

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПЛЕНОК ИЗ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ ПЛАЗМОЙ  
АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ**

В.Л. Кудрявцева, Э.В. Киблер,

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. С.И. Твердохлебов  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050  
E-mail: kudr.valeriya@gmail.com

**ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA TREATMENT OF PLLA FILMS**

V.L. Kudryavtseva, E.V. Kibler

Scientific Supervisor: ass. prof., Dr. S.I. Tverdokhlebov  
Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Avenue, Tomsk 634050, Russian Federation  
E-mail: kudr.valeriya@gmail.com

***Abstract.** The effect of atmospheric pressure plasma treatment on properties of polylactic acid films was investigated. Modification was performed in the system for the formation of self-sustained volume discharge with following parameters: pulse voltage 20 kV, pulse energy 0.3 J, pulse repetition frequency 500 Hz, pulse duration 120 ns. Properties of the films were examined by means of wettability analysis and atomic force microscopy. It was shown that plasma treatment change surface morphology and significantly increasing hydrophilicity of scaffolds.*

На сегодняшний день полимерные материалы находят широкое применение во многих областях таких как, строительство, машиностроение, микроэлектронике, медицина и т.д. Не смотря на активное использование полимеров, существуют проблемы, ограничивающие потенциал данных материалов. Как правило, полимерные материалы характеризуются низкими значениями поверхностной энергии, что обуславливает плохую смачиваемость, недостаточную адгезию и т.п.

Одним из наиболее перспективных методов, позволяющих решить данные проблемы, является плазменная обработка, которая дает возможность изменить поверхностные свойства полимерных материалов в широких пределах и значительно расширить области их применения [1-2]. Холодная плазма позволяет безопасно, быстро и эффективно осуществить стерилизацию теплочувствительных материалов без использования токсических химических веществ.

Большинство полимеров, применяемых для изготовления имплантатов гидрофобны, что затрудняет прикрепление клеток к их поверхности. Управляемая гидрофилизация поверхности полимеров является актуальной задачей. На сегодняшний день существует множество способов гидрофилизации полимерных поверхностей, одним из которых является обработка в неравновесной газоразрядной плазме [3]. Плазменная обработка изменяет поверхностную энергию полимера и, как следствие, приводит к улучшению смачиваемости и стимулирует образование свободных радикалов [4].

**Материалы и методы**

Для формирования тонких полимерных пленок использовали 1% раствор поли-L-молочной кислоты PL38 (PURAC, Нидерланды) в хлороформе (Fisher Chemical, USA). После гомогенизации раствора в течение 12 часов его в количестве  $15 \pm 1$  г наливали в чашку Петри и оставляли до полного

испарения растворителя на 72 часа. Толщина полученных пленок составляла  $35 \pm 3$  мкм. Модифицирование осуществлялось воздействием плазмы объемного самостоятельного разряда на поверхность пленок. Объемные самостоятельный разряд генерировался источником плазмы атмосферного давления [5]. Образцы крепились к аноду электродной системы. Для обработки пленок использовался режим со следующими параметрами: частота следования импульсов 500 Гц, напряжения импульса 20 кВ, длительность импульса 120 нс, энергия в импульсе 0,3 Дж.

Смачиваемость поверхности полученных образцов исследовали на установке «EasyDrop» (Krüss, Германия) методом «сидячей» капли (объем капли 3 мкл), помещенной на исследуемую поверхность, путем измерения краевого угла смачивания. Результаты исследования смачиваемости поверхности от времени обработки представлены в таблице 1.

Исследование поверхности пленок было проведено с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) «Solver-HV» (NT-MDT). Измерения были проведены на воздухе при нормальных условиях в полуконтактном режиме работы. Для работы в полуконтактном режиме использовался кантилевер марки NSG11 с радиусом закругления острия иглы 10 нм и концентрацией легирующей примеси  $5 \times 10^{20}$  см<sup>-3</sup>. Обработку полученных изображений проводили с использованием программного обеспечения Gwiddion 2.31 и ImageJ 1.45.

### Результаты и обсуждение

Таблица 1

*Значения углов смачиваемости водой.*

Образец/время обработки	Угол смачиваемости, °	Поверхностная энергия, мДж/м <sup>2</sup>	Дисперсная составляющая, мДж/м <sup>2</sup>	Полярная составляющая, мДж/м <sup>2</sup>
Исходный	71,1±1,68	33,93±1,09	18,16±0,61	15,76±0,48
20 секунд	54,23±1,28	45,34±0,99	14,70±0,46	30,64±0,53
60 секунд	50,73±1,35	46,40±0,70	8,97±0,24	37,43±0,46
120 секунд	42,5±3,21	59,32±2,54	5,30±0,72	54,03±1,82

Как видно из таблицы 1, модифицирование в плазме атмосферного давления приводит к увеличению смачиваемости поверхности и увеличению поверхностной энергии, что объясняется активным образованием свободных радикалов на поверхности полимерного материала вследствие воздействия плазмы.

Исследование поверхности образцов методом атомно-силовой микроскопии демонстрирует изменение рельефа, и, как следствие, изменение шероховатости поверхности пленок.

Таблица 2

*Значения шероховатости поверхности.*

Образец/время обработки	R <sub>a</sub> , нм
Исходный	0,3±0,15
20 секунд	3,97±0,73
60 секунд	7,14±1,44
120 секунд	7,06±0,36

Как видно из рисунка 1а, поверхность исходного образца по сравнению с модифицированными образцами гладкая с шероховатостью равной  $0,3\pm 0,15$  нм. В таблице 2 показано, что при увеличении времени обработки плазмой шероховатость поверхности увеличивается. Из рис. 1 видно, что при обработке пленок из полимолочной кислоты плазмой атмосферного давления происходит образование микрометрических структур, что обусловлено травлением поверхности [6].

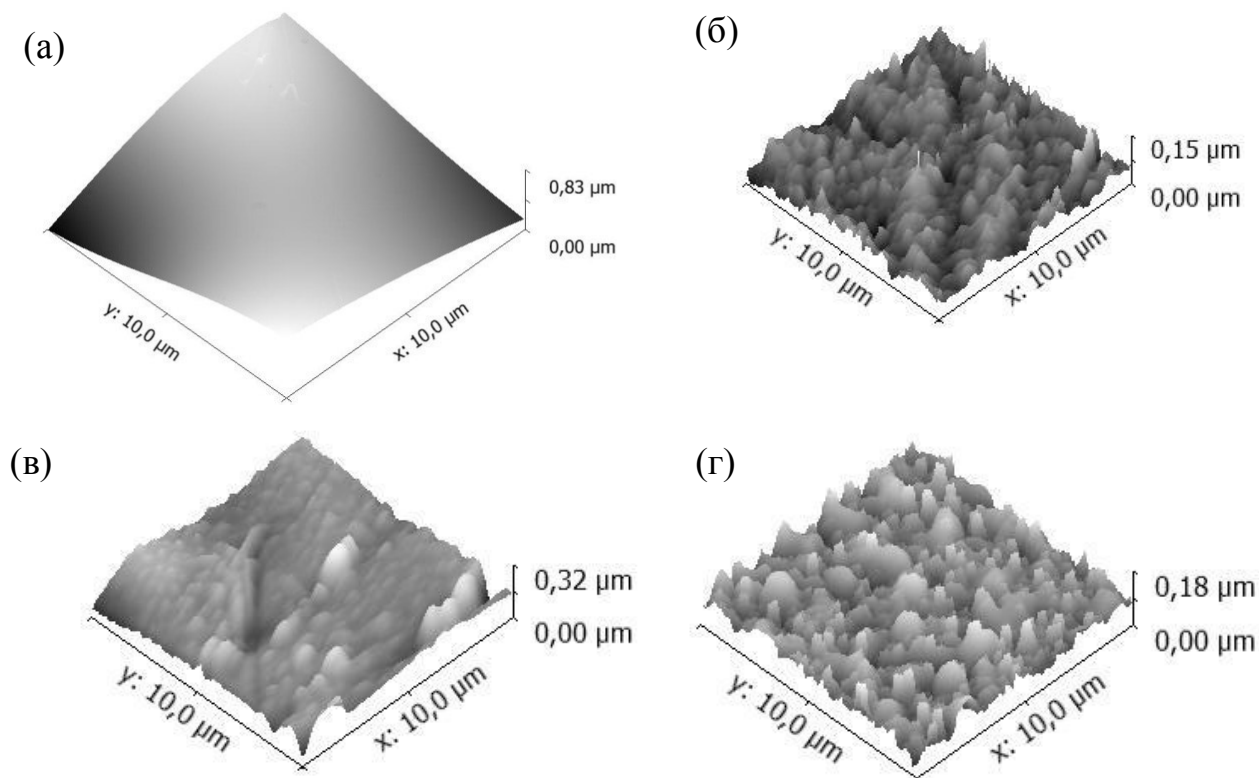


Рис. 1. АСМ изображения поверхности а) исходного образца и образцов, обработанных плазмой в течение б) 20 с, в) 60 с, г) 120 с.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bhardwaj N., Kundu S.C. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique // *Biotechnology advances*. – 2010. – V. 28. – N. 3. – P. 325-347.
2. Chu P. K. et al. Plasma-surface modification of biomaterials // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2002. – Т. 36. – №. 5. – С. 143-206.
3. Desmet T. et al. Nonthermal plasma technology as a versatile strategy for polymeric biomaterials surface modification: a review // *Biomacromolecules*. – 2009. – Т. 10. – №. 9. – С. 2351-2378.
4. Медведев Д. Д. и др. Плазмообразующие полимерные среды для инерциального термоядерного синтеза и биоинженерии // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез*. – 2010. – Т. 1. – С. 22-31.
5. Zhuravlev, M. V., Remnev G. E., Shubin B. G. Volume Self-Sustained Discharge in Atmospheric Pressure Gas with High Pulse Repetition Frequency // *Applied Mechanics & Materials*. – 2015 – V. 756.
6. Egitto F. D., and Matienzo L. J. Plasma modification of polymer surfaces for adhesion improvement // *IBM Journal of Research and Development*. – 1994 – V. 38. – N4. – P. 423-439.