

**ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА
ПОЛИЛАКТИДА, ГИДРОКСИАПАТИТА И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

О.А. Лапуть, И.В. Пухова

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: olesyalaput@gmail.com

**EFFECT OF SILVER ION IMPLANTATION ON POLYLACTIC ACID, HYDROXYAPATITE AND
THEIR COMPOSITES SURFACE PROPERTIES**

O.A. Laput, I.V. Pukhova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: olesyalaput@gmail.com

***Abstract.** In the present work we investigated the effect of silver ion implantation with exposure doses of $1 \cdot 10^{15}$ and $1 \cdot 10^{16}$ ion/cm², accelerating voltage of 20 kV and ion energy of 40 keV on polylactic acid (PL), hydroxyapatite (HA) and their composites (PL/HA) in the ratio of 80/20 and 60/40, respectively. Physical-chemical properties were obtained by investigation of phase state of the modified surface layer by X-ray analysis, as well as contact angle, microhardness and surface resistivity measurements.*

Введение. В настоящее время наблюдается повышенный интерес к полимерным материалам, что обусловлено их широким применением в различных областях производства [1]. Полимерные материалы на основе лактида нашли мировое применение в медицине благодаря своей биосовместимости и способности разлагаться в живом организме без образования токсичных соединений. Обработка различных материалов ионными пучками является одним из важнейших направлений передовых современных промышленных технологий благодаря широкому диапазону режимов ведения процесса [2]. Актуальной задачей является изучение механизмов химических реакций макромолекул и изменений в надмолекулярных структурах полимеров в приповерхностном слое в условиях ионного облучения. Целью настоящей работы является изучение влияния имплантации ионов серебра при экспозиционных дозах облучения $1 \cdot 10^{15}$ и $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² на физико-химические свойства полимерных материалов.

Материалы и методы исследования. Для получения полилактидных образцов очищенный полилактид измельчали в лабораторной мельнице, а затем подвергали прессованию при давлении 100 бар. Для получения образцов гидроксиапатита (ГА) раствор нитрата кальция смешивали с раствором гидрофосфата аммония в объемах, необходимых для соблюдения стехиометрического соотношения Ca/P = 1,67. Затем реакцию смесь подвергали СВЧ-обработке и отстаиванию при комнатной температуре в течение 48 ч. Осадок отфильтровывали, промывали разбавленным раствором этилового спирта и высушивали до постоянной массы (~ 20 ч) при 110 °С. После прессования (P=100 бар) таблетки подвергались отжигу при 800 °С в течение 4 часов. Композиционные материалы с дисперсным гидроксиапатитом (ГА) были получены смешением раствора полилактида в хлороформе и порошка ГА при постоянном перемешивании, массовое соотношение компонентов составляло 80/20 и 60/40,

соответственно. Полученную суспензию обрабатывали ультразвуком (УЗ) в течение 20 минут с частотой 40 кГц, затем осаждали в пятикратном избытке этилового спирта, и полученные волокна высушивали до полного испарения растворителя в сушильном шкафу при 40⁰С. Полученные материалы подвергали механическому измельчению, затем формовали на лабораторном гидравлическом прессе ПГР-10 при давлении 100 бар.

Результаты. На рисунке 1,а,б приведены результаты исследования фазового состава образцов методом рентгенофазового анализа (РФА). По данным РФА в исходном образце ПЛ (рис.1,а) и после имплантации (рис. 1,б) наблюдаются два отчетливых пика ($2\theta= 16,7600^\circ$ и $19,2600^\circ$), соответствующие кристаллографическим плоскостям с индексами [2 0 0], [2 0 1] и характерные для структуры L-изомера полилактида. В свою очередь, ГА характеризуется следующим набором дифракционных линий: $2\theta= 25,8600^\circ$, $31,7600^\circ$ и $32,1800^\circ$, которые соответствуют кристаллографическим плоскостям с индексами [0 0 2], [2 1 1] и [1 1 2]. На дифрактограммах композитов состава ПЛ/ГА 80/20 присутствуют дифракционные линии характерные как для ПЛ, так и для ГА ($2\theta= 16,5800^\circ$, $19,3400^\circ$, $32,0400^\circ$), при этом появления новых рефлексов и смещения дифракционных линий не обнаружено, что свидетельствует о сохранении химического состава и кристаллографической идентичности исходных компонентов после ионной имплантации. Для композита состава ПЛ/ГА 60/40 до и после облучения ионами серебра также наблюдаются 3 пика ($2\theta= 16,4600^\circ$, $19,1800^\circ$, $31,9800^\circ$). После имплантации ионов серебра во всех образцах наблюдается уширение пиков (от 1,25 до 1,6 раз) и уменьшение их интенсивности (от 1,5 до 3,5 раз).

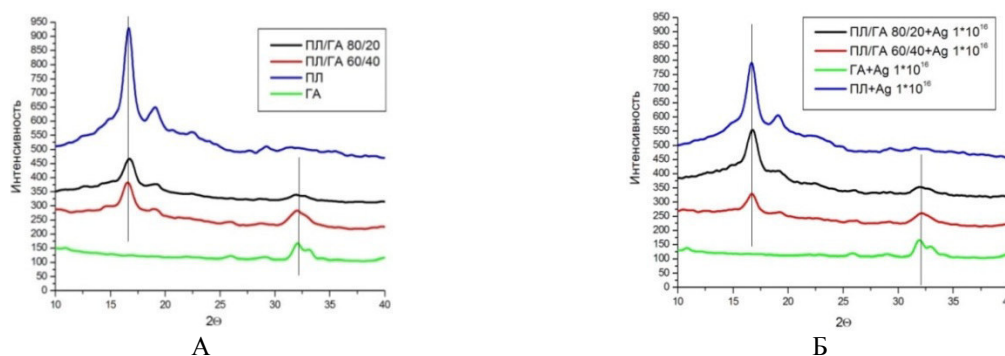


Рис. 1. Дифрактограммы ПЛ, ГА и композитов а) в исходном состоянии; б) после ионной имплантации.

Имплантация ионов серебра оказывает влияние на характеристики смачиваемости поверхности материалов. На рис. 2,а показано, что при контакте с водой краевой угол смачивания увеличивается для образцов ПЛ с 67° до 77°, ПЛ/ГА 60/40 с 59° до 67°, ГА с 49° до 89°, ПЛ/ГА 80/20 с 69° до 75°, следовательно материалы приобретают гидрофобные свойства. При контакте с этиленгликолем и глицерином значения краевого угла облученных образцов меняются незначительно, кроме образцов гидроксиапатита. Важно отметить, что ГА является влаговпитывающим материалом, поэтому значением краевого угла принимали среднее за первые три секунды нанесения капли. В исходном состоянии и после имплантации ГА является олеофобным материалом, краевой угол смачивания глицерином составляет 102°. При смачивании образцов ГА этиленгликолем наблюдается линейная тенденция к уменьшению краевого угла с увеличением дозы облучения с 63° до 37°. Для всех исследуемых образцов полимерных и композиционных материалов общая поверхностная энергия образцов при имплантации ионами серебра уменьшается с увеличением дозы облучения (ПЛ – с 36 мН/м до 27 мН/м, ПЛ/ГА 80/20 –

с 33 мН/м до 31 мН/м, ПЛ/ГА 60/40 – с 43 мН/м до 35 мН/м, ГА – с 81 мН/м до 22 мН/м) этот процесс сопровождается ростом дисперсионной и уменьшением полярной компоненты.

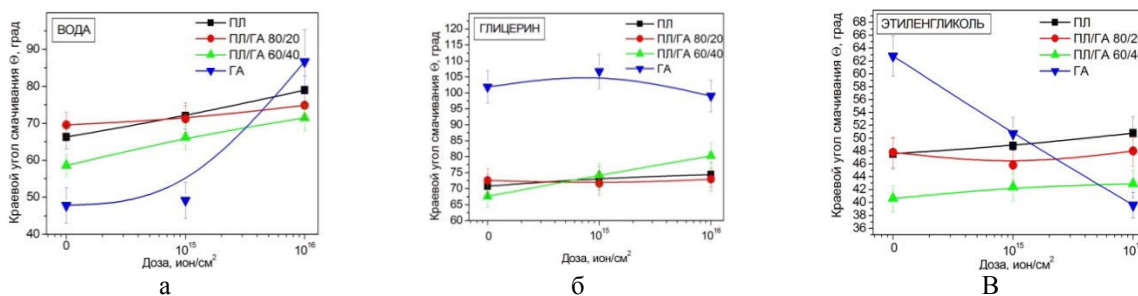


Рис. 2. Краевые углы смачивания до и после имплантации образцов ПЛ, ГА и композитов

На рис. 3 представлена зависимость микротвердости облученных полимерных материалов от содержания в них гидроксиапатита. Исходная микротвердость гидроксиапатита почти в 8 раз превышает микротвердость исходного полилактида. После имплантации микротвердость композитов остается на уровне чистого полилактида, следовательно, повышение содержания гидроксиапатита не оказывает существенного влияния на изменение микротвердости композитов. При этом после имплантации ионами серебра с экспозиционной дозой $1 \cdot 10^{15}$ ион/см² наблюдается снижение твердости чистого гидроксиапатита до 2,7 ГПа.

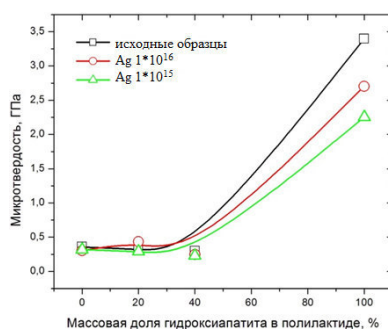


Рис. 3. Микротвердость образцов ПЛ, ПЛ/ГА 80/20, ПЛ/ГА 60/40, ГА до и после внедрения ионов серебра

Закключение. Таким образом, изучено влияние имплантации ионов серебра при экспозиционных дозах облучения $1 \cdot 10^{15}$ и $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² на физико-химические свойства полимерных и композиционных материалов. Показано, что на дифрактограммах исследуемых образцов после имплантации наблюдается уширение пиков и уменьшение их интенсивности. Установлено, что внедрение ионов серебра оказывает влияние на смачиваемость поверхности материалов, улучшаются гидрофобные свойства, этот процесс сопровождается уменьшением свободной поверхностной энергии. Выявлено, что повешение содержания гидроксиапатита в составе композиционных материалов не способствует повышению микротвердости.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ а 15-08-05496.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Athanasiou K.A., Niederauer G.G., Agrawal C.M., Sterilization, toxicity, biocompatibility and clinical applications of polylactic acid-polyglycolic acid copolymers, *Biomaterials* 17. – 1996. – P. 93–102.
2. Sviridov D. V., Ion implantation in polymers: chemical aspects // *Chemical Problems of The Development of New Materials and Technologies*. – 2003. – 1. – P. 88–106.