Исследование влияния низкотемпературной плазмы и паровой стерилизации на свойства трековых мембран из полиэтилентерефталата

Е. О. Филиппова, Д. А. Карпов, В. Ф. Пичугин, М. Ульбрихт

Исследовано влияние модификации низкотемпературной плазмой атмосферного давления и паровой стерилизации на свойства трековых мембран на основе полиэтилентерефталата. Установлено, что воздействие горячего пара под давлением меняет топографию поверхности мембран с образованием на поверхности артефактов в виде крупных выступов овальной формы высотой 300 – 400 нм и плотностью до 0,007 выступов/мкм^2, увеличивает поверхностную шероховатость на 40 %, краевой угол смачивания — на 9 – 18° для исходных мембран и на 36,8 – 39,6° для мембран модифицированных в плазме, а также снижает их поверхностную энергию до исходного значения 33 мДж/м^2. Несмотря на морфологические и структурные изменения поверхности, стерилизация горячим паром под давлением не приводит к заметному изменению поверхностного заряда и ζ-потенциала трековых мембран. Горячий пар под давлением не способствует дальнейшей кристаллизации мембраны, сохраняя полимер с кристаллической фазой 40 – 42 %. Таким образом, для сохранения свойств, приобретенных мембраной после плазменной обработки, необходимо искать иной метод стерилизации (гамма-излучение, стерилизация этиленоксидом).

Ключевые слова: трековая мембрана, полиэтилентерефталат, стерилизация, краевой угол смачивания, низкотемпературная плазма при атмосферном давлении.

DOI: 10.30791/1028-978X-2020-1-21-32

Введение

Трековая мембрана (ТМ) из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) хорошо себя зарекомендовала как материал для хирургии глаукомы [1 – 3] и имеет большой потенциал в использовании в качестве кератоимплантата [4, 5]. Однако, вследствие ограниченной смачиваемости поверхности мембраны [6], существует необходимость в разработке способов изменения её физико-химических свойств. Одним из перспективных и современных методов модификации поверхности полимеров является воздействие низкотемпературной плазмы [7 – 9], которая, благодаря малой глубине проникновения активных частиц в материал, изменяет только тонкий приповерхностный слой полимера, не влияя на его объемные характеристики [10 – 13].

В настоящее время имеется большое количество публикаций по модификации материалов плазмой, среди которых необходимо отметить работы по исследованию воздействия импульсной плазмы атмосферного давления на морфологические и химические свойства ряда полимеров: полиоксиметилен, поликарбонат, полипропилен, полиэтилен малой плотности, полиэтилентерефталат, силиконовая резина [13 – 17]. Согласно результатам исследований, взаимодействие поверхности с азотной или азотсодержащей плазмой приводит к образованию азотсодержащих групп в поверхностном слое полимера в форме имидных и уретановых групп, что увеличивает смачиваемость и повышает биосовместимость поверхности. Гидрофилизация поверхности материала после воздействия плазмы связана с изменением её структуры и химического состава, а также с образованием на поверхности и в приповерхностном слое избыточного поверхностного заряда, сохраняющегося длительное время (до 120 суток) [14].

Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, представленные в работе [17], показывают, что результат воздействия плазмы на поверхность ПЭТФ комплексный: с одной стороны, уменьшается количество C = C и C = O групп в результате воздействия гелиевой плазмы, что свидетельствует о возможном разрыве цепи ПЭТФ; с другой стороны, под воздействием плазмы, на поверхности формируются аминные (NH_2) и ангидридные (O = C – O – C = O) гидрофильные функциональные группы [15]. В результате воздействия плазмы растет поверхностная энергия, увеличивается гидрофильность и шероховатость поверхности ПЭТФ. Подобного рода эффекты характерны как для плазмы высокочастотного, так и микроволнового разряда [17]. В работе [15] ПЭТФ подвергали воздействию плазмы (10 % азота и 90 % гелия) и УФ-света, в результате чего происходили типичные для воздействия эффекты: разрыв C – C/C – H связей, присутствующих в полимере, с последующим присоединением кислорода и азота, возрастание поверхностной энергии за счет полярной составляющей и гидрофильности. В работе [14] проведено сравнительное исследование влияния плазмы различного типа (рабочий газ либо кислород O_2, либо азот N_2) на свойства поверхности ПЭТФ. В качестве основного метода анализа использовали ИК-спектроскопию. Воздействие плазмы приводит к изменению спектров ИК-оптического поглощения: уширению полосы при 1710 нм, обусловленной валентными колебаниями C = O.

Ранее, в работе [6] было показано, что воздействие плазмы приводит к значительным изменениям структуры и свойств ТМ, в частности, возрастает шероховатость, формируются области деструкции, повышается гидрофильность поверхности. Кроме того, обработка материала в плазме приводит к изменению химического состава поверхности, увеличению числа полярных карбонильных и карбоксильных групп, и, как следствие, к росту поверхностной энергии за счет роста её полярной составляющей. Интересно отметить действие последующего γ-облучения на модифицированные в плазме ТМ: уменьшается как шероховатость поверхности, так и количество областей деструкции [6].

В связи с тем, что все инструменты и изделия медицинского назначения должны подвергаться стерилизации [18], существуют опасения потери приобретенных в ходе модификации в плазме свойств материала после процедуры стерилизации, которая является важным этапом предоперационной профилактики инфекций и продолжает оставаться одной из актуальных проблем современного здравоохранения. В настоящее время наиболее широко в лечебно-профилактических учреждениях используют паровой метод (автоклавирование), получивший свое распространение благодаря высокой эффективности, надежности, экономичности и экологической безопасности [18, 19].

Цель настоящего исследования — изучение комбинированного воздействия низкотемпературной плазмы и паровой стерилизации на свойства трековых мембран из полиэтилентерефталата.

Материалы и методы исследования

ТМ были получены облучением пленки ПЭТФ пучком ионов $^{40}Ar^{+8}$ с энергией 41 МэВ и последующим химическим травлением в 1,5 М растворе NaOH при температуре 72 – 82 °C с предварительной сенсибилизацией пленки облучением ультрафиолетовым светом [1, 2, 10, 12, 20, 23]. Толщина полученных ПЭТФ ТМ составляла 10 мкм, диаметр пор — 0,5 мкм, плотность пор — $6{,}2 \cdot 10^7$ пор/см^2.

Модификацию поверхности ТМ проводили с использованием экспериментальной установки низкотемпературной плазмы барьерного разряда при атмосферном давлении в воздушной афмосфере (Томский политехнический университет) [21]. Плотность мощности составляла 2 Вт/см^2, частота — 5 кГц, температура поверхности не превышала 40 °C, скорость потока воздуха — 1 л/мин, время воздействия плазмы — 30 с.

Стерилизацию осуществляли 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. Время и режимы автоклавирования нормированы согласно ГОСТ Р ИСО 13683–2000. Паровой стерилизации подвергли исходные мембраны и мембраны после обработки в плазме в следующей последовательности: модификация → стерилизация, что позволило оценить комбинированное влияние воздействия плазмы и последующего автоклавирования на изменение основных характеристик исследуемых мембран.

Топографию поверхности исследовали на комплексном корреляторе оптических, спектральных и топографических свойств поверхности объектов “Centaur HR” с последующей оценкой шероховатости материла.

Данные о морфологии поверхности пленок и ее шероховатости были получены с помощью лазерного сканирующего микроскопа “Olympus Lext Ols 4100”. Профиль шероховатости поверх-

ности строили с точностью до 1 нм в программе Gwyddion 2.47. Расчет параметров шероховатости, описывающих топографию поверхности, проводили согласно ГОСТ 2789–73 и ISO 4287:1997. В работе для количественной оценки и нормирования шероховатости поверхности рассматривалось два высотных параметра: среднюю шероховатость (R_a) и среднеквадратичную шероховатость (R_q). Количественные характеристики шероховатости поверхности, рассчитывали по значениям 8 – 10 профилей, полученных для различных участков поверхности исследуемого образца.

Электронную микроскопию ТМ осуществляли на микроскопе Hitachi S3400N Type II с предварительным нанесением на поверхность проводящих реплик AuGd толщиной 20 нм.

Исследование размеров пор ТМ было проведено с использованием порометра капиллярного потока Capillary Flow Porometer 7.0 (USA) на образцах площадью 4,5 см^2.

Величину краевых углов смачивания по деионизованной воде (θ_w) и глицерину (θ_g) измеряли методом сидячей (лежащей) капли при комнатной температуре 25 ±2 °С с помощью прибора “KRÜSS Easy Drop DSA 20” и специального программного обеспечения с точностью измерения ± 0,1°. Краевой угол смачивания определяли на 1, 3, 7, 14, 21 сутки после воздействия плазмы, а также после стерилизации модифицированных образцов в эти же сроки.

Полную поверхностную энергию (γ) рассчитывали в рамках модели Оуэнса – Вендта, как суперпозицию дисперсионной (γ^d) и полярной (γ^p) составляющих, которые вычисляли по методу Оуэнса – Вендта – Рабел – К элби (ОВРК).

Измерения ИК-спектров исходных и модифицированных мембран, а также модифицированных мембран после стерилизации проводили с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 5700. Линии ИК спектров идентифицировали согласно данным, представленным в [22 – 24].

Дзета (ζ) -потенциал — величина, связанная с электрокинетической плотностью заряда, определяется процессами взаимодействия раствора с поверхностью мембраны. Экспериментально ζ-потенциал макроскопической поверхности получается из измерений потенциала протекания (ПП). В этом случае, разность давления прикладывается параллельно поверхности мембраны (тангенциальный режим).

Тангенциальный ПП измеряется в щелевом канале, образованном двумя одинаковыми противолежащими поверхностями. В электрокинетической теории предполагается, что стенки канала ячейки при измерении тока и/или потенциала протекания непрозрачны. Тогда, если высота канала h_{ch} много больше Дебаевской длины, ток протекания (I_s) связан с ζ-потенциалом соотношением [27]

$$I_s = -\left(\frac{Wh_{ch}\varepsilon_0\varepsilon_r\Delta P}{\eta L}\right)\zeta, \quad (1)$$

где W, L и h_{ch} — ширина, длина и высота канала измерительной ячейки, соответственно, ε_0 — электрическая постоянная, ε_r и η — диэлектрическая проницаемость и динамическая вязкость раствора электролита, ΔP — разность давлений между концами канала.

Электрокинетические характеристики трековых мембран измеряли на установке SurPASS (Австрия). Образцы для проведения измерения готовили в форме дисков диаметром 10 мм, выдерживали в растворе 1 мМ KCl 48 ч [25 – 27], затем крепили к противоположным поверхностям регулируемого зазора ячейки установки SurPASS (рис. 1).

В качестве электролита использовали водный раствор KCl. Начальная концентрация хлорида калия составляла 1 мМ. pH электролита изменяли с шагом 0,5 единиц в интервале 5 – 9 единиц. Перед началом измерений раствор электролита протекал через канал ячейки в течение 15 мин для стабилизации образца в состоянии равновесия. Максимальное значение разности давления составляло 300 мбар в объеме электролита 550 мл. В использованном интервале давлений и размеров ячейки течение раствора электролита имеет ламинарный характер. Скорость течения электролита линейно зависит от разности гидростатического давления и описывается формулой Пуазейля для плоской щели [28]. Потенциал и силу тока протекания измеряли с использованием

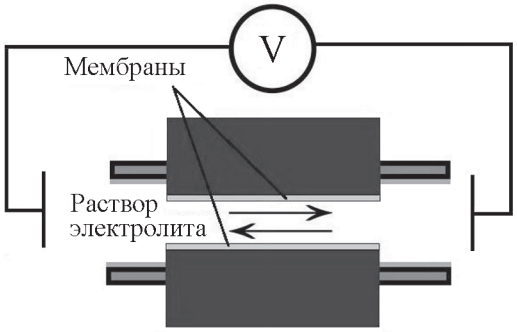


Рис. 1. Схема измерительной ячейки для измерения потенциала протекания.

Fig. 1. Cell for measuring the potential flow current.

Ag/AgCl-электродов. Для уменьшения поляризации электродов направление протекания потока периодически менялось.

Проницаемость мембран измеряли с помощью Stirred Ultrafiltration Cells (Amicon Model 8010, Millipore) на образцах площадью 4,1 см^2. В качестве рабочего раствора использовали 0,9 % (0,1 М) NaCl. До начала фильтрации мембраны выдерживали в соответствующем растворе в течение 20 минут. Погрешность измерения составила 0,3 %.

Фазовый анализ ТМ проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 6000S (Япония) с вертикальным высокоточным гониометром. Использовали линию Cu α-излучения с длиной волны 1,54056 Å. Параметры съемки: ускоряющее напряжение — 40 кВ, ток пучка — 30 мА, диапазон углов сканирования — 7° – 35°, шаг сканирования — 0,03°, время набора сигнала — 1 с.

Степень кристалличности рассчитывали как отношение суммарного рассеяния кристаллитов к общему рассеянию от аморфных и кристаллических областей [29]. Расчет степени кристалличности исследуемых образцов методом рентгеноструктурного анализа проводили с использованием пакета программ POWDERCELL.

Образцы после воздействия плазмы хранили на воздухе, после автоклавирования — в специальных пакетах для стерилизации.

Для статистического анализа полученных результатов исследований применяли статистический пакет IBM SPSS Statistics 20. Рассчитывали параметры распределений: величину среднего значения (M), стандартное отклонение (SD, σ) и ошибку среднего (m). Различия между группами определяли методом t-критерия Стьюдента для независимых выборок. Различия считали статистически значимыми при $p < 0,05$. Оценки взаимосвязи величин x и y определяли по рассчитанным коэффициентам корреляции Пирсона (r) и детерминации (R^2).

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлено электронно-микроскопическое изображение поверхности мембраны, из которого видно, что поры распределены стохастически по поверхности независимо от способа воздействия на ТМ. На изображениях поверхности ТМ после паровой стерилизации (рис. 2*c*, показано стрелками) наблюдали образования овальной формы (артефакты) различных размеров.

Расчеты, проведенные по данным электронно-микроскопических измерений и порометрии, показали, что средний размер пор исходной ТМ составляет 0,5 мкм. Средний размер пор после паровой стерилизации составил 0,49 ± 0,01 мкм, что свидетельствует об отсутствии воздействия пара на диаметр пор (рис. 3).

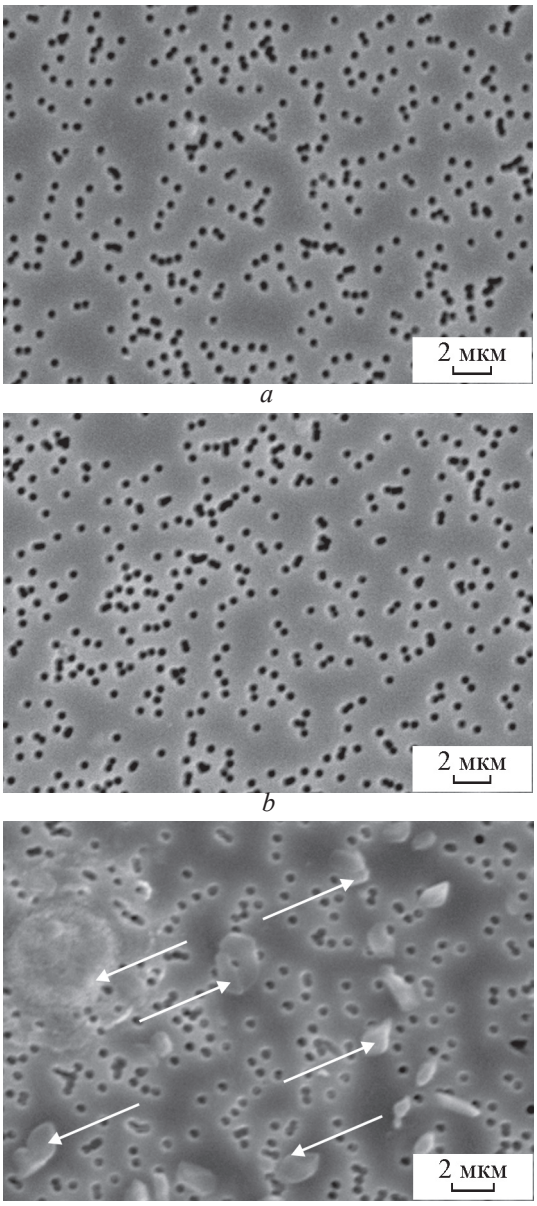


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение ТМ: *a* — исходный образец, *b* — после модификации в плазме (время воздействия 30 с), *c* — после модификации в плазме и паровой стерилизации (120 °С).

Fig. 2. Image of TM: *a* — initial sample, *b* — after plasma modification by exposure time 30 seconds, *c* — after plasma modification and steam sterilization at 120 °C.

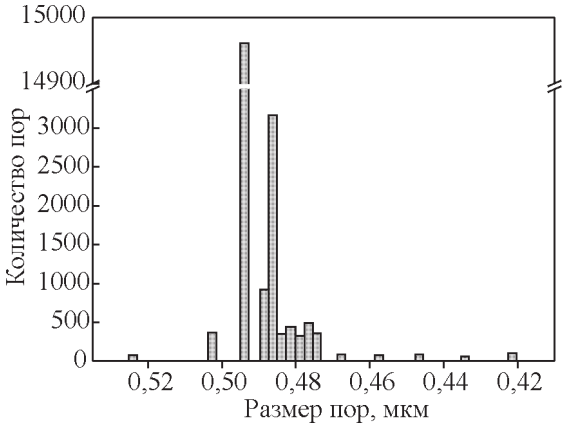


Рис. 3. Распределение пор ТМ по диаметрам после паровой стерилизации при 120 °С.

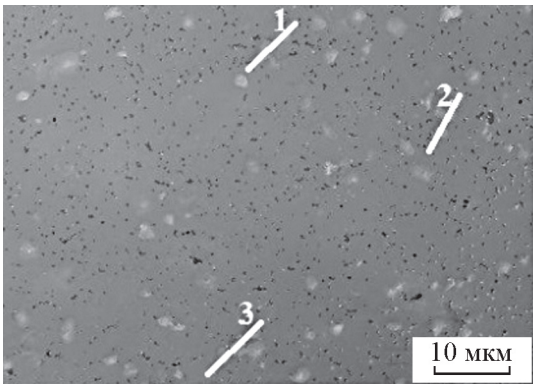
Fig. 3. Distribution of pores in TM by diameter after steam sterilization at 120 °C.

На рис. 4 представлены изображения поверхности ТМ, полученные на сканирующем лазерном микроскопе после паровой стерилизации, профили поверхности, характеризующие шероховатость мембраны, а также трёхмерное изображение ТМ.

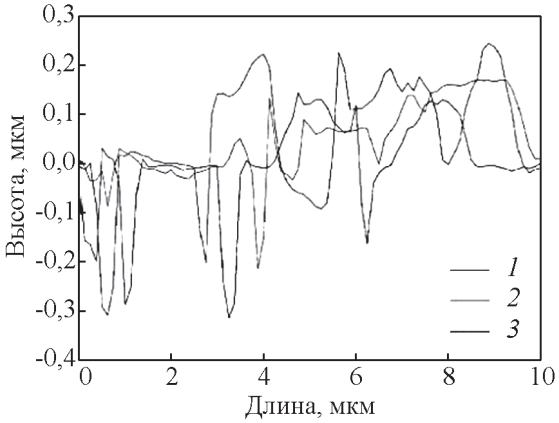
Профили поверхности, представленные на рис. 4, показывают появление артефактов в виде выступов куполообразной формы высотой 0,2 ± 0,1 мкм (рис. 4*b*), образовавшиеся в результате парового воздействия.

Воздействие низкотемпературной плазмы атмосферного давления приводит к появлению артефактов (области деструкции) в виде многочисленных мелких неровностей, хаотично распределенных и имеющих конусообразную форму высотой более 100 нм. Плотность таких образований достигает 2,43 пика/мкм^2. Стерилизация модифицированных образцов паром способствует появлению артефактов куполообразной формы на материале, сглаживая при этом полученные в ходе плазменной обработки неровности. Расчеты показывают, что плотность артефактов составляет 0,007 выступов/мкм^2. На увеличенном фрагменте обработанной в плазме и стерилизованной ТМ (рис. 5) отчетливо виден артефакт, в виде выступа куполообразной формы.

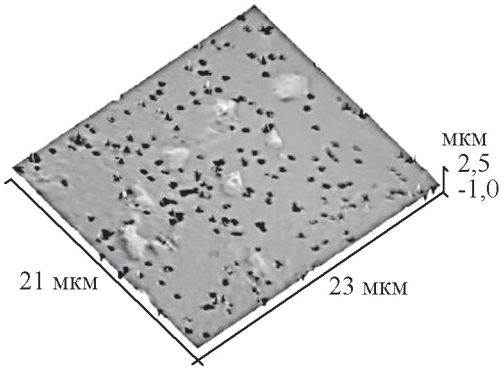
Таким образом, воздействие горячим паром при давлении 0,11 – 0,2 МПа приводит к изменению поверхности ТМ: появляются дополнительные крупные артефакты овальной формы, высотой 300 – 400 нм и средним диаметром 3,0 мкм (рис. 4 и 5). В отличие от γ-стерилизации, автоклавирование не способствует сохранению областей деструкции, полученных в ходе обработки в плазме [6], что сказывается на параметрах шероховатости мембран.



a



b



c

Рис. 4. *a* — микрофотография, *b* — профиль поверхности, *c* — 3D профиль поверхности ТМ после паровой стерилизации (120 °С). Кривые *1 – 3* на рис. *b* показывают профиль поверхности куполообразных областей мембраны.

Fig. 4. *a* — image, *b* — surface profile, *c* — 3D profile of the TM surface after steam sterilization at 120 °C. Curves 1 – 3 (fig. *b*) show the surface profile of the dome-shaped membrane regions.

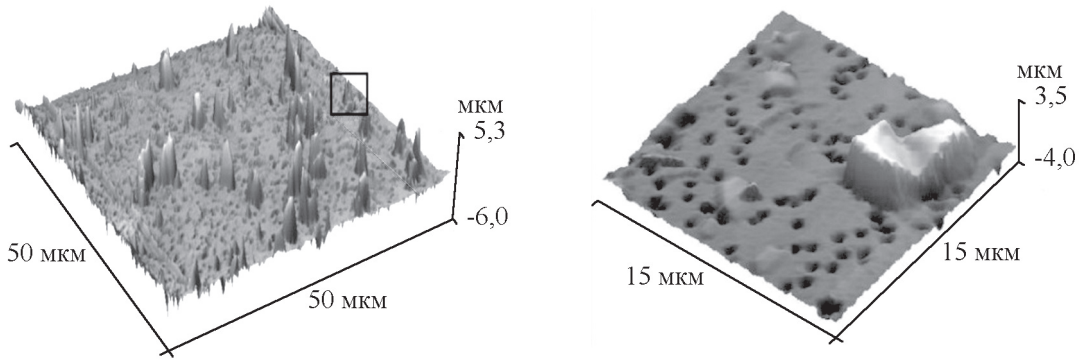


Рис. 5. Топография поверхности обработанной в плазме ТМ после паровой стерилизации при 120 °С.

Fig. 5. Surfaces of plasma-treated TM after steam sterilization at 120 °C.

Согласно данным измерений параметров шероховатости R_a и R_q показано, что воздействие горячего пара на ТМ приводит к появлению статистически значимых различий R_a по сравнению с исходными образцами ($p < 0{,}05$), увеличивая значение R_a на 40 % (табл. 1). Параметр шероховато-

Таблица 1

Средние значения параметров шероховатости ТМ до и после стерилизации

Table 1

Mean values of the roughness of TM before and after sterilization

ТМ	Средняя шероховатость, R_a, мкм	Среднеквадратичная шероховатость, R_q, мкм
Исходная	0,231	0,289
Пар. 120 °С	0,509; $p < 0{,}0024$	0,881; $p < 0{,}023$
Пар.130 °С	0,564; $p < 0{,}0131$	0,949; $p < 0{,}021$
Пар.120 °С + плазма 30 с	0,51; $p_1 > 0{,}05$	0,858; $p_1 > 0{,}05$
Пар.130 °С + плазма 30 с	0,59; $p_1 > 0{,}05$	0,992; $p_1 > 0{,}05$
Плазма 30 с	1,03; $p < 0{,}0001$	1,95; $p < 0{,}0001$

Примечания: приведенные данные — средние величины; p — уровень статистической значимости различий по сравнению с исходными мембранами; p_1 — уровень статистической значимости различий по сравнению со стерилизованными не модифицированными в плазме мембранами.

Таблица 2

Средние значения параметров поверхности ТМ: поверхностная энергия γ, дисперсионная γ^d и полярная γ^p компоненты поверхностной энергии, угол смачивания: θ_w° (вода), θ_g° (глицерин)

Table 2

Average values of TM surface parameters: surface energy γ, dispersion γ^d and polarization γ^p components of surface energy, wetting angle: θ_w° (water), θ_g° (glycerin)

Образцы	γ, мДж/м^2	γ^d, мДж/м^2	γ^p, мДж/м^2	Полярность	θ_w°	θ_g°
Пленка ПЭТФ	36,76	29,15	7,61	0,2	61,1	76,5
ТМ	29,95	5,97	23,98	0,8	72,8	74,8
ТМ + Пар. 120 °С	27,48	13,89	13,59	0,49	81,4	61,3
ТМ + Пар. 130 °С	24,35	14,64	9,71	0,4	91	69,1
ТМ + Плазма 30 с	131,53	7,33	124,21	0,94	33,0	73,3
ТМ + Плазма 30 с + Пар. 120 °С	33,08	14,95	18,13	0,55	69,8	69,2
ТМ + Плазма 30 с + Пар. 130	31,67	15,4	16,27	0,5	72,6	64,5

Примечание: + Плазма 30 с — обработка плазмой; + Пар. 120 °С, Пар. 130 °С — паровая стерилизация при температурах 120 и 130 °С, соответственно.

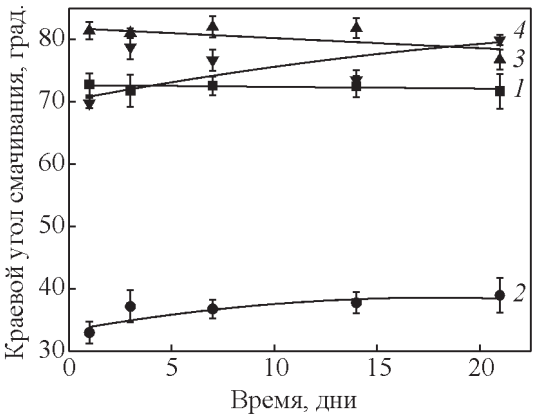


Рис. 6. Зависимость величины краевого угла смачивания ТМ от времени хранения: *1* — исходные ТМ; *2* — после обработки в плазме; *3* — после стерилизации (120 °С); *4* — после обработки в плазме и стерилизации (120 °С).

Fig. 6. Dependence of the value of contact angle of TM wetting on the storage time: *1* — initial TM; *2* — after plasma treatment; *3* — after sterilization at 120 °C; *4* — after plasma treatment and sterilization at 120 °C.

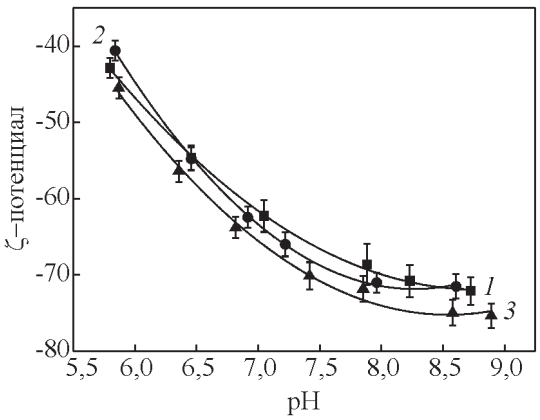


Рис. 7. ζ-потенциал ТМ до и после паровой стерилизации: *1* — исходный образец; *2* — после стерилизации при 120 °С; *3* — после модификации в плазме (30 с) и последующей стерилизации при 120 °С.

Fig. 7. ζ-potential TM before and after steam sterilization: *1* — initial sample; *2* — after sterilization at 120 °C; *3* — after plasma modification 30 s and subsequent sterilization at 120 °C.

сти R_a обработанных паром ТМ и обработанных в плазме ТМ после паровой стерилизации статистически не значимы (табл. 1).

Результаты измерения контактного угла смачивания показали, что исходная поверхность ТМ из ПЭТФ обладает средним уровнем гидрофильности, среднее значение θ_w° = 72,8°. Воздействие на поверхность ТМ низкотемпературной плазмы приводит к резкому возрастанию степени гидрофильности поверхности с уменьшением краевого угла. Паровая стерилизация, в отличие от действия плазмы, способствует росту гидрофобности поверхности мембран, увеличивая θ_w° на 9 – 18° относительно исходной ТМ и на 37 – 40° — модифицированной в плазме ТМ (табл. 2). Динамика изменения контактного угла смачивания от времени хранения показывает снижение краевого угла на 5,7 % при 120 °С и на 8,5 % при 130 °С к 21 дню хранения (рис. 6).

Воздействие плазмы на ТМ привело к увеличению более чем в 4 раза поверхностной энергии за счет полярной составляющей γ^p (табл. 2). Последующее воздействие горячего пара под давлением на модифицированные плазмой ТМ значительно (приблизительно в 4 раза) уменьшило поверхностную энергию γ (табл. 2).

Анализ ИК-спектров ТМ после паровой стерилизации показывает уменьшение интенсивности полосы поглощения при 1716 см$^{-1}$, что свидетельствует о снижении количества полярных функциональных групп, и, как следствие, понижении смачиваемости поверхности.

Таким образом, стерилизация паром под давлением оказывает заметное влияние на ТМ, выраженное в появлении артефактов овальной формы различных размеров, увеличении шероховатости и гидрофобности. В работе [30] приводятся данные, что подобные изменения связаны, в первую очередь, с деградацией поверхности и увеличением количества циклических тримеров на поверхности ПЭТФ. Согласно литературным данным [30, 31], с увеличением времени паровой стерилизации повышается количество циклических олигомеров на поверхности материала, что проявляется в значительных морфологических и физико-химических изменениях (изменения шероховатости, снижение гидрофильности поверхности). Результатом синергического влияния модификации в плазме и паровой стерилизации ПЭТФ ТМ является увеличение на 39 – 40 % шероховатости поверхности мембран, а также появление крупных образований овальной формы.

Особый интерес представляют данные о влиянии парового воздействия на электрокинетические характеристики ТМ и на проницаемость ТМ. Результаты измерения ζ-потенциала ТМ показыва-

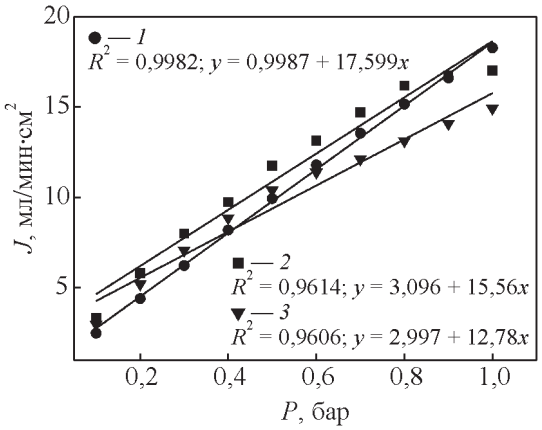


Рис. 8. Проницаемость ТМ по раствору NaCl: *1* — исходная мембрана; *2* — после паровой стерилизации при120 °С; *3* — после паровой стерилизации при 130 °С.

Fig. 8. Permeability of TM on sodium chloride: *1* — initial membrane; *2* — after steam sterilization at 120 °C; *3* — after steam sterilization at 130 °C.

ют, что паровая стерилизация и воздействие плазмы не оказывают заметного влияния на величину ζ-потенциала и его зависимость от pH раствора. Знак ζ-потенциала отрицателен и находится в пределах (–61,4 ÷ – 65,7) мВ при pH = 7,0. Стерилизация паром модифицированных в плазме образцов не приводит к увеличению количества отрицательно заряженных групп на поверхности материала (рис. 7), как и в случае с модифицированными в плазме образцами без стерилизации.

Исследование проницаемости ТМ по 0,9 % (0,1 М) водного раствора NaCl после паровой стерилизации показало, что воздействие горячего пара под давлением также линейно возрастает при увеличении приложенного давления (рис. 8).

Степень кристалличности трековых мембран из ПЭТФ составляет 42 %. Как плазменная обработка (степень кристалличности 44 %), так и паровая стерилизации (степень кристалличности 41 %) существенно не изменяют степень кристалличности ТМ. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об отсутствии влияния паровой стерилизации на степень кристалличности ТМ из ПЭТФ.

Выводы

Воздействие стерилизации горячим паром меняет топографию поверхности ПЭТФ ТМ: на поверхности образуются крупные артефакты овальной формы в виде выступов высотой 300 – 400 нм плотностью до 0,007 выступов/мкм^2 со средним диаметром 3,0 мкм, а также увеличивает шероховатость на 40 %.

Паровая стерилизация способствует увеличению гидрофобности поверхности мембран, увеличивая краевой угол смачивания θw на 9 – 18° исходных ПЭТФ ТМ и на 36,8 – 39,6° модифицированных плазмой ПЭТФ ТМ, а также значительно снижает значение поверхностной энергии модифицированных плазмой мембран до 33 мДж/м^2, что фактически составляет значения, характерные для исходных мембран.

Стерилизация горячим паром под давлением не приводит к заметному изменению величины поверхностного заряда и ζ-потенциала ПЭТФ ТМ.

Паровая стерилизация не способствует кристаллизации ПЭТФ ТМ, сохраняя исходную степень кристалличности ТМ, равную 42 %.

Результатом последовательного воздействия низкотемпературной плазмы и паровой стерилизации на ПЭТФ ТМ является увеличение на 39 – 40 % шероховатости поверхности мембран и изменение полярной составляющей поверхностной энергии до значения полярности ТМ равной 1/2.

Таким образом, для сохранения приобретенных плазмой свойств мембраны, используемой в качестве кератоимплантата, необходимо искать иной метод стерилизации (гамма-излучение, стерилизация этиленоксидом), чтобы избежать значительных изменений со стороны морфологии и смачиваемости материала.

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

Литература

1. Ryazantseva T.V., Kravets L.I., Elinson V.M. Use of polymer track membranes with nanostructured surface as drainage in antiglaucomatous operations. Surface and Coatings Technology, 2011, no. 205, p. 662 – 566.
2. Ryazantseva T.V., Kravets L.I., Elinson V.M. Plasma nanostructuring of the surface layer in track membranes for producing a highly efficacious biocompatible explantodrainage for the surgical management of refractory glaucoma. Inorganic Materials: Applied Research, 2012, № 3(5), p. 408 – 416.
3. Ryazantseva T.V., Kravets L.I., Elinson V.M. Modified by air plasma polymer tack membranes as drainage

material for antiglaucomatous operations. Journal of Physics: Conference Series, 2014, v. 516, p. 1 – 5.
4. Филиппова Е.О., Кривошеина О.И., Запускалов И.В. Интрастромальная имплантация трековых полимерных мембран в лечении эндотелиально-эпителиальной дистрофии роговицы. Медицинский Вестник Башкортостана, 2015, т. 10, №. 2, с. 137 – 139.
5. Filippova E.O., Pichugin V.F., Sokhoreva V.V. Potential use of nuclear track membranes in ophthalmology. Petroleum Chemistry, 2014, v. 54, no. 8, p. 669 – 672.
6. Филиппова Е.О., Карпов Д.А., Градобоев А.В., Сохорева В.В., Пичугин В.Ф. Воздействия низкотемпературной плазмы и γ-облучения на поверхностные свойства трековых мембран из полиэтилентерефталата. Перспективные материалы, 2016, № 5, с. 5 – 17.
7. Mieno T. Plasma Science and Technology — Progress in Physical States and Chemical Reactions. InTech Pbs., 2016, 574 p.
8. Jasso-Gastinel F., Kenny J.M., Fabbri P., Messori M. Modification of Polymer Properties. William Andrew: Cambrige, 2017, 232 p.
9. Friedrich J. The plasma chemistry of polymer surfaces: advanced techniques for surface design. Weinheim: Wiley, 2012, 473 p.
10. Kravets L.I., Elinson V.M., Ibragimov R.G., Mitu B., Dinescu G. Plasma surface modification of polypropylene track-etched membrane to improve its performance properties. Journal of Physics: Conference Series, 2018, no. 982, p. 1 – 7.
11. Kravets L.I., Gilman A.B., Dinescu G. Modification of polymer membrane properties by low-temperature plasma. Russian Journal of General Chemistry, 2015, v. 85, p. 1284 – 1301.
12. Kravets L.I., Gilman A.B. Modification of track-etched membranes by low-temperature plasma. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya, 2018, v. 61, no. 4 – 5, p. 4 – 30.
13. Головятинский С.А. Модификация поверхности полимеров импульсной плазмой атмосферного давления. Вестник Харьковского университета, 2004, № 62, с. 80 – 86.
14. Slepicka P., Vasina A., Kolska Z. Argon plasma irradiation of polypropylene. Nucl. Instrum. and Meth., 2010, v. 268, no. 11 – 12, p. 2111 – 2114.
15. Navaneetha K.V., Pandiyaraj R., Selvarajan Adhesive properties of polypropylene (PP) and polyethylene-terephthalate (PET) film surfaces treated by DC glow discharge plasma. Vacuum, 2009, v. 83, p. 332 – 339.
16. Aflori M., Drobota M. Combined treatments for the improving of the PET surfaces hydrophilicity. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2015, Vol. 10, no. 2, pp. 587 – 593.
17. Dowling D.P., Tynan J., Ward P., Hynes A.M., Cullen J. Atmospheric pressure plasma treatment of amorphous polyethylene terephthalate for enhanced heatsealing properties. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2013, v. 35, p. 1 – 8.
18. Karwatha P., Sartorb J., Griesb W., Wodarskib C., Dittmarb C., Biersacka H., Guhlkea S. Steam sterilization and automatic dispensing of [18F] fludeoxyglucose (FDG) for injection. Applied Radiation and Isotopes, 2005, no. 62, pp. 577 – 586.
19. Lerouge S., Simmons A. Sterilisation of biomaterials and medical devices. Woodhead Publishing, 2012, 352 p.
20. Apel P.Yu. Measurements of the diameter of selectively etchable tracks produced in polymer by heavy ions. Nuclear Tracks and Radiation Measurements, 1982, v. 6, no. 2 – 3, pp. 115 – 118.
21. Aleinik A.N., Baykov A.N Application of Cold Atmospheric Pressure Plasmas for Biological Tissue Treatment. Advanced materials research, 2015, v. 1084, p. 602 – 605.
22. Liang C.Y., Krimm S. Infrared spectra of high polymers: Part IX. Polyethylene terephthalate. J. of Molec. Spectr., 1959, no. 3, p. 554 – 574.
23. Shiv G.P., Abhijit D., Udayan D. Structural and Optical Investigations of Radiation Damage in Transparent PET Polymer Films. International Journal of Spectroscopy, 2011, p. 1 – 7.
24. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров (Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров). М.: Физматлит, 2001, 656 с.
25. Carre A. Polar interactions at liquid/polymer interfaces. Adhesion Science Technology, 2007, v. 21, no. 10, p. 961 – 981.
26. Дамаскин Б.Б. Основы теоретической электрохимии. М.: Высш. школа, 1978, 239с.
27. Пичугин В.Ф., Пустовалова А.А., Конищев М.Е., Хлусов И.А., Иванова Н.М., Сунь Ч., Гутор С.С. Растворение in vitro, структурные и электрокинетические характеристики оксинитридных покрытий титана, полученных методом реактивного магнетронного распыления. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2016, № 3, с. 19 – 29.
28. Geismann Ch., Yaroshchuk A., Ulbricht M. Permeability and electrikinetic characterization of PET capillary pore membrane with grafted temperature-responsive polymers. Langmuir, 2007, pp. 76 – 83.
29. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983, 480 с.
30. Prabha D. Nair Morphological changes of poly(ethylene terephthalate) on multiple Steam sterilization. Clinical Materials, 1990, no. 5, pp. 43 – 46.
31. Briggs D., Rance D.G., Kendall C.R., Blythe A.R. Surface modification of poly(ethylene terephthalate) by electrical discharge treatment. Polymer, 1980, Vol. 21, no. 8, pp. 895-900

References

1. Ryazantseva T.V., Kravets L.I., Elinson V.M. Use of polymer track membranes with nanostructured surface

as drainage in antiglaucomatous operations. Surface and Coatings Technology, 2011, no. 205, pp. 662 – 566.
2. Ryazantseva T.V., Kravets L.I., Elinson V.M. Plasma nanostructuring of the surface layer in track membranes for producing a highly efficacious biocompatible explantodrainage for the surgical management of refractory glaucoma. Inorganic Materials: Applied Research, 2012, no. 3(5), pp. 408 – 416.
3. Ryazantseva T.V., Kravets L.I., Elinson V.M. Modified by air plasma polymer tack membranes as drainage material for antiglaucomatous operations. Journal of Physics: Conference Series, 2014, vol. 516, pp. 1 – 5.
4. Filippova E.O., Krivosheina O.I., Zapuskalov I.V. Intrastromalnaya-implantaciya-trekovyh-polimernyh-membran-v-lechenii-ehndotelialno-ehpitelialnoj-distrofii-rogovicy [Intrastromal implantation of track polymeric membranes in the treatment of endothelial-epithelial dystrophy of the cornea]. *Medicinskij Vestnik Bashkortostana — Bashkortostan Medical Journal*, 2015, no. 2, pp. 137 – 139.
5. Filippova E.O., Pichugin V.F., Sokhoreva V.V. Potential use of nuclear track membranes in ophthalmology. Petroleum Chemistry, 2014, vol. 54, no. 8, pp. 669 – 672.
6. Filippova E.O., Karpov D.A., Gradoboev A.V., Sokhoreva V.V., Pichugin V.F. Vozdejstviya nizkotemperaturnoj plazmy i -oblucheniya na poverhnostnye svojstva trekovyh membran iz poliehtilentereftalata [Effects of low-temperature plasma and γ-irradiation on the surface properties of track membranes made of polyethylene terephthalate]. *Perspektivnye Materialy — Advanced Materials* (in Russ), 2016, no. 5, pp. 5 – 17.
7. Mieno T. Plasma science and technology — Progress in physical states and chemical reactions. InTech Publ., 2016, 574 p.
8. Jasso-Gastinel F., Kenny J.M., Fabbri P., Messori M. Modification of polymer properties. William Andrew: Cambrige, 2017, 232 p.
9. Friedrich J. The plasma chemistry of polymer surfaces: advanced techniques for surface design. Weinheim: Wiley, 2012, 473 p.
10. Kravets L.I., Elinson V.M., Ibragimov R.G., Mitu B., Dinescu G. Plasma surface modification of polypropylene track-etched membrane to improve its performance properties. Journal of Physics: Conference Series, 2018, no. 982, pp. 1 – 7.
11. Kravets L.I., Gilman A.B., Dinescu G. Modification of polymer membrane properties by low-temperature plasma. Russian Journal of General Chemistry, 2015, vol. 85, pp. 1284 – 1301.
12. Kravets L.I., Gilman A.B. Modification of track-etched membranes by low-temperature plasma. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeny. Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya — Chemistry and Chemical Technology*, 2018, vol. 61, no. 4 – 5, pp. 4 – 30.
13. Golovyatinsky S.A. Modifikaciya poverhnosti polimerov impulsnoj plazmoj atmosfernogo davleniya [Modification of the surface of polymers by a pulsed plasma of atmospheric pressure]. *Vestnik harkovskogo universiteta — Bulletin of Kharkov University*, Physics series "Nuclei, Particles, Fields", issue 2/24, 2004, no. 62, pp. 80 – 86.
14. Slepicka P., Vasina A., Kolska Z. Argon plasma irradiation of polypropylene. Nucl. Instrum. and Meth. D, 2010, vol. 268, no. 11-12, pp. 2111 – 2114.
15. Navaneetha K.V., Pandiyaraj R., Selvarajan Adhesive properties of polypropylene (PP) and polyethylene-terephthalate (PET) film surfaces treated by DC glow discharge plasma. Vacuum, 2009, vol. 83, iss. 2, pp. 332 – 339.
16. Aflori M., Drobota M. Combined treatments for the improving of the PET surfaces hydrophilicity. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2015, vol. 10, no. 2, pp. 587 – 593.
17. Dowling D.P., Tynan J., Ward P., Hynes A.M., Cullen J. Atmospheric pressure plasma treatment of amorphous polyethylene terephthalate for enhanced heatsealing properties. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2013, vol. 35, pp. 1 – 8.
18. Karwatha P., Sartorb J., Griesb W., Wodarskib C., Dittmarb C., Biersacka H., Guhlkea S. Steam sterilization and automatic dispensing of [18F] fludeoxyglucose (FDG) for injection. Applied Radiation and Isotopes, 2005, no. 62, pp. 577 – 586.
19. Lerouge S., Simmons A. Sterilisation of biomaterials and medical devices. Woodhead Publishing, 2012, 352 p.
20. Apel P.Yu. Measurements of the diameter of selectively etchable tracks produced in polymer by heavy ions. Nuclear Tracks and Radiation Measurements, 1982, vol. 6, no. 2 – 3, pp. 115 – 118.
21. Aleinik A.N., Baykov A.N Application of cold atmospheric pressure plasmas for biological tissue treatment. Advanced materials research, 2015, vol. 1084, pp. 602 – 605.
22. Liang C.Y., Krimm S. Infrared spectra of high polymers: Part IX. Polyethylene terephthalate. J. of Molec. Spectr., 1959, no. 3, pp. 554 – 574.
23. Shiv G.P., Abhijit D., Udayan D. Structural and optical investigations of radiation damage in transparent PET polymer films. International Journal of Spectroscopy, 2011, vol. 2011, pp. 1 – 7.
24. Kupcov A.H., Zhizhin G.N. *Fure KR i Fure-IK spektry polimerov (Fure-spektry kombinacionnogo rasseyaniya i infrakrasnogo pogloshcheniya polimero)* [Fourier transform and Fourier transform infrared spectra of polymers (Fourier spectra of Raman scattering and infrared absorption of polymers)]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2001, 656 p.
25. Carre A. Polar interactions at liquid/polymer interfaces. Adhesion Science Technology, 2007, vol. 21, no. 10, pp. 961 – 981.
26. Damaskin B.B. *Petriy osnovy teoreticheskoj ehlektrohimii* [Fundamentals of theoretical electrochemistry]. Moscow, Vysshaya Shkola Publ., 1978, pp. 239.
27. Pichugin V.F., Pustovalova A.A., Konischev M.E., Khlusov I.A., Ivanova N.M., Sun C., Gutor S.S. Rastvorenie in vitro strukturnye i ehlektrokineticheskie harakteristiki oksinitridnyh pokrytij titana poluchennyh

metodom reaktivnogo magnetronnogo raspyleniya [Dissolution in vitro, structural and electrokinetic characteristics of oxynitride coatings of titanium, obtained by the method of reactive magnetron sputtering]. *Poverkhnost' — Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2016, no. 3, pp. 19 – 29.

28. Geismann Ch., Yaroshchuk A., Ulbricht M. Permeability and electrikinetic characterization of PET capillary pore membrane with grafted temperature-responsive polymers. Langmuir, 2007, pp. 76 – 83.
29. Rabek I. *Ehksperimentalnye metody v himii polimerov* [Experimental methods in the chemistry of polymers]. Moscow, Mir Publ., 1983, 480 p.
30. Nair Prabha D. Morphological changes of poly(ethylene terephthalate) on multiple Steam sterilization. Clinical Materials, 1990, no. 5, pp. 43 – 46.
31. Briggs D., Rance D.G., Kendall C.R., Blythe A.R. Surface modification of poly(ethylene terephthalate) by electrical discharge treatment. Polymer, 1980, vol. 21, no. 8, pp. 895 – 900.

Статья поступила в редакцию — 27.08.2018 г.
после доработки — 30.08.2019 г.
принята к публикации — 2.09.2019 г.

Филиппова Екатерина Олеговна — *Томский политехнический университет (г. Томск, 634050, проспект Ленина, 30), инженер, специалист в области систем, изделий и материалов для медицины; Сибирский государственный медицинский университет (г. Томск, 634050, московский тракт, 2), ассистент кафедры офтальмологии, ассистент кафедры гистологии, цитологии и эмбриологии, специалист в области репаративной гистологии, патологии роговицы и офтальмотравматологии. E-mail: katerinabosix@mail.ru.*

Карпов Дмитрий Андреевич — *Томский политехнический университет (г. Томск, 634050, проспект Ленина, 30), инженер кафедры общей физики, специалист в области микроскопии. E-mail: hardrijam@gmail.com.*

Пичугин Владимир Федорович — *Томский политехнический университет (г. Томск, 634050, проспект Ленина, 30), доктор физико-математических наук, профессор кафедры экспериментальной физики, специалист в области физики конденсированного состояния. E-mail: pichugin@tpu.ru.*

Ульбрихт Матиас — *Университет Дуйсбург-Ессен (Germany, North Rhine-Westphalia, Essen, Universitaetsstr. 2), PhD, профессор кафедры Chemie II, специалист в области мембранных технологий.*

Influence of low-temperature plasma and steam sterilization on the properties of track membranes made of polyethylene terephthalate

E. O. Filippova, D. A. Karpov, V. F. Pichugin, M. Ulbricht

In the present work, data on the synergistic effect of plasma modification and steam sterilization on the properties of track membranes based on polyethylene terephthalate are presented. It has been found that the action of hot steam at a pressure changes the topography of the TM surface with the formation of protuberances 300 – 400 nm high at the surface of the large oval shape with a density of up to 0.007 protrusions/μm^2, increases the surface roughness by 40%, the contact angle of wetting by 9 – 18 degrees membranes and 36.8 – 39.6º plasma-modified membranes, and also reduces their surface energy to the initial values of the original 33 mJ/m^2. The observed changes are related to surface degradation and hydrolysis reaction, which leads to decarboxylation, cyclization and, as a consequence, to the increase of cyclic trimers on the surface of the material, which is manifested in a change in the roughness and in the decrease in the hydrophilicity of the surface. Despite the morphological changes, as well as the decarboxylation of the surface, sterilization by hot steam under pressure does not lead to a noticeable change in the surface charge and the ζ-potential of the track membranes. Hot steam under pressure does not further crystallize the membrane, keeping the polymer with a crystalline phase 40 – 42 %. Thus, in order to preserve the plasma-acquired properties of the membrane used as a keratoimplant, it is necessary to look for a different sterilization method (gamma radiation, ethylene oxide sterilization) to avoid significant changes in the morphology and wettability of the material.

Keywords: track-etched membrane, polyethylene terephthalate, sterilization, wetting angle, low-temperature plasma at atmospheric pressure.

Filippova Ekaterina *— Tomsk Polytechnic University (Tomsk, 634050, Lenin Avenue, 30), engineer, specialist in the field of devices, systems and materials for medicine; Siberian state medical university (Tomsk, 634050, Moskovckii tract, 2), assistant of ophthalmology department, assistant of histology, cytology and embryology department, specialist in the field of reparative histology, corneal pathology and ophthalmotravmatology. E-mail: katerinabosix@mail.ru.*

Karpov Dmitry *— Tomsk Polytechnic University (Tomsk, 634050, Lenin Avenue, 30), engineer of general physics department, specialist in the field of microscopy. E-mail: hardrijam@gmail.com.*

Pichugin Vladimir *— Tomsk Polytechnic University (Tomsk, 634050, Lenin Avenue, 30), professor, specialist in the field of condensed physics. E-mail: pichugin@tpu.ru.*

Ulbricht Matthias *— University of Duisburg-Essen (Germany, North Rhine-Westphalia, Essen, Universitaetsstr. 2), PhD, professor of Chemie II department, specialist in the field of membrane technologies.*