

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ АРГОНОМ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ДВУХФАЗНОГО ПОЛИУРЕТАНА

И.А. Морозов^{1,2*}, А.С. Каменецких³, А.Ю. Беляев¹, М.Г. Щербань²,
Д.М. Кисельков⁴, Л. М. Лемкина⁵

¹Институт механики сплошных сред УрО РАН, 614013, Пермь, ул. ак. Королева, 1

²Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990, Пермь,
ул. Букирева, 15

³Институт электрофизики УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

⁴Институт технической химии УрО РАН, 614013, Пермь, ул. ак. Королева, 3

⁵Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН, 614081, Пермь, ул. Голева, 15

*e-mail: ilya.morozov@gmail.com

Аннотация. Плазменная обработка является перспективным способом модификации поверхностей. В случае неоднородных материалов интерес представляет исследование локальных свойств поверхностей на структурном уровне. Методами атомно-силовой микроскопии и конечно-элементного моделирования исследовали изменения поверхности полиуретана (двухфазный полимер, модуль упругости – 25 МПа) под действием плазмы аргона. Исходная структура полимера (жесткие фибриллы, неоднородно расположенные в мягкой матрице) в процессе обработки постепенно разрушается. Происходит травление мягкой фазы, увеличивается шероховатость в особенности в областях с высокой концентрацией жесткой фазы. На поверхности образуется неоднородный жесткий углерод-содержащий нанослой; толщина, модуль упругости и адгезия которого зависят от локальных свойств полимера и длительности обработки. Материалы обладают повышенной смачиваемостью и свободной энергией поверхности, что положительным образом повлияло на сорбцию протеинов.

Ключевые слова: плазменная обработка, полиуретан, атомно-силовая микроскопия, поверхность, наноиндентация

1. Введение

Плазменная обработка поверхностей полимеров является перспективным методом улучшения функциональных свойств материалов, в частности биомедицинских характеристик. Особый интерес представляет модификация поверхностей мягких полимеров, для которых использование тех же режимов обработки, что и для жестких материалов, зачастую является недопустимым в силу сильного нагрева, коробления, растрескивания поверхности и т.п. Жесткость полученной поверхности может существенно превысить жесткость полимерной подложки. С одной стороны, это ведет к потере устойчивости модифицированной поверхности и образованию складчатой структуры [1]. С другой стороны механические деформации подложки приводят к

повреждению обработанной поверхности: возникают дефекты [2,3] недопустимые при реальном использовании материала.

Низкоэнергетическая обработка газовой плазмой (аргона, кислорода, азота, аммиака [4-7]) может являться решением данной проблемы. Под действием ионов происходит перестройка структуры полимера, формируются новые углеродные связи [8], образуются свободные радикалы [9]. Это ведет к изменению свободной энергии и смачиваемости поверхности, что, в свою очередь, влияет на биосовместимость материалов [10].

Полиуретаны являются широко распространенными полимерами, их физико-механические свойства определяются особенностями изготовления. В частности, упругие полиуретаны находят применение при разработке деформируемых имплантатов, суставов, клеточных матриц [11-14]. Полиуретан является двухфазной системой, состоящей из жестких блоков в мягкой матрице. Структура (глобулярная [15] или нитевидная [16]), состояние (аморфное и/или кристаллическое [17,18]) и доля жесткой фазы зависят от рецептуры и определяют физико-механические свойства полимера [16,19,20], а, следовательно, и особенности плазменной модификации поверхности. Исследование изменения локальных свойств такого полимера в процессе плазменной обработки представляет несомненный интерес.

Целью данной работы являлось исследование изменения свойств поверхности полиуретана под действием плазмы аргона (выбор аргона обусловлен тем, что данный газ не образует химических связей с полимером). Наблюдаемые результаты обсуждаются с точки зрения локальных особенностей фазовой структуры исходного полимера.

2. Материалы и методы

Изготовление материалов. Полиуретан (ПУ) изготавливали из преполимера (форполимер уретановый на основе простого полиэфира и толуиленидиизоцианата) и сшивающего агента (в мас. частях по отношению к 100 мас. частям преполимера: отвердитель МОКА - 34.2 м.ч. и растворитель полифурит). Компоненты нагревали до 70°C, вакуумировали в течение 5 минут, смешивали, затем снова вакуумировали и отверждали в форме со свободной верхней поверхностью при 100°C в течение 20 часов. Толщина полученных пластин – 2 мм. Начальный модуль упругости, измеренный по кривым одноосного механического нагружения – 25 МПа, удлинение при разрыве – 800 %.

Плазменная обработка. Схема устройства, на котором проводилась вакуумно-плазменная обработка ПУ, показана на Рис. 1. На верхней крышке вакуумной камеры 1 располагался источник пучка электронов 2 на основе разряда с холодным полым катодом [21]. Электроны инжектировались из плазмы разряда в камеру через отверстия в экранном электроде 3, имевшем диаметр 8 см. Слой пространственного заряда у поверхности сетки обеспечивал ускорение электронов. Напряжение на слое задавалось источником питания 4 и составляло 100 В. Ток пучка электронов регулировался изменением тока разряда с помощью источника питания 5. Величина тока пучка в экспериментах составляла 1 А. Давление аргона, напускавшегося в камеру через электронный источник, составляло $1.5 \cdot 10^{-3}$ Торр. Энергетическая релаксация электронов в объеме рабочей камеры обеспечивало генерацию Ar плазмы с концентрацией $\sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$. На расстоянии 30 см от сеточного электрода располагался металлический держатель образцов 5, охлаждаемый водой. Держатель 5 был электрически изолирован от камеры. Длина свободного пробега электронов была сопоставима с расстоянием между экраным электродом 3 и держателем образцов 5. Потенциал изолированного электрода в плазме под действием потока быстрых

электронов принимает значения ниже величины плавающего потенциала [22] и достигает нескольких десятков В [23]. В условиях эксперимента разность потенциалов между держателем образцов и плазмой составляла ~ 20 В. Время обработки задавали от 30 секунд до 10 минут. Температура поверхностей, согласно измерениям при помощи инфракрасного пирометра, не превышала 30°C . После вакуумно-плазменной обработки образцы охлаждались в вакууме 30 мин.

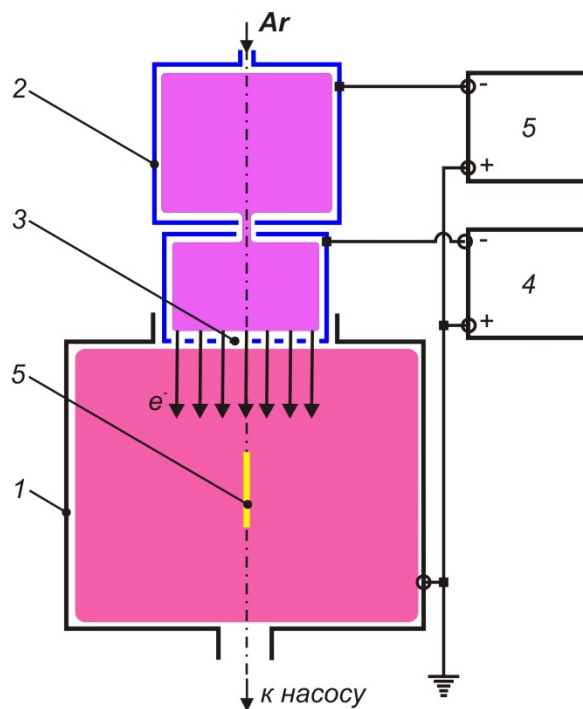


Рис. 1. Схема устройства вакуумно-плазменной обработки (пояснения в тексте)

Свободная энергия поверхности. Краевой угол смачивания определяли методом лежащей капли. В качестве тестовых жидкостей использовали воду и диэтиленгликоль. Свободную поверхностную энергию вычисляли методом Оуэнса-Вендта-Рабея-Каелбле как сумму дисперсионной (учитывает Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия) и полярной (дипольные взаимодействия и энергия водородных связей) составляющих. Известно, что свободная энергия поверхности максимальна сразу после обработки, а затем в течение нескольких дней снижается до равновесного значения. В связи с этим, измерения проводили спустя две недели после обработки.

Спектроскопия. Регистрацию спектров проводили на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Vertex80V методом нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} с числом накоплений 128, диафрагме 6 мм и разрешении 1 см^{-1} в условиях вакуума при остаточном давлении в измерительной камере 1 Торр.

Атомно-силовая микроскопия. Исследования проводили при помощи атомно-силового микроскопа Ntegra Prima (NT-MDT B.V.) в полуконтактном режиме работы (получение рельефа поверхности), а также наноиндентацией. Использовали зонды с калиброванным радиусом R острия и жесткостью k кантилеверов.

Наноиндентацию проводили снятием отдельных силовых кривых, а также в режиме наномеханического картирования (Hybrid 3.0). В первом случае использовали жесткие зонды ($k = 35\text{ Н/м}$, $R = 10\text{ нм}$): в результате индентации обработанных материалов со значительным усилием (200 нН) на поверхности остаются следы от уколов. В то же время, поверхность необработанного полимера после индентации на ту

же глубину упруго восстанавливается. Таким образом, по глубине следа от укола можно оценить толщину модифицированного поверхностного слоя [24].

В режиме наномеханического картирования зонд с мягким кантилевером ($k = 0.4$ нН / нм, $R = 5$ нм) индентирует поверхность с высокой частотой (~ 1 кГц). Каждой точке микрорельефа соответствует своя силовая кривая: изгиб d кантилевера в зависимости от изменения расстояния z между зондом и образцом. Характерные кривые взаимодействия (нагрузка и разгрузка) зонда с полиуретаном до и после активации аргонном показаны на Рис. 2а: на начальном этапе нагрузки зонд не чувствует образца, $d = 0$; в какой-то момент сближения происходит скачек зонда к поверхности в общем случае под действием капиллярных, электростатических и Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий [25]. Кривая АСМ-индентирования необработанного полиуретана на завершающем участке обратного хода имеет пилообразный вид (Рис. 2а), характерный для постепенного отлипания от зонда мягкого полимера. Силовые взаимодействия зонда с обработанной поверхностью на качественном уровне имеют более крутой наклон без стадии постепенного отлипания.

Глубина u индентации: $u = (z - z_0) - (d - d_0)$. За точку отсчета (z_0 ; d_0) контакта зонда с поверхностью, т.е. начало индентации принимаем прыжок зонда к поверхности (минимум кривой нагрузки). Усилие индентации: $F = kd$; соответствующие зависимости $F(u)$ показаны на Рис. 2б. Модуль упругости необработанного полимера вычисляли, используя модель Джонсона-Кендалла-Робертса [26].

Модуль упругости модифицированных поверхностей оценивали на основе конечноэлементной модели вдавливания абсолютно жесткого параболического зонда в жесткий слой известной толщины на упругой подложке (см. вставку на Рис. 2б). Решали осесимметричную контактную задачу, использовали 4х угольные элементы с квадратичной аппроксимацией; слой и подложка – Нео-Гуковые материалы. Начальный модуль упругости подложки – 25 МПа; модуль слоя варьировали для наилучшего совпадения результатов моделирования с начальным участком экспериментальной кривой нагружения до момента прокалывания.

В работе также анализировали адгезию зонда к материалу (усилие при отрыве зонда от поверхности, $F_{adh} = kd_{adh}$) и начальное притяжение зонда к поверхности, $F_{atr} = kd_{atr}$. Эти две величины отражают активность поверхности (сила адгезии коррелирует со свободной энергией поверхности [27]).

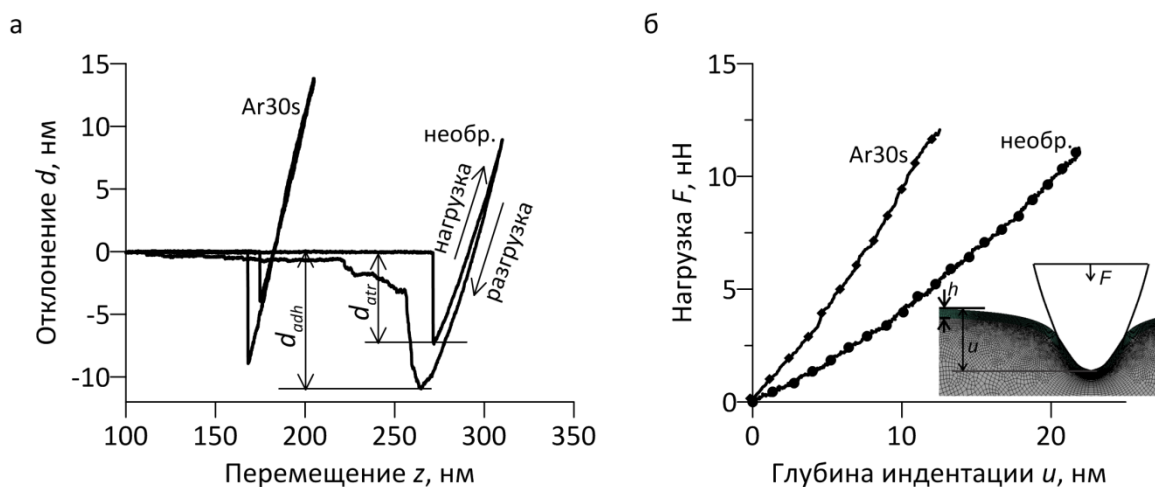


Рис. 2. Силовые взаимодействия зонда АСМ с необработанным и обработанным аргонном в течении 30 секунд полиуретаном: изгиб кантилевера при нагрузке и разгрузке (а) и усилия при вдавливании зонда в материал (б)

Адсорбция протеинов. На поверхность образцов наносили растворы человеческого сывороточного альбумина (1 мг/мл, «Биолот», Россия) и инкубировали в течение 120 мин при 37°C. Концентрацию белка в растворах определяли спектрофотометрически при длине волны 280 нм с помощью спектрофотометра UV 1080 («Shimadzu», Япония), используя калибровочную кривую. В качестве контроля использовали раствор белка без полимера. Количество связавшегося белка рассчитывали как разницу между исходной и конечной концентрациями белка.

3. Обсуждение результатов

Поверхность необработанного полиуретана (Рис. 3) неоднородна на наноуровне. Видна спутанная жесткая фибриллярная структура; выступающие бугры на поверхности можно считать агломератами жесткой фазы полиуретана (выделен прямоугольной рамкой на Рис. 3). Существуют и области, в которых концентрация фибрилл мала (выделено кругом на Рис. 3); это – локальные низменности рельефа. Физико-механические свойства такой поверхности неоднородны: карты модуля упругости, адгезии и силы притяжения зонда к материалу имеют контраст. Средний модуль упругости более мягких областей – 25 МПа; жестких – 32 МПа.

Исследования указывают [28,29], что поверхность необработанного полиуретана покрыта низкомолекулярным слоем мягкой фазы толщиной ~1 нм, который оказывает определенное влияние на адгезию и притяжение зонда к поверхности, поэтому однозначно отождествить адгезию либо притяжение с отдельными фазовыми компонентами не представляется возможным. Тем не менее, укажем, что адгезия и притяжение зонда к областям высокой концентрации жесткой фазы выше, чем к участкам поверхности с преобладающей мягкой фазой.

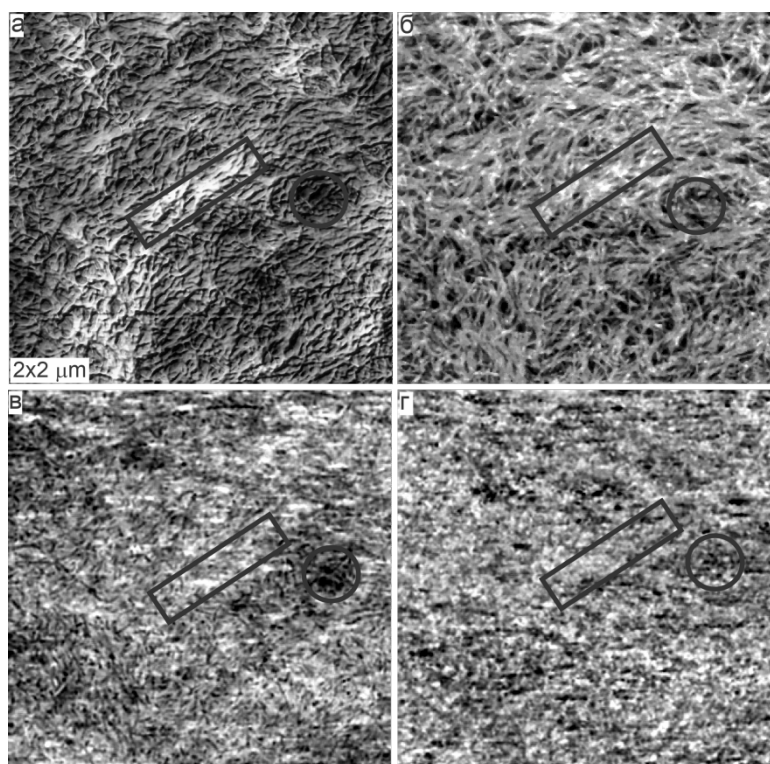


Рис. 3. АСМ-изображения необработанного полиуретана: рельефа поверхности (а) и соответствующие ему карты модуля упругости (б), адгезии (в) и притяжения (г) зонда к поверхности. Прямоугольной рамкой выделен агломерат жесткой фазы; окружностью – область с высокой концентрацией мягкой фазы

Анализ поверхностей после обработки установил, что фибриллярная наноструктура разрушается и частично сохраняется только при длительности обработки до 30 с (Рис. 4а); дальнейшее увеличение времени приводит к полному исчезновению фибрилл. Агломераты жесткой фазы (возвышенности рельефа, выделены рамками на Рис. 4а) сохраняются.

В противоположность необработанному материалу, адгезия (Рис. 4, второй столбец) зонда к модифицированным плазмой агломератам жесткой фазы становится меньше областей с высокой концентрацией модифицированной мягкой фазы (низменности рельефа, см. выделенный участок на Рис. 4б). Характер притяжения (Рис. 4, третий столбец) зонда к поверхности не изменяется, как и в случае необработанного материала, жесткая фаза соответствует большим значениям для времени обработки 30 сек.; затем притяжение становится однородным.

Контраст жесткости (отношение приложенного усилия к глубине индентации в максимуме нагрузки) обработанных поверхностей (Рис. 4, четвертый столбец), коррелирует с фазовым разделением. Реальные величины модуля упругости измененного плазмой слоя полимера обсуждаются далее; они зависят как от толщины данного слоя, так и от локальных свойств подложки.

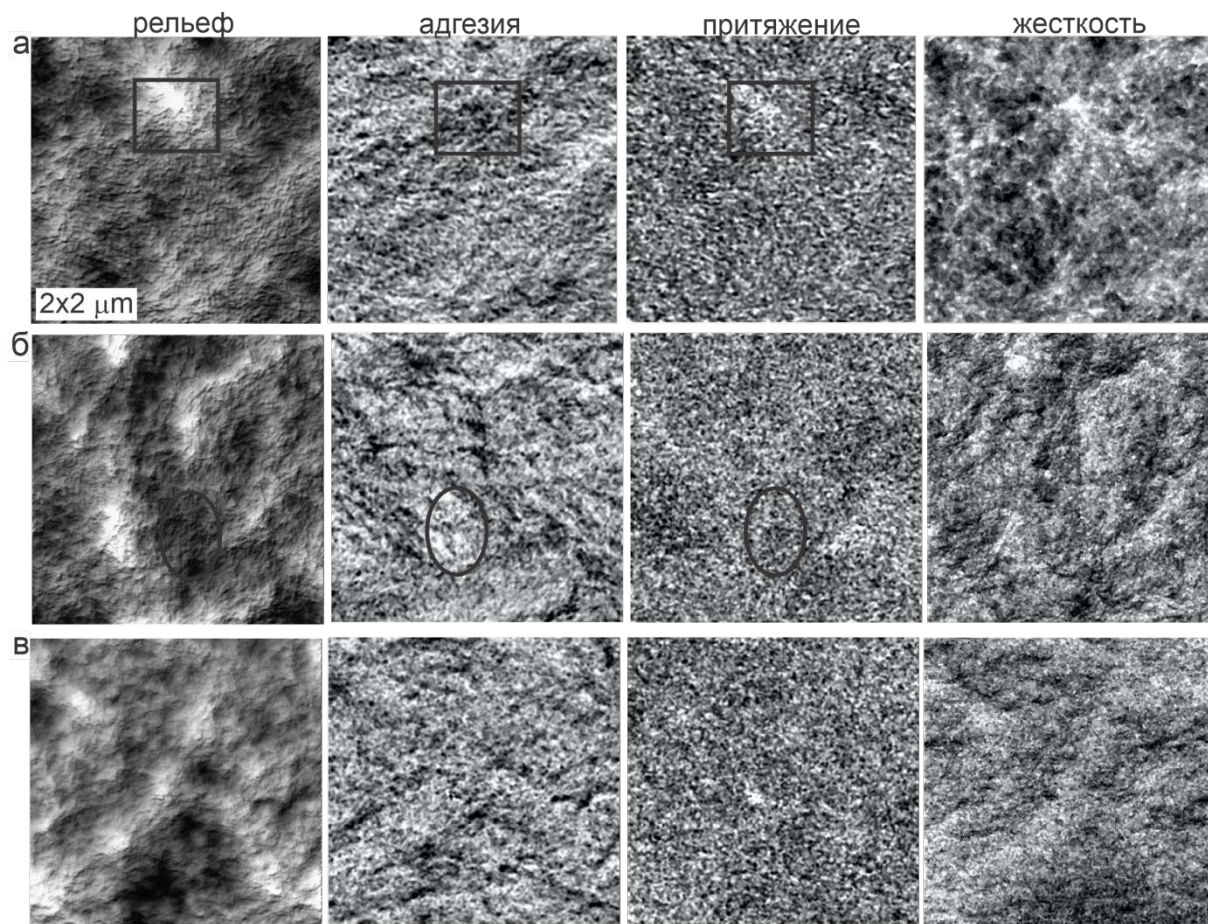


Рис. 4. АСМ-изображения 2х2 мкм рельефов поверхности и соответствующие им карты модуля упругости, адгезии и притяжения после обработки аргоном 30 сек (а), 2 (б) и 10 (в) минут. Прямоугольными рамками выделены области, соответствующие возвышенностям рельефа; овальными – впадины, т.е. области, соответствующие высокой концентрации жесткой или мягкой фазы полиуретана соответственно

Спектральный анализ (Рис. 5а) установил изменения химической структуры поверхностей в областях следующих частот: $1618-1650\text{ см}^{-1}$ – уретановая группа (NHCOO); $1640, 1700-1715\text{ см}^{-1}$ (C=O группа), $3400-3600\text{ см}^{-1}$ (гидроксильные группы). Можно сделать вывод о том, что обработка аргоном ведет к увеличению числа С-О групп: на стадии обработки происходит выбивание атомов водорода из структуры полимера. После завершения, образовавшиеся вакансии соединениями из атмосферы, преимущественно кислородом. Более детальный анализ химической структуры поверхности затруднен в силу сложной структуры исходного полиуретана и нанометровой толщины неоднородного модифицированного слоя.

Взаимодействие плазмы аргона с поверхностью полиуретана вызывает увеличение свободной энергии поверхности материала (Рис. 5б) за счет более чем трехкратного повышения ее полярной составляющей (дипольные взаимодействия, энергия водородных связей). В то же время, дисперсионная составляющая энергии (вандерваальсовы взаимодействия) снижается. То есть происходит разрушение межмолекулярных связей полимера с образованием активных поверхностных соединений. Существенный рост свободной энергии поверхности происходит уже после 30 секунд обработки, а экстремальные значения достигаются за 2...5 минут. Подобная тенденция наблюдается и для контактного угла смачивания: гидрофильность резко возрастает (угол смачивания снижается) после 30 секунд обработки, наибольшая смачиваемость достигается после 2...5 минут.

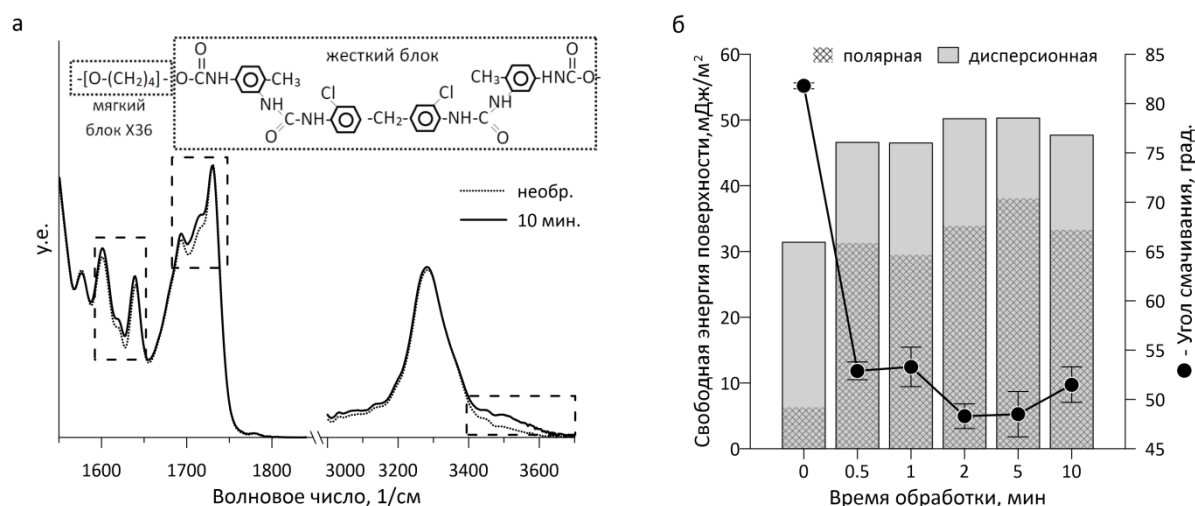


Рис. 5. ИК-спектры (а), свободная энергия и смачиваемость поверхностей (б). Вставкой на (а) показана химическая формула данного полиуретана

Для количественного анализа особенностей фазового разделения была произведена сегментация рельефа методом водораздела на области возвышенностей и впадин. Впадинами считаем области рельефа с высотами $z < 0.9z_m$, возвышенностями – $z > 1.1z_m$, где z_m – модальное значение статистического распределения высот. В качестве иллюстрации вставкой на Рис. 6а показаны возвышенности поверхности изображенной на Рис. 4а. Выделенные возвышенности соответствуют агломератам жесткой фазы (в том числе обработанным плазмой), низменности – участки с высокой концентрацией мягкой фазы.

Среднеквадратическую шероховатость R_{rms} вычисляли отдельно для впадин и возвышенностей: $R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_i (z_i - \langle z \rangle)^2}$, где n – число точек АСМ-изображения; z_i – высоты, $\langle z \rangle$ – средняя высота. При вычислении шероховатости сегментированного

рельефа работали только с высотами возвышенностей либо впадин. Результаты (Рис. 6а) показали, что в целом, шероховатость растет со временем обработки, при этом структура возвышенностей и впадин претерпевает различные изменения. На начальном этапе плазменной обработки происходит частичное разрушение жесткой фазы: эрозия агломератов жесткой фазы (шероховатость возвышенностей возрастает) и сглаживание низменностей. На этапе обработки от 2 до 5 минут структура рельефа существенно не изменяется; далее происходит увеличение шероховатости за счет дальнейшей эрозии поверхности. Возможна также локальная потеря устойчивости обработанного слоя: было показано [30], что при определенной жесткости и толщине покрытия на поверхности зарождаются складки (сначала на участках мягкой фазы, а затем распространяются на всю поверхность).

Адгезия (Рис. 6б) и притяжение (Рис. 6в) зонда к материалу коррелируют с полярной составляющей свободной энергии поверхности. При обработке в 30 сек и 5 минут наблюдаются скачки, связанные с перестройкой химической структуры поверхности. Фазовое разделение полимера в большей степени повлияло на неоднородные изменения адгезии: в зависимости от длительности обработки: адгезия к возвышенностям (т.е. участки с высокой концентрацией жесткой фазы) может быть как выше (обработка в 5 минут), так и ниже (1 минута) адгезии к низменностям рельефа. В то же время характер изменения притяжения зонда к впадинам/возвышенностям можно считать одинаковым.

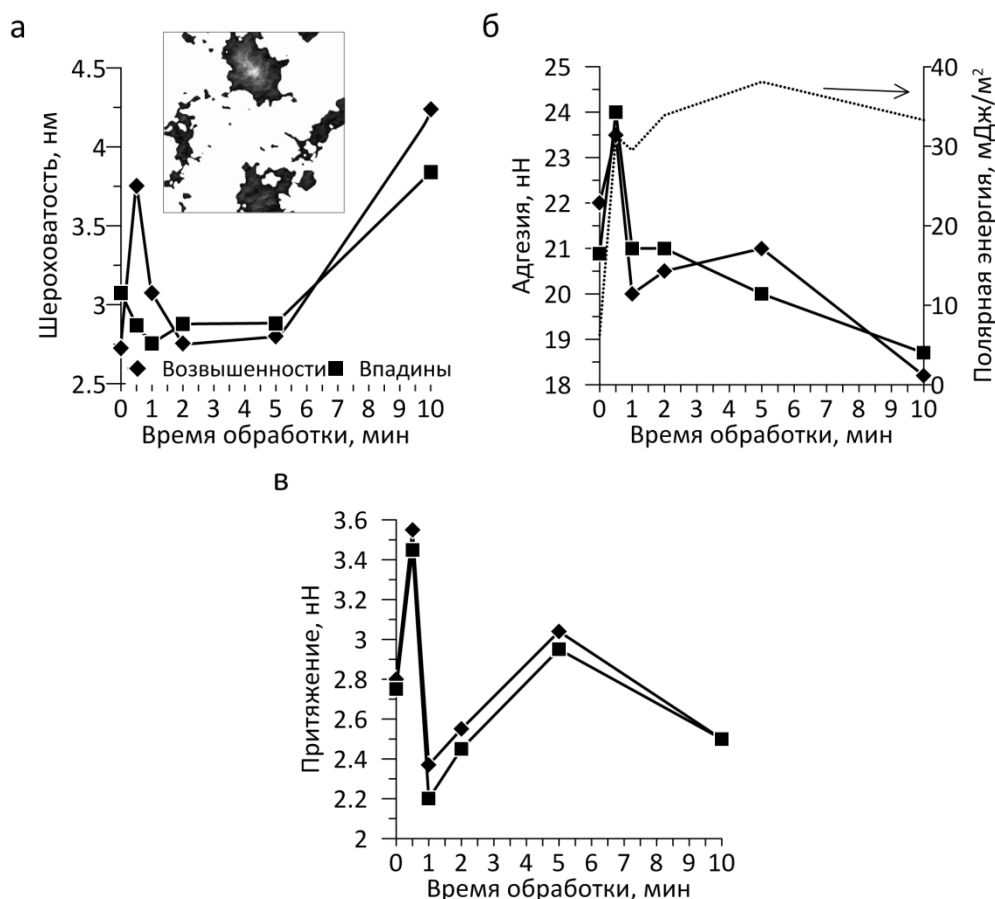


Рис. 6. Результаты анализа возвышенностей и впадин: шероховатость (а), адгезия (б) и притяжение (в) зонда АСМ к поверхности. Вставкой на (а) показан результат сегментации – возвышенности рельефа Рис. 4а

Сорбция протеинов, и в частности, альбумина на поверхность зависит от комбинации смачиваемости [31], свободной энергии поверхности [32], шероховатости [33] (помимо того, что шероховатость увеличивает площадь поверхности, также может изменяться и конформация белковых молекул). В нашем случае (Рис. 7а) сорбция альбумина нелинейно зависит от времени обработки и достигает максимума при 1 минуте; это можно объяснить повышенной гидрофильностью поверхности (Рис. 5б), а также минимумом энергетических свойств (Рис. 6б, в), т.е. относительно низкой полярной составляющей энергии. Высокая полярная составляющая поверхностной энергии оказывает негативное влияние на сорбцию альбумина к поверхности полиуретана после обработки в плазме аргона. При обработке в 10 минут дополнительный вклад в количество альбумина оказывает возросшая шероховатость поверхности.

АСМ-изображения поверхностей с протеинами представлены на вставках Рис. 7. В случае необработанного полимера, пленка протеина имеет разрывы, связанные с фазовым разделением полиуретана. Обработка выравнивает свойства, и альбумин покрывает поверхность равномерно.

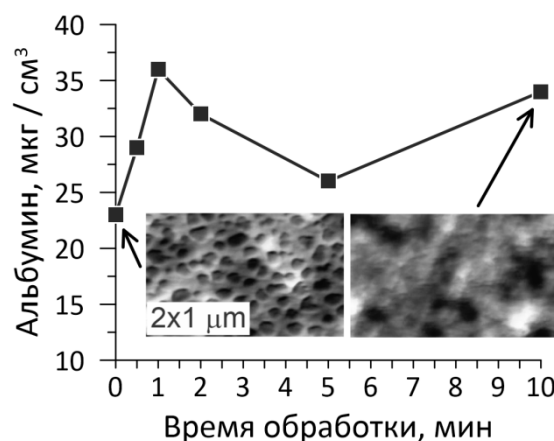


Рис. 7. Сорбция протеинов в зависимости от времени обработки. На вставках – АСМ-изображения поверхностей с нанесенным протеином

Толщина модифицированного слоя неоднородна (Рис. 8а, измерения имеют существенный разброс) и при обработке > 1 минуты выходят на асимптоту в 5 нм. Сравнительный анализ следов от индентации (для примера см. вставку на Рис. 8а) возвышенностей и низменностей рельефа показал, что в низменностях слой толще в 1.5...2 раза, чем на возвышенностях, т.е. модификация аргоном мягкой фазы происходит на большую глубину, чем жесткой фазы. Согласно модельным расчетам с использованием программы TRIM [34] глубина проникновения иона аргона с энергией до 30 эВ в полимер (химическая структура данного полиуретана представлена на Рис. 5а) не превышает нескольких нм.

Сразу после начала обработки средний модуль упругости (вычисляли с использованием конечно-элементной модели) модифицированной поверхности возрастает до 2.5 ГПа (Рис. 8б), затем снижается в течение 2 минут обработки и опять повышается до 3.5 ГПа после 10 минут обработки. Такое поведение связано с тем, что на начальном этапе плазменной обработки происходит модификация поверхностного нанослоя мягкой фазы с одновременным его травлением. Обработка в течение 2 минут вызывает размягчение материала. Дальнейшая плазменная модификация ведет к увеличению модуля, что объясняется потерей поверхности низкомолекулярных соединений и образования углеродных связей. Исследование локального модуля

упругости в зависимости от толщины модифицированного слоя в данной точке установило, что меньшей толщине (это преимущественно модифицированная жесткая фаза) соответствуют более высокие значения модуля.

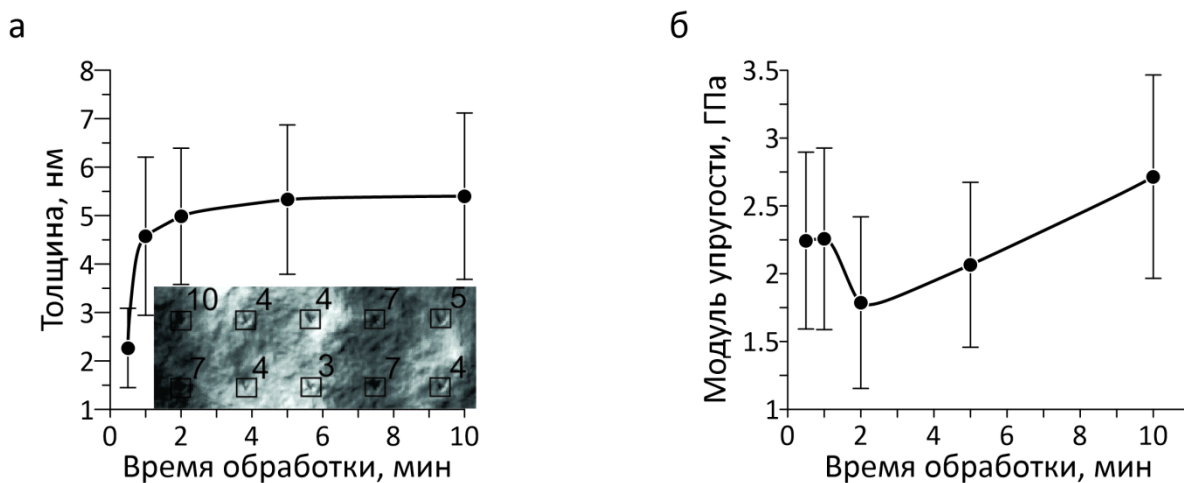


Рис. 8. В зависимости от времени обработки: средняя толщина (а) и модуль упругости (б) модифицированного слоя. Вставкой на (а) показан фрагмент обработанной 2 минуты поверхности после индентации (размер длинной стороны – 2.5 мкм), следы от уколов выделены рамками, соответствующая толщина слоя указана в нанометрах над рамками

Более длительная плазменная обработка (здесь не представлена) ведет к еще большему увеличению жесткости поверхности. Это приводит к потере устойчивости поверхности (формирования складчатого рельефа) и растрескиванию модифицированного слоя.

4. Заключение

В работе исследовано влияние низкоэнергетической плазменной обработки аргоном поверхности полиуретана – двухфазного полимера, состоящего из жестких фибриллярных наноструктур, неоднородно распределенных в более мягкой матрице. В результате обработки происходит эрозия поверхности (преимущественно мягких областей) и образование жесткого слоя, содержащего оксиды углерода. Толщина (от 2 до 5 нм) и модуль упругости (1.5...3 ГПа) модифицированного слоя зависят от длительности обработки и структуры исходного полимера: обработанным участкам жесткой фазы полимера соответствует более тонкий и жесткий слой. Поверхность полимера после двух минут обработки обладает наименьшей жесткостью, что делает его потенциально наиболее устойчивым к внешним деформациям подложки.

Обработанные плазмой материалы характеризуются повышенной смачиваемостью и свободной энергией поверхности. На структурном уровне обработанные участки жесткой/мягкой фазы полимера обладают различной активностью (по результатам адгезии и притяжения зонда АСМ к поверхности), зависящей от длительности плазменной обработки.

Материалы обладают повышенной сорбционной активностью к альбумину (протеин крови), что делает перспективным их дальнейшее исследование для биомедицинских приложений.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-79-20042.

Литература

- [1] Tsougeni K, Tserepi A, Boulousis G, Constantoudis V, Gogolides E. Control of nanotexture and wetting properties of polydimethylsiloxane from very hydrophobic to superhydrophobic by plasma processing. *Plasma Processes and Polymers*. 2007;4(4): 398-405.
- [2] Tsubone D, Hasebe T, Kamijo A, Hotta A. Fracture mechanics of diamond-like carbon (DLC) films coated on flexible polymer substrates. *Surface and Coatings Technology*. 2007;201(14): 6423-6430.
- [3] Morozov IA, Mamaev AS, Bannikov MV, Beliaev AY, Osorgina IV. The fracture of plasma-treated polyurethane surface under fatigue loading. *Coatings*. 2018;8(2): 75-1-11.
- [4] Ozdemir Y, Hasirci N, Serbetci K. Oxygen plasma modification of polyurethane membranes. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2002;13(12): 1147-1152.
- [5] Wilson DJ, Rhodes NP, Williams RL. Surface modification of a segmented polyetherurethane using a low-powered gas plasma and its influence on the activation of the coagulation system. *Biomaterials*. 2003;24(28): 5069-5081.
- [6] Sanchis MR, Calvo O, Fenollar O, Garcia D, Balart R. Characterization of the surface changes and the aging effects of low-pressure nitrogen plasma treatment in a polyurethane film. *Polymer Testing*. 2008;27(1): 75-83.
- [7] Alves P, Pinto S, de Sousa HC, Gil MH. Surface modification of a thermoplastic polyurethane by low-pressure plasma treatment to improve hydrophilicity. *Journal of Applied Polymer Science*. 2011;122(4): 2302-2308.
- [8] Calcagno L, Compagnini G, Foti G. Structural modification of polymer films by ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research: B*. 1992;65(1-4): 413-422.
- [9] Kosobrodova EA, Kondyurin AV, Fisher K, Moeller W, McKenzie DR, Bilek MMM. Free radical kinetics in a plasma immersion ion implanted polystyrene: Theory and experiment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research: B*. 2012;280: 26-35.
- [10] López-García J. Wettability Analysis and Water Absorption Studies of Plasma Activated Polymeric Materials. In: *Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials*. Elsevier; 2019. p.261-285.
- [11] Asefnejad A, Khorasani MT, Behnamghader A, Farsadzadeh B, Bonakdar S. Manufacturing of biodegradable polyurethane scaffolds based on polycaprolactone using a phase separation method: physical properties and in vitro assay. *International Journal of Nanomedicine*. 2011;6: 2375-2384.
- [12] Dulińska-Molak I, Lekka M, Kurzydłowski KJ. Surface properties of polyurethane composites for biomedical applications. *Applied Surface Science*. 2013; 270: 553-560.
- [13] Jiang B, Yang J, Rahoui N, Taloub N, Huang YD. Functional polymer materials affecting cell attachment. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2017;250: 185–194.
- [14] Marzec M, Kucińska-Lipka J, Kalaszczyńska I, Janik H. Development of polyurethanes for bone repair. *Materials Science and Engineering: C*. 2017;80: 736-747.
- [15] Kojio K, Kugumiya S, Uchiba Y, Nishino Y, Furukawa M. The microphase-separated structure of polyurethane bulk and thin films. *Polymer Journal*. 2009;41(2): 118-124.
- [16] Yilgör I, Yilgör E, Wilkes GL. Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: A comprehensive review. *Polymer*. 2015;58: A1-A36.
- [17] Takahashi A, Kita R, Kaibara M. Effects of thermal annealing of segmented-polyurethane on surface properties, structure and antithrombogenicity. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2002;13: 259-262.
- [18] Li X, Lu Y, Wang H, Pösel E, Eling B, Men Y. Crystallization of hard segments in MDI/BD-based polyurethanes deformed at elevated temperature and their dependence on the MDI/BD content. *European Polymer Journal*. 2017;97: 423-436.

- [19] Klinedinst DB, Yilgör I, Yilgör E, Zhang M, Wilkes GL. The effect of varying soft and hard segment length on the structure–property relationships of segmented polyurethanes based on a linear symmetric diisocyanate, 1,4-butanediol and PTMO soft segments. *Polymer*. 2012;53(23): 5358-5366.
- [20] Zhu R, Wang X, Yang J, Wang Y, Zhang Z, Hou Y, Lin F, Li Y. Influence of hard segments on the thermal, phase-separated morphology, mechanical, and biological properties of polycarbonate urethanes. *Applied Sciences*. 2017;7(3): 306.
- [21] Гаврилов НВ, Емлин ДР, Каменецких АС. Высокоэффективная эмиссия плазменного катода с сеточной стабилизацией. *ЖТФ*. 2008;78(10): 59-64.
- [22] Мартенс ВЯ. Потенциал изолированного электрода в системе плазма-электронный поток. *ЖТФ*. 1996;66(6): 70-76.
- [23] Гаврилов НВ, Меньшаков АИ, Каменецких АС. Потенциал изолированного электрода в потоке быстрых электронов при давлении газа 0.1–1 Па. *ЖТФ*. 2013;83(1): 74-79.
- [24] Morozov IA, Kamenetskikh AS. Structural-mechanical AFM study of inhomogeneous stiff nanocoating of soft polymer substrate. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019;699: 012031.
- [25] Burnham NA, Colton RJ, Pollock HM. Interpretation of force curves in force microscopy. *Nanotechnology*. 1993;4(2): 64-80.
- [26] Butt H.-J, Cappella B, Kappl M. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. *Surface Science Reports*. 2005;59(1-6): 1-152.
- [27] Leite FL, Bueno CC, Da Róz AL, Ziemath EC, Oliveira ON. Theoretical models for surface forces and adhesion and their measurement using atomic force microscopy. *International Journal of Molecular Sciences*. 2012;13(12): 12773-12856.
- [28] Shard AG, Davies MC, Tendler SJB, Jackson DE, Lan PN, Schacht E, Purbrick MD. Surface organization of polyurethanes observed by static secondary ion mass spectrometry. *Polymer*. 1995;36(4): 775-779.
- [29] McLean RS, Sauer BB. Tapping-mode AFM studies using phase detection for resolution of nanophases in segmented polyurethanes and other block copolymers. *Macromolecules*. 1997;30(26): 8314-8317.
- [30] Morozov IA, Kamenetskikh AS, Scherban MG, Izumov RI, Kiselkov DM. Peculiarities of formation of carbon nanocoating by magnetron sputtering on the surface of polyurethane. *Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2020;14(5): 65-73.
- [31] Jeyachandran YL, Mielczarski E, Rai B, Mielczarski JA. Quantitative and qualitative evaluation of adsorption/desorption of bovine serum albumin on hydrophilic and hydrophobic surfaces. *Langmuir*. 2009;25(19): 11614-11620.
- [32] Michiardi A, Aparicio C, Ratner BD, Planell JA, Gil J. The influence of surface energy on competitive protein adsorption on oxidized NiTi surfaces. *Biomaterials*. 2007;28(4): 586-594.
- [33] Akkas T, Citak C, Sirkecioglu A, Güner FS. Which is more effective for protein adsorption: surface roughness, surface wettability or swelling? Case study of polyurethane films prepared from castor oil and poly(ethylene glycol): Protein adsorption on polyurethane films. *Polymer International*. 2013;62(8): 1202-1209.
- [34] *INTERACTIONS OF IONS WITH MATTER*. Available from: www.srim.org [Accessed 13th December 2020].

PHYSICAL-MECHANICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF PHASE-SEPARATED POLYURETHANE SURFACE TREATED IN ARGON PLASMA

Ilya A. Morozov^{1,2,*}, Alexander S. Kamenetskikh³, Anton Y. Beliaev¹,
Marina G. Scherban², Dmitriy M. Kiselkov⁴, Larisa M. Lemkina⁵

¹Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Akademika Koroleva st. 1, 614013, Perm, Russia

²Perm State University, Bukireva st. 15, 614990, Perm, Russia

³Institute of Electrophysics UB RAS, Amundsen st. 106, 620016, Ekaterinburg, Russia

⁴Institute of Technical Chemistry UB RAS, Akademika Koroleva st. 3, 614013, Perm, Russia

⁵Institute of Ecology and Genetics of Microorganisms UB RAS, Golev st. 15, 614081, Perm, Russia

*e-mail: ilya.morozov@gmail.com

Abstract. Plasma treatment is a promising way of surface modification. In the case of heterogeneous materials, the study of the local properties of surfaces at the structural level is of interest. The changes of the surface of polyurethane (two-phase polymer, elastic modulus 25 MPa) under the action of argon plasma were studied by atomic force microscopy and finite-element modeling. The initial structure of polymer (stiff fibrils non-uniformly distributed in a softer matrix) is gradually destroyed during the treatment. The soft phase is etched and the roughness increases, especially in the areas of high concentration of the hard phase. A heterogeneous stiff carbon-containing nanolayer is formed on the surface; its thickness, elastic modulus, and adhesion depend on the local properties of the polymer and the duration of treatment. The materials have increased wettability and free surface energy, which made a positive effect on protein sorption.

Keywords: plasma treatment, polyurethane, atomic force microscopy, surface, nanoindentation

Acknowledgements. The work was supported by Russian Science Foundation, Grant No 17-79-20042.

References

- [1] Tsougeni K, Tserepi A, Boulousis G, Constantoudis V, Gogolides E. Control of nanotexture and wetting properties of polydimethylsiloxane from very hydrophobic to superhydrophobic by plasma processing. *Plasma Processes and Polymers*. 2007;4(4): 398-405.
- [2] Tsubone D, Hasebe T, Kamijo A, Hotta A. Fracture mechanics of diamond-like carbon (DLC) films coated on flexible polymer substrates. *Surface and Coatings Technology*. 2007;201(14): 6423-6430.
- [3] Morozov IA, Mamaev AS, Bannikov MV, Beliaev AY, Osorgina IV. The fracture of plasma-treated polyurethane surface under fatigue loading. *Coatings*. 2018;8(2): 75-1-11.
- [4] Ozdemir Y, Hasirci N, Serbetci K. Oxygen plasma modification of polyurethane membranes. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2002;13(12): 1147-1152.

- [5] Wilson DJ, Rhodes NP, Williams RL. Surface modification of a segmented polyetherurethane using a low-powered gas plasma and its influence on the activation of the coagulation system. *Biomaterials*. 2003;24(28): 5069-5081.
- [6] Sanchis MR, Calvo O, Fenollar O, Garcia D, Balart R. Characterization of the surface changes and the aging effects of low-pressure nitrogen plasma treatment in a polyurethane film. *Polymer Testing*. 2008;27(1): 75-83.
- [7] Alves P, Pinto S, de Sousa HC, Gil MH. Surface modification of a thermoplastic polyurethane by low-pressure plasma treatment to improve hydrophilicity. *Journal of Applied Polymer Science*. 2011;122(4): 2302-2308.
- [8] Calcagno L, Compagnini G, Foti G. Structural modification of polymer films by ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research: B*. 1992;65(1-4): 413-422.
- [9] Kosobrodova EA, Kondyurin AV, Fisher K, Moeller W, McKenzie DR, Bilek MMM. Free radical kinetics in a plasma immersion ion implanted polystyrene: Theory and experiment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research: B*. 2012;280: 26-35.
- [10] López-García J. Wettability Analysis and Water Absorption Studies of Plasma Activated Polymeric Materials. In: *Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials*. Elsevier; 2019. p.261-285.
- [11] Asefnejad A, Khorasani MT, Behnamghader A, Farsadzadeh B, Bonakdar S. Manufacturing of biodegradable polyurethane scaffolds based on polycaprolactone using a phase separation method: physical properties and in vitro assay. *International Journal of Nanomedicine*. 2011;6: 2375-2384.
- [12] Dulińska-Molak I, Lekka M, Kurzydłowski KJ. Surface properties of polyurethane composites for biomedical applications. *Applied Surface Science*. 2013; 270: 553-560.
- [13] Jiang B, Yang J, Rahoui N, Taloub N, Huang YD. Functional polymer materials affecting cell attachment. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2017;250: 185–194.
- [14] Marzec M, Kucińska-Lipka J, Kalaszczyńska I, Janik H. Development of polyurethanes for bone repair. *Materials Science and Engineering: C*. 2017;80: 736-747.
- [15] Kojio K, Kugumiya S, Uchiba Y, Nishino Y, Furukawa M. The microphase-separated structure of polyurethane bulk and thin films. *Polymer Journal*. 2009;41(2): 118-124.
- [16] Yilgör I, Yilgör E, Wilkes GL. Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: A comprehensive review. *Polymer*. 2015;58: A1-A36.
- [17] Takahashi A, Kita R, Kaibara M. Effects of thermal annealing of segmented-polyurethane on surface properties, structure and antithrombogenicity. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2002;13: 259-262.
- [18] Li X, Lu Y, Wang H, Pöselt E, Eling B, Men Y. Crystallization of hard segments in MDI/BD-based polyurethanes deformed at elevated temperature and their dependence on the MDI/BD content. *European Polymer Journal*. 2017;97: 423-436.
- [19] Klinedinst DB, Yilgör I, Yilgör E, Zhang M, Wilkes GL. The effect of varying soft and hard segment length on the structure–property relationships of segmented polyurethanes based on a linear symmetric diisocyanate, 1,4-butanediol and PTMO soft segments. *Polymer*. 2012;53(23): 5358-5366.
- [20] Zhu R, Wang X, Yang J, Wang Y, Zhang Z, Hou Y, Lin F, Li Y. Influence of hard segments on the thermal, phase-separated morphology, mechanical, and biological properties of polycarbonate urethanes. *Applied Sciences*. 2017;7(3): 306.
- [21] Gavrilov NV, Emlin DR, Kamenetskikh AS. Intense emission from a grid-stabilized plasma cathode. *Tech. Phys*. 2008;53: 1308-1313.
- [22] Martens V.Y. The potential of an isolated electrode in a plasma/electron-beam system. *Tech. Phys*. 1996;41(6): 559-562.

- [23] Gavrilov NV, Men'shakov AI, Kamenetskikh AS. Potential of an insulated electrode in a high-energy electron flow under a gas pressure of 0.1–1.0 Pa. *Tech. Phys.* 2013;58: 70-75.
- [24] Morozov IA, Kamenetskikh AS. Structural-mechanical AFM study of inhomogeneous stiff nanocoating of soft polymer substrate. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019;699: 012031.
- [25] Burnham NA, Colton RJ, Pollock HM. Interpretation of force curves in force microscopy. *Nanotechnology*. 1993;4(2): 64-80.
- [26] Butt H.-J, Cappella B, Kappl M. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. *Surface Science Reports*. 2005;59(1-6): 1-152.
- [27] Leite FL, Bueno CC, Da Róz AL, Ziemath EC, Oliveira ON. Theoretical models for surface forces and adhesion and their measurement using atomic force microscopy. *International Journal of Molecular Sciences*. 2012;13(12): 12773-12856.
- [28] Shard AG, Davies MC, Tendler SJB, Jackson DE, Lan PN, Schacht E, Purbrick MD. Surface organization of polyurethanes observed by static secondary ion mass spectrometry. *Polymer*. 1995;36(4): 775-779.
- [29] McLean RS, Sauer BB. Tapping-mode AFM studies using phase detection for resolution of nanophases in segmented polyurethanes and other block copolymers. *Macromolecules*. 1997;30(26): 8314-8317.
- [30] Morozov IA, Kamenetskikh AS, Scherban MG, Izumov RI, Kiselkov DM. Peculiarities of formation of carbon nanocoating by magnetron sputtering on the surface of polyurethane. *Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2020;14(5): 65-73.
- [31] Jeyachandran YL, Mielczarski E, Rai B, Mielczarski JA. Quantitative and qualitative evaluation of adsorption/desorption of bovine serum albumin on hydrophilic and hydrophobic surfaces. *Langmuir*. 2009;25(19): 11614-11620.
- [32] Michiardi A, Aparicio C, Ratner BD, Planell JA, Gil J. The influence of surface energy on competitive protein adsorption on oxidized NiTi surfaces. *Biomaterials*. 2007;28(4): 586-594.
- [33] Akkas T, Citak C, Sirkecioglu A, Güner FS. Which is more effective for protein adsorption: surface roughness, surface wettability or swelling? Case study of polyurethane films prepared from castor oil and poly(ethylene glycol): Protein adsorption on polyurethane films. *Polymer International*. 2013;62(8): 1202-1209.
- [34] *INTERACTIONS OF IONS WITH MATTER*. Available from: www.srim.org [Accessed 13th December 2020].