

УДК 577.3

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ СУБПЛАНТАЦИИ ИОНОВ АЗОТА НА СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И БИМЕДИЦИНСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ УПРУГОГО ПОЛИУРЕТАНА

© 2021 г. И.А. Морозов*, А.С. Каменецких**, А.Ю. Беляев*,
М.Г. Щербань***, Л.М. Лемкина****, Д.В. Ерошенко*****

*Институт механики сплошных сред УрО РАН, 614013, Пермь, ул. Академика Королёва, 1

**Институт электрофизики УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

***Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990, Пермь, ул. Букирева, 15

****Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН, 614081, Пермь, ул. Голева, 13

*****Институт технической химии УрО РАН, 614013, Пермь, ул. Академика Королёва, 3

E-mail: ilya.morozov@gmail.com

Поступила в редакцию 24.12.2019 г.

После доработки 25.05.2020 г.

Принята к публикации 07.09.2021 г.

Исследовано влияние плазменной субплантации ионов азота с энергией до 0.5 кэВ на свойства упругого полиуретана (модуль упругости 30 МПа). В результате обработки изменяются структурно-механические свойства поверхностного слоя материала толщиной в несколько нанометров. Полиуретан имеет фазовое разделение на жесткую и мягкую фазы; модифицированные поверхности также не являются механически однородными. Благодаря увеличению гидрофобности и энергии поверхности обработанные материалы показали улучшенную сорбционную активность к альбумину и снижение количества жизнеспособных бактерий кишечной палочки. Незначительное увеличение жесткости модифицированного слоя (в 1.5–2.0 раза по сравнению с необработанным материалом) позволило избежать повреждения поверхности при растяжении до деформаций не менее 50%.

Ключевые слова: полиуретаны, плазма, медицинские полимеры, деформация, бактерии.

DOI: 10.31857/S0006302921060041

Эффективным средством улучшения биомедицинских характеристик материалов является плазменная модификация поверхности. Особый интерес представляет обработка полимеров – материалов со сложной и неоднородной на наноразмерном уровне структурой. Одним из полимеров, нашедших применение в медицине, является полиуретан – синтетический полимер. В зависимости от рецептуры его свойства могут меняться от жестких пластиков до эластомеров. Полиуретан – двухфазный полимер; на структурном уровне жесткая фаза имеет глобулярную [1] или фибриллярную [2] форму; ее доля, энергетические свойства [3], состояние (кристаллическое или аморфное), распределение в матрице мягкой фазы зависят от особенностей изготовления и определяют все макроскопические свойства материала.

При плазменной имплантации ионы внедряются на некоторую глубину (обычно десятки нанометров) в поверхность материала. Максималь-

ная глубина внедрения иона определяется его энергией, а распределение внедренных частиц по глубине – дозой ионов. Взаимодействуя с полимером, ионы вызывают существенное изменение атомарной структуры поверхностного слоя. В частности, образуются атомы с неспаренными электронами – свободные радикалы (изменяется свободная энергия поверхности), происходит перестройка и образование новых углеродных связей [4, 5], т.е. карбонизация, что ведет к увеличению жесткости поверхности.

При определенных условиях обработки (высокая энергия/доза ионов), когда модуль упругости модифицированного слоя приблизительно на два порядка превышает модуль упругости полимерного материала [6], поверхность теряет устойчивость, образуя складчатый рельеф. Хаотичная структура складок сама по себе оказывает антибактериальный эффект [7] и при определенных условиях может выдерживать деформацию [8]. Кроме этого, структурные параметры складок могут быть использованы при определении меха-

Сокращение: АСМ – атомно-силовая микроскопия.

нических характеристик модифицированного слоя [9]. Однако существенная жесткость таких слоев является препятствием при создании деформируемых изделий: уже при 10%-м растяжении поверхности трескаются, жесткие края трещин повреждают подложку [10], а дефекты являются очагами роста бактерий [7].

Очевидно, что снижение интенсивности плазменного воздействия приведет к улучшению деформативности модифицированного слоя. Однако это каким-то образом изменит и требуемый положительный эффект. Известны исследования по обработке полиуретана низкоэнергетической газовой плазмой (энергия ионов – единицы эВ) аргона, кислорода, азота, аммиака [11–14]. Во всех случаях была достигнута повышенная энергия поверхности и гидрофобность, т.е. произошла активация поверхности; показано влияние обработки на клеточную адгезию [11] и коагуляцию крови [12]. В случае активации ионы плазмы взаимодействуют только с поверхностью, не проникая в материал (тем не менее, инициированные на поверхности изменения могут затрагивать и некоторый поверхностный слой материала). Увеличение энергии ионов до десятых долей кэВ приводит к субплантации – ионы проникают в материал на глубину до нескольких нанометров, неоднородно модифицируя поверхностный слой [15, 16].

Под действием внешней среды поверхность многих материалов изменяется со временем, образуется оксидная пленка. В случае полиуретана на поверхности находится низкомолекулярный слой мягкой фазы толщиной до 1 нм [17, 18]. При субплантации происходит модификация как поверхности полимера (в общем случае свойства которой зависят от времени и окружающей среды), так и самого материала, создавая поверхностный слой с более устойчивыми и воспроизводимыми при повторных экспериментах свойствами. В то же время низкая энергия и доза ионов при определенных условиях позволяют избежать чрезмерного повышения жесткости поверхности и его растрескивания при деформации.

Наши исследования [7] полиуретанов, обработанных имплантацией ионов азота с энергией от 1 до 3 кэВ, показали улучшение антибактериальных свойств, однако под действием одноосной деформации поверхности покрывались трещинами, что нивелировало эффект плазменной обработки.

В настоящей работе исследовали воздействие на такие же материалы при более щадящем режиме обработки (имплантация ионов азота с энергией до 0.5 кэВ). Были получены устойчивые к деформации модифицированные поверхности с улучшенными биомедицинскими характеристиками.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Изготовление полимеров. В работе исследовали полиуретановую композицию, изготовленную из преполимера и сшивающего агента согласно предписаниям поставщика (ООО «Эластопласт», Пермь) в соотношении 100 : 34. Преполимер – форполимер уретановый на основе простого полиэфира; сшивающий агент – отвердитель (МОКА) и пластификатор (полифурир). Компоненты вакуумировали и смешивали при температуре 80°C. Смесь заливали в форму, оставляя верхнюю поверхность свободной, и отверждали в термошкафу (20 ч при температуре 100°C). Толщина полученных пластин – 2 мм. Твердость по Шору – 80, начальный модуль упругости – 30 МПа, разрывная деформация – 800%.

Ионная имплантация азота. Имплантацию проводили в N₂-плазме, генерируемой широким пучком низкоэнергетических (50 эВ) электронов. Ток пучка составлял 0.3 А. Обрабатываемые образцы размещали на водоохлаждаемом держателе, помещенном в плазму. Перед держателем была установлена металлическая сетка с размером ячеек 1.2 × 1.2 мм. При задании высокого отрицательного потенциала сетки, электрически связанной с держателем, в ее ячейках возникал слой пространственного заряда, обеспечивающий ускорение ионов.

Рабочую камеру откачивали до давления $5 \cdot 10^{-5}$ торр, устанавливали давление азота $3 \cdot 10^{-4}$ торр и зажигали тлеющий разряд с в источнике низкоэнергетического пучка электронов. Задавали ускоряющее напряжение источника электронов на уровне 50 В и потенциал смещения U образцов 0.1, 0.3 или 0.5 кэВ. Проводили имплантацию за время (4 с), необходимое для набора дозы 10^{15} ион/см². После имплантации образцы охлаждали в вакууме 30 мин.

Глубину внедрения ионов азота в полиуретан оценивали при помощи программы Trim [19]. В расчетах использовали упрощенную химическую структуру полиуретана (NHCOO) без разделения на жесткую и мягкие фазы.

Адсорбция бактерий. Необработанные и обработанные плазмой образцы стерилизовали УФО в бактерицидной камере «Микроцид» (ООО «Электронная медицина», Москва) по 20 мин с каждой стороны и помещали в стерильные луночные планшеты, в которые вносили по 2 мл посевого материала бактерий кишечной палочки (*Escherichia coli* ATCC 25992) или стафилококка (*Staphylococcus cohnii* ВКМ В-3165), содержащих 10^7 КоЕ/мл. Образцы термостатировали 48 ч при 37°C, после чего отмывали в фосфатном буфере (рН 7.2). Количество жизнеспособных клеток в образовавшихся биопленках определяли окра-

шиванием образцов водорастворимым тетразолием в системе Cell Proliferation Assay. Соли тетразолия — реагенты, обладающие способностью под действием ферментов живых клеток превращаться в окрашенные соединения. Чем больше живых клеток в биопленке, тем интенсивнее окрашивание раствора. Результаты выражали в условных единицах (величина оптической плотности окрашенного раствора при 490 нм, деленная на площадь пластинки).

Адсорбция белков. Исследовали сорбционную активность к поверхностям альбумина — белка, составляющего около 60% от всех белков, содержащихся в плазме крови человека. Он может также встречаться в других биологических жидкостях (например, в спинно-мозговой жидкости). Основными функциями альбумина являются поддержание осмотического давления плазмы крови и транспорт молекул, в том числе лекарств. Будучи адсорбированным на поверхность, альбумин совместно с другими белками, оказывает важную роль в клеточной адгезии и биосовместимости [20].

На поверхность образцов наносили раствор человеческого сывороточного альбумина («Биолот», Россия) в концентрации 1 мг/мл и инкубировали в течение 120 мин при 37°C. Концентрацию белка в растворах определяли спектрофотометрически при длине волны 280 нм с помощью спектрофотометра UV 1080 (Shimadzu, Япония), используя калибровочную кривую. В качестве контроля использовали раствор белка без полимера. Количество связавшегося белка рассчитывали как разницу между исходной и конечной концентрациями белка. Результаты представлены в виде количества связавшегося белка (мкг) относительно площади образца (см²).

Энергия поверхности. Краевой угол смачивания определяли методом лежащей капли. В качестве тестовых жидкостей использовали воду и диэтиленгликоль (мы не использовали дийодметан, так как он, наряду с другими растворителями, вступает в реакцию с полимером); размер капель составлял 2–3 мм. Свободную поверхностную энергию вычисляли методом Оуэнса—Вендта—Рабеля—Каелбле как сумму дисперсионной (ван-дер-ваальсовы взаимодействия) и полярной (дипольные взаимодействия и энергия водородных связей) составляющих. Известно, что сразу после плазменной обработки энергия поверхности максимальна, а затем асимптотически убывает. В нашем случае исследования проводили спустя 7–10 суток после обработки, когда энергия снизилась до равновесного значения.

Атомно-силовая микроскопия. Эксперименты проводили на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Ntegra Prima (NT-MDT, Зеленоград) в режиме наномеханического картирования: одно-

временно со сканированием рельефа происходили индентация поверхности и определение механических характеристик, в частности — модуля упругости. Использовали зонды ScanAsyst Air с калиброванной жесткостью (0.4 Н/м) и радиусом острия (5 нм). Частота индентации — 0.5 кГц, максимальное усилие (порядка 0.25 нН) задавали из условия, чтобы глубина индентации не превышала 20 нм. Приведенный модуль упругости (далее — просто «модуль упругости») $E/(1-\nu^2)$, где E — модуль упругости и ν — коэффициент Пуассона, определяли при помощи встроенной в программное обеспечение обработки силовых кривых моделью Джонсона—Кендалла—Робертса.

Исследование поверхностей до и после индентации не установило изменений рельефа, т.е. имело место упругое вдавливание зонда как в необработанный материал, так и в плазменное покрытие. В последнем случае одновременно с деформацией покрытия происходит его вдавливание в подложку. Таким образом, вычисляемый модуль является нижней оценкой истинного модуля покрытия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

АСМ-изображения рельефа и карты модулей упругости поверхностей представлены на рис. 1. Изображения размером 1.0 × 0.5 мкм позволяют судить о наноструктуре материала, размером 5.0 × 5.0 мкм — о представительном распределении механических неоднородностей поверхности. Жесткая фаза полимера имеет фибриллярную структуру (рис. 1а) и распределена в материале неоднородно: участки с низким модулем упругости (~20 МПа, темные области на рис. 1а) чередуются с более жесткими (~35 МПа, светлые области на рис. 1а). Плазменная обработка не приводит к значительным изменениям рельефа (рис. 1б–г): фибриллярная структура жестких связей частично разрушается, но по-прежнему различима на изображениях рельефа. Средне-квадратичная шероховатость изменялась незначительно (измеряли на областях 3.0 × 3.0 мкм): она составила 1.6 нм для необработанной поверхности и возросла до 2.0 нм после плазменной обработки с энергией 0.5 кэВ.

Существенные качественные изменения происходят с модулем упругости поверхности: появляются области контрастной жесткости. Фибриллы жесткой фазы (рис. 1в,г) видны на изображениях рельефа, однако пропадают на соответствующих картах модуля. Следовательно, основные изменения материала, вызванные плазмой, происходят не на поверхности, а в некотором поверхностном слое: ионы проникают на глубину до нескольких нанометров (см. распределение ионов по глубине на рис. 2а), изменяя внут-

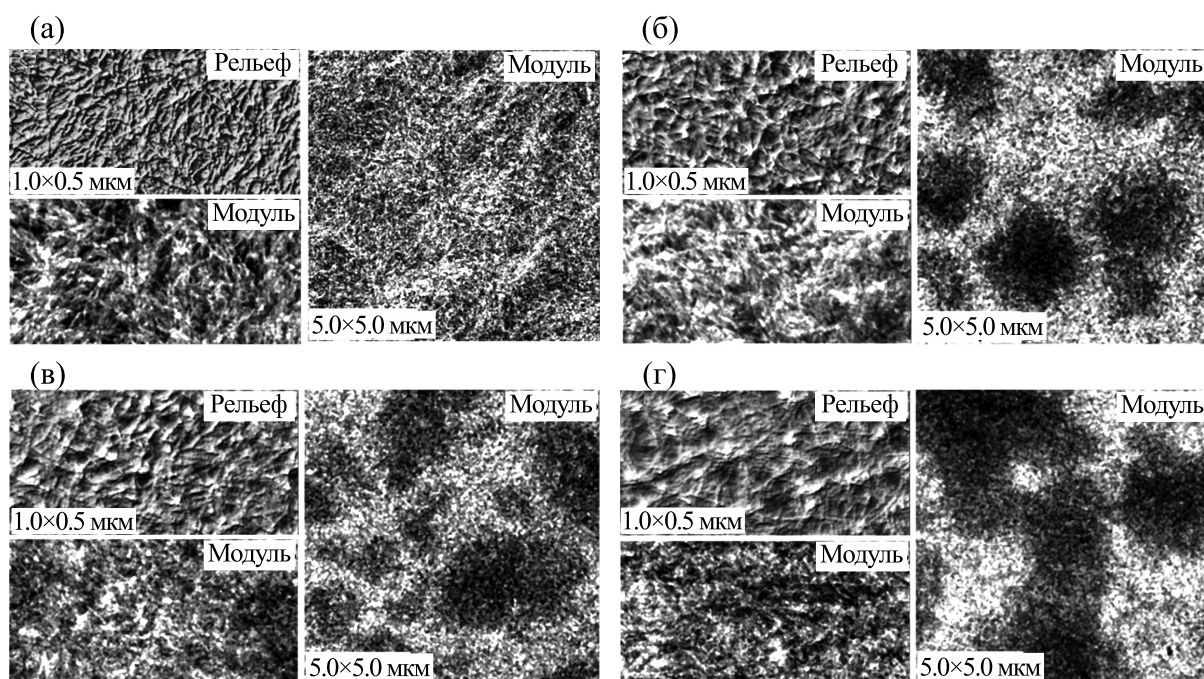


Рис. 1. Рельефы и карты модулей упругости необработанной (а) и обработанных поверхностей: энергия 0.1 кэВ (б), 0.3 кэВ (в) и 0.5 кэВ (г).

ренную структуру и механические свойства полимера. Полученные результаты указывают на то, что внедрение ионов в жесткую фазу происходит на меньшую глубину и изменение ее свойств в процессе обработки происходит более интенсивно.

Распределения модуля упругости представлены на рис. 2б. В результате обработки величина модуля упругости возрастает в 1.5 (0.3 кэВ) – 2.5 (0.5 кэВ) раза. После обработки с энергией 0.5 кэВ наблюдаются два пика (отмечены стрелками на рис. 2б) – свидетельство различного взаимодействия ионов азота с жесткой и мягкой фазами материала. Такое разделение заметно и после обработки с энергией 0.3 кэВ, однако в этом случае материал становится даже мягче, чем при минимальной обработке (с энергией 0.1 кэВ). По-видимому, это связано с особенностями формирования модифицированного слоя при малых энергиях обработки. Эффекты взаимодействия ионов азота с атомами полимера с учетом фазового разделения требуют дополнительных исследований и выходят за рамки данной работы.

В результате обработки повышаются гидрофобность и свободная энергия поверхности (рис. 2в). Прирост свободной энергии поверхности произошел преимущественно за счет полярной составляющей, связанной с разрушением мо-

лекул полимера в процессе обработки и образованием новых водородных связей. Отметим, что более интенсивная обработка с энергией 1 и 3 кэВ [7] не приводит к существенному изменению как контактного угла смачивания, так и свободной энергии поверхности (после обработки с энергией 3 кэВ энергия поверхности данного материала составляла 38 мДж/м²).

Адсорбция альбумина на разных поверхностях исследована в литературе довольно широко. На эту величину оказывают комплексное влияние гидрофобность (молекулы воды на гидрофильной поверхности создают барьер для адсорбции протеина), свободная энергия поверхности [21], шероховатость (увеличение удельной площади поверхности естественным образом повышает количество адсорбированного протеина [22]), наличие электростатического заряда (на заряженной поверхности преобладающей движущей силой является электростатическое притяжение между поверхностью и противоположно заряженными функциональными группами молекулы альбумина [23]).

В нашем случае (рис. 3а) увеличение альбумина объясняется снизившейся гидрофильностью и возросшей свободной энергией поверхностей [21], ведущую роль при этом играет полярная составляющая свободной энергии. Увеличивает ко-

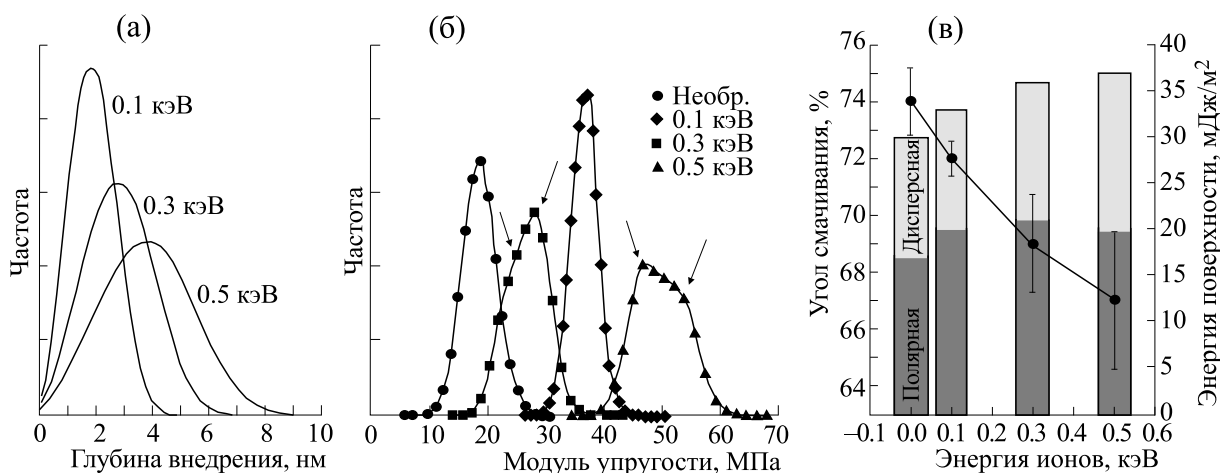


Рис. 2. Плотности распределения глубины внедрения ионов азота в полиуретан (а) и модуля упругости поверхностей (б); смачиваемость (черные кружки) и свободная энергия поверхности материалов (в), показаны полярные и дисперсионные составляющие. Стрелками на рисунке (б) отмечено разделение распределения модуля на два пика.

личество альбумина и рост шероховатости обработанных поверхностей.

На рис. 3б,в представлены АСМ-изображения рельефов поверхностей с нанесенным альбумином до и после плазменной обработки. Изображения были получены после сушки образцов на воздухе, что, безусловно, исказило реальную структуру поверхности. Тем не менее по качественным отличиям можно заключить следующее: на поверхности необработанного полиуретана с нанесенным (высушенным) альбумином видны неоднородно распределенные островки (рис. 3б); на аналогичной обработанной поверхности – однородная ячеистая структура (рис. 3в). Это указывает на то, что поверхность необработанного полиуретана на наноуровне имеет неод-

нородную активность по отношению к альбумину. Этими неоднородностями являются участки жесткой и мягкой фазы. Островки альбумина видны в низинах рельефа, т.е. в области с преобладающей мягкой фазой полимера обладают повышенной адсорбцией альбумина.

Плазменная обработка привела к выравниванию свойств поверхности, и пленка (высохшего) альбумина становится более однородной.

Количество жизнеспособного стафилококка (грамположительные бактерии) на поверхностях в абсолютных цифрах значительно меньше (рис. 4а), чем кишечной палочки (грамотрицательные бактерии), что объясняется строением их клеточной стенки: грамотрицательные бактерии имеют дополнительную внешнюю мембрану, защищаю-

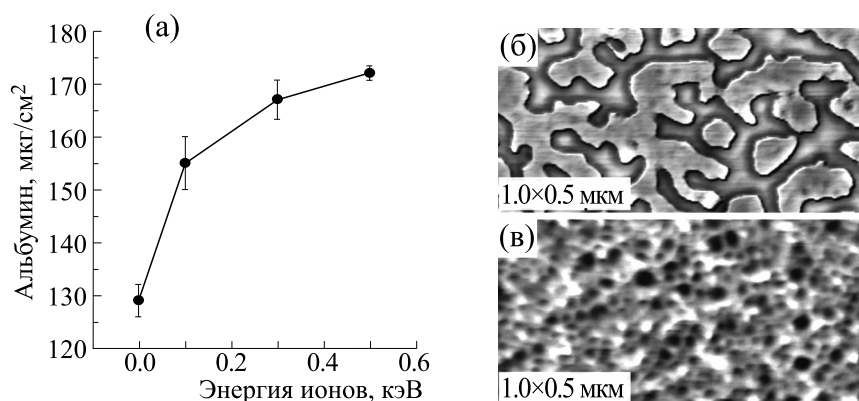


Рис. 3. Количество сорбированного альбумина (а) и АСМ-изображения рельефа поверхности необработанного (б) и обработанного с энергией 0.5 кэВ (в) полиуретана с белковым слоем.

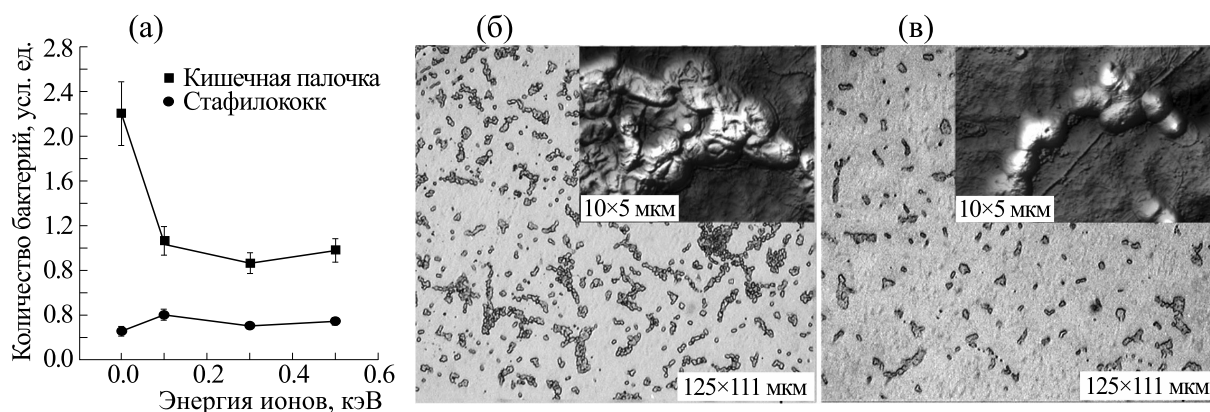


Рис. 4. Количество жизнеспособных бактерий кишечной палочки (а); оптические и АСМ-изображения колоний кишечной палочки на необработанной (б) и обработанной с энергией 0.5 кэВ (в) поверхностях.

шую их от химического воздействия подложки. После обработки количество стафилококка существенно не изменяется — это редкие отдельные бактерии, закрепленные преимущественно вблизи краев образцов, где велика концентрация дефектов поверхности.

Обработанные плазмой поверхности показали хорошие антибактериальные свойства по отношению к кишечной палочке. Количество жизнеспособных болезнетворных бактерий кишечной палочки на обработанных поверхностях уменьшается почти в три раза (рис. 4а). Определенный антибактериальный эффект оказывает шероховатость поверхности (незначительно, но возрастает с ростом энергии плазменной обработки): бактериальным клеткам сложнее закрепиться на поверхности, если размеры особенностей рельефа меньше размеров бактерии. Другим фактором снижения жизнеспособных бактерий является свободная энергия поверхности [24]: свободные

радикалы вызывают окислительный стресс, что ведет к гибели клеток. Представительные оптические изображения колоний бактерий изображены на рис. 4б,в; вставками показаны АСМ-изображения отдельных бактерий, полученные на высушенных подложках. На необработанной поверхности (рис. 4б) контуры кишечной палочки четкие, видны начинающие делиться бактерии; на обработанной поверхности бактерии не имеют четкой формы (рис. 4в), их клеточная стенка начала разрушаться на стадии инкубации.

Исследование материалов в растянутом состоянии показало устойчивость их поверхностей к удлинению не менее 50% (рис. 5). Обработанные участки жесткой и мягкой фазы вытягиваются вдоль оси деформации, образуя на поверхности ориентированные области. Повреждение покрытия при этом не происходит.

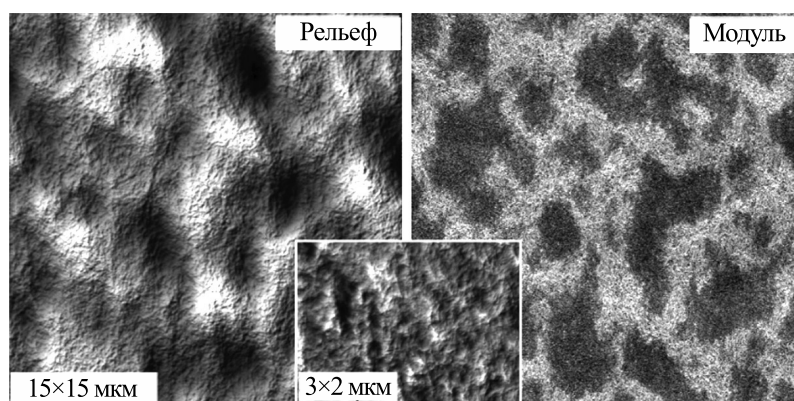


Рис. 5. АСМ-изображения рельефа и модуля упругости поверхности растянутого на 50% обработанного (0.5 кэВ) полиуретана. На врезке показан увеличенный участок рельефа. Ось растяжения — вертикально.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано влияние ионной субплантации ионов (энергия 0.1–0.5 кэВ) азота на свойства поверхности упругого полиуретана. Полиуретан — двухфазный полимер, состоящий из жестких и мягких блоков. В нашем случае жесткие блоки имеют фибриллярную структуру, неоднородно распределенную в матрице мягкой фазы.

Ионы внедряются в материал на глубину до нескольких нанометров, и значительные структурно-механические изменения материала происходят не на поверхности (структура поверхности практически не изменилась), а в поверхностном нанослое. В связи с двухфазной структурой полимера данный слой имеет неоднородную жесткость — участки с относительно высоким и низким модулями упругости, соответствующие модифицированным областям жесткой и мягкой фазы.

Обработка привела к снижению смачиваемости и увеличению свободной энергии поверхности полиуретана. Это положительным образом отразилось на биомедицинских характеристиках образцов: была достигнута улучшенная сорбция альбумина (что связано с возросшей свободной энергией поверхности, шероховатостью и снижением смачиваемости) и снижена жизнеспособность кишечной палочки (объясняется возросшей свободной энергией поверхности и шероховатостью на субмикронном уровне).

Проведенная плазменная обработка вызвала увеличение модуля упругости поверхности по сравнению с необработанным полимером в полтора-два раза. По сравнению с более высокой интенсивностью обработки (1 кэВ и более) данные покрытия показали устойчивость к механическим нагрузкам при растяжении не менее 50%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 17-48-590057_p_a).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Настоящая работа не содержит описания исследований с использованием людей и животных в качестве объектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. K. Kojio, S. Kugumiya, Y. Uchiba, et al., *Polym. J.* **41** (2), 118 (2009).

2. I. Yilgör, E. Yilgör, and G. L. Wilkes, *Polymer* **58**, A1 (2015).

3. A. Takahashi, R. Kita, and M. Kaibara, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **13**, 259 (2002).

4. L. Calcagno, G. Compagnini, and G. Foti, *Nucl. Instrum. Meth. B* **65**, 413 (1992).

5. J. López-García, in *Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials*, Ed. by S. Thomas, M. Mozetič, U. Cvelbar, et al., (Elsevier: Oxford, UK, 2019), p. 261.

6. I. A. Morozov, A. Y. Beliaev, and R. I. Izyumov, *Key Engineer. Mater.* **773**, 3 (2018). DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.773.3

7. I. A. Morozov, A. S. Kamenetskikh, A. Yu. Beliaev, et al., *Biophysics* **64** (3), 527 (2019).

8. I. A. Morozov, A. S. Kamenetskikh, M. G. Scherban, et al., *Appl. Surf. Sci.* **497**, 143706 (2019). DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.143706

9. J. Y. Chung, A. J. Nolte, and C. M. Stafford, *Adv. Mater.* **23** (3), 349 (2011).

10. I. A. Morozov, A. S. Mamaev, M. V. Bannikov, et al., *Coatings*. **8** (2), 75 (2018). DOI: 10.3390/coatings8020075

11. Y. Ozdemir, N. Hasirci, and K. Serbetci, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **13** (12), 1147 (2002).

12. D. J. Wilson, N. P. Rhodes, and R. L. Williams, *Biomaterials* **24** (28), 5069 (2003).

13. M. R. Sanchis, O. Calvo, O. Fenollar, et al., *Polym. Test.* **27** (1), 75 (2008).

14. P. Alves, S. Pinto, H. C. de Sousa, and M. H. Gil, *J. Appl. Polym. Sci.* **122** (4), 2302 (2011).

15. M. M. M. Bilek and D. R. McKenzie, *Surf. Coatings Technol.* **200** (14–15), 4345 (2006).

16. A. Catena, Q. Guo, M. R. Kunze, et al., *ACS Appl. Mater. Inter.* **8** (16), 10636 (2016).

17. A. G. Shard, M. C. Davies, S. J. B. Tendler, et al., *Polymer* **36** (4), 775 (1995).

18. R. S. McLean and B. B. Sauer, *Macromolecules* **30** (26), 8314 (1997).

19. K. Wittmaack and A. Mutzke, *J. Appl. Phys.* **121** (10), 105104 (2017).

20. M. Zelzer, D. Albutt, M. R. Alexander, and N. A. Russell, *Plasma Process Polym.* **9** (2), 149 (2012).

21. A. Michiardi, C. Aparicio, B. D. Ratner, et al., *Biomaterials* **28** (4), 586 (2007).

22. K. Rechendorff, M. B. Hovgaard, M. Foss, et al., *Langmuir* **22** (26), 10885 (2006).

23. R. Tantipolphan, T. Rades, A. J. McQuillan, and N. J. Medlicott, *Int. J. Pharm.* **337** (1–2), 40 (2007).

24. S. Yoriya, A. Chumphu, P. Pookmanee, et al., *Materials* **9** (10), 808 (2016).

Effects of Plasma Subplantation of Nitrogen Ions on Structure and Mechanical Properties and Biomedical Surface Properties of Elastic Polyurethane

I.A. Morozov*, A.S. Kamenetskikh**, A.Yu. Beliaev*, M.G. Scherban***,
L.M. Lemkina****, and D.V. Eroshenko*****

**Institute of Continuous Media Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
ul. Akademika Koroleva 1, Perm, 614013 Russia*

***Institute of Electrophysics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
ul. Amundsena 106, Yekaterinburg, 620016 Russia*

****Perm State National Research University, ul. Bukireva 15, Perm, 614990 Russia*

*****Institute of Ecology and Genetics of Microorganisms, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
ul. Goleva 13, Perm, 614081 Russia*

******Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
ul. Akademika Koroleva 3, Perm, 614013 Russia*

The effects of plasma subplantation of nitrogen ions with energies up to 0.5 keV on the properties of elastic polyurethane (elastic modulus, 30 MPa) have been investigated. As a result, the structure and mechanical properties of a surface layer with the thickness of several nanometers alter. Polyurethane is phase separated into hard and soft phases; modified surfaces are also not mechanically homogeneous. Due to enhanced hydrophobicity and an increase in surface energy, the treated materials showed higher adsorption capacity for albumin and the reduced number of viable *E. coli* bacteria. A slight increase in the stiffness of the modified layer (by a factor of 1.5–2.0 as compared to untreated material) made it possible to prevent surface damage before deformation (at least 50% strain extension).

Keywords: polyurethanes, plasma, medical polymers, deformation, bacteria