

Исследование структуры и свойств покрытий на основе линейно-цепочечного углерода для полимеров медицинского назначения

Л. В. Беляев, В. Е. Ваганов, В. Д. Кочаков,
К. В. Гоголинский, К. С. Кравчук

Исследованы свойства углеродных покрытий, нанесенных на полиуретан. Методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) изучена структура и топология поверхности образцов с покрытиями и без них. Методом склерометрии определены некоторые физико-механические и адгезионные свойства образцов с покрытием и материала подложки.

Ключевые слова: линейно-цепочечный углерод, покрытия, полиуретан, вспомогательное кровообращение, физико-механические свойства.

In article results of researches of properties of the carbon coatings put on a polyurethane are described. Structure and topology of a surface of samples with a coating study by methods of scanning probe microscopy and scanning electron microscopy. For comparison of structures of a surface without a film and with the put coating their images received on an atomic-force microscope are resulted. The method sclerometry defines some physico-mechanical and adhesive properties of samples with a coating and a material of substrate.

Key words: linearly-chained carbon, coatings, polyurethane, auxiliary blood circulation, physico-mechanical properties.

Введение

При разработке биомедицинских материалов наиболее важной является проблема биологической совместимости, которая обусловлена влиянием биологической среды на материал и материала на окружающие ткани.

Подходящими для этих целей материалами являются полимеры, устойчивые к воздействию биологических сред: воды, солей, ферментов, а также не претерпевающие метаболической деструкции в организме.

В настоящее время абсолютно биосовместимого и биостабильного полимерного материала не существует. Основные группы полимеров, используемые в медицине, не лишены недостатков. Полиамиды, полиэфиры, полиолефины, эластомеры в организме при длительных сроках взаимодействия не сохраняют свою структуру и физические свойства.

Таким образом, очевидна необходимость поиска такого способа защиты биомедицинских материалов, который сохранял бы их положительные свойства (структуру, вес, упругие свойства) в течение длительного времени, и в то же время обеспечивал бы их стерильность и биологическую инертность, определяемую их функциональным назначением.

Биологическая совместимость углерода с sp^1 -гибридизацией атомов априорно предсказана R. Rouf и D. Williams еще в 1975 году. Они предположили, что углерод с отсутствующими свободными ковалентными связями не будет оказывать химического и физического влияния на ткани реципиента, и не будет вызывать клеточных реакций на инородное тело [1].

Уникальная электронная структура карбина, обусловленная sp^1 -типом связи атомов углерода в цепочке (одиночная σ - и двойная π -связи), предполагает множество интересных физических и химических свойств, в том числе и медицинских. По своим

физико-механическим свойствам это — анизотропный углеродный полимер, он очень эластичен поперек цепочек и прочнее алмаза — вдоль их. Плотнупакованная структура sp^1 -углерода состоит из параллельных цепочек и является удобной основной поверхностью для ориентированного осаждения на ней молекул белков и липидов, поскольку расстояние между цепочками, равное 5 Å, совпадает с межмолекулярными расстояниями у большинства органических молекул. Другими словами, она задает первичную ориентацию биологических молекул в живых организмах, что весьма важно для обеспечения биосовместимости. Кроме того, ориентированные слои sp^1 -углерода способны менять параметр решетки, то есть являются лабильными, пропускают ионы и молекулы жидкостей, действуя как молекулярный фильтр. Последнее свойство объясняется слабым Ван-дер-Ваальсовским взаимодействием цепочек между собой, что делает возможным их раздвигание при взаимодействии с молекулами и ионами [2, 3]. Другим важнейшим свойством покрытий на основе линейно-цепочечного углерода (ЛЦУ) является уникальность их механических свойств: адгезии; прочности и упругости [4–6].

К числу полимеров активно применяемых в медицине относится полиуретан, его используют при изготовлении искусственных желудочков сердца (ИЖС) для аппаратов вспомогательного кровообращения (ВК) и искусственного сердца (ИС). Выбор полиуретана, прежде всего, обусловлен его физико-механическими свойствами: эластичностью или жесткостью, механической прочностью, прозрачностью. Кроме того, учитываются такие факторы как технологичность изготовления и невысокая трудоемкость обработки, возможность стерилизации конечного изделия, изготовленного из выбранного материала.

Однако в чистом виде технический полиуретан — биологически активный материал, и не может использоваться для изделий медицинского назначения. Полиуретаны для медицинского применения имеют собственный полимерный состав и содержат высокий процент добавок, обеспечивающих снижение их токсичности и требуемые механические свойства. Эти добавки обычно выбирают после рассмотрения их комплексной эффективности и влияния на биологическую совместимость, но добавки могут снизить физико-механические и технологические свойства материала. Поэтому необходимо использовать такие методы подготовки материала, которые сохранили бы требуемые механические характеристики и обеспечили биосовместимые и биостабильные свойства материала.

Одним из путей решения данной проблемы является модифицирование поверхностного слоя основного материала. Для модифицирования поверхностей полимеров, в том числе ИЖС используют либо текстурирование [7] поверхности, либо нанесение различных по химическому составу и природе покрытий [8, 9].

Таким образом, одним из перспективных направлений по созданию биомедицинских материалов с высокими механическими свойствами и биосовместимыми показателями, является модифицирование поверхностей полимеров за счет формирования однослойных, многослойных, простых или сложных по химическому составу покрытий.

Цель данной работы — исследование физико-механических и адгезионных свойств углеродных покрытий, нанесенных на поверхность полиуретана для его дальнейшего применения в качестве материала для изготовления ИЖС.

Материалы и методы

Углеродное покрытие толщиной ~500 Å на поверхность полиуретана марки ВИТУР ПФ ТМ-0533-90 было нанесено на установке ионно-плазменного напыления пленок ЛЦУ УРМ-3.279.070 “Алмаз” в межвузовской лаборатории высоких технологий Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова и Чувашского государственного университета имени И.Н. Ульянова. Структура пленки представлена на рис. 1.

В отличие от углерода в sp^2 -гибридизации (графит) ЛЦУ ближе по своей природе к живым тканям как по своему строению (цепочечный углерод), так и по своей вторичной структуре (способность образовывать плотноупакованную структуру, напоминающую структуру клеточных оболочек и мембран). Достаточно длинные цепочки sp^1 -углерода были найдены, например, в цветах, что свидетельствует о том, что живые организмы сами

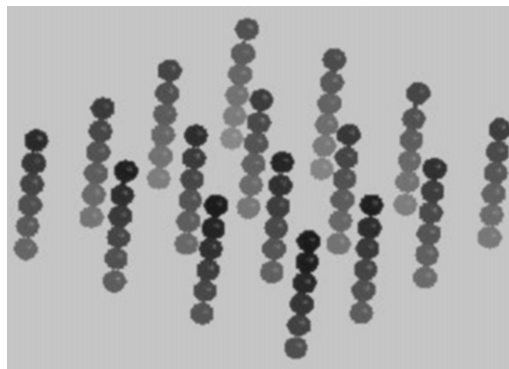


Рис. 1. Модельное изображение структуры пленки ЛЦУ.

способны синтезировать линейный углерод биологическими методами [10]. В табл. 1 приведены физико-механические свойства ЛЦУ.

Таблица 1

Основные физико-химические свойства ЛЦУ	
Параметр	Значение
Толщина, Å	От 6 до более 10^4
Плотность, г/см ³	1,43
Морфология поверхности	Очень гладкая и однородная поверхность: шероховатость порядка 1 Å
Адгезия	Адгезия на большинстве подложек сильнее связей внутри подложки. Легко подвергается легированию.
Механические свойства	Максимально достижимая прочность цепочек при растяжении (на разрыв) и твердость при их сжатии. Эластичность и гибкость пленки — легко испытывает растяжение поперек цепочек и деформацию изгиба цепочек.
Стабильность	Термическая стабильность и химическая инертность — выдерживает все существующие методы стерилизации
Коэффициент трения скольжения	$\approx 0,1$
Электрофизические свойства	Сопротивление сильно анизотропно. Отношение удельной проводимости вдоль цепочек $\sigma_{\parallel}$ (практически сверхпроводник) и поперек цепочек $\sigma_{\perp}$ (идеальный изолятор) $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} \approx 10^6 - 10^8$
Оптические свойства	Оптическая прозрачность в видимой области света, сильное поглощение ультрафиолета ($\lambda \leq 300$ нм)

Структурный анализ и измерение физико-механических свойств проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) “Quanta 200 3D”, атомно-силовом микроскопе (АСМ) “Интегра Аура”, сканирующем нанотвердомере “НаноСкан-3D”.

Сканирующие нанотвердомеры серии “НаноСкан” [11] предназначены для исследования рельефа и

измерения механических свойств поверхностей материалов и тонких пленок на субмикронном и нанометровом масштабе. В основе их работы лежат принципы сканирующей силовой микроскопии и нанотвердомерии. Главным отличием данных приборов от классических сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ) является применение пьезорезонансного кантилевера камертонной конструкции с высокой изгибной жесткостью консоли. Использование режима резонансных колебаний позволяет осуществлять контроль контакта острия зонда с поверхностью по двум параметрам: изменение амплитуды и частоты колебаний зонда. Резонансный режим работы зонда обеспечивает высокую стабильность амплитуды и частоты колебаний и гарантирует достаточно мягкий контакт острия с поверхностью исследуемого материала во время сканирования. На базе сканирующего нанотвердомера “НаноСкан-3D” для измерений механических свойств поверхности реализован метод измерительного индентирования в соответствии с рекомендациями международного стандарта ISO 14577 [12], а также метод склерометрии. Метод склерометрии (нанесения и анализ царапин) имеет ряд преимуществ перед методами вдавливания при измерении твердости пленок на наномасштабе [13]. Царапание с переменной нагрузкой дает возможность определить сразу несколько параметров пленки в рамках одной измерительной процедуры: область упругого взаимодействия, пороговую нагрузку, при которой начинается пластическая деформация (появляется видимый след на поверхности), условия отслоения пленки.

Результаты

Микрофотографии поверхностей полиуретанов полученных с помощью РЭМ представлены на рис. 2. Применение данного метода исследования

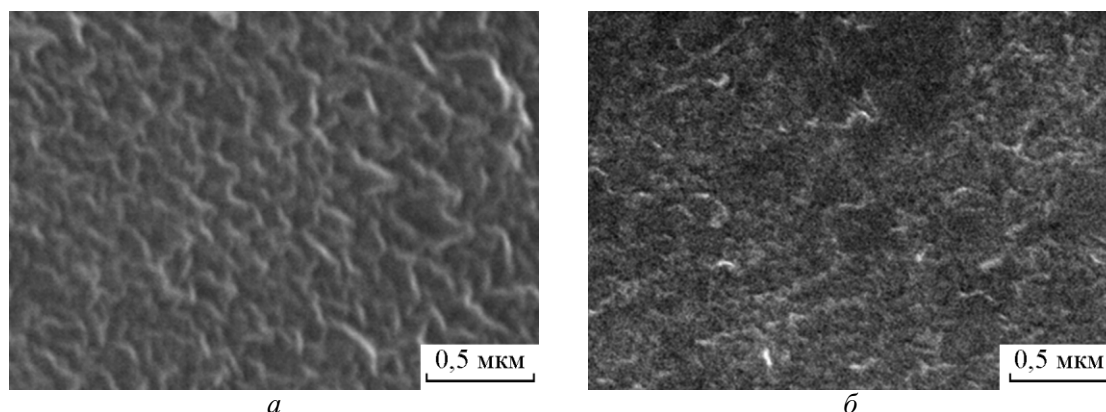


Рис. 2. РЭМ поверхности полиуретана: а — без нанесения пленки; б — с пленкой ЛЦУ.

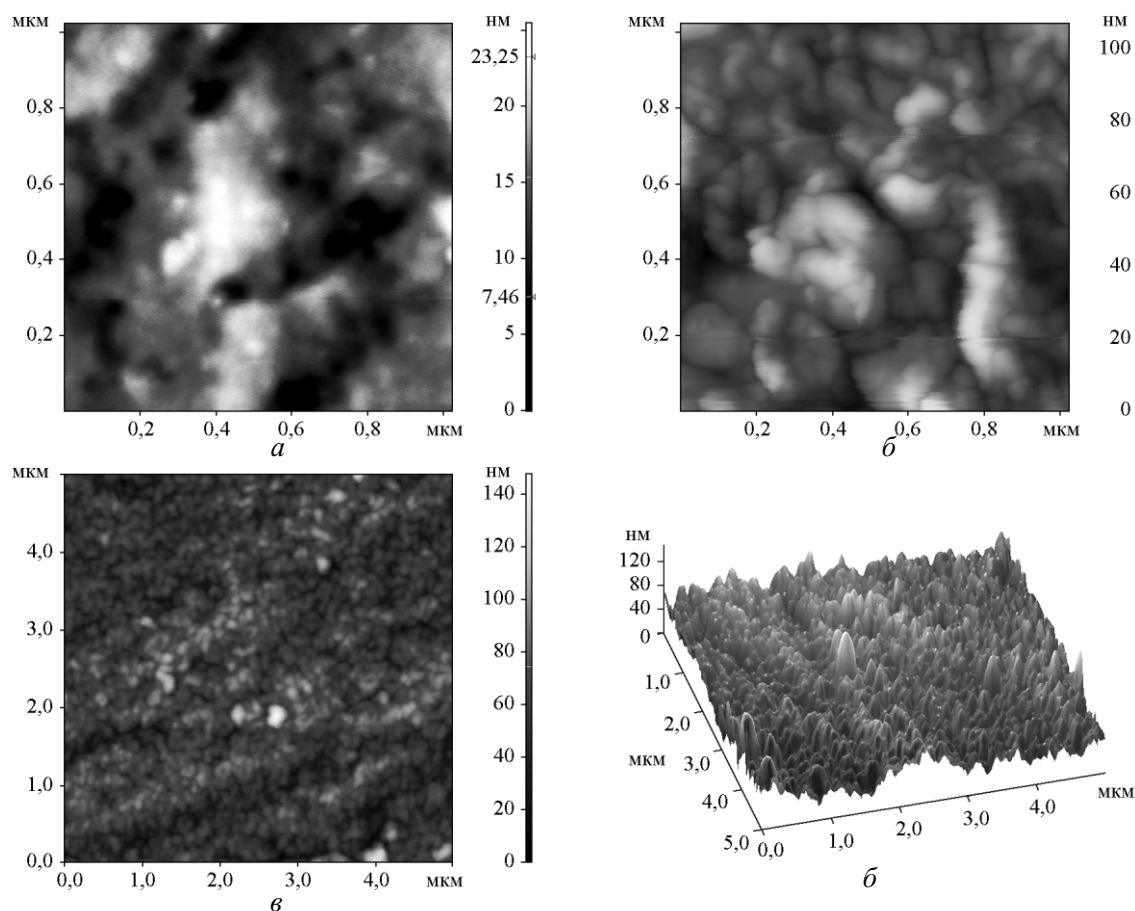


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности образца: *a* — без пленки, *б* — *г* — с пленкой.

позволяет лишь предположить, что в результате напыления на поверхности полимера формируется тонкая пленка, имеющая несплошности, количество которых уменьшается с увеличением толщины покрытия.

Очевидно, что данная методика исследования такого рода покрытий (пленок) является малоинформативной и требует применения других более тонких методов структурных исследований, например зондовой микроскопии.

АСМ-изображения поверхности образцов с пленкой и без покрытия представлены на рис. 3. Видны различия (рис. 3*a* и *б*), свидетельствующие о наличии покрытия на поверхности полиуретана. Плоское и объемное изображение одного участка образца с углеродной пленкой представлено на рис. 3*в*, *г*.

Анализ рельефа поверхности образца позволил определить основные параметры микронеровностей поверхности с нанесенным покрытием: наибольшая высота профиля $R_{\max}$ — 147,843 нм; среднее арифметическое отклонение профиля R_a — 11,931 нм;

высота неровностей профиля по десяти точкам R_z — 125,573 нм.

Сравнительные исследования физико-механических характеристик исходной поверхности полиуретана и образца с нанесенным покрытием проводили на сканирующем нанотвердомере “NanoScan-3D”. Образцы исследовали методом измерительного индентирования, а также методом склерометрии. Для механических испытаний применяли индентор типа Берковича, который представляет собой трехгранную алмазную пирамиду с углом при вершине около 142°. Методом измерительного индентирования были получены данные о значениях твердости, модуля упругости и коэффициента упругого восстановления. Диапазон максимальных нагрузок при индентировании составлял от 100 мкН до 5 мН. Особенностью исследуемых материалов является высокий коэффициент упругого восстановления при индентировании, достигающий ~95%. Этот эффект проявляется в том, что кривая нагрузки на графике “нагружение – внедрение” (рис. 4) почти совпадает с кривой разгрузки, что приводит к сложности интерпретации данных и

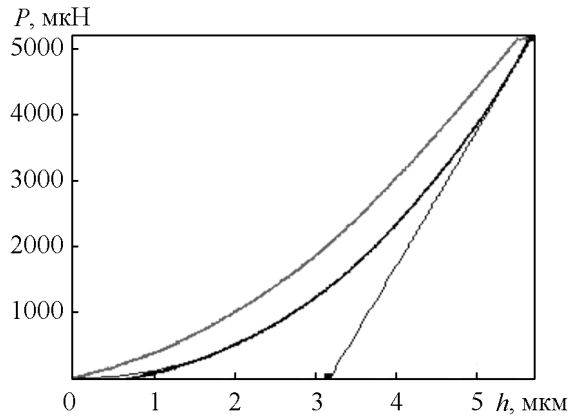


Рис. 4. Зависимость нагрузки P от глубины внедрения h при индентировании на образце с пленкой.

корректного вычисления значения твердости. На приведенном графике зависимости твердости от глубины внедрения индентора (рис. 5а) значения твердости образцов с покрытием и без него практически совпадают в пределах случайного разброса данных. В то же время, вычисленные по тем же экспериментальным данным значения модуля

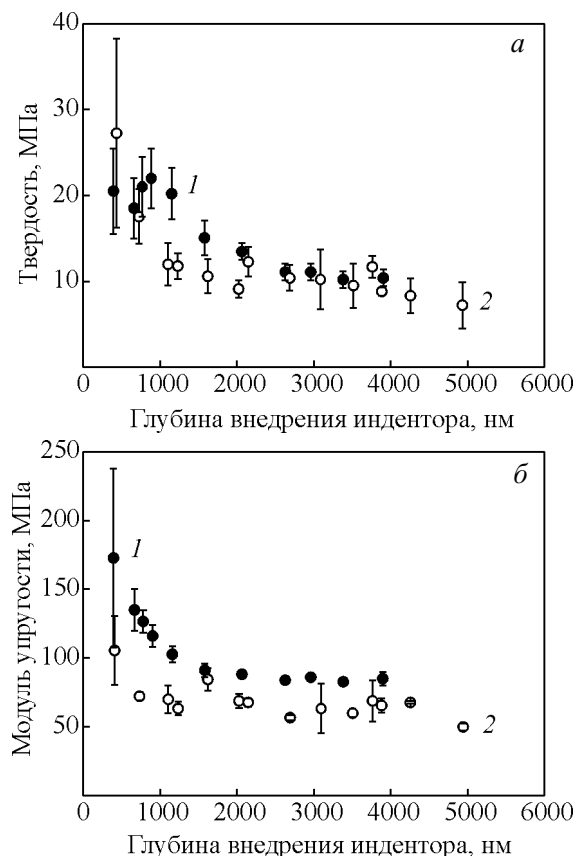


Рис. 5. Механические свойства образцов с пленкой (1) и без пленки (2): а — твердость; б — модуль упругости (диапазон нагрузок от 100 мкН до 5 мН).

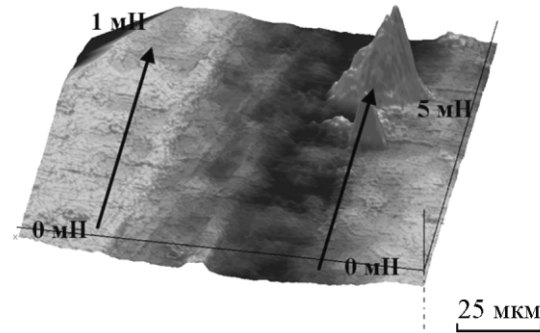


Рис. 6. АСМ-изображение поверхности образца с пленкой после нанесения царапин с переменной нагрузкой от 0 до 1 мН слева и от 0 до 5 мН справа.

упругости (рис. 5б), демонстрируют значительное (1,5 – 2 раза) превышение модуля на поверхности с покрытием.

Представленные на рис. 5 данные показывают, что существенное различие механических свойств наблюдается при глубине индентирования менее 1 мкм. Эта величина связана с соотношением глубины индентирования и толщины пленки: при глубине внедрения индентора, сопоставимой с толщиной пленки измеряемое значение в основном определяется свойствами подложки. В то же время, измеренный модуль упругости поверхности с пленкой остается более высоким, чем у исходного материала на глубинах внедрения индентора, в разы превышающих толщину пленки. Это свидетельствует о том, что покрытие сохраняет упругие свойства и не разрушается при больших относительных деформациях.

Для исследования прочности и адгезионных свойств покрытия применяли метод склерометрии с переменной нагрузкой. На поверхности образцов наносили царапины длиной около 75 мкм, нагрузку при царапании изменяли в пределах от 0 до 5 мН. Царапание полиуретана без покрытия приводит к образованию царапин с нечетко очерченными краями глубиной до 500 нм. Аналогичный эксперимент на образце с покрытием (рис. 6) не приводит к существенной деформации поверхности, за исключением наплывов в конце царапины с максимальной нагрузкой 5 мН, связанных, по-видимому, с частичным переносом материала на поверхности. При этом не наблюдается отслаивания пленки от подложки, что говорит о хороших адгезионных свойствах покрытия.

Выводы

Покрытия на основе ЛЦУ, нанесенные на полиуретан, уменьшают пористость поверхности, увеличивают ее прочность и износостойкость,

повышают упругость и коэффициент упругого восстановления при деформации. Покрытия имеют высокую степень адгезии к подложке и не отслаиваются при механическом воздействии.

Показано, что методы СЗМ, измерительного индентирования и склерометрии могут быть использованы для контроля качества углеродных покрытий на изделиях из полиуретана.

Литература

1. Вильямс Д., Роуф Р. Имплантанты в хирургии. М.: Медицина, 1978, 552 с.
2. Александров А.Ф., Гусева М.Б., Корнеева Ю.В., Новикова Н.Д., Хвостов В.В. Результаты и перспективы применения биосовместимых форм линейно-цепочечного углерода в медицине. Интеграл, 2011, № 5, т. 61, с. 27 – 31.
3. Бабаев В.Г., Новиков Н.Д., Гусева М.Б. ГЦК-углерод — уникальная нанофаза углерода. Нанотехнологии: разработка, применение, 2010, № 1, т. 2, с. 53 – 68.
4. Маллин Д.А., Александров Ю.Г. Новиков Н.Д. Использование линейно-цепочечного углеродного покрытия с целью защиты полимерных протезов барабанной перепонки от разрушения и иммунологических реакций. Нанотехника, Нанотехнологии — медицине. 2007, № 2, т. 10, с. 64 – 69.
5. Доброва Н.В. и др. Исследование сосудистых протезов из углеродосодержащего волокна Витлан. Актуальные вопросы организации, профилактики и хирургического лечения болезней магистральных сосудов: Тез. Докл. Всесоюзной конф. М., 1991.
6. Маллин Д.А., Александров Ю.Г., Аль-Назер А.М. Способ консервации имплантатов, применяемых в мирингопластике. IV Международный симпозиум: Современные проблемы физиологии и патологии слуха: Тез. докл. Москва, 2011, с. 103 – 104.
7. Kwant P.B. Implantable electromechanical displacement blood pumps: systematic design and validation methods. 2007, 157 p. (http://darwin.bth.rwthachen.de/opus3/volltexte/2008/2380/pdf/Kwant_Paul.pdf).
8. Sarna J., Kustosz R., Major R., Lackner J., Major B. Polish Artificial Heart – new coatings, technology, diagnostics, Bull. Pol. Ac.: Tech., 2010, v. 58, no. 2, p. 329 – 335.
9. Lavee J., Paz Y. Mechanical Alternatives to the Human Heart: Paracorporeal Assist Systems, Israel Medical Association Journal, 2002, v. 4, p. 125 – 130.
10. Guseva M.B., Babaev V.G., Novikov N.D., Alexandrov A.F., Khvostov V.V., Savchenko N.F., Bystrova N.A. New carbon materials for medical and ecological applications. Journal of Wide Bandgap Materials, 2002, v. 9, no. 4, p. 273 – 291.
11. Гоголинский К.В., Львова Н.А., Усеинов А.С. Применение сканирующих зондовых микроскопов и нанотвердомеров для изучения механических свойств твердых материалов на наноуровне. Заводская лаборатория, 2007, т. 73, № 6, с. 28 – 36.
12. ИСО 14577:2002, 2007. Материалы металлические. Определение твердости и других параметров материалов инструментальным методом вдавливания. Ч. 1 – 4.
13. Усеинов А.С., Гоголинский К.В., Решетов В.Н. Измерение механических свойств сверхтвердых алмазоподобных углеродных покрытий. Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, 2011, т. 54, № 7, с. 51 – 54.

Статья поступила в редакцию 19.03.2012 г.

Беляев Леонид Викторович — Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых (г. Владимир), кандидат технических наук. Специализируется в области систем вспомогательного кровообращения и искусственного сердца. E-mail: otleonida@pisem.net.

Ваганов Виктор Евгеньевич — Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых (г. Владимир), кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, диктор центра углеродных наноматериалов. Специалист в области углеродных наноматериалов, нанокомпозитов, структурных методов исследования. E-mail: vaganovv@bossmail.ru.

Кочаков Валерий Данилович — Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова (г. Чебоксары), кандидат технических наук, профессор. Специалист в области синтеза и исследования наноструктурных систем на основе углерод – металл, молекулярной физики, физики горения. E-mail: kocherishca@mail.ru.

Гоголинский Кирилл Валерьевич — Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов (г. Троицк), кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области методов и средств измерения свойств материалов на наномасштабах. E-mail: nanoscan@newmail.ru.

Кравчук Константин Сергеевич — Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов (г. Троицк), младший научный сотрудник. Специалист в области методов и средств измерения свойств материалов на наномасштабах. E-mail: kskrav@gmail.com.