

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОРТОПЕДИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВАКУУМНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В.Н. Василец¹⁾, Ю.О. Веляев²⁾, Н.А. Торхов²⁾, Л.В. Потопахин²⁾,
А.А. Мосунов²⁾, М.П. Евстигнеев²⁾

¹⁾Филиал Федерального исследовательского центра химической физики
им. Н.Н. Семёнова РАН, пр. Акад. Семёнова 1/10, Черноголовка 142432, Московская обл.,
Россия, vnvasilets@yandex.ru

²⁾Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Севастопольский государственный университет»
ул. Университетская 33, Севастополь 299053, Россия

Разработана фотохимическая установка для модифицирования медицинских полимеров вакуумным излучением криптоновой лампы интенсивностью $8 \cdot 10^{14}$ квант/(см²/с) с длиной волны 123.6 нм в вакууме при давлении 10^{-5} Па. Методами Фурье ИК спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии исследованы структура, состав и прочностные характеристики поверхностного слоя сверхвысокомолекулярного полиэтилена до и после вакуумного ультрафиолетового облучения. Показано, что обработка в данных условиях приводит к образованию транс-виниленовых двойных связей в поверхностном слое сверхвысокомолекулярного полиэтилена ортопедического назначения. Параллельно с образованием двойных связей происходило сшивание поверхностного слоя полимера, что приводило к улучшению механических характеристик поверхностного слоя полимера. Методом наноиндентирования с использованием специального измерительного зонда атомно-силового микроскопа показано, что обработка поверхности полимера вакуумным ультрафиолетовым излучением приводит к увеличению значений модуля Юнга с $E = 7.00$ до $E = 12.00$ МПа. При этом происходит также увеличение значений микротвердости поверхности пластин сверхвысокомолекулярного полиэтилена, измеряемой по глубине канавки, оставляемой кантилелевом атомно-силового микроскопа, почти в два с половиной раза.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен; вакуумное ультрафиолетовое излучение; Фурье ИК спектроскопия; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; атомно-силовая микроскопия.

MODIFICATION OF ORTHOPEDIC POLYMER MATERIALS UNDER THE ACTION OF VACUUM ULTRAVIOLET RADIATION

V.N. Vasilets¹⁾, Yu.O. Velyaev²⁾, N.A. Torkhov²⁾, 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 photochemical installation has been developed for modifying medical polymers by vacuum irradiation of a krypton lamp with an intensity of $8 \cdot 10^{14}$ quantum/(cm²/s) with a wavelength of 123.6 nm in vacuum at a pressure of 10^{-5} Pa. The structure, composition and strength characteristics of the surface layer of ultrahigh-molecular polyethylene before and after vacuum ultraviolet irradiation were studied by Fourier IR spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy and atomic force microscopy. It is shown that processing under these conditions leads to the formation of trans-vinyl double bonds in the surface layer of ultrahigh molecular weight polyethylene of orthopedic purpose. In parallel with the formation of double bonds, the surface layer of the polymer was cross-linked, which led to an improvement in the mechanical characteristics of the polymer surface layer. The method of nanoindentation using a special measuring probe of an atomic force microscope shows that the treatment of the polymer surface with vacuum ultraviolet radiation leads to an increase in the values of the Young's modulus from $E = 7.00$ MPa to $E = 12.00$ MPa. At the same time, there is also an increase in the values of the microhardness of the surface of the films of ultra-high molecular weight polyethylene by two and a half times. The analysis of the

kinetics of the formation of products of vacuum ultraviolet photolysis and changes in the mechanical characteristics of the surface layer made it possible to optimize the processing conditions of samples of ultra-high molecular weight polyethylene in order to cross-link the polymer surface layer and improve its tribological characteristics. It is shown that the maximum concentration of crosslinking and increase in Young's modulus is achieved at the time of UV irradiation of 120 min, which corresponds to the dose of absorbed UV radiation of 5.8×10^{18} quanta/cm².

Keywords: ultrahigh molecular weight polyethylene; vacuum ultraviolet radiation; Fourier IR spectroscopy; X-ray photoelectron spectroscopy; atomic force microscope.

Введение

В большинстве случаев при эндопротезировании используются конструкции из металлических сплавов с разделительными внутрисуставными вставками, изготовленными из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Использование СВМПЭ при эндопротезировании связано с его высокой биосовместимостью, низким коэффициентом трения, относительно высокой износостойкостью, пластичностью и возможностью демпфировать ударную нагрузку.

Основной проблемой, использования СВМПЭ, которая до сих пор не решена на практике, является образование полимерных субмикронных частиц в результате истирания поверхностного слоя СВМПЭ в процессе эксплуатации эндопротеза. Такие частицы представляют собой абразивный материал и являются основной долговременной причиной потери и разрушения искусственного тазобедренного сустава из-за остеолита (локальной потери костной массы). Поэтому необходимо разработать технологию повышения износостойкости СВМПЭ в тазобедренных суставах. В настоящем сообщении мы описываем результаты наших исследований по модифицированию медицинского СВМПЭ с помощью вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) 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 образцов СВМПЭ была разработана методика облучения в вакууме светом криптоновой лампы КсР2А с длиной волны 123.6 нм. Интенсивность

лампы контролировали “солнечно-слепым” фотодиодом ФД34 (ГОИ, Санкт Петербург). Она составляла $8 \cdot 10^{14}$ квант/(см²/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. 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 РН1-5500. 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). Рельеф поверхности образцов измеряли в контактном методе сканирования на атомно-силовом микроскопе (АСМ) «Ntegra_Aura» с использованием кантилеверов НА_FM/W₂C. Оценка деформационных свойств плёнок СВМПЭ в зависимости от длительности ВУФ-обработки осуществлялась методом силовой спектроскопии АСМ путем вдавливания острия иглы кантилевера по нормали к поверхности (индентирования) с постоянной силой прижатия $F=2 \mu\text{N}$. В результате на поверхности получали отпечаток острия иглы кантилевера глубиной h , зависящей от прочностных свойств материала. Упругие свойства поверхности (модуль Юнга, микротвёрдость) плёнок СВМПЭ определялся из кривых подвода и

отвода кантилевера с использованием сферической модели Герца.

Результаты и их обсуждение

Обработка плёнок СВМПЭ (РЕ 1000) ВУФ - излучением с длиной волны 123.6 нм при давлении 10^{-5} Па приводит к появлению линии поглощения в ИК-спектре с максимумом при 965 см^{-1} , отвечающей транс-виниленовым двойным связям. Параллельно с образованием двойных связей происходит образование межмолекулярных сшивок. В результате пост процессов с участием кислорода из атмосферы воздуха после обработки образцов СВМПЭ вакуумным ультрафиолетовым излучением криптоновой лампы при давлении $5 \cdot 10^{-5}$ Па происходит также окисление поверхностного слоя СВМПЭ с образованием кислородсодержащих полярных групп, что проявляется в увеличении поглощения в ИК спектре в области $1720\text{--}1740\text{ см}^{-1}$. В рентгеновском фотоэлектронном спектре высокого разрешения C1s также наблюдали увеличение компоненты, отвечающей атомам С, связанным с кислородом, и увеличению концентрации кислорода в слое, анализируемом методом РФС, от 5 до 12 ат. %.

Наноиндентирование исходной поверхности приводит к её пластической деформации и образованию каплеобразной канавки глубиной $h=120$ нм. Усредненное по исследуемому участку поверхности исходное значение модуля Юнга составило $E=7$ МПа. ВУФ-обработка при длительности $t = 60$ мин существенно изменяет механические свойства поверхности пластин СВМПЭ. Происходит существенное уменьшение средних значений модуля Юнга поверхности до $E =$

0.27 МПа и значительное повышение её микротвердости, о чем свидетельствует меньшая глубина деформационной канавки $h = 49$ нм. Увеличение времени ВУФ-обработки от $t = 120$ мин до $t = 360$ мин приводит к относительному увеличению значений модуля Юнга от $E(t = 120\text{ мин}) = 8.50$ МПа до $E(t = 360\text{ мин}) = 12.00$ МПа соответственно. При этом увеличение значений E сопровождается сначала увеличением микротвердости поверхности плёнок, а потом её уменьшением, на что указывают экспериментальные значения $h(t = 120\text{ мин}) = 55$ нм и $h(t = 360\text{ мин}) = 118$ нм.

Заключение

Таким образом, анализ кинетики образования продуктов вакуумного ультрафиолетового фотолиза и изменения механических характеристик поверхностного слоя позволил провести оптимизацию условий обработки образцов сверхвысокомолекулярного полиэтилена с целью сшивания поверхностного слоя полимера и улучшения его трибологических характеристик. Показано, что предельная концентрация сшивок и максимальное упрочнение поверхностного слоя достигается при временах ВУФ-облучения 120 мин, что отвечает дозе поглощённого ВУФ-излучения $5.8 \cdot 10^{18}$ квантов/ см^2 .

Источники финансирования

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