

**ОБРАБОТКА БИОСОВМЕСТИМЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМОЙ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ**

О.А. Лапуть^{1,2}, И.В. Васенина², В.В. Чебодаева¹

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

²Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: olesyalaput@gmail.com

**PROCESSING OF BIOCOMPATIBLE MATERIALS ON A POLYMER BASIS BY A LOW-
TEMPERATURE PLASMA AT ATMOSPHERIC PRESSURE**

O.A. Laput¹, I.V. Vasenina², V.V. Chebodaeva¹

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina²

¹Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

²Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: olesyalaput@gmail.com

***Abstract.** In the present work we investigated the effect of low-temperature treatment in the flow of argon on composite materials based on Poly-L-lactide/Hydroxyapatite (PL/HA) in the ratio of 70/30 and hydroxyapatite and lactide and glycolide copolymer (SLG-HA) in the ratio of 10/90. Physical-chemical properties were obtained by investigation of phase state of the modified surface layer by X-ray analysis, chemical composition by IR-spectroscopy, as well as contact angle.*

Введение. Изучение полимерных и композиционных материалов относится к новой и быстро развивающейся области современных исследований, что обусловлено поиском и разработкой оптимальных материалов для создания иммунотолерантных и биоразлагаемых костных имплантатов [1]. Воздействие газоразрядной плазмы при атмосферном давлении на полимерные материалы сопровождается изменением их поверхностных свойств. Данные изменения являются следствием разрушения и создания новых молекулярных связей, модификации микрорельефа поверхности – сглаживание выступов или создание углублений. Целью настоящей работы является исследование поверхностных физико-химических свойств полимерных и композиционных материалов, модифицированных низкотемпературной плазмой в потоке аргона.

Материалы и методы исследования. Получение композиционных материалов на основе полилактида и гидроксиапатита 70/30 (ПЛ/ГА) и сополимера лактида с гликолидом и гидроксиапатитом 10/90 (СЛГА-ГА), было описано ранее в [2, 3]. Композиты облучались при помощи генератора атмосферной плазмы на основе разряда в потоке аргона [4], используя два режима, различных коэффициентом заполнения, длительностью импульса и температурой плазмы, составляющих 10%, 1 мкс и 30°C – первый режим и 50%, 5 мкс, 30°C – второй режим, соответственно. Химический состав образцов полимерных материалов до и после плазменной обработки исследовали методом инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии) при помощи ИК-спектрометра Nicolet 5700. Определение фазового

состава материалов осуществлено методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu XRD 6000. Краевой угол смачивания при контакте с водой, глицерином и этиленгликолем измерялся на приборе EasyDrop, Kruss.

Результаты. Анализ полученных композитов показал, что в спектрах композитов имеются полосы, характерные как для ПЛ, так и для ГА. В ИК-спектрах (рис.1) присутствуют полосы в области $1730\text{--}1750\text{ см}^{-1}$, характерные для колебаний карбонильных групп. Для образцов ПЛ/ГА 70/30 после облучения (режим 1) в области $2990\text{--}2880\text{ см}^{-1}$ наблюдаются колебания метильных и метиновых групп. Валентные колебания С-О-С лежат в интервалах $1150\text{--}1060$, $1075\text{--}1020$ и $920\text{--}800\text{ см}^{-1}$, наблюдается широкая тройная полоса.

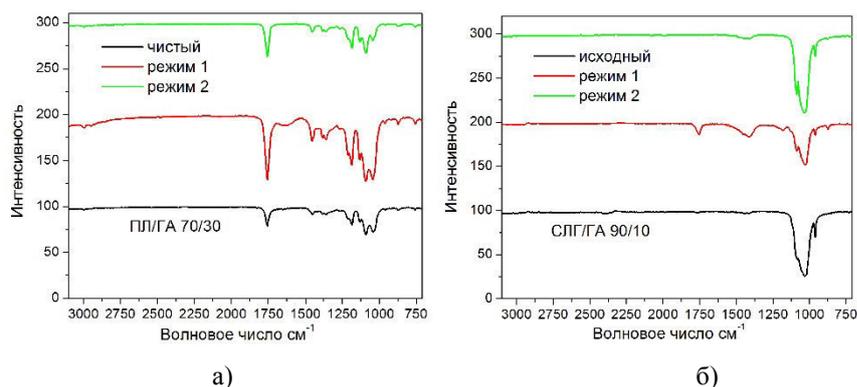


Рис. 1. ИК-спектры: а) композитов ПЛ/ГА 70/30; б) композитов СЛГ-ГА 10/90

После облучения наблюдается общее снижение интенсивности полос поглощения, при этом увеличивается количество метильных, метиновых и С-О-С групп. Полосы поглощения, соответствующие колебаниям фосфатных групп ГА лежат в интервалах $955\text{--}962$, $1020\text{--}1080$ и $520\text{--}660\text{ см}^{-1}$, что соответствует справочным данным [5]. Смещений или новых полос не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии новых химических связей между исходными компонентами материала в процессе получения композитов.

На дифрактограммах композита ПЛ/ГА 70/30 (рис.2,а) присутствуют дифракционные линии характерные как для полилактида ($2\theta = 16,7600^\circ$ и $19,2600^\circ$), соответствующие кристаллографическим плоскостям с индексами $[2\ 0\ 0]$; $[2\ 0\ 1]$, так и для гидроксиапатита ($2\theta = 16,5800^\circ$, $19,3400^\circ$, $32,0400^\circ$).

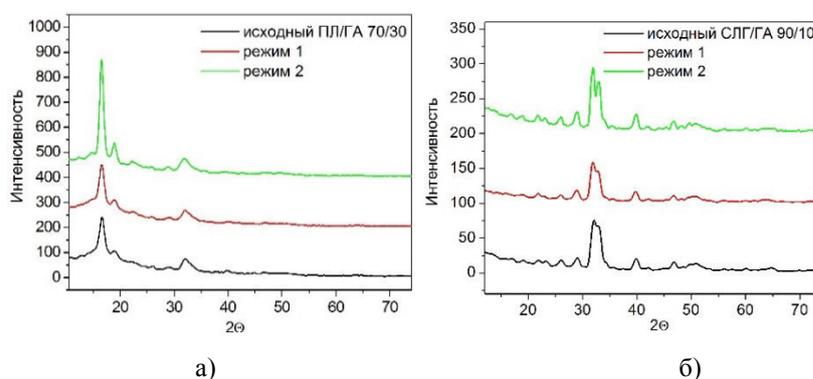


Рис. 2. Дифрактограммы: а) композитов ПЛ/ГА 70/30; б) композитов СЛГ-ГА 10/90

Появления новых рефлексов и смещения дифракционных линий не обнаружено, что свидетельствует о сохранении химического состава и кристаллографической идентичности исходных

компонентов после плазменного облучения. По результатам РФА для СЛГ-ГА 10/90 (рис.2,б) в исходном образце и после обработки плазмой наблюдаются 5 ярко выраженных пика, которые указывают на наличие фазы ГА ($2\theta = 25,8700^\circ, 28,9300^\circ, 31,7700^\circ, 39,8100^\circ, 46,7000^\circ$), соответствующие кристаллографическим плоскостям с индексами [0 0 2], [2 0 1], [2 1 1], [1 3 0], [2 2 2]. Краевой угол смачивания для композита ПЛ/ГА 70/30 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. Для образцов СЛГ-ГА 10/90 краевой угол уменьшается следующим образом: со 105° до 20° при смачивании водой, со 103° до 38° при контакте с глицерином и с 65° до 20° при смачивании этиленгликолем. Поверхностная энергия композиционных материалов увеличивается пропорционально увеличению коэффициента заполнения плазмы, причем рост общей поверхностной энергии сопровождается ростом ее составляющих, преобладающей является полярная компонента.

Заключение. Таким образом, изучено влияние поверхностной модификации низкотемпературной плазмой на физико-химические свойства композиционных материалов на основе полилактида и гидроксиапатита. Показано, что на дифрактограммах исследуемых образцов после облучения наблюдается сужение пиков и увеличение их интенсивности, что свидетельствует об увеличении размеров кристаллитов и кристаллизации поверхности образцов. По данным ИК-спектроскопии смещений или новых полос не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии новых химических связей между исходными компонентами материала в процессе получения композитов. Установлено, что после плазменной обработки улучшаются гидрофильные свойства, этот процесс сопровождается увеличением свободной поверхностной энергии, что свидетельствует об улучшении адгезионных характеристик материалов.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке программы повышения конкурентоспособности ТГУ. Особую благодарность авторы выражают Рябовой Н.В. и Центру коллективного пользования ТГУ за помощь в проведении исследований.

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*. – 1996. – Vol.17. – P. 93–102.
2. Shapovalova YE., Ly'tkina D.N., Kurzina I.A., Kzhy'shkovska Y.G., and others. 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.
3. Ly'tkina D.N., Berezovskaya A.A., Korotchenko N.M., Kurzina I.A., Kozik V.V. Preparation of composite materials based on hydroxyapatite and lactide and glycolide copolymer // *AIP Conf. Proc.* 2017. Vol. 1899, № 1. P. 020015-1-020015-6.
4. К.П. Савкин, А.С. Бугаев, А.В. Визирь, В.И. Гушенец, А.Г. Николаев, Е.М. Окс, И.В. Пухова, В.П. Фролова, М.В. Шандриков, Г.Ю. Юшков, Генератор атмосферной плазмы на основе разряда в потоке аргона // *Известия высших учебных заведений: Физика*, 2016. – Т. 59, №9/3. – С. 272-275.
5. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М. : Мир, 1991. – 536 с.