

Modifica superficiale di polimeri da fasci laser UV e IR

A. Lorusso⁽¹⁾, G. Buccolieri⁽²⁾, A. Nassisi⁽¹⁾, G. Palamà⁽²⁾, M. Di Giulio⁽²⁾, M.V. Siciliano⁽²⁾, F. Paladini⁽¹⁾, A. Rainò⁽³⁾, L. Velardi⁽³⁾ e V. Nassisi⁽¹⁾

⁽¹⁾Dipartimento di Fisica, Università del Salento, Laboratorio di Elettronica Applicata e Strumentazione (LEAS) e I.N.F.N. Sez. di Lecce, C.P. 193, 73100 Lecce, Italia vincenzo.nassisi@le.infn.it

⁽²⁾Dipartimento di Scienza dei Materiali, Università del Salento, e INFN, Via per Arnesano, 73100 Lecce, Italia

⁽³⁾Dipartimento di Fisica, Università di Bari, Via Amendola, 70126 Bari, Italy

Sommario

In questo lavoro vengono messe a confronto due diverse tecniche per modificare la superficie di materiali polimerici; irraggiamento laser e impiantazione ionica. Queste tecniche sono state applicate a campioni di polietilene ad altissimo peso molecolare (Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) utilizzato in biomedicina. Il trattamento di irraggiamento è stato eseguito con due diverse sorgenti laser, operanti rispettivamente nell'UV e nell'IR, applicando impulsi laser in aria. L'impiantazione ionica è stata invece eseguita usando un acceleratore LIS (Laser Ion Source) con tensione di accelerazione di 40 kV. Misure di angolo di contatto, rugosità e Fourier Transform Infra Red (FT-IR) sono state eseguite sui campioni prima e dopo ciascun trattamento per ottenere informazioni sulle modifiche subite.

INTRODUZIONE

I biomateriali composti da UHMWPE sono molto versatili grazie alle loro eccellenti proprietà chimiche e fisiche. L'UHMWPE è usato in moltissimi ambiti, quali ingegneria, microelettronica e biomedicina per realizzare protesi tipo del ginocchio artificiale, dell'articolazione femorale e degli anelli vertebrali[1-3].

L'interazione di fasci laser con materiali organici è stata studiata approfonditamente negli ultimi decenni [4,5]. L'interazione dei laser UV di modesta intensità con molecole poliatomiche induce eccitazione che può stimolare reazioni fotochimiche (rottura diretta dei legami e foto dissociazione) e processi fototermici (evaporazione per riscaldamento e conduzione di calore).

L'interazione di laser IR dà luogo soprattutto ad eccitazione multifotonica a cui segue il processo di decomposizione termica, mentre la possibilità di reazioni fotochimiche è ridotta per la bassa energia dei fotoni.

L'impiantazione ionica a bassa energia è un mezzo utile per cambiare le proprietà fisico-chimiche della superficie senza danneggiare il reticolo cristallino del solido.

In questo lavoro abbiamo studiato le modifiche di superfici di UHMWPE a seguito di irraggiamento laser e confrontate con quelle dovute all'impiantazione ionica. Per l'irraggiamento laser sono stati usati due sorgenti di differente lunghezza d'onda, 248 nm e 10.6 μm , invece per l'impiantazione si sfruttano gli ioni del plasma generato da un impulso laser [6,7]. Le cariche formatesi sono accelerate da un intenso campo elettrico esterno applicato tra il target ablatato e i substrati [8,9]. Con l'applicazione di un campo accelerante di direzione opportuna si ottengono fasci di ioni dell'elemento del target che si impiantano nel polimero.

L'irraggiamento dei campioni con i fasci laser sono state condotte dopo aver misurato il coefficiente di assorbimento e di velocità di ablazione. Queste misure sono indispensabili per determinare la soglia di ablazione e quindi per scegliere il valore di fluensa per il trattamento laser.

MATERIALI E METODI SPERIMENTALI

Materiali:

Il polimero impiegato è stato il Ticona UHMWPE, con un peso molecolare medio di $2-4 \times 10^6$ g/mol con una densità di 0.93g/cm^3 (Goodfellow).

Misure di soglia: Per definire la soglia di ablazione, i polimeri sono stati irraggiati in aria con molti impulsi laser a differenti energie. E' stato usato un laser impulsato ad eccimeri KrF (Lambda Physics, Compex) a 248 nm con durata dell'impulso di 23 ns, e un laser, realizzato nel nostro laboratorio, ad anidrite carbonica, CO₂ da 10.6 μm con durata dell'impulso di 30 ns. Le analisi topografiche delle superfici dei polimeri trattati sono state esegui-

te per mezzo di un profilometro a stilo (Tencor Instruments ALPHA-STEP 200), per rilevare il profilo del cratere e determinare la velocità di ablazione. I risultati sperimentali sui campioni di UHMWPE hanno evidenziato un comportamento lineare della velocità di ablazione solo nel caso di irraggiamento UV, con un valore di soglia di 0.5 J/cm^2 . L'irraggiamento con laser a CO_2 invece, non ha determinato processi di ablazione a causa dell'alta trasparenza del polimero alla lunghezza d'onda di $10.6 \mu\text{m}$. Infatti utilizzando fogli di spessore differente abbiamo eseguito misure di trasmissività a 248 nm e a $10.6 \mu\text{m}$. Utilizzando poi la legge di Beer-Lambert abbiamo trovato i valori della Tabella I.

Dai valori della tabella si può vedere che la lunghezza ottica per il CO_2 è di 1.50 mm , mentre è di oltre un ordine di grandezza più bassa per il laser KrF. Quindi campioni sono stati irraggiati in aria con il laser KrF con una fluensa inferiore al valore di soglia, in modo da indurre solo modifiche morfologiche senza rimozione del materiale. Altri campioni sono stati invece irraggiati con il laser CO_2 alla massima energia disponibile, non avendo riscontrato nessun valore di soglia a questa lunghezza d'onda. Pertanto, le fluenze utilizzate sono state di 0.3 J/cm^2 e 2 J/cm^2 , rispettivamente per il laser KrF e per il CO_2 ,

Impiantazione mediante laser-plasma

Per stabilire un paragone con la tecnica dell'irraggiamento laser, i polimeri sono stati anche trattati con impiantazione ionica usando plasma generato da laser. Il dispositivo per l'impiantazione è costituito da una laser KrF (248 nm , 23 ns) e una camera di impiantazione da vuoto realizzata in acciaio [10]. Come target del fascio laser sono stati impiegati sottili dischi di carbonio e di titanio puri al 99.99% . Il sistema è messo sotto vuoto fino alla pressione di 10^{-6} mbar mediante una pompa turbomolecolare. Sono stati impiantati alcuni campioni di polietilene con ioni C e Ti, con diverso numero di impulsi laser. Dalla misura della concentrazione di ioni ($\sim 10^{11}$ ioni/ cm^2 per impulso) è stata calcolata la dose impiantata per mezzo di una coppa di Faraday [11] come collettore di carica.

CARATTERIZZAZIONE SUPERFICIALE

Misure di bagnabilità e analisi della rugosità

Per studiare e confrontare le modifiche dovute ai due trattamenti sono state usate la tecnica della goccia sessile e misurata la rugosità superficiale. La tecnica della goccia sessile è un potente strumento per studiare la bagnabilità mediante la misura dell'angolo di contatto. La Fig. 1 mostra l'andamento dell'angolo di contatto in funzione del numero di impulsi laser per tutti i trattamenti. Per le misure di rugosità è stato usato il profilometro a stilo, che ha determinato aritmeticamente la rugosità superficiale con il metodo grafico della linea centrale.

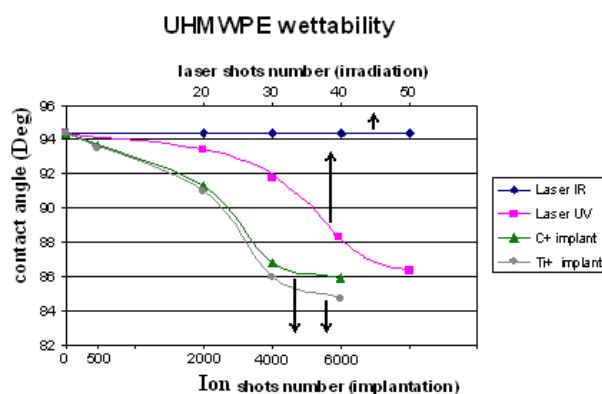


Fig. 1. Andamento dell'angolo di contatto in funzione del numero degli impulsi laser per i campioni irraggiati e degli impulsi di ioni per campioni impiantati.

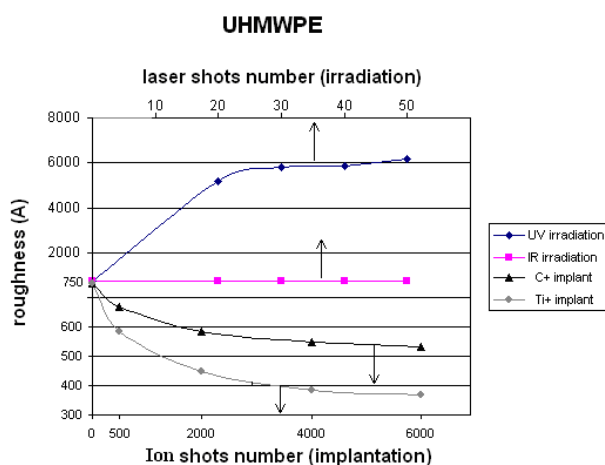


Fig. 2. Andamento della rugosità superficiale in funzione del numero degli impulsi laser per i campioni irraggiati e degli impulsi di ioni per campioni impiantati.

Material	λ	Soglia (J/cm^2)	Coefficiente di assorbimento $\bar{\alpha}$ (mm^{-1})	Lunghezza ottica d (mm)
UHMWPE	248 nm	≈ 0.5	9.1	0.11
UHMWPE	$10.6 \mu\text{m}$	not able	0.7	1.50

Tabella I: Valori di soglia e della lunghezza ottica.

SPETTROSCOPIA FT-IR.

Scissione di catene, legami incrociati, specie ossidate e formazione di gruppi trans-vinilici sono le più comuni reazioni che si verificano quando la luce o fasci di particelle interagiscono con l'UHMWPE. Per studiare le modificazioni che si verificano, è stata fatta l'analisi della spettroscopia infrarossa sui campioni di UHMWPE con l'uso di uno spettrometro FTIR (Spotlight™, Perkin Elmer) nell'intervallo di lunghezze d'onda in trasmissione di 550-4000 cm⁻¹. Gli spettri misurati mostrano un cambiamento della struttura del polimero nei campioni trattati rispetto a quelli non trattati (n-t). Come si nota in Fig. 3, i picchi C-H a 720 e 730 cm⁻¹

sono notevoli nel campione n-t, e diminuiscono dopo l'impiantazione ionica e l'irraggiamento.

Il picco a 875 cm⁻¹ relativo al gruppo vinilico terminale è presente solo nel campione n-t e in misura minore nel campione impiantato con Ti, mentre è assente negli altri campioni. Il gruppo trans-vinilico a 965 cm⁻¹ è assente nel campione n-t, ed è invece presente in tutti i campioni trattati. Questo è spiegabile considerando che la non-saturazione del trans-vinilico[12,13] potrebbe essere dovuto alla ionizzazione per l'impiantazione ionica seguita dal distacco di una molecola di idrogeno ed anche all'aumento della cinetica di ricombinazione dei radicali liberi (sotto irraggiamento laser) residente nella stessa catena. Gli spettri FT-IR mostrano anche la

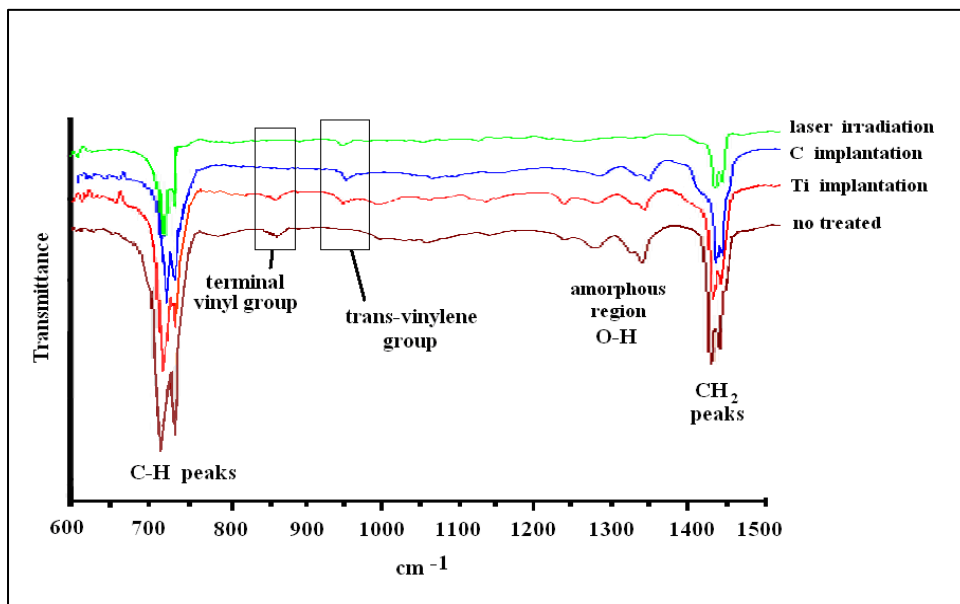


Fig. 3. Spettri FT-IR nell'intervallo 600-1500 cm⁻¹.

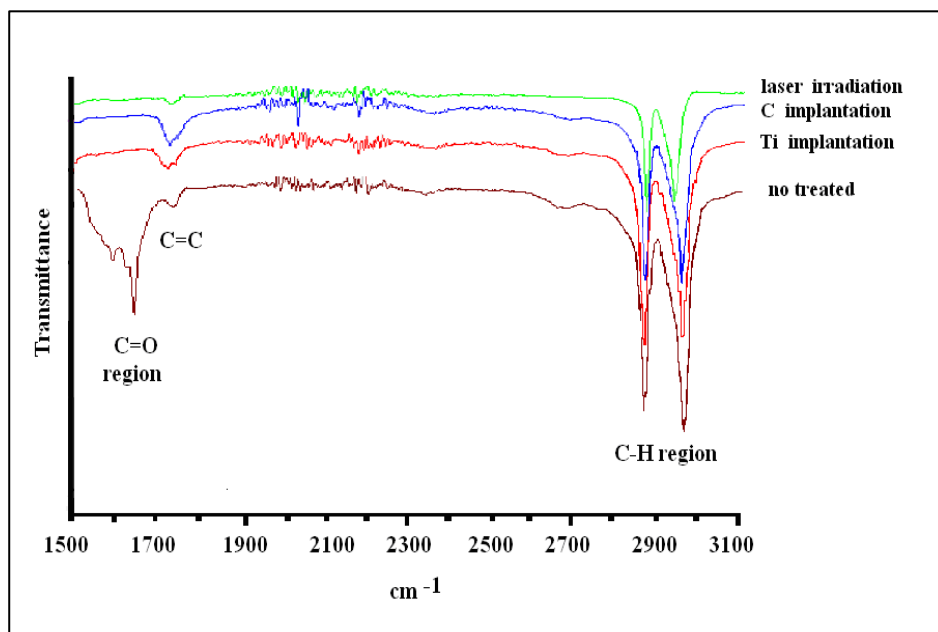


Fig. 4. Spettri FT-IR nell'intervallo 1500-3100 cm⁻¹.

diminuzione del picco del CH₂ a 1465 cm⁻¹ per il campione irraggiato con il laser (tipico di un processo di ossidazione superficiale). La riduzione del segnale nei campioni trattati nella regione amorfa (O-H, 1200-1400 cm⁻¹) e nella regione di ossidazione (C=O, 1650-1780 cm⁻¹), e l'aumento del segnale C=C *crosslink* (1720 cm⁻¹) per i campioni impiantati conferma il miglioramento delle proprietà meccaniche verificato con la prova di durezza, descritta nel seguito. Infine, la regione C-H (2850-2920 cm⁻¹) mostra una diminuzione dei picchi solo per il campione irraggiato (Fig. 4).

PROVA DI DUREZZA

Il cambiamento della durezza dei campioni impiantati è stato verificato con il metodo dello "scratch test". Le prove di incisione sono state eseguite misurando la larghezza dell'abrasione prodotta dalla forza di 30 g esercitata perpendicolarmente da una punta di diamante. La Tabella II mostra i dati sperimentali ottenuti dall'esecuzione delle prove di incisione. Le analisi delle incisioni sono state fatte con il profilometro superficiale. Il risultato delle misure della larghezza totale dell'incisione a mezza altezza (FWHM) e della profondità dell'incisione fornisce informazioni sulla microdurezza del polimero: tutti i campioni trattati di UHMWPE mostrano una riduzione della larghezza dell'incisione rispetto a quello non trattato. Pertanto, un'incisione più piccola evidenzia una minore profondità della punta nella superficie del campione, vale a dire un incremento della microdurezza superficiale. Il miglioramento della microdurezza del UHMWPE conferma quindi che l'impiantazione ionica è un metodo idoneo a migliorare le caratteristiche biofisiche del materiale.

RISULTATI E DISCUSSIONE

La bagnabilità dell' UHMWPE dopo il trattamento laser è particolare. La superficie del polimero trattato ha evidenziato un cambiamento di bagnabilità solo dopo l'irraggiamento con il laser KrF, spiegabile considerando il fatto che la luce ultravioletta ha indotto effetti fototermici e fotochimici, favoriti anche dall'alto valore di rugosità. Invece nei campioni di UHMWPE irraggiati con laser CO₂

non è stata misurata nessuna variazione dell'angolo di contatto, poiché questo polimero è trasparente alla radiazione di 10.6 μm. E' noto che durante l'irraggiamento laser in aria la formazione di vari tipi di gruppi ossidrilici (come rivelato dagli spettri FT-IR), induce un'aumento della tensione superficiale. La formazione del perossido cresce all'aumentare del numero di impulsi [14] e questo può spiegare la diminuzione dell'angolo di contatto sotto irraggiamento laser UV mostrata in Fig. 1. Inoltre, la presenza di questo radicale [15] è la ragione per cui i polimeri trattati sotto vuoto con impiantazione ionica mostrano prestazioni migliori rispetto ad altri. Una diminuzione dell'angolo di contatto è stata anche osservata per i campioni trattati con impiantazione ionica, caso in cui si ottiene il valore più basso. Le misure di rugosità (Fig. 2) hanno mostrato un aumento della rugosità superficiale per tutti i campioni irraggiati con laser UV rispetto a quelli non trattati, che presentano invece una diminuzione dell'angolo di contatto. Questo comportamento non può essere ben spiegato perché questo polimero presenta una superficie non bagnabile [16] con un angolo di contatto di $\theta = 94^\circ$ prima del trattamento. Ciò potrebbe essere dovuto all'interazione laser-superficie, che provoca una rugosità irregolare e genera radicali di perossido, a differenza di altre tecniche, per l'aumento della rugosità. Relativamente ai campioni di UHMWPE impiantati, possiamo osservare una diminuzione della rugosità che ben spiega l'aumento di idrofilicità della superficie bagnante.

CONCLUSIONI

In questo lavoro abbiamo mostrato che entrambi i metodi, irraggiamento laser e impiantazione ionica, possono essere usati per aumentare la bagnabilità delle superfici dell' UHMWPE. L'irraggiamento laser ha il vantaggio di essere più facilmente realizzabile e non è richiesta un'alta energia del fascio, ma ha lo svantaggio che il trattamento, avvenendo in aria, favorisce la formazione di radicali liberi che possono reagire con ossigeno provocando la scissione delle catene e l'ossidazione della superficie del polimero. I risultati sperimentali hanno anche indicato che la lunghezza d'onda dell'IR di 10.6 μm è trasparente per l'UHMWPE. L'impiantazione ionica modifica non solo la superficie

	senza laser	laser (50 impulsi)	Impianto Ti (6x10 ¹⁴ ions/cm ²)	impianto C (6x10 ¹⁴ ions/cm ²)
Profondità (μm)	2.1	1.5	1.8	1.3
Larghezza del graffio (μm)	5.6	4.5	5.1	4.1
FWHM (μm)	3.9	3.2	3.4	2.2

Tabella II: Confronto dei risultati dello Scratch test.

del polimero, ma anche la sua struttura e le sue prestazioni meccaniche. Gli spettri FT-IR dei campioni impiantati indicano che la concentrazione dei legami sembra diminuire con l'impiantazione ionica, mentre la durezza del materiale aumenta con l'impiantazione. Lo svantaggio di questa tecnica è che è più difficile da realizzare rispetto al trattamento con l'irraggiamento laser.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. Torrisci, A. Visco and N. Campo, *Bio-Medical Mater. and Engineering* 14, 251 (2004).
- [2] A. Valenza, A.M. Visco, L. Torrisci and N. Campo, *Polymer J.* 45, 1707 (2004).
- [3] A. Lorusso, L. Velardi, V. Nassisi, L. Torrisci, D. Margarone, A. Mezzasalma and A. Rainò, *Rad. Eff. Def. Solids* 163, 447-451 (2008).
- [4] R. Srinivasan, V. Mayne-Banton, *Appl. Phys. Lett.* 41, 576-578 (1982).
- [5] R. Srinivasan, W. J. Leigh, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 6784 (1982).
- [6] V. Nassisi and A. Pedone, *Rev. Sci. Instrum.* 74, 68 (2003).
- [7] A. Lorusso, F. Belloni, D. Doria, V. Nassisi, J. Krása and K. Rohlena, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39, 294 (2006).
- [8] F. Belloni, D. Doria, A. Lorusso, V. Nassisi, L. Torrisci, L. Calcagnile, G. Quarta, D. Bleiner and D. Manno, *Nucl. Instrum. Meth. B* 240, 36 (2005).
- [9] B. Qi, Y.Y. Lau and R.M. Gilgenbach, *Appl. Phys. Lett.* 78, 706 (2001).
- [10] A. Lorusso, V. Nassisi, L. Velardi, G. Congedo, *Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B* 266, 2486-2489 (2008).
- [11] D. Doria, A. Lorusso, F. Belloni and V. Nassisi, *Rev. Sci. Instrum.* 75, 387-392 (2004)
- [12] Lyons BJ et al., Reichmanis E, Frank CW, O'Donnell, JH, editors. Washington, DC: American Chemical Society, 62-73 (1993)
- [13] McLaughlin WL et al., *Radiat. Phys. Chem.* 56, 503-508 (1999).
- [14] M. Dadsetan, *Radiat. Phys. Chem.* 56, 597-604 (1999).
- [15] Torrisci L. et al., *Rad. Eff. Def. Solids* 159, 597-606 (2004).
- [16] A. Feng et al., *Material Science and Engineering A* 242, 50-56 (1998).