	—	—
ПЛ + плазма Ag/воздух	47.6 ± 2.4	15.5 ± 0.8	19.1 ± 1.0	6.6 ± 0.3	12.2 ± 0.6
ПЛ + плазма Ag/воздух/ДЭА	55.8 ± 2.8	7.5 ± 0.4	5.6 ± 0.3	21.5 ± 1.1	9.7 ± 0.5

новые компоненты, соответствующие гипотетическим химическим состояниям углерода в модифицированных образцах.

Известно, что обработка поверхности изделий из полилактида плазмой может приводить к частичной деструкции полимерных связей, что может являться причиной появления атомов углерода с окружением, отличным от окружения атомов углерода в полилактате [44–46]. Однако, помимо деструкции полимерных связей, присоединение к макромолекулам новых атомов также может приводить к образованию новых химических связей. Исходя из присутствия в образцах атомов азота, было выдвинуто предположение об образовании новых связей между углеродом и азотом после плазменной модификации. В связи с этим, при анализе спектров модифицированных материалов были добавлены два новых элементарных компонента, соответствующие наиболее вероятным химическим окружениям атома углерода: углерод, связанный с аминогруппой (4) и углерод амидной группы (5) [43]. Полная ширина на половине высоты добавленных компонентов составляла 1.7 ± 0.1 эВ, использовали ту же форму линии, что и для описания компонентов в спектре исходного полилактида. Положение максимумов составляло 286.4 ± 0.02 и 287.9 ± 0.02 эВ соответственно.

Из данных анализа спектров модифицированных образцов (табл. 2) можно заметить, что для образца, обработанного плазменной струей состава аргон/воздух содержание атомов углерода, связанных с атомами азота, не превышает 20%. Вместе с тем, наблюдается обеднение поверхности образца кислородсодержащими группами, что согласуется с повышением соотношения концентраций C/O. Данный факт также демонстрирует, что обработка в среде аргон/воздух при низкой концентрации воздуха в смеси приводит скорее к элиминированию кислородсодержащих групп, чем к их образованию.

Для образца, обработанного смесью аргон/воздух/диэтиламин, исходя из формы области C1s (рис. 2в) и данных анализа области, (табл. 2) химическое состояние поверхности сильно отличается от исходного полилактида. Основную долю огибающей (более 75%) занимают компоненты 1 и 4. Предполагается, что в результате такой обработки на поверхности образца формируется тонкий (несколько нанометров) слой нового материала вследствие рекомбинации фрагментов (преимущественно свободных радикалов) молекул диэтиламина.

На рис. 3 приведены спектры высокого разрешения N1s модифицированных образцов. Для

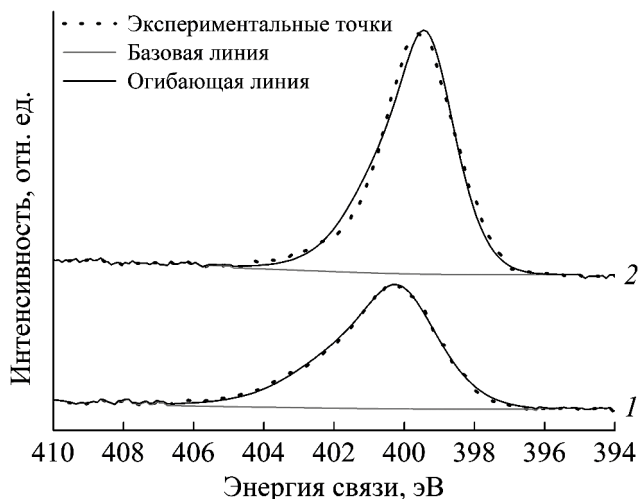


Рис. 3. Области фотоэлектронных спектров высокого разрешения N1s для образцов после плазменной модификации Ag/воздух (1) и Ag/воздух/ДЭА (2).

образца, обработанного в среде аргон/воздух, положение максимума огибающей в спектре составляет 400.2 эВ, тогда как для образца, обработанного в среде аргон/воздух/диэтиламин, составляет 399.5 эВ. Исходя из анализа источников [39, 47] положение 400.2 эВ в большей мере соответствует амидным группам, а 399.5 эВ — аминогруппам. Это согласуется с ранее проведенным анализом области C1s (табл. 2), где для образца ПЛ, обработанного в среде аргон/воздух, наблюдали преобладание компонента 5, соответствующего углероду, связанному с кислородом и аминогруппой, а для образца ПЛ, обработанного в среде аргон/воздух/диэтиламин, — компонента 4, соответствующего углероду, связанному с аминогруппой.

Таким образом, в результате обработки поверхности полилактида плазменной струей химическое состояние поверхности изменяется. Обработка в тлеющем разряде в среде аргон/воздух приводит к увеличению содержания углерода, уменьшению содержания кислорода и формированию новых азотсодержащих групп (преимущественно амидных) на поверхности. При обработке полилактида в среде аргон/воздух/диэтиламин на его поверхности, вероятно, формируется тонкая пленка (порядка нескольких нанометров), богатая аминогруппами.

Морфология поверхности полилактида

Важным морфологическим параметром, влияющим на процессы присоединения биоактивного вещества или лекарственного препарата, а также адгезии клеток, является диаметр волокна. Для исследования влияния плазменной модификации на средний диаметр волокон каркаса на основе

ПЛ, были проанализированы СЭМ-изображения всех типов образцов. Была отмечена гладкая поверхность волокон, без видимых дефектов. На изображениях (рис. 4), полученных с помощью СЭМ, наблюдали сохранение волокнистой структуры поверхности после плазменной модификации. Средний диаметр волокон образца ПЛ составляет 0.7 ± 0.3 мкм. После обработки поверхности плазмой состава аргон/воздух средний диаметр волокон составляет 1.2 ± 0.4 мкм, после обработки плазмой состава аргон/воздух/диэтиламин — 1.1 ± 0.4 мкм. Это свидетельствует о том, что плазменная обработка способствует

увеличению диаметра волокон ПЛ, но деструкции волокон и самого полотна не происходит. Увеличение диаметра волокна после плазменной обработки может быть связано с локальным нагревом поверхности струей газа, поступающей из плазмохимического реактора непосредственно на поверхность образца.

Считается, что нетканые материалы, сформированные из волокон диаметром порядка 100–500 нм, могут препятствовать инфильтрации клеток в материал, поскольку образуют слишком мелкие поры [48]. Поэтому увеличение диаметра волокон модифицированных материалов до опре-

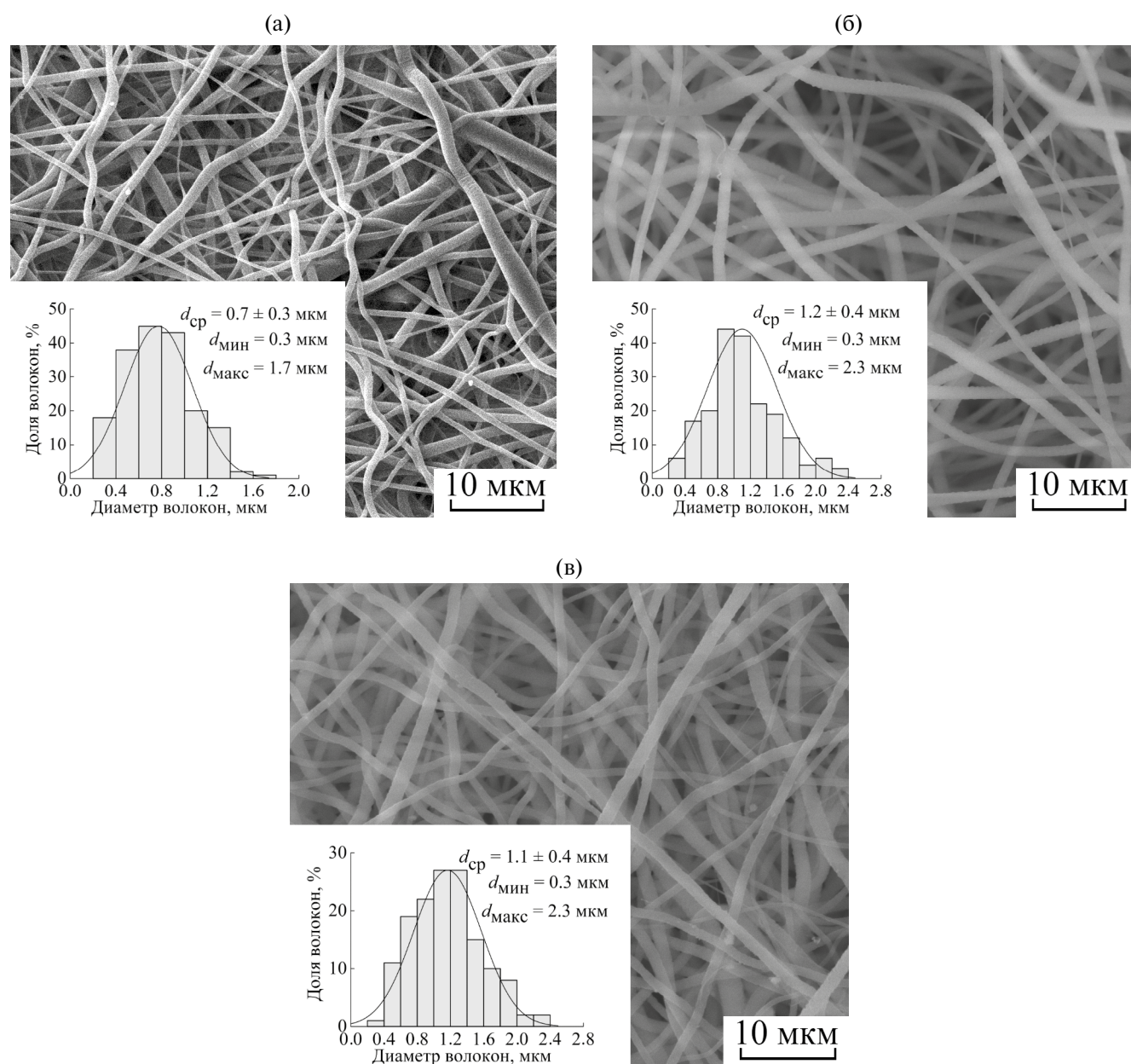


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности образцов и диаграммы распределения диаметров волокон (на вставках) ПЛ (а) и ПЛ, модифицированных плазмой $\text{Ar}/\text{воздух}$ (б) и $\text{Ar}/\text{воздух}/\text{ДЭА}$ (в).

деленного размера может способствовать более вероятному прикреплению клеток и их скоплению вокруг волокон [49].

Смачиваемость поверхности полилактида

Изменение химического окружения атомов напрямую влияет на поверхностные свойства материала, в том числе на смачиваемость поверхности различными жидкостями. Исходный полилактид является гидрофобным материалом с краевыми углами смачивания водой 123.3° и глицерином 142.5° . Установлено, что в результате плазменной обработки поверхности значения краевых углов снижаются более чем в 2 раза при смачивании этими жидкостями (табл. 3). Для образца, модифицированного плазмой состава аргон/воздух/диэтиламин, краевой угол составляет 56.3° при смачивании водой и 66.2° при смачивании глицерином, что свидетельствует о приобретении поверхностью гидрофильности.

Для обоих типов образцов, обработанных плазмой, отмечали почти мгновенное растекание капли воды и более медленное (в течение 2–3 с) растекание капли глицерина. Предположительно, это связано с наличием пор между волокнами материала, в которые проникает жидкость, что приводит к уменьшению капли в размерах и последующему впитыванию [50].

На основании полученных значений краевых углов для исследуемых материалов была рассчитана свободная поверхностная энергия на границе фаз твердое вещество–газ. В табл. 3 приведены данные по значениям общей поверхностной энергии поверхности материалов и значениям ее компонент. Для обоих образцов, обработанных плазмой состава аргон/воздух и плазмой состава аргон/воздух/диэтиламин, отмечали увеличение значений поверхностной энергии от 15.8 мН/м (для необработанного полилактида) до 45.4 и 54.8 мН/м соответственно. Увеличение показателей поверхностной энергии для исследуемых образцов происходит преимущественно за счет роста

полярной компоненты. Предположительно, данный факт связан с формированием на поверхности изделий новых полярных групп — амидных и аминокрупп. Таким образом, на поверхности полилактида после плазменной модификации было достигнуто улучшение смачиваемости, что, вероятно, может оказать положительный эффект на приращение клеток и присоединение лекарственных или биологических молекул.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе было проведено исследование поверхностных свойств волокнистых материалов на основе полилактида до и после плазменного воздействия. Согласно полученным данным, обработка экспериментальных образцов плазмой состава аргон/воздух с добавлением паров диэтиламина позволяет прививать на поверхность полилактида аминокруппы, необходимые для дальнейшего присоединения лекарственных средств или взаимодействия с клетками. Кроме того, показано, что изменение химического окружения атомов напрямую влияет на смачиваемость поверхности различными жидкостями: для обработанной поверхности наблюдается значительное снижение значений краевого угла смачивания и увеличение свободной поверхностной энергии, что свидетельствует о приобретении модифицированной поверхностью ПЛ гидрофильных свойств. Установлено, что воздействие низкотемпературной плазмой также оказывает влияние на изменение морфологии поверхности, а именно: происходит увеличение диаметра волокон без их разрушения. Данное явление может способствовать более вероятному приращению клеток и их скоплению вокруг волокон модифицированных материалов на основе ПЛ. Полученные результаты могут быть полезны при разработке биосовместимых полимерных изделий, предназначенных для доставки лекарственных препаратов или имплантации в организм.

Таблица 3. Краевые углы смачивания и свободная поверхностная энергия материалов до и после обработки

	Краевой угол смачивания θ , град		Свободная поверхностная энергия σ , мН/м		
	Вода	Глицерин	Общая	Полярная компонента	Дисперсионная компонента
ПЛ	123.3 ± 2.3	142.5 ± 2.9	15.8 ± 0.8	12.6 ± 1.2	3.6 ± 0.4
ПЛ + плазма Аг/воздух	58.7 ± 11.0	64.1 ± 7.9	45.4 ± 11.2	40.6 ± 12.4	4.8 ± 1.9
ПЛ + плазма Аг/воздух/ДЭА	56.3 ± 10.5	66.2 ± 12.4	54.8 ± 8.4	51.1 ± 10.6	3.7 ± 1.8

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FWRM-2021-0007).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность коллективу научно-образовательного центра Б.П. Вейнберга в лице научного сотрудника Е.Н. Большасова и доцента С.И. Твердохлебова, инженеру лаборатории плазменных гибридных систем А.А. Волоховой за предоставление материалов для исследований, а также сотрудникам центральных лабораторий ТПУ (Аналитический центр) за проведение исследований РФЭС.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ:

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen Y., Geever L.M., Killion J.A., Lyons J.G., Higginbotham C.L., Devine D.M.* // Polym. Plast. Technol. Eng. 2016. V. 55. № 10. P. 1057.
<https://www.doi.org/10.1080/03602559.2015.1132465>
2. *Hamad K., Kaseem M., Yang H.W., Deri F., Ko Y.G.* // Express Polym. Lett. 2015. V. 9. № 5. P. 435.
<https://www.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2015.42>
3. *Bernardo M.P., da Silva B.C.R., Hamouda A.E.I., de Toledo M.A.S., Schalla C., Rütten S., Goetzke R., Mattoso L.H.C., Zenke M., Sechi A.* // Sci. Rep. 2022. V. 12.
<https://www.doi.org/10.1038/s41598-022-05207-w>
4. *Sivagnanamani G.S., Rashia B.S., Vasumathi M.* // Polym. Compos. 2022. V. 43. № 1. P. 173.
<https://www.doi.org/10.1002/pc.26365>
5. *Pellis A., Silvestrini L., Scaini D., Coburn J.M., Gardossi L., Kaplan D.L., Herrero Acero E., Guebitz G.M.* // Process Biochem. 2017. V. 59. P. 77.
<https://www.doi.org/10.1016/j.procbio.2016.10.014>
6. *Salahuddin N., Abdelwahab M., Gaber M., Elneanaey S.* // Mater. Sci. Eng. C. 2022. V. 108.
<https://www.doi.org/https://www.doi.org/10.1016/j.msec.2019.110337>
7. *Gugutkov D., Gustavsson J., Cantini M., Salmeron-Sánchez M., Altankov G.* // J. Tissue Eng. Regen. Med. 2017. V. 11. № 10. P. 2774.
<https://www.doi.org/https://www.doi.org/10.1002/term.2172>
8. *Romanova O.A., Tenchurin T.H., Demina T.S., Sytina E.V., Shepelev A.D., Rudyak S.G., Klein O.I., Krashenninnikov S.V., Safronova E.I., Kamyshinsky R.A.* // Cell Prolif. 2019. V. 52.
<https://www.doi.org/10.1111/cpr.12598>
9. *Baptista R., Guedes M.* // Mater. Sci. Eng. 2021. V. 118. P. 111528.
<https://www.doi.org/10.1016/j.msec.2020.111528>
10. *Farah S., Anderson D.G., Langer R.* // Adv. Drug Deliv. Rev. 2016. V. 107. P. 367.
<https://www.doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>
11. *Abd Alsace R.A., Aladdin A., Othman N., Malek R.A., Leng O., Aziz R., El Enchase H.* // J. Chem. Pharm. Res. 2015. P. 51.
12. *Asadollahi M., Gerashi E., Zohrevand M., Zarei M., Shahab Sayedain S., Alizadeh R., Labbaf S., Atari M.* // Bioprinting. 2022. V. 27.
<https://www.doi.org/10.1016/j.bprint.2022.e00228>
13. *Li Z., Jiao D., Zhang W., Ren K., Qiu L., Tian C., Li Y., Li J., Zhou X., Zhao Y., Han X.* // Colloids Surf. B. 2021. V. 206.
<https://www.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2021.111949>
14. *Szczepanska P., Szymanowski H., Suwalska M., Rosinska K., Skrodzki M., Uznanski P., Bociaga D., Bubko I., Drozd E., Gruber-Bzura B., Deszczynski J.M., Sobczyk-Guzenda A.* // Ceram. Int. 2023. V. 49. № 5. P. 7692.
<https://www.doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.263>
15. *Benatti A.C.B., Pattaro A.F., Rodrigues A.A., Xavier M.V., Kaasi A., Barbosa M.I.R., Jardini A.L., Filho R.M., Kharmandayan P.* // Mater. Biomed. Engineer. 2019. P. 83.
<https://www.doi.org/10.1016/B978-0-12-816901-8.00004-3>
16. *Perinelli D.R., Cespi M., Bonacucina G., Palmieri, G.F.* // J. Pharm. Investig. 2019. V. 49. P. 443.
<https://www.doi.org/10.1007/s40005-019-00442-2>
17. *Chen J., Yu M., Guo B., Ma P.X., Yin Z.* // J. Colloid Interface Sci. 2018. V. 51. P. 517.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.12.062>
18. *Thomas M.S., Pillai P.K.S., Faria M., Cordeiro N., Barud H., Thomas S., Pothan L.A.* // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2018. V. 29. № 9. P. 137.
<https://www.doi.org/10.1007/s10856-018-6146-1>
19. *Alisir S.H., Ozdemir N., Burgaz E., Dege N., Canavar, Y.E.* // Fibers Polym. 2021. V. 22. № 10. P. 2738.
<https://www.doi.org/10.1007/s12221-021-0166-z>
20. *Scaffaro R., Lopresti F., Marino A., Nostro, A.* // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2018. V. 102. P. 7739–7756.
<https://www.doi.org/10.1007/s00253-018-9220-1>
21. *Gleissner C., Landsiedel J., Bechtold T., Pham T.* // Polymer Rev. 2022. V. 62. № 4. P. 757.
<https://www.doi.org/10.1080/15583724.2022.2025601>
22. *Michael F.M., Khalid M., Walvekar R., Siddiqui H., Balaji A.B.* Surface modification techniques of biodegradable and biocompatible polymers //

- Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites: Processing, Properties and Applications. / Ed. Navinchandra G.S. Elsevier, 2018. P. 33.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100970-3.00002-X>
23. Nageswaran G., Jothi L., Jagannathan S. // Non-thermal plasma technology for polymeric materials. 2019. P. 95.
<https://www.doi.org/10.1016/b978-0-12-813152-7.00004-4>
 24. Cools P., De Geyter N., Morent R. PLA enhanced via plasma technology: a review // New Developments in Polylactic Acid Research. / Ed. Winthrop C. Nova Science Publishers, Inc. 2015. P. 79.
 25. Izdebska-Podsiadły J. // Coatings. 2023. V. 13. P. 279.
<https://www.doi.org/10.3390/coatings13020279>
 26. Izdebska-Podsiadły J., Dörsam E. // Bull. Mater. Sci. 2021. V. 44. P. 79.
<https://www.doi.org/10.1007/s12034-021-02355-z>
 27. Yang Y.W., Wu J.Y., Liu C.T., Liao G.C., Huang H.Y., Hsu R.Q., Chiang M.H., Wu J.S. // J. Biomed. Mater. Res. A. 2014. V. 102. № 1. P. 160.
<https://www.doi.org/10.1002/jbm.a.34681>
 28. Sarapirom S., Yu L.D., Boonyawan D., Chaiwong C. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 310. P. 42.
 29. De Geyter N., Morent R., Desmet T., Trentesaux M., Gengembre L., Dubruel P. // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 204. № 20.
<https://www.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.03.037>
 30. Egghe T., Van Guyse J. F., Ghobeira R., Morent R., Hoogenboom R., De Geyter N. // Polymer Degradation and Stability. 2021. V. 187.
<https://www.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109543>
 31. Wigwag R., Finke B., Rebel H., Mischler N., Quasar M., Schaefer J., Schnabelrauch M. // Adv. Eng. Mater. 2011. V. 13. № 5. P. 165.
<https://www.doi.org/10.1002/adem.201080116>
 32. Cheng K.Y., Chang, C.H., Yang Y.W., Liao G.C., Liu C.T., Wu J.S. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 394. P. 534.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.093>
 33. Laput O.A., Vassenina I.V., Korzhova A.G., Bryuzgina A.A., Khomutova U.V., Tuyakova S.G., Akhmadeev Y.H., Shugurov V.V., Bolbasov E.N., Tverdokhlebov S.I., Chernyavskii A.V., Kurzina I.A. // Polymers. 2023. V. 15. № 16. P. 3381.
<https://www.doi.org/10.3390/polym15163381>
 34. Zuza D.A., Nekhoroshev V.O., Batrakov A.V., Markov A.B., Kurzina I.A. // Vacuum. 2023. V. 207.
<https://www.doi.org/https://www.doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111690>
 35. Zuza D.A., Nekhoroshev V.O., Batrakov A.V., Markov A.B., Chernyavskii A.V., Kurzina I.A. // Vacuum. 2023. V. 221.
<https://www.doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.112858>
 36. CasaXPS: Processing Software for XPS, AES, SIMS and More. (2022) Casa Software Ltd. <http://www.casaxps.com/>
 37. KRÜSS Software. (2022) KRÜSS Scientific Instruments, Inc., Matthews, NC, USA.
<https://www.kruss-scientific.com>
 38. Owens D., Wendt R. // J. Appl. Polym. Sci. 1969. V. 13. P. 1741.
<https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815>
 39. Beamson G., Briggs D. High Resolution XPS of Organic Polymers. Chichester: Wiley, 1992. 295 p.
 40. Greczynski G., Hultman L. // J. Appl. Phys. 2022. V. 132. № 1.
<https://www.doi.org/10.1063/5.0086359>
 41. Jordá-Vilaplana A., Fombuena V., García-García D., Samper M.D., Sánchez-Nácher L. // Eur. Polym. J. 2014. V. 58. P. 23.
<https://www.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.06.002>
 42. Jacobs T., Declercq H., de Geyter N., Cornelissen R., Dubruel P., Leys Ch., Beaurain A., Payen E., Morent R. // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2013. V. 24. P. 469–478.
<https://www.doi.org/10.1007/s10856-012-4807-z>
 43. Czwartos J., Budner B., Bartnik A. // Express Polym. Lett. 2020. V. 14. P. 1063.
<https://www.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2020.86>
 44. Laput O.A., Vassenina I.V., Botvin V.V., Kurzina I.A. // J. Mater. Sci. 2022. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1007/s10853-021-06687-3>
 45. Yastremsky E.V., Patsaev T.D., Mikhutkin A.A., Sharikov R.V., Kamyshevsky R.A., Lukanina K.I., Vasiliev A.L. // Cryst. Rep. 2022. V. 67. № 3. P. 421.
<https://www.doi.org/10.1134/S1063774522030233>
 46. Demina T.S., Piskarev M.S., Birdibekova A.V., Veryasova N.N., Shpichka A.I., Kosheleva N.V., Timashev P.S. // Polymers. 2022. V. 14. № 22.
<https://www.doi.org/10.3390/polym14224886>
 47. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (2000) NIST Standard Reference Database Number 20, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD.
<https://www.doi.org/10.18434/T4T88K>
 48. Jiang T., Carbone E.J., Lo K.W.-H., Laurencin C.T. // Prog. Polym. Sci. 2015. V. 46. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.12.001>
 49. Hasan A., Memic A., Annabi N., Hossain M., Paul A., Dokmeci M.R., Khademhosseini A. // Acta Biomater. 2014. V. 10. № 1. P. 11.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actbio.2013.08.022>
 50. Сумм Б.Д. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.

ACTIVATION OF THE POLYLACTIC ACID SURFACE BY THE GLOW DISCHARGE LOW-TEMPERATURE PLASMA IN Ar/AIR GAS MIXTURE FLOWS WITH THE ADDITION OF DIETHYLAMINE VAPOR

A. G. Korzhova¹, A. A. Bryuzgina¹, U. V. Khomutova¹, O. A. Laput^{1,*}, I. V. Vasenina²,
D. A. Zuza³, S. G. Tuyakova¹, I. A. Kurzina¹

¹National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia

²P.N. Lebedev Physical Institute, Moscow, 119333 Russia

³Institute of High Current Electronics, Tomsk, 634055 Russia

*e-mail: olesyalaput@gmail.com

The surface physicochemical properties of the polylactic acid modified by flows of low-temperature glow discharge plasma were studied. A mixture of argon and air acted as the plasma-forming gas; diethylamine vapor was injected into the plasma as a precursor of amino groups. The elemental composition and chemical state of the surface were studied using X-ray photoelectron spectroscopy. The attachment of nitrogen atoms to the polylactic acid surface and the formation of a bond between the surface carbon and the penetrated nitrogen have been established. It was shown that the hydrophilicity of the plasma modified polylactic acid surface was significantly increased. The obtained polylactic acid-based materials with the argon/air/diethylamine plasma modified surface may have prospects for use in biomedicine due to improved hydrophilicity and the presence of reactive oxygen- and nitrogen-containing functional groups on the surface.

Keywords: low-temperature plasma, surface functionalization, polylactide, biocompatible polymers, diethylamine, elemental composition, wettability, glow discharge.