

УДК 541.64/66-313:577.121.2:616-08

Л. А. МАРЧЕНКО<sup>1</sup>, Г. В. БУТОВСКАЯ<sup>1</sup>,  
А. А. РОГАЧЕВ<sup>2</sup>, Л. П. КРУЛЬ<sup>1</sup>

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИ-L-ЛАКТИДА

<sup>1</sup>НИИ физико-химических проблем

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

С использованием Фурье-ИК-спектроскопии в режиме поглощения и МНПВО, поляризационной ИК-спектроскопии, атомно-силовой микроскопии, метода кварцевого резонатора и измерения краевого угла смачивания изучены структура и свойства тонких пленок поли-L-лактида, нанесенных на различные подложки из активной газовой фазы и из раствора в трихлорметане. Определен фазовый состав тонких пленок поли-L-лактида и конформация его макромолекул. Впервые показано, что макромолекулы аморфного поли-L-лактида в тонких пленках, нанесенных обоими методами на подложку из металлизированного полиэтилентерефталата, ориентированы перпендикулярно подложке.

The structure and properties of poly-L-lactide thin films deposited on various substrates from the active gaseous phase and cast from trichloromethane solution have been studied using FT-IR (absorption and ATR mode), polarization IR-spectroscopy, atomic force microscopy as well as method of quartz crystal microbalance and contact angle measurement. The phase composition of thin films of poly-L-lactide and conformation of its macromolecules has been determined. The macromolecules of amorphous poly-L-lactide in thin films deposited by both techniques have been shown for the first time to be oriented perpendicularly to the metallized polyethylene terephthalate substrate.

*Ключевые слова:* поли-L-лактид, тонкие пленки, фазовый и конформационный состав, ориентация макромолекул.

*Keywords:* poly-L-lactide, thin films, phase and conformational composition, macromolecule orientation.

Биодеградируемые полимеры на основе молочной кислоты и ее производных (полилактиды) широко используются в медицинской практике [1]. Особый интерес представляют антибактериальные полилактидные покрытия, наносимые на поверхность имплантата, которые предотвращают развитие послеоперационных осложнений, обусловленных формированием биопленок при контакте имплантата с тканями организма [2, 3]. Обычно полилактидные покрытия наносят из раствора [4]. Однако такой метод зачастую не применим

из-за плохой растворимости полимеров и антибактериальных препаратов в органических растворителях. К тому же остатки растворителя, присутствующие в покрытии, могут вызывать аллергические реакции и отторжение имплантата.

Достаточно перспективным методом создания антибактериальных покрытий является осаждение полимеров из активной газовой фазы, включающее в качестве основных стадий электронно-лучевое диспергирование исходных веществ в вакууме, перевод их в газовую фазу и осаждение продуктов диспергирования на поверхности имплантата [5, 6]. Нанесение покрытий из активной газовой фазы представляет особый научный и практический интерес, поскольку позволяет формировать наноразмерные пленки с равномерно распределенными в их объеме антибиотиками и частицами металлов. При этом в зависимости от природы диспергируемых веществ, режимов процессов генерации газовой фазы и осаждения продуктов диспергирования возможно образование покрытий с заданным составом, толщиной и молекулярной структурой [5]. Кроме того, метод нанесения пленочных покрытий из газовой фазы позволяет формировать пленки, не содержащие даже следов растворителя.

В лаборатории структурно-химического модифицирования полимеров НИИ ФХП БГУ в течение ряда лет проводятся исследования физико-химических свойств и структуры биodeградируемых материалов на основе полилактоидов. В частности, было показано, что введение полилактоида в состав тонкопленочного антибактериального покрытия, получаемого на основе смеси полиуретана, ципрофлоксацина и соединений серебра из активной газовой фазы, ускоряет диффузию антибактериальных веществ в модельную среду [7].

Эксплуатационные свойства материалов на основе полилактоидов, в частности скорость их биodeградации, в значительной степени определяются такими характеристиками, как фазовый состав, ориентация и конформация макромолекул полимера. Указанные характеристики, в свою очередь, влияют на кинетику высвобождения лекарственных препаратов из антибактериальных покрытий.

В литературе отсутствуют данные о структуре и свойствах пленок полилактоида, сформированных из активной газовой фазы.

Целью данной работы явилось изучение влияния способа формирования пленок на основе поли-L-лактоида (ПЛ) на морфологию и свойства поверхности пленок, их фазовый состав, а также на ориентацию и конформацию макромолекул ПЛ.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования был ПЛ марки 4042D «*Nature Works LLC*» (США). В качестве растворителя использовали трихлорметан марки х. ч. производства ЗАО «Вектон» (Россия) без дополнительной очистки.

Полилактоидные пленки наносили на различные подложки двумя способами: из растворов ПЛ в трихлорметане (2,0; 7,0 и 17,0 г/дм<sup>3</sup>) с последующим

испарением растворителя при комнатной температуре; в вакууме из активной газовой фазы, образованной продуктами электронно-лучевого диспергирования порошка ПЛ [3]. Толщину пленок, сформированных из раствора, оценивали с помощью профилометра-профилографа модели 296 завода «Калибр» (Россия). При нанесении из активной газовой фазы толщину пленок контролировали в ходе процесса с помощью кварцевого резонатора, размещаемого вблизи подложки. Материал подложек изменяли в зависимости от метода исследования. В атомно-силовой микроскопии (АСМ) использовали пластины монокристалла кремния, при измерении краевого угла смачивания – стеклянные пластины. В ИК-спектроскопии (режимы поглощения и МНПВО) подложками служили монокристалл хлорида натрия и пленки металлизированного алюминием полиэтилентерефталата (МПЭТФ) соответственно.

Морфологию поверхности пленок исследовали методом АСМ с помощью сканирующего микроскопа *Solver PRO «NT-MDT»* (Россия) в полуконтактном режиме. Количественный анализ АСМ-изображений проводили, используя программу *Nova «NT-MDT»* (Россия).

Измерение краевого угла смачивания ( $\theta$ ) поверхности пленок ПЛ дистиллированной водой и глицерином проводили на лабораторной установке с использованием микроскопа МБС-9. Обработку данных и расчет свободной энергии поверхности осуществляли по программе *Kruss «Kruss GmbH»* (Германия).

Фазовый состав пленок, конформацию и ориентацию макромолекул в пленках ПЛ изучали методом Фурье-ИК-спектроскопии на спектрометре *Vertex 70 «Bruker Optik GmbH»* (Германия). Спектры записывали в режимах поглощения и МНПВО с использованием стандартной приставки фирмы «*Carl Zeiss»* (Германия). В качестве отражающей призмы использовали кристалл *KRS-5*. Поляризационные спектры регистрировали на указанном спектрометре, поляроид – *F 350 MIR «Bruker»* (Германия).

Отжиг пленок, нанесенных на монокристалл хлорида натрия, проводили в стандартной термоячейке ИК-спектрометра при 130 °C *in situ* в течение 1 ч с интервалом 5 мин.

Для визуализации и математической обработки Фурье-ИК-спектров использовали программы *Opus-NT «Bruker Optik GmbH»* (Германия), *Omnic «Thermo Nicolet»* (США) и *Peak Separation «Netzsch-TA4»* (Германия).

Отнесение полос поглощения проводили на основании литературных данных. Для определения положения полос поглощения использовали вторые производные спектра. Внутренним стандартом служила полоса при 1455 см<sup>-1</sup>, обусловленная асимметричными деформационными колебаниями группы СН<sub>3</sub> [8, 9]. Положение и площадь полосы внутреннего стандарта не изменялись при воздействии температуры.

Влияние воды на изменение толщины ( $\Delta d$ ) пленок ПЛ изучали методом кварцевого резонатора. В специально сконструированную ячейку помещали кварцевые пластины с нанесенной на них пленкой и следили за изменением

резонансной частоты ( $\Delta f$ ) колебаний пластин. Изменение толщины пленки рассчитывали по уравнению [10]:

$$\Delta d = \Delta f \cdot \rho_k \cdot N / f_0 \cdot \rho_n,$$

где  $\rho_k$  и  $\rho_n$  – плотности кварца и ПЛ соответственно;  $f_0$  – резонансная частота кварцевой пластины (4,6 МГц);  $N$  – константа кварцевой пластины (1670 Гц · м).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Морфология и свойства поверхности тонких пленок ПЛ.** Для поверхности пленок ПЛ толщиной 0,5 мкм, независимо от способа приготовления, характерны выступы, размер которых не превышает 0,2 % от толщины пленки. Диаметр основания выступов в пленках, полученных нанесением из раствора (ПЛ1), составляет около 0,1 мкм, тогда как для пленок, сформированных из активной газовой фазы (ПЛ2), его величина изменяется в интервале 0,25–0,50 мкм (рис. 1).

Как видно на рис. 1, *а*, в пленках ПЛ1 имеются волны с амплитудой 1,5 мкм и длиной около 2,0 мкм. Эти волны, по-видимому, обусловлены спецификой способа приготовления образцов. При испарении растворителя происходит перемещение фазовой границы на поверхности подложки, приводящее к возникновению капиллярных эффектов и воздействию сил поверхностного натяжения на морфологию поверхности сформированных пленок. В случае пленок ПЛ2 наблюдается более плоский рельеф по сравнению с образцами ПЛ1 (рис. 1, *б*).

Важной характеристикой полимеров медицинского назначения является шероховатость поверхности. В зависимости от типа клеток организма шероховатость по-разному влияет на их адсорбцию и размножение делением на поверхности полимера.

В результате количественного анализа АСМ-изображений получены значения среднеарифметической ( $R_a$ ) и среднеквадратичной шероховатости ( $R_q$ ), а также расстояние между выступами ( $S_y$ ) для пленок ПЛ1 и ПЛ2 (табл. 1).

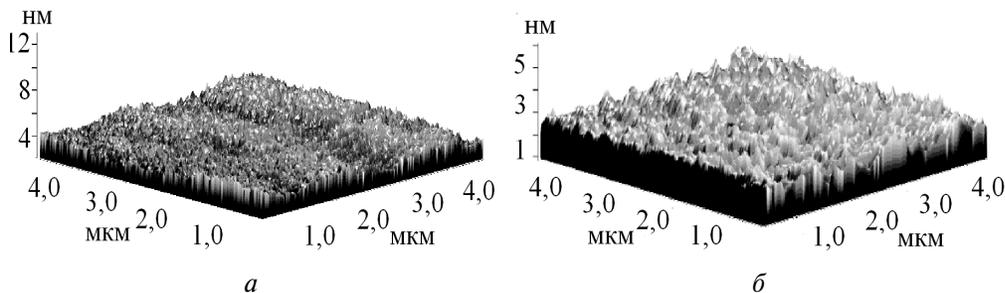


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности пленок ПЛ:  
*а* – ПЛ1; *б* – ПЛ2; толщина пленок 0,5 мкм

Таблица 1

## Характеристики поверхности пленок ПЛ

Тип пленки	$R_a$	$R_q$	$S_y$
	нм		
ПЛ1	0,4	0,5	13,2
ПЛ2	0,2	0,3	6,2

Как следует из табл. 1, оба типа пленок обладают незначительной шероховатостью, причем величины  $R_a$  и  $S_y$  в пленках ПЛ1 в два раза выше, чем в пленках ПЛ2. Значение  $R_q$  в ПЛ1 согласуется с литературными данными для аморфных пленок толщиной 0,25–0,35 мкм, нанесенных из раствора ПЛ в трихлорметане [11].

В случае пленок полимеров медицинского назначения необходимо знать, как изменяется структура их поверхности при контакте с жидкостью, когда поверхность раздела фаз «воздух–полимер» меняется на поверхность раздела «жидкость–полимер». Характеристики структуры поверхности пленок полимеров можно получить при измерении краевого угла смачивания ( $\theta$ ). Величину  $\theta$  рассчитывали способом, применимым для гладкой поверхности [12], поскольку параметры шероховатости были незначительными (меньше 1 мкм).

В пленках ПЛ1 толщиной 4,0 мкм величина  $\theta$  равна  $71 \pm 2^\circ$ , что характерно для гидрофобной поверхности и согласуется с литературными данными [13]. Отметим, что в пленках ПЛ2 толщиной 0,3 мкм  $\theta$  имеет такую же величину. В работе [14] показано, что изменение структуры поверхности полимера может быть обусловлено миграцией полярных (неполярных) групп, сегментов или боковых групп макромолекул. Экспериментально это проявляется в экспоненциальном уменьшении величины  $\theta$  во времени. В случае ПЛ при комнатной температуре, т. е. ниже температуры стеклования ( $\sim 60^\circ\text{C}$ ), при переходе от поверхности раздела фаз «воздух–полимер» к поверхности раздела фаз «жидкость–полимер» возможна миграция боковых групп  $\text{CH}_3$  на поверхности пленки [15]. Как видно на рис. 2, величина  $\theta$  остается практически постоянной. Это означает, что гидрофобные группы  $\text{CH}_3$  не меняют ориентацию на поверхности пленки и расположены параллельно ей. Измерение величины  $\theta$  с использованием в качестве тестовых жидкостей глицерина и воды позволило получить характеристики поверхности пленок ПЛ, нанесенных различными способами (табл. 2).

Свободную энергию поверхности полимерной пленки (СЭП), которая представляет собой сумму дисперсионного и полярного компонентов, рассчитывали по методу Оуэнса – Вендта – Кэлбле [12]. Оказалось, что значение СЭП (см. табл. 2) одинаково для обоих типов пленок и не отличается от данных, имеющих в литературе [16]. В то же время при переходе от ПЛ1 к ПЛ2 происходит возрастание дисперсионного и снижение полярного компонента (на 43

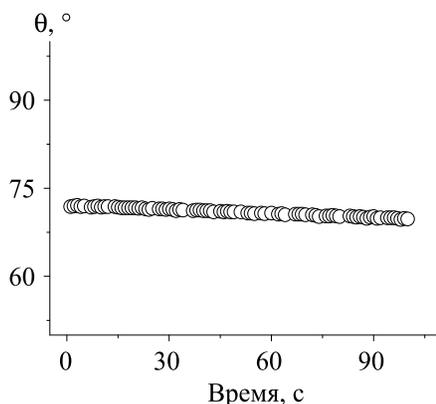


Рис. 2. Зависимость краевого угла смачивания поверхности пленок ПЛ1 от времени после нанесения капель воды

Таблица 2

Свойства поверхности пленок ПЛ1 и ПЛ2

Свойства поверхности	Тип пленки	
	ПЛ1	ПЛ2
$\theta_{\text{глицерин}}, ^\circ$	$71 \pm 2$	$69 \pm 2$
$\theta_{\text{вода}}, ^\circ$	$71 \pm 2$	$72 \pm 2$
СЭП, мДж/м <sup>2</sup>	$32 \pm 1$	$31 \pm 1$
Дисперсионный компонент СЭП, мДж/м <sup>2</sup>	$7 \pm 1$	$10 \pm 1$
Полярный компонент СЭП, мДж/м <sup>2</sup>	$25 \pm 1$	$21 \pm 1$

и 16 % соответственно). По-видимому, это обусловлено тем, что на поверхности пленок ПЛ2 находится большее количество гидрофобных групп  $\text{СН}_3$ , чем на поверхности пленок ПЛ1.

**Набухание тонких пленок ПЛ.** При использовании биodeградируемых полимеров в качестве матрицы в системах лекарств пролонгированного действия важно знать пути выделения лекарственного препарата из матрицы. Для этого было определено изменение толщины ( $\Delta d$ ) пленок ПЛ. Как видно на рис. 3, кривая 2, с увеличением продолжительности контакта пленки ПЛ2 с водой наблюдается небольшое снижение  $\Delta d$  (на 15 %). Это, скорее всего, обусловлено растворением в воде низкомолекулярных фракций полимера, которые могли образоваться при нанесении пленки ПЛ2. Спустя 1,5 ч  $\Delta d$  начинает линейно расти во времени, и за 9 ч толщина пленки удваивается. Отметим, что  $\Delta d$  пленки ПЛ1, не содержащей олигомерных продуктов, не меняется (рис. 3, кривая 1). По-видимому, значительное набухание пленок ПЛ2 связано с наличием низкомолекулярных фракций.

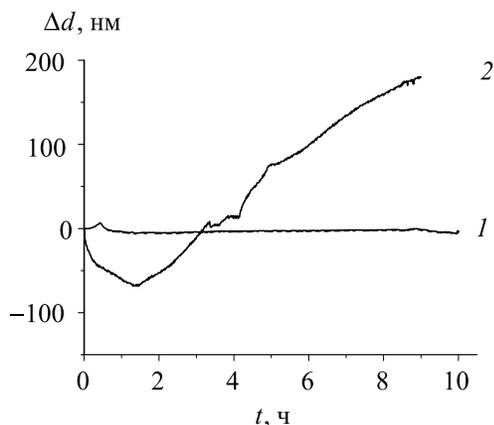


Рис. 3. Зависимость изменения толщины ( $\Delta d$ ) пленок от времени контакта с водой:  
1 – ПЛ1, толщина 0,5 мкм; 2 – ПЛ2, толщина 0,3 мкм

Аналогичное поведение ПЛ было отмечено в работе [17]: образцы аморфного ПЛ, содержащие 1,7 % мономера, за 20 недель набухали более чем на 100 %. Показано также [18], что образцы линейного ПЛ, не содержащие остаточный мономер, не набухают.

Согласно данным АСМ (рис. 4) набухание пленок ПЛ2 толщиной 0,1 мкм сопровождается появлением в них пузырьков (блистеров), количество которых увеличивается со временем пребывания образца в воде. Удаление воды из блистеров приводит к формированию кратеров на поверхности пленки, диаметр которых составляет 0,3–0,6 мкм, а глубина ~100 нм.

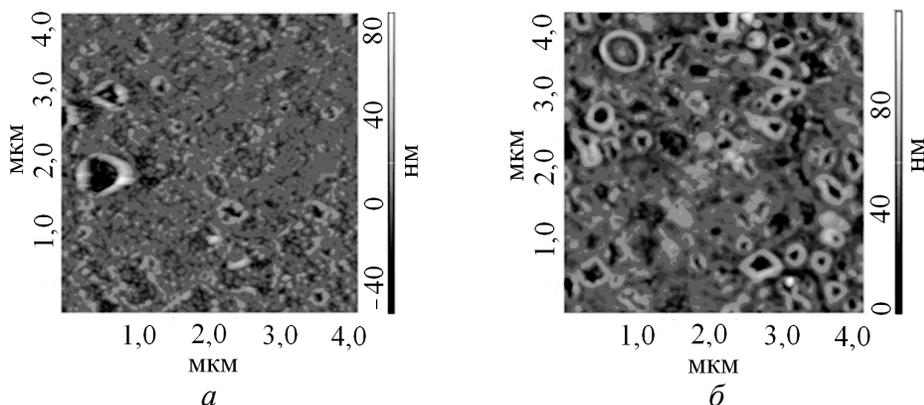


Рис. 4. АСМ-изображения поверхности пленок ПЛ2 после набухания в воде: продолжительность контакта с водой: а – 2 ч; б – 24 ч; толщина пленок 0,1 мкм

Полученные результаты позволяют сделать заключение, что пленки ПЛ1 не подвергаются гидролитической деструкции и не набухают, тогда как набухание, наблюдаемое в случае пленок ПЛ2, может обеспечивать выделение лекарственных средств из полимерной матрицы.

**Фазовый состав и конформацию макромолекул в пленках ПЛ**, нанесенных на поверхность монокристалла хлорида натрия, исследовали методом Фурье-ИК-спектроскопии. В табл. 3 представлены литературные данные по отнесению полос ИК-спектра ПЛ к различным типам колебаний [8, 9, 19]. Известно [19], что фазовый состав аморфно-кристаллических пленок ПЛ1 можно определить, анализируя область ИК-спектра в диапазоне  $1000\text{--}880\text{ см}^{-1}$ . В спектрах пленок ПЛ1 (рис. 5) в результате отжига уменьшается интенсивность пика  $956 \pm 2\text{ см}^{-1}$  с одновременным увеличением интенсивности пика  $920 \pm 2\text{ см}^{-1}$  (рис. 5, кривые 1–4). Это дает основание отнести полосу при  $920\text{ см}^{-1}$  к кристаллической фазе ПЛ, а полосу при  $956\text{ см}^{-1}$  – к аморфной, что согласуется с литературными данными [20]. Отметим, что полоса при  $920\text{ см}^{-1}$  имеется также в спектрах неотожженных пленок ПЛ1; следовательно, в них сразу после испарения растворителя наряду с аморфной формируется и кристаллическая фаза. Спектры пленок ПЛ2 имеют лишь «аморфную» полосу при  $952 \pm 2\text{ см}^{-1}$ , а «кристаллическая» полоса при  $920\text{ см}^{-1}$  не наблюдается даже после отжига (рис. 5, кривые 5, 6). Погрешность при определении площади пиков для пленок ПЛ1 толщиной  $0,5\text{ мкм}$  составляла более 80 %, в то же время для пленок с большей толщиной ( $2,0\text{ мкм}$ ) она не превышала 3 %. Это позволило рассчитать степень кристалличности ( $\chi$ ) для пленок ПЛ1 ( $2,0\text{ мкм}$ ) по площадям пиков [21]. Значение  $\chi$  (рис. 6) увеличивается со временем отжига, спустя  $0,3$  ч оно выходит на плато и составляет  $42 \pm 1\%$ . Приведенные результаты показывают, что пленки ПЛ1 являются аморфно-кристаллическими. Однако для

Таблица 3

## Отнесение полос Фурье-ИК-спектра ПЛ к различным типам колебаний

$\nu, \text{ см}^{-1}$	Тип колебаний
920	взаимодействие $r(\text{CH}_3)$ и $\nu(\text{C}-\text{COO})$
956	
1087	$\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{C})$
1107	
1183	взаимодействие $\nu_{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ и $r_{as}(\text{CH}_3)$
1194	
1212	взаимодействие $\nu_{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ и $r_{as}(\text{CH}_3)$
1268	взаимодействие $\delta(\text{CH})$ и $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$
1749	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1759	
1767	

Примечание.  $\nu$  – валентные;  $\delta$  – деформационные;  $r$  – маятниковые колебания;  $s$  – симметричные;  $as$  – асимметричные колебания.

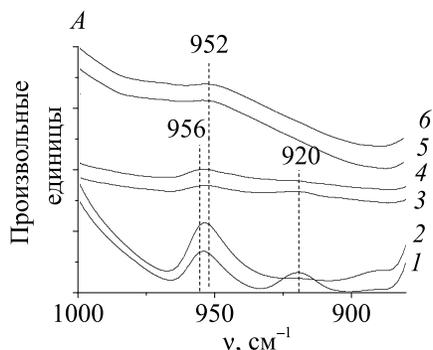


Рис. 5. Фурье-ИК-спектры пленок ПЛ в диапазоне  $1000\text{--}880\text{ см}^{-1}$ : 1–4 – ПЛ1; 5, 6 – ПЛ2. Толщина пленок  $2,0\text{ мкм}$  (1, 2) и  $0,5\text{ мкм}$  (3–6). 1, 3, 5 – после отжига при  $130\text{ °C}$ ; 2, 4, 6 – до отжига

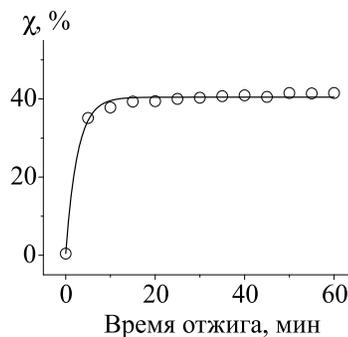


Рис. 6. Зависимость степени кристалличности пленок ПЛ1 от времени отжига при  $130\text{ °C}$ : толщина пленок  $2,0\text{ мкм}$

пленок ПЛ2 невозможно сделать однозначный вывод о фазовом составе на основании полос в диапазоне  $1000\text{--}880\text{ см}^{-1}$ , поэтому были проанализированы другие области спектра, представленные на рис. 7.

Область спектра  $1300\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  чувствительна к структурным изменениям, связанным с процессом кристаллизации ПЛ [22], причем полоса при  $1268\text{ см}^{-1}$  характеризует аморфную фазу ПЛ [23]. В случае пленок ПЛ1 толщиной  $0,5\text{ мкм}$  в ходе отжига происходит уменьшение площади пика  $1270 \pm 2\text{ см}^{-1}$  (рис. 8, кривая 1), тогда как для пленок ПЛ2 площадь данного пика не меняется (рис. 8, кривая 2). Следовательно, в результате отжига содержание кристаллической фазы в пленках ПЛ1 увеличивается, в то время как пленки ПЛ2 остаются аморфными.

Как видно на рис. 7,  $\delta_1$ , в пленках ПЛ1 в результате отжига наблюдается расщепление полосы, обусловленной взаимодействием  $\nu_{as}(\text{C}\text{--}\text{O}\text{--}\text{C})$  и  $r_{as}(\text{CH}_3)$  колебаний, на два пика –  $1212 \pm 2$  и  $1187 \pm 4\text{ см}^{-1}$ . В пленках ПЛ2 не происходит расщепления и отсутствуют характерные для кристаллической фазы полосы при  $1197$  и  $1106\text{ см}^{-1}$ , которые имеются в спектрах пленок ПЛ1 (рис. 7,  $\delta_1$ ,  $\varepsilon_1$ ). Кроме того, количественный анализ ИК-спектров отожженных пленок ПЛ1 показал снижение на  $17 \pm 1\%$  площади пика  $1090 \pm 2\text{ см}^{-1}$ , чувствительного к аморфной фазе [23]. Для пленок ПЛ2 площадь соответствующего пика оставалась неизменной.

На основании анализа спектра в диапазоне  $1300\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  можно утверждать, что при отжиге тонких пленок ПЛ1 ( $0,5\text{ мкм}$ ), нанесенных на монокристалл хлорида натрия, растет содержание кристаллической фазы. Пленки ПЛ2 такой же толщины после отжига остаются аморфными.

**Конформация макромолекул в тонких пленках ПЛ.** Известно [8, 24], что область спектра  $1800\text{--}1680\text{ см}^{-1}$  чувствительна к конформации цепи. Из рис. 7,  $a_1$ ,  $\nu_1$

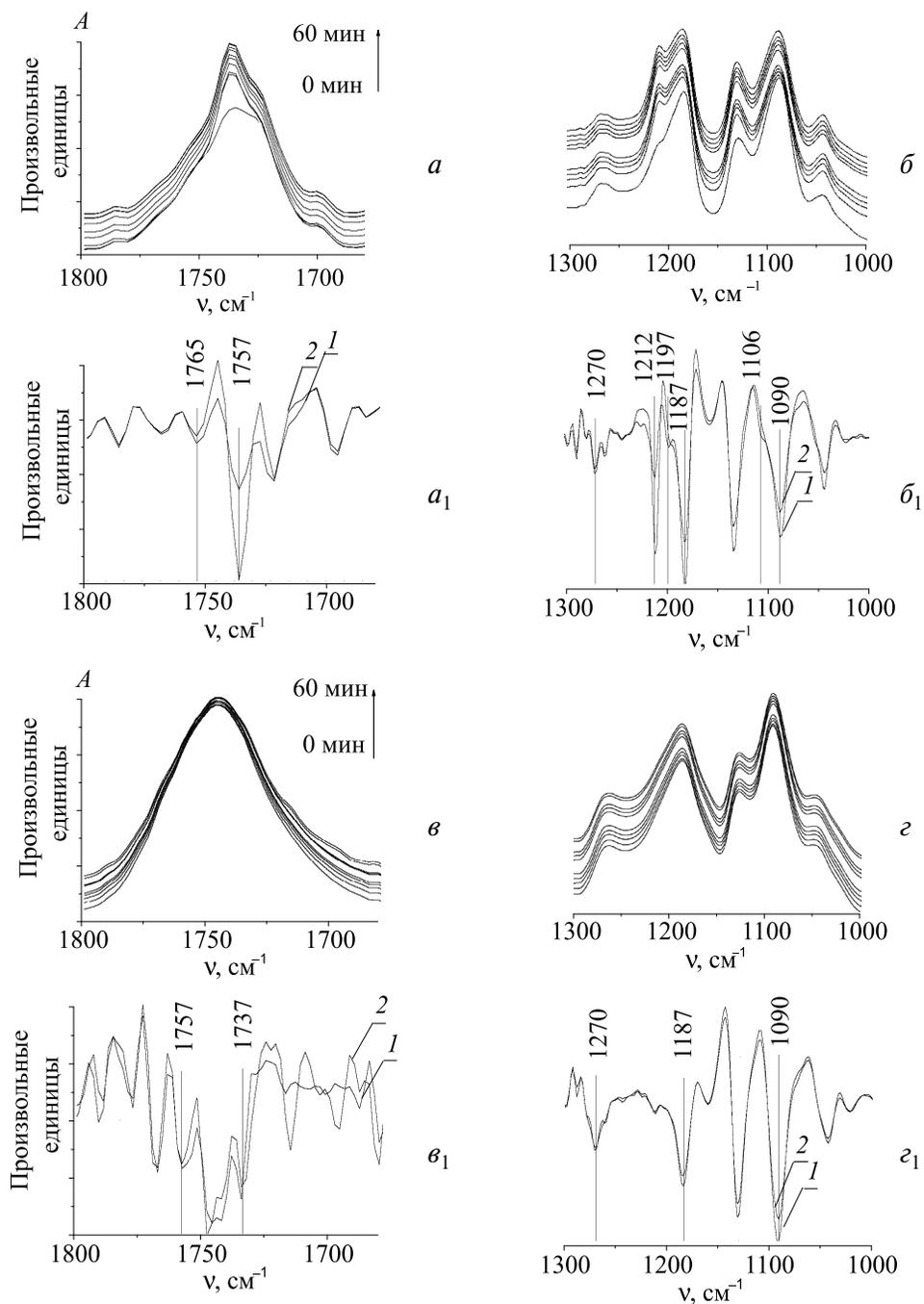


Рис. 7. Фурье-ИК-спектры и их вторые производные в зависимости от времени отжига при 130 °С: *a*, *б* – ПЛ1, *в*, *г* – ПЛ2; вторые производные спектра ПЛ1 (*a*<sub>1</sub>, *б*<sub>1</sub>), ПЛ2 (*в*<sub>1</sub>, *г*<sub>1</sub>) без отжига (1), после отжига 60 мин (2); толщина пленок 0,5 мкм

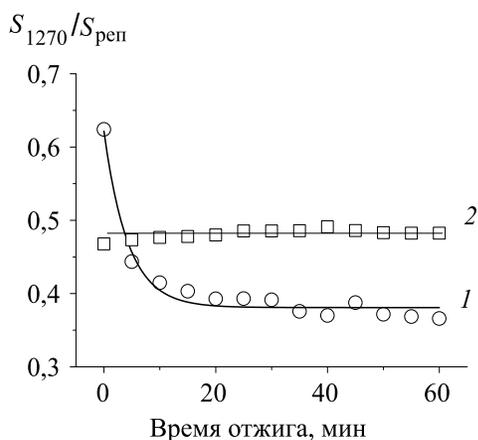


Рис. 8. Зависимость отношения площади пика  $1270 \text{ см}^{-1}$  к площади репера от времени отжига пленок ПЛ: 1 – ПЛ1; 2 – ПЛ2; толщина пленок  $0,5 \text{ мкм}$ ; температура отжига  $130 \text{ }^\circ\text{C}$

следует, что профиль полосы валентных колебаний группы  $\text{C}=\text{O}$  как в неотожженных пленках, так и в пленках после отжига включает два компонента. С помощью программы *Peak Separation* количественно оценили вклад каждого из пиков, при этом ошибка определения их площади варьировалась в интервале 3–7 %. На рис. 9 представлен результат разложения полосы  $\text{C}=\text{O}$  на два пика в спектрах неотожженных пленок ПЛ. Известно [25], что наблюдаемые пики  $1767$ ,  $1759$  и  $1749 \text{ см}^{-1}$  отвечают конформации цепи *tg*, *gt* и *tt* соответственно. При этом конформация *gt* является наиболее энергетически выгодной, и, как показано на рис. 9, она присутствует в пленках обоих типов. Наряду с конформацией *gt* для пленок ПЛ1 характерна конформация *tg*, тогда как для пленок ПЛ2 – искаженная конформация *tt*.

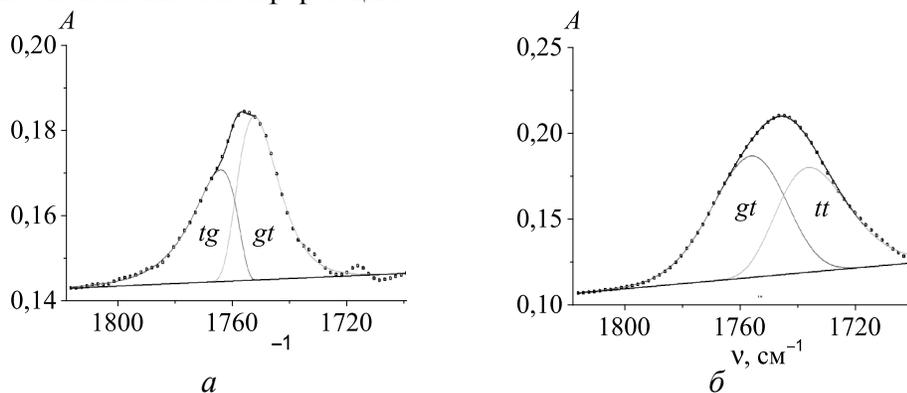


Рис. 9. Разложение полосы  $\text{C}=\text{O}$  в Фурье-ИК-спектрах неотожженных пленок: ПЛ1 (а) и ПЛ2 (б); коэффициент регрессии  $0,998$  (а) и  $0,999$  (б); точки – экспериментальные значения; линии – рассчитанные кривые

Согласно [24] конформации  $gt$ ,  $tg$  и  $tt$  отвечают  $10_3$ ,  $5_1$  и  $2_1$  спиральям макромолекул ПЛ соответственно. Таким образом, в пленках ПЛ1 макромолекулы существуют в форме спиралей  $10_3$  и  $5_1$  (57/43 %), а в пленках ПЛ2 – в форме спиралей  $10_3$  и  $2_1$  (56/44 %).

Поскольку наблюдаемые конформации могут быть в макромолекулах, входящих в состав как аморфной, так и кристаллической фазы [26], мы сравнили полуширину пика, обусловленного конформацией  $gt$ , в пленках, нанесенных разными способами. В пленках ПЛ1 полуширина данного пика в 2 раза меньше по сравнению с пленками ПЛ2, что свидетельствует об аморфной структуре последних. Кроме того, как показано в [26], отсутствие конформации  $tg$  цепи в ПЛ является признаком аморфности полимера. Следовательно, данные о конформации цепи пленок ПЛ2, полученные по полосе  $C=O$ , также подтверждают предположение, что тонкие пленки, нанесенные из активной газовой фазы, являются аморфными.

**Ориентация макромолекул** оказывает влияние на скорость биодegradации пленок ПЛ. Мерой степени ориентации является дихроичное отношение ( $DR$ ). Формы полос поглощения в спектрах, записанных в поляризованном свете, электрический вектор которого направлен параллельно и перпендикулярно подложке, неодинаковы. Поэтому величину  $DR$  рассчитывали не по отношению интенсивности пиков, а по отношению их площадей ( $S_{//}/S_{\perp}$ ) [27]. Среднеквадратичная ошибка при расчете площадей пиков не превышала 3 %. Результаты определения  $DR$  представлены в табл. 4.

Таблица 4

**Дихроичное отношение полос поглощения Фурье-ИК-спектра пленок ПЛ1 и ПЛ2 различной толщины**

$\nu, \text{см}^{-1}$	$DR$					
	ПЛ2			ПЛ1		
	Толщина пленок, мкм					
	0,1	0,5	0,7	0,5	2,0	4,0
$1757 \pm 2$	$8,0 \pm 0,2$	$15,6 \pm 0,5$	$4,8 \pm 0,1$	$6,0 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$
$1455 \pm 2$	$3,8 \pm 0,1$	$11,3 \pm 0,3$	$3,9 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$
$1212 \pm 2$	$74,7 \pm 2,2$	$35,3 \pm 1,1$	$5,4 \pm 0,2$	$13,9 \pm 0,4$	$2,4 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$
$1187 \pm 4$	$13,9 \pm 0,4$	$39,5 \pm 1,2$	$13,9 \pm 0,4$	$29,8 \pm 0,9$	$3,6 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$
$1090 \pm 2$	$9,7 \pm 0,3$	$24,4 \pm 0,7$	$8,2 \pm 0,2$	$9,1 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$

Как следует из табл. 4, независимо от способа приготовления пленок ПЛ, наблюдается сильный дихроизм полос поглощения. При этом в пленках ПЛ2 и ПЛ1 одинаковой толщины значение  $DR$  отличается в 2–3 раза. Величина  $DR$  зависит от толщины полимерной пленки. Так, в спектрах пленок ПЛ2 толщиной 0,5 мкм величины  $DR$  больше, чем в спектрах пленок толщиной 0,7 мкм. Следовательно, на ориентацию пленок оказывает влияние подложка, а с ростом толщины пленки это влияние снижается. В то же время при толщине пле-

нок 0,1 мкм величины  $DR$  меньше, чем при толщине 0,5 мкм (см. табл. 4). Подобная зависимость дихроичного отношения от толщины наблюдалась и для других полимеров, сформированных из активной газовой фазы [27].

Зависимость дихроичного отношения различных полос поглощения от толщины образца наблюдается и в пленках ПЛ1. Величины  $DR$  в пленках ПЛ1 толщиной 0,5 мкм в 2–10 раз больше по сравнению с пленками толщиной 2,0 и 4,0 мкм (см. табл. 4). Однако на самом деле эта разница не такая значительная, поскольку в пленках толщиной 2,0 и 4,0 мкм методом МНПВО регистрируется верхний слой толщиной не более 1 мкм. Отметим, что способ нанесения пленок ПЛ влияет на величину ориентации. В ПЛ2 она намного сильнее, чем в ПЛ1, однако влияние подложки в ПЛ2 снижается уже при толщине 0,7 мкм, а в ПЛ1 это влияние прослеживается даже при толщине 4,0 мкм.

Сильная ориентация цепей в аморфных пленках ПЛ2 должна способствовать кристаллизации полимера при отжиге. Однако, как было показано выше,

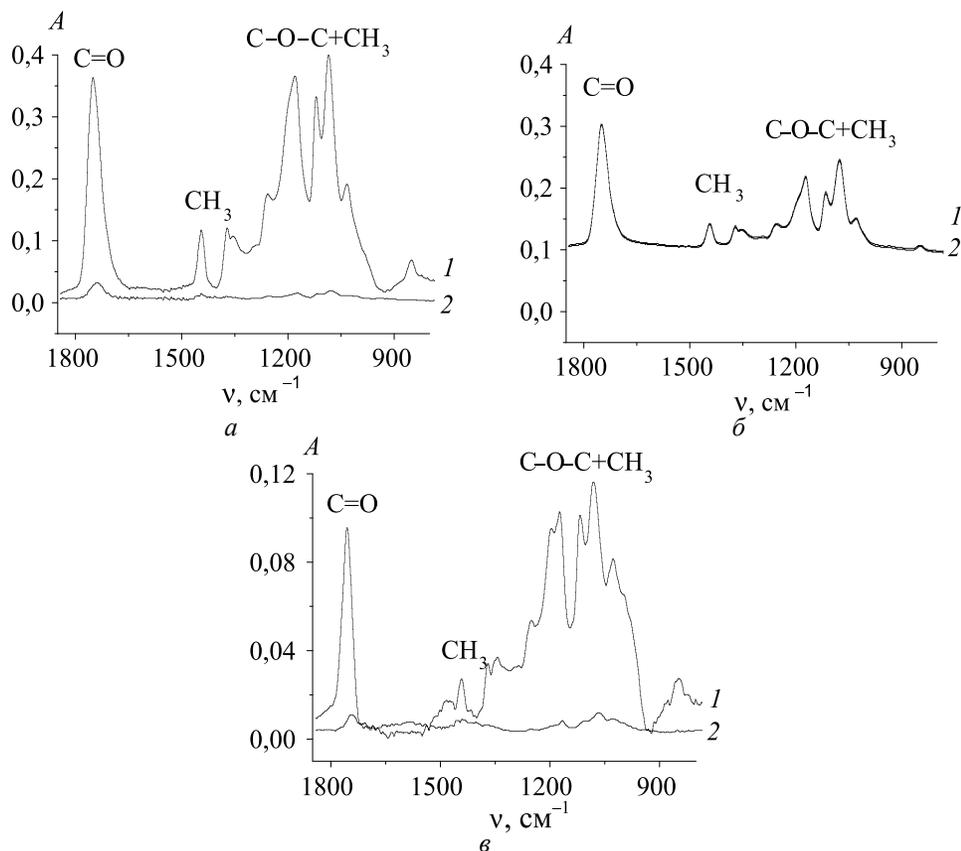


Рис. 10. Поляризационные Фурье-ИК-спектры пленок: ПЛ2 (а, б) и ПЛ1 (в); толщина пленок 0,5 мкм (а, в), 0,3 мкм (б); подложка – МПЭТФ (а, в), подложка – хлорид натрия (б); 1 – параллельно поляризованный свет ( $0^\circ$ ); 2 – перпендикулярно поляризованный свет ( $90^\circ$ )

пленки ПЛ2 не кристаллизуются. На рис. 10, *а*, *б* представлены поляризационные спектры пленок, нанесенных на подложки из МПЭТФ и монокристалла хлорида натрия. При этом спектры пленок, нанесенных на подложку из монокристалла хлорида натрия, записанные при поляризации света  $0^\circ$  и  $90^\circ$ , совпадают, т. е. дихроизм не наблюдается (рис. 10, *б*).

Полученные данные согласуются с работой [28], авторы которой наблюдали дихроизм в спектрах аморфных пленок ПЛ, нанесенных на ориентированную подложку из полиэтилена, и не обнаружили его в спектрах пленок, сформированных на монокристалле бромида калия.

Результаты исследования поляризационных спектров позволяют выяснить направление ориентации цепи в аморфных пленках ПЛ. Как видно на рис. 10, *а*, *в*, интенсивность полос поглощения, обусловленных колебаниями групп  $C=O$ ,  $CH_3$  и  $C-O-C$ , больше в спектрах, записанных в поляризованном свете, электрический вектор которого направлен перпендикулярно подложке. Это означает, что указанные группы расположены параллельно подложке. Известно, что угол между переходным моментом колебаний рассматриваемых групп и осью спирали ПЛ составляет  $80 \pm 10^\circ$ , и эта величина не меняется в зависимости от ориентации макромолекулы. Следовательно, ось макромолекул в пленках ПЛ направлена перпендикулярно подложке. Таким образом, макромолекулы ПЛ в аморфном состоянии ориентированы перпендикулярно подложке как в пленках ПЛ2, так и в пленках ПЛ1.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые систематически с использованием различных физико-химических методов (Фурье-ИК-спектроскопия в режиме поглощения и МНПВО, поляризационная ИК-спектроскопия, атомно-силовая микроскопия, измерение краевого угла смачивания, метод кварцевого резонатора) изучены структура и свойства тонких пленок поли-L-лактида, нанесенных на различные подложки из активной газовой фазы.

2. Установлено, что значения шероховатости, краевого угла смачивания и свободной энергии поверхности тонких пленок поли-L-лактида практически одинаковы для образцов, сформированных как из раствора, так и из активной газовой фазы, однако у последних дисперсионная составляющая свободной энергии поверхности на 40 % выше.

3. Показано, что при контакте с водой тонких пленок поли-L-лактида, нанесенных из активной газовой фазы, происходит их набухание, тогда как пленки, сформированные из раствора, не набухают в воде.

4. Впервые обнаружено, что макромолекулы аморфного поли-L-лактида в тонких пленках, нанесенных на подложку из металлизированного полиэтилентерефталата, как из раствора, так и из активной газовой фазы ориентированы перпендикулярно подложке.

5. Определен фазовый и конформационный состав тонких пленок поли-L-лактида, нанесенных на поверхность монокристалла хлорида натрия. Образцы, сформированные из раствора, являются аморфно-кристаллическими, при этом макромолекулы поли-L-лактида существуют в форме спиралей  $10_3$  и  $5_1$ ; для пленок поли-L-лактида, нанесенных из активной газовой фазы, характерна аморфная структура, в которой макромолекулы имеют конформацию спиралей  $10_3$  и  $2_1$ .

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Штильман М. И. Полимеры медико-биологического назначения. М. : Академ-книга, 2006.
2. Zilberman M., Elsner J. J. // J. Controlled Release. 2008. Vol. 130, № 3. P. 202–215.
3. Ярмоленко М. А., Рогачев А. А., Рогачев А. В. [и др.] // Научные технологии. 2011. Т. 12, № 5. С. 26–34.
4. Aviv M., Berdichevsky I., Zilberman M. // J. Biomed. Mater. Res. Part A. 2007. Vol. 83A, № 1. P. 10–19.
5. Ярмоленко М. А., Тапальский Д. В., Рогачев А. В. [и др.] // Антибиотики и химиотерапия. 2007. Т. 52, № 11–12. С. 3–7.
6. Лю Ч., Рогачев А. А., Ярмоленко М. А. [и др.] // Проблемы физики, математики и техники. 2013. Т. 14, № 1. С. 37–42.
7. Тапальский Д. В., Бойцова Н. Ю., Осипов В. А. [и др.] // Докл. НАН Беларуси. 2013. Т. 57, № 4. С. 89–95.
8. Pan P., Yang J., Shan G. [et al.] // Macromol. 2012. Vol. 45, № 1. P. 189–197.
9. Kister G., Cassanas G., Vert M. // Polym. 1998. Vol. 39, № 15. P. 3335–3340.
10. Альтшулер Г. Б., Елфимов Н. Н., Шакулин В. Г. Кварцевые генераторы : справочное пособие. М. : Радио и связь, 1984.
11. Washburn N. R., Yamada K. M., Simon Jr. C. G. [et al.] // Biomater. 2004. Vol. 25, № 7–8. P. 1215–1224.
12. Żenkiewicz M. // J. Achiev. Mater. Manuf. Eng. 2007. Vol. 24, № 1. P. 137–145.
13. Zielhuis S. W., Nijsen J. F. W., Figueiredo R. [et al.] // Biomater. 2005. Vol. 26, № 8. P. 925–932.
14. Wang J., Woodcock S. E., Buck S. M. [et al.] // J. Am. Chem. Soc. 2001. Vol. 123, № 38. P. 9470–9471.
15. Mert O., Doganci H., Erbil Y., Demir A. S. // Langmuir. 2008. Vol. 24, № 3. P. 749–757.
16. Николаева Е. Д., Шишацкая Е. И., Мочалов К. Е. [и др.] // Клеточная трансплантология и тканевая инженерия. 2011. Т. 6, № 4. С. 54–63.
17. Melchels F. P. W., Velders A. H., Feijen J., Grijpma D. W. // Macromol. 2010, Vol. 43, № 20. P. 8570–8579.
18. Jansen J., Koopmans S. A., Los L. I. // Biomater. 2011. Vol. 32, № 22. P. 4994–5002.
19. Pan P., Zhu B., Kai W. [et al.] // Macromol. 2008. Vol. 41, № 12. P. 4296–4304.
20. Zhang J., Duan Y., Sato H. [et al.] // Macromol. 2005. Vol. 38, № 19. P. 8012–8021.
21. Марченко Л. А. // Материалы II Респуб. науч.-техн. конф. молодых ученых «Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования», ИММС НАН Беларуси, г. Гомель, 2–4 окт. 2012 г. Гомель, 2012. С. 91.
22. Krikorian V., Pochan D. J. // Macromol. 2005. Vol. 38, № 15. P. 6520–6527.
23. Zhang J., Tsuji H., Noda I., Ozaki Y. // Macromol. 2004. Vol. 37, № 17. P. 6433–6439.
24. Hsu S.-T., Yao Y. L. // Proceedings ASME 2011 Int. Manuf. Sci. Eng. Conference, June 13–17, 2011, Corvallis, Oregon, USA. Mode of access: [http://www.aml.engineering.columbia.edu/PDFs/MSEC2011\\_SHANTING.pdf](http://www.aml.engineering.columbia.edu/PDFs/MSEC2011_SHANTING.pdf). – Date of access: 20.10.2013.
25. Meaurio E., Zuza E., López-Rodríguez N., Sarasua J. R. // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110, № 11. P. 5790–5800.
26. Meaurio E., Arenaza I. M., Lizundia E., Sarasua J. R. // Macromol. 2009. Vol. 42, № 15. P. 5717–5727.
27. Rogachev A. A., Tamulevičius S., Rogachev A. V. // Appl. Surf. Sci. 2009. Vol. 255, № 15. P. 6851–6856.
28. Tu C., Jiang Sh., Li H., Yan Sh. // Macromol. 2013. Vol. 46, № 13. P. 5215–5222.