

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Вознесенская А.А.¹ Жданов А.В.¹, Морозов В.В.¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых» (ВлГУ) (600000, г. Владимир, ул. Горького, 87), e-mail:2obk@bk.ru

Модификация поверхности материалов путем нанесения наноструктурных покрытий является наиболее распространенным способом повышения функциональных свойств. В данной работе были нанесены двумя разными методами углеродные покрытия, которые не требовали нагрева полиуретановой подложки: методом лазерного напыления в вакууме и пульверизационным методом нанесения мелкодисперсного коллоидного раствора. Лазерное напыление происходило с использованием двух лазерных систем: иттербиевого волоконного непрерывного лазера и миллисекундной ND 3+ лазерной системы. Пульверизационным методом были нанесены коллоидные растворы с двумя разными порошками: углеродные нанотрубки (УНТ) и высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ). Произведена оценка основных поверхностных характеристик, отвечающих за смачиваемость материала. Для исследования были использованы оптическая микроскопия, растровая электронная и атомно-силовая микроскопия. Из исследуемых образцов, наиболее гидрофобными свойствами обладали покрытия, коллоидного мелкодисперсного раствора ВОПГ нанесенные пульверизационным методом.

Ключевые слова: углерод, наноструктурные покрытия, модификация поверхности, гидрофобность

RESEARCH OF SURFACE PROPERTIES OF CARBON COATINGS

Voznesenskaya A.A.¹, Zhdanov A.V.¹, Morozov V.V.¹,

¹Vladimir State University named after Alexander and Nikolay Stoletovs, Vladimir, Russia (600000, Vladimir, street Gorkogo, 87), e-mail:2obk@bk.ru

Surface modification of materials by applying nanostructured coatings is the most common way to improve the functional properties. In this paper we have applied two different methods of carbon coatings, which do not require heating polyurethane substrate: pulsed laser deposition in a vacuum and the pulverization method of applying fine colloidal solution. Laser deposition occurred with the use of two laser systems: ytterbium-doped fiber laser and continuous millisecond ND 3+ laser system. Spraying method was applied to colloids with two different powders: carbon nanotubes (CNT) and highly oriented pyrolytic graphite (HOPG). The estimation of the main surface characteristics responsible for the wettability of the material. For the study we used optical microscopy, scanning electron and atomic force microscopy. Of the test samples, the most hydrophobic properties of the coated, fine colloidal solution deposited HOPG pulverization method.

Keywords: carbon nanostructured coatings, surface modification, hydrophobicity

Существует большое количество работ, посвященных технологиям получения и исследованию физико-механических свойств различных углеродных покрытий (нанотрубок, нанокомпозитов, алмазоподобных пленок [1-4, 9]). Уникальные свойства углеродных покрытий позволяют использовать их в различных отраслях науки и техники, оптической промышленности, в полупроводниковых устройствах, механических системах в качестве антифрикционных материалов. Помимо уникальных физических свойств, такие покрытия имеют хорошую биологическую совместимость, о чем свидетельствуют многочисленные публикации, посвященные исследованию их биологических свойств.

Углерод является биологически инертным материалом, не вызывает ни токсичных, ни воспалительных реакций. Предполагается хорошая биологическая совместимость углерода с белками плазмы крови и живыми клетками организма человека [5]. Также имеется

возможность получения наноструктурного углерода, по термодинамическим и геометрическим параметрам хорошо согласующихся с определенным типом молекул белков плазмы крови [2]. Таким образом, возможно формирование качественных границ раздела полимер-углеродное покрытие-кровь, что в значительной степени снижает негативное влияние имплантата на организм.

Реакция организма на медицинские изделия зависит от целого ряда физико-химических свойств биоматериалов, а именно гемосовместимость имплантата определяется его поверхностными свойствами: химическим составом, структурой и морфологией. Способы регулирования биологических свойств направлены на изменение свойств поверхности (химический состав, степень гидрофобности, поверхностный заряд, морфология и др.) [4], поэтому модификация поверхности биоматериалов является наиболее распространенным способом повышения гемосовместимости имплантатов [1]. Нанесение покрытий с определенными поверхностными свойствами имеют перспективы для более широкого внедрения в медицинскую практику.

Характер адсорбции во многом определяется гидрофобными взаимодействиями между поверхностью и молекулой белка: чем больше гидрофобность поверхности, тем больше площадь адсорбции [6]. Создание гидрофобных покрытий может быть осуществлено при соблюдении двух условий:

- 1) поверхность должна быть шероховатой с комбинацией рельефа на микро- и наноуровнях;
- 2) материал поверхности должен иметь угол смачивания более 90° [3].

Для получения углеродных покрытий применяют PVD и CVD технологии, из-за термического механизма образования покрытия не все эти методы позволяют наносить качественные покрытия на полимерные подложки. Поэтому в данном исследовании были выбраны методы, не разрушающие поверхность и не требующий нагрева подложки: метод лазерного напыления в вакууме и пульверизационное напыление мелкодисперсного коллоидного раствора.

Цель данной работы заключалась в исследовании поверхностных свойств углеродных покрытий, нанесенных разными методами на полиуретановую подложку с применением оптической, электронно-растровой и атомно-силовой микроскопии.

Материал и методы исследования

Нанесение углеродного покрытия происходило с использованием вакуумной камеры (которая откачивалась турбомолекулярным насосом) и двух лазерных установок: иттербиевого волоконного непрерывного лазера ЛС-02-Т и миллисекундной лазерной системы. Данной методикой получение пленок и покрытий осуществляется путем

конденсации на поверхности подложки продуктов взаимодействия лазерного излучения с материалом мишени в вакууме. Лазерный луч фокусируется (рис.1) на поверхности углеродной мишени - высокорентрированного пиролитического графита (ВОПГ), что приводит к разрушению ее поверхностного слоя. Выпариваемый материал переходит в состоянии плазмы, состоящей из ионов, атомов, кластеров, и осаждается на подложку (полиуретан «Витур-ТМ0533-90»), образуя тонкое покрытие [7].

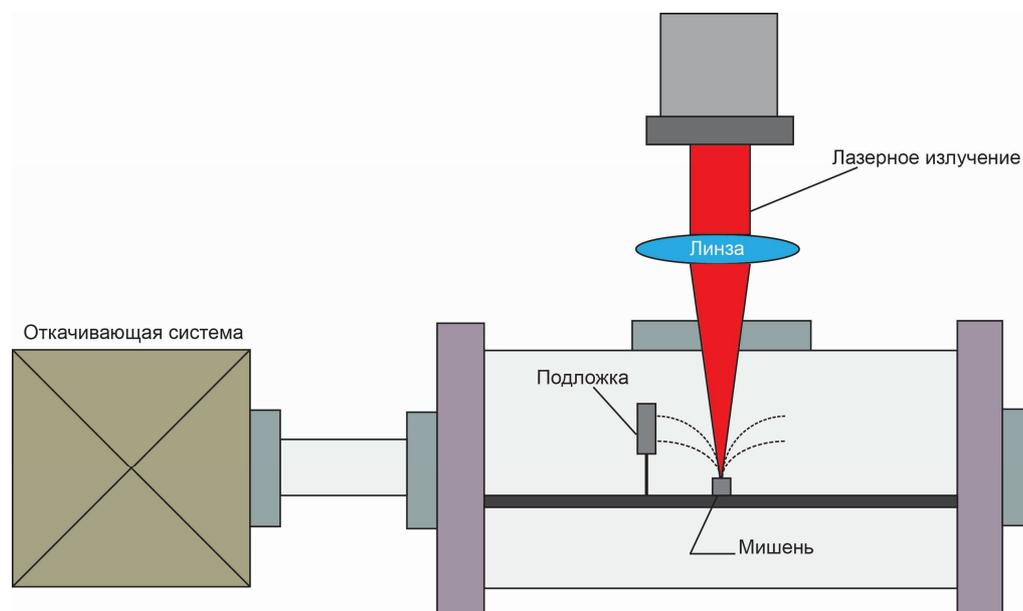


Рис. 1. Схема лазерного напыления в вакууме

Воздействие непрерывного лазерного излучения происходило в течение 5 минут с мощностью 70 Вт, давление в камере составляло $4,6 \cdot 10^{-4}$ мБ, длина волны 1030 нм. Как известно, при лазерном напылении полученные покрытия отличаются большим перепадом по толщине и неоднородностью [8]. Для определения зоны максимально равномерного напыления образцы находились на разном расстоянии от мишени, под различными углами.

Распыление ВОПГ мишени импульсным лазером осуществлялось при 4,5 Дж энергии в течение 400 импульсов, длина волны 1064 нм, при давлении в камере $4,6 \cdot 10^{-4}$ мБ. Полиуретановые подложки так же были расположены на разных расстояниях для определения зоны равномерного напыления.

Коллоидные растворы для нанесения пульверизационным методом готовились двумя способами:

- 1) Раствор, полученный лазерной абляцией с помощью фемтосекундного лазера ТЕТА-10 с Yb:KGW активной средой («Авеста», г. Троицк) путем воздействия на графитовую мишень сфокусированного фемтосекундного лазерного излучения (рис.2), и попаданием выбитых частиц материала в жидкую среду.

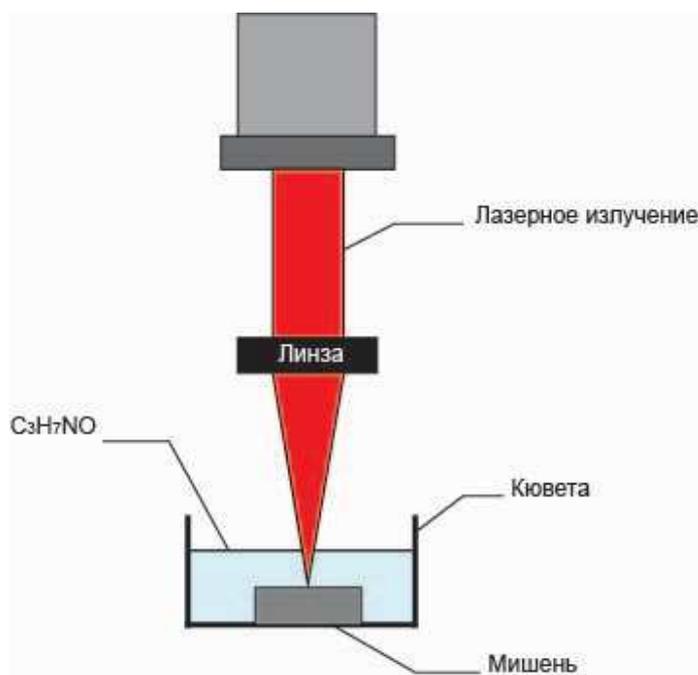


Рис. 2. Схема лазерной абляции в жидкости

2) Раствор, полученный путем растворением двух порошков (углеродные нанотрубки (УНТ) и мелкодисперсный ВОПГ) в специальном растворителе в пропорциях 1:10. Производилась селекция частиц ВОПГ путем мелкой фильтрации (размер ячеек 150, 75, 35, 15 и 10 мкм). Раствор в течение 24 часов стоял в вертикально закрепленной колбе, что позволило осадить более крупные частицы. Размер частиц в верхней части сосуда составлял не более 1 мкм.

Полученные растворы нанесли на поверхность полиуретана с помощью пульверизатора при следующих условиях: расстояние от сопла до подложки 150 мм, диаметр распыляемого пятна 45 мм, рабочее давление 0,5-2 атмосферы, диаметр сопла 0-150 мкм, температура рабочей среды 22°C.

Структурная оценка полученных покрытий проводилась методом растровой электронной микроскопии на приборе Quanta 200 3D (FEI Company, Нидерланды).

Шероховатость поверхности осажденных слоев определялась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью зондовой нанолаборатории ИНТЕГРА Спектра (NT-MDT, Россия, г. Зеленоград). Коэффициент шероховатости R_z рассчитывался по стандартной методике: по 10 точкам как среднее арифметическое абсолютных значений отклонений высоты 5 самых высоких и 5 самых глубоких точек от средней линии профиля поверхности [4]. Коэффициент шероховатости рассчитывается по формуле:

$$R_z = \frac{\sum_{i=1}^5 |y_{pmi}| + \sum_{i=1}^5 |y_{vmi}|}{5}, \quad (1)$$

где Rz – сумма средних абсолютных значений высот пяти наибольших выступов профиля и глубин пяти наибольших впадин профиля в пределах базовой линии; $urmi$ – высота i -го наибольшего выступа профиля; $uvmi$ – глубина i -й наибольшей впадины профиля.

Поверхностное натяжение на границе раздела фаз вещества и воды является мерой интенсивности межмолекулярного взаимодействия. Чем выше гидрофильность вещества, тем ниже поверхностное натяжение. Гидрофильность и гидрофобность поверхности, а в нашем случае покрытия, оценивается краевым углом смачивания θ . Этот угол измеряется между поверхностью и каплей воды. Определение угла смачивания производилось на оптическом микроскопе (увеличение: max 100x20, min 8x3, разрешение – 1600x1200) с последующей обработкой изображения в программе Altami Studio, где имеется возможность определения геометрических характеристик исследуемых объектов.

Покрытие графита, нанесенное непрерывным лазером (рис. 3), легло периодически холмистой структурой. Краевой угол смачивания равен 87° . Коэффициент шероховатости рассчитывался согласно формуле (1) и составил: $Rz=1,79$ мкм.

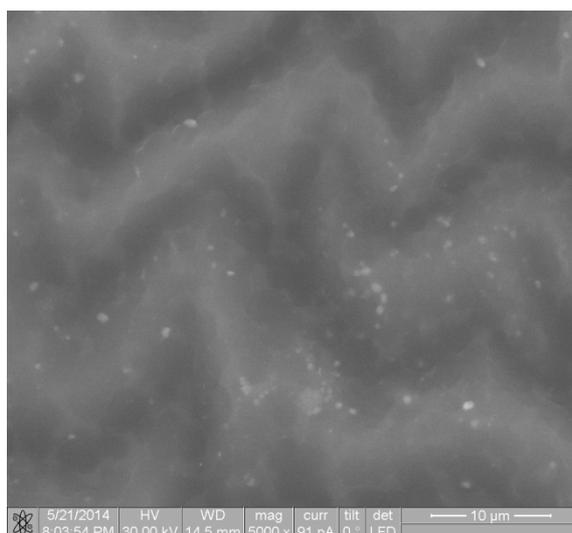


Рис. 3. РЭМ-изображение покрытия ВОПГ, нанесенного непрерывным лазерным излучением

Покрытие ВОПГ, распыленное импульсным лазером, получилось хрупкое, на поверхности наблюдается большое количество хаотично распределённых, отшелушивающихся чешуек, образованных из-за низкой адгезии покрытия к материалу подложки, это обусловлено толщиной и площадью покрытия. Угол смачивания составил 71° . Коэффициент шероховатости рассчитать не удалось по причине повышенной шероховатости, исследование грозило поломкой зонда.

Покрытие мелкодисперсного ВОПГ, нанесённого пульверизационным методом, представляет зернистую структуру (рис. 4), размер частиц от 82 до 108 нм. Угол смачивания – 94° (рис. 5). Коэффициент шероховатости – 192 нм. Благодаря растворителю частицы проникают в поверхностный слой полиуретана, обеспечивая тем самым высокую адгезию

покрытия с подложкой. Поэтому покрытие становится таким же пластичным, как и полимерная подложка, чем не отличаются покрытия, нанесенные лазерным напылением.

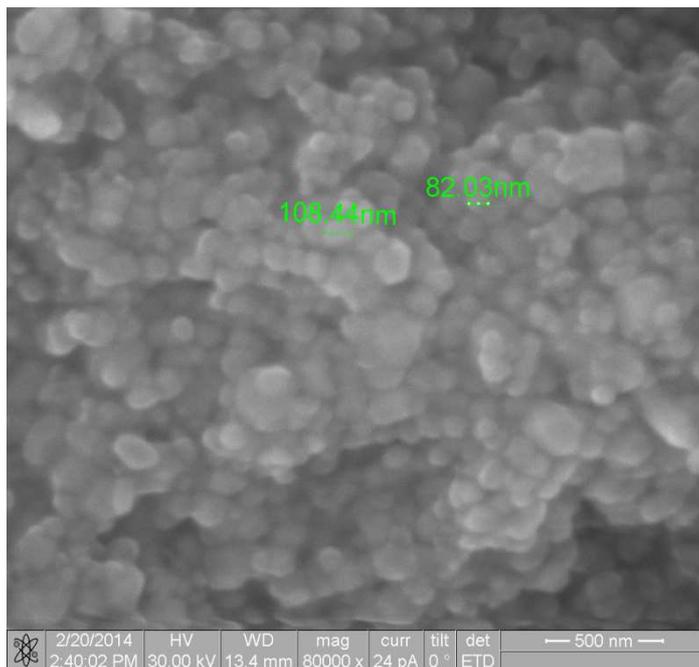


Рис. 4. РЭМ-изображение покрытия ВОПГ, нанесенного пульверизационным методом

Покрытие коллоидного раствора УНТ: шероховатость – 786 нм, краевой угол смачивания – 65°. Графитовое покрытие из коллоидного раствора, полученного лазерной абляцией: шероховатость – 25,1 нм, краевой угол смачивания – 61°.

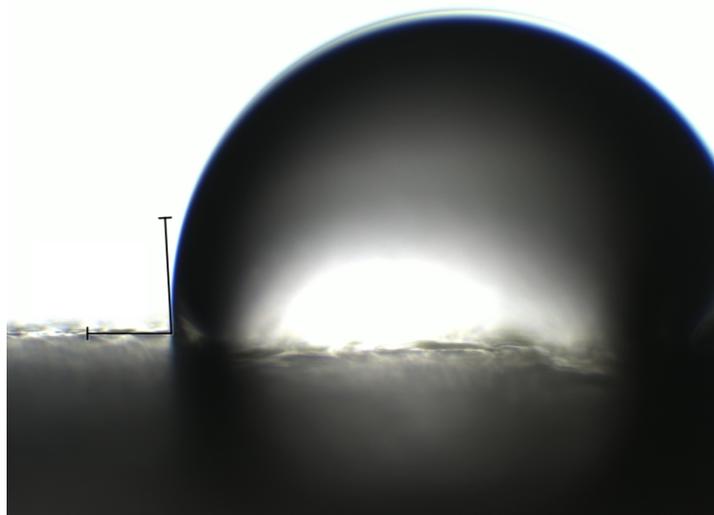


Рис. 5. Измерение угла смачивания покрытия, нанесенного пульверизационным напылением коллоидного раствора ВОПГ

Таблица 1

Параметры полученных покрытий

	Коэфф. шероховатости, Rz [нм]	Краевой угол смачивания, θ [град.]

Полиуретановая подложка	152	57
Лазерное напыление в вакууме		
ВОПГ(непрерывн.)	179	87
ВОПГ (миллисек.)	-	71
Пульверизационное напыление коллоидного раствора		
Углеродные нанотрубки	786	65
ВОПГ (лазерная абляция)	25	61
ВОПГ	192	94

Заключение

В работе проведено экспериментальное нанесение 4 образцов покрытий 2 методами: лазерным напылением в вакууме (с использованием двух разных лазерных систем) и пульверизационным напылением коллоидного мелкодисперсного раствора. Произведена оценка основных поверхностных характеристик, отвечающих за смачиваемость материала. Из исследуемых образцов, наиболее гидрофобными свойствами обладало покрытие ВОПГ, нанесенные пульверизационным методом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-08-01306а.

Список литературы

1. Алехин А.П., Болейко Г.М., Гудкова С.А., Маркеев А.М., Сигарев А.А., Токнова В.Ф., Кириленко А.Г., Лапшин Р.В., Козлов Е.Н., Тетюхин Д.В. Синтез биосовместимых поверхностей методами нанотехнологии, Российские Нанотехнологии, ТОМ 5.– 2010. - №9. –С. 128-136.
2. Алехин А.П., Кириленко А.Г., Лапшин Р.В., Романов Р.И., Сигарев А.А. Исследование наноструктурированного углерода на полиэтилене // Журнал прикладной химии. 2003. – Т. 76. - №9. – С. 1536-1540.
3. Кононов, Д.М. и др., Изучение свойств наноструктурированных PVD-покрытий на основе углерода [Текст] / Д.М.Кононов, А.В.Жданов, А.Н. Королев// Современные проблемы науки и образования. – 2011. – № 6; URL: www.science-education.ru/100-5252.
4. Никитин Л.Н., Галлямов М.О., Саид-Галиев Э.Е., Хохлов А.Р., Бузник В.М., «Сверхкритический диоксид углерода как активная среда для химических процессов с участием фторполимеров», Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева – 2008 – т. LI, № 3, С. 56–65.

5. Севастьянов В.И. Биосовместимость. – М: ГУП «Информационный центр ВНИИ геосистем», 1999. – 368 с.
6. Севастьянов В.И., Василец В.Н. Плазмохимическое модифицирование фторуглеродных полимеров для создания новых гемосовместимых материалов // Российский химический журнал. – 2008. – т. LI. -№ 3. – С. 72-80.
7. Цыганов И.А., Позднякова А.И., Рихтер Э., Майтц М.Ф., «Получение гемосовместимых покрытий на основе титана с помощью метода плазменно-иммерсионной ионной имплантации и осаждения металлов», Физика твердого тела Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 2007. - № 1, С. 52–56.
8. Akatsu T., Kantrowitz A. Problems of Materials in Mechanical Heart Systems // J. Biomed. Mater. Res. – 1967. – Vol.1. – P. 33-54.
9. Ebner R., Lackner J.M., Waldhauser W., Major R., Czsrnowska E., Kustos R., Lack P. Biocompatible TiN-based novel nanocrystalline films // Bulletin of the polish academy of science. – 2006. – Vol. 54. – No 2. – P. 167-173.

Рецензенты:

Гоц А.Н., д.т.н., профессор, профессор кафедры тепловых двигателей и энергетических установок ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых», г. Владимир;

Кульчицкий А.Р., д.т.н., профессор, Главный специалист ООО «ЗИП «КТЗ», г. Владимир.