

МОДИФИЦИРОВАНИЕ МЕДИЦИНСКОГО СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА В ПЛАЗМЕ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ И ВАКУУМНЫМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

В.Н. Василец¹⁾, Ю.О. Веляев²⁾, Л.В. Потопахин²⁾, А.А. Мосунов²⁾, М.П. Евстигнеев²⁾

¹⁾Филиал Федерального исследовательского центра
химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
пр. Акад. Семенова 2/10, 14243 Черноголовка, Московская обл., Россия,
vnvasilets@yandex.ru

²⁾Севастопольский государственный университет,
ул. Университетская 33, 299053 Севастополь, Россия

Разработаны плазмохимическая установка для модифицирования медицинских полимеров в плазме инертных газов при атмосферном давлении и фотохимическая установка низкого давления для обработки полимеров вакуумным ультрафиолетовым излучением. Показано, что обработка медицинского сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) в плазме Ar и He при атмосферном давлении и при мощности разряда 35 Вт в потоке газа 5 л/мин приводит к образованию преимущественно концевых двойных связей в поверхностном слое СВМПЭ. Кривая образования двойных связей выходит на насыщение после 20 мин обработки при данных условиях. В другой серии экспериментов поверхность СВМПЭ обрабатывали излучением криптоновой лампы интенсивностью $8 \cdot 10^{14}$ квант/(см²/с) с длиной волны 123.6 нм в вакууме при давлении 10^{-5} Па. Методом Фурье ИК спектроскопии показано, что обработка в данных условиях приводит к преимущественному образованию транс-виниленовых двойных связей в поверхностном слое СВМПЭ. В обоих случаях параллельно с образованием двойных связей происходило сшивание поверхностного слоя полимера, что приводило к увеличению его износостойкости, необходимой для использования в паре трения эндопротезов тазобедренного сустава.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен; плазма атмосферного давления; вакуумное ультрафиолетовое излучение; Фурье ИК-спектроскопия; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

MODIFICATION OF MEDICAL ULTRAHIGH-MOLECULAR POLYETHYLENE IN THE PLASMA OF INERT GASES AND VACUUM ULTRAVIOLET RADIATION

V.N. Vasilets¹⁾, Yu.O. Velyaev²⁾, L.V. Potopakhin²⁾, A.A. Mosunov²⁾, M.P. Evstigneev²⁾

¹⁾N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics, Branch, Russian
Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Russia, vnvasilets@yandex.ru

²⁾Sevastopol State University, 33 Universitetskaya Str., 299053 Sevastopol, Russia

A plasma-chemical setup for modifying medical polymers in an inert gas plasma at atmospheric pressure and a low-pressure photochemical setup for treating polymers with vacuum ultraviolet radiation have been developed. The changes in the chemical composition and topography of the UHMWPE surface before and after irradiation with krypton lamp light, as well as with plasma at atmospheric pressure, were studied using Fourier IR spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and scanning electron microscopy. It is shown that the treatment of medical ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) in plasma Ar and He at atmospheric pressure and at a discharge power of 35 W in a gas flow of 5 l/min leads to the formation of mainly terminal double bonds in the surface layer of UHMWPE. The double bond formation curve reaches saturation after 20 min of processing under these conditions. In another series of experiments, the UHMWPE surface was treated with krypton lamp radiation with an intensity of $8 \cdot 10^{14}$ quanta/(cm²/s) with a wavelength of 123.6 nm in a vacuum at a pressure of 10^{-5} Pa. It is shown by the Fourier IR spectroscopy that processing under these conditions leads to the predominant formation of trans-vinylene double bonds in the UHMWPE surface layer. In both cases, in parallel with the formation of double bonds, the surface layer of the polymer was cross-linked, which led to an increase in its wear resistance, which is necessary for the use of hip endoprostheses in a friction pair. In the IR spectra of UHMWPE samples treated with a barrier discharge in atmospheric air plasma, a significant increase in the absorption line with a maximum in the region of 1720-1740 cm⁻¹, corresponding to the carboxyl bonds C=O, was observed. In the high-resolution X-ray photoelec-

tron spectrum of C1s, an increase in the component corresponding to the C atoms bound to oxygen and an increase in the oxygen concentration in the layer analyzed by the X-ray diffraction method was observed from 5 to 15 at. %. Thus, the treatment of UHMWPE with a barrier discharge leads mainly to the oxidative destruction of the UHMWPE surface layer and the formation of carboxyl polar groups on the polymer surface.

Keywords: ultrahigh molecular weight polyethylene; atmospheric pressure plasma; vacuum ultraviolet radiation; Fourier IR spectroscopy; X-ray photoelectron spectroscopy.

Введение

Все известные в настоящее время пары трения тотальных эндопротезов тазобедренного сустава, состоящие из пары металл – сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), подвержены износу. Частицы, которые образуются в результате износа, накапливаются в области размещения имплантата и индуцируют полное асептическое рассасывание всех элементов костной ткани (остеолиз). Остеолиз на поверхности кости, граничащей с имплантатом, вызывает потерю опоры имплантата и при циклическом нагружении ведет к асептическому расшатыванию. В этом случае пациент нуждается в весьма травматичной повторной операции, необходимой для удаления расшатанного эндопротеза и реимплантации нового. В связи с этим разработка новых высокоэффективных физических методов повышения износостойкости, биоинертности и биосовместимости полимерных эндопротезов с помощью современных экологически чистых технологий плазмохимической обработки и фотохимического модифицирования представляется весьма актуальной задачей.

В настоящем сообщении мы описываем результаты наших исследований по модифицированию медицинского СВМПЭ с помощью плазмы в инертных газах (Ar, He) и в воздухе при атмосферном давлении, а также с использованием вакуумного ультрафиолетового излучения криптоновой лампы с длиной волны 123.6 нм с целью сшивания поверхностного слоя полимера и повышения его износостойкости.

Материалы и методы исследования

Для обработки поверхности СВМПЭ плазмой Ar и He при атмосферном давлении

была специально разработана и собрана плазмохимическая установка. Установка (рис. 1) состоит из кварцевой трубки с внутренним диаметром 26 мм с вводами для газа и электрического напряжения. Разряд в потоке Ar или He зажигали от импульсного генератора Дарсенваль «Звезда» СН 101(Китай) мощностью 35 Вт, при токе 200 мкА и напряжении 45 кВ. Длительность импульса напряжения составляла 60 мкс, частота следования 100 Гц, частота заполнения импульса 120 кГц. Высокое напряжение подавали на внешний цилиндрический электрод из нержавеющей стали. Внутри разрядной трубки, а также на торце располагали цилиндрический и плоский заземленные электроды соответственно. Ток разряда измеряли с помощью токового пробника PZCT10020 (Китай) с полосой пропускания 20 Гц - 20 кГц, расположенного на кабеле высоковольтного электрода. Высокое напряжение измеряли с помощью высоковольтного пробника АСА 6039 (Тайвань). Сигналы с токового и высоковольтного пробников выводили на цифровой двухлучевой осциллограф с полосой пропускания 100 МГц ADS2121M (Китай). Для обработки образцов барьерным разрядом в атмосферном воздухе использовали тот же генератор СН 101 (Китай), но плоскую конфигурацию электродов: плоский медный высоковольтный электрод диаметром 50 мм, покрытый кварцевым стеклом – плоский заземленный электрод из нержавеющей стали диаметром 50 мм с образцом. Расстояние между электродами 4 мм.

Для обработки образцов СВМПЭ была также разработана методика облучения в вакууме светом криптоновой лампы КсР2А с длиной волны 123.6 нм. Интенсивность лампы контролировали «солнеч-

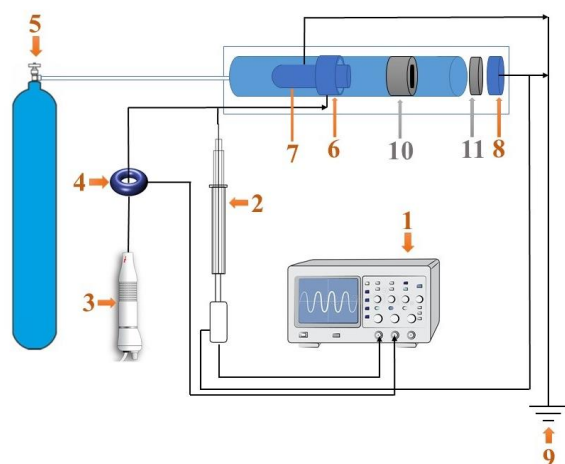


Рис. 1. Схема плазмохимической установки для обработки поверхности СВМПЭ плазмой Ar и He при атмосферном давлении: 1 - цифровой двухлучевой осциллограф, 2 - высоковольтный пробник, 3 - генератор Дарсенваль «Звезда», 4 - токовый пробник, 5 - баллон с Ar/He, 6 - высоковольтный электрод, 7,8 - заземленные электроды, 9 - заземление, 10, 11 - первое и второе расположение образцов

Fig. 1. Scheme of a plasma-chemical installation for surface treatment of UHMWPE with Ar and He plasma at atmospheric pressure: 1 - digital double-beam oscilloscope, 2 - high-voltage probe, 3 - Darsenval "Zvezda" generator, 4 - current probe, 5 - Ar / He balloon, 6 - high voltage electrode, 7,8 - grounded electrodes, 9 - grounding, 10, 11 - first and second arrangement of samples

но-слепым» фотодиодом ФД34 (ГОИ, Санкт Петербург). Она составляла $8 \cdot 10^{14}$ квант/($\text{см}^2/\text{с}$). Облучение образцов проводили при комнатной температуре на расстоянии 3 см от окошка лампы в вакуумной камере при давлениях 10^{-5} Па. Энергия кванта при такой длине волны 123.6 нм составляет величину 10.2 эВ, что достаточно для разрыва практически любой связи в полимере.

Для регистрации ИК-спектров использовали Фурье ИК-спектрометр Perkin Elmer 1720X с приставкой МНПВО на кристалле ZnSe 45° (США) и Фурье ИК-спектрометр ФТ-801 (Россия) с приставкой НПВО с кристаллом ZnSe. Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали с помощью спектрометра РН-5500. Для возбуждения фотоэмиссии использовали Mg K_α -излучение мощностью 300 Вт. Микрофотографии поверхности

образцов до и после модифицирования снимали на электронном сканирующем микроскопе JSM T-330 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 30 кВ, токе пучка около 10^{-1} А, в вакууме при давлении 10 Па.

Результаты и их обсуждение

Показано, что обработка СВМПЭ в плазме барьерного разряда в Ar и He при атмосферном давлении приводит к появлению в ИК спектре СВМПЭ новой линии поглощения 880 см^{-1} , которая, согласно литературным данным, может быть приписана концевым двойным связям (рис. 2). Концентрация двойных связей пропорциональная относительной интенсивности этой линии поглощения к линии поглощения 1470 см^{-1} , отвечающей деформационным колебаниям связи C-H, выходит на насыщение за 20 мин обработки при использовании максимальной мощности разрядов в He и Ar.

Образование двойных связей происходит, очевидно, под действием химически активных компонент плазмы, таких как вакуумное ультрафиолетовое излучение, потоки электронов и ионов, попадающих на поверхность полимерного образца.

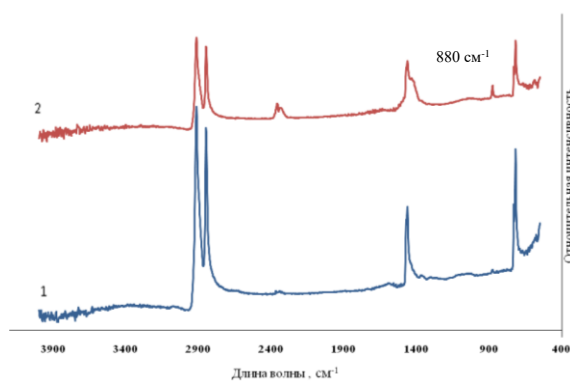


Рис. 2. ИК-спектры до (1) и после (2) обработки поверхности СВМПЭ плазмой Ar или He при атмосферном давлении

Fig. 2. IR spectra before (1) and after (2) surface treatment of UHMWPE with Ar or He plasma at atmospheric pressure

Первичным процессом при этом является отрыв атомарного или молекулярного водорода от полимерной молекулы с об-

разованием алкильных радикалов. В дальнейшем происходит рекомбинация этих радикалов с образованием двойных связей, если радикалы принадлежат соседним атомам полимерной молекулы, или межмолекулярной сшивки, если радикалы находятся на соседних молекулах. Таким образом, образование двойных связей всегда сопровождается образованием межмолекулярных сшивок. В нашем случае важно, что образование сшивок в поверхностном слое приводит к повышению поверхностных прочностных характеристик СВМПЭ и в конечном итоге к повышению его износостойкости.

Обработка пленок СВМПЭ (PE 1000) вакуумным ультрафиолетовым излучением (ВУФ) с длиной волны 123.6 нм в вакууме при давлении 10^{-5} Па приводит к появлению линии поглощения в ИК-спектре с максимумом при 965 см^{-1} , отвечающей транс-виниленовым двойным связям. Т.е. в отличие от плазменной обработки в инертных газах, приводящей к образованию концевых двойных связей, ВУФ-фотолиз СВМПЭ приводит в основном к образованию транс-виниленовых двойных связей, что связано с другим механизмом воздействия ВУФ-излучения на полимер при фотолизе. По-видимому, вследствие ионной бомбардировки в плазме инертных газов происходит частичная деструкция полимерных молекул с образованием в основном концевых двойных связей. Тогда как при фотолизе ВУФ-излучением отрыв водорода и рекомбинация алкильных радикалов происходит в середине макромолекулы и сопровождается в основном образованием транс-виниленовых двойных связей. Однако в обоих случаях параллельно с образованием двойных связей происходит образование межмолекулярных сшивок. Образец СВМПЭ, свернутый в цилиндр и помещенный в разрядную трубку, после плазменной обработки сохраняет цилиндрическую форму, в отличие от необработанного образца, который возвращается к исходной плоской форме благодаря эла-

стичности полимера. Этот факт косвенно свидетельствует об образовании межмолекулярных сшивок на поверхности образца при плазменной обработке, что и приводит к «памяти» формы. На рис. 3 представлена кривая накопления транс-виниленовых двойных связей, рассчитанная по относительной интенсивности линии поглощения 965 см^{-1} к линии поглощения 1470 см^{-1} – I_{965}/I_{1470} .

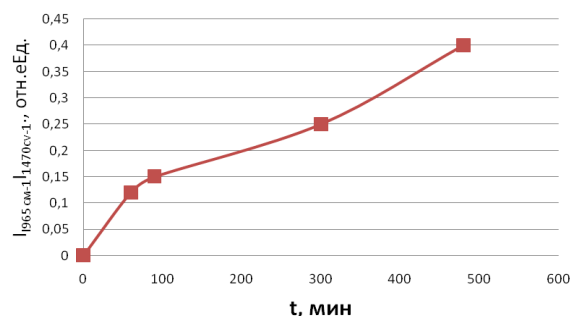


Рис. 3. Кривая накопления транс-виниленовых двойных связей при ВУФ-облучении, рассчитанная по относительной интенсивности линии поглощения 965 см^{-1} к линии поглощения 1470 см^{-1}
Fig. 3. Curve of accumulation of trans-vinylene double bonds under vacuum ultraviolet irradiation, calculated from the relative intensity of the absorption line at 965 см^{-1} to the absorption line at 1470 см^{-1}

В ИК спектрах образцов СВМПЭ, обработанных барьерным разрядом в атмосферной плазме воздуха, наблюдали значительное увеличение линии поглощения с максимумом в районе $1720\text{--}1740\text{ см}^{-1}$, отвечающей карбоксильным связям $\text{C}=\text{O}$. В рентгеновском фотоэлектронном спектре высокого разрешения $\text{C}1s$ наблюдали увеличение компоненты, отвечающей атомам C , связанным с кислородом и увеличению концентрации кислорода в слое, анализируемом методом РФС, от 5 до 15 ат. %.

Таким образом, обработка СВМПЭ барьерным разрядом приводит к образованию карбоксильных полярных групп на поверхности полимера. Этот факт имеет значение для дальнейшей работы по имобилизации износостойких покрытий на основе графит- и фуллерен-содержащих соединений. Нанесение таких покрытий требует гидрофилизации и значительного

повышения коэффициента адгезии СВМПЭ, что и обеспечивается плазмо- и фото-иницированным окислением поверхности.

Заключение

Разработана установка для обработки полимеров в плазме инертных газов при атмосферном давлении. Установлено, что обработка медицинского СВМПЭ в плазме инертных газов Ar и He при атмосферном давлении приводит к образованию в основном концевых двойных связей в поверхностном слое СВМПЭ. Обработка СВМПЭ вакуумным ультрафиолетовым

излучением с длиной волны 123.6 нм в вакууме при давлении 10^{-5} Па приводит, в основном, к образованию транс-виниленовых срединных двойных связей в поверхностном слое СВМПЭ. В обоих случаях параллельно с образованием двойных связей происходит сшивание поверхностного слоя полимера и повышение его износостойкости.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ грант № 20-03-00046 и частично по теме Государственного Задания (№ государственной регистрации АААА-А18-118112290069-6).