

Kształtowanie właściwości powierzchniowych materiałów polimerowych stosowanych w implantologii

Stanisława Kluska¹ , Jadwiga Skoczek²

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Kraków

² Absolwentka AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Kraków

Streszczenie: Skuteczne i często stosowane do modyfikacji powierzchni materiałów polimerowych są metody obróbki plazmowej. Pozwalają one na selektywną zmianę właściwości powierzchni, takich jak np. biokompatybilność, chropowatość, swobodna energia powierzchniowa czy stopień zwilżalności, podczas gdy pozostałe cechy materiału pozostają niezmienione. Zmiany w charakterystyce powierzchni dzięki wykorzystaniu plazmy generowanej, np. zewnętrznym polem o częstotliwości radiowej 13,56 MHz (technika *radio frequency chemical vapour deposition*), mogą wynikać z powstania nowych struktur chemicznych w warstwie wierzchniej materiału. Przeprowadzono modyfikację plazmochemiczną polimerów biomedycznych: półkryształicznego, termoplastycznego polimeru znanego pod nazwą polieteroeteroketon PEEK oraz poliuretanu PU w celu zmiany i poprawy właściwości powierzchni tych materiałów. Powierzchnie polimerów zostały modyfikowane przez trawienie jonowe w plazmie niskotemperaturowej w atmosferze Ar, N₂, O₂ przez 900 s.

Modyfikowane biopolimery scharakteryzowano pod względem składu chemicznego i morfologii powierzchni. Wykonano również pomiary swobodnej energii powierzchniowej. Zmiany w topografii powierzchni i zwiększenie nierówności zaobserwowano dla obu materiałów modyfikowanych w plazmie N₂. Największy wzrost składowej polarnej energii powierzchniowej obserwowano w przypadku PEEK modyfikowanego w plazmie tlenowej, zaś w przypadku PU – w atmosferze Ar.

Słowa kluczowe: modyfikacja powierzchni, metoda PECVD, trawienie jonowe powierzchni, polimery biomedyczne

SURFACE PROPERTIES FORMATION OF POLYMERIC MATERIALS USED IN IMPLANTOLOGY

Abstract: Effective and frequently used surface modification methods for polymeric materials are plasma treatment methods. They allow the selective modification of surface properties such as, for example, biocompatibility, surface roughness, surface free energy or degree of wettability, while other material characteristics remain unchanged. Changes in surface characteristics, due to the use of plasma generated, for example, by an external field at 13.56 MHz (Radio Frequency Chemical Vapour Deposition technique), can result from the formation of new chemical structures in the surface layer of the material. In this study, plasmochemical modification of biomedical polymers; a semi-crystalline, thermoplastic polymer known as polyetheretherketone PEEK and polyurethane PU were carried out to improve the surface properties of these materials. The surfaces of the polymers were modified by ion etching in low - temperature plasma in an Ar, N₂, O₂ atmosphere for 900 s.

The modified biopolymers were characterised in terms of chemical composition, surface morphology as well as surface free energy measurements. Changes in surface topography and an increase in roughness were observed for both materials modified in N₂ plasma. The largest increase in the polar component of the surface energy was observed for PEEK modified in oxygen plasma, for PU in Ar atmosphere

Keywords: surface modification, PECVD method, surface ion etching, biomedical polymers

1. Wprowadzenie

Obserwowany w ostatnich latach znaczący rozwój inżynierii materiałowej związany jest z rosnącym zapotrzebowaniem na różnego rodzaju materiały, które mogą być stosowane w medycynie. Wykorzystywane są one przede wszystkim w implantologii, chirurgii, ortopedii, stomatologii, okulistyce, inżynierii tkankowej, a także do produkcji oprzyrządowania medycznego oraz systemów kontrolowanego dostarczania leków (DDS – *Drug Delivery System*). Materiał taki musi być biogodny, nietoksyczny oraz powodować minimalną odpowiedź układu immunologicznego. Może być wykonany z metali, polimerów, ceramiki albo stanowić kompozyt. Biorąc pod uwagę właściwości mechaniczne, łatwość produkcji i modyfikacji powierzchni, jak również aspekt ekonomiczny, na szczególną uwagę zasługują biomateriały polimerowe. Przykładami polimerów, które znalazły zastosowanie biomedyczne, są: PA (poliamid), PE (polietylen), PET (politereftalan etylenu), PEEK (polieteroeteroketon), PLA (polilaktyd), PU (poliuretan), PTFE (politetrafluoroetylen), PMMA (polimetakrylan metylu), PSU (polisulfon) i PGA (polikwas glikolowy). Wśród kompozytów można wymienić na przykład: HAp-PEEK, CRF/PEEK, CRF/UHMWPE, CRF/żywica epoksydowa (Banoriya i in. 2017, Lhotská i in. 2024). Zastosowanie materiałów polimerowych w stosunkowo nowej dziedzinie, jaką jest inżynieria tkankowa, są niezwykle obiecujące. W tej dziedzinie polimery wykorzystywane są do wspomagania regeneracji trójwymiarowych struktur tkanek i narządów (Griffith 2000, Ferreira i in. 2015). O wykorzystaniu w medycynie danego tworzywa decydują przede wszystkim jego właściwości powierzchniowe, które związane są z jego mikrostrukturą, topografią i chemią. To właśnie powierzchnia materiału pozostaje w bezpośrednim kontakcie z organizmem, oddziałuje z nim i ma wpływ na odpowiedź układu odpornościowego. Bardzo istotnym czynnikiem przy produkcji biomateriałów jest możliwość modyfikacji warstwy zewnętrznej. W celu otrzymania materiału o pożądanych parametrach i określonej wytrzymałości mechanicznej należy dobrać odpowiednią metodę obróbki. W przypadku tworzyw polimerowych bardzo często stosowane są techniki plazmochemiczne, ponieważ umożliwiają modyfikację w szerokim zakresie, a także pozwalają kształtować powierzchnię w stosunkowo niskiej temperaturze, bez napromieniowania i konieczności stosowania silnie reaktywnych odczynników. Ponadto możemy uzyskać biomateriały o różnorodnym kształcie przy jednoczesnym zachowaniu cech makroskopowych próbki. Plazma niskotemperaturowa jest jedną z ważnych technologii obróbki powierzchniowej, która zmieni strukturę powierzchni polimeru, a przy dłuższym stosowaniu ma również wpływ na topografię powierzchni. Plazma współdziała z powierzchnią polimeru, tworząc warstwę o innej morfologii powierzchni i poprawiając adhezję. W przypadku modyfikacji powierzchni biomateriałów dąży się m.in. do poprawy kontaktu biomateriału z tkanką, np. przez zwiększenie adhezji komórek (Szymaniak i in. 2018).

W pracy przedstawiono wyniki badań powierzchni polimerów PEEK (polieteroeteroketonu) i PU (poliuretanu) po procesie trawienia jonowego w różnych atmosferach. Badania te obejmowały pomiary kąta zwilżania, energii powierzchniowej, mikrostruktury i składu chemicznego powierzchni oraz pomiary chropowatości powierzchni.

1.1. Metody plazmochemiczne

kształtowania właściwości powierzchniowych materiałów polimerowych

Czynnikami wpływającymi na właściwości mechaniczne, rozkład sił, pierwotną stabilizację implantów są nie tylko ich kształty, wymiary i połączenia implantów z protezą, ale również morfologia ich powierzchni, makrostruktura, mikrostruktura i nanostruktura (włączając wynikające z nich właściwości fizyczne i chemiczne) oraz homogeniczność. Aby zapewnić lepszą integrację implantu z kością, wykonuje się różnego rodzaju zabiegi w skali mikro, zmieniające warstwę wierzchnią powierzchni. Wykonuje się także zabiegi, które prowadzą do zmian na poziomie nanostruktury, dzięki którym można poprawić fizykochemiczne właściwości powierzchni, biochemiczne zachowanie oraz adhezję komórek (Ratner i Castner 1997). Biomateriały polimerowe charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami fizykochemicznymi, łatwością w obróbce i niskimi kosztami wytwarzania. Jednak właściwości ich powierzchni często nie osiągają wymagań jakościowych, które są im stawiane. Dlatego, aby uzyskać polimery o określonych parametrach, należy nie tylko dobrać odpowiedni skład chemiczny i zbiór innych właściwości materiału, ale także przygotować ich powierzchnię. Obróbka powierzchni materiałów polimerowych jest bardzo istotna przy produkcji implantów. Modyfikacja powierzchni tych materiałów prowadzi do wzrostu twardości oraz poprawy właściwości tribologicznych – odporność na zarysowanie, działanie promieniowania UV i środków chemicznych. Dzięki niej zmienia się również zwilżalność materiału – wzrasta hydrofiliwość lub hydrofobowość. Wszelkie zmiany własności powierzchni spowodowane są usuwaniem defektów powierzchniowych, zanieczyszczeń powstających w czasie procesu wytwórczego bądź na skutek działania otoczenia. Ponadto obróbka powierzchniowa wpływa na rozwinięcie rzeczywistej powierzchni materiału i wzrost energii swobodnej.

W ostatnich latach można zaobserwować dynamiczny rozwój technologii kształtowania powierzchni materiałów polimerowych za pomocą zimnej plazmy. Jest to związane z tym, że metody takie są szybkie, czyste i ekologiczne, a także pozwalają na prowadzenie procesów w stosunkowo niskich temperaturach otoczenia oraz przy ciśnieniu atmosferycznym (Florjańczyk i in. 1998). Do zalet technik plazmochemicznych można zaliczyć również to, że plazma działa zwykle na głębokości około kilkudziesięciu nanometrów, w związku z czym nie ma wpływu na właściwości materiałów polimerowych w masie. Ponadto cząsteczki plazmy mogą modyfikować powierzchnię wszystkich polimerów, niezależnie od ich reaktywności czy struktury, nie występują pozostałości

rozpuszczalnika na powierzchni oraz zjawiska pęcznienia substratów, a także modyfikacja polimeru jest równomierna na całej powierzchni (Bryjak i in. 2009). W przypadku metod plazmochemicznych istnieje również możliwość sterowania w szerokim zakresie parametrami plazmy, takimi jak: ciśnienie, skład chemiczny stosowanego gazu roboczego, struktura pola elektromagnetycznego, geometria wyładowania, moc układu zasilającego, napięcie, częstotliwość. Plazmę niskotemperaturową można otrzymywać na wiele sposobów, na przykład wykorzystując wiązkę elektronów bądź jonów, wyładowanie elektryczne, wysoką temperaturę, promieniowanie laserowe lub ciche wyładowania do uzyskania plazmy barierowej (Tyczkowski 1990). Do modyfikowania materiałów polimerowych najczęściej stosuje się metodę z wykorzystaniem wyładowania jarzeniowego.

2. Materiał i metodyka badań

W prezentowanym artykule przeprowadzono modyfikację powierzchni polimerów PEEK i PU poprzez trawienie jonowe w atmosferze Ar, N₂ i O₂ przez 15 min. PEEK zaliczany jest do grupy syntetycznych polimerów termoplastycznych, a dokładniej poliaryloketonów (4). Sklasyfikowany jest jako homopolimer liniowy, policykliczny, aromatyczny (Kurtz 2012, Ma i Tang 2014). Po raz pierwszy został opracowany przez grupę angielskich naukowców w 1978 r. PEEK stał się alternatywą dla stopów metali w zastosowaniach ortopedycznych. Posiada doskonałe właściwości mechaniczne, a także cechuje się brakiem toksycznego oddziaływania na organizm (Chen i in. 2016). Po raz pierwszy został zastosowany w ortopedii w latach 80. do stabilizacji urazów wewnętrznych oraz kości udowych (Ma i in. 2021). Ze względu na wysoką wytrzymałość w zastosowaniach ortopedycznych wykorzystywany jest jako materiał na protezy stawu biodrowego, jak również w chirurgii kręgosłupa. Implanty wykonane z PEEK wykorzystywane są również jako materiały do rekonstrukcji części szczękowo-twarzowych i czaszkowych (Panayotov i in. 2016). W ostatnich latach oprócz zastosowania czystego materiału polimerowego, do poprawy m.in. osteointegracji, wykorzystuje się materiały kompozytowe na bazie PEEK. Kompozytami najczęściej stosowanymi do produkcji implantów są włókna węglowe – PEEK oraz HAp – PEEK (Ma i in. 2021).

Drugi poddany modyfikacji materiał PU zaliczany jest do grupy elastomerów liniowych lub usieciowanych. W zależności od monomerów biorących udział w reakcji polimeryzacji, poliuretany można podzielić na niedegradowalne lub degradowalne (Wendels i Avérous 2021, Shelke i in. 2014). Cechą charakterystyczną budowy poliuretanów jest obecność w ich łańcuchu głównym grup uretanowych -NH-CO-O- (Błażewicz i Marciniak 2016). Biomateriały na bazie poliuretanów wykorzystywane są najczęściej do opatrywania ran, jako elementy sztucznego serca, cewniki oraz protezy

naczyniowe (Varma i Gopi 2020). W szczególności poliuretany termoplastyczne stanowią interesującą grupę materiałów, wykorzystywanych do produkcji sztucznych zastawek serca. Ze względu na dobrą biogodność i właściwości mechaniczne oraz brak wywoływania zjawiska trombogenności krwi powierzchnie komory sztucznej zastawki serca, stykające się z przepompowywaną krwią, pokrywane są często warstwą poliuretanową (Szezyngier i Brzozowski 2012).

Powierzchnię próbek PEEK o wymiarach 15 mm × 15 mm × 2 mm przed procesem trawienia jonowego polerowano za pomocą diamentowych past polerskich DP-Allegro 9 μm, DP-Dac 3 μm oraz DP-Nap 1 μm. Następnie oczyszczono powierzchnię próbek przy wykorzystaniu alkoholu izopropylowego oraz płuczki ultradźwiękowej Polsonic®. Podłoża z poliuretanu o wymiarach 15 mm × 15 mm × 10 mm przemyto alkoholem izopropylowym oraz umieszczono w płuczce ultradźwiękowej na 10 min. Przeprowadzono proces trawienia jonowego w różnych atmosferach gazowych (Ar, N₂, O₂) za pomocą plazmy generowanej polem zewnętrznym o częstotliwości radiowej 13,56 MHz. Warunki procesu trawienia jonowego przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1
Warunki procesu trawienia jonowego podłoży PEEK oraz PU

Proces	Przepływ reagentów gazowych [cm ³ /min]	Ciśnienie [Pa]	Moc generatora fal radiowych [W]	Czas [min]	Temperatura podłoża [°C]
Trawienie jonowe	Ar/150	53	80	15	24
	N ₂ /150				
	O ₂ /150				

Po trawieniu jonowym w różnych atmosferach gazowych wykonano badania morfologii powierzchni polimerów PEEK, PU przy użyciu ultra wysokorozdzielczego, elektronowego mikroskopu skaningowego z emisją polową (Nova NANOSEM 200, FEI Company, USA) oraz ustalono skład chemiczny za pomocą mikroanalizy rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS). Obserwacje zmian topografii powierzchni po procesie modyfikacji w plazmie wykonano z użyciem mikroskopu konfokalnego (3D Measuring Laser Microscope LEXT OLS4000, Olympus). Pomiary kąta zwilżania przeprowadzono za pomocą goniometru (DSA25, Krüss). Swobodną energię powierzchniową wyznaczono metodą OWRK (*owens, wendt, rabel, kaelble*), stosując dwie ciecze pomiarowe wodę i diiodometan. Badania chropowatości powierzchni analizowanych próbek wykonano profilometrem (Hommelwerke T1000, Jenoptik). Długość odcinka pomiarowego wynosiła 4,80 mm.

3. Wyniki badań

3.1. Zwilżalność

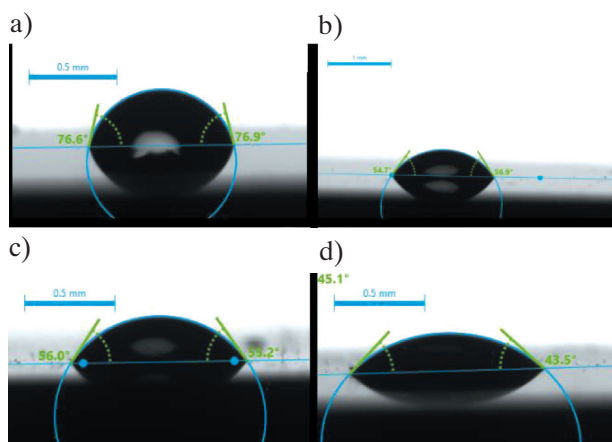
Wartości kąta zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej po procesie modyfikacji plazmochemicznej w różnych atmosferach gazowych zostały przedstawione w tabeli 2.

Tabela 2

Wyniki pomiarów kąta zwilżania (Θ), całkowitej energii powierzchniowej (γ_c) oraz jej składowej dyspersyjnej (γ_d) i polarnej (γ_p) dla próbek PEEK oraz PU przed obróbką plazmową i po obróbce plazmowej

Materiał		Kąt zwilżania θ [°]		Energia powierzchniowa γ [mJ/m ²]		
		woda	dijodometan	γ_c	γ_d	γ_p
PEEK	wyjściowy	76,64 ±2,71	40,07 ±4,45	44,25 ±3,37	39,58 ±2,24	4,67 ±1,13
	trawiony w Ar	55,59 ±8,74	40,65 ±3,97	54,34 ±7,06	39,28 ±2,02	15,05 ±5,04
	trawiony w N ₂	55,90 ±3,26	43,05 ±7,21	53,43 ±6,23	38,04 ±3,78	15,38 ±2,45
	trawiony w O ₂	48,98 ±3,56	38,34 ±2,41	58,79 ±3,30	40,43 ±1,18	18,36 ±2,11
PU	wyjściowy	99,04 ±2,63	64,28 ±3,93	27,02 ±2,77	26,11 ±2,25	0,91 ±0,52
	trawiony w Ar	69,19 ±4,53	43,54 ±1,18	46,13 ±2,80	37,79 ±0,62	8,35 ±2,18
	trawiony w N ₂	74,16 ±2,39	51,08 ±4,61	40,93 ±3,94	33,67 ±2,59	7,26 ±1,35
	trawiony w O ₂	101,06 ±3,30	61,46 ±2,79	28,19±2,02	27,74 ±1,60	0,46 ±0,41

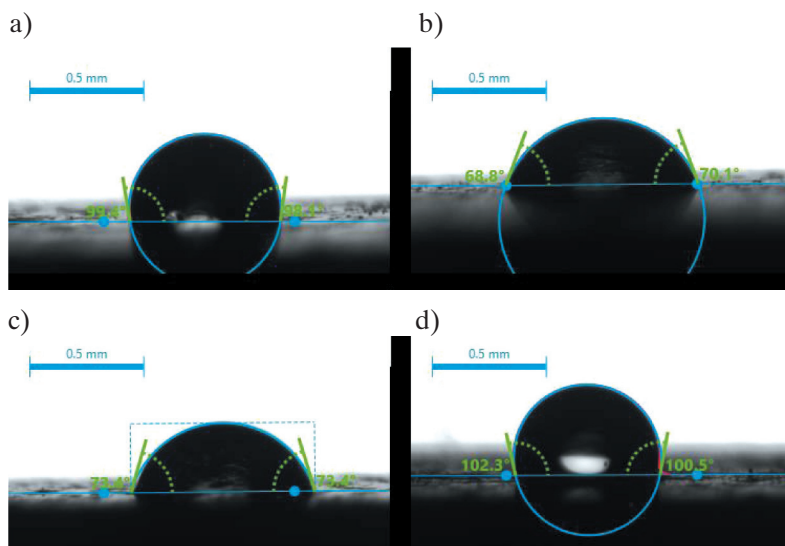
Przykładowe obrazy kształtu kropli wody na powierzchni PEEK zostały umieszczone na rysunku 1.



Rys. 1. Kształt kropli wody na powierzchni próbki PEEK: a) niemodyfikowanej; b) poddanej trawieniu jonowemu w atmosferze Ar; c) trawionej w atmosferze N₂; d) trawionej w atmosferze O₂

W przypadku wszystkich próbek PEEK przeprowadzone modyfikacje w różnych atmosferach gazowych spowodowały zmniejszenie kąta zwilżania powierzchni oraz wzrost swobodnej energii powierzchniowej (głównie składowej polarnej). Największe zmiany stopnia zwilżalności powierzchni zauważalne są w próbkach modyfikowanych w atmosferze tlenu. Zaobserwowano spadek wartości kąta zwilżania o około 28° w stosunku do próbki wyjściowej. Natomiast wartość swobodnej energii powierzchniowej dla tego polimeru zwiększa się od wartości $44,25 \text{ mJ/m}^2$ do wartości $58,79 \text{ mJ/m}^2$. Zwiększenie wartości swobodnej energii powierzchniowej wynika głównie ze zmiany składowej polarnej (γ_p), której wartość wzrosła blisko pięciokrotnie w stosunku do składowej polarnej energii powierzchniowej próbki niemodyfikowanej ($4,67 \text{ mJ/m}^2$). Zmiana ta może wynikać z powstawania na powierzchni próbki PEEK modyfikowanej w atmosferze tlenu polarnych grup funkcyjnych (Zhang i in. 2011).

Zastosowanie modyfikacji powierzchni plazmą o częstotliwości $13,56 \text{ MHz}$ w przypadku próbek PU spowodowało zmianę zwilżalności powierzchni w przypadku dwóch atmosfer reakcyjnych (atmosfery zawierającej azot oraz atmosfery argonu). Zastosowanie tlenu jako gazu reakcyjnego nie wpłynęło na zmianę stopnia zwilżania powierzchni (rys. 2).



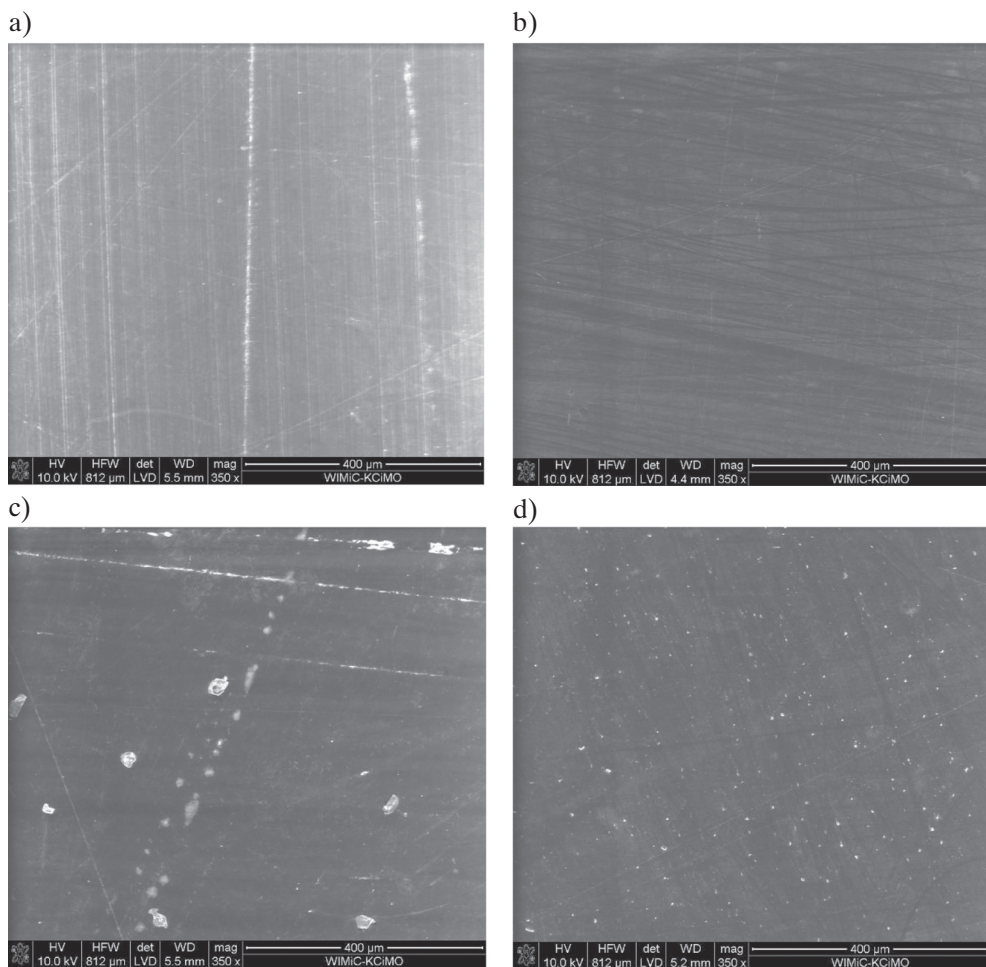
Rys. 2. Kształt kropli wody na powierzchni próbki PU: a) wyjściowej; b) trawionej w atmosferze Ar; c) trawionej w atmosferze N_2 ; d) trawionej w atmosferze O_2

Otrzymane wartości kąta zwilżania oraz swobodnej energii powierzchniowej, wynoszące odpowiednio $101,06^\circ$ oraz $28,19 \text{ mJ/m}^2$, są bardzo zbliżone do wartości uzyskanych dla próbki niemodyfikowanej i mieszczą się w granicach błędów pomiaru. Największe zmiany wynikające z trawienia jonowego można zaobserwować w próbce poddanej

działaniu atmosfery reakcyjnej zawierającej azot. Ze względu na wartość kąta zwilżania niemodyfikowanej próbki PU na poziomie $99,04^\circ$, w porównaniu z wartością po procesie modyfikacji ($74,16^\circ$), można zauważyć zmianę w charakterze zwilżania powierzchni przez ciecz. Modyfikacja plazmą niskotemperaturową pozwoliła na przekształcenie powierzchni hydrofobowej w hydrofilową.

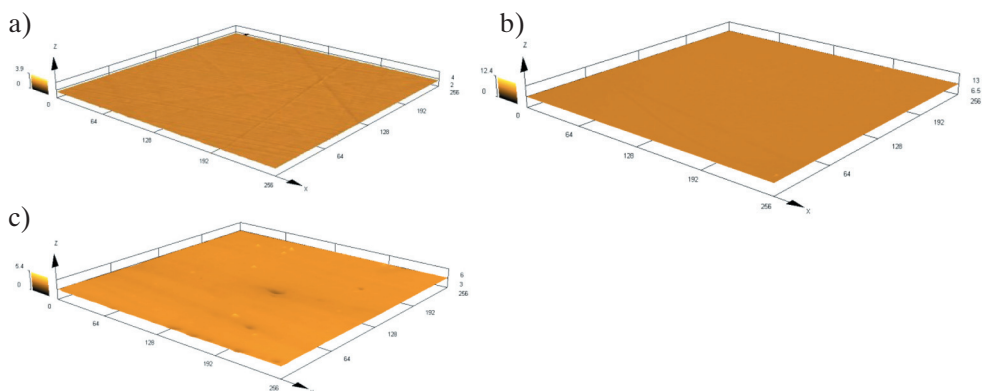
3.2. Topografia, morfologia powierzchni podłoży PEEK i PU po procesie modyfikacji plazmochemicznej

Obrazy SEM powierzchni niemodyfikowanej próbki PEEK oraz próbek poddanych trawieniu jonowemu w różnych atmosferach gazowych przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Obrazy SEM powierzchni PEEK: a) niemodyfikowanej; b) trawionej w atmosferze Ar; c) trawionej w atmosferze N_2 ; d) trawionej w atmosferze O_2

Powierzchnia niemodyfikowanych podłoży PEEK charakteryzuje się nieregularnymi zarysowaniami (bruzdami), które mogły powstać w trakcie obróbki mechanicznej materiału lub na etapie np. formowania wtryskowego. Proces trawienia jonowego w atmosferze Ar doprowadził do większego uwidocznienia wgłębień na powierzchni próbki. Natomiast modyfikacja plazmą w atmosferze azotu oraz tlenu zmieniła topografię powierzchni. Zmiany te widoczne są na profilach 3D fragmentów powierzchni. Rysunek 4 przedstawia profile 3D powierzchni próbki niemodyfikowanej oraz trawionej jonowo w atmosferze Ar oraz O₂. W przypadku próbki modyfikowanej w argonie jej powierzchnia stała się bardziej wygładzona. Zastosowanie modyfikacji plazmą w atmosferze tlenu doprowadziło do najbardziej istotnych zmian w ukształtowaniu powierzchni. Miejscowo na powierzchni próbki powstały wgłębienia.

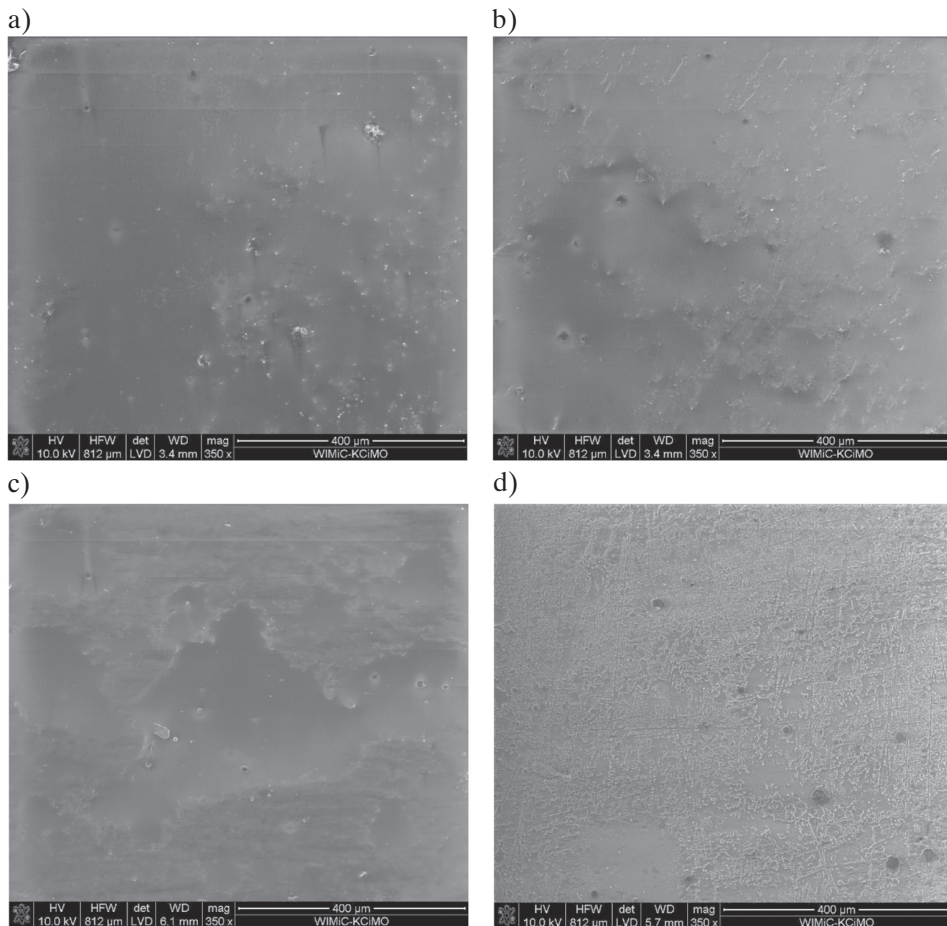


Rys. 4. Model 3D fragmentu powierzchni PEEK: a) niemodyfikowanej; b) trawionej w atmosferze Ar; c) trawionej w atmosferze O₂

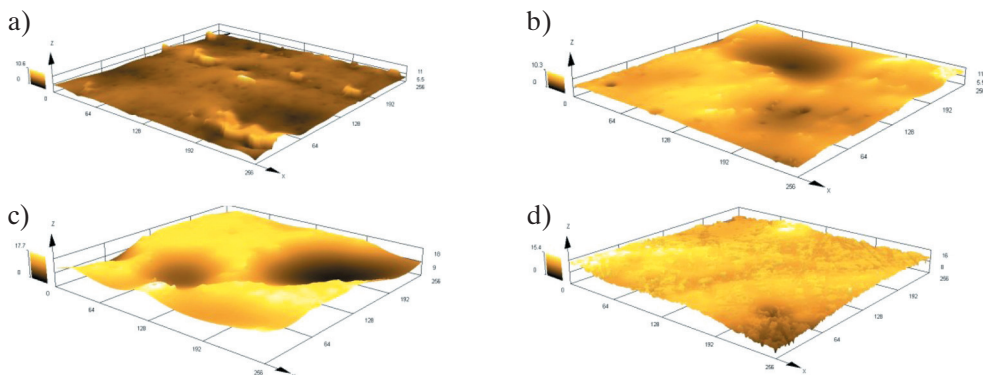
Obrazy SEM powierzchni badanych próbek PU przedstawiono na rysunku 5. Na niemodyfikowanej próbce poliuretanu oraz próbkach trawionych jonowo w różnych atmosferach gazowych można zauważyć zróżnicowaną fakturę ich powierzchni.

Warstwa wierzchnia niemodyfikowanego PU charakteryzuje się zgrubieniami w pewnych obszarach, które mogły powstać na etapie produkcji materiału/polimeru. Zgrubienia te widoczne są szczególnie na profilu trójwymiarowym powierzchni (rys. 6). W przypadku powierzchni próbki PU, modyfikowanej w atmosferze argonu, można zaobserwować największy stopień regularności w porównaniu z próbkami modyfikowanymi w atmosferze azotu lub tlenu (rys. 6b). Warstwa wierzchnia PU trawionego jonowo w atmosferze azotu cechuje się obszarami o dużym stopniu nierówności (rys. 6c). W przypadku trawienia jonowego w atmosferze tlenu powierzchnia PU uległa miejscowemu wytrawieniu (rys. 6d).

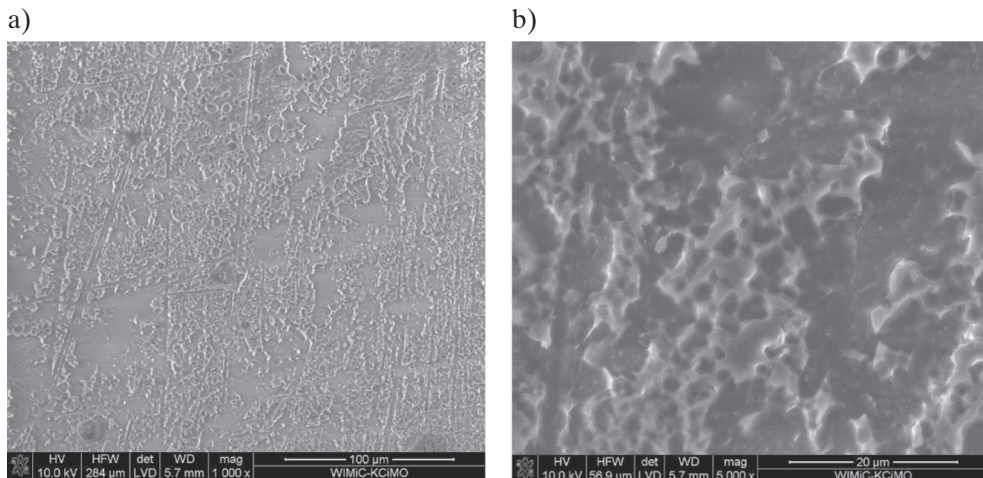
Powierzchnię próbek PU, po procesie trawienia jonowego w atmosferze tlenu, zobrazowano również przy powiększeniach: 1000 razy i 5000 razy (rys. 7).



Rys. 5. Obraz SEM powierzchni próbki PU: a) niemodyfikowanej; b) trawionej w atmosferze Ar; c) trawionej w atmosferze N_2 ; d) trawionej w atmosferze O_2



Rys. 6. Model 3D fragmentu powierzchni PU: a) niemodyfikowanej; b) trawionej w atmosferze Ar; c) trawionej w atmosferze N_2 ; d) trawionej w atmosferze O_2



Rys. 7. Obrazy SEM powierzchni próbki PU modyfikowanej w atmosferze tlenu:
a) przy powiększeniu 1000 razy; b) przy powiększeniu 5000 razy

3.3. Chropowatość powierzchni

Wartości parametru chropowatości R_a dla badanych próbek PEEK oraz PU przedstawiono w tabeli 3. W przypadku modyfikacji plazmochemicznej powierzchni PEEK można zaobserwować największą zmianę profilu chropowatości powierzchni dla próbki modyfikowanej w atmosferze azotu. Parametr R_a uzyskany dla powierzchni PEEK trawionej jonowo w tej atmosferze zmniejszył się w stosunku do wartości uzyskanej dla próbki niemodyfikowanej. Na powierzchni próbki PEEK poddanej działaniu plazmy w atmosferze tlenu zmiana chropowatości wyrażonej w mikrometrach [μm] nie jest zauważalna.

Tabela 3

Parametr chropowatości powierzchni R_a badanych próbek PEEK oraz PU

Materiał/ modyfikacja		Parametr chropowatości R_a [μm]
PEEK	niemodyfikowany	0,058 \pm 0,004
	trawiony w Ar	0,060 \pm 0,007
	trawiony w N ₂	0,053 \pm 0,005
	trawiony w O ₂	0,058 \pm 0,010
PU	niemodyfikowany	1,152 \pm 0,360
	trawiony w Ar	1,588 \pm 0,189
	trawiony w N ₂	2,178 \pm 0,376
	trawiony w O ₂	2,257 \pm 0,323

Analizując wyniki chropowatości powierzchni, wyrażonej parametrem R_a , w przypadku próbek PU można zaobserwować, że przy zastosowaniu wszystkich atmosfer reakcyjnych parametr ten uległ znacznej zmianie. Największy wzrost tego parametru uzyskano w próbce trawionej jonowo w atmosferze tlenu. Wartość parametru R_a zwiększyła się z 1,152 μm do 2,257 μm . Proces trawienia jonowego w atmosferze tlenu spowodował zmianę charakterystyki powierzchni próbki PU.

4. Podsumowanie i wnioski

Tematyka dotycząca projektowania oraz zastosowania biomateriałów jest bardzo obszerną dziedziną wiedzy. Materiały, których przeznaczeniem jest kontakt z tkankami człowieka, muszą spełniać określone wymagania dotyczące m.in. biokompatybilności. Wymagania te weryfikowane są podczas długotrwałych badań oraz regulowane są szeregiem norm. W przypadku materiałów przeznaczonych do zastosowań implantacyjnych ich istotną cechą są właściwości powierzchni. Parametry opisujące powierzchnię materiałów, do których zalicza się m.in. kąt zwilżania, swobodną energię powierzchniową czy chropowatość, można kształtować, wykorzystując różne techniki obróbki.

Modyfikacja właściwości powierzchni materiałów jest procesem, którego wyniki zależą od wielu czynników. Otrzymane cechy powierzchni modyfikowanego materiału mogą zależeć m.in. od jego rodzaju, metody otrzymywania, a także procesu obróbki. Często złożoność czynników wpływających na kształtowanie właściwości powierzchni materiałów sprawia, że wyniki modyfikacji są trudne do przewidzenia.

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

- 1) W przypadku próbek PEEK wykonane modyfikacje w atmosferach argonu, azotu lub tlenu spowodowały zmniejszenie kąta zwilżania, wzrost swobodnej energii powierzchniowej (głównie składowej polarnej) oraz zmianę topografii powierzchni.
- 2) Zastosowanie tych samych warunków oraz atmosfer reakcyjnych dla drugiego materiału polimerowego PU spowodowało zmianę zwilżalności powierzchni w przypadku dwóch atmosfer reakcyjnych (atmosfery zawierającej azot oraz atmosfery argonu). Dla tych warunków procesu modyfikacji można zauważyć, że podobnie jak dla PEEK nastąpiło zmniejszenie kąta zwilżania, wzrost swobodnej energii powierzchniowej oraz zmiana topografii powierzchni.
- 3) Wykorzystanie tlenu do procesu modyfikacji nie spowodowało zmian wartości kąta zwilżania. Jednak wartość składowej polarnej energii powierzchniowej uległa blisko dwukrotnemu zmniejszeniu (tab. 1). W próbce PU modyfikowanej w atmosferze tlenu widoczne są również największe zmiany morfologii powierzchni. Modyfikacja plazmą niskotemperaturową w atmosferze argonu oraz azotu próbek wykonanych z poliuretanu pozwoliła na przekształcenie powierzchni hydrofobowej w hydrofilową.

- 4) Na podstawie pomiarów chropowatości powierzchni można zaobserwować, że sposób jej wstępnej obróbki wpływa na wartość parametru R_a . Próbki, których powierzchnie przed procesem modyfikacji poddano polerowaniu (próbki PEEK), charakteryzują się porównywalnymi wartościami chropowatości wyrażonej w mikrometrach mimo różnych atmosfer reakcyjnych. Natomiast w przypadku próbek poliuretanu, których powierzchnie nie były poddane obróbce wstępnej, można zaobserwować istotne zmiany w ich chropowatości.
- 5) Uzyskane zmiany w charakterystyce powierzchni badanych materiałów mogą być skutkiem procesów zachodzących podczas oddziaływania plazmy z powierzchnią materiałów polimerowych. Zmiana kąta zwilżania powierzchni poszczególnych próbek może wynikać z utworzenia się grup funkcyjnych odpowiedzialnych za właściwości hydrofobowe bądź hydrofilowe. Wykorzystana technika trawienia jonowego, ze względu na prostotę oraz brak konieczności zachowania wysokich temperatur, może być z powodzeniem stosowana w przypadku materiałów polimerowych, gdyż pozwala modelować wybrane parametry powierzchni materiałów.

Literatura

- Banoriya D., Purohit R., Dwivedi R.K., 2017, *Advanced Application of Polymer based Biomaterials*, Materials Today Proceedings, vol. 4, no. 2, s. 3534–3541, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.02.244>.
- Błażewicz S., Marciniak J., 2016, *Biomateriały*, t. 4, Akademicka Oficyna Wydawnicza Exit, Warszawa.
- Bryjak M., Janecki T., Gancarz I., Smolińska K., 2009, *Plazmowa modyfikacja membran polimerowych*, [w:] Wódzki R. (red.), *Membrany teoria i praktyka. Wykłady monograficzne i specjalistyczne*, z. 3, Toruń, s. 64–79, <https://www.scribd.com/document/184313497/plazma>.
- Chen F., Gatea S., Ou H., Lu B., Long H., 2016, *Fracture characteristics of PEEK at various stress triaxialities*, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, vol. 64, s. 173–186, <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.07.027>.
- Ferreira P., Alves P., Coimbra P., Gil M.H., 2015, *Improving polymeric surfaces for biomedical applications: a review*, Journal of Coating Technology and Research, vol. 12, no. 3, s. 463–475, <https://doi.org/10.1007/s11998-015-9658-3>.
- Florjańczyk Z., Penczek S., 1998, *Chemia polimerów*, t. 3, OWPW, Warszawa.
- Griffith L.G., 2000, *Polymeric biomaterials*, Acta Materialia, vol. 48, no.1, s. 263–277. https://doi.org/10.1007/978-0-387-84872-3_3.
- Kurtz S.M., 2012, *PEEK Biomaterials Handbook*, Wiliam Andrew Elsevier, Amsterdam.
- Lhotská I., Kholová A., Švec F., Šatínský D., 2024, *Nanofibers prepared from synthetic polymers and biopolymers as advanced extraction materials for sample preparation prior to liquid chromatography*, Trends in Analytical Chemistry, vol. 180, art. 117912, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2024.117912>.

- Ma H., Suonan A., Zhou J., Yuan Q., Liu L., Zhao X., Lou X., Yang C., Li D., Zhang Y., 2021, *PEEK (Polyether-ether-ketone) and its composite materials in orthopedic implantation*, Arabian Journal of Chemistry, vol. 14, no. 3, art. 102977, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.102977>.
- Ma R., Tang T., 2014, *Current Strategies to Improve the Bioactivity of PEEK*, International Journal of Molecular Sciences, vol. 15, no. 4, s. 5426–5445, <https://doi.org/10.3390/ijms15045426>.
- Panayotov I., Orti V., Cuisinier F., Yachouh J., 2016, *Polyetheretherketone (PEEK) for medical applications*, Journal of Materials Science. Materials in Medicine, vol. 27, no. 7, s. 118, <https://doi.org/10.1007/s10856-016-5731-4>.
- Ratner B.D., Castner D.G., 1997, *Surface modification of polymeric biomaterials*, Springer, New York.
- Shelke N.B., Nagarale R.K., Kumbar S.G., 2014, *Polyurethanes*, [w:] Kumbar S.G., Laurencin C.T., Deng M. (ed.), *Natural and Synthetic Biomedical Polymers*, Elsevier, San Diego, s. 123–144.
- Szlezynghier W., Brzozowski Z.K., 2012, *Tworzywa sztuczne: chemia, technologia wytwarzania, właściwości, przetwórstwo, zastosowanie*, t. 3: *Środki pomocnicze i specjalne zastosowanie polimerów*, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów.
- Szymaniak M., Budnicka M., Gadomska-Gajadhur A.A., 2018, *Sposoby biomineralizacji polimerowych implantów kostnych*, Wydawnictwo Naukowe Tygiel, Lublin.
- Tyczkowski J., 1990, *Cienkie warstwy polimerów plazmowych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- Varma K., Gopi S., 2020, *Biopolymers and their role in medicinal and pharmaceutical applications*, [w:] Thomas S., Gopi S., Amalraj A. (ed.), *Biopolymers and their Industrial Applications*, Elsevier, s. 175–191, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819240-5.00007-9>.
- Wendels S., Avérous L., 2021, *Biobased polyurethanes for biomedical applications*, Bioactive Materials, vol. 6, no. 4, s. 1083–1106, <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.10.002>.
- Zhang S., Awaja F., James N., McKenzie D.R., Ruys A.J., 2011, *Autohesion of plasma treated semi-crystalline PEEK: Comparative study of argon, nitrogen and oxygen treatments*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 374, no. 1–3, s. 88–95, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.11.013>.