

Модифицирование пленок сверхвысокомолекулярного полиэтилена в низкотемпературной плазме

М.С. Пискарев, А.Б. Гильман, А.А. Кузнецов, А.Н. Озерин
Москва, ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Профсоюзная, 70
E-mail: mikhailpiskarev@gmail.com

Рассмотрены литературные данные по модифицированию пленок сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с использованием низкотемпературной плазмы, появившиеся за последнее десятилетие. Представлено описание установок для обработки образцов в разрядах различных типов и методов изучения изменений, происходящих на поверхности полимера. Приведены результаты исследования контактных и адгезионных свойств полимера. Показаны изменения химического состава и структуры пленок СВМПЭ. Представлены данные по метаболической активности модифицированных пленок.

Modification of the ultra-high molecular weight polyethylene films by the low-temperature plasma. M.S. Piskarev, A.B. Gilman, A.A. Kuznetsov, A.N. Ozerin. This manuscript presents the review of the literature data on the low temperature plasma modification of the ultra-high molecular weight polyethylene (UHMPE) films. The main techniques used for plasma processing and methods of studying of the changes occurring on the polymer surfaces are considered. The results of the study of contact and adhesion properties and the changes in chemical composition and structure of the modified UHMWPE are also presented. It is shown that the plasma modification leads to the essential improve on the metabolic activity of the modified films.

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) с молекулярной массой от $1.5 \cdot 10^6$ до $6 \cdot 10^6$ обладает высокими механическими свойствами, стойкостью к агрессивным химическим веществам, низким водопоглощением, низким коэффициентом трения и высокой устойчивостью к истиранию. Эти свойства определяют использование полимера во многих областях техники, а в последние годы в медицине и биологии, в том числе при изготовлении искусственных суставов и имплантатов в хирургии и ортодонтии. В настоящее время СВМПЭ выпускается под различными торговыми марками: Polymin SK (BASF, Германия), Polystone M (Roehling, Германия), Tivar (Quadrant, Бельгия), Tecafine PE10 (Ensinger, Германия), Okulen 2000 (SP-Plast, Финляндия), GUR (Ticona, Германия), Chirulen (Poly-Hi Solidur, Германия), компаниями Goodfellow (Великобритания), Braskem (Бразильская химия) и др.

Так как поверхность полимера является гидрофобной, для многих областей применения его контактные и адгезионные свойства требуют существенного улучшения. В настоящее время одним из наиболее перспективных, технологичных и экологически чистых методов модифицирования поверхности полимерных материалов является воздействие низкотемпературной плазмы, позволяющее изменять свойства наноразмерного поверхностного слоя полимера, не меняя его объемных характеристик [1–3]. В работе рассмотрены наиболее интересные научные публикации последнего десятилетия, посвященные модифицированию пленок СВМПЭ под действием низкотемпературной плазмы и представлены основные современные методики модифицирования, методы изучения свойств обработанных пленок и их характеристики, важные для использования в различных областях науки и техники. Приведены экспериментальные данные, полученные авторами для пленок СВМПЭ, модифицированных в разряде постоянного тока.

Методики и установки для обработки пленок СВМПЭ в плазме

Для модифицирования пленок, пластин, имплантатов и т.п. из СВМПЭ используют воздействие разряда пониженного и атмосферного давления с широким диапазоном частоты тока, включая промышленную (50 и 60 Гц), среднюю (20–90 кГц), высокую (ВЧ-, 13.56 МГц), микроволновую (СВЧ-, 2.45 ГГц) и постоянный ток. В качестве примеров на рис. 1 и 2

приведены схемы наиболее распространенных экспериментальных установок, используемых в научных исследованиях.

На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки диэлектрического барьерного разряда (БР) с источником тока промышленной частоты [4]. Образец пленки СВМПЭ помещали на нижнем электроде, в качестве рабочих газов использовали Ag, He, N₂ и воздух, а при осаждении на поверхности образца тонкой пленки иной химической природы методом полимеризации в плазме прекурсором служил метилметакрилат. Рабочее давление составляло 90–100 кПа, время процесса варьировали от 1 до 5 мин.

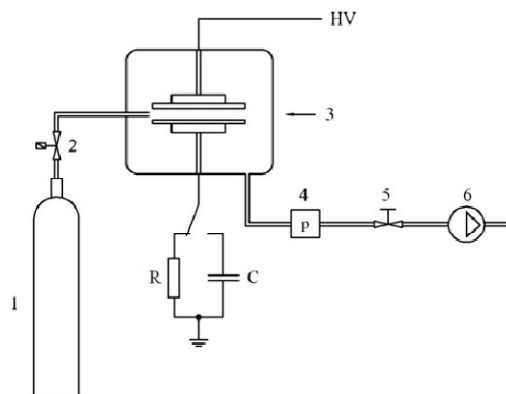


Рис. 1. Схема лабораторного реактора БР промышленной частоты: 1 – баллон с рабочим газом, 2 – дозирующий вентиль, 3 – рабочая камера, 4 – манометр, 5 – вакуумный вентиль, 6 – форвакуумный насос [4].

На рис. 2 приведена схема лабораторной ВЧ-установки (13.56 МГц) с индуктивным зажиганием [5], образец модифицировали при оптимальной мощности источника 200 Вт в течение 10–120 с, в качестве рабочего газа использовали фильтрованный воздух (~1Па).

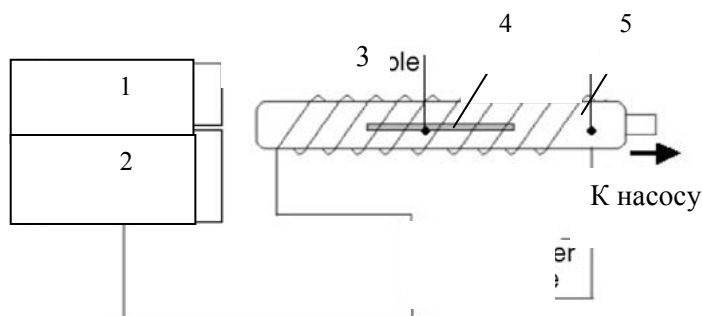


Рис. 2. Схема лабораторной ВЧ-установки: 1 – источник питания разряда (13.56 МГц), 2 – импеданс, 3 – индукционная катушка, 4 – образец, 5 – реактор [5].

Следует отметить, что для проведения научных исследований по модифицированию пленок, пластин и различных изделий из СВМПЭ (например, зубных имплантатов, суставов и т.п.) использовали ряд промышленных установок: Tigres Corona CKG, Stevard 100S, APC 2000, S.E.80 Barrel Plasma, Sigma Technology, Trion PCVD, Balzers SCD 050 и т.п.

Методы исследования модифицированных пленок СВМПЭ

Для изучения свойств и химической структуры модифицированных в плазме пленок СВМПЭ используют различные физико-химические методики. Проводятся измерения краевых углов смачивания полярными и неполярными жидкостями с последующим расчетом поверхностной энергии, исследования адгезионных и трибологических характеристик, а также

механических свойств, таких как нанотвердость и устойчивость к образованию микроцарапин. Для изучения изменений химического состава используют методы рентгенофотоэлектронной спектроскопии, Фурье-ИК-, Раман- и оптической спектроскопии. С помощью атомно-силовой микроскопии и электронной микроскопии изучают морфологические изменения, происходящие на поверхности пленок, а методом рентгеновской диффракции – изменения кристаллической структуры. Специальные методики применяют для оценки и исследования адсорбции и роста клеточных и биологических структур в связи с использованием СВМПЭ в медицине и биологии.

Одним из наиболее важных результатов воздействия низкотемпературной плазмы на поверхность образцов СВМПЭ является существенное улучшение смачиваемости – рост гидрофильности. В таблице представлены экспериментальные величины краевого угла смачивания по воде θ_v и рассчитанные значения поверхностной энергии (γ), ее полярного (γ^p) и дисперсионного (γ^d) компонентов для пленок СВМПЭ (75 мкм, Goodfellow, Великобритания), модифицированных в БР на установке APC 2000 (90 кГц) в смеси He с парами воды в течение 0.43, 1.33 и 40 с [6].

Таблица. Экспериментальные величины θ_v и рассчитанные значения поверхностной энергии (γ), полярного (γ^p) и дисперсионного (γ^d) компонентов для пленок СВМПЭ, модифицированных в БР в атмосфере смеси He с парами воды [6]

Время обработки, с	θ_v , град	Поверхностная энергия γ , мДж/м ²		
		γ	γ^p	γ^d
–	97.5±0.6	34.3±2.0	4.4±1.8	29.9±0.2
0.43	61.5±1.2	48.2±0.8	16.3±0.7	31.9±0.1
1.33	57.0±1.0	53.8±0.2	20.7±0.2	33.1±0.1
40.0	40.3±0.7	59.4±0.1	32.0±0.1	27.3±0.1

Видно, что обработка в плазме приводит к уменьшению θ_v , существенному увеличению γ и многократному возрастанию γ^p , а изменения указанных параметров зависят от времени воздействия разряда.

Многолетние исследования механизма процесса модифицирования поверхности полимерных материалов под воздействием низкотемпературной плазмы показали, что изменение контактных и адгезионных свойств обусловлены изменениями ее химического состава, а также морфологической структуры [1, 2].

Наиболее информативным и часто используемым при исследовании изменений химического состава поверхности является метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), позволяющий определять химические элементы и группы на поверхности полимера. В качестве примера на рис. 3 приведен C1s спектр РФЭС исходной (а) и модифицированной в плазме БР в атмосфере смеси He и паров воды (б) пленки СВМПЭ [6]. Видно, что в исходном спектре представлен один пик, отвечающий энергии связи 285 эВ (C–C/C–H), в то время как после обработки в плазме при разложении C1s на компоненты выявлены 4 пика: 1 – 285 эВ (C–C/C–H), 2 – 286.5 эВ (C–O(H)), 3 – 287.5 эВ (C=O) и 4 – 289 эВ (O–C=O). Эти данные свидетельствуют о появлении на поверхности полимера новых кислородсодержащих групп – карбонильных и карбоксильных. Полученные данные были подтверждены результатами Фурье-ИК-спектроскопии.

Методом атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии было показано, что воздействие плазмы приводит, как правило, к увеличению шероховатости поверхности пленок СВМПЭ и росту величинам средней квадратичной шероховатости (R_{ms}).

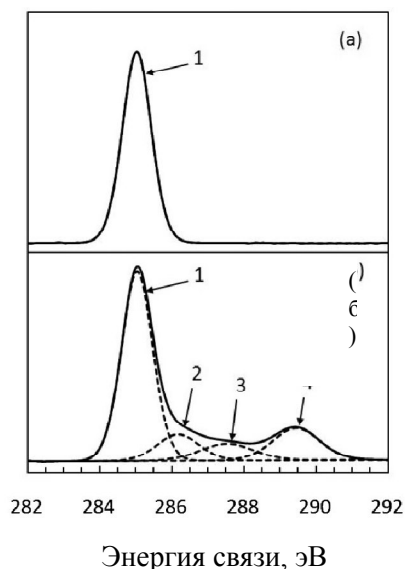


Рис. 3. $C1s$ спектры РФЭС для исходной (а) и модифицированной в атмосфере смеси He и паров воды в плазме БР (б) пленки СВМПЭ. Энергии связи и группы: 1 – 285 эВ, $C-C/C-H$, 2 – 286.5 эВ, $C-O(H)$, 3 – 287.5 эВ, $C=O$, 4 – 289 эВ, $O-C=O$ [6].

Адгезионные свойства модифицированных пленок СВМПЭ

Одной из основных целей модифицирования поверхности пленок СВМПЭ в низкотемпературной плазме является увеличение поверхностной энергии, в том числе существенный рост ее полярного компонента (таблица). Эти данные позволяют судить об улучшении адгезионных свойств полимера, однако в литературе представлены также работы, в которых использованы экспериментальные методики измерения адгезии модифицированных в плазме пленок СВМПЭ, как правило, определение сопротивления отслаиванию (A) согласно методике ASTM 1876-2001 (Т-тест). На рис. 4 приведены панель для проведения Т-теста (а) и схема Т-теста (б).

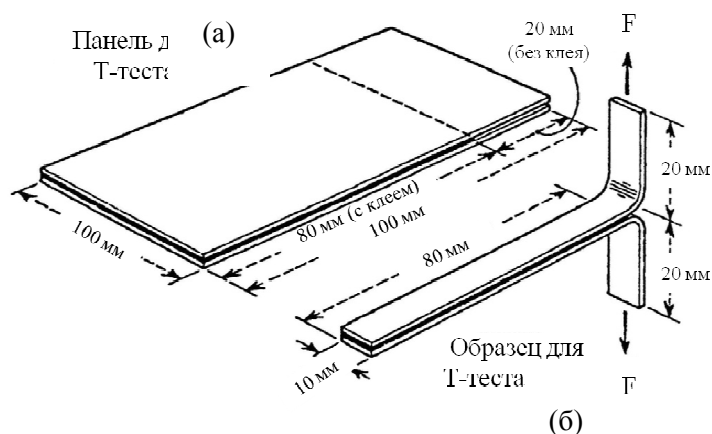


Рис. 4. Схема проведения испытаний по определению сопротивления отслаиванию (A) клеевых соединений пленок СВМПЭ методом Т-теста – панель для испытаний (а) и схема Т-теста (б).

Авторами были проведены соответствующие измерения для образцов пленок СВМПЭ толщиной 100 мкм, модифицированных в разряде постоянного тока по методике, подробно описанной в [7]. Образец пленки помещали на аноде, рабочим газом служил фильтрованный воздух, обработку в плазме проводили при давлении ~ 20 Па, токе разряда 50 мА и времени

воздействия от 60 с. Для склеивания образцов использовали клей марки «Уран» (раствор полиуретанового каучука в ацетоне и этилацетате – ПУ), который наносили на склеиваемые поверхности 2 пленок, сушили при 90°C в течение 5 мин, затем эти поверхности соединяли и выдерживали под прессом при давлении 3 кгс/см² и T=100°C в течение 1 мин. Для исходной пленки величина *A* в паре СВМПЭ/СВМПЭ составляла 12 ± 1 Н/м, однако после обработки в плазме она возрастала до 470 ± 30 Н/м. Для пары СВМПЭ/ПТФЭ значения *A* увеличивались от 10 ± 1 до 280 ± 24 Н/м.

Взаимодействие СВМПЭ с биологическими объектами

Благодаря высокой химической инертности и биосовместимости СВМПЭ является перспективным материалом для создания матриц для тканевой инженерии, однако высокая гидрофобность поверхности и отсутствие специфических функциональных групп, обеспечивающих прикрепление и рост клеток, ограничивают его использование в регенеративной медицине. Так как воздействие плазмы приводит к гидрофилизации поверхности СВМПЭ и образованию полярных функциональных групп, значительный интерес представляют исследования, связанные с изменением взаимодействия поверхности модифицированного полимера с биологическими объектами – влияние на аффинность животных клеток (адгезию и рост). Показано, например, что модифицирование в низкотемпературной плазме оказывает влияние на адсорбцию остеобластов, прикрепление, рост и жизнеспособность фибробластов кожи человека (линии HFF-1 и NIH 3T3) [8], увеличивает антимикробную активность на примере *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus* и т.п. Эти данные свидетельствуют, что модифицирование в плазме поверхности СВМПЭ позволит формировать системы с оптимальными свойствами к иммобилизации биологически активных частиц и клеток для применения полимера в медицине и биологии, в частности, использовать модифицированные пленки, например, для заживления ран, а воздействие плазмы на хирургические инструменты и материалы – для их стерилизации.

Литература

1. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том IV. / Под ред. Фортова В.Е. 2000. М.: Наука. 505с.
2. Friedrich J. The plasma chemistry of polymer surfaces: advanced techniques for surface design. 2012. Weinheim: Wiley. 473 p.
3. Яблоков М. Ю., Соколов И. В., Малиновская О. С., Гильман А. Б., Кузнецов А. А. Определение толщины модифицированного слоя пленки политетрафторэтилена, обработанной в тлеющем разряде. // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. № 1. С. 76.
4. Aziz G., Cools P., De Geyter N., Declercq H., Cornelissen R., Morent R. Dielectric barrier discharge plasma treatment of ultrahigh molecular weight polyethylene in different discharge atmospheres at medium pressure: A cellbiomaterial interface study. // Biointerphases. 2015. V. 10. № 2. P. 029502.
5. Oosterom R., Ahmed T.J., Poulis J.A., Bersee H.E.N. Adhesion performance of UHMWPE after different surface modification techniques. // Medic. Eng. Phys. 2006. V. 28. № 4. P. 323.
6. Rodriguez-Santiago V., Bujanda A. A., Stein B.E., Pappas D.D. Atmospheric Plasma Processing of Polymers in Helium-Water Vapor Dielectric Barrier Discharges. // Plasma Proc. Polym. 2011. V. 8. № 7. P. 631.
7. Richkov D., Yablokov M., Richkov A. Chemical and physical surface modification of PTFE films—an approach to produce stable electrets. // Appl. Phys. A, Mater. Sci. & Proc. 2012. V. A 107. № 3. P. 589.
8. Kaklamani G., Bowen J., Mehrban N., Dong H., Grover L.M., Stamboulis A. Active screen plasma nitriding enhances cell attachment to polymer surfaces. // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 273. P. 787.