

Модифицирование матриц из поли-L-молочной кислоты импульсным сильноточным электронным пучком

В.Л. Кудрявцева, Д.В. Пономарев
kudruavtseva.valeriya93@gmail.com

*Научный руководитель: доцент, к.ф.-м. н. С. И. Твердохлебов, ТПУ, ФТИ,
кафедра ТуЭФ*

Изделия из биополимеров находят широкое применение в реконструктивной и регенеративной медицине. Наиболее востребованным материалом для этих применений является поли-L-молочная кислота (PLLA) [1]. PLLA представляет собой кристаллический полимер со степенью кристалличности (около 37%), зависящей от молекулярного веса полимера и параметров его переработки. Одной из важнейших характеристик имплантатов из полимолочной кислоты является скорость их деградации, которая должна определенным образом коррелировать со скоростью формирования регенерируемой ткани [2]. Поэтому актуальной задачей является разработка способов регулирования скорости деградации.

Одним из путей модифицирования биополимеров является радиационная обработка, основанная, например, на воздействии электронного пучка. Использование электронного пучка позволяет менять степень кристалличности полимера, что дает возможность снизить реактогенность изделий и добиться оптимальной скорости деградации *in vivo*. В работе было проведено исследование изменения свойств матриц из поли-L-молочной кислоты (PLLA) под действием импульсного электронного пучка.

Материалы и методы. Трехмерные нетканые матрицы изготавливали из 4%-го раствора полимолочной кислоты (PLLA) в трихлорметане (Panreac) методом аэродинамического формования в турбулентном газовом потоке [3]. Для приготовления раствора использовали полилактид PURASORB® PL38 (Purac) с характеристической вязкостью 3,8 дл/г.

Модифицирование нетканых матриц проводили на импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500, разработанным в ТПУ под руководством профессора Г.Е. Ремнева. Параметры электронного пучка: энергия электронов до 550 кэВ, выведенный ток пучка до 12 кА, длительность импульса напряжения 60 нс на полувысоте, выведенная энергия электронного пучка за импульс до 180 Дж, диаметр пучка 5 см.

Образцы располагали в воздухе перед выходным окном ускорителя, обработку проводили электронным пучком, число импульсов N составляло 1, 2, 5 и 10. С целью минимального термического воздействия на полимер интервал между импульсами задавали около 1 минуты.

Поглощенную дозу определяли по изменению оптической плотности дозиметрической радиационно-чувствительной пленки (сополимер с феназиновым красителем) типа ПОР. Измерения вязкости проводили при 25°C с помощью ВПЖ-4 вискозиметра Оствальда с диаметром капилляра 0,37 мм. Фазовый анализ полученных пленок проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 6000S с вертикальным высокоточным гониометром. Образцы облучали монохроматическим Cu_{α} -излучением с длиной волны 1,54056 Å при следующих параметрах съемки: ускоряющее напряжение 40 кВ, ток пучка 30 мА, диапазон углов сканирования 7–35°,

шаг сканирования $0,03^\circ$, время набора сигнала 1 с. Расчет степени кристалличности исследуемых образцов проводили с использованием пакета программ POWDERCELL 2.4. Исследования морфологии поверхности матриксов до и после облучения электронным пучком проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Quanta 400 FEG с нанесением проводящего покрытия из золота. Морфологические характеристики матриксов измеряли по пяти изображениям, полученным с разных участков матрикса с увеличением в 100 и в 500 раз, с использованием программного обеспечения Image J 1.38.

Результаты и обсуждение. Одним из наиболее явных показателей деградации полимера является снижение молекулярной массы. Графики зависимости молекулярной массы образцов и степени кристалличности от поглощенной дозы представлены на рис. 1 и рис. 2, соответственно. Как видно из рис. 1, наблюдается сильное снижение молекулярной массы при увеличении поглощенной дозы, что указывает на разрыв цепи в молекуле PLLA. Кроме того, рис. 1 показывает, что уменьшение молекулярной массы происходит не равномерно: резкий спад наблюдается приблизительно до 20 кГр, при дальнейшем увеличении поглощенной дозы уменьшение молекулярной массы замедляется. Подобный результат объясняется тем, что деградация происходит в результате разных радиационных механизмов. При низких дозах, когда PLLA находится еще в аморфном состоянии, деградация происходит в основном за счет разрыва основной длинной цепи макромолекул на более короткие цепи. При более высоких дозах основной причиной деградации является реакция отщепления водорода, которая снижает молекулярный вес в значительно меньшей степени.

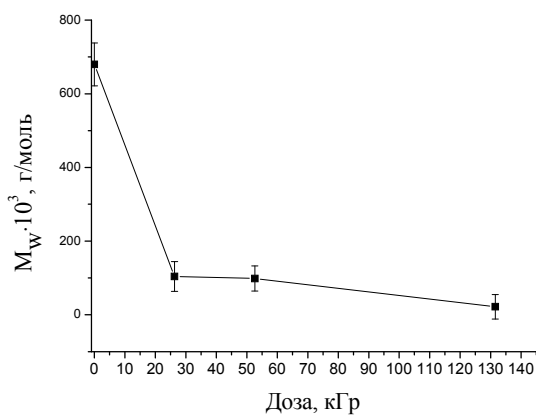


Рис. 1. Зависимость молекулярной массы PLLA матриксов от поглощенной дозы

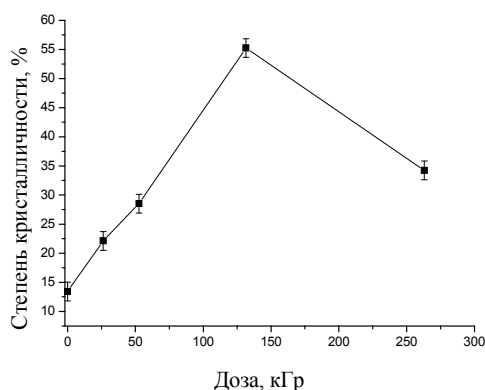


Рис. 2. Изменение степени кристалличности PLLA матриц в зависимости от поглощенной дозы

Изменения в кристаллической структуре PLLA исследовались методом рентгеновской дифракции. На рис. 3 представлены дифрактограммы исходных образцов и образцов, модифицированных импульсным электронным пучком. Об аморфности образца в исходном состоянии свидетельствует обширное гало в области $15 - 25^\circ$. Однако с увеличением поглощенной дозы проявляются интенсивные рефлексы, при углах 2θ равных $17, 19^\circ$, соответствующих отражению от кристаллографических плоскостей (200/110), (203). Такие изменения свидетельствуют об образовании кристаллических фаз полимера [4].

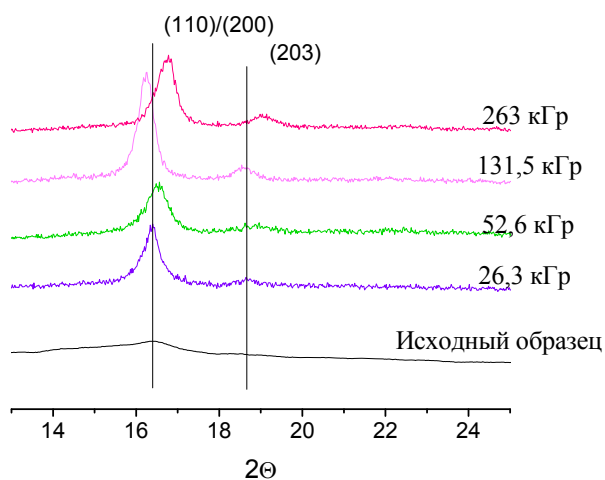
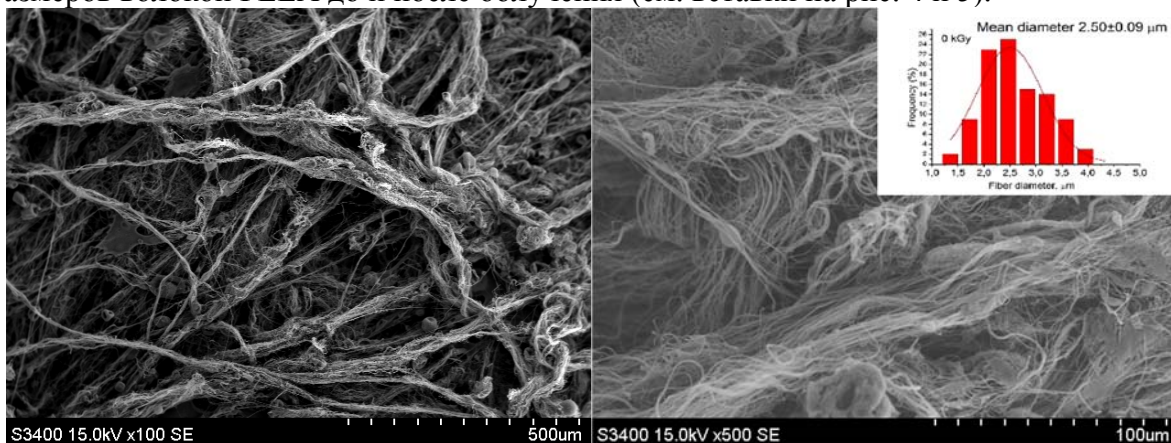


Рис. 3. Дифрактограмма исследуемых образцов

Как видно из рис. 2, при увеличении поглощенной дозы наблюдается увеличение кристалличности образцов, а при поглощенной дозе больше 150 кГр – снижение. Такая зависимость объясняется переориентацией коротких цепей PLLA при малых поглощенных дозах и рекомбинацией свободных радикалов в пределах кристаллических областей полимера, которая происходит при дальнейшем увеличении дозы [5]. Возможность образования кристаллического состояния полимера зависит от способности полимерных молекул выстраиваться в

упорядоченные структуры. Данный процесс проще осуществить коротким цепям макромолекул с меньшей степенью запутывания, нежели длинным. В связи с этим, при уменьшении молекулярной массы степень кристалличности PLLA очевидно увеличивается. При более высоких дозах плотно упакованная кристаллическая структура PLLA стимулирует свободные радикалы внутри кристаллических областей на рекомбинацию, что приводит к образованию более разветвленных и неоднородных цепей PLLA и кристалличность снова начинает снижаться.

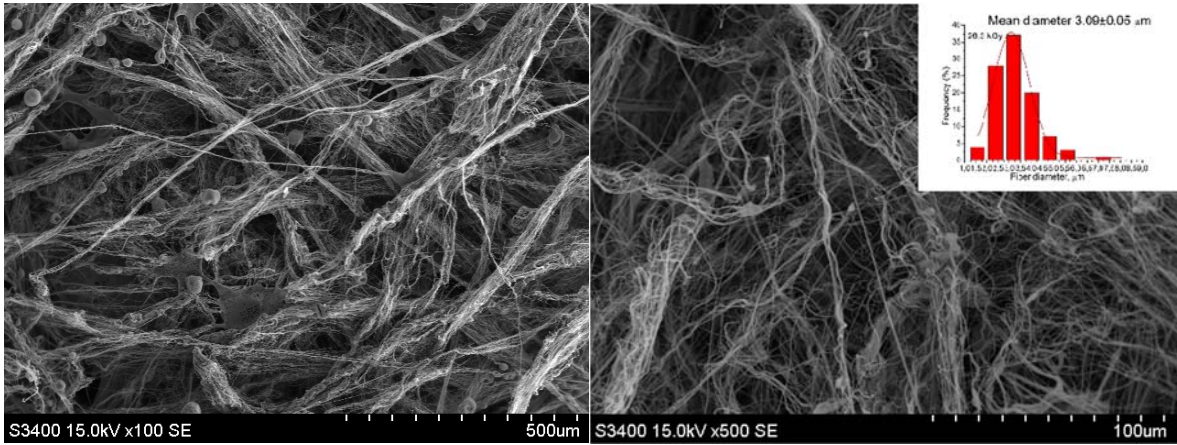
Исследуя изменение морфологии поверхности, можно установить ряд закономерностей в изменении ее структуры. Изображение исходной поверхности матрикса представлено на рис. 4. Как видно из рисунка, матриксы имеют довольно сложную пространственную структуру, в которой можно выделить низкоплотные жгуты с исходным средним диаметром (14 ± 2) мкм (см. рис. 4а), которые в свою очередь сформированы из пучков субмикронных волокон средним диаметром до ($2 \pm 0,3$) мкм (см. рис. 4б). На рисунке 5 приведены СЭМ изображения образцов, модифицированных импульсным электронным пучком. Для оценки влияния импульсного электронного пучка на морфологию PLLA матриксов и изменения размеров их структурных элементов были построены гистограммы распределения размеров волокон PLLA до и после облучения (см. вставки на рис. 4 и 5).



a

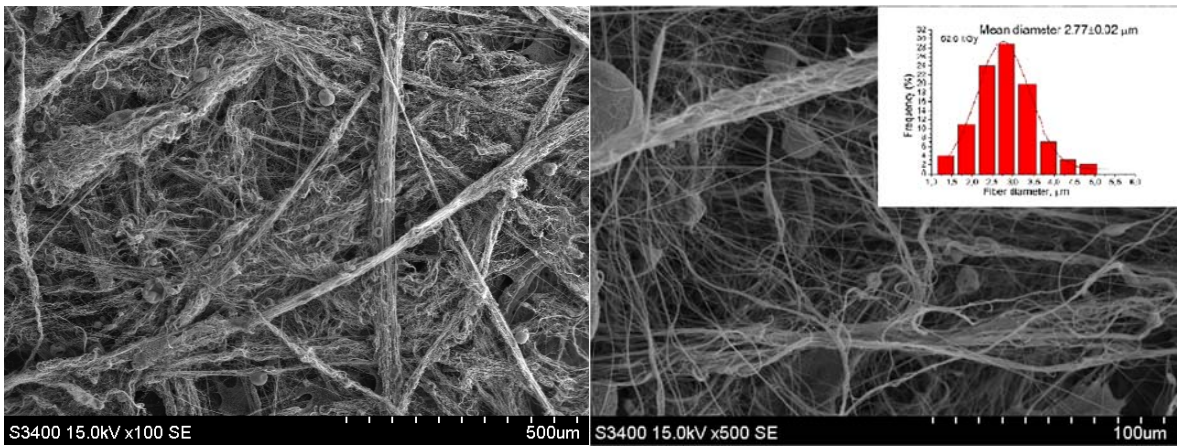
б

Рисунок 4 – СЭМ исходного образца с увеличением а) ×100 и б) × 500



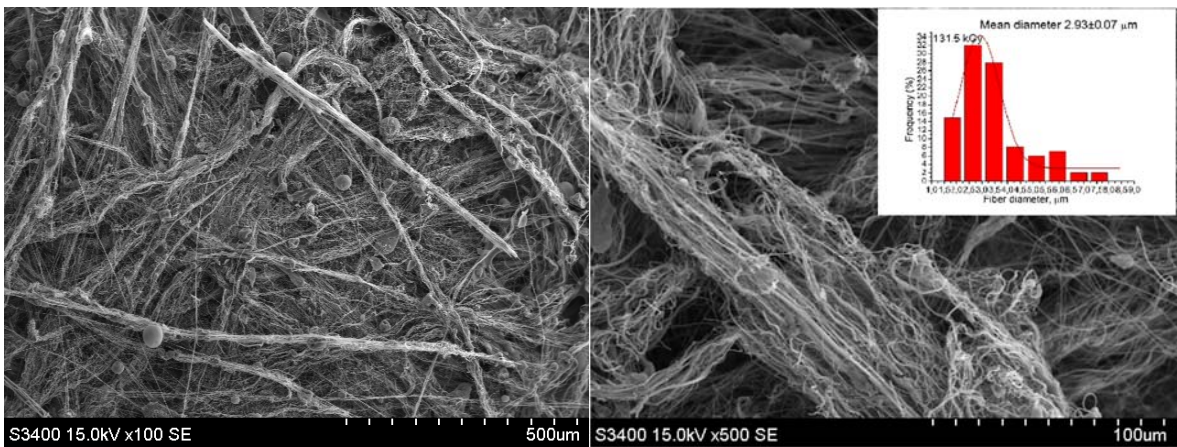
a

b



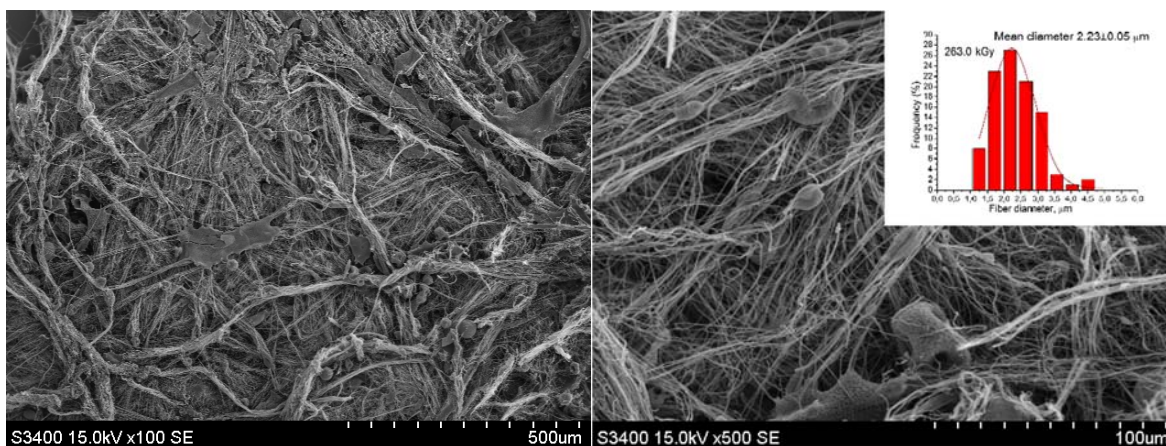
c

d



e

f



ж

з

Рисунок 5 – СЭМ изображения образцов с увеличением а) $\times 100$, б) $\times 500$ облученных 26,3 кГр; в) $\times 100$, г) $\times 500$ облученных 52,6 кГр; д) $\times 100$, е) $\times 500$ облученных 131,5 кГр; ж) $\times 100$, з) $\times 500$ облученных 263 кГр

Как видно из гистограмм, при облучении матриц небольшой дозой порядка 30 кГр наблюдается увеличение среднего диаметра волокон. С увеличением поглощенной дозы до 263 кГр наблюдается постепенное уменьшение средних диаметров, как волокон, так и жгутов. Такие изменения в размерах волокон, свидетельствуют о том, что воздействие электронного пучка влияет на морфологию поверхности образцов в двух направлениях: расщепление волокон с образованием новых ламелей, что является преобладающим процессом при небольших дозах и разрушение материала образца при дальнейшем повышении поглощенной дозы [6].

Заключение. В ходе работы было исследовано изменение свойств матриц, изготовленных методом аэродинамического формования из поли-L-молочной кислоты, под действием импульсного электронного пучка. Показано, что деградация PLLA в присутствии воздуха происходит по двум направлениям – разрыв основной цепи и отщепление водорода, что приводит к уменьшению молекулярной массы полимера при увеличении поглощенной дозы. Кроме того, исследования влияния импульсного электронного пучка на фазовый состав образцов показали, что при увеличении поглощённой дозы происходит увеличение степени кристалличности полимера. Также в ходе выполнения работы обнаружено, что под действием импульсного электронного пучка наблюдается изменение морфологии поверхности PLLA матриц.

Список литературы:

1. Tian H. et al. Biodegradable synthetic polymers: preparation, functionalization and biomedical application // Progress in Polymer Science. – 2012. – V. 37. – №. 2. – P. 237-280.
2. Nair L. S., Laurencin C. T. Biodegradable polymers as biomaterials // Progress in polymer science. – 2007. – V. 32. – №. 8. – P. 762-798.
3. Bol'basov E. N., Lapin I.N., Tverdokhlebov S.I., Svetlichnyi V.A. Aerodynamic Synthesis of Biocompatible Matrices and their Functionalization by Nanoparticles Obtained by the Method of Laser Ablation // Russian Physics Journal. – 2014. – V. 57. – №. 3. – P. 293-300.

4. Zhang J. et al. Disorder-to-order phase transition and multiple melting behavior of poly (L-lactide) investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC // *Macromolecules*. – 2008. – V. 41. – №. 4. – P. 1352-1357.
5. Loo J. S. C., Ooi C. P., Boey F. Y. C. Degradation of poly (lactide-co-glycolide)(PLGA) and poly (L-lactide)(PLLA) by electron beam radiation // *Biomaterials*. – 2005. – V. 26. – №. 12. – P. 1359-1367.
6. Milicevic D., Trifunovic S., Galovic S., Suljovrujic E. Thermal and crystallization behavior of gamma irradiated PLLA // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2007. – V. 76. – P 1376-1380.

Исследование свойств микро и нанокомпозитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена

Нгуен Суан Тьук, Л.А. Корниенко
Email: nxthuc1986@gmail.com

*Научный руководитель: С.В. Панин, д.т.н., проф. кафедры ММС, зам. директор ИФПМ-СО РАН
Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет*

Введение. При создании твердосмазочных композитов в полимерную матрицу вводят дисперсные наполнители, например, графит и дисульфид молибдена, что расширяет возможности применения антифрикционных композитов в высоконагруженных узлах трения [1-3]. В работе [4] в качестве твердой смазки в СВМПЭ введен политетрафторэтилен (ПТФЭ), обладающий низким сопротивлением сдвигу, слабым адгезионным взаимодействием, способностью образовывать пленки переноса и коэффициентом трения наименьшим в сравнении с другими промышленно выпускаемыми полимерными материалами. Показано, что ПТФЭ выполняет роль твердой смазки в процессе изнашивания композиций СВМПЭ-ПТФЭ при сухом трении скольжения и в условии смазочной среды, увеличивая износостойкость кратно. Наилучшие показатели износостойкости показывает композиция СВМПЭ+10вес.% ПТФЭ (в 5 раз).

В данной работе было использовано использование нано и микрокомпозитов как способ повышения износостойкости изделий и расширения номенклатуры антифрикционных композитов для применения в различных отраслях техники и условиях эксплуатации трибосопряжений.

Методики исследований. Для определения износостойкости композитов в условиях сухого трения, граничной смазки и абразивного изнашивания в работе использовали порошок СВМПЭ фирмы Ticona (GUR-2122) молекулярной массой 4,0 млн и размером частиц 5-15 мкм, порошок политетрафторэтилена Ф-4ПН₂₀ (Ø 14 мкм), нановолокна углерода (УНВ - Ø 60 нм) и AlO(OH) (Ø 10 нм), наночастицы SiO₂ (Ø 90-100 нм), микрочастицы AlO(OH) (2-3 мкм) и Al₂O₃ (50 мкм). Образцы полимерных композитов получали горячим прессованием при давлении 10 МПа и температуре 200° С со скоростью последующего охлаждения 4°С/мин. Перемешивание смесей порошков СВМПЭ, ПТФЭ и наполнителей проводили в планетарной шаровой мельнице МР/0,5*4 с предварительным диспергированием компонентов в ультразвуковой ванне.