

УДК 533.9:678.02

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ PLLA СКАФФОЛДОВ МЕТОДОМ DC МАГНЕТРОННОГО
РАСПЫЛЕНИЯ ТИТАНОВОЙ МИШЕНИ В СМЕСИ РАБОЧИХ ГАЗОВ**

П.В. Марьин

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

**PLLA SCAFFOLDS MODIFICATION BY DC MAGNETRON SPUTTERING OF TITANIUM
TARGET IN A MIXTURE OF WORKING GASES**

P.V. Maryin

Scientific Supervisor: Associate Professor, PhD. S.I. Tverdokhlebov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: mpbullet@mail.ru

***Abstract.** In this work effect of an inert gases impurity in the plasma of a DC magnetron discharge arising from the sputtering of the titanium target in a nitrogen atmosphere on the morphology and chemical composition of electrospun PLLA scaffold was investigated. Scanning electron microscopy shown that the selected technological modes make it possible to modify polymer PLLA scaffolds without changing their morphological properties. X-ray fluorescence analysis method shown the stability of the chemical structure of the scaffold and the change in the titanium concentration depending on the gases atmosphere.*

Введение. Полимеры полимолочной кислоты (PLLA) в настоящее время широко используются для изготовления скаффолдов для тканевой инженерии благодаря своим физико-химическим и прочностным свойствам, а также широкому спектру способов переработки, среди которых наиболее распространен метод электроспиннинга. Однако использование полимеров полимолочной кислоты, сформированных методом электроспиннинга, ограничено высокой гидрофобностью поверхности, которая препятствует клеточной адгезии и пролиферации.

Нанесение тонких азотосодержащих пленок титана на поверхность скаффолдов позволяет изменять физико-химические свойства их поверхности. DC реактивное магнетронное напыление является одним из наиболее перспективных и универсальных методов формирования азотосодержащих покрытий титана, на свойства и скорость нанесения которых существенно влияют рабочие газы [1].

В работе для увеличения эффективности процесса модифицирования PLLA скаффолдов предложено использовать смесь азота с различными газами: гелием, неоном, аргоном, криптоном и ксеноном. Таким образом, целью работы являлось исследование влияния смеси рабочих газов на морфологию и химический состав PLLA скаффолдов.

Экспериментальная часть. Волокнистые PLLA скаффолды были сформированы на установке NANON-01A (MECC Co., Япония) из 4 (масс. %) прядильного раствора поли-L-молочной кислоты (PLLA) марки PL-18 (Purac, Нидерланды), растворенной в трихлорметане (CHCl₃) (ЭКРОС, Россия). Для

удаления остаточного трихлорметана (CHCl_3) перед процессом модифицирования скаффолды подвергались вакуумированию при остаточном давлении 10^{-2} Па при температуре 100°C в течение 10 часов. Модифицирование скаффолдов осуществляли в плазме DC магнетронного разряда, возникающего при распылении твердотельной титановой мишени (99,99 %) в атмосфере чистого азота (N_2), и в смеси азота с гелием (He), неоном (Ne), аргоном (Ar), криптоном (Kr) и ксеноном (Xe) в соотношении 50%:50%, на универсальной магнетронной распылительной установке [2]. Площадь распыляемой мишени составляла 224 см^2 . Морфологию биорезорбируемых скаффолдов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа QUANTA 200 3D (FEI, США). Изображения обрабатывали с помощью программного комплекса Image J 1.38 (National Institutes of Health, США). Химический состав скаффолдов исследовали методом рентгенофлуоресцентного (РФА) анализа (Shimadzu XRF 1800, Япония). Статистическая обработка полученных результатов проводилась с помощью пакета программ Statistica 6.0.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены изображения PLLA скаффолдов, модифицированных в смеси различных газов, при 4000 кратном увеличении.

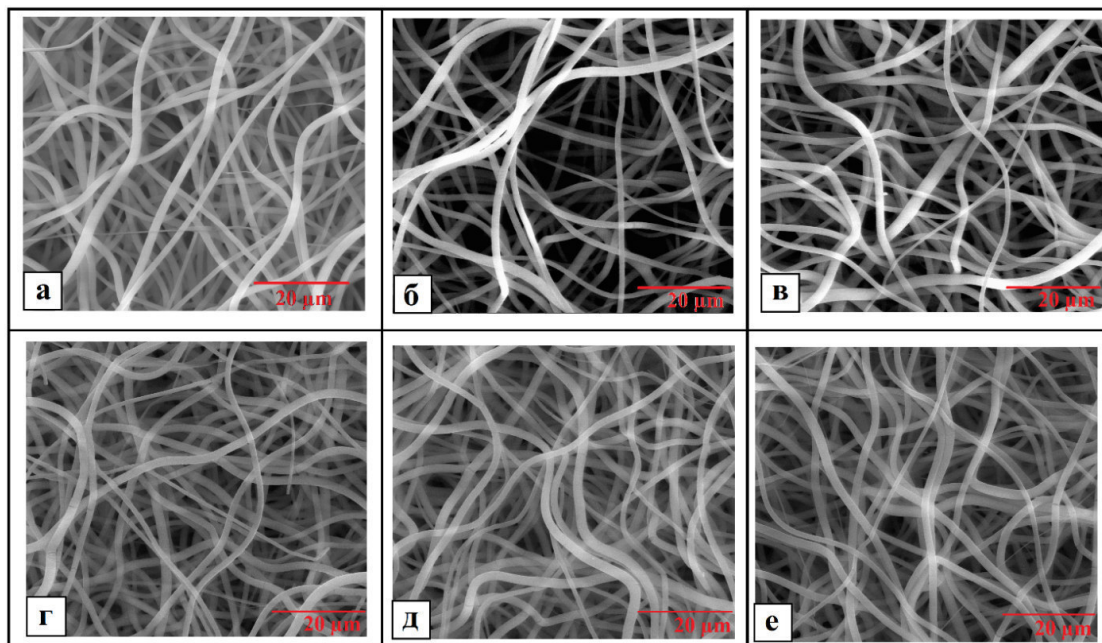


Рис. 1. СЭМ изображения PLLA скаффолдов, модифицированных в смеси различных газов: а – чистый N_2 ; смесь N_2 с газами: б – He, в – Ne, г – Ar, д – Kr, е – Xe

Как видно из представленных рисунков, морфология скаффолда представляет собой волокнистую структуру, в которой волокна имеют нерегулярную форму и не упорядочены, хаотично перепутаны между собой. Поверхность волокон гладкая, на ней не обнаруживаются дефекты в виде оплавлений, прожогов, капель и т.д., нет видимых дефектов и открытой пористости.

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа, демонстрирующие концентрации кислорода, углерода и титана в зависимости от газовой атмосферы, представлены в таблице 1.

Известно, что химический состав исходных PLLA скаффолдов представлен углеродом и кислородом – основными элементами полимерной цепи [3]. В результате обработки скаффолдов в плазме магнетронного разряда, возникающего при распылении титановой мишени в атмосфере чистого

азота и его смеси с различными инертными газами, на его поверхности определяется титан. Наименьшая концентрация Ti наблюдается для газовой смеси N₂+Ne и равна 0,013 ± 0,001 масс. %, а наибольшая – для смеси N₂+He, равная 0,022 ± 0,001 масс. %. Для газовых сред N₂, N₂+Kr, N₂+Xe и N₂+Ar концентрация титана не отличается.

Таблица 1

Концентрация кислорода, углерода и титана на поверхности скаффолдов, модифицированных в различных газовых средах

Газовая среда	Концентрация элементов, масс. %		
	O	Ti	C
N ₂	39,902 ± 2,00	0,019 ± 0,001	60,079 ± 3,00
N ₂ +Kr	38,588 ± 1,93	0,019 ± 0,001	61,393 ± 3,07
N ₂ +Xe	38,598 ± 1,93	0,014 ± 0,001*	61,388 ± 3,07
N ₂ +Ne	40,742 ± 2,04	0,013 ± 0,001*	59,245 ± 2,96
N ₂ +He	39,974 ± 2,00	0,022 ± 0,001*	60,005 ± 3,00
N ₂ +Ar	39,858 ± 1,99	0,017 ± 0,001	60,125 ± 3,01

*($p < 0,05$) в сравнении с контрольным образцом

Наиболее эффективное распыление титановой мишени в газовой среде N₂+He. При этом концентрация углерода и кислорода достоверно не изменяется, что свидетельствует о стабильности химической структуры материала. Отсутствие в спектрах рефлексов, соответствующих азоту, объясняется тем, что его концентрация находится ниже предела чувствительности прибора и происходит перекрытие его линии более интенсивными линиями углерода и кислорода.

Заключение. Таким образом, продемонстрирована возможность использования смеси рабочих газов для модифицирования PLLA скаффолдов в плазме DC магнетронного разряда, возникающего при распылении титановой мишени. Исследования влияния смеси рабочих газов на морфологию и химический состав модифицированных скаффолдов, показали, что при выбранных технологических режимах морфологические характеристики скаффолдов достоверно не изменяются. При этом наибольшая концентрация титана наблюдается для соотношения N₂+He (0,022 ± 0,001 масс. %), а наименьшая для соотношения N₂+Ne (0,013 ± 0,001 масс. %). Для газовых сред N₂, N₂+Kr, N₂+Xe и N₂+Ar концентрация титана на поверхности скаффолда достоверно не отличается.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта Аспиранты (договор № 20-32-90133).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kelly P.J., Arnell R.D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications // Vacuum. – 2000. – V. 56., №. 3. – P. 159-172.
2. Bolbasov E.N. et al. The use of magnetron sputtering for the deposition of thin titanium coatings on the surface of bioresorbable electrospun fibrous scaffolds for vascular tissue engineering: A pilot study // Applied Surface Science. – 2017. – V. 398. – P. 63-72.
3. Bolbasov E.N. et al. Surface modification of electrospun poly-(L-lactic) acid scaffolds by reactive magnetron sputtering // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2018. – V. 162. – P. 43-51.