

Заключение

В результате проведенных исследований установлено:

- стабилизация электрических параметров дуальных МРС в реакционной среде достижима даже в переходном режиме;
- при изменении конфигурации магнитного поля с зеркальной на замкнутую происходит увеличение ширины переходного режима работы дуального магнетрона;
- дуальная МРС обеспечивает более высокие скорости осаждения пленок TiO_2 по сравнению с планарной МРС;
- использование дуальной МРС с незамкнутой конфигурацией магнитного поля позволяет повысить прозрачность теплоотражающего покрытия (увеличение интегрального T_B на 15%).

Список литературы

- 1.Захаров А.Н. и др. // Перспективные материалы, № 2, с. 62, (2012).
- 2.Вольпян О.Д., Кузьмичёв А.И., Самокиш А.С. // Электроника и связь, № 5, с. 5, (2008).
- 3.Ананьин П.С., Байнов Д.Д., Косицын Л.Г., Кривобоков В.П., Легостаев В.Н., Юдаков С.В. // Приборы и техника эксперимента, № 4, с. 137, (2004).
- 4.Берлин Е.В., Сейдман Л.А. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии. - М: Техносфера, 2010. - 528 с.
- 5.Varoch P. and all // Surface and Coating Technology, v.193, p. 107, (2005).
- 6.Сиделёв Д.В., Юрьев Ю.Н. // Известия вузов. Физика, т. 57, № 3/3, с. 248, (2014).
- 7.Windt D.L. // Computers in Physics, v.12, № 4, p. 360, (1998).

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ИЗ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ С ЦЕЛЬЮ ПРИДАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Станкевич К.С., Мамонтова Е.М.
E-mail: xenia_stankevich@mail.ru

*Научный руководитель: д.х.н., профессор, Филимонов В.Д., кафедра БИОХ
к.ф.-м.н., доцент, Твердохлебов С.И., кафедра ТИЭФ ФТИ НИ ТПУ*

Введение

Модификация поверхности материалов на основе полимолочной кислоты с целью придания им биологической активности является актуальной задачей для современной науки. За последнее время было разработано несколько стратегий функционализации поверхности материалов из полимера, позволяющих привить активные группы как ковалентно с помощью методов «мокрой» химии, использования УФ-облучения, так и нековалентно путем плазменной обработки, введения мигрирующих добавок (гидролиз/аммонолиз), нанесения покрытий на поверхность полимолочной кислоты. [1] Однако, применение таких методов имеет существенный недостаток, заключающийся в деструкции полимерных цепей, приводящей к уменьшению молекулярной массы полимера на поверхности, и как следствие, влияющей на ее механические характеристики [2]. Прямая химическая модификация также не всегда возможна, так как поверхность материалов на основе полимолочной кислоты довольно инертна в виду отсутствия реакционноспособных функциональных групп [3]. Одним из перспективных методов модификации является инкапсуляция биологически активных веществ в поверхностном слое полимера за счет его набухания в смеси растворитель/нерастворитель [4]. Было показано, что таким образом можно привить к поверхности пленок из полимолочной кислоты такие вещества, как полиэтиленгликоль, полилизин [5], хитозан, желатин, альгинат натрия [6]. Однако, стоит отметить, что в приведенных работах используется полимолочная кислота, средняя молекулярная масса которой не превышает 10^5 г/моль.

Целью данной работы является разработка метода модификации поверхности пленок из высокомолекулярной полимолочной ($1,6 \cdot 10^6$ г/моль) кислоты с использованием методологии «хороший/плохой растворитель».

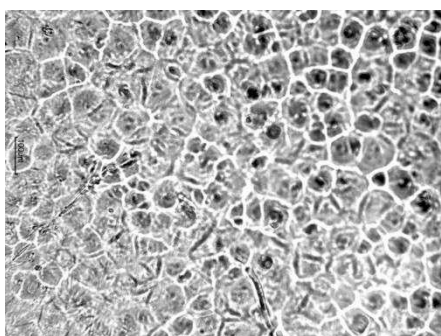
Материалы и методы

Для проведения эксперимента готовили пленки из полимолочной кислоты PL65 (PURAC, Нидерланды), молекулярной массой $M_w=1646600$ г/моль, методом налива. Для этого навеску полимолочной кислоты растворяли в дихлорметане (Panreac, Испания) для получения раствора концентрацией 1,7%. Пленки сушили при комнатной температуре в парах растворителя в течение 72 часов. Толщина полученных пленок составила 30 ± 1 мкм. Далее пленки опускали в смесь $C_6H_5CH_3:C_2H_5OH=3:7$, выдерживали в течение 10 минут. После этого, быстро переносили в стабилизирующий раствор, представляющий собой 0,001М раствор бриллиантового зеленого (бис-(п-диэтиламино)трифенилангидрокарбинола оксалат) в смеси $C_2H_5OH:H_2O=1:1$, выдерживали в стабилизирующем растворе в течение 1, 2, 3 часов. После этого пленки высушивали в течение 1 часа, вымачивали в воде в течение 24 часов для удаления излишек красителя, после чего опять высушивали.

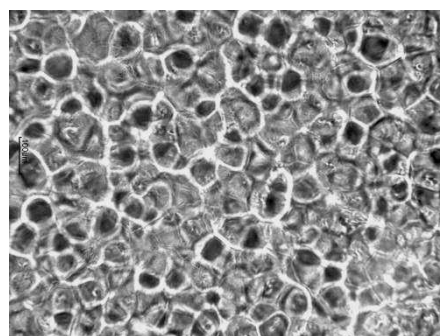
Полученные результаты оценивали с помощью измерения концентрации стабилизирующего раствора в процессе эксперимента методом УФ-спектроскопии (спектрометр СФ-102, толщина кюветы 10 мм) по максимуму поглощения бриллиантового зеленого в видимой области $\lambda_{max}=628$ нм. Изучение поверхности качественно проводили с использованием светового микроскопа Motic DM-111. Смачиваемость пленок исследовали на установке «Easy Drop» (Krüss, Германия) методом «сидячей» капли (объем 4 мл), помещенной на исследуемую поверхность, путем измерения краевого угла смачивания. Измерения проводили по двум жидкостям (вода и спирт) спустя одну минуту после помещения жидкости на исследуемую поверхность. На основе метода Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK) рассчитывали полную поверхностную энергию, ее полярную и дисперсную компоненты [7].

Результаты и обсуждение

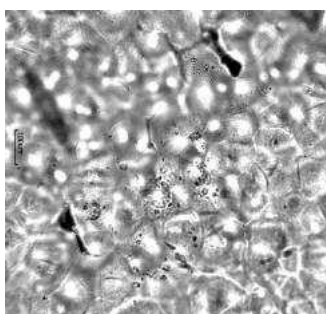
Молекулы бриллиантового зеленого были инкапсулированы на поверхности полимолочной кислоты. Выбор бриллиантового зеленого в качестве модифицирующего агента обусловлен его антисептическими свойствами, а также возможностью визуализации процесса адсорбции биологически активного вещества в поверхностном слое полимера. Изображения поверхности пленок, полученные с помощью светового микроскопа Motic DM-111, представлены на рис.1. Полимерная матрица не изменяет свои структуру после обработки смесью растворителей. При введении красителя, кристаллы бриллиантового зеленого формируются в верхнем слое, при этом кристаллизация происходит не на всей площади, наблюдается скопление кристаллов в местах наибольшего окрашивания. Окрашивание пленки неоднородное в результате того, что диффузия раствора в полимерную матрицу протекает с разной скоростью в виду неоднородности поверхности пленки. При этом, визуально, пленка имеет практически равномерную светло-зеленую окраску.



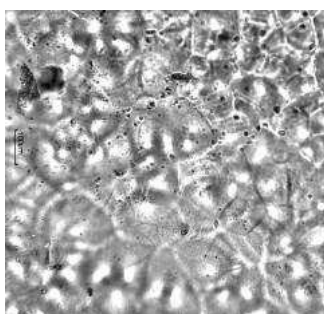
Пленка PL65, исходная



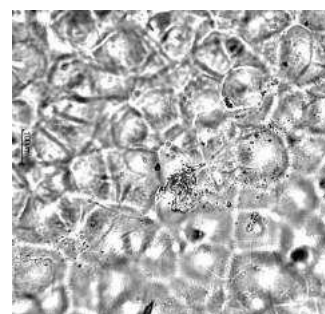
Пленка PL65, обработанная смесью растворителей $C_6H_5CH_3:C_2H_5OH=3:7$, 10 минут



Пленка PL65, обработанная смесью растворителей $C_6H_5CH_3:C_2H_5OH=3:7$, 10 минут, выдержанная в растворе бриллиантового зеленого 1 час



Пленка PL65, обработанная смесью растворителей $C_6H_5CH_3:C_2H_5OH=3:7$, 10 минут, выдержанная в растворе бриллиантового зеленого 2 часа



Пленка PL65, обработанная смесью растворителей $C_6H_5CH_3:C_2H_5OH=3:7$, 10 минут, выдержанная в растворе бриллиантового зеленого 3 часа

Рисунок 1. Изображения поверхности пленок, полученные с помощью оптического микроскопа Motic DM-111, объектив 40x

Для количественной оценки использовали УФ-спектрометрию, предварительно построив калибровочный график для растворов бриллиантового зеленого. Для измерения поглощения исследуемого раствора каждый час отбирали 0,1 мл стабилизирующего раствора. Результаты измерений представлены в виде графика зависимости поглощения от времени (рис.2). Со временем концентрация раствора увеличивается, несмотря на то что протекает адсорбция красителя на поверхности пленки. Это обусловлено тем, что в полимерную матрицу проникают не только молекулы растворенного вещества (бриллиантовый зеленый), но и молекулы растворителя – этилового спирта, который имеет высокое сродство к поверхности полимера, что подтверждается результатами измерения смачиваемости поверхности полимерных пленок (табл.1), при этом растворителя уходит из раствора больше, чем растворенного вещества. Таким образом, выбранный метод не позволяет оценить количество адсорбированных молекул красителя. Однако, воспользовавшись данными, полученными при построении калибровочного графика, был рассчитан молярный коэффициент поглощения бриллиантового зеленого при длине волны $\lambda_{max}=628$ нм на основании закона Бугера-Ламберта-Бера, среднее значение составило $81000 \text{ л}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$. После чего, пленки с модифицированной поверхностью (площадь поверхности $0,026 \text{ м}^2$) погрузили в 20 мл раствора $C_2H_5OH:H_2O=1:1$ и провели десорбцию красителя в течение 72 часов. Поглощение раствора составило 0,078. Используя коэффициент экстинкции по измеренному поглощению рассчитали величину адсорбции, она составила порядка 10^{-6} моль/м^2 .

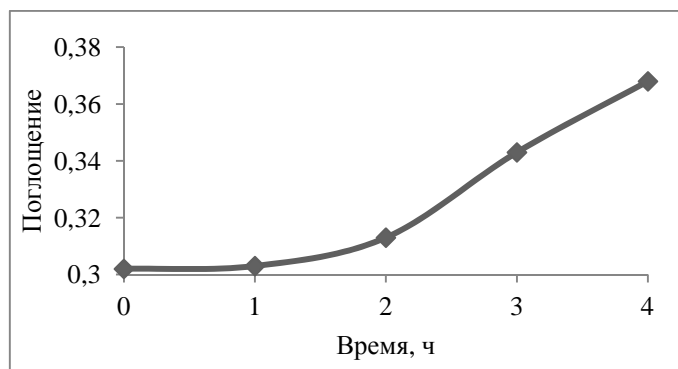


Рисунок 2. Измерение поглощения стабилизирующего раствора в процессе адсорбции

Таблица 1. Результаты измерения смачиваемости поверхности пленок из полимолочной кислоты до и после модификации

Тип модификации образца	Краевой угол, вода θ , degrees	Краевой угол, спирт θ , degrees	Свободная поверхностная энергия γ^* , мДж/м ²	Дисперсная компонента γ^d , мДж/м ²	Полярная компонента γ^p , мДж/м ²
Пленка PL 65, не модифицированная	67,8±4,00	0	35,21±0,92	6,41±0,18	28,80±0,74
Пленка PL 65, обработанная MePh/EtOH=3:7	68,4±4,29	0	34,59±0,97	6,61±0,19	27,98±0,78
Пленка PL 65, модифицированная БЗ	76,2±11,73	0	27,94±2,37	9,49±0,64	18,45±1,73

*Энергия получена из расчета, что краевой угол смачивания спиртом равен 1 градусу.

Заключение

Разработан метод модификации поверхности пленок из высокомолекулярной полимолочной кислоты с использованием методологии «хороший/плохой растворитель». Подобранная система представляет собой два раствора: смесь C₆H₅CH₃:C₂H₅OH=3:7 для предварительной обработки поверхности и стабилизирующий раствор 0,001M бриллиантового зеленого для проведения адсорбции. По результатам эксперимента в течение 3 часов выдерживания адсорбируется порядка 10⁶ моль/ м² бактерицидного красителя. Построенная модель позволяет предсказать поведение биологически активных веществ при адсорбции на пленках из высокомолекулярной полимолочной кислоты.

Литература

1. R.M. Rasal, A.V. Janorkar, D.E. Hirt // Progress in Polymer Science, № 35, p. 338–356, (2010).
2. Y. Ikada // Biomaterials, v. 15, № 10, p. 725, (1994).
3. A.D. Cook, J.S. Hrkach, N.N. Gao // J Biomed. Mater. Res., № 35, p. 513, (1997).
4. N.P. Desai, J.A. Hubbell // Macromolecules, № 25, p. 226, (1992).
5. R.A. Quirk, M.C. Davies, S.B. Tendler, K.M. Shakesheff // Macromolecules, № 33, p. 258-260, (2000).
6. H. Zhu, J. Ji, J. Shen // Macromol. Rapid Commun., № 23, p. 819–823, (2002).
7. K. Owens, R.C. Wendt // J. Appl. Polym.Sci., v. 13., p. 1741-1747, (1969).