

УДК 369.223.256

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТОЙ ХИРУРГИИ, С ЦЕЛЮ УПРАВЛЕНИЯ СТЕПЕНЬЮ СМАЧИВАЕМОСТИ

Ходыревская Юлия Ивановна,

мл. науч. сотр. лаборатории новых биоматериалов
ФГБУ «Научно-исследовательский институт комплексных проблем
сердечно-сосудистых заболеваний» СО РАМН, Россия, 650002,
г. Кемерово, Сосновый бульвар, 6. E-mail: aiger2350@yandex.ru

Твердохлебов Сергей Иванович,

канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры теоретической и экспериментальной
физики ФГАО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: tverd@tpu.ru

Кудрявцева Юлия Александровна,

д-р биол. наук, заведующая лабораторией новых биоматериалов ФГБУ
«Научно-исследовательский институт комплексных проблем
сердечно-сосудистых заболеваний» СО РАМН, Россия, 650002,
г. Кемерово, Сосновый бульвар, 6. E-mail: jackie1970@mail.ru

Полимерные материалы характеризуются низкими значениями поверхностной энергии, плохо смачиваются растворителями и склеиваются, имеют низкую адгезию к материалам и прочие недостатки. Актуальность работы обусловлена необходимостью создания определенных поверхностных свойств полимерных протезов, используемых в сердечно-сосудистой хирургии, для повышения био- и гемосовместимости. Одним из наиболее перспективных и современных методов модифицирования поверхности полимеров является воздействие низкотемпературной плазмы. Современные плазмохимические методы имеют преимущества по сравнению с химическим модифицированием, при котором используются агрессивные реагенты и их соединения.

Цель работы: изменение поверхностных свойств полимерных материалов, предназначенных для сердечно-сосудистой хирургии, методами плазмохимического модифицирования.

Методы исследования: использована современная технология изготовления полимерных изделий – метод электроспиннинга, позволяющий получать пористые структуры, добавлять в них живые клетки и активные вещества. Выбран экологически и химически безопасный метод воздействия на поверхность материала – плазмохимическое модифицирование, не оказывающее влияние на его объемные физические свойства. Модифицирование осуществлялось на разработанной в лаборатории № 1 ИФВТ ТПУ электродной системе с преионизатором (руководитель – Ремнев Г.Е.).

Результаты: предложен способ управления поверхностными свойствами полимерных изделий, ответственными за степень смачиваемости и свободную энергию поверхности. Показано, что плазмохимические методы воздействия газового разряда на поверхность полимерных материалов позволяют регулировать их контактные свойства. Основные изменения степени смачиваемости происходят в течение короткого времени воздействия импульсной плазмы атмосферного давления на поверхность полимерного материала (от одной до шестидесяти секунд). Значения краевого угла смачивания для модифицированных полимеров зависят от природы газовой среды и условий обработки в плазме. Изменяя мощность и частоту следования импульсов и время обработки, можно управлять свободной энергией поверхности, что позволяет регулировать смачиваемость, делая поверхность в большей степени гидрофобной, либо гидрофильной.

Ключевые слова:

Плазменное модифицирование, биосовместимые полимеры, свободная энергия поверхности, смачиваемость, гидрофильность, гидрофобность.

Введение

По мере развития сосудистой хирургии все больше больных с сердечно-сосудистыми заболеваниями подвергаются реконструктивно-восстановительным операциям. Лечение сердечных патологий зачастую выполняется с использованием аутотрансплантатов, однако во многих случаях применение синтетических протезов различных конструкций предпочтительно.

Актуальность работы определяется тем, что существующие модели протезов в недостаточной ме-

ре приближены по своим свойствам к естественным сосудам, что ведет к большому количеству послеоперационных осложнений.

В современной реконструктивной хирургии сердца и сосудов широко используются имплантаты из полимерных материалов, которые должны иметь требуемые морфологические, физико-механические и поверхностные свойства. Развитие методов изготовления и модифицирования полимеров и изделий на их основе поможет перейти к решению важнейших задач теоретической и практической кардиологии [1, 2].

Одним из перспективных и современных методов модифицирования поверхности полимеров является использование низкотемпературной плазмы, воздействие которой позволяет существенно изменять свойства их поверхности [3–6].

Экологически чистые современные плазмохимические методы значительно выигрывают по сравнению с химической модификацией, при которой используются такие агрессивные реагенты, как кислоты, гидроксиды, щелочноземельные металлы и их соединения [7].

Существенной характеристикой полимерных изделий является степень их смачиваемости. Воздействие плазмы на поверхность полимера позволяет изменять его контактные свойства – смачивание, адгезию, способность к склеиванию и другие. Как правило, изменение поверхностных свойств полимеров под воздействием плазмы сопровождается очисткой поверхности от различного рода загрязнений, образованием или перераспределением полярных групп различной химической природы, обеспечивающих определенные свойства модифицированных поверхностей. Состав, структура и свойства таких полярных групп зависят как от природы полимера, так и от характеристик плазмы, природы плазмообразующего газа. Если в качестве рабочего газа плазмы используется кислород или воздух, то на поверхности полимера образуются кислородсодержащие и другие полярные группы (карбонильные, спиртовые, перекисные, простые и сложные эфирные, лактонные и т. п.). В случае применения аммиака или его смесей с водородом на поверхности возникают азотсодержащие группы. Воздействие разряда в атмосфере инертных газов приводит к образованию активных свободных радикалов, которые на воздухе превращаются в гидроперекисные и перекисные, а затем – в стабильные кислородсодержащие полярные группы [8–10].

Таким образом, целью данного исследования являлось изменение методом плазмохимического модифицирования степени смачиваемости поверхности полимерных материалов, предназначенных для сердечно-сосудистой хирургии.

Материалы и методы исследования

Материалы, предназначенные для регенерации и временного замещения пораженных участков сердечно-сосудистой системы, должны отвечать многочисленным требованиям и представлять собой нетоксичные биосовместимые полимеры. Биополимеры медицинского назначения – это инертные или разлагаемые полимеры, способные длительно выполнять необходимые функции или разлагаться на простые метаболиты и выводиться организмом за установленный срок без вреда для человека в целом, что во многих случаях это сопровождается образованием новых тканей [2].

Биосовместимые полимеры, способные выступить в роли каркаса сосудистого имплантата малого диаметра, должны обладать рядом характери-

стик, которые, в конечном счете, позволят приблизить свойства изделия к свойствам естественных сосудов.

Одним из самых востребованных биомедицинских полимеров на сегодняшний день является полилактид (PLA – Poly Lactide Acid), представляющий собой продукт полимеризации молочной кислоты. Полимолочная кислота – биоразлагаемый, биосовместимый, термопластичный полиэфир. PLA обладает следующими свойствами: биологическая безопасность, нетоксичность, отсутствие усадки, нерастворимость в спиртах и воде, биоразлагаемость, растворимость в большинстве органических растворителей. Полимолочная кислота нашла свое применение для производства изделий с коротким сроком службы, хирургических нитей, имплантатов, штифтов и прочих изделий медицинского назначения [11].

Фторопласты характеризуются широким диапазоном механических свойств. Благодаря наличию атомов фтора они обладают высокой химической стойкостью к действию различных агрессивных сред, не растворяются многими органическими растворителями, имеют достаточно высокие диэлектрические свойства, низкий коэффициент трения и устойчивы к износу. Кроме того, фторопласт отличается малой пористостью и гидрофобностью, чем и обусловлен интерес к данному полимеру в научных исследованиях. Фторопласты используются для изготовления имплантатов с большим сроком службы [12].

Интерес для практической медицины представляют данные о влиянии плазмохимической обработки поверхности как материалов с различным сроком деградации, так и биостабильных. Для исследований были изготовлены пленочные образцы из разлагаемого и стабильного модельных материалов – полимолочной кислоты PL-38 (PURAC) и сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом Ф-42 (Галополимер).

Плазмохимическое модифицирование поверхности исследуемых материалов проводили в атмосфере газового барьерного разряда на разработанной в лаборатории № 1 ИФВТ ТПУ электродной системе с преионизатором, электрические характеристики барьерного разряда которой приведены на рис. 1. Зажигание разряда в установке сопровождается заметным увеличением тока, пиковое значение которого достигается при напряжении порога зажигания (18 кВ). Этому процессу соответствует резкий рост проводимости, возникновение светящихся разрядных каналов и образование большого количества ионов озона.

Модифицирование поверхности образцов, закрепленных на аноде установки, проводилось в импульсной плазме озона атмосферного давления в двух режимах работы генератора. В первом режиме энергия в импульсе составила 0,1 Дж при частоте следования 350 Гц, во втором – 0,4 Дж при частоте следования 1000 Гц. Для обоих режимов длительность одного импульса была равна 100 нс,

напряжение на электродах 20 кВ, время воздействия плазмы барьерного разряда на материал изменялось от 2 до 120 секунд.

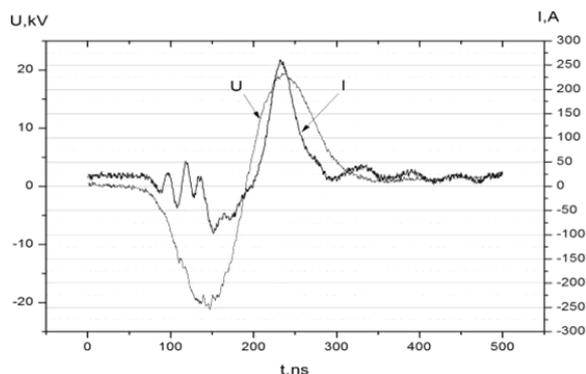


Рис. 1. Осциллограммы тока (I) и напряжения (U) барьерного разряда

Fig. 1. Oscillograph patterns of current (I) and voltage (V) of barrier discharge

Наиболее важным в практическом отношении результатом модифицирования полимерных материалов является изменение их поверхностных характеристик, в первую очередь смачиваемости, которая характеризуется краевым углом смачивания и свободной энергией поверхности [13].

Эксперименты по определению угла смачивания и свободной энергии поверхности проводили с помощью прибора DSA20 (EasyDrop) для измерения краевого угла, схема которого представлена на рис. 2.

Высота стандартного столика – 4, на котором помещается исследуемый образец, регулируется с помощью рукоятки. Видеокамера – 2 записывает изображение капли, подающейся с помощью дозатора – 3, и передает его на компьютер – 5, далее программа производит расчет и анализ [14].

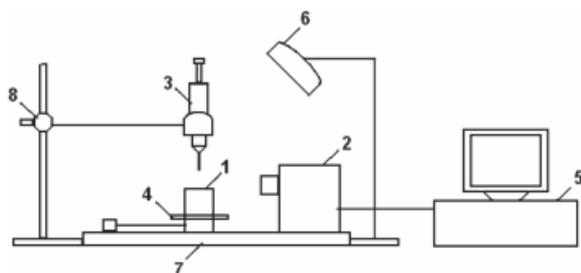


Рис. 2. Установка для определения краевого угла смачивания. 1 – исследуемый образец; 2 – цифровая видеокамера; 3 – шприц-дозатор; 4 – подвижная платформа; 5 – компьютер; 6 – светильник; 7 – стационарная платформа; 8 – лабораторный штатив

Fig. 2. Installation for determining wetting angle. 1 – the sample; 2 – digital camera; 3 – syringe-dispenser; 4 – mobile platform; 5 – computer; 6 – lamp; 7 – fixed platform; 8 – laboratory tripod

Результаты и обсуждение

На каждый образец наносилось по три капли воды и глицерина объемом 3 мкл. Данные о краевых углах смачивания одного образца несколько-

ми жидкостями позволяют определить свободную энергию поверхности (СЭП) твердого образца. Средние значения краевых углов и СЭП исследуемых образцов из PL-38 приведены в таблице.

Таблица. Краевой угол смачивания и свободная энергия поверхности (СЭП) образцов PL-38 с различным временем обработки

Table. Wetting angle and surface free energy (SFE) of samples PL-38 with different processing time

Время обработки, с Processing time, sec	Краевой угол смачивания, ° Wetting angle, °		СЭП, мДж/м² DFE, mJ/m²		
	вода water	глицерин glycerine	дисперсная dispersed	поляризационная polarization	полная total
0	46,4±3,37	81,4±5,07	8,20±1,21	109,9±3,25	118,1±4,5
режим 1/mode 1					
2	79,9±4,05	62,5±6,5	11,2±2,07	25,6±2,7	36,8±4,8
15	65,0±8,10	70,1±4,7	3,7±0,9	35,9±2,9	39,6±3,8
30	74,1±19,5	66,8±9,3	15,9±4,4	15,08±4,28	31,0±8,7
50	61,3±4,9	60,2±10,31	10,11±2,6	29,9±3,19	40,01±5,8
120	58,0±2,7	62,8±0,6	5,07±0,28	40,0±0,9	45,07±1,2
режим 2/mode 2					
30	51,9±8,2	61,2±10,12	2,9±1,5	50,7±4,7	53,6±6,2
60	80,0±8,7	87,1±4,16	28,9±2,6	0,9±0,5	29,8±3,1
120	51,7±6,6	58,2±5,8	46,6±3,07	4,80±1,18	51,4±4,25

По данным таблицы была построена зависимость краевого угла от времени обработки полимерных материалов при разных режимах модифицирования (рис. 3).

Динамика изменения краевых углов смачивания показывает, что гидрофильность полимера при времени обработки порядка 2–5 секунд для меньшей энергии импульса (режим 1) и 50–60 секунд для энергии импульса, равной 0,4 Дж (режим 2), значительно снижается. При увеличении же времени воздействия атмосферного газового разряда на образец наблюдается постепенное восстановление гидрофильных свойств поверхности полимера. Можно предположить, что увеличение смачиваемости связано с образованием полярных групп в поверхностном слое полимера при взаимодействии с плазмой, содержащей озон [15].

Влияние плазменного модифицирования на свободную энергию поверхности продемонстрировано на рис. 4. Видно, что в начальный момент времени происходит значительное уменьшение свободной энергии поверхности. При увеличении времени обработки полимера в плазме происходит повышение СЭП, однако она остается ниже значения СЭП для образцов, не подвергающихся модифицированию [16].

Изменение поверхностных свойств материалов из Ф-42 принципиально отличается от характеристик материалов из PL-38. На рис. 5 приведена зависимость краевого угла образцов из Ф-42 от времени обработки.

Гидрофобность полимера при увеличении времени обработки постепенно увеличивается, выходя на насыщение при времени воздействия разряда

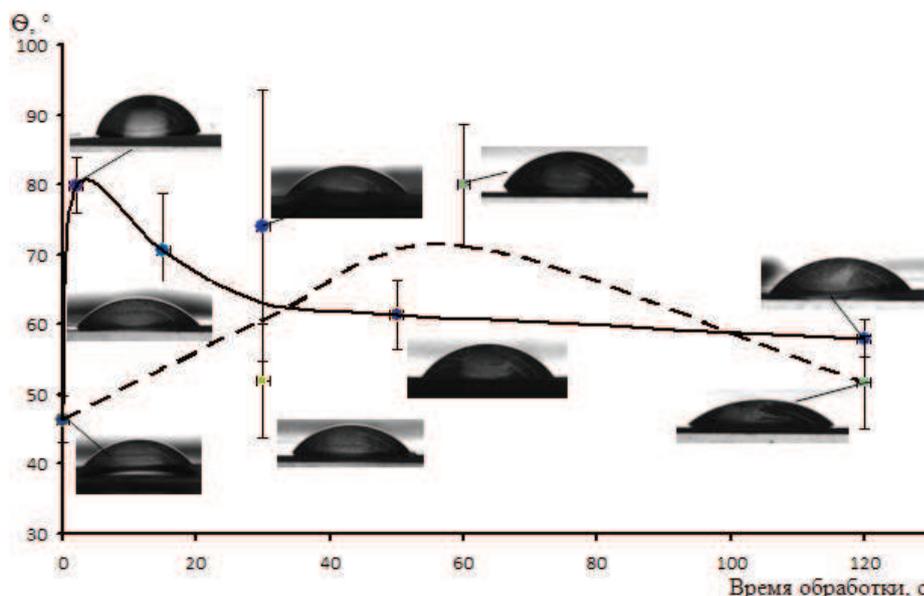


Рис. 3. График зависимости краевого угла смачивания θ от времени обработки образца. Для режима 1 – пунктир, для режима 2 – сплошная линия

Fig. 3. Diagram of wetting angle θ dependence on sample processing time. Dotted line is for mode 1, full line is for mode 2

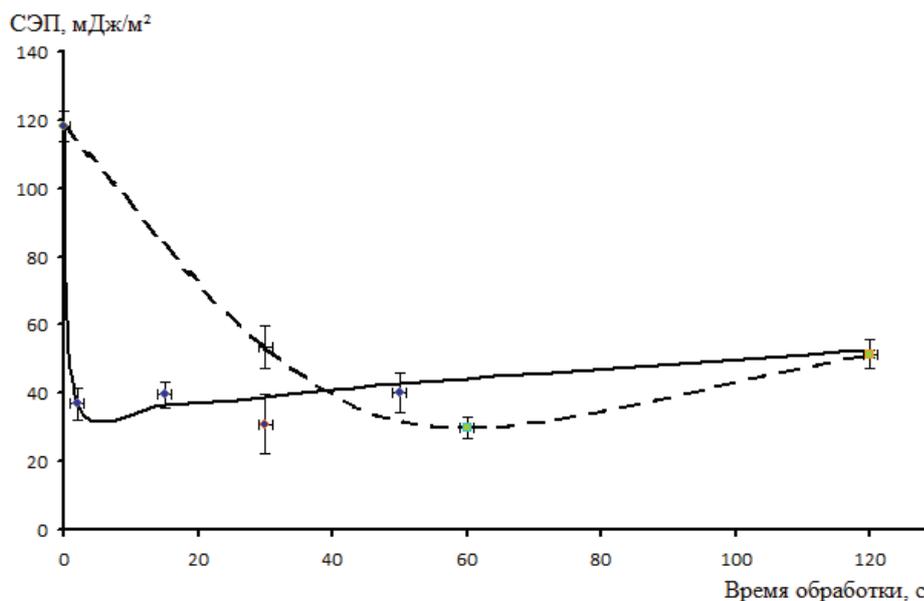


Рис. 4. График зависимости СЭП от времени обработки образца из полимолочной кислоты. Для режима 1 – пунктир, для режима 2 – сплошная линия

Fig. 4. Diagram of SFE dependence on polylactic acid sample processing time. Dotted line is for mode 1, full line is for mode 2

60 секунд. За уменьшение смачиваемости в данном случае, вероятно, отвечает переориентация полярных групп с поверхности вглубь полимера. При этом конечное состояние поверхности формируется вследствие двух процессов. Стремление к минимуму поверхностной энергии приводит к выходу на поверхность углеродородных групп, а образование водородных связей между кислородсодержащими группами препятствуют этому [15, 17].

Значения СЭП, представленные на рис. 6, показывают пик при времени обработки порядка

50–60 секунд. При дальнейшем увеличении времени воздействия плазмы на поверхность полимера СЭП уменьшается.

Активными компонентами плазмы, способными инициировать химические реакции в поверхностных слоях полимера, являются короткоживущие частицы: свободные электроны, свободные атомы и радикалы, образующиеся в зоне электрического разряда [15, 18, 19]. Под воздействием плазмы поверхность полимера может становиться как более гидрофильной, так и более гидрофобной,

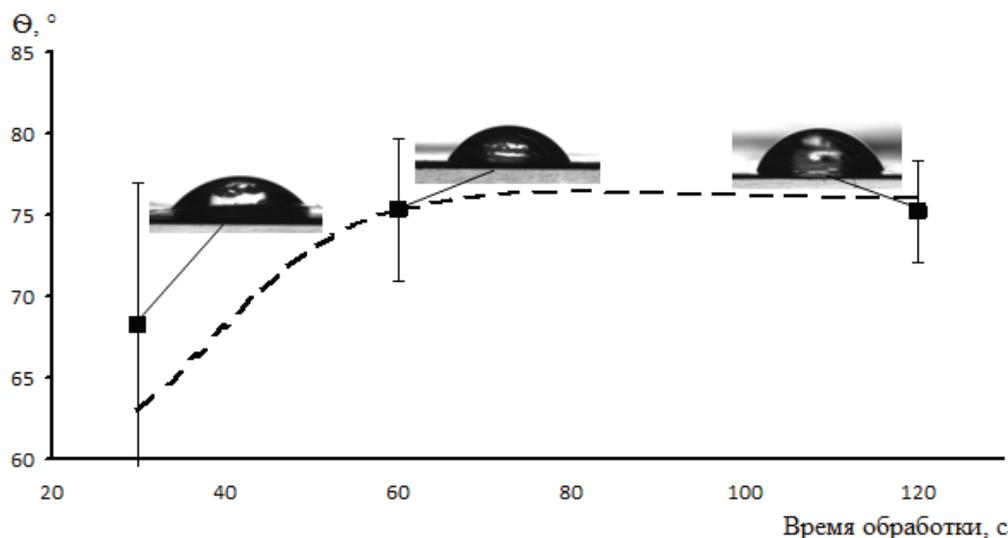


Рис. 5. График зависимости краевого угла смачивания от времени обработки образца из Ф-42 (режим 2)

Fig. 5. Diagram of wetting angle dependence on F-42 sample processing time (mode 2)

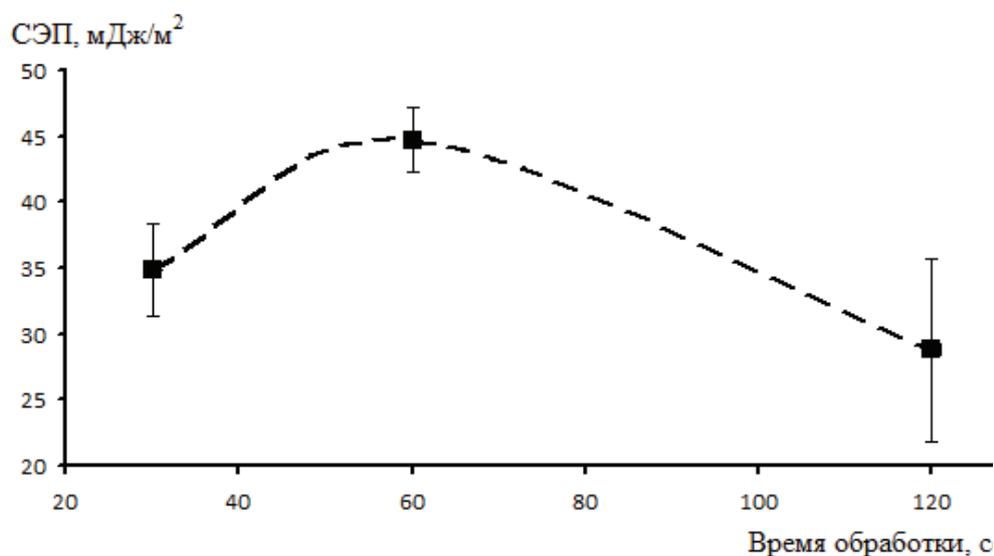


Рис. 6. График зависимости СЭП от времени обработки образца из Ф-42 (режим 2)

Fig. 6. Diagram of SFE dependence on F-42 sample processing time (mode 2)

что характеризуется степенью смачиваемости. В зависимости от значений краевого угла θ различают следующие случаи:

- $0 < \theta < 90^\circ$ (острый угол) – смачивание твердой поверхности жидкостью (гидрофильность);
- $\theta > 90^\circ$ (тупой угол) – несмачивание или плохое смачивание (гидрофобность);
- $\theta \rightarrow 0$ (равновесный угол не устанавливается) – растекание (гидрофильность) [20].

Данные о СЭП демонстрируют ее снижение за счет уменьшения полярной компоненты. Дисперсная составляющая, наоборот, возрастает при увеличении времени воздействия газового разряда, что, как можно предположить, обусловлено увеличением шероховатости поверхности, появлением микро-рельефа и пр. Уменьшение полярной компоненты

объясняется изменением числа полярных групп, электрических зарядов и свободных радикалов.

Заключение

Было показано, что плазмохимические методы воздействия газового разряда на поверхность полимерных материалов позволяют регулировать её контактные свойства. Основные изменения степени смачиваемости (краевой угол смачивания и свободная энергия поверхности) происходят в течение короткого времени воздействия газового разряда на поверхность полимерного материала (от одной до шестидесяти секунд). Значения краевого угла смачивания для модифицированных полимеров зависят от природы газовой среды и условий обработки в плазме.

Уменьшение мощности и частоты следования импульсов позволяет резко увеличить гидрофобность изделий из полимолочной кислоты в начальный момент времени за счет снижения свободной энергии поверхности. Дальнейшее увеличение времени воздействия плазмы на полимер приводит к частичному восстановлению его гидрофильных свойств.

Модифицирование поверхности фторсодержащих полимеров импульсной плазмой атмосферного давления в течение первых 60 секунд повышает гидрофобность полимера, при увеличении времени воздействия значительных изменений не наблюдается.

Изменяя мощность и частоту следования импульсов, время обработки, можно управлять свободной энергией поверхности, что, в свою очередь, позволяет регулировать смачиваемость, делая поверхность в большей степени гидрофобной либо гидрофильной. Последнее обстоятельство позволит изготавливать изделия из полимерных материалов для различных медицинских приложений.

Авторы выражают благодарность профессору Г.Е. Ремневу за организацию экспериментов по плазмохимическому модифицированию образцов.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы (соглашение № 14.578.21.0031), РФФИ (проект № 13-08-98052-р_сибирь_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воложин Г.А. Основные виды биосовместимых материалов. – М: МГМСУ, 2010. – 17 с.
2. Шереметьев С.В., Штейнберг Е.М. Использование функциональных полимеров в медицине. – Казань: СибАК, 2012. – 145 с.
3. Bryjak M., Gancarz I., Pozniak G. Plasma-modified porous membranes // Chem. Papers. – 2000. – V. 54 (6b) – P. 496–501.
4. Tran T.D, Mori S., Suzuki M. Plasma modification of polyacrylonitrile ultrafiltration membrane // Thin Solid Films. – 2007. – V. 515. – P. 4148–4152.
5. Surface modification of polymeric materials by plasma treatment / E.F. Castro Vidaurre, C.A. Achete, F. Gallo, D. Garcia, R. Simao, A.C. Habert // Materials Research. – 2002. – V. 5. – P. 37–41.
6. Chemical Workbench – integrated environment for materials science / M.A. Deminsky, V. Chorkov, G. Belov et al. // Computational Materials Science. – 2003. – V. 28. – Iss. 2. – P. 169–178.
7. Strobel M., Lyons C.S., Mittal K.L. Plasma Surface Modification of Polymers. Relevance to Adhesion. – The Netherlands: VSP BV, 1984. – 141 p.
8. Vlachopoulou M-E., Tserepi A. A low temperature surface modification assisted method for bonding plastic substrates // Journal of Micromechanics and Microengineering. – 2009. – № 19. – 6 p.
9. Ефремов М.А., Светцов В.И., Рыбкин В.В. Вакуумно-плазменные процессы и технологии. – Иваново: ГОУВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2006. – 260 с.
10. Кириков А.В., Рыжов В.В., Суслов А.И. Кинетика свободных радикалов в плазме искрового разряда в метане // Письма в ЖТФ. – 1999. – Т. 25. – № 19. – С. 82–86.
11. Кузнецова И.Г., Северин С.Е. Использование сополимера молочной и гликолевой кислот для получения наноразмерных лекарственных форм // Разработка и регистрация лекарственных средств. Научно-производственный журнал. – 2013. – № 5. URL: <http://pharmjournal.ru/articles/stati/ispolzovanie-sopolimera-molochnoj-i-glikolevoj-kislot-dlya-polucheniya-nano-razmernykh-lekarstvennykh-form-5-noyabr-2013> (дата обращения: 08.08.2014).
12. Колесниченко В.В., Трофимов Д.Н. Фторопластовые покрытия. Опыт и перспективы применения. URL: <http://plastpolymer.org/dokl2.htm> (дата обращения 08.08.2014).
13. Kaelble D.H. Physical Chemistry of Adhesion. – N.Y.: Wiley Inc., 1971. – 141 p.
14. EasyDrop Contact Angle Measuring Instrument: Doubly simple / KRUSS Technical information. 2006. – 4 p.
15. Головатинский С.А. Модификация поверхности полимеров импульсной плазмой атмосферного давления // Вестник Харьковского университета. – 2004. – Т. 24. – № 628. – С. 80–86.
16. Ходыревская Ю.И., Твердохлебов С.И. Плазмохимическая модификация поверхности биополимеров // Актуальные вопросы биомедицинской инженерии: ??I Всероссийская заочная научная конференция для молодых ученых, студентов и школьников. – Саратов, 2013. – С. 10–16.
17. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. – М.: Интеллект, 2009. – 736 с.
18. Импульсный барьерный разряд как метод обработки воды: активные частицы-окислители в водо-воздушном потоке / Н.А. Яворовский, Я.И. Корнев, С.В. Преис и др. // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 2. – С. 108–112.
19. Гришина И.А., Иванов В.А., Коврижных Л.М. Физика плазмы и плазменные методы // Успехи прикладной физики. – 2013. – Т. 1. – № 4. – С. 415–438.
20. Богданова Ю.Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов. – Москва: Изд-во Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 2010. – 68 с.

Поступила 15.08.2014 г.

UDC 369.223.256

PLASMA-CHEMICAL MODIFICATION OF POLYMER MATERIALS FOR CARDIOVASCULAR SURGERY IN ORDER TO CHANGE THEIR WETTABILITY

Yuliya I. Khodyrevskaya,

Federal State Budgetary Institution Research Institute for Complex Issues
of Cardiovascular Diseases under the Siberian Branch of the Russian Academy
of Medical Sciences, 6, Sosnovy blvd, Kemerovo, 650002, Russia.
E-mail: aiger2350@yandex.ru

Sergey I. Tverdokhlebov,

Cand. Sc., Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk,
634050, Russia. E-mail: tverd@tpu.ru

Yuliya A. Kudryavtseva,

Dr. Sc., Federal State Budgetary Institution Research Institute for Complex Issues
of Cardiovascular Diseases under the Siberian Branch of the Russian Academy
of Medical Sciences, 6, Sosnovy blvd, Kemerovo, 650002, Russia.
E-mail: jackie1970@mail.ru

Polymeric materials are characterized by low values of the surface energy; they are poorly wetted by solvents, and have low adhesion to different materials and other disadvantages. The relevance of the work stems from the need to develop specific surface properties of the polymer prostheses used in cardiovascular surgery, to increase the biocompatibility and hemocompatibility. One of the most promising and modern methods of surface modification of polymers is the impact of low-temperature plasma. Modern plasma-chemical methods have some advantages in comparison with chemical modification, where aggressive reagents and their compounds are used.

The main aim of the research is to change surface properties of polymer materials for cardiovascular surgery by the plasma chemical modification methods.

The research methods: The authors have applied the modern technology of polymer compositions manufacture. This is electrospinning method, which allows obtaining porous structures, adding cells and active substances. The authors selected environmentally and chemically safe impact method to the surface of the obtained products. This is plasma chemical modification, which doesn't influence the physical properties of the final product. Modification was carried out on the electrode system with preionizers, which was developed by the laboratory № 1 of the Institute of Physics High Technologies at Tomsk Polytechnic University (head of the development is Remnev G.E.).

The results: The authors proposed the method of handling the surface properties of polymer products, which are responsible for wettability and surface free energy. It was shown that plasma-chemical methods of gas discharge influence on polymeric material surface allow regulating their contact properties. The main changes in wettability degree occur within a short exposure time of pulsed plasma at atmospheric pressure on polymeric material surface (from one to sixty seconds). The values of wettability contact angle for the modified polymers depend on gaseous medium nature and handling conditions in plasma. Changing pulse power and repetition rate and the processing time it is possible to control surface free energy, which allows adjusting wettability, making the surface more hydrophobic or hydrophilic.

Key words:

Plasma modification, biocompatible polymers, surface free energy, wettability, hydrophilicity, hydrophobicity.

The authors appreciate professor G.E. Remnev for arranging experiments on plasma-chemical modification of samples.

The research was supported by Federal target program (agreement no. 14.578.21.0031), RFBR (project no. 13–08–98052-p_sibirya).

REFERENCES

1. Volozhin G.A. *Osnovnye vidy biosovmestimyykh materialov* [Basic types of bio-compatible materials]. Moscow, MSMSU Press, 2010. 17 p.
2. Sheremetev S.V., Shteynberg E.M. *Ispolzovanie funktsionalnykh polimerov v meditsine* [Application of functional polymers in medicine]. Kazan, SibAK Press, 2012. 145 p.
3. Bryjak M., Gancarz I., Pozniak G. Plasma-modified porous membranes. *Chem. Papers*, 2000, vol. 54 (6b), pp. 496–501.
4. Tran T.D, Mori S., Suzuki M. Plasma modification of polyacrylonitrile ultrafiltration membrane. *Thin Solid Films*, 2007, vol. 515, pp. 4148–4152.
5. Castro Vidaurre E.F., Achete C.A., Gallo F., Garcia D., Simao R., Habert A.C. Surface modification of polymeric materials by plasma treatment. *Materials Research*, 2002, vol. 5, pp. 37–41.
6. Deminsky M.A., Chorkov V., Belov G. Chemical Workbench – integrated environment for materials science. *Computational Materials Science*, 2003, vol. 28, Iss. 2, pp. 169–178.
7. Strobel M., Lyons C.S., Mittal K.L. *Plasma Surface Modification of Polymers. Relevance to Adhesion*. The Netherlands, VSP BV, 1984. 141 p.
8. Vlachopoulou M-E, Tserepi A. A low temperature surface modification assisted method for bonding plastic substrates. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2009, no. 19, 6 p.
9. Efremov M.A., Svetsov V.I., Rybkin V.V. *Vakuumno-plazmennye protsessy i tekhnologii* [Vacuum-plasma processes and techniques]. Ivanovo, GOUVPO Ivan. gos. khim.-tekhnl. un-t Press, 2006. 260 p.
10. Kirikov A.V., Ryzhov V.V., Suslov A.I. Kinetika svobodnykh radikalov v plazme iskrovogo razryada v metane [Kinetics of free

- radicals in plasma of spark discharge in methane]. *Pisma v ZhTF*, 1999, vol. 25, no. 19, pp. 82–86.
11. Kuznetsova I.G., Severin S.E. Ispolzovanie sopolimera molochnoy i glikolevoy kislot dlya polucheniya nanorazmernykh lekarstvennykh form [Application of lactic and glycolic acid sopolymers to obtain nanosized dosage forms]. *Razrabotka i registratsiya lekarstvennykh sredstv. Nauchno-proizvodstvennyy zhurnal*, 2013, no. 5. Available at: <http://pharmjournal.ru/articles/stati/ispolzovanie-sopolimera-molochnoj-i-glikolevoj-kislot-dlya-polucheniya-nanorazmernykh-lekarstvennykh-form-5-noyabr-2013> (accessed 08 August 2014).
 12. Kolesnichenko V.V., Trofimov D.N. *Ftoroplastovye pokrytiya. Opyt i perspektivy primeneniya* [Fluoropolymer covers. Experience and prospects of applying]. Available at: <http://plastpolymer.org/dokl2.htm> (accessed 08 August 2014).
 13. Kaelble D.H. *Physical Chemistry of Adhesion*. N.Y., Wiley Inc., 1971. 141 p.
 14. *EasyDrop Contact Angle Measuring Instrument: Doubly simple / KRUSS Technical information*. 2006. 4 p.
 15. Golovyatinskiy S.A. Modifikatsiya poverkhnosti polimerov impulsnoy plazmoy atmosfernogo davleniya [Modification of polymeric surface by pulse plasma of atmospheric pressure]. *Vestnik Harkovskogo universiteta*, 2004, vol. 24, no. 628, pp. 80–86.
 16. Khodyrevskaya Yu.I., Tverdokhlebov S.I. Plazmokhimicheskaya modifikatsiya poverkhnosti biopolimerov [Plasma-chemical modification of bio-polymer surface]. *Aktualnye voprosy biomeditsinskoy inzhenerii: III Vserossiyskaya zaochnaya naychnaya konferentsiya dlya molodykh uchenykh, studentov i shkolnikov* [Current issues in biomedical engineering. Proc. III All-Russian external scientific conference for young researches, students and pupils]. Saratov, 2013. pp. 10–16.
 17. Raizer Yu.P. *Fizika gazovogo razryada* [Gas discharge physics]. Moscow, Intellect Publ., 2009. 736 p.
 18. Yavorovskiy N.A., Kornev Ya.I., Preis S.V. Impulsny barerny razryad kak metod obrabotki vody: aktivnye chastitsy-okislitely v vodo-vozdushnom potoke [Pulse barrier discharge as a method of water treatment: active oxidizer particles in water-air flow]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2006, vol. 309, no. 2, pp. 108–112.
 19. Grishina I.A., Ivanov V.A., Kovrizhnykh L.M. Fizika plazmy i plazmennye metody [Plasma physics and plasma methods]. *Uspekhi prikladnoy fiziki*, 2013, vol. 1, no. 4, pp. 415–438.
 20. Bogdanova Yu.G. *Adgesiya i ee rol v obespechenii prochnosti polimernykh kompositov* [Adhesion and its role in securing strength of polymeric composites]. Moscow, M.V. Lomonosov Moscow State University Press, 2010. 68 p.

Received: 15 August 2014.