

УДК 539.1.043

ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ УГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЛАКТИДА, ГИДРОКСИАПАТИТА И КОМПОЗИТА НА ИХ ОСНОВЕ

© 2020 г. О. А. Лапуть^{a, *}, Д. А. Зуза^{a, b, **}, И. В. Васенина^{a, c, ***}

^aНациональный исследовательский Томский государственный университет, Томск, 634055 Россия

^bИнститут сильноточной электроники СО РАН, Томск, 634050 Россия

^cФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991 Россия

*e-mail: olesyalaput@gmail.com

**e-mail: zzdnl@yandex.ru

***e-mail: ivpuhova@mail.ru

Поступила в редакцию 25.06.2019 г.

После доработки 26.08.2019 г.

Принята к публикации 29.08.2019 г.

Представлены результаты исследования физико-химических свойств поверхности полилактида, гидроксиапатита и композита на их основе в соотношении компонентов 80 : 20, модифицированных ионами углерода с экспозиционными дозами облучения 1×10^{15} и 1×10^{16} ион/см² при ускоряющем напряжении 20 кВ. Химический и элементный состав поверхности образцов исследовали методами инфракрасной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Согласно полученным результатам, после ионной имплантации одновременно протекают процессы деструкции и сшивания макромолекул полилактида и полимера в композиционном материале. После ионно-лучевой обработки наблюдается изменение стехиометрии гидроксиапатита. Установлено, что внедрение ионов углерода способствует улучшению гидрофобных свойств материалов. Этот процесс сопровождается уменьшением свободной поверхностной энергии.

Ключевые слова: полилактид, гидроксиапатит, композиционные материалы, ионная имплантация, смачиваемость, элементный состав.

DOI: 10.31857/S1028096020050088

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время полилактид (ПЛ) считается наиболее перспективным и популярным материалом среди биосовместимых полимеров благодаря своим функциональным свойствам: низкому удельному весу, малой температуре обработки (по сравнению с металлами и стеклами), экологической безопасности (при разложении не образует токсичных соединений), высокой пригодности для печатания на 3D-принтерах и способности к формообразованию [1]. Полимеры и композиты на основе лактида, нашли всемирное применение в медицине, благодаря своей биосовместимости и способности разлагаться в живом организме без образования токсичных соединений. Перспективным для реконструкции дефектов костей является использование искусственных материалов, идентичных минеральному компоненту костного вещества. Такими материалами являются, например, композиты из фосфата кальция – гидроксиапатит (ГА), а также его комбинации с

другими веществами в виде порошков, гранул, микрочастиц, пластин и т.д. Низкая механическая прочность ГА может быть улучшена путем введения полимерного компонента и получения композиционных материалов на основе ГА и биосовместимых полимеров, таких как полилактид. В организме такие полимеры деградируют до молочной кислоты, которая является нормальным метаболитом и не оказывает токсического воздействия на организм.

Обработка различных материалов ионными пучками является одним из важнейших направлений передовых современных промышленных технологий в виду широкого диапазона режимов ведения процесса [2, 3]. В поверхностных слоях при модифицировании происходят сложные физико-химические процессы, способные существенно изменить структуру и свойства поверхности материалов. Известно, что поверхностная модификация облучением пучками заряженных частиц изменяет физико-химические свойства

полимеров вследствие процессов деструкции и сшивания полимерных цепей [4, 5]. В соответствии с принципами радиационной химии, при возбуждении макромолекул полимеров под действием ионизирующего излучения образуются свободные радикалы [6], которые затем могут взаимодействовать друг с другом или инициировать дальнейшие реакции сшивки между полимерными цепями, что приводит к изменениям физико-химических свойств материалов. При встрече двух радикалов может образоваться поперечная сшивка или произойти реструктуризация аморфной области в кристаллическую и наоборот [7]. Вместе с тем, передача цепи (при встрече радикала и макромолекулы) приводит к дальнейшему разрыву полимерной цепи [8]. Обычно оба эти процесса протекают одновременно для многих полимеров [9]. Идентификация этих процессов представляет сложную задачу.

В работе исследуются физико-химические характеристики композиционных материалов на основе полилактида и гидроксиапатита до и после имплантации ионов углерода. Выбор типа ионов обусловлен тем, что при облучении поверхности полимеров ионами углерода происходит активация их поверхности, что способствует улучшению физико-химических свойств материалов (повышение свободной поверхностной энергии, увеличение электропроводности и т.д.) [10, 11]. Исследования носят прикладной и фундаментальный характер, затрагивая вопросы практического применения поверхностно-модифицированных материалов, а также физико-химические основы процессов, протекающих в поверхностных слоях композиционных материалов с полимерной и неорганической составляющей.

Целью настоящей работы является изучение влияния имплантации ионов углерода при экспозиционных дозах облучения 1×10^{15} и 1×10^{16} ион/см² на физико-химические свойства полимерных и композиционных материалов на основе полилактида и гидроксиапатита.

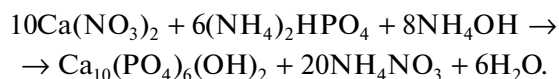
Согласно нашим предыдущим исследованиям [12], при экспозиционной дозе облучения 1×10^{14} ион/см² не наблюдается значительных изменений физико-химических свойств поверхности полимерных материалов, а при дозах выше 1×10^{16} ион/см² происходит интенсивный рост углеродных частиц и их коалесценция, а также постепенная деградация полимерных материалов [13], что негативно сказывается на функциональных свойствах полимеров. Поэтому в настоящей работе выбран диапазон доз 1×10^{15} – 1×10^{16} ион/см², который является оптимальным для улучшения физико-химических и механических характеристик. Энергия имплантируемых ионов углерода определялась произведением ускоряющего на-

пряжения (20 кВ) на среднее значение заряда ионов ($\langle Q \rangle_C = 1+$) и при этом составила 20 кэВ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Получение экспериментальных образцов полилактида, гидроксиапатита и композиционных материалов на их основе

Способы получения образцов ПЛ и композиционных материалов ПЛ/ГА в соотношении 80/20 описаны в [14]. Синтез ГА проводили жидкофазным методом под воздействием СВЧ-излучения при pH ~ 11 по схеме по запатентованной технологии [15] в соответствии с уравнением:



Формование таблеток ГА осуществлялось на лабораторном гидравлическом прессе ПГР-10 при давлении 100 бар, диаметр таблеток составлял 7 мм. После прессования таблетки подвергались отжигу при 800°C в течение 4-х часов. Композиционные материалы с дисперсным ГА были получены смешением раствора полилактида в хлороформе ($c = 0.1$ г/мл) и порошка гидроксиапатита (ГА) при постоянном перемешивании, массовое соотношение компонентов составляло 80% ПЛ и 20% ГА. Полученную суспензию обрабатывали ультразвуком в течение 20 мин с частотой 40 кГц, затем осаждали в пятикратном избытке этилового спирта и полученные волокна высушивали до полного испарения растворителя в сушильном шкафу при 40°C. Композиционный материал, а также волокна чистого полилактида подвергали механическому измельчению, затем формовали на лабораторном гидравлическом прессе ПГР-10 при давлении 100 бар; диаметр таблеток составлял 10 мм.

Модификацию полученных образцов ПЛ, ГА, ПЛ/ГА 80/20 проводили при помощи источника ионов MEVVA II [16]. Экспериментальный макет состоит из источника ионов на основе вакуумного дугового разряда, магнитного сепаратора, вакуумной камеры и коллектора ионов. Схема экспериментальной установки и принцип ее действия представлены в работе [17].

В процессе имплантации применялся пучок сепарированных однозарядных ионов углерода. Ток вакуумной дуги не превышал 200 А при длительности импульса 300 мкс и частоте импульсов 1 Гц. Ионно-лучевая обработка производилась до достижения экспозиционных доз 1×10^{15} , 1×10^{16} ион/см² при ускоряющем напряжении 20 кВ, при этом энергия однозарядных ионов углерода равна 20 кэВ. Скорость набора экспозиционной дозы и средняя плотность мощности регулировались током ионного пучка и частотой следования разрядных импульсов и составляли $5 \times$

$\times 10^{12}$ ион/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$) и $1.5 \text{ мВт}/\text{см}^2$ соответственно. В процессе обработки ионными пучками образцы фиксировались на поверхности водоохлаждаемого коллектора, при этом их интегральная температура не превышала 20°C . Рабочее давление поддерживалось системой откачки на основе двух турбомолекулярных насосов на уровне $P = (1-2) \times 10^{-6}$ Торр.

Методы исследования физико-химических и механических свойств образцов

Химический состав поверхности образцов изучали методом инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии) при помощи ИК-Фурье спектрометра Nicolet 5700 на приставке однократного НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) с разрешением 4 см^{-1} .

Элементный состав поверхности исследовался методом рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (РФЭС) с помощью RНХ-tool automated XPS microprobe. Образцы устанавливали на держатель с помощью, проводящей углеродной или медной ленты. Для РФЭС-анализа использовали монохромный источник рентгеновского излучения с рентгеновским пятном размером 400 мкм . В процессе анализа использовали стандартную систему компенсации заряда с низкой энергией электронов и ионов ($\approx 0.1 \text{ эВ}$). На образцах выполнялась газовая кластерная очистка с использованием источника ионов MAGCIS.

Для оценки смачивания поверхности исходных образцов и после поверхностной модификации проводили измерение краевых углов при контакте с водой, глицерином и этиленгликолем методом лежащей капли и последующий расчет поверхностной энергии с помощью ПО DSA1 на приборе EasyDrop (KRUSS). Сначала измеряли краевые углы смачивания согласно уравнению Юнга–Дюпре [18]. Равновесная величина контактного угла определяется уравнением Юнга–Дюпре:

$$\sigma_{\text{ТВ-Г}} = \sigma_{\text{ТВ-Ж}} + \sigma_{\text{Ж-Г}} \cos\theta, \quad (1)$$

где $\sigma_{\text{ТВ-Г}}$ – поверхностное натяжение на границе твердая поверхность–газ, $\sigma_{\text{ТВ-Ж}}$ – поверхностное натяжение на границе жидкость–твердая поверхность, $\sigma_{\text{Ж-Г}}$ – поверхностное натяжение на границе жидкость–газ. Затем проводился расчет поверхностной энергии согласно уравнению Оуэнса–Вендта [19]:

$$\sigma_{\text{ТВ-Ж}} = \sigma_{\text{ТВ-Г}} + \sigma_{\text{Ж-Г}} - 2 \left(\sqrt{\sigma_{\text{ТВ-Г}}^{\text{D}} \sigma_{\text{Ж-Г}}^{\text{D}}} + \sqrt{\sigma_{\text{ТВ-Г}}^{\text{P}} \sigma_{\text{Ж-Г}}^{\text{P}}} \right). \quad (2)$$

где σ^{D} – дисперсионная и σ^{P} полярная составляющие поверхностного натяжения [20]. При комбинировании уравнения (1) с уравнением (2) по-

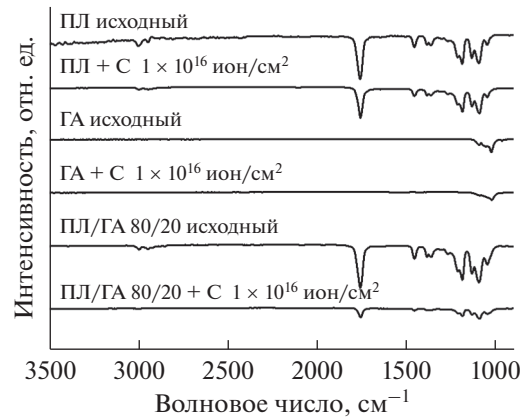


Рис. 1. ИК-спектры исходных и имплантированных ионами углерода с дозой 1×10^{16} ион/ см^2 образцов ПЛ, ГА и ПЛ/ГА.

лучаем уравнение Оуэнса–Вендта–Рабел–Кэлби (3), которое используется для определения компонентов поверхностной энергии твердых тел:

$$\frac{\sigma_{\text{Ж-Г}} (\cos\theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_{\text{Ж-Г}}^{\text{D}}}} = \frac{\sqrt{\sigma_{\text{Ж-Г}}^{\text{P}}}}{\sqrt{\sigma_{\text{Ж-Г}}^{\text{D}}}} \sqrt{\sigma_{\text{ТВ-Г}}^{\text{P}}} + \sigma_{\text{ТВ-Г}}^{\text{D}}. \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический и элементный состав полимерных и композиционных материалов

Проведено исследование образцов полилактида, гидроксипатита и композита ПЛ/ГА до и после воздействия ионами углерода методом инфракрасной спектроскопии. На ИК-спектре ПЛ (рис. 1) функциональным группам $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}$ в полимере соответствуют валентные колебания с волновыми числами 2944 см^{-1} (симметричные колебания) и 2996 см^{-1} (асимметричные колебания). Дополнительно на ИК-спектре присутствуют валентные колебания карбонильной группы ($-\text{C}=\text{O}$) с соответствующим волновым числом 1759 см^{-1} и валентные колебания ($-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$) группы с волновыми числами 1456 , 1186 , 1093 , 1045 см^{-1} . Также в ИК-спектре ПЛ присутствуют деформационные колебания функциональной группы ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) с волновым числом 872 см^{-1} . Смещения или образования новых полос в ИК-спектрах не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии химических реакций в полимерном материале в условиях ионной имплантации. По результатам ИК-спектроскопии установлено, что спектры образцов, имплантированных ионами углерода, идентичны спектру исходного полилактида (рис. 1, табл. 1), в них присутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям функциональных групп ПЛ.

Таблица 1. Полосы поглощения характеристических колебаний, наблюдаемых в ИК-спектрах ПЛ, ГА, и композита ПЛ/ГА 80/20

Название группы	Частоты колебаний, см ⁻¹
ν (C=O)	1760–1750
ν (CH ₃ , CH)	2995–2945, 2885–2980
δ (CH ₃)	1380–1360
ν (O–H)	3500–2500
ν (PO ₄ ³⁻)	1030–1080, 960
δ (PO ₄ ³⁻)	630, 600, 570
ν (C–O–C)	1150–1060, 1075–1020, 920–800

На рис. 1 показано, что на ИК-спектрах гидроксиапатита как в исходном состоянии, так и после ионной имплантации наблюдается четыре полосы поглощения в области 965, 1025, 1055 и 1087 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям ортофосфорных групп PO₄³⁻. Анализ полученных данных ИК-спектроскопии показал, что в спектрах, исходных и имплантированных ионами углерода образцов композита ПЛ/ГА 80/20 имеются полосы, характерные как для ПЛ, так и для ГА (рис. 1, табл.1). Смещений или новых полос не обнаружено, что свидетельствует о том, что новые химические связи между исходными компонентами материала в процессе получения композита и в условиях ионной имплантации не образуются. Установлено, что после имплантации ионами углерода наблюдается снижение интенсивности всех линий как для ПЛ, так и для композита, что, вероятно, связано с процессами сшивки в приповерхностных слоях материалов.

Элементный состав поверхности образцов полилактида, гидроксиапатита и композита ПЛ/ГА 80/20 в исходном состоянии и после имплантации ионов углерода исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Энергия связи пиков C1s и O1s относятся к химическим связям атомов углерода и кислорода, находящихся в соответствующих координационных состояниях, приведенных в табл. 2 [21]. В исходном образце ПЛ положение и форма линий в спектрах C1s и O1s соответствует справочным данным по энергиям связи электронов, находящихся на соответствующих уровнях углерода и

кислорода в ПЛ. На рис. 2 представлены C1s и O1s РФЭ-спектры, полученные для чистой и имплантированной поверхности ПЛ.

После имплантации ионами углерода в поверхность ПЛ, смещений по энергиям связи или появления новых полос в спектрах C1s и O1s не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии новых химических связей между исходными компонентами материала и внедряемыми примесями в процессе ионной имплантации. Однако соотношение площадей пиков в спектрах C1s после имплантации ионов углерода изменяется: площадь полосы –C=O увеличивается в 1.6 раз, а в спектре O1s – в 2.5 раза, что связано с процессами деструкции или окисления в поверхностных слоях ПЛ в процессе ионной имплантации. Ионно-лучевая обработка способствует увеличению содержания атомов углерода в полилактате по рассчитанному соотношению атомных концентраций C/O (табл. 3). Увеличение доли углерода связано с процессами деструкции приповерхностных слоев полимера и образование углеродных (графитовых) кластеров.

По данным РФЭС для образцов ГА (рис. 2) установлено, что имплантация ионов углерода приводит к уменьшению площади пика, соответствующего электронам на уровне P2p_{1/2} в 1.2 раза, а на уровне P2p_{3/2} к увеличению в 1.7 раз. Площади пиков в спектре атомов кальция Ca_{2p} незначительно уменьшается. Можно отметить фактически пропорциональное изменение соотношения основных элементов (кальция и фосфора) в гидроксиапатите до и после ионного облучения, следовательно, ионная имплантация оказывает влияние на стехиометрию гидроксиапатита. Рассчитанное соотношение атомных концентраций Ca/P = 1.33 (табл. 3) свидетельствует о том, что, полученный в ходе эксперимента гидроксиапатит, согласно синтезу, относится к октокальциевому фосфату [22]. После имплантации ионов.

На углерода наблюдается изменение данного соотношения и стехиометрия меняется до дикальциевого фосфата (Ca/P = 1), что обусловлено деструкцией приповерхностных слоев материалов рис. 3 представлены РФЭ-спектры C1s, O1s, Ca2p, P2p исходного композита ПЛ/ГА 80/20 и после имплантации ионами углерода с дозой облучения 1 × 10¹⁶ ион/см². Показано, что спектры C1s исходного и облученных ионами углерода об-

Таблица 2. РФЭС характеристики C1s и O1s в полилактате

$\left(\overset{2}{\text{C}}\text{H} - \overset{3}{\text{C}} - \overset{2}{\text{O}} \right)_n$ $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	C1s			O1s	
	1	2	3	1	2
Энергия связи, эВ	285.00	286.98	289.06	532.25	533.66

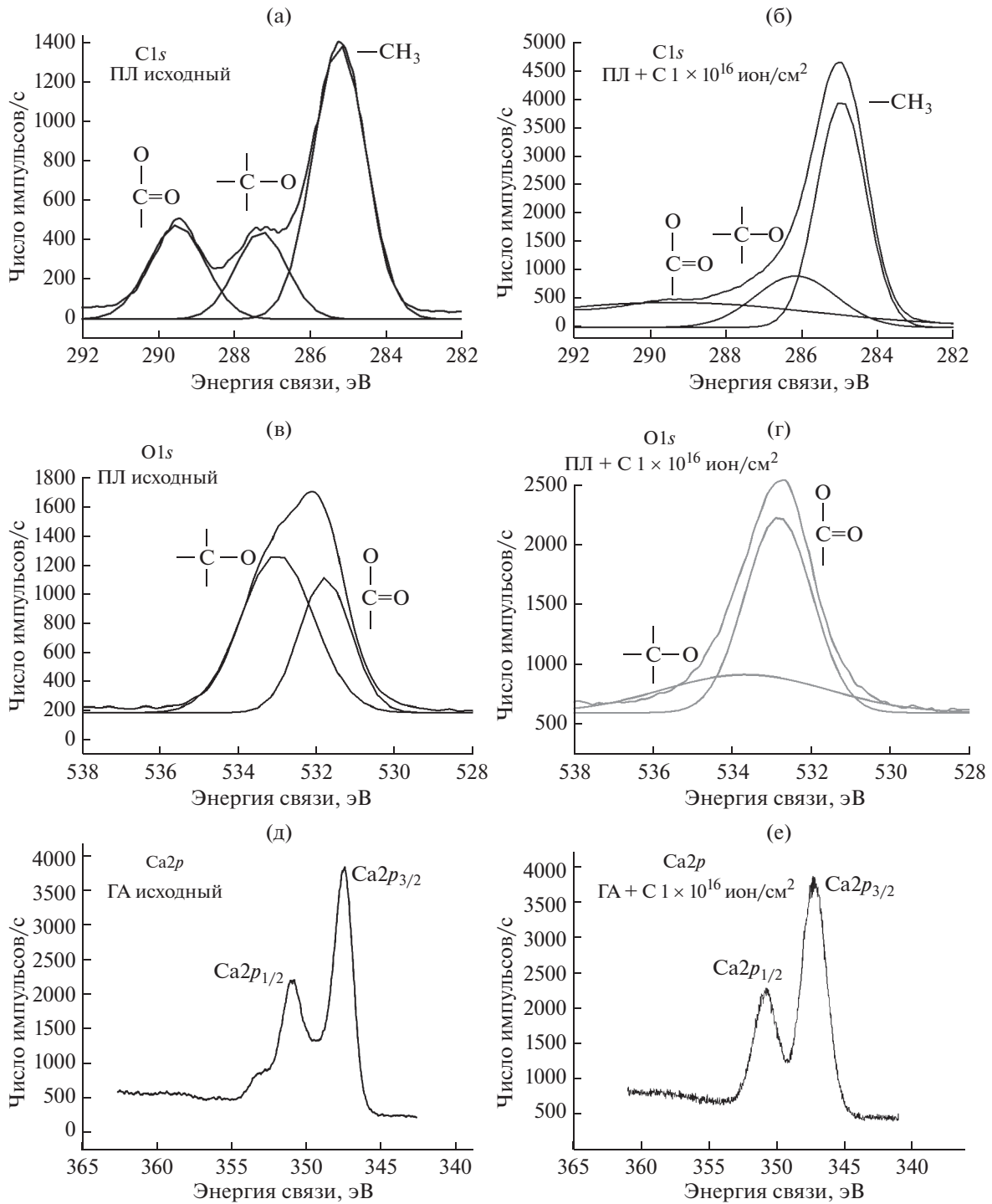


Рис. 2. РФЭ-спектры образцов: а – линии C1s исходного ПЛ, б – линии C1s ПЛ + C 1×10^{16} ион/см², в – линии O1s исходного ПЛ, г – линии O1s ПЛ + C 1×10^{16} ион/см², д – линии Ca2p исходного ГА, е – линии Ca2p ГА + C 1×10^{16} ион/см², ж – линии P2p исходного ГА, з – линии P2p ГА + C 1×10^{16} ион/см².

разцов ПЛ/ГА 80/20 содержат линии связей электронов на 1s-энергетическом уровне углерода, находящегося в трех координационных состояниях, соответствующих полилактиду (табл. 2).

В композите ПЛ/ГА 80/20 после имплантации углерода с дозой 1×10^{16} ион/см² в 1.9 раз увеличивается площадь пика углерода C1s в координации CH₃-CH-, площадь пика углерода C1s в коорди-

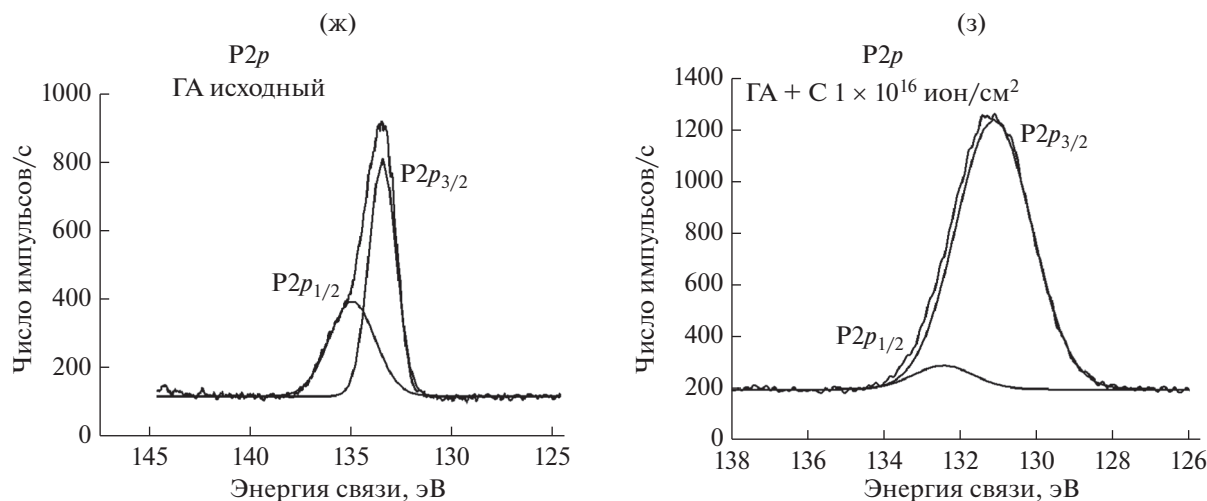


Рис. 2. Окончание

рации $-\text{CH}-\text{C}-$ уменьшается в 1.2 раза и площадь пика углерода $\text{C}1\text{s}$ в координации $-\text{C}=\text{O}$ уменьшается в 1.1 раз. Также в композите после имплантации ионами углерода уменьшается площадь пика углерода $\text{C}1\text{s}$ в координации $-\text{C}=\text{O}$ в 1.5 раз, а площадь пика углерода $\text{C}1\text{s}$ в координации $-\text{CH}-\text{C}-$ увеличивается в 3.2 раза. Установлено, что соотношение атомных концентраций Ca/P в композите ПЛ/ГА 80/20 не претерпевают значительных изменений после ионно-лучевой обработки.

Смачиваемость поверхности

Известно, что характеристики смачиваемости играют огромную роль в биохимических процессах, протекающих на границе костная ткань-жидкость живого организма. Измерения краевого уг-

ла смачивания поверхности ПЛ проводили методом лежащей капли при контакте с тремя жидкостями: вода, глицерин и этиленгликоль. Максимальное значение краевого угла смачивания при контакте с водой и этиленгликолем наблюдается для образца, модифицированного ионами углерода с экспозиционной дозой облучения 1×10^{16} ион/см², и составляет 84° и 54° соответственно. При контакте с глицерином для образца, обработанного ионами углерода, наблюдается незначительное снижение краевого угла с 71° до 69° (рис. 4а, 4в). В целом, можно отметить, что материал после ионной имплантации становится более гидрофобным.

Гидроксиапатит является влаговпитывающим материалом, поэтому измерение краевого угла на его поверхности проводили за первые три секун-

Таблица 3. Соотношение атомных концентраций элементов, поверхностная энергия и ее составляющие для образцов ПЛ, ГА, ПЛ/ГА 80/20

Обозначение	Соотношение атомных концентраций элементов, ат. %		Поверхностная энергия, мН/м		
	C/O	Ca/P	Полярная	Дисперсионная	Общая
ПЛ исходный	0.78	—	31.16 ± 1.07	5.15 ± 0.38	36.30 ± 1.45
ПЛ + C 1×10^{15} ион/см ²	—	—	10.69 ± 0.40	13.87 ± 0.45	24.56 ± 0.85
ПЛ + C 1×10^{16} ион/см ²	2.14	—	4.29 ± 0.31	28.87 ± 0.97	33.16 ± 1.29
ГА исходный	—	1.33	79.40 ± 3.99	1.01 ± 0.15	80.96 ± 4.04
ГА + C 1×10^{15} ион/см ²	—	—	75.17 ± 1.53	6.24 ± 1.22	81.41 ± 1.94
ГА + C 1×10^{16} ион/см ²	—	1.00	30.62 ± 3.75	8.19 ± 0.90	38.81 ± 4.07
ПЛ/ГА исходный	—	1.19	19.88 ± 1.07	12.85 ± 0.79	32.73 ± 1.86
ПЛ/ГА + C 1×10^{15} ион/см ²	—	—	12.48 ± 0.49	13.47 ± 0.49	25.95 ± 0.98
ПЛ/ГА + C 1×10^{16} ион/см ²	—	1.14	16.02 ± 0.82	10.84 ± 0.63	26.87 ± 1.45

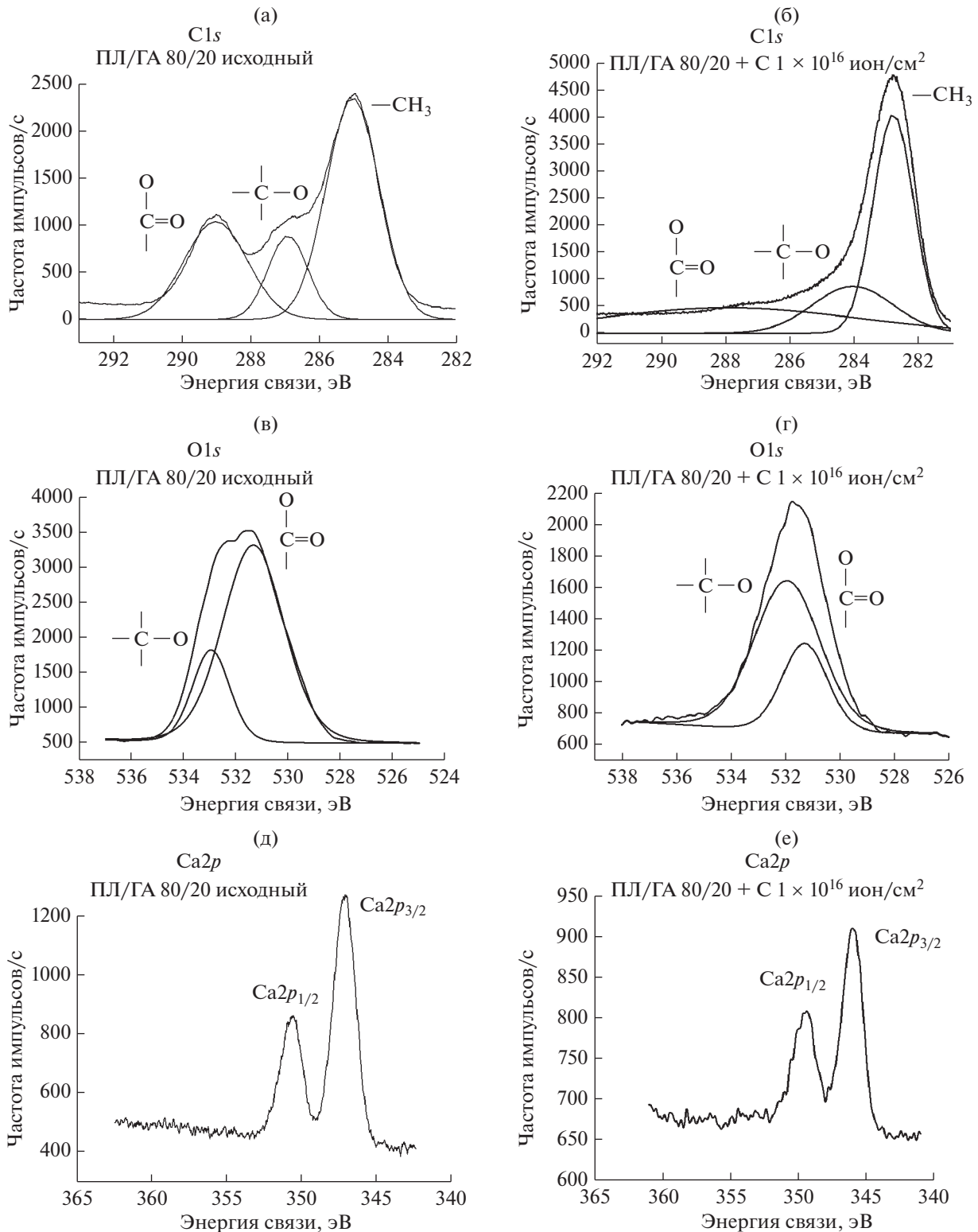


Рис. 3. РФЭ-спектры образцов: а – линии C1s исходного ПЛ/ГА, б – линии C1s ПЛ/ГА + C 1×10^{16} ион/см², в – линии O1s исходного ПЛ/ГА, г – линии O1s ПЛ/ГА + C 1×10^{16} ион/см², д – линии Ca2p исходного ПЛ/ГА, е – линии Ca2p ПЛ/ГА + C 1×10^{16} ион/см², ж – линии P2p исходного ПЛ/ГА, з – линии P2p ПЛ/ГА + C 1×10^{16} ион/см².

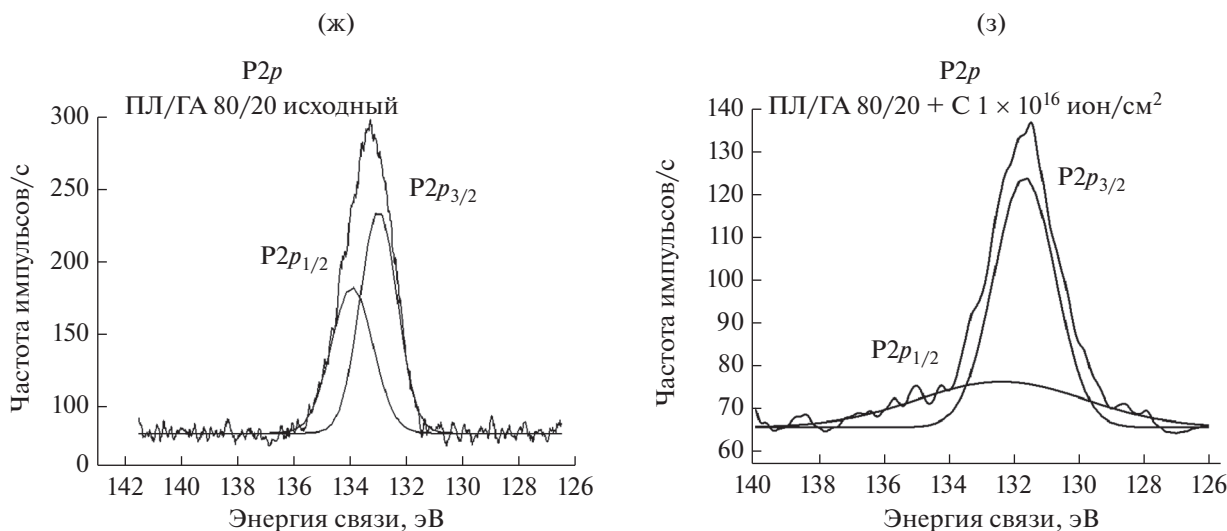


Рис. 3. Окончание

ды нанесения капли и брали средние значения. Тем не менее, удалось проследить устойчивую тенденцию к увеличению краевого угла при смачивании гидроксиапатита водой после ионной имплантации с увеличением дозы облучения с 47° до 86° (рис. 4а). В исходном состоянии ГА является олеофобным материалом, краевой угол смачивания глицерином составляют 102° (рис. 4б). При смачивании глицерином значения краевого угла для облученных образцов ГА незначительно отличаются от исходного. При смачивании образцов ГА этиленгликолем наблюдается линейная тенденция к уменьшению краевого угла с увеличением дозы облучения с 63° до 40°, следовательно, гидрофильность материала повышается (рис. 4в).

Значения краевого угла смачивания композиционного материала на основе полилактида и гидроксиапатита в соотношении 80 : 20 идентичны значениям для чистого полилактида. Наблюдаются такие же тенденции изменения характеристик смачиваемости: краевой угол незначительно увеличивается при контакте со всеми жидкостями (вода, глицерин, этиленгликоль) (рис. 4а–4в). После облучения композита ПЛ/ГА 80 : 20 ионами углерода значения краевого угла при смачивании всеми тремя жидкостями изменяются: для воды с 69° до 77°, глицерина с 73° до 77°, этиленгликоля с 47° до 51° (рис. 4а–4в).

Поверхностная энергия содержит две компоненты: дисперсионную (силы Ван-дер-Ваальса, другие неспецифические взаимодействия) и полярную (сильные взаимодействия атомов поверхности с адсорбируемыми молекулами жидкости и водородные связи). Установлено, что имплантация образцов ПЛ ионами углерода приводит к снижению полярной и повышению дисперсионной составляющей, при этом общая поверх-

ностная энергия ПЛ уменьшается с увеличением дозы облучения с 36 до 33 мН/м (табл. 3).

Необходимо отметить, что общая поверхностная энергия гидроксиапатита уменьшается с увеличением дозы облучения ионами углерода с 81 до 39 мН/м, этот процесс сопровождается ростом дисперсионной составляющей и уменьшением полярной компоненты (табл. 3). Установлено, что после имплантации ионами углерода полярная и дисперсионная компоненты поверхностной энергии композита ПЛ/ГА 80/20 уменьшаются (табл. 3), при этом общая поверхностная энергия также снижается с 33 до 27 мН/м.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен комплекс исследований по влиянию имплантации ионами углерода с экспозиционными дозами облучения 1×10^{15} и 1×10^{16} ион/см² на свойства полилактида, гидроксиапатита и композита на их основе с массовым соотношением компонентов 80 : 20. Показано, что поверхностное воздействие ионами углерода влияет на физико-химические характеристики (элементный состав, смачиваемость) и, соответственно, на энергетическое состояние поверхности материалов.

По результатам ИК-спектроскопии после ионной имплантации в спектрах полилактида наблюдаются характерные для данного материала полосы ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$). В ИК-спектрах ГА присутствуют характерные для него линии, соответствующие валентным колебаниям ортофосфорных групп PO_4^{3-} . При этом после имплантации ионами углерода наблюдается снижение интенсивности всех линий как для полилактида, так и для композита на их основе,

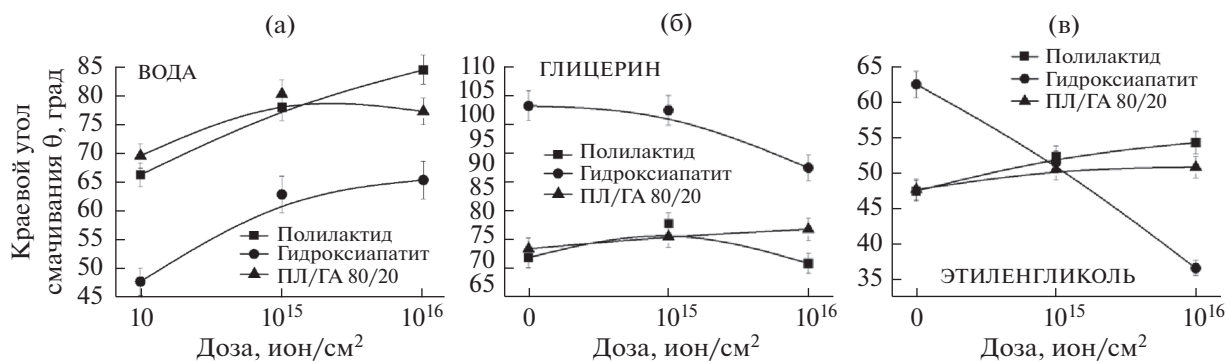


Рис. 4. Краевые углы смачивания ПЛ, ГА и композита ПЛ/ГА при контакте с водой (а), глицерином (б), этиленгликолем (в).

что обусловлено процессами сшивки. По результатам РФЭС установлено, что площадь полосы $-C=O$ увеличивается в 1.6 раз, что связано с процессами деструкции и окисления в условиях ионной имплантации. Вероятно, при ионной имплантации происходят одновременные процессы деструкции и сшивки полимерных макромолекул.

После имплантации ионов углерода смещений по энергиям связи или появления новых полос в спектрах C1s и O1s не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии новых химических связей между исходными компонентами материала и внедряемыми примесями в процессе ионной имплантации. Показано, что ионная имплантация влияет на стехиометрию гидроксиапатита, что обусловлено деструкцией приповерхностных слоев материалов.

Обработка ионными пучками способствует изменению смачиваемости поверхности полимерных и композиционных материалов как полярными (вода, этиленгликоль), так и неполярными жидкостями (глицерин). Установлено, что после внедрения ионов углерода в полилактид, гидроксиапатит и композит ПЛ/ГА 80/20 наблюдается линейная тенденция к росту краевого угла при смачивании всеми тремя жидкостями с увеличением дозы облучения. Повышение краевого угла смачивания сопровождается снижением общей поверхностной энергии для всех материалов после имплантации. Уменьшение общей поверхностной энергии происходит за счет изменения соотношения ее компонент: полярная составляющая поверхностной энергии уменьшается, а дисперсионная компонента становится доминантной. Снижение значений свободной поверхностной энергии после внедрения ионов углерода, вероятно, связано с процессами деструкции в приповерхностных слоях материалов. Таким образом, материалы после ионной имплантации приобретают гидро- и олеофобные свойства.

БЛАГОДАРНОСТИ

Статья написана в рамках научного проекта, выполненного при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hu Y., Daoud W.A., Cheuk K.K.L., Lin C.S.K. // *Materials*. 2016. V. 9. № 3. P. 133.
2. Sviridov D.V. // *Chemical Problems of The Development of New Materials and Technologies*. 2003. V. 1. P. 88.
3. Popok V.N. // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2012. V. 30. P. 1.
4. Chapiro A. *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*. London: Interscience, 1962.
5. Charlesby A. *Radiation Chemistry Principles, Applications*. N.Y.: VCH, 1987.
6. Mark H.F. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Lincolnshire: Wiley, 1986. V. 4
7. Lovinger A.J. // *ACS Symp. Ser.* 1991. V. 475. Ch. 6. P. 84.
8. Pionteck J., Hu J., Pompe G., Albrecht V., Schulze U., Borsig E. // *Polymer*. 2000. V. 41. P. 7915.
9. Ichikawa T. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. 1995. V. 105. P. 150.
10. Sokullu E., Ersoy F., Öztarhan A., Brown I. G. // *Anatomy*. 2015. V. 9. P. 135.
11. Schiller T.L., Sheeja D., McKenzie D.R., McCulloch D.G., Lau D.S.P., Burn S., Tay B.K. // *Surf. and Coat. Technol.* 2004. V. 177. P. 483.
12. Pukhova I.V., Savkin K.P., Laput O.A., Lytkina D.N., Botvin V.V., Medovnik A.V., Kurzina I.A. // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 422. P. 856.
13. Степанов А.Л. // *Журн. технич. физ.* 2004. Т. 74. № 2. С. 1.
14. Shapovalova Y., Lytkina D., Rasskazova L., Filimoshkin A., Korotchenko N., Kurzina I., Kzhyshkowska J. Zhuk I., Gudima A. // *Key Eng. Mater.* 2016. V. 683. P. 475.
15. Коротченко Н.М., Рассказова Л.А. РФ Патент 2507151, 2014.

16. *Brown I.G.* // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1985. V. 32. № 5. P. 1723.
17. *Курзина И.А., Пухова И.В., Савкин К.П.* // Известия высших учебных заведений: Физика. 2016. Т. 59. № 9/3. С. 252.
18. *Mark J.E.* Physical Properties of Polymers. Handbook. N.Y.: Springer, 2007.
19. *Owens D., Wendt R.* // J. Appl. Polym. Sci. 1969. V. 13. P. 1741.
20. *Миронюк А.В., Придатко А.В., Сиволапов П.В., Сви-дерский В.А.* // Восточно-Европейский журн. передовых технологий. 2014. Т. 1. № 6. С. 23.
21. *Beamson G., Briggs D.* High Resolution XPS of Organic Polymers. Chichester: Wiley, 1992.
22. *Рассказова Л.А.* Технология получения магний- и кремний-модифицированных гидроксиапатитов и биорезорбируемых композиционных материалов с использованием полимеров молочной кислоты. Дисс. ... канд. тех. наук. Томск: ТТГУ, 2015. 137 с.

Effect of Carbon Ion Implantation on Surface Physical and Chemical Properties of Poly(lactic Acid), Hydroxyapatite and Composite Material Based on Them

O. A. Laput^{1, *}, D. A. Zuza^{1, 2, **}, I. V. Vasenina^{1, 3, *}**

¹*National Research Tomsk State University, Tomsk, 634055 Russia*

²*Institute of High Current Electronics SB RAS, Tomsk, 634055 Russia*

³*Lebedev Physical Institute RAS, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: olesyalaput@gmail.com*

***e-mail: zzdnl@yandex.ru*

****e-mail: ivpuhova@mail.ru*

The investigation of surface physicochemical properties of poly(lactic acid), hydroxyapatite and composite material based on them in the ratio of components 80/20 modified by carbon ions with exposure doses of 1×10^{15} , 1×10^{16} ion/cm² at an accelerating voltage of 20 kV is presented. The surface chemical composition of the samples was studied by infrared spectroscopy. The elemental composition of the surface was studied by X-ray photoelectron spectroscopy. According to the obtained results, simultaneous processes of destruction and cross-linking of polymer macromolecules have been established. To assess the wettability of the untreated and modified surface of the materials, the contact angle measurements and surface energy calculations were performed. It has been established that the carbon ion implantation leads to the hydrophobic properties of materials improvement; this process is accompanied by a decrease in free surface energy.

Keywords: poly(lactic acid), hydroxyapatite, composite materials, ion implantation, wettability, elemental composition.