

06

## Влияние плазменной модификации поверхности и стерилизации на оптические характеристики трековых мембран из полиэтилентерефталата

© Е.О. Филиппова, В.И. Корепанов, В.Ф. Пичугин

Томский политехнический университет,  
634050 Томск, Россия  
e-mail: katerinabosix@mail.ru

Поступило в Редакцию 3 октября 2019 г.  
В окончательной редакции 3 октября 2019 г.  
Принято к публикации 21 октября 2019 г.

Приведены сведения о влиянии плазменной модификации поверхности и процессов стерилизации на оптические характеристики трековой мембраны (ТМ) из полиэтилентерефталата (ПЭТФ). ТМ были получены путем облучения ПЭТФ пучком ионов  $^{40}\text{Ar}^{+8}$  и травления в 1.5 М растворе NaOH. Модификация ТМ проведена низкотемпературной плазмой, стерилизация — путем автоклавирования и гамма-излучением. ТМ из ПЭТФ характеризуются относительно низкой пропускающей и преломляющей способностями, что связано с появлением в ПЭТФ неоднородностей структуры, а также кристаллической структуры полимера. Воздействие плазмы и стерилизации уменьшило пропускающую способность ТМ, связанную с увеличением степени кристалличности и образованием артефактов мембраны.

**Ключевые слова:** трековая мембрана, полиэтилентерефталат, стерилизация, низкотемпературная атмосферная плазма, коэффициент пропускания.

DOI: 10.21883/JTF.2020.04.49093.325-19

### Введение

Трековая мембрана (ТМ) из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) хорошо себя зарекомендовала как материал, использующийся в хирургии глаукомы [1] и имеющий большой потенциал в хирургии роговицы [2,3]. Поверхность будущего кератоимплантата на основе трековой мембраны должна обладать высокими значениями гидрофильности и поверхностной энергии. Однако поверхность ТМ на основе ПЭТФ обладает гидрофобными свойствами и небольшим значением поверхностной энергии ( $\sim 32 \text{ мДж/м}^2$ ). Одним из способов улучшения указанных параметров является воздействие атмосферной низкотемпературной плазмы. Преимуществом плазменной обработки является малая глубина проникновения ее частиц в материал без значительной тепловой нагрузки [4–6]. Известно, что воздействие на поверхность ряда органических материалов, полипропилена, политерефталата, а также непредельных каучуков, азотной или азотсодержащей плазмой приводит к образованию азотсодержащих групп в поверхностном слое полимера, что повышает биосовместимость поверхности, а также увеличивает смачиваемость, сохраняющуюся в течение длительного времени [4–6].

Медицинские имплантаты в обязательном порядке подвергаются процедуре стерилизации ионизирующим излучением или автоклавированием [7].

Мембраны, как кератоимплантанты, должны обладать высокими оптическими свойствами: светопропусканием, отсутствием рассеяния света и другими. Однако моди-

фикация в плазме и стерилизация могут привести к деградации оптических свойств и ограничить применение материала в медицине.

Цель настоящей работы — исследование влияния плазменной модификации поверхности и процессов стерилизации на оптические характеристики ТМ из ПЭТФ.

### 1. Материалы и методы исследования

ТМ из ПЭТФ были получены облучением полимерной пленки пучком ионов  $^{40}\text{Ar}^{+8}$  с максимальной энергией 41 MeV и последующим химическим травлением в 1.5 М растворе NaOH при температуре 72–82°C.

Модификация поверхности ТМ проводилась низкотемпературной плазмой атмосферного давления со следующими параметрами: мощность —  $2 \text{ Вт/см}^2$ , частота — 5 kHz, температура поверхности — 40°C, скорость потока воздуха — 1 л/мин, время воздействия плазмы — 30, 60, 90 с [8].

Стерилизация паром производилась с помощью парового автоматического стерилизатора ГПа-10 ПЗ в двух режимах: 130–132°C при давлении 0.2 МПа–5 мин; 120–121°C при давлении 0.11 МПа–20 мин. Режимы автоклавирования нормированы согласно ГОСТ Р ИСО 13683–2000.

Для лучевой стерилизации трековых мембран использовалось гамма-излучение радионуклида  $^{60}\text{Co}$ , проведенное на установке „Исследователь“ с цилиндрической рабочей камерой. Использовались два уровня воздействия  $\gamma$ -излучения — 1 kGy (Si) и 10 kGy (Si), что

соответствует нижнему и верхнему пределам диапазона доз, используемых при стерилизации ионизирующим излучением.

После обработки ТМ проводилось комплексное исследование мембран: топография поверхности, спектры ИК-поглощения, степень кристалличности, их оптические свойства (коэффициент преломления  $n(\lambda)$ , коэффициент пропускания  $\tau(\lambda)$ ). Коэффициент преломления  $n(\lambda)$  определялся по методике, описанной в работах [9,10].

Топография поверхности исследовалась на комплексном корреляторе оптических, спектральных и топографических свойств поверхности объектов „Centaur HR“ и микроскопе Hitachi S3400N Type II. Профиль шероховатости поверхности строился с точностью до 1 nm в программе Gwyddion. Расчет параметров шероховатости, описывающих топографию поверхности, проводился согласно ГОСТ 2789–73 и ISO 4287:1997. Для количественной оценки шероховатости поверхности использовались трехмерные параметры  $S_a$ ,  $S_q$ , где  $S_a$  — среднее арифметическое отклонение поверхности (средняя высота по 3D-зоне);  $S_q$  — среднеквадратичное отклонение поверхности от базовой плоскости.

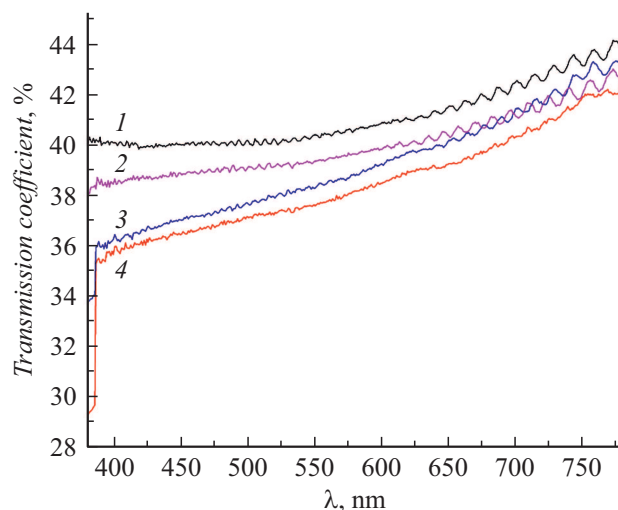
Для определения степени кристалличности полимера была проведена дифференциальная сканирующая калориметрия на совмещенном ТГА/ДСКА анализаторе SDT Q600. Расчет степени кристалличности проводился согласно методике, представленной в [11]. Измерения ИК — спектров ТМ производились с помощью ИК фурье-спектрометра Nicolet 5700.

Спектры пропускания и поглощения ТМ в видимой области были измерены с помощью спектрофотометра СФ–256УВИ (Россия) в диапазоне длин волн (380–1000) nm. Для уменьшения влияния неоднородности ТМ и приближения к реальным условиям эксплуатации образцы помещались на внутреннюю стенку кюветы, заполненной выделенной в асептических условиях *ex tempore* внутриглазной жидкостью кроликов породы Шиншилла.

## 2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры пропускания исходных ТМ и ТМ после плазменной обработки. Согласно полученным данным, коэффициент коллимированного пропускания  $\tau(\lambda)$  исходных ТМ находится в пределах 40–44.2%. Плазменная обработка приводит к уменьшению коэффициента коллимированного пропускания ТМ на 2–5%. В спектрах пропускания при  $\lambda > 620$  nm видна характерная колебательная структура пропускания, обусловленная интерференционными явлениями ТМ (рис. 1).

Для успешного использования полимеров в качестве оптических сред в хирургии роговицы необходимо значение коэффициента преломления  $n$ , равное 1.5 [12]. Повышение преломляющей способности материала достигается тем, что в мономеры полимера вводят эле-

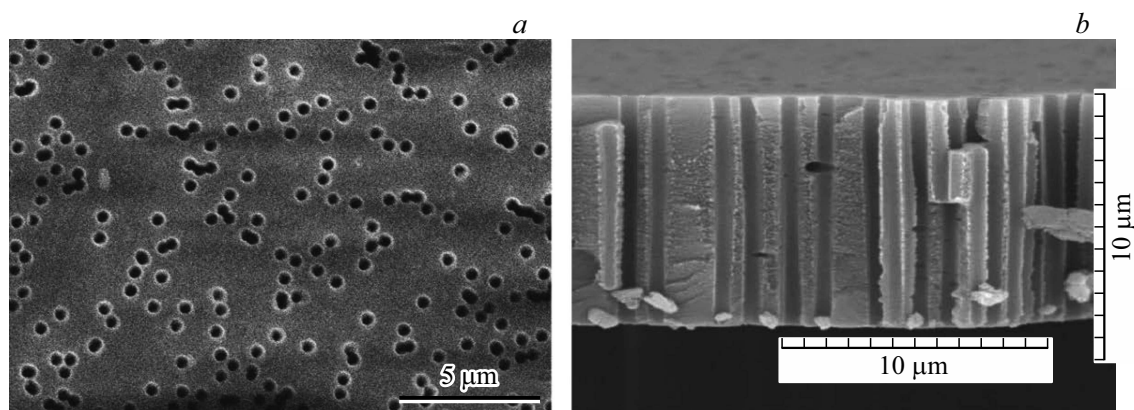


**Рис. 1.** Спектр пропускания трековых мембран после плазменной обработки: 1 — исходные мембраны, 2 — после плазменной обработки (30 с), 3 — после плазменной обработки (60 с), 4 — после плазменной обработки (90 с).

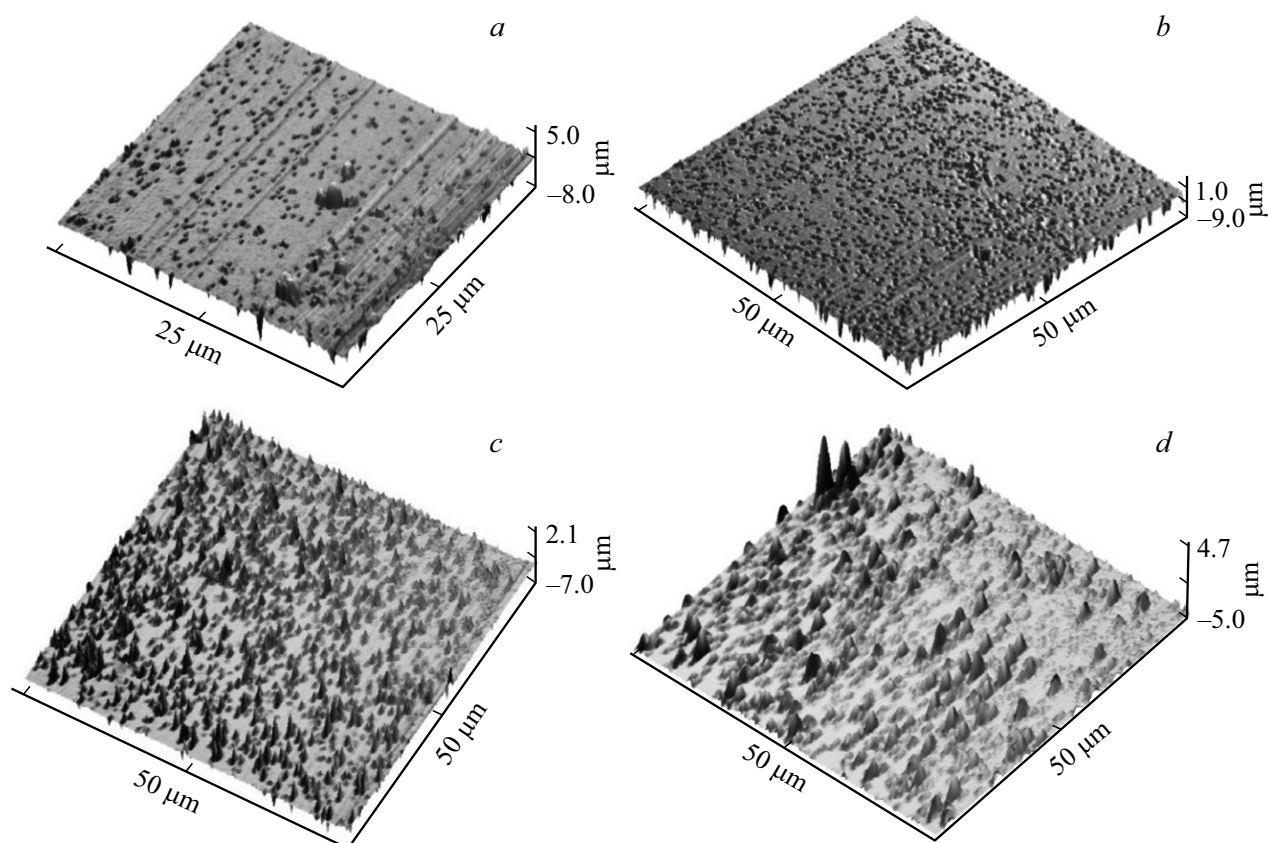
менты с высокой молекулярной рефракцией, такие как ароматические соединения, карбоксильные группы, соединения Br, Cl [13]. На значение показателя преломления может оказывать влияние также оптическая неоднородность материала [12]. В случае волновых aberrаций, обусловленных неоднородностью структуры, термоупругими напряжениями, свилями (прозрачными дефектами) вещества, показатель преломления пленок ПЭТФ приобретает неоднородный характер и имеет невысокие значения [12].

Показатель преломления ТМ, определенный нами из оптических измерений по методике, представленной в [9,10], до и после плазменной обработки при всех значениях  $\lambda$  оказался равным  $n = 1.255 \pm 0.1$ , т.е. относительно низкое значение по сравнению с пленкой ПЭТФ, у которой  $n = 1.6$  [12–14]. Это, по-видимому, связано с появлением в пленке ПЭТФ в процессе создания мембраны неоднородностей структуры в виде пор и свилей. На рис. 2 представлено электронно-микроскопическое изображение элемента ТМ из ПЭТФ, где видны достаточно равномерно распределенные по поверхности поры со средним диаметром  $0.5 \mu\text{m}$  и поверхностной плотностью  $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ . Сечение ТМ, представленное на рис. 2, *b*, иллюстрирует цилиндрическую форму сквозных пор.

Топография поверхности мембраны играет особую роль при ее взаимодействии с живой тканью и во многом определяет оптические характеристики ТМ. Расчеты параметров шероховатости показали значительное (в 9 раз) увеличение параметров ТМ при плазменной обработке как результат образования артефактов в виде многочисленных хаотично распределенных мелких неровностей конусообразной формы высотой более 100 nm (рис. 3). Плотность таких образований



**Рис. 2.** Электронно-микроскопическое изображение трековой мембраны: *a* — поверхность трековой мембраны, *b* — скол трековой мембраны.



**Рис. 3.** Топография поверхности трековых мембран исходных (*a*), после плазменной модификации: время обработки 30 (*b*), 60 (*c*), 90 с (*d*).

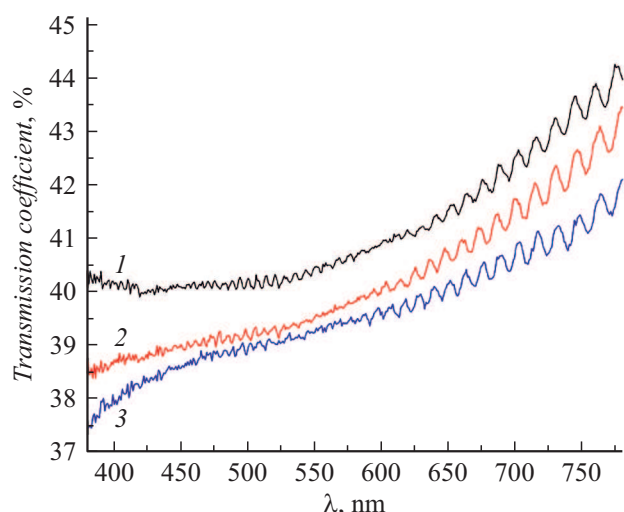
достигает  $2.43 \mu\text{m}^{-2}$  при времени воздействия плазмы в течение 30 с.

Среднее значение параметра шероховатости  $S_a$  исходных ТМ составляет  $0.03 \mu\text{m}$ . Плазменная обработка ТМ приводит к дальнейшему увеличению параметра шероховатости поверхности  $S_a$  в 9 раз, составив  $0.28 \mu\text{m}$ .

Развитие рельефа поверхности после плазменной обработки с увеличением ее параметров шероховатости

способствует снижению коэффициента коллимированного пропускания ТМ.

Плазменная обработка влияет также на кристаллизацию материала. Степень кристалличности исходной ТМ составила 4191%, после плазменной обработки в течение 30 с — 43.55%. Образование кристаллического состояния полимера зависит от способности полимерных молекул выстраиваться в упорядоченные структуры [15].



**Рис. 4.** Спектр пропускания ТМ: 1 — исходная мембрана, 2 — после  $\gamma$ -стерилизации (доза облучения 1 kGy), 3 — после  $\gamma$ -стерилизации (доза облучения 10 kGy).

При кристаллизации полимера образуются анизотропные структуры — сферолиты, размером более 100 nm, вносящие основной вклад в рассеяние света и являющиеся одной из главных причин недостаточности прозрачности материала [12,16]. Интенсивность рассеянного света снижается с уменьшением степени кристалличности и среднего размера сферолитов. Таким образом, возможное образование сферолитов в структуре полимера в результате плазменной обработки также способствует снижению коэффициента пропускания  $\tau(\lambda)$ .

Показатель преломления и показатель поглощения, как оптические постоянные, входят в число фундаментальных характеристик вещества наряду с химическим составом, плотностью полимера, и напрямую зависят от изменения состава или структуры материала [18–23]. Так, полимеры, в структуре которых преобладают карбоксильные группы, имеют больший

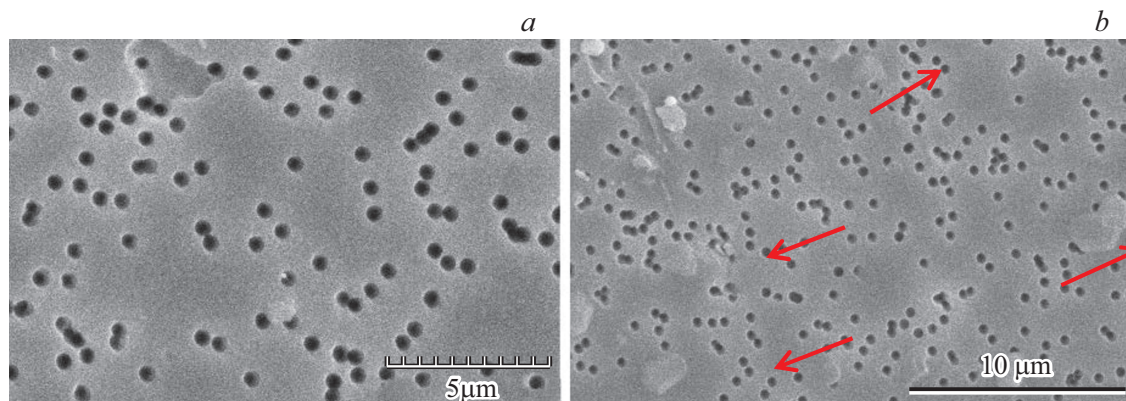
коэффициент поглощения в области, близкой к УФ части спектра [18].

Измерения ИК спектров свидетельствует о том, что воздействие плазмы приводит к уменьшению амплитуды полос поглощения ТМ при 1712, 1241 и 1093  $\text{cm}^{-1}$ , которые связаны с неполярными (C=C, C=O) функциональными группами в приповерхностном слое мембраны. Таким образом, результаты ИК спектроскопии свидетельствуют об уменьшении количества неполярных (гидрофобных) функциональных групп (C=C, C=O) после воздействия низкотемпературной плазмы. Предположительно, воздействие плазмы способствует деструкции полимерных цепей поверхности ТМ, находящихся в аморфной фазе, формированию в местах разрыва связей C–O- и C–C-групп [8]. Это сказывается на увеличении шероховатости материала и снижению коэффициента коллимированного пропускания  $t(\lambda)$ .

Коэффициент коллимированного пропускания ТМ после стерилизации  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$  спектра видимого излучения находится в пределах 37–43%, что в среднем на 3% меньше  $t(\lambda)$  исходных мембран (рис. 4). Вид спектральных кривых  $t(\lambda)$  зависит от дозы облучения [17]: с увеличением дозы уменьшаются значения  $t(\lambda)$ , причем наибольшее влияние дозы на вид кривых отмечено ближе к красной области спектра (рис. 4).

Коэффициент коллимированного пропускания ТМ после паровой стерилизации находится в пределах 37.5–42% при режиме стерилизации (стерилизация при 120–121°C) и 39.9–42.5% (стерилизация при 130–132°C). Интерференционная картина коэффициента пропускания ТМ после автоклавирования как и в случае с мембранами после  $\gamma$ -стерилизации наблюдалась при  $\lambda = 580$  nm.

Результаты растровой электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии показали появление на поверхности ТМ артефактов овальной формы высотой (300–400) nm, средним диаметром 3.0  $\mu\text{m}$ , плотностью 0.007  $\mu\text{m}^{-2}$ , в результате паровой стерилизации, и дефектов неправильной формы глубиной (3.5–4.0)  $\mu\text{m}$  в результате  $\gamma$ -облучения (рис. 5).



**Рис. 5.** Электронно-микроскопическое изображение поверхности ТМ после стерилизации  $\gamma$ -излучением дозой 1 kGy (b) и паровой стерилизации ( $T = 120^\circ\text{C}$ ).

Средние значения параметров шероховатости трековых мембран до и после стерилизации

Образец ТМ	$S_a, \mu\text{m}$	$S_q, \mu\text{m}$
Исходная	0.03	0.0375
Плазма30	0.1; $p < 0.0001$	0.2; $p < 0.0001$
Гамма 1 kGy	0.03; $p > 0.05$	0.05; $p > 0.05$
Гамма 10 kGy	0.03; $p > 0.05$	0.05; $p > 0.05$
Пар120	0.05; $p < 0.002$	0.09; $p < 0.02$
Пар130	0.06; $p < 0.01$	0.1; $p < 0.02$

Примечание. Пар120, Пар130 — после паровой стерилизации при  $T = 120^\circ\text{C}$  ( $P = 0.11\text{ МПа}$ ) и  $T = 130^\circ\text{C}$  ( $P = 0.2\text{ МПа}$ ) соответственно; Плазма30 — после плазменной модификации поверхности; Гамма 1, 10 kGy — после  $\gamma$ -стерилизации в дозе 1 и 10 kGy соответственно. Приведенные данные — средние величины;  $p$  — уровень статистической значимости различий по сравнению с исходными мембранами.

Расчеты параметров шероховатости показали, что воздействие  $\gamma$ -лучей на исходную ТМ не оказывает существенного влияния на значение  $S_a$  в отличие от плазменной обработки (см. таблицу). Паровая стерилизация увеличивает значение  $S_a$  на 40% по сравнению с исходными образцами ( $p < 0.05$ ).

Степень кристалличности ТМ из ПЭТФ после паровой стерилизации составляет 41.71%, после  $\gamma$ -стерилизации — 43.71%, что на 2% больше кристалличности исходных мембран.

Полученные результаты свидетельствуют о заметном влиянии  $\gamma$ -лучей на кристалличность ТМ в отличие от паровой стерилизации, которая вносит вклад только в изменение поверхностных свойств ТМ без вовлечения структуры полимера в целом. Механизм подобного  $\gamma$ -воздействия связан с разрывом связей полимера с последующей перестройкой цепей и укладывании их в более упорядоченную кристаллическую структуру, что являлось причиной снижения коэффициента коллимированного пропускания ТМ( $\lambda$ ) мембран. Механизм воздействия паровой стерилизации на оптические свойства ТМ связан в первую очередь с образованием овальных артефактов на поверхности мембраны, являющиеся следствием деформации тонкой пленки под действием горячего пара.

## Выводы

ТМ из ПЭТФ характеризуются относительно низким светопропусканием ( $\tau(\lambda)$  находится в пределах 40–44.2%) и низкой преломляющей способностями, что связано с появлением в пленке ПЭТФ в процессе создания мембраны неоднородностей структуры в виде пор и свилей, а также кристаллической структуры полимера.

Воздействие плазмы способствует деструкции полимерных цепей поверхности ТМ, находящиеся в аморфной фазе, формировании в местах разрыва связей С–О и С–С-карбокисильных групп, что сказывается на увели-

чении шероховатости материала, снижении коэффициента пропускания на (2–5)%.

Стерилизация способствует уменьшению пропускающей способности и увеличению показателя преломления ТМ из ПЭТФ, что связано в случае с  $\gamma$ -облучением — с разрывом связей полимера с последующей перестройкой цепей и укладывании их в более упорядоченную кристаллическую структуру, в отношении парового метода — с образованием артефактов в виде овальных выступов на поверхности мембраны, являющиеся иллюстрацией деформации тонкой пленки под действием горячего пара.

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, Федеральной целевой программы (соглашение № 14.575.21.0140, уникальный идентификатор RFMEFI57517X0140).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Рязанцева Т.В., Кравец Л.И., Елинсон В.М. // Перспективные материалы. 2012. № 3. С. 41–51.
- [2] Филиппова Е.О., Кривошеина О.И., Запускалов И.В. // Медицинский вестник Башкортостана. 2015. Т. 10. № 2. С. 137–139.
- [3] Filippova E.O., Pichugin V.F., Sokhoreva V.V. // Petroleum Chemistry. 2014. Vol. 54. N 8. P. 669–672.
- [4] Navaneetha Pandiyaraj K., Selvarajan V., Deshmukh R.R., Changyou Gao // Vacuum. 2009. Vol. 83. P. 332–339.
- [5] Chiper A., Apetroaiei N., Popa G. // J. Optoelectron. Advan. Mater. 2005. N 7(5). P. 2561–2570.
- [6] Nastuta A.V., Rusu G.B., Topala I., Chiper A.S., Popa G. // J. Optoelectron. Advan. Mater. 2008. Vol. 10. N 8. P. 2038–2042.
- [7] Subhashini Govindaraj, Meenakshi Sundaram Muthuraman // Intern. J. Chem. Tech. Research. 2015. Vol. 8. N 2. P. 897–911.
- [8] Филиппова Е.О., Карпов Д.А., Градобоев А.В., Сохорева В.В., Пичугин В.Ф. // Перспективные материалы. 2016. № 5. С. 1–13.
- [9] Брус В.В., Ковалюк З.Д., Марьянчук П.Д. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 8. С. 110–113.
- [10] Брус В.В., Солован М.Н., Майструк Э.В., Козарский И.П. // ФТТ. 2014. Т. 56. Вып. 10. С. 1886–1890.
- [11] Новак А.В., Новак В.Р. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. Вып. 19. С. 32–40.
- [12] Серова В.Н. Полимерные оптические материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2011. 284 с.

- [13] Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. 416 с.
- [14] Зуев Б.М., Утэй Б.И., Чистяков Е.В. // Высокомолекулярные соединения. 1980. Т. 22. № 7. С. 1523–1528.
- [15] Odian George. Principles of Polymerization. NY.: John Wiley & Sons, 1991. 839 p.
- [16] Сперантская Т.А., Тарупина Л.И. Оптические свойства полимеров. Л.: Химия, 1976. 136 с.
- [17] Митрофанов А.В., Карбань О.В., Сугоняко А., Любомска М. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009. № 7. С. 30–38.