

СТРУКТУРА ПЛЕНОК СВМПЭ ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ УСКОРЕННЫМИ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ

Сенатов Ф.С., Сенатова С.И., Горшенков М.В., Чердынцев В.В.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Ленинский пр-т, 4

Методом термопрессования с последующим облучением ионами Xe^{+26} с энергией 167 МэВ и плотностью потока ионов от 5×10^7 до $10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ получены пленки на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) толщиной 40 мкм. Полученные образцы исследованы ИК-Фурье спектроскопии. По инфракрасным спектрам поглощения устанавливали степень окисления полимерной матрицы после облучения. Количественный анализ был осуществлен путем расчета высоты пика 1240 см^{-1} и нормированием на внутренний стандарт. Показано, что наименьшая деструкция с индексом окисления менее 1 наблюдается у пленок СВМПЭ, подвергнутых облучению тяжелыми ионами с плотностью потока $(5-7) \times 10^7 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Наиболее ярко выраженное окисление полимера наблюдается при плотности потока $10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Окисление пленок из СВМПЭ может способствовать потере эксплуатационных качеств. С помощью сканирующей микроскопии показано, что метод облучения пленок тяжелыми ионами с плотностью потока до $10^9 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ с последующим травлением раствором 10М NaOH + 5% масс. KMnO_4 в течение 1 часа при температуре $80 \text{ }^\circ\text{C}$ позволяет получать поры со средним размером 80 нм без значительной окислительной деструкции.

Ключевые слова: СВМПЭ, облучение тяжелыми ионами, ИК-Фурье спектроскопия, СЭМ.

STRUCTURE OF UHMWPE FILMS AFTER IRRADIATION WITH HEAVY IONS

Senatov F.S., Senatova S.I., Gorshenkov M.V., Cherdyntsev V.V.

National University of Science and Technology "MISIS", 119049, Moscow, Leninsky prospect, 4

Ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) films with a thickness of 40 microns were obtained by hot pressing followed by irradiation with ions Xe^{+26} with 167 MeV energy and ion flux of 5×10^7 to $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. The obtained samples were investigated by FTIR spectroscopy. Oxidation of the polymer matrix after irradiation was studied by analysis of infrared absorption spectra. Quantitative analysis was performed by calculating the peak height of 1240 cm^{-1} and normalized to an internal standard. It is shown that the lowest oxidation index (less than 1) is observed in UHMWPE films irradiated with heavy ions with a flux $(5-7) \times 10^7 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. The most pronounced oxidation of the polymer occurs at a flux of $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Oxidation of the UHMWPE film can lead to loss of performance. Scanning electron microscopy shows that the method of irradiation of films with heavy ions with flux to $10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ followed by etching 10M NaOH + 5 % wt KMnO_4 for 1 hour at a temperature of $80 \text{ }^\circ\text{C}$ allows to obtain an average pore size of 80 nm without significant oxidative degradation.

Keywords: UHMWPE, irradiation with heavy ions, FTIR spectroscopy, SEM.

Введение

Разработка технологий производства наноструктурных полимерных композиционных пористых мембран на основе биоинертных термопластов позволяет использовать их для проведения ультрафильтрационных процессов в медицине.

Широкое применение в биологии и медицине для осуществления ультрафильтрации находят трековые мембраны. Трековые мембраны применяются в бактериологическом контроле воды [2], очистке биомедицинских препаратов от коллоидных примесей [1], при отделении плазмы крови, для выделения клеток из биологических суспензий, для очистки лекарственных препаратов, при создании эксплантодренажей для хирургического лечения рефрактерной глаукомы [8].

Множество как зарубежных, так и отечественных разработок [3; 10], посвященных созданию полимерных мембран с высокими механическими свойствами, используют в качестве полимерной основы полиэтилентерефталат (ПЭТФ), полиамиды (ПА), политетрафторэтилен (ПТФЭ) и полиметилметакрилат (ПММА). Однако, несмотря на высокие механические свойства и термостойкость многих из них, накладываются большие ограничения к применению в медицине в связи с условием долговременной стабильности при использовании мембран из таких полимеров в случае их контакта с биологической средой. Наиболее же перспективным полимером, объединяющим высокие механические свойства и разрешенным к применению в медицине, является сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ).

Наиболее критичным изменением структуры полимерных пленок при облучении тяжелыми ионами для создания треков является их возможная окислительная деструкция, связанная с разрывом химических связей и образованием свободных радикалов. Данная статья посвящена исследованию структуры пленок СВМПЭ после облучения тяжелыми ионами с различной плотностью потока.

Материалы и методика эксперимента

В качестве материала-основы полимерных пленок использовали порошок сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) марки GUR 4120 производства Ticona GmbH с молекулярной массой 5×10^6 г/моль. Термопрессование порошка СВМПЭ проводилось с помощью вулканизационного пресса 40 ТЕСАР АПВМ-904.

Нагрев проводился в течение 40 мин до 160°C , выдержкой при этой температуре в течение 30 мин для равномерного прогрева плит и последующим горячим прессованием с нагрузкой 90 кгс/см^2 и охлаждением под давлением в течение 3 часов для снижения влияния термических напряжений. Порошковый композит помещается уже в нагретую пресс-форму.

Облучение образцов полученных полимерных пленок с толщиной 40 мкм проводилось на циклотроне для прикладных исследований ИЦ-100 (ЛЯР ОИЯИ, г. Дубна). Образцы облучались ионами Xe^{+26} с энергией 167 МэВ. Плотность потока ионов составила от 5×10^7 до $10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Для химической обработки полимерной пленки после облучения использовали 10 М NaOH с добавлением 5% масс. KMnO_4 в качестве травящего раствора. Травление проводили при температуре 80°C в течение 1 часа. После травления образцы были промыты в дистиллированной воде и в спирте.

Исследования пленок СВМПЭ, подвергнутых облучению в потоке ионов, проводили с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 380 (спектральный диапазон $4000\text{--}450 \text{ см}^{-1}$,

разрешение $0,9 \text{ см}^{-1}$, точность по волновому числу $0,01 \text{ см}^{-1}$). Для проведения качественного анализа использовался метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Исследование структуры пленок СВМПЭ после облучения тяжелыми ионами и травления проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV (Япония) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Для стекания заряда с непроводящих образцов поверхность полимерных пленок покрывалась слоем платины на установке магнетронного напыления JFC-1600.

Результаты и их обсуждение

По инфракрасным спектрам поглощения устанавливали степень окисления полимерной матрицы после облучения. На ИК-спектрах исходных необлученных пленок СВМПЭ, показанных на рисунке 1, наблюдается дуплет (2915 см^{-1} и 2848 см^{-1}), отвечающий за симметричные и асимметричные валентные колебания С-Н, а также дуплет, отвечающий за деформационные колебания С-Н (1472 см^{-1} и 1462 см^{-1}), и полосы кристалличности (730 см^{-1} и 719 см^{-1}).

Как отмечалось в [6], деградация СВМПЭ, а, следовательно, и свойств мембран на основе СВМПЭ может происходить вследствие облучения потоком высокоэнергетичных частиц. На спектрах облученных пленок СВМПЭ возникают полосы 1737 см^{-1} и 1714 см^{-1} , которые указывают на образование связей в кетонах [4]. Полосы 1240 см^{-1} , 1155 см^{-1} характерны для сложных эфиров $=\text{C}-\text{O}-$. Причем с увеличением плотности потока ионов увеличивается интенсивность этих полос, что наглядно подтверждается ростом индекса окисления, продемонстрированного на рисунке 3. При увеличении плотности потока до $10^{12} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ наблюдается пожелтение пленки, как это показано на рисунке 2. Данный факт является следствием окислительной деструкции СВМПЭ.

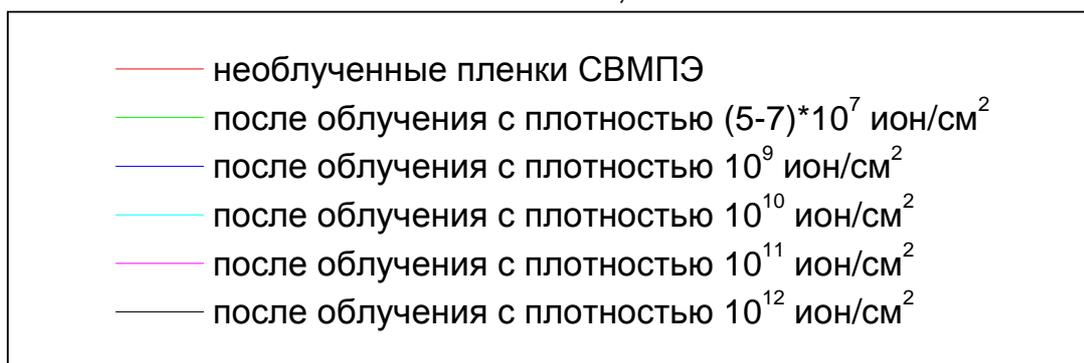
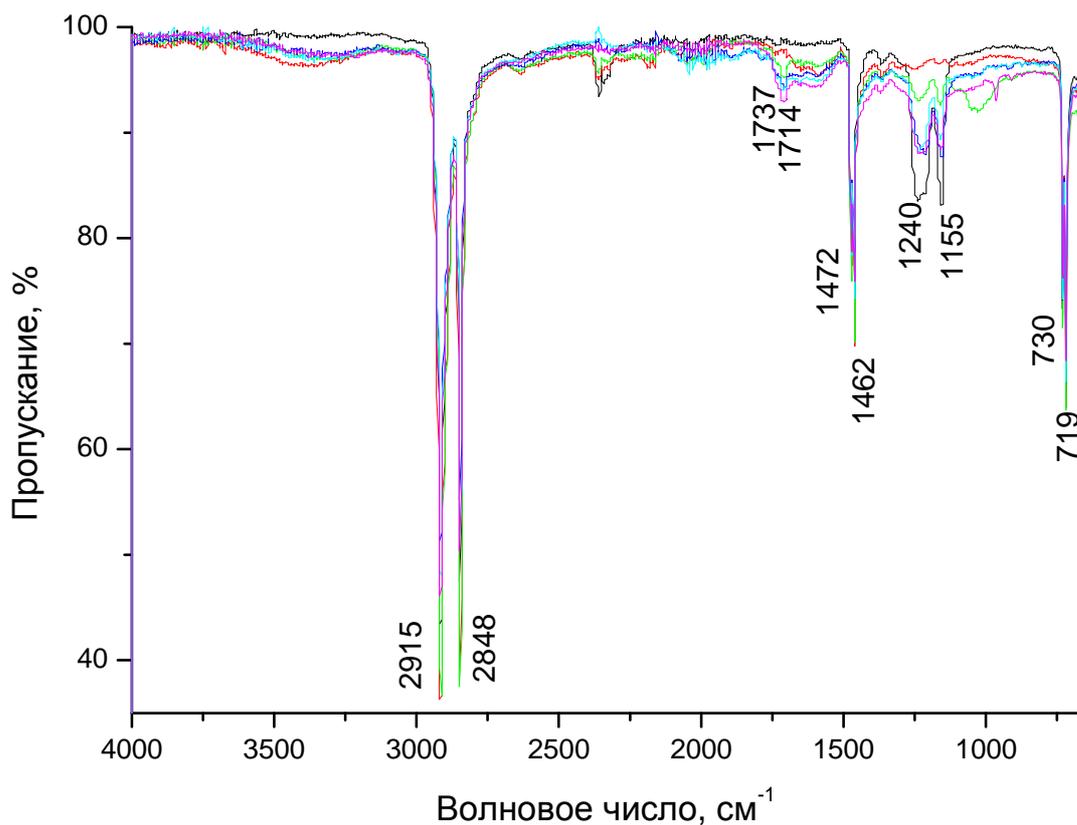


Рисунок 1 – ИК-спектры исходной необлученной пленки СВМПЭ и пленок СВМПЭ после облучения ионами Хе с плотностью потока $(5-7) \times 10^7$, 10^9 , 10^{10} , 10^{11} , 10^{12} см⁻² с⁻¹

Окислительная деструкция является самым распространенным фактором изменения структуры СВМПЭ при облучении [9]. Окисление изделий из СВМПЭ может способствовать потере эксплуатационных качеств.

Радиационное облучение вызывает образование свободных радикалов, способствует разрыву молекулярных цепей СВМПЭ. Во время такой обработки в большом количестве создаются свободные радикалы, которые могут вступать в реакцию с кислородом из окружающей среды [7]. Окисление СВМПЭ ведет к изменению механических свойств материала, например снижает усталостную прочность и повышает хрупкость [5].

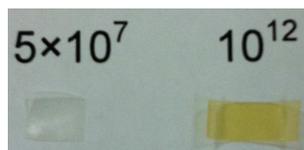


Рисунок 2 – Вид образцов пленок СВМПЭ при разных плотностях потока:

$5 \times 10^7 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ (слева), $10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ (справа)

Количественный анализ может быть осуществлен путем расчета высоты или площади под пиками соответствующих колебаний. Эти значения затем нормируются на внутренний стандарт толщины (линия поглощения, линейно зависящая от толщины образца), чтобы получить безразмерное значение, которое зависит от длины пути луча, то есть от толщины образца (ASTM F2102).

На рисунке 3 представлена зависимость индекса окисления пленок СВМПЭ от плотности потока ионов.

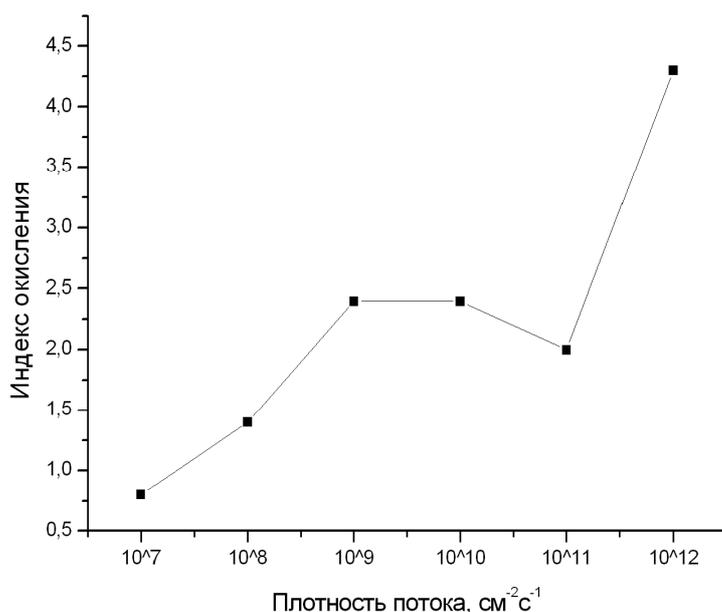


Рисунок 3 – Зависимость индекса окисления (по полосе 1240 см^{-1}) пленок СВМПЭ от плотности потока ионов Xe^{+26}

На рисунке 4 представлены примеры микрофотографий мембран СВМПЭ, полученных с использованием 10 М NaOH в качестве травящего раствора, а также с использованием щелочного раствора с добавлением 5% масс. KMnO_4 .

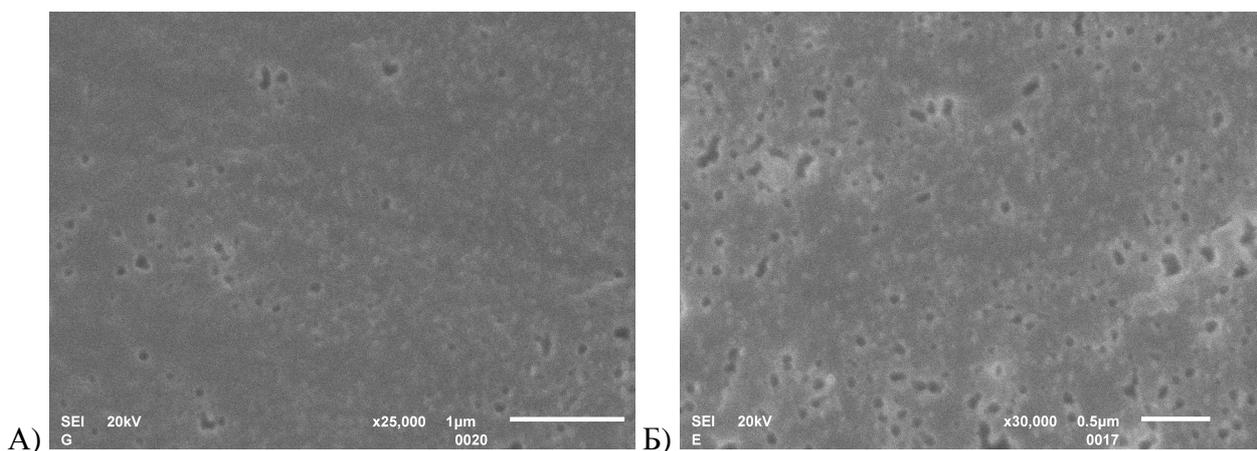


Рисунок 4 – Микрофотография поверхности пленок СВМПЭ с порами, образованными травлением треков раствором 10М NaOH + 5% масс.КМnO₄ в течение 1 часа при температуре 80 °С. Увеличение ×25000 (А) и ×30000 (Б)

Как видно из анализа микрофотографий, средний размер пор составляет 80 нм. Однако встречаются единичные поры с большими размерами, образование которых может быть связано с перекрытием треков.

Полимерные мембраны предназначены для использования в медицине при осуществлении ультрафильтрации, поэтому они должны быть способны отфильтровывать наиболее распространенные бактерии, такие как кишечная палочка, сальмонелла, холерный вибрион, штамм чумы. Размеры бактерий в среднем составляют 0,5-5 мкм. Изученные мембраны на основе СВМПЭ способны осуществлять фильтрацию объектов такого размера вследствие малого размера пор.

Заключение

Методами ИК-спектроскопии изучено влияние облучения тяжелыми ионами Хе⁺²⁶ с энергией 167 МэВ и разной плотностью потока на окислительную деструкцию пленок СВМПЭ. Показано, что наименьшая деструкция с индексом окисления менее 1 наблюдается у пленок СВМПЭ, подвергнутых облучению тяжелыми ионами с плотностью потока $(5-7) \times 10^7 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Наиболее ярко выраженное окисление полимера наблюдается при плотности потока $10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Методика облучения пленок СВМПЭ ионами Хе⁺²⁶ с энергией 167 МэВ и плотностью потока до $10^9 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ с последующим травлением раствором 10М NaOH + 5% масс.КМnO₄ в течение 1 часа при температуре 80 °С позволяет получать поры со средним размером 80 нм без значительной окислительной деструкции.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы», Государственный контракт от 05 апреля 2013 г. № 14.513.11.0064.

Список литературы

1. Мчедlishvili Б.В. Выставка-семинар. Тезисы докладов. Варшава. - М. : Изд-во РХТУ, 2003. - С. 33-34.
2. Русанова Н.А., Полукарова Г.А., Нечаев А.Н. Применение фильтрующих мембран «Владипор» типа МФА - МА, ядерных фильтров и систем индикаторных бумажных для оценки качества вод // Гигиена и санитария. - 1988. - № 3. - С. 38-42.
3. Тахчиди Х.П., Чеглаков В.Ю. Дренажи в хирургии рефрактерной хирургии // Рефракц. хирургия и офтальмология. - 2009. - Т. 9. - № 3. - С. 11-15.
4. Angela W. Lee J. Paul Santerre, Erin Boynton. Analysis of released products from oxidized ultra-high molecular weight polyethylene incubated with hydrogen peroxide and salt solutions // Biomaterials. - 2000. - V. 21. - P. 851-861.
5. Edidin A.A., Jewett C.W., Kwarteng K., Kalinowski A., Kurtz S.M. Degradation of mechanical behavior in UHMWPE after natural and accelerated aging // Biomaterials. - 2000. - V. 21. - P. 1451-1460.
6. Li S., Burstein A.H. Ultra-high molecular weight polyethylene. The material and its use in total joint implants // J. Bone Joint Surg. Am. - 1994. - № 76. - P. 1080-1090.
7. Premnath V., Harris W.H., Jasty M., Merrill E.W. Gamma sterilization of UHMWPE articular implants: an analysis of the oxidation problem // Biomaterials. - 1996. - V. 17. - P. 1741-53.
8. Ryazantseva T.V. et al. // Surface & Coatings Technology. - 2011. – 205. - P. 562–566.
9. Streicher R.M. Ionizing irradiation for sterilization and modification of high MW PE // Plastics & Rubber Process Appl. - 1988. - V. 10. - P. 221-229.
10. Tomassin J.M., Koller J., Caldarella G., German A., Gerome R., Determbleur C. // J. Membrane Sci. - 2007. - V. 303. - Iss. 1-2. - P. 252.

Рецензенты:

Томилини И.А., д.х.н, профессор, кафедра физической химии НИТУ «МИСиС», г. Москва.

Калошкин С.Д., д.ф-м.н, профессор, директор Института новых материалов и нанотехнологий НИТУ «МИСиС», г. Москва.