

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ПОВЫШЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ОБРАБОТКЕ В ПЛАЗМЕ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ В ГЕЛИИ

© 2023 г. В. Н. Василец^{а, *}, Ю. О. Веляев^б, Н. А. Торхов^б, А. А. Мосунов^б,
Л. В. Потопахин^б, М. П. Евстигнеев^б

^аФилиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН,
пр-т Акад. Семенова 2/10, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^бФедеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Севастопольский государственный университет”, ул. Университетская, 33, Севастополь, 299053 Россия

*E-mail: vnvasilets@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.08.2022 г.

После доработки 03.09.2022 г.

Принята к публикации 04.09.2022 г.

Процесс обработки поверхности сверхвысокомолекулярного полиэтилена в плазме гелия при давлении 0.133 мбар исследовали методами ИК спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии. Показано, что обработка в плазме гелия приводит к образованию двойных связей в поверхностном слое сверхвысокомолекулярного полиэтилена и сопутствующего ему образованию межмолекулярных сшивок. Сшивание поверхностного слоя сопровождается уменьшением наноизноса поверхности сверхвысокомолекулярного полиэтилена более чем на 3 порядка величины, что подтверждается измерениями с помощью атомно-силового микроскопа в контактной моде.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, плазма низкого давления, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ИК спектроскопия, атомно-силовая микроскопия

DOI: 10.31857/S0023119323010138, **EDN:** TBAOLQ

ВВЕДЕНИЕ

Эндопротезирование суставов в настоящее время является наиболее эффективным и популярным хирургическим методом восстановления функции у пациентов, чьи суставы были поражены серьезной травмой или дегенеративными заболеваниями. В большинстве этих протезов, основные элементы которых изготовлены из металлических сплавов, используется разделительная внутрисуставная вставка, изготовленная из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). СВМПЭ широко используется в эндопротезировании благодаря его высокой биосовместимости, низкому коэффициенту трения, относительно высокой износостойкости, пластичности и возможности демпфировать ударную нагрузку. Основной проблемой использования СВМПЭ в коленных и тазобедренных суставах является образование полимерных субмикронных частиц в результате истирания поверхностного слоя СВМПЭ в процессе эксплуатации, которые представляют собой абразивный материал и являются основной долговременной

причиной потери и разрушения искусственного тазобедренного или коленного сустава из-за остеолита (локальной потери костной массы) [1]. Поэтому, важно минимизировать процессы износа СВМПЭ в искусственных тазобедренных суставах.

Плазма газового разряда широко используется для модифицирования поверхностных свойств полимерных материалов [2]. Плазменная обработка, в отличие, например, от гамма-излучения, приводит к модифицированию только поверхностных свойств полимерных материалов, не затрагивая при этом таких важных для ортопедических применений эксплуатационных свойств полимерного материала как эластичность и ударная прочность. В частности, ранее нами было показано, что обработка в плазме инертных газов может приводить к образованию двойных связей и сшиванию поверхностного слоя полимеров под действием таких активных компонент плазмы как электроны, ионы и УФ-излучение [3–5]. Сшивание поверхностного слоя СВМПЭ может значительно повы-

сить трибологические характеристики этого материала и снизить износ поверхностного слоя при трении в паре с металлом.

В данной работе исследовано изменение состава поверхностного слоя и износостойкости СВМПЭ под действием гелиевой плазмы, зажигаемой от высоковольтного генератора при мощности разряда 50 Вт, частоте 40 кГц и давлении 0.133 мбар методами ИК НПВО спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и атомно-силовой микроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы СВМПЭ размером 20×60 мм, толщиной 1 мм изготавливали из промышленно выпускаемого ортопедического полимера РЕ 1000 (Тетра, Россия) путем горячего прессования. Затем образцы отмывали последовательно в этиловом спирте и дистиллированной воде, используя ультразвуковую ванну. Для обработки поверхности образцов использовали стандартную установку для плазменной очистки материалов EV Plasma Cleaner 2.0L (EVTEC, Россия). Образцы помещали в цилиндрическую вакуумную камеру размером 100 мм в диаметре и 270 мм в длину, в которой зажигали разряд в потоке He от высоковольтного генератора частотой 40 кГц при мощности 50 Вт, давлении 0.133 мбар, потоке газа $5 \text{ см}^3/\text{мин}$ при нормальных условиях и обрабатывали в течение 6, 12 и 20 мин. ИК-спектры поверхностного слоя образцов СВМПЭ до и после плазменной обработки регистрировали при комнатной температуре в диапазоне частот $450\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ на ИК-Фурье-спектрометре Perkin-Elmer "Spectrum Two" (Waltham, Massachusetts, США) с приставкой НПВО на алмазном кристалле. Спектры РФЭС получены с использованием электронного спектрометра Specs RHOIBOS 150 MCD-9 (SPECS GmbH, Берлин, Германия) и рентгеновской трубки с Mg-катодом ($h\nu = 1253.6 \text{ эВ}$). Вакуум в камере спектрометра составлял 4×10^{-8} Па. Мощность источника составляла 225 Вт. Спектры регистрировались в режиме постоянной энергии пропускания (40 эВ для обзорного спектра и 10 эВ для отдельных линий). Обзорный спектр записывался с шагом 1 эВ, спектры отдельных линий – с шагом 0.1 эВ. Обработку данных проводили с помощью Casa XPS версии 2.3.23. Исследования морфологии поверхности образцов СВМПЭ проводили на воздухе при нормальных условиях с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) NTEGRA-SPECTRA (Россия). Сканирование поверхности осуществлялось в контактном режиме, при котором поддерживается постоянный механический контакт острия измерительно-

го зонда (кантилевера) с поверхностью с постоянной силой прижатия. В качестве измерительного зонда использовались кантилеверы DEP30, представляющие собой микромеханическое кремниевое устройство, состоящее из прямоугольного 3.4×1.6 мм кремниевого основания толщиной 0.4 мм, по центру меньшей стороны верхней грани которого была сформирована балка длиной 225, шириной 28, толщиной 3 мкм резонансная частота которой составляла 107 кГц при жесткости 5.6 Н/м. Сканировались квадратные 10×10 мкм участки с разрешением 256×256 точек по кадровой и строчной разверткам с частотой 0.8 с^{-1} и силой прижатия 80 нН. Для оценки наноизноса поверхности внутри каждого участка предварительно однократно сканировались меньшие по размеру участки 4×4 мкм с разрешением 100×100 точек с частотой 0.8 с^{-1} , но с большей силой прижатия 600 нН. Величина наноизноса определялась по глубине выемки, образующейся при сканировании участка 4×4 мкм с большей силой прижатия 600 нН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектры СВМПЭ хорошо известны [6]. Самые сильные полосы обусловлены валентными колебаниями связей С–Н. Эти полосы полимера, находятся при 2915 и 2848 см^{-1} (рис. 1, кривая 1) и отвечают симметричным и несимметричным валентным колебаниям связи С–Н соответственно.

Полосы поглощения при 1473 и 1462 см^{-1} относятся к симметричным и несимметричным деформационным колебаниям связи С–Н соответственно, а полосы при 730 и 719 см^{-1} приписываются скелетным колебаниям полимерной цепи. После обработки в плазме He при давлении 0.133 мбар в ИК спектре НПВО появляются новые линии поглощения: полоса при 966 см^{-1} , отвечающая транс-виниленовым двойным связям, полоса при 1713 см^{-1} , отвечающая колебаниям связи С=О в карбонильных группах и полоса при 3362 см^{-1} , отвечающая колебаниям гидроксильной группы О–Н [6]. Как нами было показано ранее [3–5] в поверхностном слое ПЭ непосредственно под действием ВУФ-излучения, ионной и электронной компоненты плазмы происходит отрыв атомов Н и образование алкильных и аллильных радикалов в поверхностном слое полимера толщиной несколько десятых микрон. При рекомбинации соседних радикалов происходит образование транс-виниленовой двойной связи $-\text{CH}=\text{CH}-$, а при рекомбинации радикалов, локализованных в соседних молекулах, происходит образование межмолекулярных сшивок [3, 4]. При выносе образцов СВМПЭ на воздух непрореагировавшие алкильные и аллильные радикалы вступают в реакции с

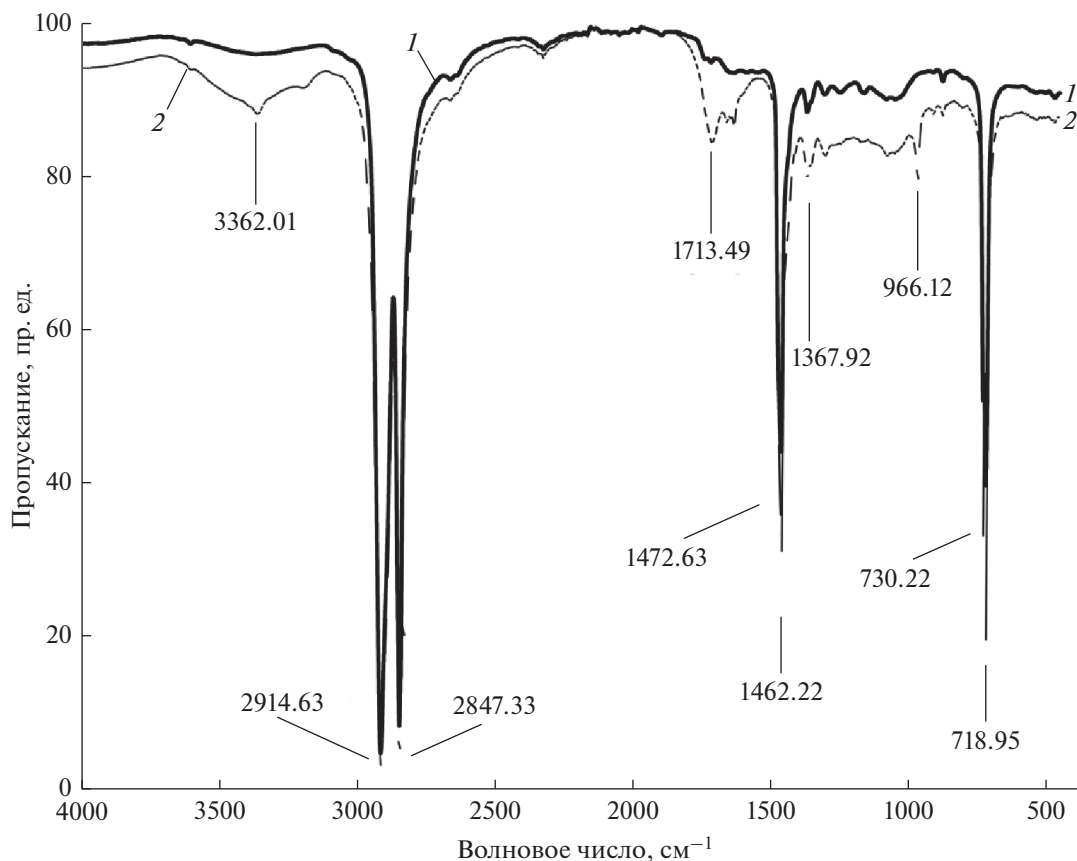


Рис. 1. ИК НПВО спектры СВМПЭ до (1) и после (2) обработки в плазме He в течение 12 мин при низком давлении (мощность разряда 50 Вт, поток He 5 см³/мин при н.у.).

молекулами кислорода и воды, находящимися в воздухе, в результате чего и происходит образование кислородсодержащих карбонильных С=О и гидроксильных ОН-групп в поверхностном слое СВМПЭ. На рис. 2 показаны участки ИК-спектра в диапазоне 1050–850 см⁻¹, исходного СВМПЭ и полученные после обработки образцов СВМПЭ в плазме He в течение 6, 12 и 20 мин. Видно, что интенсивность полосы при 966 см⁻¹ увеличивается со временем обработки. В этом масштабе видно также увеличение интенсивности линии при 910 см⁻¹, отвечающей концевым двойным связям. Этот факт свидетельствует о частичной деструкции полимерной цепи при воздействии He плазмы. Расчет относительной интенсивности полосы при 966 см⁻¹ к неизменной полосе при 1473 см⁻¹ показывает, что концентрация двойных связей в анализируемом с помощью ИК НПВО поверхностном слое толщиной около 0.5 мкм выходит на предельное значение уже после 12 мин обработки в He плазме. Разумно предположить, что и концентрация межмолекулярных сшивок также

выходит на предельное значение после 12 мин обработки в He плазме.

Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры исходного и обработанного в плазме He в течение 20 мин образцов представлены на рис. 3. Видно, что помимо пиков углерода и кислорода на спектре присутствуют следы пиков азота и кремния. Появление азота на поверхности связано с его присутствием в остаточных газах камеры, где проходила обработка образца в плазме He, а возрастающее присутствие кремния, по-видимому, связано с тем, что образцы СВМПЭ обрабатывались на подложке из стекла. Обработка в плазме и последующее выдерживание образца на воздухе, как и следовало ожидать из данных ИК-спектроскопии, приводит к увеличению концентрации кислорода в слое толщиной около 10 нм, анализируемом методом РФЭС (табл. 1).

Линии высокого разрешения C1s исходного и обработанного образцов представляют собой пики с максимумом вблизи 285.0 эВ и с затянутым плечом со стороны более высоких энергий связи (рис. 4). Такой пик может быть аппроксимирован

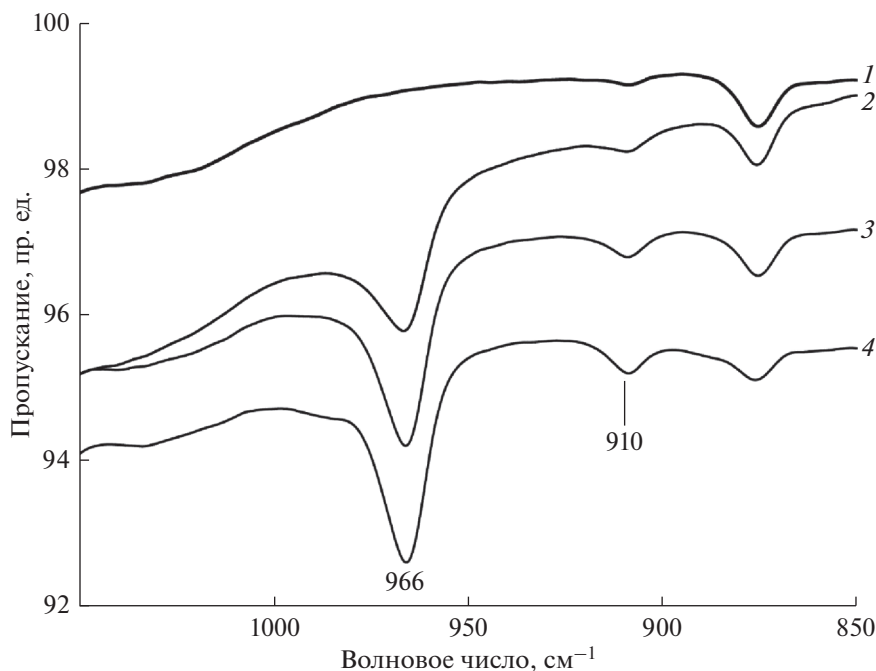


Рис. 2. ИК НПВО спектры СВМПЭ до (1) и после обработки в плазме He при низком давлении в течение 6 (2), 12 (3) и 20 мин (4) (мощность разряда 50 Вт, поток He 5 см³/мин при н.у.).

три гауссовыми пиками с максимумами при 285.0, 287.0 и 288.7 эВ. Согласно данным [7, 8] пик с $E_{\text{св}} = 285.0$ эВ обусловлен атомами углерода, в ближайшем окружении которого находятся только другие атомы углерода. Второй пик (287.0 эВ, табл. 2) большинство авторов связывают с атомами углерода, имеющими одну связь с атомом кислорода, т.е. с эпоксидными ($>\text{C}-\text{O}-\text{C}<$) и/или гидроксильными ($>\text{C}-\text{OH}$) группами. Наконец, появление третьего пика (288.4 эВ) приписывают карбоксильным ($-\text{COOH}$) группам. Кроме того, в пленке после обработки в плазме, когда увеличивается концентрация двойных связей, должна увеличиваться интенсивность π -плазмона, отсто-

ящего от основного пика на 5–7 эВ [9]. Видно, что качественные данные по образованию кислородсодержащих групп, полученные методом ИК НПВО спектроскопии в слое 0.5 мкм, хорошо согласуются с данными РФЭС, глубина зондирования которого составляет около 10 нм. При этом удается количественно оценить как общее содержание кислорода, так и процентное содержание различных кислородсодержащих групп (см. табл. 2).

На рис. 5 представлены атомно-силовые изображения исходного СВМПЭ (а), СВМПЭ обработанного 6 мин в плазме He (б) и СВМПЭ, обработанного 12 мин в плазме He (в). Величина наноизноса определялась по глубине выемки, образующейся

Таблица 1. Состав приповерхностного слоя исследуемых пленок СВМПЭ (ат. %). Обзорные спектры РФЭС

Пленка	C	O	N	Si
Исходная СВМПЭ	82.3	10.5	0.4	3.5
СВМПЭ + 6 мин обр. в плазме He	79.3	12.3	0.6	4.3
СВМПЭ + 12 мин обр. в плазме He	76.1	18.1	0.7	4.8
СВМПЭ + 20 мин обр. в плазме He	70.2	24.1	0.7	5.0

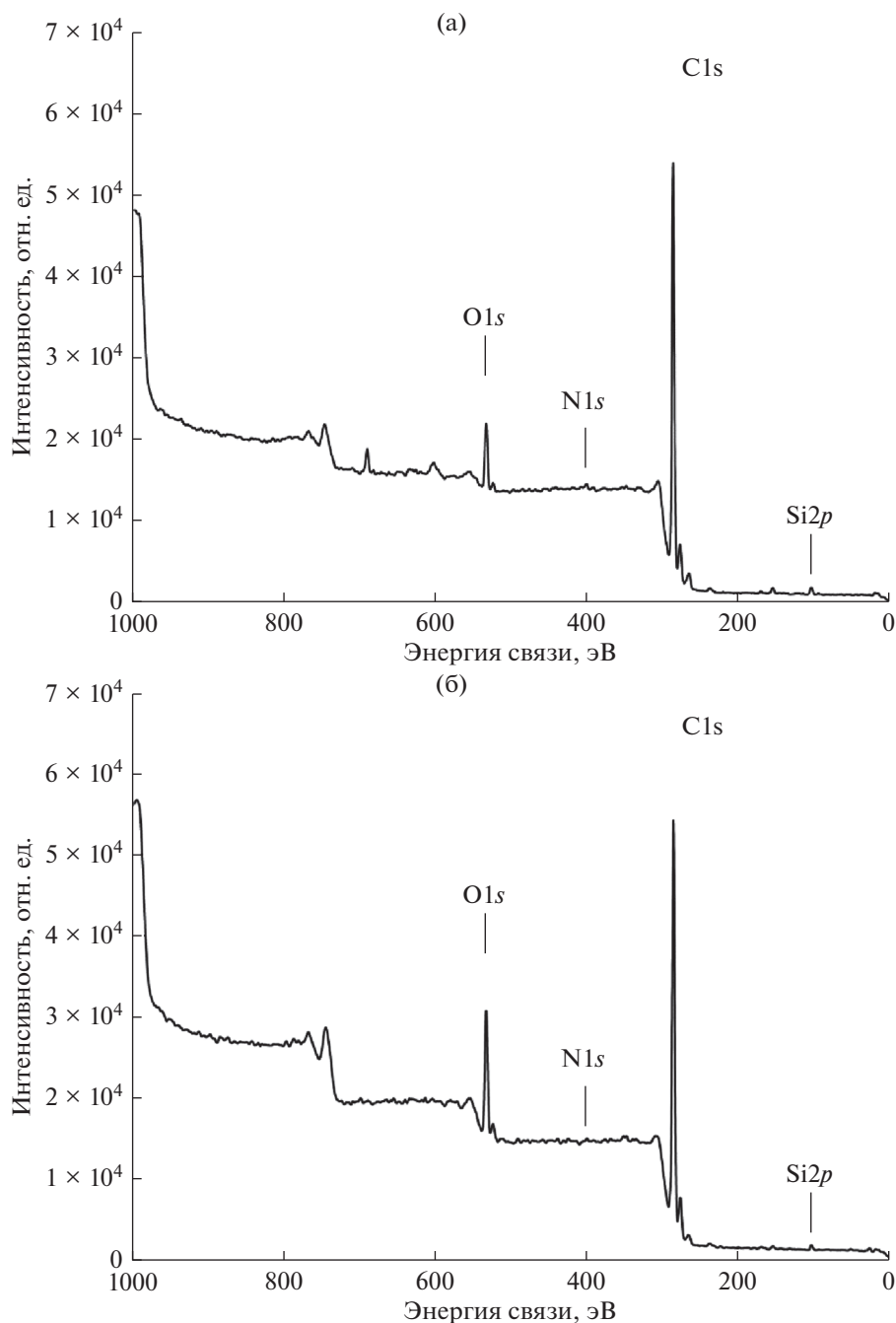


Рис. 3. Обзорные спектры РФЭС, полученные для СВМПЭ до (а) и после 20 мин обработки в плазме He (б) (мощность разряда 50 Вт, поток He $5 \text{ см}^3/\text{мин}$ при н.у.).

при сканировании участка $4 \times 4 \text{ мкм}$ в центре изображения с силой прижатия 600 нН. На рис. 6 представлены профили глубины, полученные для исходного СВМПЭ (а) и для образцов СВМПЭ, обработанных в плазме низкого давления He в течение 6 (б) и 12 мин (в). Из приведенных данных следует, что наноизнос исходного образца СВМПЭ, полученный в данных условиях, состав-

ляет 2.6 мкм. Тогда как обработка в плазме низкого давления He приводит к значительному уменьшению наноизноса до величины 0.16 и 0.0015 мкм после плазменной обработки в He в течение 6 и 12 мин соответственно.

Таким образом показано, что процесс обработки СВМПЭ в плазме низкого давления He при давлении 0.133 мбар, мощности разряда 50 Вт и

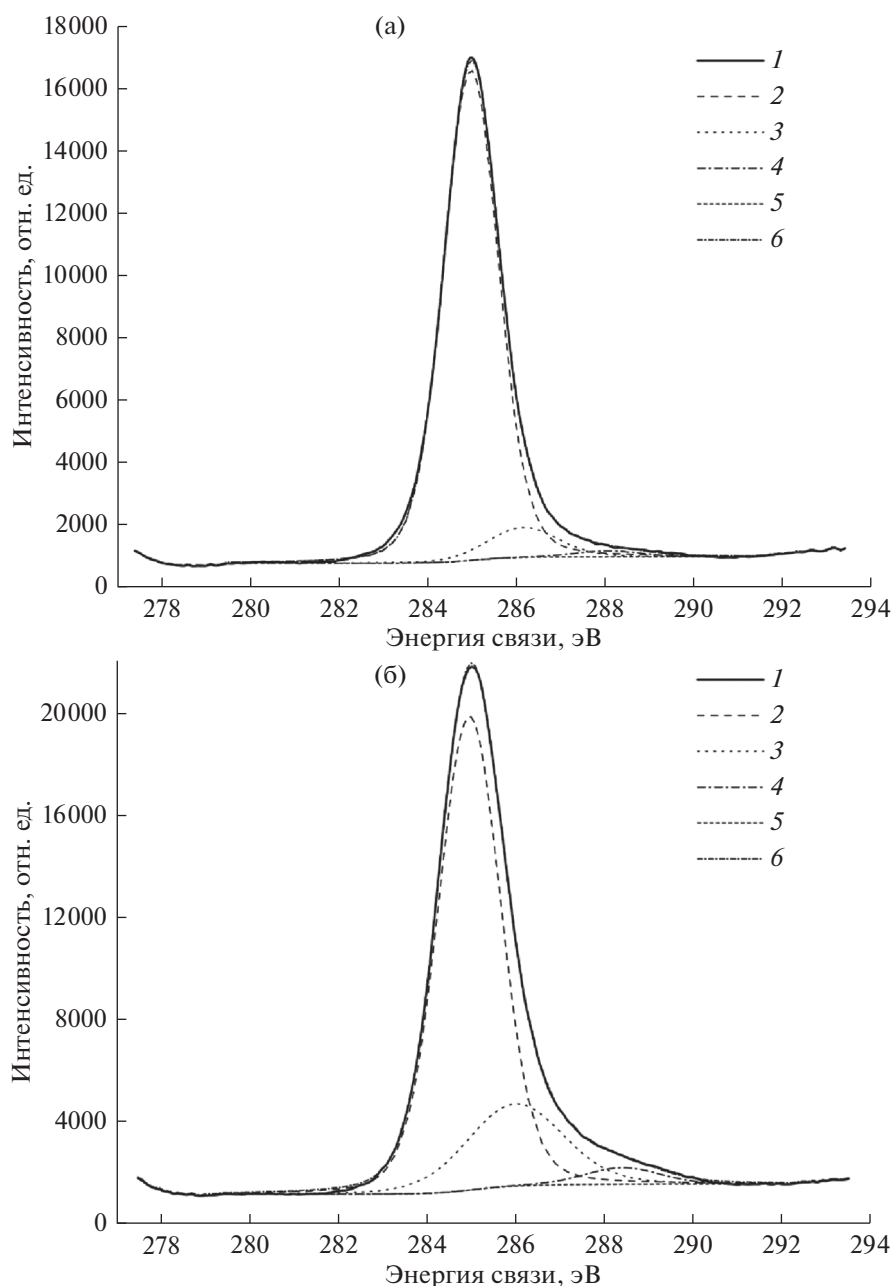


Рис. 4. $C1s$ спектры высокого разрешения РФЭС, полученные для СВМПЭ до (а) и после 20 мин обработки в плазме He (б) (мощность разряда 50 Вт, поток He $5 \text{ см}^3/\text{мин}$ при н.у.). Результаты аппроксимации исходного спектра гауссовыми пиками: 1 – исходный спектр, 2 – линия, отвечающая группам C–C, 3 – линия, отвечающая группам C–O, 4 – линия, отвечающая группам C=O, 5 – спектральный фон, 6 – сумма линий 2 + 3 + 4.

Таблица 2. Результаты аппроксимации линии q высокого разрешения $C1s$ в спектрах РФЭС

Пленка	Пики	1	2	3
Исходная СВМПЭ	$E_{\text{св}}, \text{эВ}$	285.0	287.0	288.4
	Относит. инт., %	91.5	7.2	1.3
СВМПЭ + 6 мин обр. в плазме He	$E_{\text{св}}, \text{эВ}$	285.0	286.9	288.6
	Относит. инт., %	86.5	12.1	1.4
СВМПЭ + 12 мин обр. в плазме He	$E_{\text{св}}, \text{эВ}$	285.0	287.1	288.7
	Относит. инт., %	79.7	17.8	2.5
СВМПЭ + 20 мин обр. в плазме He	$E_{\text{св}}, \text{эВ}$	285.0	287.2	288.7
	Относит. инт., %	76.1	20.7	3.2

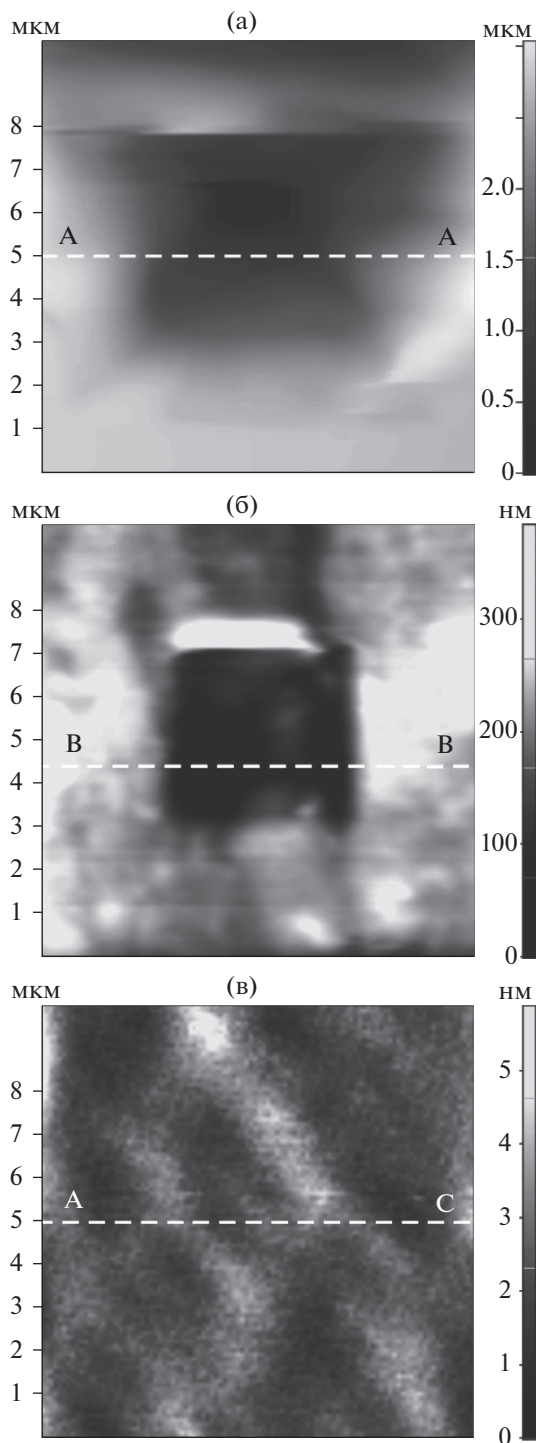


Рис. 5. Атомно-силовые изображения исходного СВМПЭ (а), СВМПЭ обработанного 6 мин в плазме He (б), СВМПЭ, обработанного 12 мин в плазме He (в) (мощность разряда 50 Вт, поток He $5 \text{ см}^3/\text{мин}$ при н.у.).

потоке He $5 \text{ см}^3/\text{мин}$ при н.у. приводит к существенному изменению физико-химических характеристик поверхностного слоя образца толщиной

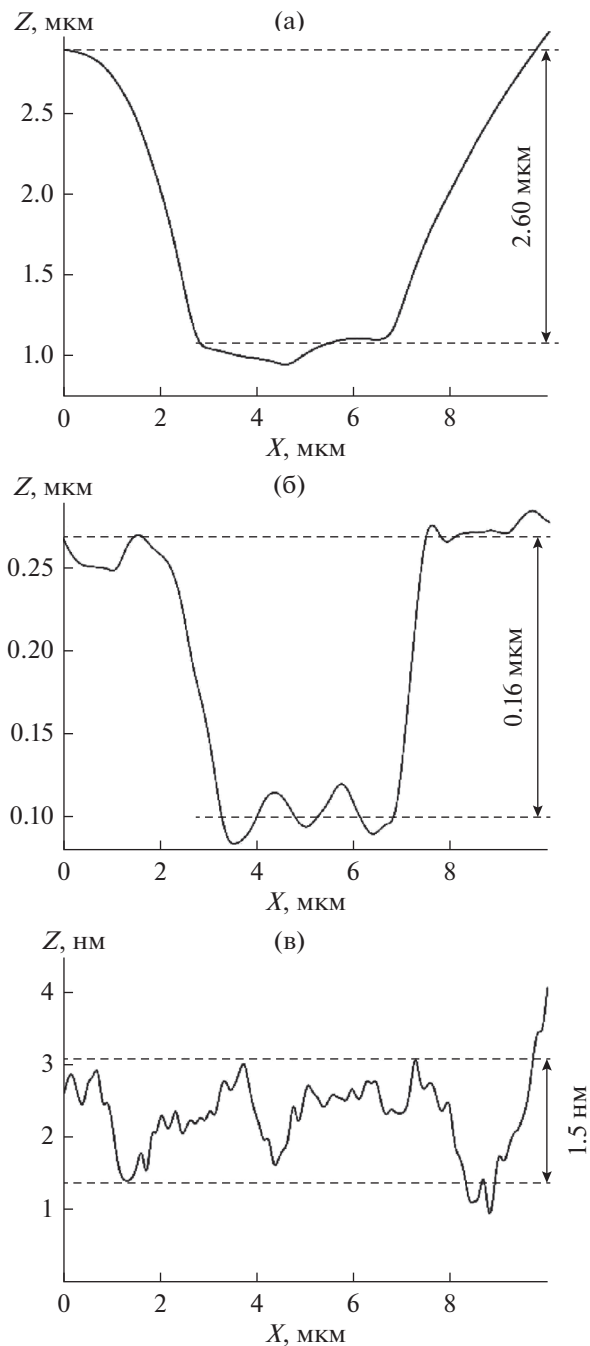


Рис. 6. Профили глубины выемки, образующейся при сканировании участка $4 \times 4 \text{ мкм}$ в центре изображения с силой прижатия 600 нН, полученные для исходного СВМПЭ ((а) сечение А–А), СВМПЭ обработанного 6 мин в плазме He ((б) сечение В–В), СВМПЭ, обработанного 12 мин в плазме He ((в) сечение А–С) (см. рис. 5), (мощность разряда 50 Вт, поток He $5 \text{ см}^3/\text{мин}$ при н.у.).

несколько десятых микрона под действием химически активных компонент плазмы — ВУФ-излучения, а также электронной и ионной составляющих. В поверхностном слое полимера образуются

транс-виниленовые и концевые двойные связи, а также, в результате пост-процессов с участием окружающего воздуха, карбонильные (C=O) и гидроксильные (O—H) кислородсодержащие группы. Образование двойных связей в поверхностном слое СВМПЭ всегда сопровождается образованием межмолекулярных сшивок [3, 4]. Методом атомно-силовой микроскопии в контактной моде установлено, что плазма-инициированное сшивание приводит к значительному уменьшению наноизноса поверхности СВМПЭ более чем на 3 порядка величины, что представляет большой интерес для применений в ортопедии данного полимера.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено частично при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00046, а также в рамках Государственного Задания № 122040500074-1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lwise D., Trantolo D.J., Altobelli D. E. et al.* // *Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering*, Marcel Dekker, New York 1995. 1759 p.
2. *Ponomarev A.N., Vasilets V.N., Talroze R.V.* // *The Russian Journal of Chemical Physics*. 2002. V. 21. P. 96.
3. *Vasilets V.N., Tikchomirov L.A., Ponomarev A.N.* // *High Energy Chemistry*. 1981. V. 15. P. 77.
4. *Vasilets V.N., Tikchomirov L.A., Ponomarev A.N.* // *High Energy Chemistry*. 1979. V. 13. P. 142.
5. *Vasilets V.N., Tikchomirov L.A., Ponomarev A.N.* // *High Energy Chemistry*, 1978. V. 12. P. 370.
6. *Krimm S.* *Infrared spectra of high polymers in* // *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung*, Springer 1960. 303 p.
7. *Omran A.V., Baitukha A., Pulpytel J. et al.* // *Plasma Processes and Polymers*. 2017. V. 15(1). P. 1700145.
8. *Marcondes A.R., Ueda M., Kostov K.G. et al.* // *Brazilian Journal of Physics*. 2004. V. 34. P. 1667.
9. *Shulga Y.M., Rubtsov V.I., Lobach A.S.* // *Z. Phys. B: Condensed Matter*. 1994. V. 93. P. 327.