

**RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE**  
Mašīnzinību, transporta un aeronautikas fakultāte  
Biomedicīnas inženierzinātņu un nanotehnoloģiju institūts

**Linda LANCERE**

Doktora studiju programmas „Inženiertehnika, mehānika, mašīnbūve”  
apakšprogrammas „Medicīniskā inženierzinātne un medicīnas fizika” doktorante

**VIRSMAS SLAPINĀŠANAS REGULĒŠANAS  
METODE AR ULTRAVIOLETO STAROJUMU  
POLIMETILMETAKRILĀTA ACU PROTĒZĒM**

**Promocijas darba kopsavilkums**

Nozare: mašīnzinātne  
Apakšnozare: mašīnbūves tehnoloģija

Zinātniskais vadītājs  
profesors *Dr. habil. phys.*  
**J. DEHTJARS**

**RTU Izdevniecība**  
**Rīga 2017**

Lancere L. Virsmas slāpināšanas regulēšanas metode ar ultravioleto starojumu polimetilmetakrilāta acu protēzēm. – Rīga: RTU Izdevniecība, 2017. – 40 lpp.



Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā  
«Atbalsts RTU doktora studiju īstenošanai».

ISBN 978-9934-10-964-5

**PROMOCIJAS DARBS  
IZVIRZĪTS INŽENIERZINĀTŅU DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI  
RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ**

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2017. gada 26. jūnijā plkst. 14 Rīgas Tehniskās universitātes promocijas padomē „RTU P-16”, Mašīnzinību, transporta un aeronautikas fakultātē, Viskaļu 36a, 405. auditorijā.

**OFICIĀLIE RECENZENTI**

Profesors *Dr. habil. sc. ing.* Viktors Mironovs  
Rīgas Tehniskā universitāte, Latvija

*Dr. habil. phys.* Jānis Maniks  
Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts, Latvija

Profesors *Dr. habil. Sigitas Tamulevicius*  
Kauņas Tehnoloģiskā universitāte, Lietuva

**APSTIPRINĀJUMS**

Apstiprinu, ka esmu izstrādājusi šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Linda Lancere ..... (Paraksts)

Datums: .....

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tajā ir ievads, četras nodaļas, secinājumi, izmantotās literatūras saraksts, kopā 100 lappušu. Literatūras sarakstā ir 83 nosaukumi.

## SATURA RĀDĪTĀJS

PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS.....	5
Tēmas aktualitāte.....	5
Darba mērķis un uzdevumi.....	5
Zinātniskā novitāte .....	5
Aizstāvamās tēzes.....	6
Praktiskā nozīmība .....	6
Darba aprobācija.....	6
Publikācijas.....	7
1. LITERATŪRAS APSKATS.....	8
1.1. PMMA lietojums acu protezēšanā un ar virsmas slapināšanu saistītās problēmas .....	8
1.2. Pastāvošās virsmas slapināšanas regulēšanas metodes un to salīdzinājums .....	9
1.3. Virsmas īpašību modifikācija ar UV starojumu .....	11
1.4. Virsmas enerģija un slapināšana.....	13
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA.....	15
2.1. Pētījumu metodoloģija.....	15
2.2. PMMA paraugu sagatavošana .....	16
2.3. PMMA apstarošana ar UV starojumu .....	17
2.3.1. Apstarošanas paņēmiens .....	17
2.3.2. Apstarošanas režīmu optimizācija .....	17
2.4. Paraugu virsmas pārbaudes metodes .....	20
2.5. Apkārtējās vides parametru ietekme slapināšanas sasniegšanai.....	20
2.5.1. Temperatūra, mitrums, glabāšanas apstākļi.....	21
2.5.2. Gaisa ietekme uz slapināšanas nodrošināšanu ar UV .....	22
3. REZULTĀTI. UV IETEKME UZ PMMA VIRSMAS ĪPAŠĪBĀM.....	23
3.1. PMMA fotoelektronu emisija, slapināšana un virsmas enerģija .....	24
3.2. PMMA ķīmiskās un morfoloģiskās izmaiņas.....	26
4. PMMA SLAPINĀŠANAS REGULĒŠANAS METODES REŽĪMI APSTAROŠANAI AR UV.....	30
4.1. Metode – praktiskais lietojums.....	32
4.1.1. Virsmas bakteriālais piesārņojums .....	32
4.1.2. Slapināšanas regulēšana pārklājumu ieguvei.....	33
SECINĀJUMI.....	35
LITERATŪRA.....	36
PATEICĪBAS.....	40

# PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

## Tēmas aktualitāte

Šobrīd visbiežāk acu protēžu izgatavošanā tiek izmantots dielektriķis polimetilmetakrilāts (PMMA), kura virsmas slapināšanas īpašības pasliktināšanās ietekmē protēžu lietotāju komforta sajūtu un izraisa acu plakstiņu iekaisumus. PMMA acu protēzes pasaulē izmanto ap 500 milj. pacientu gadā [21]. Pasliktinoties PMMA virsmas slapināšanai, protēze jāmaina, kas pasaulē izmaksā ap 1,5 miljardiem EUR gadā [14]. Finansiālās izmaksas un pacienta diskomfortu ir iespējams samazināt, ja protēzes slapināšanas īpašības savlaicīgi atjauno. Tomēr tādas iespējas pašlaik nav, jo nav attiecīgo tehnoloģiju.

Dielektriskā materiāla virsmas enerģijas ( $\gamma$ ) būtiska sastāvdaļa ir virsmas elektriskais potenciāls, tāpēc ultravioletais starojums (UV), kas ierosina elektronu pārejas uz virsmas lokāliem stāvokļiem, var tikt izmantots PMMA slapināšanas regulēšanai atmosfēras apstākļos.

Ņemot vērā iepriekš minēto, promocijas darbs, kurā apskatītas PMMA virsmas elektriskā potenciāla un slapināšanas izmaiņas UV ietekmē, kā arī iespējamā UV izmantošana PMMA virsmas slapināšanas regulēšanai pacientu vajadzībām atmosfēras apstākļos, **ir aktuāls.**

## Darba mērķis un uzdevumi

**Promocijas darba mērķis ir:** izstrādāt PMMA virsmas slapināšanas regulēšanas metodi acu protēžu apstrādei, izmantojot UV starojumu.

### Mērķa sasniegšanai tika izvirzīti šādi uzdevumi:

- 1) izstrādāt pētījuma metodi PMMA virsmas slapināšanas regulēšanai ar UV apstarošanu (pētījumu secība, paraugu sagatavošanas metode, UV apstarošanas metode un režīmi, paraugu virsmas pārbaudes metožu izvēle);
- 2) eksperimentāli noskaidrot apkārtējās vides ietekmi uz paraugu slapināšanas regulēšanu;
- 3) eksperimentāli izpētīt UV iedarbību uz PMMA virsmas elektrisko potenciālu, ķīmisko sastāvu un morfoloģiju, kas ietekmē slapināšanas īpašību;
- 4) izstrādāt PMMA virsmas slapināšanas regulēšanas metodi, izmantojot UV;
- 5) novērtēt izstrādātās PMMA slapināšanas regulēšanas metodes ekonomisko efektivitāti lietošanai acu protēzēm;
- 6) aprobēt sasniegtos rezultātus, noskaidrojot ar UV starojumu sasniegto virsmas īpašību izmaiņu ietekmi uz mikroorganismu piesaisti un nanopārklājumu virsmas elektriskā potenciāla inducēšanu.

## Zinātniskā novitāte

- 1) Izstrādāta metode PMMA virsmas slapināšanas regulēšanai, atmosfēras apstākļos inducējot virsmas elektrisko potenciālu ar UV starojumu 200–400 nm diapazonā (ksenona-dzīvsudraba lampa, 200 W); UV apstarošana nemaina virsmas morfoloģiju.
- 2) Parādīts, ka, mainot PMMA virsmas elektrisko potenciālu ar UV, regulējot tā ekspozīciju no 5 līdz 120 minūtēm, ir iespējams sasniegt hidrofilas vai hidrofobas materiāla virsmas īpašības, attiecīgi – kontaktleņķa samazināšanos vai palielināšanos.

- 3) Konstatēts, ka UV ekspozīcija ietekmē PMMA virsmas enerģijas polārās un dispersijas komponentes: 45 minūšu ekspozīcija – slapināšanas izmaiņas noteicošā ietekme ir polārajai komponentei, 15 minūšu ekspozīcija – slapināšanas izmaiņas noteicošā ietekme ir dispersijas komponentei.
- 4) Parādīts, ka ar UV apstaroto PMMA sasniegtās slapināšanas īpašības nemainās 20 dienas pēc apstarošanas, glabājot materiālu ar vāku aiztaisītā stikla traukā atmosfēras apstākļos: temperatūra  $23\pm 3$  °C, mitrums 20–55 %.
- 5) Konstatēts, ka UV ekspozīcija (vairāk nekā 60 minūtes) samazina mikroorganismu piesaisti, kas ietekmēs PMMA mijiedarbību ar mikroorganismiem.
- 6) Parādīts, ka PMMA 5 minūtes ilga PMMA apstarošana ar UV ekspozīciju samazina turpmāk uz PMMA izveidota TiO<sub>2</sub> nanopārklājuma (*“Atomic Layer Deposition”*) virsmas elektrisko potenciālu.

### **Aizstāvamās tēzes**

- 1) PMMA virsmas slapināšanu ir iespējams regulēt no hidrofilas līdz hidrofobai, atmosfēras apstākļos izmantojot UV starojumu 200–400 nm diapazonā (ksenona-dzīvsudraba lampa, 200 W).
- 2) PMMA virsmas elektriskais potenciāls un enerģija ir nelineāri atkarīgi no UV ekspozīcijas 0–120 minūšu diapazonā, viļņu veidā samazinoties pie 5 un 120 minūšu ekspozīcijas, palielinoties pie 45 minūšu ekspozīcijas.
- 3) Ar UV starojumu sasniegtās PMMA slapināšanas īpašības saglabājas 20 dienas pēc apstarošanas, glabājot materiālu ar vāku aiztaisītā stikla traukā atmosfēras apstākļos: temperatūra  $23\pm 3$  °C, mitrums 20–55 %.
- 4) UV ekspozīcija virs 60 minūtēm ietekmē PMMA mijiedarbību mikroorganismiem (raugs kā modelis).

### **Praktiskā nozīmība**

- 1) Izstrādātā metode PMMA virsmas slapināšanas regulēšanai ar UV tiks izmantota acu protēžu dzīves laika pagarināšanai; slapināšanas īpašības saglabājas vismaz 20 dienu.
- 2) Izmantojot UV, PMMA virsmas īpašības var regulēt no hidrofilām līdz hidrofobām, nemainot virsmas morfoloģiju.
- 3) PMMA apstarošana ar UV ietekmē materiāla mijiedarbību ar mikroorganismiem, ko var izmantot PMMA acu protēžu biosaderības īpašību regulēšanai.
- 4) Regulējot PMMA virsmas elektrisko potenciālu ar UV, ir iespējams pielāgot turpmāk uz PMMA uznesta TiO<sub>2</sub> nanopārklājuma virsmas elektrisko potenciālu, piemēram, katalīzes procesiem.
- 5) Izstrādātās metodes lietošanas izmaksas vienai protēzei ir četras reizes mazākas, kā izmantojot tradicionālo pieeju.

### **Darba aprobācija**

Saistībā ar pētījuma jomu promocijas darba autores vadībā tika izstrādāti bakalaura un maģistra darbi:

- Aļina Grīva, „PMMA virsmas slapināšanas regulēšanas iespējas”, bakalaura darbs aizstāvēts 2012. gadā;
- Evita Trušele, „Ar UV starojumu regulētas PMMA virsmas slapināšanas īpašību stabilitāte laikā”, bakalaura darbs aizstāvēts 2012. gadā;
- Arta Akurātere, „PMMA slapināšanas īpašība atkarībā no UV starojuma viļņa garuma”, bakalaura darbs aizstāvēts 2013. gadā;
- Ansis Ventišs, „PMMA slapināšanas īpašības atkarībā no UV starojuma bez-skābekļa vidē”, bakalaura darbs aizstāvēts 2013. gadā;
- Aļina Grīva, „PMMA materiāla virsmas enerģijas atkarība no ārējiem apstākļiem”, maģistra darbs aizstāvēts 2014. gadā.

## Publikācijas

Galvenie promocijas darba rezultāti ir publicēti (pēc publicēšanas gada, autori norādīti alfabētiskā secībā):

I. Raksts zinātniskajā žurnālā, ko indeksē starptautiskā datubāze *SCOPUS*:

1. Dekhtyar Y., Lancere L., Polyaka N., Sudnikovich A., Tyulkin F., Valters V. *PMMA wettability caused by ultraviolet radiation*// *Advanced Materials Research* 222 – 2011 – p. 322–325.

II. Publikācijas konferenču rakstu krājumā, ko indeksē starptautiskā datubāze *SCOPUS*:

1. Dekhtyar Yu., Lancere L. *UV Radiation Influence on Prosthetic PMMA Surface Charge*// *IFMBE (International Federation for Medical and Biological Engineering) Proceedings* 39 – 2013 – p. 2302–2304.
2. Andersons B., Dekhtyar Yu., Griva A., Lancere L., Sansonetti E. *Wettability of the PMMA surface caused by its polarization due to UV radiation*// *Proceedings of 2012 21st IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics held jointly with 11th IEEE European Conference on the Applications of Polar Dielectrics and IEEE PFM, ISAF/ECAPD/PFM 2012 – 2012 – p. 146–148.*
3. Dekhtyar Yu., Lancere L., Polyaka N., Sudnikovich A., Tyulkin F., Valters V. *Surface properties of ocular prostheses material change under UV influence*// *IFMBE Proceedings* 37 – 2011 – p. 1047—1049.

III. Publikācijas konferenču pilna teksta rakstu krājumā:

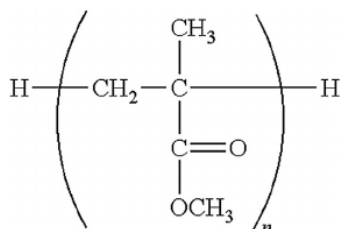
1. Dekhtyar Yu., Lancere L. *Surface wettability regulation for prosthetic applications*// *Biomedical Engineering – 2011. Proceedings of International conference, Kaunas University of Technology – 2011 – p. 215–218.*
2. Dekhtyar Yu., Lancere L., Polyaka N., Sudnikovich A., Tyulkin F. *Ultra Violet radiation regulates wettability of prosthetic PMMA*// *International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering Proceedings – 2011 – p. 255–256.*
3. Dekhtyar Yu., Griva A., Lancere L. *Commercial and prosthetic PMMA surface wettability regulation*// *FMNT book of abstracts – Riga, Latvia – 2011 – p. 76.*

4. Dehtjars J., Lancere L. *UV ietekme uz PMMA virsmas lādiņu*// Apvienotais Pasaules latviešu zinātnieku III kongress un Letonikas IV kongress „Zinātne, sabiedrība un nacionālā identitāte” – Rīga, Latvija – 2011 – 86. lpp.
5. Dekhtyar Yu., Lancere L., Polyaka N., Sudnikovich A., Tyulkin F. *UV treatment for PMMA ocular prosthesis*// 9th ScanBalt Forum 2010 proceedings – Tallinn, Estonia – 2010 – 100. lpp.
6. Dekhtyar Yu., Lancere L., Polyaka N., Sudnikovich A., Tyulkin F., Valters V. *Ultraviolet radiation influences wettability and biological properties of PMMA surface*// Biomedical Engineering conference, Kaunas, Lithuania – 2009 – p. 69–71.
7. Dehtjars, J., Lancere L., Poļaka, N., Rapoport, A., Rusakova, T., Soudnikovich, A., Valters, V. *Wettability and Bioproperties of PMMA Used for Eye Prostheses in Dependence on Ultraviolet Radiation*// Biomedical Engineering: Proceedings of the 13th International Conference, Lietuva – 2009 – 179.–182. lpp.

## 1. LITERATŪRAS APSKATS

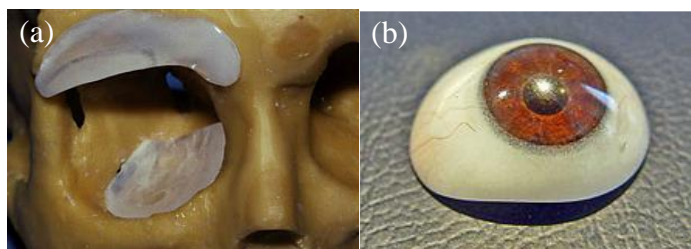
### 1.1. PMMA lietojums acu protezēšanā un ar virsmas slapināšanu saistītās problēmas

Polimetilmetakrilāts (PMMA) ir termoplastisks, amorfs, bezkrāsains, redzamai un ultravioletai gaismai caurspīdīgs polimērs, kam piemīt ķīmiskās, mehāniskās, dielektriskās un optiskās īpašības, pateicoties kurām materiālu var izmantot acu protezēšanā (1.1. attēls). Materiāls ir biosaderīgs, kas ir nozīmīgākā materiāla īpašība medicīnā, jo tas nozīmē, ka materiāls var nonākt saskarsmē ar organisma audiem un asinīm [2], [39].



1.1. att. PMMA strukturālā formula [54].

Viens no plašākajiem PMMA lietojumiem medicīnā ir mākslīgo kaulu, protēžu izgatavošanā – zobu, runas atbalsta protēzēs, kā arī sejas protēzēs (acs intraokulārajās un orbitālās – 1.2.attēls), deguna, galvaskausa protēzēs, deguna stentos un citur [64]). Savukārt materiāla optiskās īpašības ļauj to lietot implantējamajām acs lēcām un cietajām kontaktlēcām [21].



1.2. att. PMMA sejas (a) un acs protēzes (b) [32], [35].



Acs protēzes izgatavošanai visbiežāk tiek izmantoti divi materiāli – PMMA un kriolītstikls (*cryolite glass*). Tomēr PMMA protēzes ir izturīgākas, tāpēc arī tiek izmantotas vairumam pacientu.

Pamatojoties uz protēzistu atzinumiem, konstatēts, ka PMMA virsmas slapināšana laika gaitā pasliktinās, tā paaugstinot savstarpējo berzi starp protēzi un acs plakstiņu, rezultātā PMMA materiāla virsma degradējas. Tādēļ pacientam ir diskomforts, mirkšķinot rodas acs dobuma nobrāzumi, līdz ar to – iekaisumi. Minēto iemeslu dēļ reizi pusotrā gadā protēze ir jāmaina. PMMA slapināšana ir atkarīga no virsmas enerģijas, ko ir iespējams mainīt, ierosinot elektronu pārejas uz virsmas lokāliem stāvokļiem un/vai tos ģenerējot – mainās virsmas potenciāla blīvums, tāpēc ir iespējams regulēt PMMA slapināšanu.

Virsmas enerģija nosaka arī mikroorganismu atgrūšanu/piesaisti virsmai, kas būtiski ietekmē protēzes biosaderību un mijiedarbību ar apkārtējo vidi. Slapināšana ir arī galvenais komforta faktors pacientiem, kuri izmanto PMMA lēcas [71]. Cilvēks acis mirkšķina aptuveni 11 000 reizes 24 stundu laikā, un atbilstošu slapināšanu nepieciešams nodrošināt visas dienas garumā. Pat speciālie līdzekļi lēcu uzglabāšanai vai īslaicīgas iedarbības acu pilieni problēmu atrisināt nepalīdz. To var risināt, modificējot PMMA virsmu ar fizikālām vai ķīmiskām metodēm, uzlabojot tā virsmas īpašības: palielinot virsmas enerģiju, padarot materiāla virsmu par vairāk hidrofilu [63]. PMMA virsmas slapināšanas problēmas pastāv ne tikai medicīnas nozarē, piemēram, mikroelektronikā izmanto PMMA pamatnes, pie kurām līmē pārējās komponentes, līdz ar to laba adhēzija starp virsmām ir īpaši svarīga. PMMA materiāla virsmai ir raksturīga zema ūdens adhēzija, hidrofobas īpašības (slikta slapināšana ar ūdeni), zemas virsmas enerģijas vērtības. Līdz ar to ir nepieciešams modificēt virsmu, lai uzlabotu tās hidrofilās īpašības.

## **1.2. Pastāvošās virsmas slapināšanas regulēšanas metodes un to salīdzinājums**

Lai modificētu polimēru virsmu, izmanto tālāk tekstā uzskaitītās metodes [32], [68].

1. Fizikālās:
  - 1.1. koronizlāde;
  - 1.2. modificēšana ar gāzi (plazma, kodināšana, oksidēšana u. c.);
  - 1.3. modificēšana ar elektromagnētisko starojumu (UV, lāzeri, jonizējošais starojums (piemēram, rentgenstarojums, gamma starojums) u. c.
2. Ķīmiskās:
  - 2.1. pārklājumi;
  - 2.2. apstrāde ar ķīmiskajiem šķīdumiem, aktīvajām vielām;
  - 2.3. ķīmiski virsmas grupu piesaiste materiāla virsmai u. c.
3. Fizikāli-ķīmiskās:
  - 3.1. mikrolitogrāfija;
  - 3.2. potēšana u. c.
4. Mehāniskās:
  - 4.1. pulēšana;
  - 4.2. strūklošana;
  - 4.3. mikromanipulācija, izmantojot, piemēram, atomspēku mikroskopu u. c.
5. Bioloģiskās:
  - 5.1. fizikāla biomolekulu piesaistīšana;
  - 5.2. ķīmiskā biomolekulu piesaistīšana u. c.

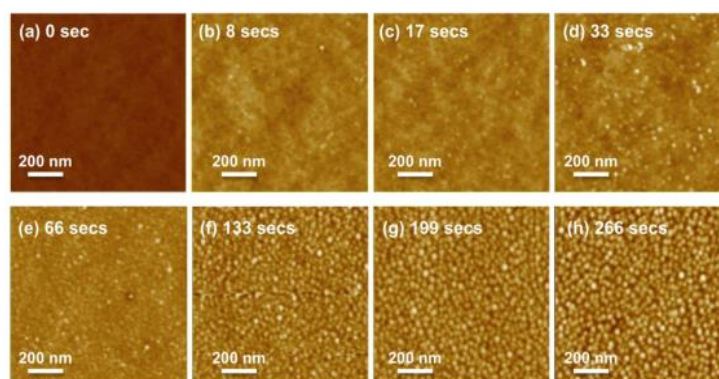
Lielākā daļa no tām ir pārāk komplicētas (koronizlāde, apstrāde ar plazmu, starošana vakuumā, visas ķīmiskās un bioloģiskās metodes), lai tās īstenotu acu protezētāja praksē atmosfēras apstākļos. Savukārt mehāniskā apstrāde acu protezēšanā nav izmantojama, jo paaugstina virsmas raupjumu. Lielākoties visu metožu mērķis ir radīt/piesaisīt tādas funkcionālās grupas, kas maina virsmas slapināšanu. Acu protezēšanā PMMA materiālam uz virsmas nepieciešamas polāras grupas, lai tas kļūtu hidrofilāks. 1.1. tabulā apkopoti literatūras dati tieši par slapināšanas izmaiņām, izmantojot gan ķīmiskās, gan fizikālās virsmas modifikācijas metodes.

1.1. tabula

Visbiežāk izmantoto virsmas modifikācijas metožu salīdzinājums  
[9], [31], [63], [64], [65], [68], [71], [82]

Nr.	Metode	Apstrādes veids	%, kontaktenķis
1		Neapstrādāts PMMA	81±2
2	Ķīmiskā	Apstrāde ar 3M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	77±3
3		Apstrāde ar 3M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 reizes	77±3
4		Apstrāde ar 1M NaOH (ūdens šķīdums)	80±2
5		Apstrāde ar 1M NaOH (ūdens-spirta šķīdums)	65±3
6		Apstrāde ar litija alumīnija hidrīdu	67,5±0,3
7	Fizikālā	Apstrāde ar O <sub>2</sub> plazmu 1 min	40±2
8		Apstrāde ar O <sub>2</sub> plazmu 1,5 min	38±2
9		Apstrāde ar UV starojumu 15min (250–350 nm)	73±3
10		Apstrāde ar UV starojumu 60 min (250–350 nm)	78±2
11		Apstrāde ar CO <sub>2</sub> lāzeru 193 nm 240 pulsācijas	65±3

1.1. tabulā pēc kontaktenķa vērtības redzams, ka visefektīvākā virsmas modifikācijas metode ir apstrāde ar plazmu. Kontaktenķa izmaiņa ir lielāka par 50 %, ir iegūta hidrofila virsma, bet plazma modificē virsmu, mainot ne tikai tās ķīmisko sastāvu, bet arī virsmas morfoloģiju. Uz virsmas veidojas defekti, kā redzams 1.3. attēlā, līdz ar to metode nav izmantojama slapināšanas regulēšanai tieši acu protezēšanā.



1.3. att. PMMA virsmas morfoloģija pēc apstrādes ar O<sub>2</sub> plazmu [9].

Virsmas fizikālajām un ķīmiskajām modifikācijas metodēm ir savi trūkumi, piemēram, ķīmiski aktīvām vielām un ķīmiskai virsmas modifikācijai – tās ir sarežģītas, dārgas, īstenošanai ir nepieciešami speciālisti ar specifiskām zināšanām. Turklāt veidojas kaitīgi

savienojumi, izmaiņas notiek ne tikai uz virsmas, bet iedarbība ierosina izmaiņas tilpumā, ierosināto kontaktleņķa izmaiņu relaksācijas laiks ir īsāks par izstrādājuma lietošanas laiku. Plazmas un lāzera modifikācijas metodes palielina objekta virsmas raupjumu, kā arī metodes ir komplicētas, līdz ar to pats protezētājs šīs metodes (tāpat kā ķīmiskās) atmosfēras apstākļos savā praksē izmantot nevarēs.

Secinājums. Iedarbojoties uz virsmu ar UV (viļņa garumi 200–400 nm), ir iespējams mainīt virsmas elektrisko potenciālu, attiecīgi virsmas enerģiju un slapināšanu, vienlaikus neizraisot atomu/molekulārās struktūras izmaiņas materiālā. Veicot apstarošanu ar UV atmosfēras apstākļos nevis vakuumā, iespējams realizēt metodi, kuru, piemēram, acu protezētājs varēs īstenot atmosfēras apstākļos.

### 1.3. Virsmas īpašību modifikācija ar UV starojumu

Gaismas viļņa enerģijas absorbcija ar lielāko varbūtību notiek tādā gadījumā, ja absorbētas enerģijas vērtība atbilst kvantu stāvokļu (pamata un ierosināti stāvokļi) enerģijas starpībai. Līdz ar to gaisma ar viļņa garumu  $\lambda$  absorbējas tikai tad, ja:

$$\lambda = \frac{hc}{E_2 - E_1}, \quad (1.1.) [1]$$

kur  $E_1$  – molekulas enerģētiskais līmenis pirms absorbcijas;  
 $E_2$  – enerģētiskais līmenis, ko sasniedz absorbcijas rezultāta;  
 $h$  – Planka konstante,  $h \approx 6,626 \cdot 10^{-34}$  J·s;  
 $c$  – elektromagnētiskā konstante,  $c \approx 3 \cdot 10^8$  m/s.

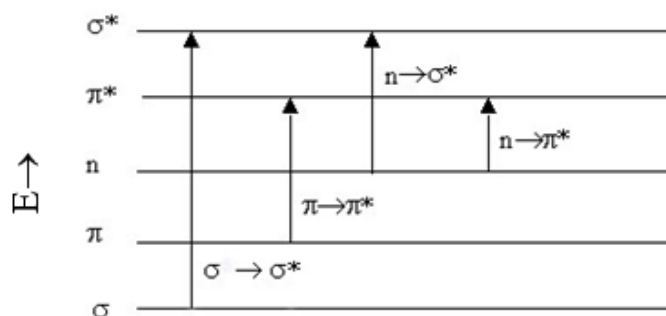
PMMA aizliegtā zona ir  $\sim 4$  eV [36], tāpēc, lai ierosinātu elektronu pāreju no pamata uz ierosināto stāvokli, nepieciešams UV starojums ar lielāku enerģiju. UV starojums var ierosināt gan elektronu pārejas (1.4. attēls), gan izmaiņas molekulārā līmenī (1.5. attēls) atkarībā no apstarošanai izmantotā viļņu garuma un saņemtās dozas. Pēc Landau teorijas [72] elektroni tiek ierosināti uz virsmu, kur 1) relaksē uz brīviem virsmas līmeņiem; 2) relaksē atpakaļ uz valences zonu materiāla tilpumā. Acu protēžu gadījumā nepieciešams modificēt tikai virsmas īpašības, tāpēc ir izvēlēts 200–400 nm diapazons jeb 6,2–3 eV, kura robežās var detektēt iespējamās UV ierosinātās pārejas lokālos virsmas līmeņos. Iepriekš minētie procesi ietekmē virsmas slapināšanu un virsmas enerģiju, un tas ir aprakstīts 1.4. nodaļā.

Tālāk tekstā aprakstītas 200–400 nm diapazonā ierosinātās iespējamās elektronu pārejas, kā arī iespējamās PMMA strukturālās izmaiņas UV gaismas absorbcijas rezultātā.

Pastāv  $\sigma$  un  $\pi$  tipa molekulāras orbitāles, abu tipu orbitāles var būt saistošas (*bonding*) un atdalošas (*antibonding*),  $n$  – funkcionālā grupa ar brīviem elektronu pāriem. Gaismas absorbcija notiek ar pāreju no saistošas  $\sigma$  vai  $\pi$  orbitāles uz atdalošo  $\sigma^*$  vai  $\pi^*$ , līdz ar to notiek  $\sigma$ - $\sigma^*$  un  $\pi$ - $\pi^*$  elektronu pārejas (1.4. attēls).

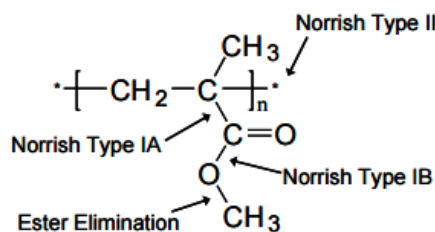
Pamatstāvoklī  $\sigma$ ,  $\pi$  un  $n$  orbitāles parasti ir aizņemtas ar elektroniem,  $\sigma^*$  un  $\pi^*$  orbitāles ir brīvas. Gaismas absorbcija notiek elektronu pāreju no aizņemtajām uz brīvajām rezultātā.  $\pi$ - $\pi^*$  pārejas notiek molekulas aromātiskajās molekulās,  $n$ - $\sigma^*$  un  $n$ - $\pi^*$  molekulās, kas satur N, O, S atomus. Starojot 200–400 nm diapazonā, PMMA materiālā varētu notikt  $n$ - $\sigma^*$  pārejas

(150–250 nm),  $n\text{-}\pi^*$  (ap 300 nm) un  $\pi\text{-}\pi^*$  pārejas, attiecīgi varētu tikt ierosinātas C-O un C=O saites.



1.4. att. Molekulas enerģētiskie līmeņi un elektronu pārejas.

Karbonilgrupas (PMMA hromoforu grupa) pēc apstarošanas ar gaismu ar viļņa garumu 270–330 nm viegli pāriet ierosinātā stāvoklī. Pēc tam notiek procesi, kas noris pēc I vai II Norriša mehānisma tipa (1.5. attēls), [81].



1.5. att. PMMA notiekošo fotoķīmisko procesu attēlojums [12].

Viļņa garumiem 400 un 300 nm gaismas kvantu enerģija attiecīgi ir 300 un 390 kJ/mol. Piemēram, saišu C-C un C-H enerģija ir vienāda ar 420 kJ/mol un 340 kJ/mol, ir gadījumi, kad to vērtības ir pat zemākas par minētajām, un PMMA tas ir atkarīgs no nepiesātinātiem savienojumiem molekulā.

Tātad UV un brīžiem arī redzamas gaismās enerģijas pietiek, lai sabruktu saites. Jo mazāks ir viļņa garums, jo efektīvāks ir saišu sabrukšanas process.

Kad uz PMMA materiālu iedarbojas UV gaisma, tajā notiek fotoķīmiskie procesi, jo tajā atrodas gan pamata hromoforu grupa, gan piemaisījumi (papildvielas u. c. vielas, ko pievieno materiālu tirgotāji), kas absorbē UV gaismu. PMMA materiāla apstarošanas laikā pie viļņa garumiem 200–400 nm var notikt pamata polimēra ķēdes saraušana, kā rezultātā veidojas brīvie radikāļi.

Gaismas iedarbība uz polimēriem norisinās šādā secībā:

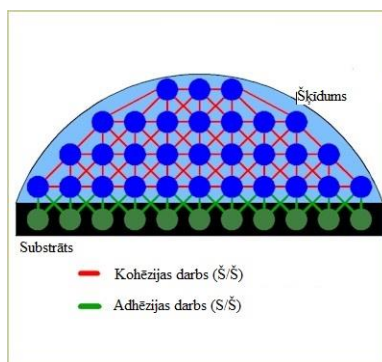
1. gaismas fotona absorbcija;
2. ierosinātā stāvokļa rimšana;
3. primārās fotoķīmiskās pārvērtības no elektronu ierosinātā stāvokļa;
4. sekundārās tumsas un fotoķīmiskās reakcijas ar mikroradikāļu un citu atlikušo vielu līdzdalību, kas veidojas primārā reakcijas laikā.

Gaismas jeb starojuma absorbcija ir svarīga pirmajā fotodestrukcijas stadijā. Starojuma absorbcijas spēja, gaismai ejot caur polimēru, samazinās, tādēļ ķīmiskā reakcija notiek virsmas

slāņos. Pirmā fotodestrukcijas procesa stadija ir homolītiska saišu saraušana un brīvo radikāļu veidošana. Šie radikāļi mijiedarbojas ar klātesošo skābekli. Līdz ar to ultravioletā gaisma efektīvi iniciē oksidāciju, [43], [59], [79], [81]. Kad notiek saišu ierosināšana jeb fotoķīmiskie procesi, ir novērojamas elektronu pārejas (detektējams UV-Vis spektrā) vai potenciāla blīvuma sadalījuma izmaiņas (detektējamas IR spektrā) [49].

#### 1.4. Virsmas enerģija un slapināšana

Slapināšanas īpašību raksturo adhēzijas un kohēzijas spēki (1.6. attēls), kas darbojas substrāta (PMMA) un kontaktējamā šķidrums robežvirsmā. Samazinoties adhēzijas spēkiem un palielinoties kohēzijas spēkiem, pasliktinās acs protēzes slapināšana jeb palielināsies kontaktleņķis – tas kļūs lielāks par 90°. Adhēzija ietekmē berzes spēku virsmām, kas saskaras viena ar otru, piemēram, acs plakstiņu un PMMA protēzi. Virsmām ar augstu šķidrums adhēziju uz substrāta berze ir minimāla.



1.6. att. Kohēzijas un adhēzijas spēku attēlojums.

Adhēziju nosaka starpmolekulārās mijiedarbības virsmu slāņos, to raksturo ar īpatnējo darbu, kas ir nepieciešams, lai atdalītu virsmas. Adhēziju raksturo ar Janga-Dupre vienādojumu (1.7. attēls):

$$W^a = 2\Phi(\gamma_1\gamma_2)^{1/2} = \gamma_1(1 + \cos\theta) \quad , \quad (1.2.)$$

kur

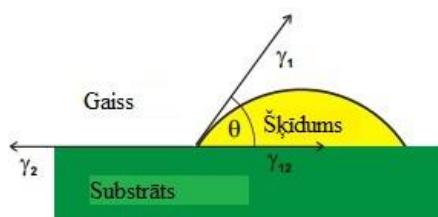
$\gamma_1$  – šķidrums/gāzveida robežvirsmas enerģija, mN/m;

$\gamma_2$  – cietvielas/gāzveida robežvirsmas enerģija, mN/m;

$\gamma_{12}$  – cietvielas/šķidrums robežvirsmas enerģija, mN/m;

$\Theta$  – kontaktleņķis, ° [76];

$\Phi$  – mijiedarbības parametrs,  $0,5 < \Phi < 1,15$  [22], [30].



1.7. att. Virsmas enerģijas un kontaktleņķa likumsakarības attēlojums.

$\Phi$  ir substanču 1 un 2 molāro tilpumu funkcija:

$$\Phi = \frac{4r_1r_2}{(r_1 + r_2)^2} \cdot \frac{\sum A_{12}}{(\sum A_{11} + \sum A_{22})^{1/2}}, \quad (1.3.)$$

kur

$r_1, r_2$  – molekulārie rādiusi;

$\sum A$  – visu tipu starpmolekulāro spēku summa (dispersijas, polārie, van der Valsa u. c.) [30].

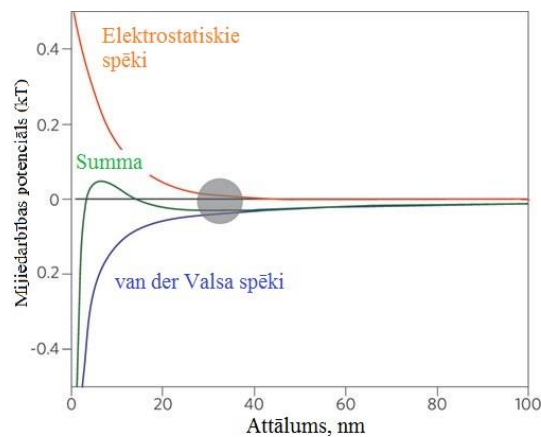
Mijiedarbības koeficientu izsaka arī vienādojums (1.4.) un tā vienkāršota vizualizācija 1.8. attēlā. Vienādojuma izvērsts skaidrojums atrodams promocija darba 1.4. nodaļā [74].

$$\Phi = \Phi_A + \Phi_R, \quad (1.4.)$$

kur

$\Phi_A$  – van der Valsa pievilkšanās potenciāls, kT;

$\Phi_R$  – elektrostatisks atgrūšanās potenciāls, kT.



1.8. att. Mijiedarbības potenciāls starp virsmu un daļiņu.

Virsmas enerģija sastāv no divām komponentēm: polārās un dispersijas (1.5. Junga vienādojums pēc *OWRK* metodes [38]):

$$\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d} + \sqrt{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p} = 0,5 \gamma_{lv} (1 + \cos \theta_\gamma), \quad (1.5.)$$

kur

$\gamma_d$  – enerģijas dispersijas komponente, mN/m;

$\gamma_p$  – enerģijas polārā komponente, mN/m;

$\theta_\gamma$  – Junga kontaktleņķis, °;

apzīmējumi:

sv – cietvielas/gāzveida vides robežvirsmas;

lv – šķidrums/gāzveida vides robežvirsmas;

sl – cietvielas/šķidrums robežvirsmas.

Virsmā molekula iziet no optimālā stāvokļa, kas pamatojams ar faktu, konkrētajai molekulai vairs nav kontakta ar tādām pašām molekulām, tā iegūst iekšējo enerģiju, kuras pamatā ir starpmolekulāro spēku disbalanss. Aprakstītās enerģijas sastāvdaļu sauc par dispersijas komponenti.

Par pārējo virsmas enerģijas daļu atbild elektrostatiskie spēki – polārā komponente [37], ko ir iespējams regulēt, regulējot virsmas elektrisko potenciālu. Tāpēc promocijas darbs ir veltīts šim pētījumam.

## 2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

Šī nodaļa ir veltīta disertācijas mērķa sasniegšanai jeb metodes PMMA slapināšanas regulēšanai ar UV izstrādei.

2.1.–2.4. apakšnodaļās ir atspoguļoti veiktie pētījumi saskaņā ar pirmo uzdevumu, bet 2.5. nodaļā – saskaņā ar otro uzdevumu.

### 2.1. Pētījumu metodoloģija

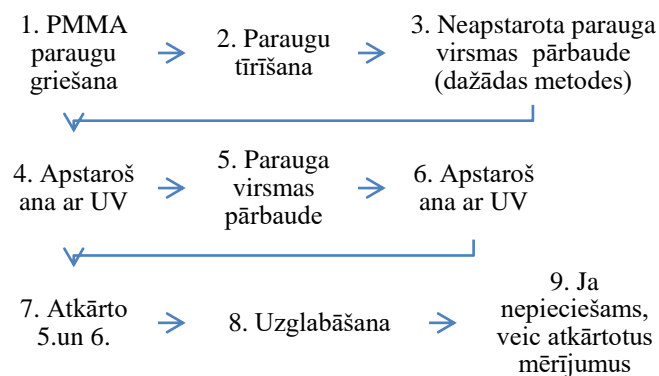
Pētījumu secība tika izplānota ar mērķi izstrādāt slapināšanas regulēšanas metodi, kura būtu īstenojama acs protezētājam atmosfēras apstākļos savā praksē, tajā skaitā tika izvēlēta bezkontakta materiāla virsmas elektriskās uzlādēšanas metode jeb nejonizējošais UV starojums.

Lai eksperimentāli noteiktu UV starojuma lietojuma iespējas, sākotnēji definēts atbilstošākais materiāls, apstarošanas metode un apstākļi, izvēlētas atbilstošas virsmas pārbaudes metodes, kas nebojātu materiāla virsmu un būtu pietiekami jutīgas, lai reģistrētu virsmas potenciāla izmaiņas.

Pēc teorētiskās plānošanas eksperimentāli noteikti apkārtējās vides apstākļi, kuros nepieciešamas veikt eksperimentālo pētījumu jeb paraugu apstarošanu ar UV starojumu: gaisa klātbūtnes ietekme starošanas laikā, apkārtējās vides – dažāda mitruma un temperatūras pakāpes ietekme uz slapināšanas izmaiņām starošanas laikā, kā arī svarīgi bija noteikt stabilākos paraugu glabāšanas apstākļus turpmākā pētījuma laikā. Lai nodrošinātu salīdzināmus apstākļus slapināšanas īpašību pārbaudei, visiem paraugiem tika noteikta vienota apstarošanas pieeja – PMMA materiāls (galvenie parametri: blīvums  $1,20 \text{ g/cm}^3$ , gaismas caurlaidība 92 %, biezums 5 mm [55]) tika apstarots ar UV starojumu 200–400 nm diapazonā atmosfēras apstākļos, starojot ar ekspozīcijas laikiem 5–120 minūtes. Process sīkāk aprakstīts 2.3. nodaļā.

Atbilstoši noteiktajiem mitruma, temperatūras un glabāšanas apstākļu parametriem, izdarītajai izvēlei un noteiktajām virsmas pārbaudes metodēm kā fotoelektronu emisija (virsmas elektriskais potenciāls), nekustamā piliena noteikšanas metode (slapināšanas īpašība, kontaktleņķis), atomspēku mikroskopija, veikts eksperimentālais pētījums par UV ietekmi uz PMMA virsmas potenciālu, slapināšanas īpašībām, ķīmisko sastāvu un morfoloģiju.

Pētījumā tika salīdzināti rezultāti apstarotiem un neapstarotiem paraugiem (2.1. attēls), mērījumus veicot ar vienu un to pašu paraugu, kas nozīmē, ka starojuma doza tika uzkrāta. Visās izmantotajās metodēs tika veikts neapstarota parauga mērījums, tas tika apstarots un mērījums tika atkārtots. Sekoja atkārtota apstarošana, mērījums, apstarošana, mērījums utt. Šādi process tika atkārtots.



2.1. att. Paraugu kopējā virsmas modifikāciju – mērījumu shēma visām virsmas pārbaudes metodēm.

Ņemot vērā iegūtos eksperimentālos rezultātus, izstrādāta PMMA virsmas slapināšanas regulēšanas metode, kas aprakstīta kopsavilkuma 4. nodaļā.

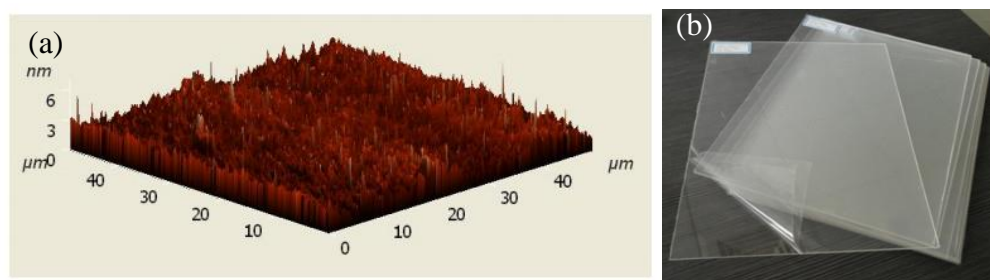
Lai apbētu metodi bioloģiskā vidē, veikti eksperimenti ar rauga šūnu piesaisti PMMA materiālam pēc apstarošanas ar UV starojumu. Medicīnā augstās mehāniskās izturības dēļ tiek plaši izmantots  $\text{TiO}_2$  pārklājums, tādēļ tika veikta metodes aprobācija, pārklājot PMMA ar  $\text{TiO}_2$ , pirms pārklājuma uznešanas apstarojot materiālu ar UV.

## 2.2. PMMA paraugu sagatavošana

Paraugi tika iegūti no PMMA loksnes (2.2. attēls). Tika izvēlētas firmas *NUDEC* PMMA loksnes, jo tieši šī materiāla caurlaidības UV-VIS spektrs atbilst teorētiskajam polimetilmetakrilāta spektram [83] un acu protezēšanā izmantotajam PMMA materiālam.

Materiāla galvenie parametri saskaņā ar ISO1183, ASTM D-1003, ASTM D-52 standartiem [55]: blīvums  $1,20 \text{ g/cm}^3$ , gaismas caurlaidība 92 %, biežums  $3 \pm 0,05 \text{ mm}$ , refrakcijas indekss 1,489. Loksne tiek sagriezta  $1 \times 1 \text{ cm}$  paraugos, ja nepieciešams, parauga izmērs tiek pielāgots mērījumiem atkarībā no izmantotās metodes.

Lai pasargātu materiālu no putekļiem, skrāpējumiem un citiem bojājumiem, šo materiālu pārdod, pārklātu ar plēvi. Paraugu attīrīšanai no aizsargplēves pārpalikumiem un citiem netīrumiem izmantota „*Bandelin Sonorex RK31*” ultraskaņas vanna, kurā paraugi tika iegremdēti destilētā ūdenī un tīrīti 5 minūtes. Tika izmantots destilēts ūdens, jo PMMA virsma degradējas, apstrādājot ar spirtu, acetonu un citām taukus šķīdinošām vielām [3]. Pēc apstrādes ar ultraskaņu paraugi notīrīti ar bezpūku salvetēm un nopūsti ar saspīestu gaisu.



2.2. att. Virsmas raupjums neapstarotam PMMA (a), PMMA *Nudec* loksnes (b) [32], [35].



Lai noteiktu, vai paraugam ir nepieciešama papildu virsmas apstrāde (pulēšana), tika veikti virsmas raupjuma mērījumi ar atomspēka mikroskopu „*NT-MDT Solver PRO-47*” ar puskontakta metodi (2.2. attēls).

Virsmas raupjums vidēji ir  $2\pm 1$  nm. Tas nozīmē, ka paraugiem papildu apstrāde nav nepieciešama, intraokulārajām acu lēcām izmantotā PMMA materiāla virsmas raupjums ir  $7\pm 0,6$  nm [47].

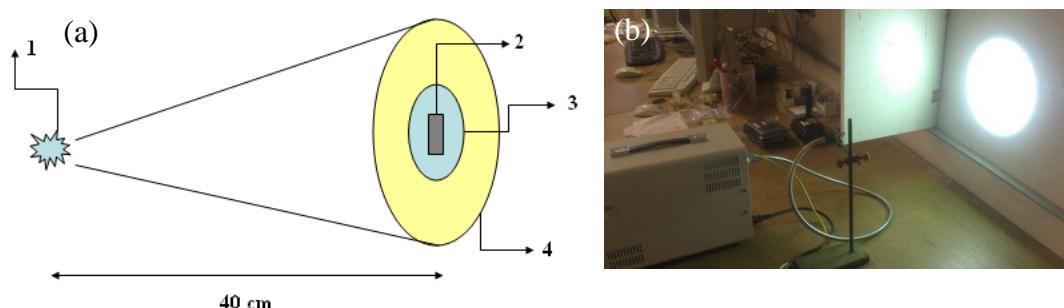
## 2.3. PMMA apstarošana ar UV starojumu

### 2.3.1. Apstarošanas paņēmieni

Izstrādājot apstarošanas metodi, tika noteikts optimālais parauga atrašanās attālums no starojuma avota, kurā nenotiek PMMA termālā degradācija, noteikta parauga atrašanās vieta UV starojuma laukā, kā arī veikta starošanas laika korekcija, ņemot vērā UV lampas ekspluatācijas laiku, lai visiem paraugiem nodrošinātu vienādu starojuma intensitāti. Korekcija veikta saskaņā ar UV lampas tehniskajos datos norādīto intensitātes samazinājumu atkarībā no kopējā starošanas laika.

Pētījumā tika izmantota dzīvsudraba-ksenona lampa *Hamamatsu L8222-04* ar gaismas vadu A2873. Dzīvsudraba-ksenona lampa ietver nepārtrauktu spektru no ultravioletā līdz infrasarkanajam (2.4. attēls) [27].

Novietojot paraugu dažādos attālumos no starojuma avota (0,1–0,65 m), paraugs tika pozicionēts 40 cm attālumā no starojuma avota (UV gaismas vada izejas) vertikālā pozīcijā. Attālums tika izvēlēts, lai starojums neizraisītu parauga termisko destrukciju, un lai būtu iespēja novietot visu paraugu UV starojuma laukumā (2.3. attēls).



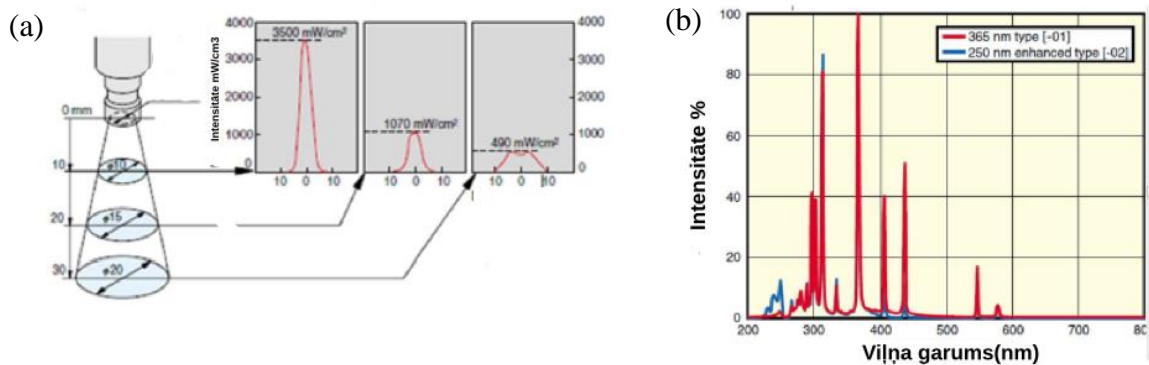
2.3. att. Apstarošanas shēma grafiskais (a) un eksperimentālais (b) attēlojums.  
1 – starojuma avots, 2 – piestiprināts paraugs, 3 – gaismas laukums kur sadalās UV starojums,  
4 – redzamās gaismas starojuma laukums.

### 2.3.2. Apstarošanas režīmu optimizācija

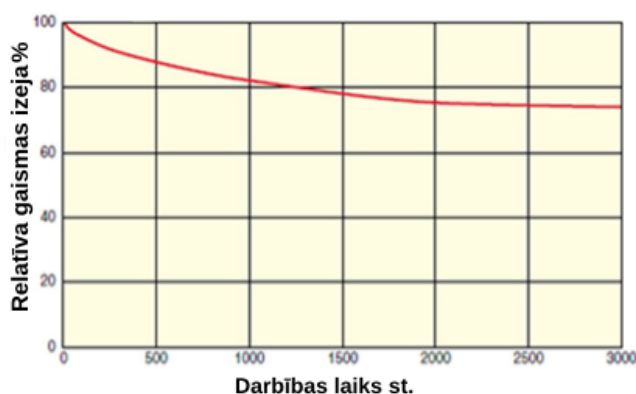
UV starojuma intensitāte un tās sadalījums uz apstarojamās virsmas ir atkarīgi no attāluma starp gaismas vada izeju un apstarojamo virsmu. Jo lielāks ir šis attālums, jo mazāka konkrētā UV gaismas vada iespējamā maksimālā UV intensitāte, un jo vairāk izplešas UV gaismas kūlis (2.4. attēls).

Intensitātes noteikšanai uz parauga virsmas tika izmantots apgriezto kvadrātu likums (2.3.).

Kā redzams 2.4. attēlā, paraugu apstarošanai izmantotās UV gaismas maksimālā intensitāte ir pie viļņa garuma  $\lambda = 365$  nm, un tā ir  $I_0 = 35\,000$  W/m<sup>2</sup> (10 mm attālumā no gaismas vada izejas). Jāņem vērā, ka UV intensitāte samazinās atkarībā no ekspluatācijas laika (2.5. attēls) [27].



2.4. att. Avota starojuma intensitāte pie gaismas vada izejas (a) un lampas starojuma spektrālais sadalījums (b)[27].



2.5. att. UV starojuma intensitātes atkarība no lampas ekspluatācijas ilguma.

Ja intensitāte starojuma iedarbības laikā nemainās, tad doza var tikt aprēķināta kā intensitātes un starojuma iedarbības laika reizinājums [12]:

$$Doza = I \cdot t, \text{ J/m}^2 \quad (2.1.)$$

kur

$I$  – elektromagnētiskā starojuma intensitāte,  $\text{W/m}^2$ ;

$t$  – starojuma iedarbības laiks, sek.

Ņemot vērā lampas intensitātes atkarību no tās ekspluatācijas laika (2.5. attēls), nepieciešamais starošanas laiks jākorģē. Ekspluatācijas laikam palielinoties, intensitāte samazinās, un apstarošanas laiks attiecīgi jāpalielina, lai paraugi ar vienādu paredzēto ekspozīcijas laiku saņemtu vienādu dozu. Korekciju iegūst reizinot starošanas laiku ar intensitātes starpību.

$$t_k = t_{100\%} + \frac{I_{100\%} - I_k}{100\%}, \quad (2.2.)$$

kur

$t_k$  – koriģētais apstarošanas laiks, min;

$t_{100\%}$  – nominālais apstarošanas laiks pie 100% UV starojuma intensitātes, min;

$I_{100\%}$  – UV starojuma 100% intensitāte pie gaismas vada izejas, %;

$I_k$  – UV starojuma koriģētā intensitāte pie gaismas vada izejas, ņemot vērā korekciju pēc ekspluatācijas laika (2.5. attēls), %.

2.1. tabulā apkopoti PMMA materiāla apstarošanai izmantotie ekspozīcijas laiki un to korekcija atkarībā no lampas intensitātes samazināšanās.

2.1. tabula

Paraugu apstarošanas laika atkarība no UV intensitātes izmaiņām

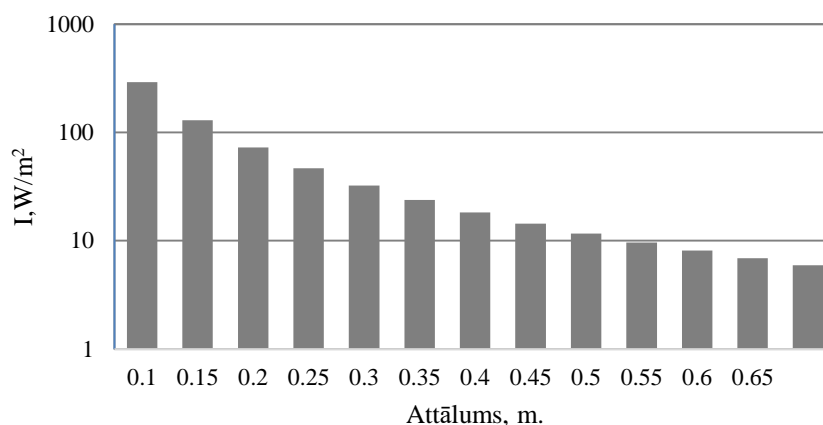
Maksimālā UV intensitāte, %	100	95	90	85	80	75	70
Apstarošanas laiks, min	Nominālais laiks	Koriģētais laiks					
	120	126	133	141	150	160	171
	45	47	50	53	56	60	64
	5	5	6	6	6	7	7

Izmantojot apgriezto kvadrātu likumu (2.3.) un grafiku 2.5. attēlā, var noteikt pētījumiem izmantotās lampas UV starojuma maksimālās intensitātes atkarību no attāluma, kurā no gaismas vada izejas atrodas apstarojamā virsma.

$$I \propto \frac{1}{x^2}, \quad (2.3.)$$

kur  $x$  – attālums no gaismas vada izejas, m.

Ņemot vērā lampas ekspluatācijas laiku, tika aprēķināts, ka maksimālā lampas intensitāte laika posmā, kad tika veikti pētījumi, ir aptuveni 29 167 W/m<sup>2</sup> (10 mm attālumā no gaismas vada izejas). Izmantojot aprēķināto intensitāti, tika konstruēts grafiks, kas attēlo intensitātes atkarību no starotāja attāluma (2.6. attēls).



2.6. att. UV intensitātes atkarība no apstarojamās virsmas attāluma līdz gaismas vada izejai.

Iepriekš aprakstīto pētījumu rezultātā noteikts, ka starošanas attālumam jābūt 40 cm no gaismas vada izejas, aprēķinātā maksimālā UV starojuma intensitāte uz parauga virsmas ir 17,5 W/m<sup>2</sup>. Tāds attālums tika izvēlēts, jo nodrošina paraugu nedegradējošu temperatūru un pietiekami lielu UV gaismas lauku, kurā tika ievietoti paraugi. Eksperimentālajos pētījumos starošanas laika korekcijas jāveic atbilstoši 2.1. tabulā uzrādītajiem parametriem atkarībā no

UV lampas darba stundām. Ja UV lampas intensitāte saskaņā ar lampas starotajām stundām ir, piemēram, 85 %, tad PMMA paraugs jāstaro 53 minūtes, nevis 45 minūtes kā pie 100 % UV lampas intensitātes.

#### 2.4. Paraugu virsmas pārbaudes metodes

Tika analizētas virsmas pārbaudes metodes [10] ar mērķi identificēt tās metodes, kuras raksturo virsmas īpašību izmaiņas, kā arī metodes, ar kurām ir iespējams noteikt UV starojuma radītās iespējamās ķīmiskā sastāva izmaiņas.

Būtiskākais kritērijs metožu izvēlē: virsmas pārbaudes metodei jāspēj reģistrēt minimālas PMMA virsmas izmaiņas, jo UV starojumam atmosfēras apstākļos 200–400 nm diapazonā piemīt zema ( $< 6,2$  eV) enerģija, lai izveidotu defektus materiāla virsmā ar lielu varbūtību.

UV starojums 200–400 nm diapazonā varētu ierosināt gan ar virsmas elektrisko potenciālu saistīto centru sadalījumu, gan ķīmisko saišu un virsmas reljefa izmaiņas, tāpēc tika noteiktas šādas metodes (prioritārā secībā), lai pārbaudītu UV starojuma efektu uz PMMA virsmas īpašībām:

1. fotoelektronu emisijas spektroskopija – virsmas elektriskā potenciāla izmaiņu pārbaudei – augstas jutības metode, kas liecina par virsmas potenciāla izmaiņām. No virsmas potenciāla ir tieši atkarīga acu protēžu slapināšanas īpašība, kurai pasliktinoties (virsmā kļūstot vairāk hidrofobai), pacientiem rodas komplikācijas [71];
2. aksimetriskā piliena formas profila analīze – slapināšanas īpašību izmaiņu pārbaudei – augstas jutības metode, kas liecina par slapināšanas (kontaktleņķa) un virsmas enerģijas izmaiņām;
3. UV-Vis spektrofotometrija – ķīmiskā sastāva izmaiņu noteikšanai – raksturo UV starojuma ierosinātās elektronu pārejas;
4. pilnīgas iekšējās atstarošanas Furjē transformācijas infrasarkanā spektrometrija (FTIR-ATR) – ķīmiskā sastāva izmaiņu noteikšanai – raksturo iespējamās ierosinātās molekulu vibrācijas enerģijas, ierosinātās ķīmiskās saites;
5. rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija (XPS) – ķīmiskā sastāva izmaiņu noteikšanai – raksturo pievirsmas līmenī notiekošos procesus;
6. atomspēku mikroskopija (AFM) – virsmas raupjuma izmaiņu noteikšanai nano un mikro mērogā – ja PMMA virsma apstarošanas ar UV rezultātā kļūst raupjāka nekā pirms starošanas, metode nav izmantojama acu protēzēm;
7. optiskā mikroskopija – mijiedarbības ar mikroorganismiem izmaiņu noteikšanai – raksturo mikroorganismu adhezēšanās pakāpi uz PMMA virsmas.

Lai noteiktu apkārtējās vides parametru ietekmi uz slapināšanas izmaiņām, izmantotas metodes 1–3.

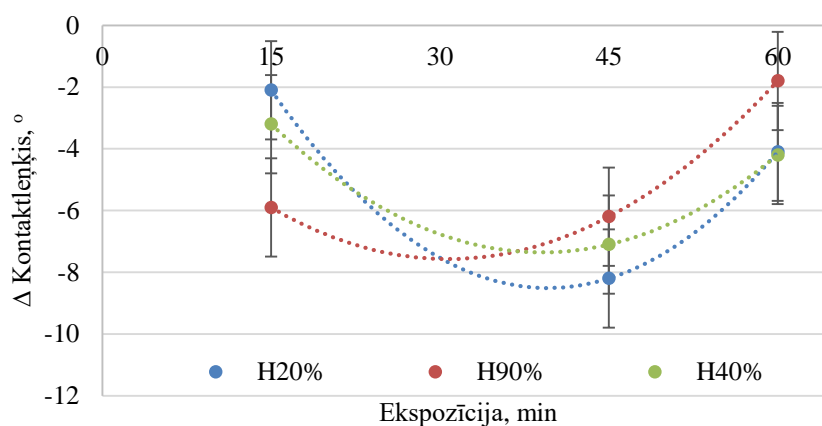
#### 2.5. Apkārtējās vides parametru ietekme slapināšanas sasniegšanai

UV starojums kopā ar tādiem ārējiem apstākļiem kā temperatūra, mitrums, paaugstināts skābekļa saturs var paātrināt materiāla novecošanu un sabrukšanu. Iespējams, procesi pie noteiktiem mitruma un temperatūras apstākļiem notiek ar lielāku ātrumu, kā arī UV starojuma

iedarbībā paātrinās, līdz ar to temperatūrai un mitrumam ir būtiska nozīme PMMA materiāla virsmas modifikācijas procesā [44].

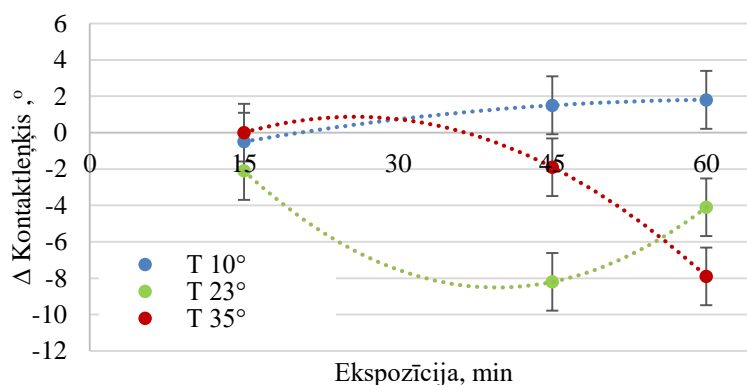
### 2.5.1. Temperatūra, mitrums, glabāšanas apstākļi

Augstā temperatūrā molekulu mobilitāte paaugstinās, līdz ar to palielinās skābekļa difūzija un brīvo radikāļu veidošanās. Var notikt reakcijas, kas pazeminātā temperatūrā nenotiek [15]. Uzglabājot un ekspluatējot polimērus atmosfēras apstākļos, apkārtējās vides ietekmē pakāpeniski notiek fizikālo īpašību izmaiņas: samazinās elastība un stiprība, materiāls kļūst trausls un neizturīgs. Novecošanas process saistīts ar būtiskām izmaiņām polimēru struktūrā. Mitruma ietekmē notiek molekulas sašķelšanās [41]. Pēc 2.7. attēla var secināt, ka kontaktleņķa izmaiņas notiek pie 45 minūšu UV ekspozīcijas istabas temperatūrā un pie 20 % relatīvā mitruma.



2.7. att. Mitruma ietekme uz kontaktleņķa izmaiņām pie 15, 45 un 60 minūšu ekspozīcijām pie 23 °C.

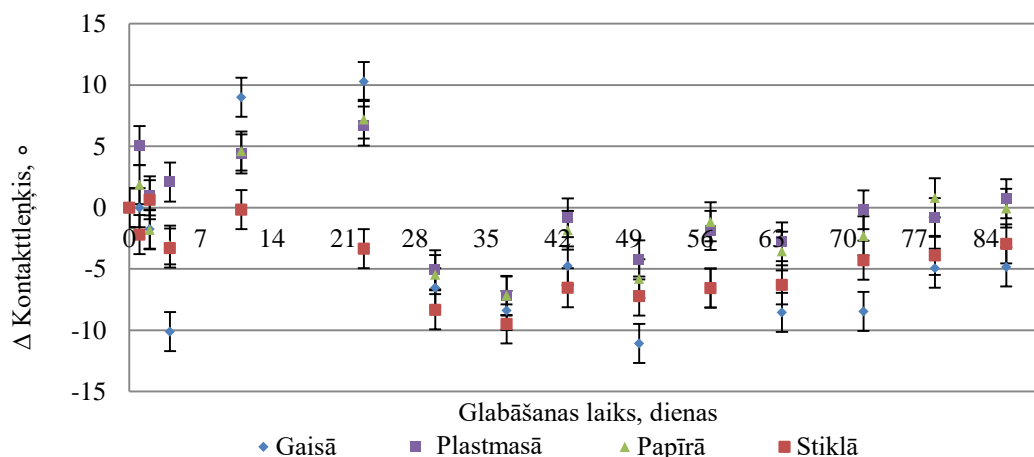
Mitrsms ietekmē slapināšanas izmaiņas atkarībā no ekspozīcijas. Ņemot vērā izkliedi, ieteicams mitrums 20–55 % un 45 minūšu ekspozīcija, jo pie šiem parametriem virsma ir vairāk hidrofīla, kas ir vēlams acu protēzēm.



2.8. att. Temperatūras ietekme uz kontaktleņķa izmaiņām pie 15, 45 un 60 minūšu ekspozīcijām pie 40 % relatīvā mitruma.

2.8. attēlā redzams, kā temperatūra ietekmē slapināšanas izmaiņas atkarībā no ekspozīcijas. Ņemot vērā izkliedi, ieteicamā temperatūra ir  $23\pm 3$  °C un 45 minūšu ekspozīcija. Dati par temperatūras ietekmi uz kontaktleņķi pie 20 un 90 % rel. mitruma atrodami promocijas darbā.

Tika izpētīts, kā PMMA parauga slapināšanas īpašību ietekmē glabāšanas trauks, tika salīdzinātas kontaktleņķa izmaiņas paraugiem, kuri tika glabāti atmosfēras apstākļos nenoslēgtā vidē, plastmasas Petri traukā, filtrpapīrā un stikla Petri traukos. Paplašināta informācija atrodama promocijas darbā.



2.9. att. Kontaktleņķa izmaiņas atkarībā no parauga glabāšanas trauka pie 45 minūšu ekspozīcijas.

Visstabilākā kontaktleņķa uzvedība novērojama, ja paraugs tiek glabāts stikla traukā līdz 21 dienai. Pēc 20 dienām jāveic atkārtota apstrāde.

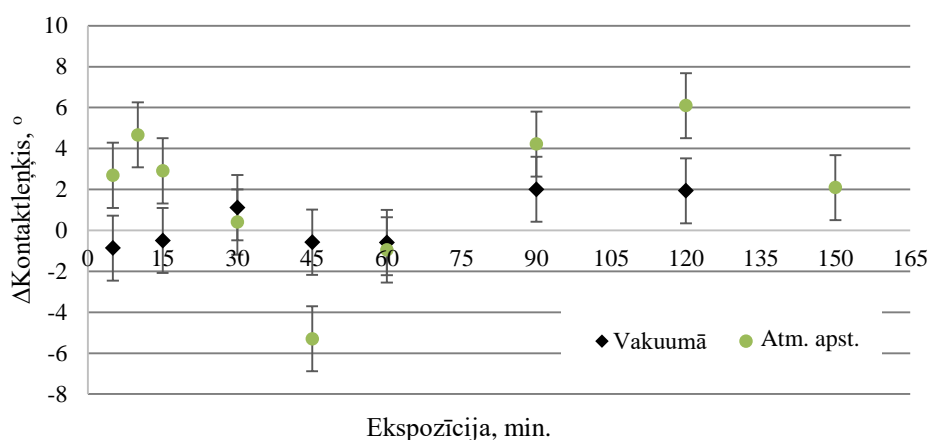
### 2.5.2. Gaisa ietekme uz slapināšanas nodrošināšanu ar UV

Kad vidē, kur uz PMMA materiālu iedarbojas UV starojums, atrodas skābeklis, reakcijas mainās: fotodestrukcijas rezultātā iespējama saišu pārraušana, veidojas radikāļi, un reakcijas var ievērojami atšķirties skābekļa klātbūtnē [7].

PMMA fotooksidēšanas laikā uz virsmas var veidoties -OH grupa, kas pēc savas dabas ir hidrofila, līdz ar to mainās polimēra virsmas enerģija, kā arī citu sānu grupas koncentrācija [7].

Tika veikti mērījumi, starojot PMMA materiālu gaisa vidē un vakuumā. Pēc 2.10. attēlā redzamā grafika slapināšanas izmaiņas notiek tikai tad, ja apstrāde tiek veikta gaisa vidē (atmosfēras apstākļos). Vakuumā polimēra reakcijas varēja notikt pēc kāda no mehānismiem, kad neveidojas -OH vai citas polāras grupas, redzams, ka, starojot izvēlētajā UV diapazonā (200–400 nm) vakuumā, kontaktleņķim nav izmaiņas.

Lai noteiktu gaisa līdztalību un ietekmi uz slapināšanas izmaiņām, tika veikti mērījumi, kur paraugi tika apstaroti ar Hamamatsu starojuma avotu ar vienādiem ekspozīcijas laikiem – viens paraugs bija novietots vakuumā, otrs atradās atmosfēras apstākļos.



2.10. att. Kontaktlenķa izmaiņas atkarībā no ekspozīcijas, atmosfēras apstākļos un vakuumā.

2.10. attēls demonstrē to, kā, apstarojot paraugus vakuumā un atmosfēras jeb istabas apstākļos, kontaktlenķa izmaiņas atšķiras no izmaiņām gaisa ietekmē. Eksperimenta rezultātā secināts, ka turpmākie pētījumi jāveic atmosfēras apstākļos, jo vakuuma apstākļos kontaktlenķa izmaiņas nav uzskatāmas par nozīmīgām (rezultāti uzskatāmi par nemainīgiem izkliedes robežās). Arī atmosfēras apstākļiem jābūt nemanīgiem (temperatūra  $23 \pm 3$  °C, relatīvais mitrums 20–55 %).

### 3. REZULTĀTI. UV IETEKME UZ PMMA VIRSMAS ĪPAŠĪBĀM

Atbilstoši trešajam definētajam uzdevumam (tālāk tekstā), eksperimentāli izpētīta UV ietekme uz PMMA virsmu.

3. Eksperimentāli izpētīt UV iedarbību uz PMMA virsmas elektrisko potenciālu, ķīmisko sastāvu un morfologiju, kas ietekmē slapināšanas īpašību.

Visām virsmas pārbaudes metodēm 3.1., 3.2. un 4.1. apakšnodaļās, izņemot XPS metodi, noteikta rezultātu izmaiņa starp neapstarota un apstarota parauga virsmas mērījumiem –  $\Delta x$ .

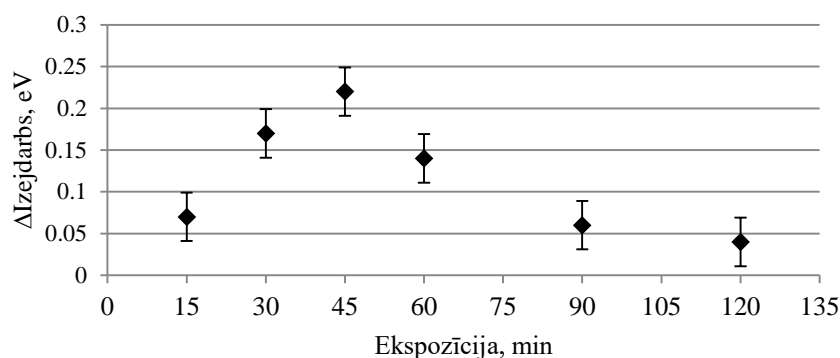
$$\Delta x = x_i - x_0, \quad (3.1.)$$

kur

$x_i$  – mērījums pēc apstarošanas;

$x_0$  – mērījums neapstarotam paraugam.

### 3.1. PMMA fotoelektronu emisija, slāpināšana un virsmas enerģija



3.1. att. Izejdarba izmaiņa atkarībā no starošanas ekspozīcijas.

3.1. attēlā parādīta izejdarba (minimālais darbs, kas elektronam jāveic, lai emitētu) atkarībā no UV ekspozīcijas.

Lai noteiktu izejdarbu, tika izmantota fotoemisijas strāvas vispārzināmā formula (3.2.):

$$I = A(h\nu - \varphi)^m, \quad (3.2.)$$

kur

$I$  – fotoemisijas intensitāte;

$A$  – koeficients, kas raksturo elektronu stāvokļu blīvumu;

$m$  – indekss, kas raksturo elektronu pārejas;

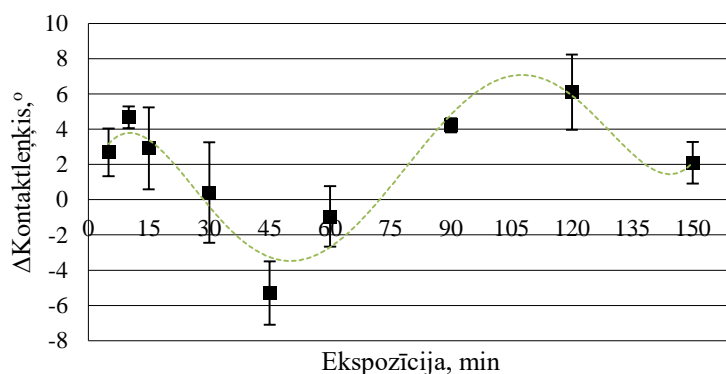
$\varphi$  – elektronu izejas darbs, eV;

$h\nu$  – starojuma fotonu enerģija, eV ( $h\nu > \varphi$ ).

Elektronu izejdarba noteikšanas secība ir aprakstīta promocijas darba 2.4.1. nodaļā.

Izejdarbs nelineāri mainās, palielinot UV iedarbības laiku (3.1. attēls). Izejdarba palielināšanās liecina par to, ka virsma kļūst negatīvāk lādēta. Ja virsma kļūst negatīvāk lādēta, arī UV ierosinātajam elektronam ir vajadzīga lielāka enerģija, lai nokļūtu no pamata stāvokļa (*ground state*) materiāla virsmas slānī. Izejdarba izmaiņa var liecināt par OH grupas veidošanu uz virsmas [26] vai citu procesu. Izejdarba izmaiņu ekstrēms novērojams pie 45 minūšu ekspozīcijas.

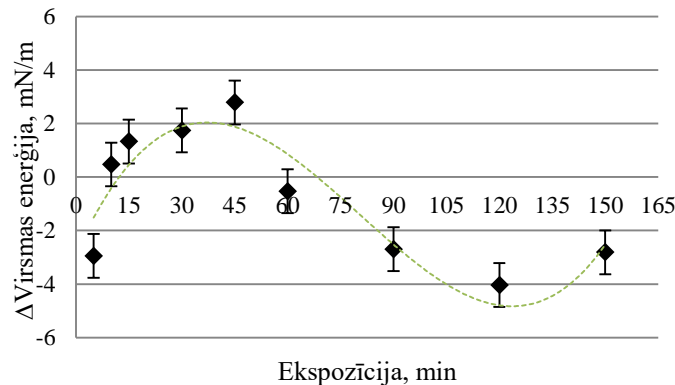
Pētot PMMA slāpināšanu, konstatēti kontaktleņķa izmaiņu (3.1.) ekstrēmi pie 5, 45 un 120 starošanas minūtēm (3.2. attēls). Šāda uzvedība korelē ar izejdarba izmaiņām 3.1. attēlā un virsmas enerģijas izmaiņām atkarībā no ekspozīcijas 3.3. attēlā.



3.2. att. Slāpināšanas kontaktleņķa izmaiņa atkarībā no ekspozīcijas.



Līdz šim lielākās izmaiņas uz PMMA virsmas (slapināšana un izejdarbs) novērotas pie starošanas ekspozīcijām 15, 45 un 120 minūtes, tāpēc turpmāk tiks izskatīta šo starošanas laiku ietekme uz PMMA materiālu.



3.3. att. Virsmas enerģijas izmaiņa atkarībā no ekspozīcijas.

Virsmas enerģija aprēķināta, balstoties uz kontaktleņķa mērījumiem pēc Janga-Laplasa metodes[71], izmantojot *OWRK* vienādojumu (3.3.), kas nosaka, ka šī enerģija var tikt sadalīta divās komponentēs – dispersajā un polārajā. Polārās komponentes palielināšanās atbilst materiāla virsmas hidrofilās dabas pieaugumam [77]

$$\sigma_s = \sigma_s^D + \sigma_s^P, \quad \sigma_l = \sigma_l^D + \sigma_l^P, \quad (3.3.)$$

kur

$\sigma_s$  un  $\sigma_l$  – attiecīgi cietvielas un šķidruma virsmas brīvā enerģija,  $\text{mJ/m}^2$ ;

$\sigma_s^D$  un  $\sigma_l^D$  – attiecīgi cietvielas un šķidruma virsmas brīvās enerģijas dispersā komponente,  $\text{mJ/m}^2$ ;

$\sigma_s^P$  un  $\sigma_l^P$  – attiecīgi cietvielas un šķidruma virsmas brīvās enerģijas polārā komponente,  $\text{mJ/m}^2$ .

Cietvielas virsmas brīvo enerģiju nosaka, izmantojot taisnes vienādojumu:

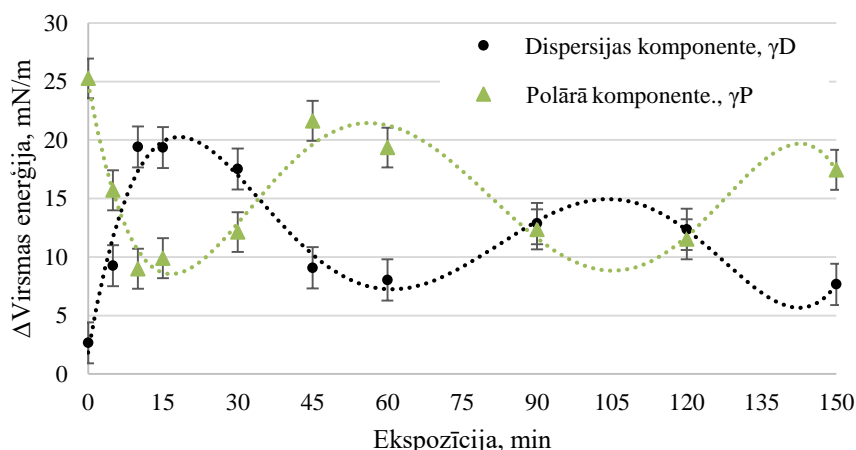
$$y = ax + b \quad (3.4.)$$

kur

$$y = \frac{1 + \cos \theta}{2} \cdot \frac{\sigma_l}{\sqrt{\sigma_l^D}}, \quad x = \sqrt{\frac{\sigma_l^P}{\sigma_l^D}}, \quad (3.5.)$$

$$a = \sqrt{\sigma_s^P}, \quad b = \sqrt{\sigma_s^D}. \quad (3.6.)$$

Ievietojot vienādojumos (3.5.) izmantoto šķidrumu raksturojošās  $\sigma_l$ ,  $\sigma_l^D$  un  $\sigma_l^P$  vērtības un mērījumos iegūtās kontaktleņķa vērtības, var iegūt punktus, kas pieder taisnei (3.4.), un pēc vienādojumiem (3.6.) atrast cietvielu raksturojošās  $\sigma_s^D$  un  $\sigma_s^P$  vērtības.



3.4. att. Polārās un dispersijas komponentu izmaiņas atkarībā no ekspozīcijas.

3.4. attēlā polārās un dispersijas komponentu uzvedības liek secināt, ka lielākais īpatsvars līdz 45 apstarošanas minūtei efekta ierosināšanā ir dispersijas komponentei, bet, apstarojot ilgāk, polārajai komponentei (virsmas enerģijas ekstrēmi 3.3. attēlā). Var secināt, ka pēc apstarošanas ar UV, iespējams, PMMA materiālā tiek ierosināti divi dažādi mehānismi. Līdz 45 apstarošanas minūtei tā var būt -OH grupu piesaistīšana, savukārt pēc 60 minūšu apstarošanas – C=O. Līdz ar to virsma kļūst vairāk hidrofoba vai hidrofila atkarībā no apstarošanas režīma (5 minūšu starošana – vairāk hidrofobs, 45 minūšu starošana – vairāk hidrofilis, 120 minūšu – vairāk hidrofobs.)

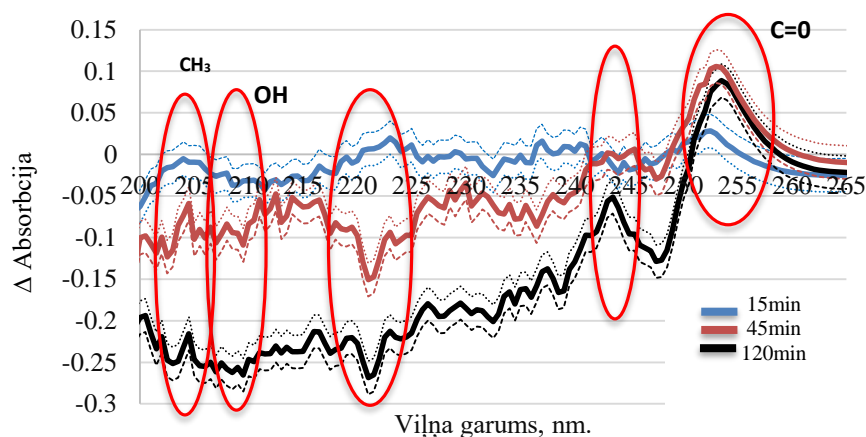
Lietojot acs protēzi, optimālā ir 45 minūšu ekspozīcija, kas rezultējas hidrofilākā virsmā un attiecīgi šķidrums (piemēram, asaru) ilgākā piesaistē protēzes virsmai – labāka slapināšana – mazāka berze starp PMMA virsmu un acs plakstiņu.

### 3.2. PMMA ķīmiskās un morfoloģiskās izmaiņas

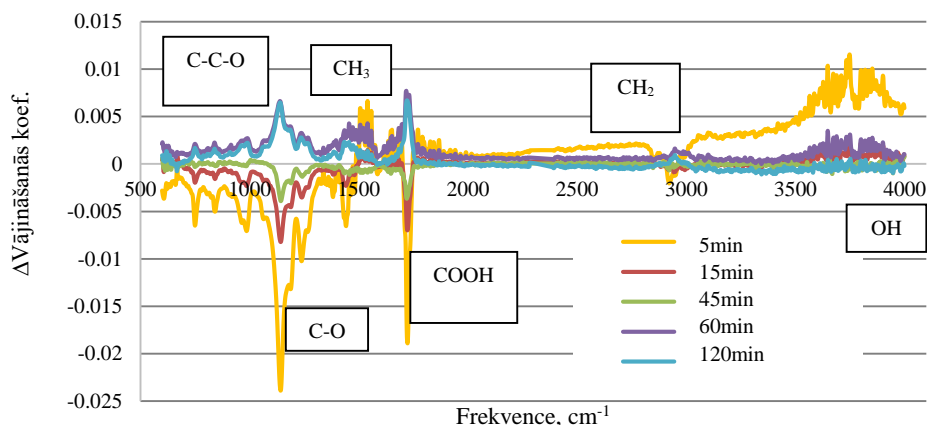
Tika noteikti PMMA spektri pirms un pēc UV ekspozīcijas, izmantojot UV-Vis, FTIR-ATR, XPS metodes, jo katra no tām reģistrē izmaiņas dažādos materiāla dziļumos. Starošana ar UV varētu ierosināt zemu enerģiju pārejas molekulas, bet ierosināto stāvokļu relaksēšana var rezultēties gan ar elektronu pārejām (UV-Vis diapazons), gan ar saišu pārraušanu, gan ar saišu vibrāciju (IS diapazons), gan ar savienojumu piesaisti pie virsmas (XPS), turklāt procesi var notikt secīgi vai vienlaikus dažādā materiāla dziļumā [48]. Reģistrējot UV-Vis absorbcijas spektrus ar 15, 45 un 120 minūšu ekspozīcijām apstarotiem PMMA paraugiem, konstatēti raksturīgie ekstrēmi (3.5. attēls), kas liecina par elektronu pārejām un potenciāla koncentrēšanos virsmā. Ekstrēmi CH<sub>3</sub>, OH un C=O sakrīt ar literatūrā minētajiem ekstrēmiem [26]. Papildus konstatēti divi ekstrēmi (~ 222 nm un ~ 243 nm), kas nav identificēti literatūrā.

3.6. attēlā atkārtojas iepriekš konstatētā nelineārā tendence atkarībā no UV ekspozīcijas. Redzams arī, ka virsmas elektriskā potenciāla izmaiņas korelē ar vājināšanās koeficienta izmaiņām.

Mainās funkcionālo grupu koncentrācija, izmaiņas novērojamas pie tām pašām ekspozīcijām kā izejdarba un slapināšanas izmaiņas. Rezultāti vēlreiz apstiprina, ka izmaiņas varētu norisināties pēc atšķirīgiem mehānismiem – viena veida mehānisms 5, 15 un 45 minūšu ekspozīcijām, cita veida mehānisms – pie 60 un 120 minūšu ekspozīcijām.



3.5. att. UV-Vis PMMA spektra izmaiņas atkarībā no ekspozīcijas.



3.6. att. PMMA materiāla FTIR-ATR caurlaidības spektra izmaiņas atkarībā no ekspozīcijas.

Notiek izmaiņas pie noteiktām frekvencēm, piemēram:

- 3437, 1641  $\text{cm}^{-1}$  -OH grupas saišu stiepes un lieces vibrācijas – vislielākās izmaiņas 45 minūšu starošanas režīmā – vislielākās izmaiņas virsmas enerģijas un kontaktlenča rezultātos;
- 2990–3050  $\text{cm}^{-1}$  – C-H saites stiepes vibrācijas –CH<sub>2</sub>- -CH<sub>3</sub>- grupām;
- 1732  $\text{cm}^{-1}$  – karboksilgrupas -COOH klātbūtne, C=O stiepes vibrācija;
- 1395–1444  $\text{cm}^{-1}$  – deformācijas vibrācija C-H saitei -CH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub> grupai;
- 1150–1250  $\text{cm}^{-1}$  – C-C-O- saites simetriskas stiepes vibrācijas;
- 1040–1260  $\text{cm}^{-1}$  – C-O-C asimetriskas stiepes vibrācijas;
- 880–960  $\text{cm}^{-1}$  – C-O-C deformācijas [20], [34], [48].

3.7. un 3.8. attēlos redzami PMMA raksturīgie maksimumi un izmaiņas tajos [5], [52]. Maksimumu intensitātes izmaiņas un to nobīde pa x asi demonstrē UV starojuma iedarbību uz šādām saitēm:

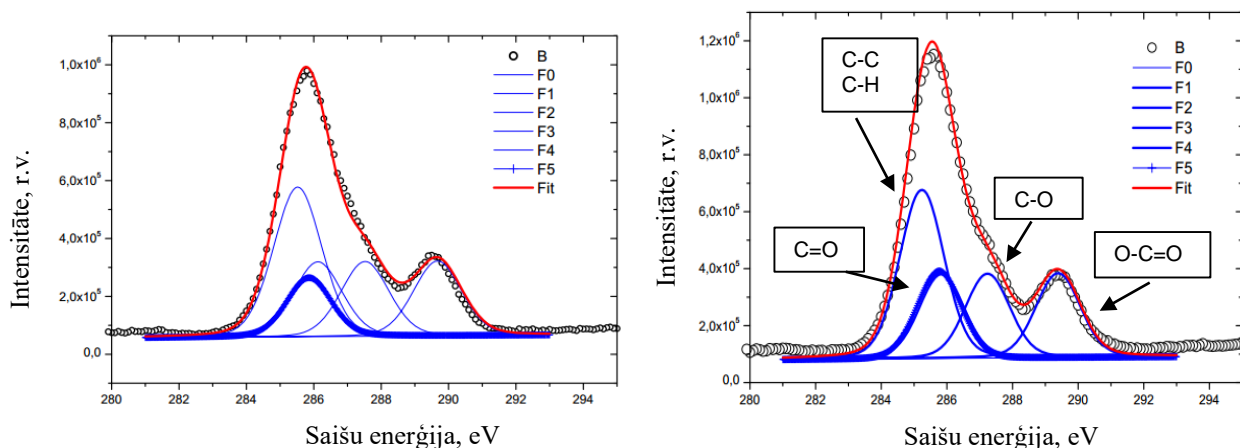
- pie 285 eV → C-H saite, 285,6eV → C-C=O saite. Novērojama saišu koncentrācijas palielināšanās, kas varētu nozīmēt jaunu savienojumu veidošanos uz virsmas;
- 286,7 eV → C-O-C saišu koncentrācijas samazināšanās, 288,8eV → C=O saite nemainīga;
- pie 532,3 eV novērojams papildu pie virsmas piesaistīta skābekļa maksimums, pēc UV starošanas notiek zemlīknes laukuma samazināšanās no 20 % uz 8 %.

Papildus maksimums pie 286 eV parāda estera grupas (polārā grupa) izzušanu pēc UV starojuma.

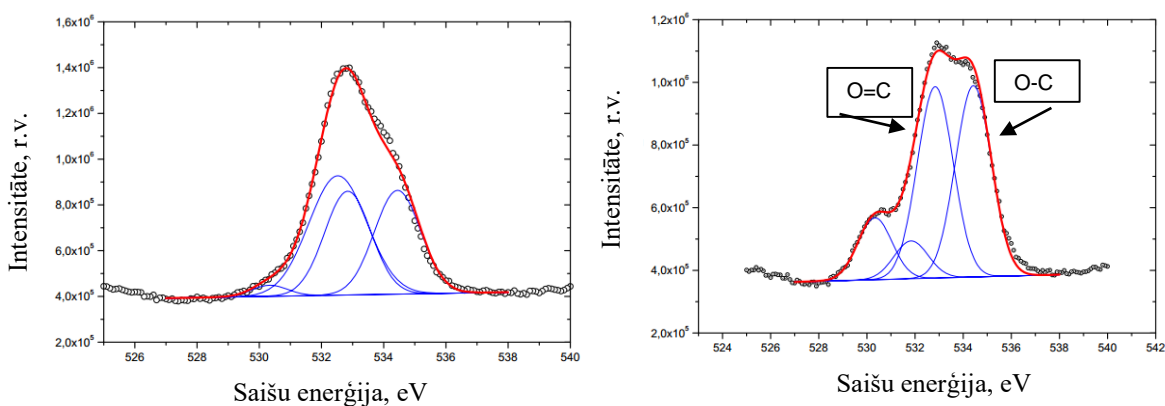
Salīdzinot ar virsmas pārbaudes metožu rezultātiem 3.1. un 3.2. nodaļā, secināts, ka pie 45 minūšu ekspozīcijas samazinās C-O-C saišu koncentrācija, kas nozīmē, ka PMMA sānu grupas varētu būt pārrautas vai atdalījušās (1.5. attēls).

3.1. un 3.2. nodaļā uzrādīto rezultātu kopsavilkums atspoguļots 3.1. tabulā. Tajā ir indicētas PMMA virsmas izmaiņas, kas noteiktas ar dažādam metodēm: UV-Vis, FTIR un XPS.

Pretējas intensitātes UV-Vis un FTIR spektros skaidrojamas ar to, ka, iespējams, sākotnēji notiek destrukcija, kurai seko šķērssaistīšanās ar citām grupām, līdz ar to tā tiek detektēta pie atšķirīgiem viļņu garumiem nekā sākotnējie procesi. Turklāt, notiekot fotooksidācijai, iespējami atšķirīgi procesi, piemēram, pārtrūkstot C-C saitēm, ir iespējami gan C-O, gan C=C oksidēšanās procesi.



3.7. att. PMMA XPS spektrs pirms (pa kreisi) un pēc (pa labi) 45 minūšu ekspozīcijas.



3.8. att. PMMA XPS spektrs pirms (pa kreisi) un pēc (pa labi) 45 minūšu ekspozīcijas.

Tālāk tekstā sniegti iespējamie skaidrojumi notiekošajiem fotoķīmiskajiem procesiem, tomēr nepieciešami papildu pētījumi ķīmijas nozarē.

Starojot PMMA ar UV 5 minūtes, pie virsmas piesaistījies skābeklis no apkārtējās vides, uz PMMA virsmas izveidojot OH grupu, kas detektēta ar FTIR metodi. Izmantojot lielākas ekspozīcijas (15 minūtes un lielākas), OH grupa pie virsmas vairs nav konstatēta (FTIR un UV-Vis). UV-Vis spektros redzama intensitātes samazināšanās, kas liecina par vairāku sekundāru reakciju iespējamību, piemēram, skābekļa vai ūdeņraža atšķelšana, radot brīvas polimēra atomu orbitāles un attiecīgi tālākas reakcijas. Līdz ar to var secināt, ka, palielinot UV ekspozīciju, varētu norisināties atšķirīgi fotoķīmiskie procesi, kas aprakstīti promocijas darba 1.3. nodaļā (1.5. attēls).

Sākumā notiek akrilgrupas šķelšanās  $\text{-COO-CH}_3$ . Otrajā stadijā norisinās pamatvirsknes oksidācija, veidojas  $\text{-CO-}$  vai arī  $\text{COO}$ . Vienlaikus jāsamazinās arī metil  $\text{CH}_3$  grupu koncentrācijai.

Savukārt  $\text{C=O}$  un  $\text{COOH}$  grupas saites pie 5 un 15 apstarošanas minūtēm tiek sarautas (FTIR – stiepes vibrācijas), pie 45 un 120 minūtēm notiek jaunu grupu piesaistīšanās un koncentrēšanās.

Saskaņā ar tabulu secināms, ka pie 45 un 120 minūšu ekspozīcijas galveno “ieguldījumu” vairāk hidrofilā virsmā dod  $\text{C=O}$ ,  $\text{COOH}$  grupu koncentrēšanās uz virsmas un  $\text{CH}_3$  grupu atšķelšanās.

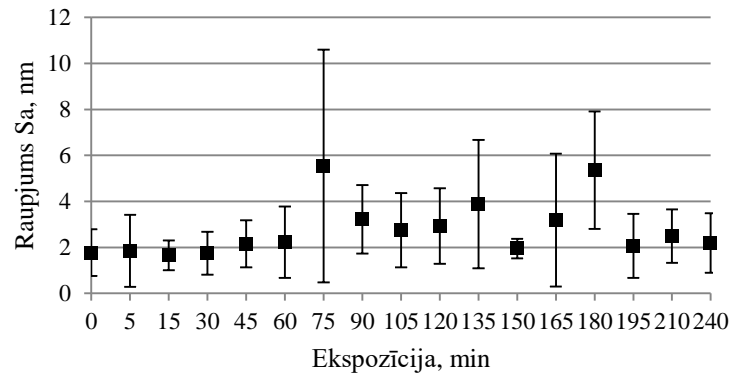
3.1. tabula

Pētījumu rezultātu kopsavilkums

Ekspozīcija, min->	UV-Vis			FTIR					XPS
	15	45	120	5	15	45	60	120	45
OH	v	vv	vvv	^^^	^	^	^	—	
$\text{C=O}$ , $\text{COOH}$	—	^	^	vvv	vv	v	^^	^^	—
$\text{CH}_3$	—	v	vv	v	—	—	^	^	
$\text{C-O-C}$				vvv	vv	v	^^	^^	v
$\text{C-C-O}$				vvv	vv	v	^^	^^	^
$\text{CH}_2$				vv	—	—	^	^	^
$\text{C-O}$				vvv	vv	v	^^	^^	
Kontakleņķa izmaiņa, delta	^^	vv	^^		^^	vv		^^	vv
Virsmas enerģijas izmaiņa, delta	—	^^	vv	vv	—	^^		vv	
Polārās komp.izmaiņa, delta	vv	^^	vv	^^^	vv	^^		vv	
Dispersijas komp.izmaiņa, delta	^^	vv	^^	vvv	^^	vv		^^	

v – vismazākās, vv – vislielākās izmaiņas, noteiktas pēc spektru maksimumu intensitātes samazināšanās. Ar zaļu atzīmēta vairāk hidrofila virsma, ar oranžu – vairāk hidrofoba virsma.

Izmantojot AFM puskontakta metodi, veikts pētījums par virsmas raupjuma izmaiņām (pēc 3.1. formulas) atkarībā no ekspozīcijas (3.10. attēls). Noteikts, ka, izmantojot ekspozīcijas līdz 60 minūtēm, virsmas raupjums nemainās un šo metodi var izmantot acu protēžu virsmas modifikācijai.



3.9. att. Virsmas raupjums atkarībā no ekspozīcijas.

Parametrs Sa iegūts pēc formulas un raksturo virsmas vidējo absolūto novirzi [4] pēc formulas:

$$Sa = \frac{1}{A} \iint_A |Z(x,y)| dx dy \quad (3.7.)$$

3.10. att. Vidējās absolūtās novirzes attēlojums.

kur

$Z(x,y)$  – funkcija, kas reprezentē vidējo virsmas augstuma attiecību pret atbilstošāko plakni *function*;

$A$  – virsmas laukums.

#### 4. PMMA SLAPINĀŠANAS REGULĒŠANAS METODES REŽĪMI APSTAROŠANAI AR UV

Atbilstoši ceturtajam un piektajam definētajam uzdevumam (tālāk tekstā), ir noteikti un optimizēti slāpīnāšanas regulēšanas metodes režīmi, kas nodrošina lielākās iespējamās slāpīnāšanas izmaiņas, starojot PMMA atmosfēras apstākļos 200–400 nm diapazonā ar 200 W dzīvsudraba-ksenona lampu.

4. Izstrādāt PMMA virsmas slāpīnāšanas regulēšanas metodi, izmantojot UV.

5. Novērtēt izstrādātās PMMA slāpīnāšanas regulēšanas metodes ekonomisko efektivitāti lietošanai acu protēzēm.

Pētījumu rezultātā noteikti metodes režīmi, kas nodrošina slāpīnāšanas izmaiņas:

1. izmantot UV lampu ar parametriem – dzīvsudraba-ksenona lampa;
2. starošanas nosacījumi:
  - PMMA apstrāde – US vannā destilētā ūdenī;
  - atmosfēras apstākļi – mitrums 20–55 %, temperatūra 23±3 °C;
  - starošanas laiks līdz 60 minūtēm;
  - attālums līdz objektam – 40 cm vai mazāk, ja tiek nodrošināta starojuma intensitāte uz virsmas 17,5 W/m<sup>2</sup>;
  - ekspozīcija:
    - hidrofilai virsmai – 45 minūtes;
    - hidrofobai virsmai – 5–15 minūtes;
3. lietošanas laiks līdz atkārtotai apstarošanai – 20 dienas;
4. stabilākie PMMA glabāšanas apstākļi – stikla traukā.

Izstrādātās metodes ekonomiskais novērtējums un salīdzinājums ar protēzes nomaiņu uzrādīts tālāk tekstā. Tiek pieņemts, ka metode tiktu lietota protezēšanas kabinetā. Metodes, kurās izmantoti specifiski apstākļi – plazma vai vakuums, ķīmiskās vai bioloģiskās metodes – netiek apskatītas, jo ietver komplikētas iekārtas, kurām nepieciešams pielāgot telpas, apmācīt personālu, kas praksē radītu lielus sarežģījumus.

- 1) **Variants A: protēzes maiņa reizi 1,5 gados, kopā 1050 EUR**
  - a) vizīte pie speciālista (mērījumu noņemšana) – 25 EUR
  - b) acs protēzes izgatavošana – 1000 EUR
  - c) vizīte pie speciālista (pielaikošana) – 25 EUR
- 2) **Variants B: acs protēzes apstarošana ar UV reizi mēnesī, nosūtot un saņemot protēzi pa pastu, kopā 216 EUR par visām apstarošanām 1,5 gada laikā**  
 Vienas acu protēzes vienas apstarošanas reizes izmaksas:

$$\frac{2800(a) + 120(c) + 3780(d)}{3200(b)} = 2,09 \text{ EUR} \quad (4.1.)$$

Ar uzcenojumu (50 %), sūtīšanas izmaksām un iepakojumu aptuvens novērtējums ir **6 EUR** par vienas protēzes vienreizēju apstarošanu ar UV. Kopā 18 mēnešu laikā nepieciešamas 18 atkārtotas apstarošanas, līdz ar to kopējās izmaksas ir 18 · 6 = 108 EUR. Summa tiek reizināta ar 2, lai ietvertu administratīvās izmaksas (telpu īre, amortizācija u. c.) ar lielu rezervi. Gala izmaksas ir 216 EUR.

- (a) Aprīkojums un tā kopējās izmaksas, kopā 2800 EUR (UV starošanas iekārta 1500 EUR, UV lampa 600 EUR, gaismas vads 300 EUR, statīvs 100 EUR, US vanna 200 EUR, antistatiskās salvetes 50 EUR, protēzes turētājs 50 EUR. Cenas noteiktas pēc šā brīža pieejamās informācijas interneta resursos ar rezervi [28], [29]).
- (b) UV lampas kapacitātes novērtējums: kopā iespējams apstarot 4000 acu protēžu bez lampas nomaiņas, vienlaikus starojot vienu protēzi ar 45 minūšu ekspozīciju. UV lampas darbības laiks 3000 stundas – ((3000 st · 60 min)/45 min) = 4000 protēzes, tomēr šis daudzums ir samazināts uz 3200 protēzēm, ņemot vērā 2.2. nodaļā uzrādīto UV lampas intensitātes samazināšanos atkarībā no darba stundām. Vienā dienā deviņas protēzes – ((8 st · 60 min)/45 min) = ~10,6 protēzes (samazināts uz deviņām protēzēm,

ņemot vērā 5 minūšu apstrādi US vannā u. c. sīkas darbības). Vienā mēnesī 180 protēzes – ar vienu UV lampu pietiek aptuveni 20 mēnešiem jeb vienam gadam un astoņiem mēnešiem, ņemot vērā iespējamus remontus, vienas UV lampas darbības laiks tiek novērtēts – 18 mēneši jeb 1,5 gads.

- (c) UV starošanas UV starošanas iekārtas enerģijas patēriņš, kopā 120 EUR (1 kWh maksa – 0,2 EUR; 3000 kWh izmaksa = 0,2 kW · 0,2 EUR · 3000 = 120 EUR).
- (d) Darbaspēka izmaksas – 14 h/mēn (~ 40 min/diena) – 210 EUR/mēn – 3780 EUR/18 mēn. Tajā skaitā UV lampas apkope, protēzes tīrīšana, iepakojšana un nosūtīšana.

#### 4.1. Metode – praktiskais lietojums

Atbilstoši sestajam definētajam uzdevumam (tālāk tekstā), aprobēti sasniegtie rezultāti.

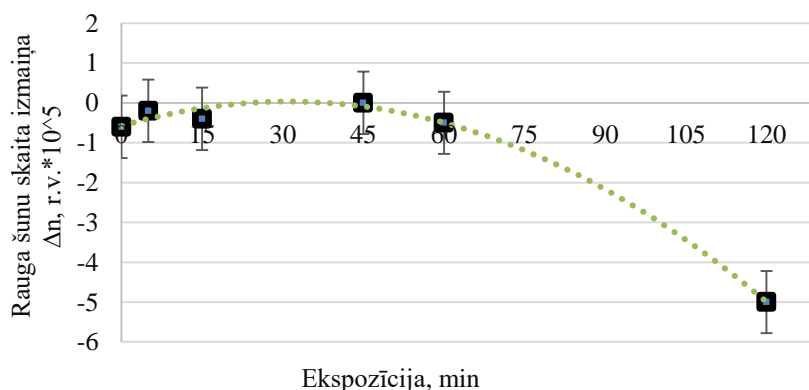
6. Aprobēt sasniegtos rezultātus, noskaidrojot ar UV sasniegtās slāpināšanas ietekmi uz mikroorganismu piesaisti un nanopārklājumu virsmas elektriskā potenciāla inducēšanu.

##### 4.1.1. Virsmas bakteriālais piesārņojums

Laika gaitā pasliktinoties slāpināšanai, rodas sausās acs sindroms. Šī sindroma gadījumā acs dobumā vieglāk iekļūst raugi no apkārtējās vides, kas ierosina iekaisumus [40]. Tāpēc pētījuma mērķis bija noskaidrot, vai ar izstrādāto metodi apstarotam PMMA nav paaugstināta rauga šūnu adhēzija. Pētījumā izmantota rauga šūnu adhēzijas imobilizācijas metode [69], kurā adhēziju starp šūnām un virsmu nosaka savstarpējie elektrostatiskie spēki. Šūnas virsmas elektriskais potenciāls mijiedarbojas ar substrāta virsmas elektrisko potenciālu [40]. Rauga šūnām labvēlīga vide ir tad, kad pH rādītājs ir 7 vai ir vāji skāba vide. Karboksilgrupa (COOH) veido skābu vidi, līdz ar to šūnu koncentrācija uz virsmas ir atkarīga no PMMA apstarošanas režīma un sānu grupām, kas veidojas PMMA materiālā [45].

Pētījumā noteikts adhezēto šūnu skaits laukuma vienībā, izmantojot optisko mikroskopu *Leica DM-1000* un attēlu apstrādes programmu ImageJ.

Secināts, ka ekspozīcijas līdz 60 minūtēm (4.1. attēls) neietekmē šūnu piesaisti materiālam – adhezēto rauga šūnu daudzums nepalielinās, līdz ar to slāpināšana tiek saglabāta sākotnējā līmenī un PMMA var tikt izmantots bioloģiskā vidē. Pie 120 minūšu ekspozīcijas novērota rauga šūnu atgrūšana no PMMA, tomēr kontaktleņķa mērījumi pie šīs ekspozīcijas liecina, ka virsma kļūst vairāk hidrofoba, kas ir pretēji vēlamajam efektam.

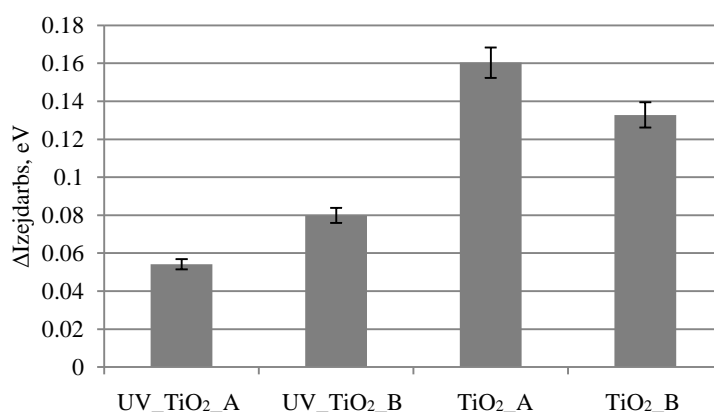


4.1. att. Uz PMMA piesaistīto rauga šūnu skaita izmaiņa atkarībā no ekspozīcijas.

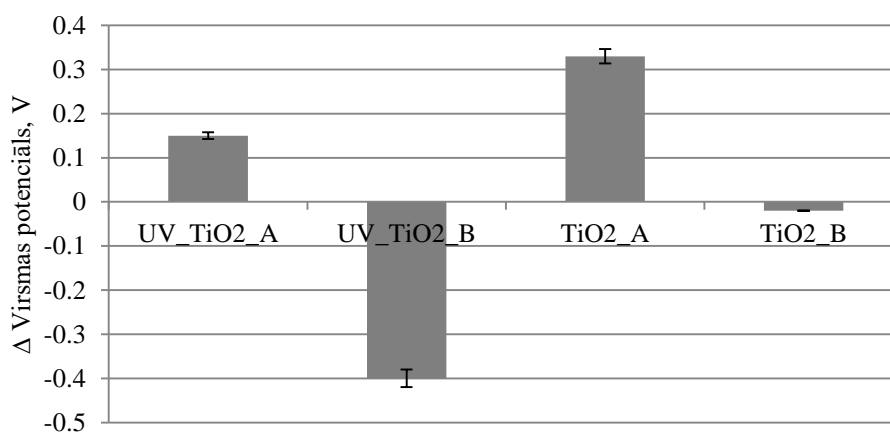


#### 4.1.2. Slapināšanas regulēšana pārklājumu ieguvei

TiO<sub>2</sub> pārklājums ir zināms ar savām labajām biosaderības īpašībām, kā arī paaugstinātu mehānisko izturību [26]. Šis pārklājums ir potenciāli lietojams, lai vēl vairāk uzlabotu virsmas slapināšanu – TiO<sub>2</sub> slapināšanas īpašību ir iespējams regulēt ar UV starojumu, un kontaktleņķa izmaiņas var sasniegt līdz 40 grādu izmaiņu [50]. Sadarbībā ar Tartu Universitātes Fizikas institūtu veikta TiO<sub>2</sub> pārklājuma uznešana uz PMMA. Pētījumā ar TiO<sub>2</sub> uzklāšanu uz PMMA paraugiem tika izmantots TiCl<sub>4</sub> reaģents pie 60 °C. Reaģenta adsorbcijas uzklāšanas secība: 10–10–10–25sekundes. Iegūtais TiO<sub>2</sub> pārklājums 17,5 un 22,4 nm. Detalizētāk pētījuma gaita atspoguļota promocijas darba 2.4.5. nodaļā. Pārklājuma uznešanai izmantota atomāro slāņu uzklāšanas (*atomic layer deposition – ALD*) metode. PMMA materiāla apstarošana ar izstrādāto metodi ietekmē TiO<sub>2</sub> pārklājuma virsmas elektrisko potenciālu, ja starošana īstenota pirms pārklājuma uznešanas (4.2. un 4.3. attēli).



4.2. att. TiO<sub>2</sub> pārklājuma izejdarba izmaiņas ar un bez 5 minūšu UV apstarošanas.



4.3. att. TiO<sub>2</sub> pārklājuma virsmas potenciāla izmaiņas ar un bez 5 minūšu UV apstarošanas.

UV\_TiO<sub>2</sub>\_A – PMMA materiāls, kas sākotnēji apstarots ar UV starojumu, pēc tam pārklāts ar TiO<sub>2</sub> pārklājumu, biezums 17,5 nm.

UV\_TiO<sub>2</sub>\_B – PMMA materiāls, kas sākotnēji apstarots ar UV starojumu, pēc tam pārklāts ar TiO<sub>2</sub> pārklājumu, biezums 22,4 nm.

TiO<sub>2</sub>\_A – PMMA materiāls, kas pārklāts ar TiO<sub>2</sub> pārklājumu, biezums 17,5 nm.

TiO<sub>2</sub>\_B – PMMA materiāls, kas pārklāts ar TiO<sub>2</sub> pārklājumu, biezums 22,4 nm.

4.2. attēlā redzams, ka, apstarojot PMMA materiālu ar UV starojumu pirms pārklāšanas, samazinās TiO<sub>2</sub> izejdarbs jeb virsma kļūst pozitīvāk lādēta (UV\_TiO<sub>2</sub>\_A/B un TiO<sub>2</sub>\_A/B).

UV starojums ietekmē gan PMMA, gan TiO<sub>2</sub> pārklājumu.

UV starojums pirms TiO<sub>2</sub> pārklājuma ierosina virsmas potenciāla izmaiņas (4.3. attēls).

- Plānākam TiO<sub>2</sub> slānim – palielina virsmas potenciālu, salīdzinot ar neapstarotu paraugu.
- Biezākam TiO<sub>2</sub> slānim – samazina virsmas potenciālu, salīdzinot ar neapstarotu paraugu.
- Virsmas potenciāls un virsmas izejdarbs jeb potenciāls mainās pretēji.
- UV starojuma ietekme uz TiO<sub>2</sub> pārklājumu pēc ALD uznešanas ir mazāka nekā pirms ALD uznešanas.

## SECINĀJUMI

- 1) Ir izstrādāta PMMA slapināšanas regulēšanas metode, atmosfēras apstākļos inducējot virsmas elektrisko potenciālu ar UV starojumu 200–400 nm diapazonā (ksenona-dzīvsudraba lampa, 200 W).
- 2) PMMA virsmas elektriskais potenciāls ir nelineāri atkarīgs no ekspozīcijas; mainot PMMA virsmas elektrisko potenciālu ar UV, regulējot materiāla ekspozīciju no 5 līdz 120 minūtēm, ir iespējams sasniegt hidrofilas vai hidrofobas materiāla virsmas īpašības, nemainot virsmas morfoloģiju.
- 3) UV ekspozīcija ietekmē PMMA virsmas enerģijas polārās un dispersijas komponentes: 45 minūšu ekspozīcija – slapināšanas izmaiņas noteicošā ietekme ir polārajai komponentei, 15 minūšu ekspozīcija – slapināšanas izmaiņas noteicošā ietekme ir dispersijas komponentei.
- 4) Ar UV apstaroto PMMA sasniegtās slapināšanas īpašības saglabājas 20 dienu pēc apstarošanas, saglabājot materiālu ar vāku aiztaisītā stikla traukā atmosfēras apstākļos: temperatūra  $23\pm 3$  °C, mitrums 20–55 %.
- 5) Apstarošana ar UV ietekmē mikroorganismu piesaisti virsmai; pie ekspozīcijām līdz 60 minūtēm piesaiste nemainās, bet virs 60 minūtēm samazinās. Tas liecina, ka ekspozīcija līdz 60 min nemaina PMMA virsmas mijiedarbību ar mikroorganismiem.
- 6) PMMA apstarošana ar UV ekspozīciju 5 minūtes samazina turpmāk uz PMMA izveidota TiO<sub>2</sub> nano pārklājuma (“*Atomic Layer Deposition*”) virsmas elektrisko potenciālu.
- 7) Ekonomiskais novērtējums liecina, ka izstrādātās metodes lietošanas izmaksas vienai protēzei ir ~4 reizes mazāk nekā tradicionālā pieeja jeb acs protēzes aizvietošana.

## LITERATŪRA

1. Abdallah, W., Buckley, J. S., Carnegie, A. et al. Studies on the Photodegradation of Poly (methyl methacrylate)// International Journal of Basic & Applied Sciences IJBAS-IJENS – 2012. – Vol.6(1) – pp. 44–61.
2. Ackermann, J., Juda, M., Hirsch, D. Polymethyl Methacrylate (PMMA)// Kunststoffe International – 2014. – Vol. 10 – pp. 59–64.
3. Agilent technologies / Internets. – <http://www.agilent.com/search/?Ntt=uv-vis%20tutorial> [skatīts 10.08.2016.]
4. Area Roughness Parameters / Internets. – <http://www.keyence.com/ss/products/microscope/roughness/surface/parameters.jsp> [skatīts 22.07.2016.]
5. Artyushkova, K., Wall, B., Koenig, J. Direct correlation of x-ray photoelectron spectroscopy and Fourier transform infrared spectra and images from poly (vinyl chloride)/poly(methyl methacrylate) polymer blends// Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films – 2001. – Vol. 19 (6) – p. 2791.
6. Atomic Layer Deposition. University of Tartu / Internets. – <http://www.fi.ut.ee/en/about-institute-0/about-institute/atomic-layer-deposition> [skatīts 16.11.2016.]
7. Bhattacharya, J. Understanding the physics of degradation of polymer solar cells – Iowa: Iowa State University, 2013 – p. 247.
8. Bison International B.V. – AIR MAX® REFILL NEUTRAL 450 G L295 / Internets. – <http://www.bison.net/en/products/639-moisture-absorber/> [skatīts 15.01.2017.]
9. Bracco, G., Holst, B. Surface science techniques – Berlin: Springer Series in Surface Sciences, 2013 – Vol. 51 – p. 620.
10. Butt, H. J., Kappl, M. Physics and Chemistry of Interfaces – Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2003 – p. 361.
11. Chemguide Helping you to understand Chemistry: Instrumental analysis menu: UV-Visible spectroscopy/ Internets. – <http://www.chemguide.co.uk/analysis/uvvisible/beerlambert.html> [skatīts 16.10.2016.]
12. Conforti, P. F., Yingling, Y. G., Garrison, B. J. Computational studies of ultraviolet ablation of poly (methyl methacrylate)// Eighth International Conference on Laser Ablation – 2007. – Vol. 59 – pp. 322–327.
13. Conte, V., Grosswendt, B., Colautti, P. (2013). Track-structure investigations: A supplement to microdosimetry// AIP Conference Proceedings – 2013. – Vol. 1530 – p. 140–147.
14. CostHelper, Inc. consumer information provider / Internets. – <http://health.costhelper.com/glass-eye.html> [skatīts 5.01.2017.]
15. Davis A., Sims D. Weathering of Polymers – Netherlands: Springer Netherlands, 1983 – lpp. 297.
16. Dispersion (non-polar) and polar component values / Internets. – [https://www.accudynetest.com/surface\\_tension\\_table.html](https://www.accudynetest.com/surface_tension_table.html) [skatīts 16.11.2016.]
17. Dispersive and polar parts of the surface energy / Internets. – <http://www.dataphysics.de/2/start/understanding-interfaces/basics/dispersive-and-polar-parts-of-the-surface-energytension/> [skatīts 16.11.2016.]
18. Dorranean, D., Abedini, Z., Hojabri, A. Structural and Optical Characterization of Pmma Surface// Journal of Non-Oxide Glasses – 2009. – Vol. 1 (3) – pp. 217–229.
19. Dūmiņa, M. Rauga šūnu imobilizācija uz PMMA virsmas UV starojuma ietekmē – Rīga: Rīgas Tehniskā universitāte, 2013. – lpp. 45.
20. Ennis, C. P., Kaiser, R. I. Mechanistical studies on the electron-induced degradation of polymers: polyethylene, polytetrafluoroethylene, and polystyrene// Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP – 2010. – Vol. 12 (45) – p. 14884–901.
21. Findl, O. Intraocular Lens Materials and Design// Achieving Excellence in Cataract Surgery – 2009. – pp. 95–108.
22. Glossary of Surface Science Terms / Internets. – <http://www.ramehart.com/glossary.htm> [skatīts 5.01.2017.]
23. Grimme, S., Diedrich, C., Korth, M. Intermolecular Forces: History of Post-Poly Waals Interaction// Angew. Chem.Int. – 2006. – pp. 625.

24. Grīva, A. PMMA materiāla virsmas enerģijas atkarība no ārējiem apstākļiem – Rīga: Rīgas Tehniskā universitāte, 2014. – lpp. 68.
25. Günay, K. A., Theato, P., Klok, H. A. History of Post-Polymerization Modification// Functional Polymers by Post-Polymerization Modification: Concepts, Guidelines, and Applications – Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2012 – pp. 1–44.
26. Hagen, K. (2012). Organic Electronics II: More Materials and Applications. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2012. – pp. 420.
27. Hamamatsu LC-L6 UV light source Brochure. – Aachen: Helmut Singer Elektronik, 2014. – p. 6.
28. Hamamatsu starošanas iekārta LC / Internets. – <http://www.ebay.com/itm/Hamamatsu-Lightning-Cure-LC6-UV-Spot-Light-source-LC5-LC8-other-models-/121859553589> [skatīts 16.02.2017.]
29. Hamamatsu UV lampa / Internets. – <https://www.aliexpress.com/store/product/Hamamatsu-L8251-Mercury-Xenon-lamp-200W-used-for-LC5-LC6-LC8-machine-3000H-made-in-Japan> [skatīts 16.02.2017.]
30. Hansen, F. The measurement of surface energy of polymers by means of contact angles of liquids on solid surfaces// Surface Energy of Polymers – 2004. – pp. 1–12.
31. Hergelová, B., Homola, T., Zaharanová, A. Plasma Surface Modification of Biocompatible Polymers Using Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge// WDS'12 Proc. Contrib. Pap. Part II – 2012. – pp. 128–133.
32. Hoffman, A. S. Surface Modification of Polymers// Chinese Journal of Polymer Science – 1995. – p. 195–203.
33. Holysz, L., Chibowski, E., Terpilowski, K. Influence of ambient humidity on the apparent surface free energy of poly(methyl methacrylate) (PMMA)// Contact Angle, Wettability and Adhesion – 2008. – Vol. 5 – pp. 95–111.
34. Huang, Y., Paul, D. R. Effect of Molecular Weight and Temperature on Physical Aging of Thin Glassy Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) Films// Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics – 2007. – Vol. 45 – pp. 1390–1398.
35. Ishak, B., Thye, J. J., Ali, B. M. Blinking Characteristics and Corneal Staining in Different Soft Lens Materials// International Journal of Medical, Health, Biomedical, Bioengineering and Pharmaceutical Engineering – 2012. – Vol. 6 (12) – pp. 698–702.
36. Ismail, L. N., Zulkefle, H., Herman, S. H. Influence of doping concentration on dielectric, optical, and morphological properties of PMMA thin films// Advances in Materials Science and Engineering – 2012. – pp. 1-5.
37. Israelachvili, J. N. Intermolecular and surface forces// Journal of Chemical Information and Modeling – 2011 – Vol. 53(9) – pp. 1689–1699.
38. Jagannathan, B., Elms, P. J., Bustamante, C. Direct observation of a force-induced switch in the anisotropic mechanical unfolding pathway of a protein// Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America – 2012. – Vol. 109 (44) pp. 17820–17825.
39. Janse, A. H. J. An alternative approach based on microfluidics to study drug metabolism and toxicity using liver and intestinal tissue – Groningen: University of Medical Center Groningen, 2010 – p. 154.
40. Klotz, S., Penn, C. et al. (2000). Fungal and Parasitic Infections of the Eye// Clinical Microbiology Reviews – 2000. – Vol. 13 (4) – pp. 662–685.
41. Kuduma, G. Organiskie polimēri. – Rīga: RPI, 1977. – lpp. 350.
42. Laboratory of X-Ray Spectroscopy. University of Tartu / Internets. – [http://www.fi.tartu.ee/labs/rsl/galerii\\_en.htm](http://www.fi.tartu.ee/labs/rsl/galerii_en.htm) [skatīts 16.11.2016.]
43. Lippert, T. Laser Application of Polymers// Advanced Polymer Science – 2004. – Vol. 168 – pp. 51–246.
44. Lodi, P. C., Bueno, B. S., Zornberg, J. G. Degradation Analysis of Polymeric Geomembranes after Weathering Exposure// Minerva Magazine – 2008. – Vol. 5 (3) – pp. 231–234.
45. Lodish, H., Berk, A., Zipursky, S. et al. Molecular Cell Biology, 4<sup>th</sup> edition. – New York: W. H. Freeman, 2000. – p. 1150.
46. Loeb, G.I., Schrader, M.E. Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications. – New York: Springer Science and Business Media, 1992. – p. 435.

47. Lombardo, M., Lombardo, G., Carbone, G. Intraocular Lens Surface Properties Investigated with Nanometer Scale Resolution Using Atomic Force Microscopy// Causes, Symptoms and Surgery – 2010. – pp. 109–124.
48. Mas Haris, M. R., Kathiresan, S., Mohan, S. FT-IR and FT-Raman Spectra and Normal Coordinate Analysis of Poly methyl methacrylate// Der Pharma Chemica – 2010. – Vol. 2 (4) – pp. 316–323.
49. Michigan State university, department of chemistry. The nature of vibrational spectroscopy / Internets. <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/infrared/irspec1.htm> [skatīts 10.12.2016.]
50. Miyauchi, M., Kieda, N. Reversible wettability control of TiO<sub>2</sub> surface by light irradiation// Surface Science – 2002. – Vol. 511 – pp. 401–407.
51. Molecular Absorption Spectroscopy Lab / Internets. – <http://mas-iiith.vlabs.ac.in/> [skatīts 10.08.2016.]
52. Mukhopadhyay, S., Roy, S. S., D'Sa, R. A. Nanoscale surface modifications to control capillary flow characteristics in PMMA microfluidic devices// Nanoscale Research Letters – 2011. – Vol. 6 (1) – p. 411.
53. Myers, D. Surfaces, Interfaces and Colloids: Principles and Applications, 2nd. – New York: John Wiley & Sons, 1999. – p. 519.
54. Namouchi, F., Jilani, W., Guermazi, H. Thermally stimulated depolarization current and dielectric spectroscopy used to study dipolar relaxations and trap level distribution in PMMA polymer// Journal of Non-Crystalline Solids – 2015. – Vol. 427 – pp. 76–82.
55. Nudac Plastics manufacturer, Nudac PMMA data sheet / Internets. – <http://www.nudac-plastic.com/products/nudac-pmma-polymethylmethacrylate-plastic-sheets> [skatīts 5.01.2017.]
56. Photosynthesis: The Light Reactions: Principles of Spectrophotometry/ Internets. – <http://5e.plantphys.net/article.php?ch=7&id=66> [skatīts 10.12.2016.]
57. Physical Chemistry Laboratory / Internets. – [http://www.tau.ac.il/~phchlab/experiments\\_new/LIF/theory.html](http://www.tau.ac.il/~phchlab/experiments_new/LIF/theory.html) [skatīts 20.01.2017.]
58. Precision polymer optics / Internets. – <http://www.gsoptics.com/transmission-curves> [skatīts 5.01.2017.]
59. Rabek, J. F. Polymer Photodegradation. Mechanisms and experimental methods – Sweden: Springer Science & Business Media, 1995 – p. 597.
60. Romanova, M. Uz ZrO<sub>2</sub>:PbS nanostrukturēto kārtiņu elektronu emisiju balstīta jonizējoša starojuma dozimetrijas metode. – Rīga: Rīgas Tehniskā universitāte, 2015. – lpp. 75.
61. Santaks katalogs / Internets. – <http://www.santaks.lv/index.php?c0=83277&c1=64268&c2=2496&c3=4693> [skatīts 5.01.2017.]
62. Sarstedt katalogs / Internets. – <https://www.sarstedt.com/en/products/laboratory/microbiology/petri-dishes/product/82.1135.500/> [skatīts 5.01.2017.]
63. Schroe, D., Johns, T., Hospital, H. Chemical effects of alkali on polymethylmethacrylate intraocular lenses// Invest. Ophthalmol. Vis. Sci – 1981. – p. 354–357.
64. Science, P., Stickler, M.; Rhein, T., “Polymethacrylates. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. - Berlin: John Wiley and Sons, Inc., 1985. – pp. 28–47.
65. Scolaro, C., Torrisi, L., Cutroneo, M. Wetting ability modifications in biocompatible polymers induced by pulsed lasers// Journal of Physics: Conference Series – 2014. – Vol. 508 – p. 12030.
66. Sigma – Aldrich katalogs / Internets. – <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/br455701?lang=en&region=LV> [skatīts 5.01.2017.]
67. Soda-lime glass typical transmission spectrum / Internets. – [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Soda-lime\\_glass\\_typical\\_transmission\\_spectrum\\_\(2\\_mm\\_thickness\).svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Soda-lime_glass_typical_transmission_spectrum_(2_mm_thickness).svg) [skatīts 9.09.2016.]
68. Sun, X., W. Yang, W., Woolley, A.T. Surface modification of poly(methyl methacrylate) microfluidic devices using thin films with entrapped hydroxypropyl cellulose// 12th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences. – 2008. – pp. 254–256.
69. Techniques of enzyme and whole cell immobilization / Internets. – <http://www.slideshare.net/EasyBiologyClassEBC/enzyme-cellimmobilizationtechniquesppteasybiologyclass> [skatīts 20.01.2017.]
70. TFA, Indoor weather station Thank. Gebrauchsanweisung Instruction Manual. Kat. Nr. 35.1102. – Wertheim: TFA Dostmann GmbH&Co, 2014. – p. 43.

71. Toh, A., Wang, Z. F., Fabrication of embedded microvalve on PMMA microfluidic devices through surface functionalization// Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS – 2008. – p. 267–272.
72. Trefalt, G., Borkovec, M. Overview of DLVO Theory// Laboratory of Colloid and Surface Chemistry, University of Geneva – 2014. – pp. 1–10.
73. Trušele, E. Ar UV starojumu regulētas PMMA virsmas slapināšanas īpašību stabilitāte laikā. – Rīga: Rīgas Tehniskā universitāte, 2013. – lpp. 70.
74. University of Washington Web Server, course materials – Electrostatic stabilization / Internets.– [http://depts.washington.edu/solgel/pages/courses/MSE\\_502/Electrostatic\\_Stabilization.html](http://depts.washington.edu/solgel/pages/courses/MSE_502/Electrostatic_Stabilization.html) [skatīts 16.11.2016.]
75. Vasermanis, E., Šķiltere, D. Statistika I: Mācību līdzeklis. – Rīga: Latvijas Universitāte, 1996. – lpp.78.
76. Wang, G.Q., Gu, H.Q., Peng, X.J. Study on the surface properties of surface modified silicone intraocular lenses// International Journal of Ophthalmology – 2012. – Vol. 5 (1) – p. 84–87.
77. Waugh, D. G., Lawrence, J. Wettability characteristics variation of PMMA by means of CO<sub>2</sub> laser generated surface patterns// ICALEO 2009 - 28th International Congress on Applications of Lasers and Electro-Optics, Congress Proceedings – 2009. – p. 102.
78. Yuan, H., Killelea, D. R., Tepavcevic, S. Interfacial chemistry of poly(methyl methacrylate) arising from exposure to vacuum-ultraviolet light and atomic oxygen// Journal of Physical Chemistry A – 2011. – Vol. 115 (16) – p. 3736–3745.
79. Zan, H. W., Yen, K. H. High photoresponsivity of pentacene-based organic thin-film transistors with UV-treated PMMA dielectrics// Electrochemistry Solid State Letters – 2008. – Vol. 11 (8) – pp. 222–225.
80. Калверт, Д., Питтс, Д. Фотохимия. – Москва: Мир, 1968. – с. 671.
81. Пивоваров, А. П., Гак, Ю. В. Ароматические примеси в полимерах и их влияние на фотохимические превращения// Высокомолек. Соед. – 1971. – Вол. 13 (9) – с. 2110–2119.
82. Рудницкая, Г. Е., Лукашенко, Т. А., Посмитная, Я. С. Физико-химические методы модификации поверхности полиметилметакрилата для микрофлюидных чипов// Физика И Химия Приборостроения – 2014. – Вол. 24 (3) – стр. 22–31.
83. Тарутина, Л., Познякова, Ф. О. Спектральный анализ полимеров. – Ленинград, Химия, 1986. – с. 534.

## PATEICĪBAS

Vēlos pateikties promocijas darba vadītājam profesoram Jurijam Dehtjaram par vadību, konsultācijām, palīdzību rezultātu analīzē, novēroto fizikālo efektu būtības izskaidrošanu.

Liela pateicība profesoriem *Aile Tamme* un *Jaan Aarik* no Tartu Universitātes Fizikas institūta, *Nicolaus Copernicus* universitātei par iespēju veikt eksperimentus, kā arī par sirsnīgo uzņemšanu.

Izsaku pateicību maniem kolēģiem no Biomedicīnas inženierzinātņu un nanotehnoloģiju institūta. Īpašs paldies Marinai Romanovai par darba rediģēšanu un kritiskām piezīmēm, profesoram Aleksejam Kataševam par konsultācijām mērījumu apstrādē, Vinetai Zemītei par motivēšanu.

Liels paldies studentei Aļinai Grīvai par padziļinātiem pētījumiem, studentiem Evitai Trušelei, Ansim Ventiņam, *Tabea Schettler*, Madarai Dūmiņai par ieguldījumu eksperimentālo datu ieguvē.

Pateicība profesoram Sergejam Gaidukovam un Andrejam Krauklim par konsultācijām ķīmijas rezultātu analīzē.

Paldies "RTU P-16" promocijas padomes sekretārei Natālijai Mozgai par konsultācijām darba noformēšanas un nodošanas jautājumos.

Paldies RTU Doktorantūras daļai.

Sirsnīgs paldies manai ģimenei par atbalstu un motivēšanu.