

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК  
НА ОСНОВЕ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ**

Н.М. Иванова, Е.О. Филиппова

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.Ф. Пичугин  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050  
E-mail: ivanovanina91@mail.ru

**RESEARCH OF SURFACE PROPERTIES OF POLYLACTIC ACID FILMS**

N.M. Ivanova, E.O. Filippova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.F. Pichugin  
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050  
E-mail: ivanovanina91@mail.ru

***Abstract.** This work presents the research results of low-temperature plasma effect of atmospheric pressure on the surface properties of PLA films. Surface modification of the films was carried out using the following parameters: 1 mm thick glass was used as a dielectric, the voltage was 25 kV, the frequency was 5 kHz, the power density was 2 W/cm<sup>2</sup>, the air flow rate was 1 l/min.*

**Введение.** Полимолочная кислота (ПМК) представляет собой сложный биоразлагаемый, алифатический полиэфир молочной (2-гидроксипропионовой) кислоты и является перспективным полимером для медицинского использования в качестве резобируемого шовного материала, костных пластинок, брюшных сеток, стентов, скаффолдов для регенерации тканей, систем доставки лекарственных средств с контролируемым высвобождением [1]. Особый интерес представляет использование ПМК в качестве кератоимплантата для лечения буллезной кератопатии.

Буллезная кератопатия является тяжелым, прогрессирующим заболеванием роговицы, в основе которого лежит нарушение функционирования эндотелиального слоя, гидратация стромы, и, как следствие, нарушение прозрачности роговой оболочки. В связи с отсутствием сосудов в роговой оболочке, роговица получает питание за счет влаги передней камеры и сосудов перикорнеальной петливой сети, что обуславливает поиск и создание материалов мембранного типа. Одним из основных требований к имплантируемому материалу для лечения данного заболевания является избирательная его проницаемость, способная обеспечивать излишнюю дегидратацию и питание роговой оболочки [2].

Так как поверхность пленок на основе ПМК имеет гидрофобные свойства, то возникает вопрос о модификации материала и снижении значения его краевого угла смачивания, что достигается путем плазменной обработки без изменения объемных свойств полимера [3].

Таким образом, целью данной работы было изучение смачиваемости поверхности пленок ПМК в результате воздействия низкотемпературной плазмой атмосферного давления.

**Материалы и методы исследования.** Исходное сырье для пленок было получено в результате растворения полимолочной кислоты в трихлорметане (CHCl<sub>3</sub>) [4]. Затем раствор в количестве 10 ± 1 г наливали в чашку Петри и оставляли до полного испарения растворителя. Толщина пленок составляла 20 мкм.

Модифицирование поверхности проводилось с помощью экспериментальной установки атмосферной низкотемпературной плазмы (ТПУ) барьерного разряда: напряжение 25 кВ, частота – 5 кГц, плотность мощности - 2 Вт/см<sup>2</sup>, температура обрабатываемой плазмой поверхности не превышала 40 °С [5]. Образцы ПМК обрабатывались плазмой 30,60 и 90 сек.

В работе углы смачивания измерялись методом сидячей капли при комнатной температуре (25 ± 2) °С, с помощью прибора KRÜSS Easy Drop DSA 20. В исследовании, использовалось 3 жидкости: две полярные - деионизованная вода ( $\theta_w^\circ$ ), глицерин ( $\theta_g^\circ$ ), и неполярная N-гексан ( $\theta_N^\circ$ ). На образец наносилось по четыре капли воды, объемом 3 мкл. Точность измерения составляла ± 0,1° и проводилось за время менее 5 секунд после осаждения капли.

Полную поверхностную энергию ( $\sigma_s$ ) рассчитывали по модели Оуэнса-Вендта [4], как суперпозицию дисперсионной ( $\sigma_s^d$ ) и полярной ( $\sigma_s^p$ ) составляющих, которые вычислялись методом Оуэнса-Вендта-Рабел-Кэлби (ОВРК) (для полимерных материалов):

$$\frac{\sigma_l \cdot (\cos \theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_l^d}} = \frac{\sqrt{\sigma_l^p}}{\sqrt{\sigma_l^d}} \cdot \sqrt{\sigma_s^p} + \sqrt{\sigma_s^d} \quad (1)$$

Полярность пленок из полимолочной кислоты, определялась как доля полярной компоненты в суммарной поверхностной энергии по формуле [4]:

$$p = \sigma_s^p / \sigma_s \quad (2)$$

**Результаты.** На рисунке 1 приведены изображения капель 3 разнородных жидкостей на поверхности пленок. Анализ полученных данных показывает, что исходные пленки обладают углом 80° приближенным к гидрофобным свойствам. Значения поверхностной энергии  $\sigma$ , ее дисперсионной  $\sigma^D$  и поляризационной  $\sigma^P$  составляющих приведенные в таблице 1, показывают, что пленки являются слабополярными полимерами. Однако для лучшего контакта пленок с биологическими тканями образцы должны обладать гидрофильной поверхностью.

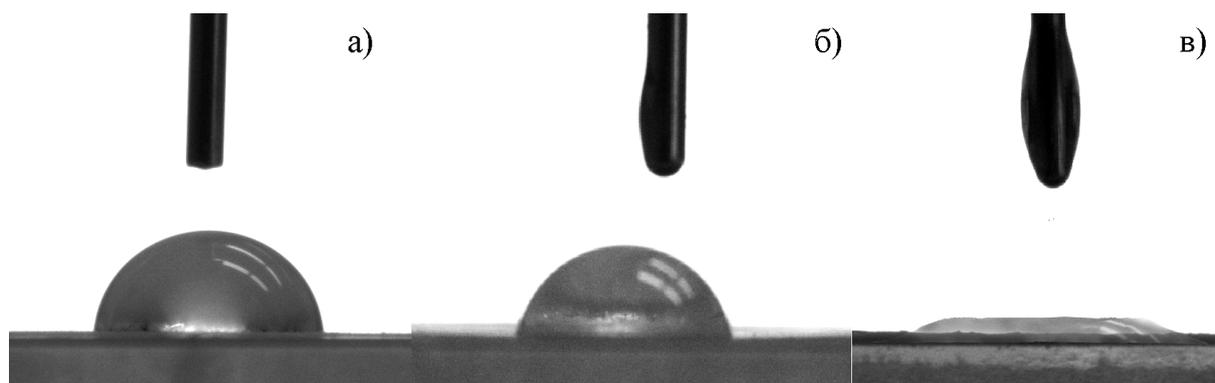


Рис. 1. Изображения капель на поверхности пленки полимолочной кислоты 10гр: а) вода б) глицерин в) N-Гексан

Для улучшения гидрофильных свойств пленок необходимо увеличивать полярную компоненту. Полярность исходных образцов составляет 0,36. В образцах обработанных плазмой наблюдается увеличение поверхностной энергии в 1,5 раза, за счет роста полярной составляющей  $\sigma^P$ . При этом

происходит гидрофилизация поверхности. Это объясняется образованием свободных радикалов на поверхности [6]. Полярность пленок, обработанных плазмой составляет до 0,67.

Таблица 1

Значения краевого угла смачивания ( $\theta_w$  – вода,  $\theta_g$  – глицерин,  $\theta_N$  – N-гексан) и свободной поверхностной энергии ( $\sigma$ ) пленок из полимолочной кислоты

Параметры пленок	$\theta_w$ , [°]	$\theta_g$ , [°]	$\theta_N$ , [°]	$\sigma$ , [мДж/м <sup>2</sup> ]	$\sigma^D$ , [мДж/м <sup>2</sup> ]	$\sigma^P$ , [мДж/м <sup>2</sup> ]
Исходный образец 10гр	80,5±1,2	72±2	5±2	26,0±0,8	16,5±0,4	9,5±0,3
Плазма 30сек	56±2	61±2	7±2	40,9±0,7	13,5±0,3	27,5±0,4
Плазма 60сек	55,6±1,5	62±4	3±2	44,5±0,5	17,6±0,3	26,9±0,3
Плазма 90сек	59±4	62±4	6±3	39,4±1,1	16,3±0,5	23,0±0,6

**Заключение.** Воздействие на поверхность пленок ПМК низкотемпературной атмосферной плазмой приводит к увеличению свободной поверхностной энергии (44,5 ±1,5) мДж/м<sup>2</sup>, а также к уменьшению краевого угла смачивания на 20%, вследствие увеличения полярности поверхности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lopes M. S., Jardim A. L., Maciel Filho R. Poly (lactic acid) production for tissue engineering applications //Procedia Engineering. – 2012. – Т. 42. – С. 1402-1413.
2. Каарова Е. А. и др. Клиническая эффективность персонализированной клеточной терапии заболеваний эндотелия роговицы //Катарактальная и рефракционная хирургия. – 2011. – Т. 11. – №. 2. – С. 45-49.
3. Провоторова, Д. А. Модификация непредельных каучуков в низкотемпературной плазме с целью улучшения их адгезионных свойств / Д. А. Провоторова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2013. – № 9. – С. 7 – 9.
4. Кузнецов В. Д. Поверхностная энергия твердых тел. – Гостехиздат, 1954.–С. 220.
5. Алейник, А. Н. Плазменная медицина: Учебное пособие / А. Н. Алейник, Томск: ТПУ. – 2011. – 40 с.
6. Головятинский, С. А. Модификация поверхности полимеров импульсной плазмой атмосферного давления / С. А. Головятинский // Вестник Харьковского университета. – 2004. – № 62. – С. 80 – 86.