

УДК 539.3; 539.4
PACS 52.77.Dq, 81.40.Np

Повреждение жесткого покрытия на мягкой полиуретановой подложке под действием одноосной деформации

И. А. Морозов^{a,b}, А. С. Каменецких^c, А. Ю. Беляев^a, М. В. Банников^a

^a Институт механики сплошных сред УрО РАН

614013, Пермь, ул. Ак. Королева, 1

^b Пермский государственный национальный исследовательский университет,

614990, Пермь, ул. Букирева, 15

email: ilya.morozov@gmail.com

^c Институт электрофизики УрО РАН

620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

Одним из способов улучшения характеристик поверхности полимерного материала является плазменная обработка. Однако деформации, возникающие при эксплуатации изделий из мягких упругих полимеров, могут привести к нежелательному повреждению созданного покрытия. В работе исследовано влияние одноосной нагрузки (амплитуда деформации 40%) на поверхность мягкого полиуретана, обработанного плазменной иммерсионной имплантацией ионов азота с энергией 1 или 3 кэВ. В результате плазменной обработки на поверхности материала формируется жесткий нанослой со складчатой поверхностью. Толщина (22 или 40 нм) и модуль упругости (150 или 300 МПа) слоя зависят от энергии ионов. Образцы подвергали воздействию кратковременной либо длительной циклической деформации. В первом случае, после 10 циклов одноосного нагружения, на поверхности образуются повреждения: сетка трещин длиной до 3 мкм на материале с тонким покрытием либо протяженные трещины в случае более толстого и жесткого слоя. Глубина трещин после кратковременной нагрузки сопоставима с толщиной покрытия. В результате сжатия материала в поперечном направлении на поверхностях появляются продольные складки. При длительном нагружении (~50 000 циклов) первоначальная складчатая структура рельефа разглаживается, трещины прорастают вглубь материала на величину, на порядок превышающую толщину слоя. В материале с более толстым и жестким слоем края трещин режут мягкий полимер, который выпучивается из трещин на поверхность. Представляется, что, несмотря на широко представленный в литературе положительный эффект от подобных покрытий, реальная эксплуатация таких материалов может привести к негативным последствиям как для самого изделия, так и для окружающей среды.

Ключевые слова: эластомер; жесткое покрытие; деформация

Поступила в редакцию 01.10.2018; принята к опубликованию 10.11.2018

Damage of the hard coating on the soft polyurethane substrate under the uniaxial deformation

I. A. Morozov^{a,b}, A. S. Kamenetskikh^c, A. Y. Beliaev^a, M. V. Bannikov^a

^a Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Akademika Koroleva st. 1, 614013, Perm, Russia

email: ilya.morozov@gmail.com

^b Perm State University, Bukireva St. 15, 614990, Perm

^c Institute of Electrophysics UB RAS, Amundsen st. 106, 620016, Ekaterinburg, Russia

© Морозов И. А., Каменецких А.С., Беляев А.Ю. и др., 2018



распространяется на условиях лицензии
Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0).

One of the ways of improving surface characteristics of a polymeric material is plasma treatment. However, deformation of the elastic substrate can lead to undesirable damage of the created coating. In this work, the effect of uniaxial loading (amplitude of deformation – 40%) on the surface of soft polyurethane treated with plasma immersion ion implantation of nitrogen (energy – 1 or 3 keV) was investigated. As the result of plasma treatment, a hard wrinkled nanolayer was formed on the surface; its thickness (22 or 40 nm) and the elastic modulus (150 or 300 MPa) depend on the energy of ions. Samples were loaded with short-term or long-term cyclic deformation. In the first case, after 10 uniaxial loading cycles, a grid of short cracks was observed on the material with the thin coating; extended cracks were found in the second material. Folds are also appear on the surfaces – the result of compression of the material in the transverse direction. The depth of cracks after a short-term load was comparable with the thickness of the coating. An increase of the number of loading cycles resulted in the crack propagation deeper into the material by an order of magnitude greater than the thickness of the layer. In the material with a thicker and stiffer layer, the crack edges cut the soft polymer in the cracks that squeezes to the surface. It seems that, despite the positive effects of similar coatings widely presented in the literature, the actual working conditions of such materials may have negative effect on the product itself and on the environment.

Keywords: elastomer; hard coating; deformation

Received 01.10.2018; accepted 10.11.2018

doi: 10.17072/1994-3598-2018-4-60-66

1. Введение

Модификация поверхностей твердых материалов плазменными методами применяется для улучшения различных свойств: коррозионной стойкости, твердости и износостойкости, адгезионных характеристик. Решаются вопросы изготовления и модификации изделий сложной трехмерной формы и/или малых размеров. Широкое применение находят металлы, керамика и полимеры. Одним из перспективных направлений является изучение влияния плазмы на биомедицинские характеристики материалов (антибактериальные свойства, снижение тромбообразования, биосовместимость, уменьшение трения, транспортировка лекарств).

Одним из распространенных полимеров является полиуретан. В зависимости от состава и способа изготовления механические свойства полиуретана могут меняться в широком диапазоне: от мягких эластомеров до жестких пластиков. Полиуретаны подходят для создания катетеров, кардиоимплантов, маммопротезов, межфаланговых эндопротезов и т.д. Плазменная обработка меняет рельеф, физико-химические и механические свойства поверхности, что отражается на эксплуатационных качествах материала; изменяется энергия поверхности, т.е. смачиваемость материала, которая существенно влияет на взаимодействие поверхности с биологическими объектами [1]. На адсорбцию белков влияет и текстура рельефа после плазменной обработки [2]. Известны работы по исследованию полиуретанового покрытия на жестком металлическом катетере [3], полиэтилена, полистирола, полиметилметакрилата и других жестких полимеров для использования их в

медицинских целях [4]. В результате обработки мягкого полимера на его поверхности может появиться выраженная текстура складок [5], что положительно сказывается на антибактериальных свойствах покрытия [6].

Во всех известных работах, посвященных плазменной обработке полимеров, материалы испытывают и изучают в относительно неподвижном состоянии, даже если речь идет о вживлении образцов в организм. Реальные же условия эксплуатации эластомерных имплантатов – большие деформации. Жесткость плазменного покрытия во много раз превышает модуль упругости мягкой полимерной «подложки». В результате даже небольшие нагрузки могут привести к порче покрытия, повреждению изделия и тканей организма.

Наша работа посвящена изучению воздействия одноосной циклической деформации на поверхность мягкого упругого полиуретана, обработанного плазменной иммерсионной ионной имплантацией. Показано образование на поверхности трещин (в том числе со вздувшимся полимером) и складок. Результаты зависят как от параметров обработки, так и от длительности деформации.

2. Материалы и методы

Изготовление полиуретана. В работе исследовали полиуретановую композицию, состоящую из преполимера и отвердителя в соотношении 100:46 (поставщик компонентов – ООО «Эластопласт», г. Пермь). Материал изготавливали согласно предписаниям поставщика наливкой в формы, оставляя верхнюю поверхность открытой, с последующим отверждением в термошкафу. Толщина полученных пластин – 2 мм; из них вырезали образцы в форме лопаток (размеры рабочей части 25×4 мм).

Начальный модуль упругости полиуретана – 20 МПа.

Плазменная обработка. Образцы обрабатывали плазменной иммерсионной имплантацией ионов азота N_2^+ . Для генерации плазмы в вакуумной камере применялся источник электронов с плазменным катодом на основе тлеющего разряда. Рабочее давление газа – 0,2 Па. Электроны ускорялись до энергии 10–20 эВ в области сетки плазменного катода. Электрически изолированный держатель образцов, охлаждаемый проточной водой до температуры 20 °С, находился внутри вакуумной камеры на расстоянии 150 мм от сетки источника электронов. Образцы размещались внутри держателя и закрывались металлической сеткой с шагом между натянутыми нитями 10 мм. На держатель подавалось постоянное отрицательное напряжение U смещения равное 1 или 3 кэВ. Ионы извлекались из плазмы несамостоятельного газового разряда низкого давления и ускорялись в слое катодного падения потенциала вблизи поверхности сетки держателя образцов. Режимы обработки определялись из условия поддержания температуры образцов не выше 50 °С. Накопленная доза ионов составила $2 \cdot 10^{16}$ ион/см².

В процессе плазменной иммерсионной имплантации ионы проникают на некоторую глубину в материал, изменяя физико-химическую структуру поверхностного слоя. Максимальная глубина проникновения иона определяется его энергией, т.е. напряжением U . Для оценки толщины и жесткости покрытия были подготовлены поперечные срезы материалов. На поверхность обработанных плазмой материалов дополнительно наносили слой (толщиной ~1 мм) полиуретана. Далее с поперечной поверхности образца при помощи криоультрамикротомы (*Leica UC7*) при температуре –100 °С была удалена часть материала. Таким образом модифицированный плазмой слой оказался на поверхности среза между полиуретановой подложкой и дополнительно нанесенным полимером.

Механические испытания. Обработанные плазмой материалы подвергали кратковременной либо долговременной одноосной деформации. В первом случае образцы нагружали на испытательной машине Testometric: 10 циклов нагрузки-разгрузки, максимальная деформация – 50%, скорость деформации 50% / мин. Подобные деформации могут возникнуть в процессе технологических операций с изделием (транспортировка, монтаж). Во втором случае исследовали влияние многоциклового деформации (испытательная машина Bis 00-100: ~50 000 циклов – 14 ч испытаний). Подобное нагружение близко к реальным условиям эксплуатации, в частности, межфалангового протеза [7].

Для анализа рельефа применяли атомно-силовой микроскоп *Dimension Icon* в полуконтактном режиме, а также в режиме наномеханического

картирования *PeakForce Capture* – совместно с получением изображения рельефа происходит индентация поверхности с частотой 2 кГц. Программное обеспечение прибора в реальном времени обрабатывает силовые кривые (зависимости глубины внедрения зонда от величины приложенной нагрузки) и на основе модели Дерягина–Мюллера–Торопова вычисляет модуль упругости. В работе использовали зонды с калиброванными жесткостью и радиусом острия (0,5 Н/м и 6 нм соответственно).

Образцы, прошедшие механические испытания, исследовали также в непосредственно деформированном состоянии. Для этого образцы растягивали при помощи миниатюрного растягивающего устройства, помещали под сканер микроскопа и, после завершения релаксационных процессов, исследовали микроструктуру.

3. Обсуждение результатов

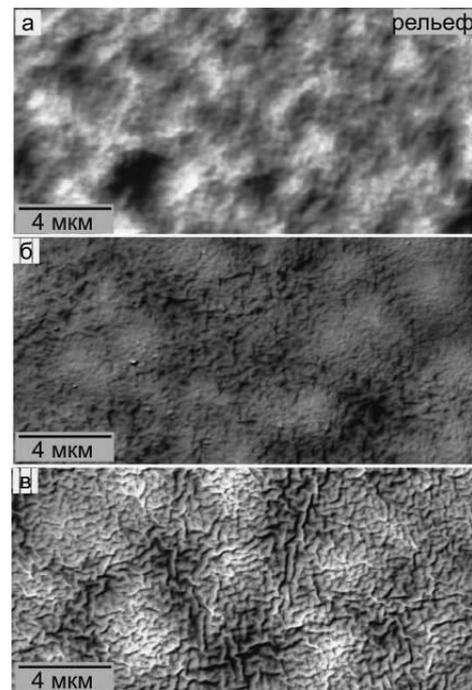


Рис. 1. Рельеф поверхности: а – необработанного полиуретана; б – после ионно-плазменной обработки с энергией 1 кэВ; в – после обработки с энергией 3 кэВ

В результате обработки поверхность полиуретана изменяется: в зависимости от энергии ионов рельеф приобретает складчатую структуру. АСМ-изображения необработанного и обработанных материалов показаны на рис. 1. С увеличением энергии возрастает шероховатость поверхности: ее среднеквадратичное значение составило 10 нм для необработанного материала (рис. 1, а), 20 нм – энергия обработки 1 кэВ (рис. 1, б), 35 нм – 3 кэВ

(рис. 1, в). Образование складчатой поверхности связано с действием внутренних напряжений, возникающих в жестком покрытии на мягкой подложке. Кроме этого, определенную роль играет и неоднородная структура полимера: на наноуровне полиуретан состоит из жестких доменов, окруженных более мягкой матрицей. В данной работе феномен образования складок, а также их свойства не исследовали.

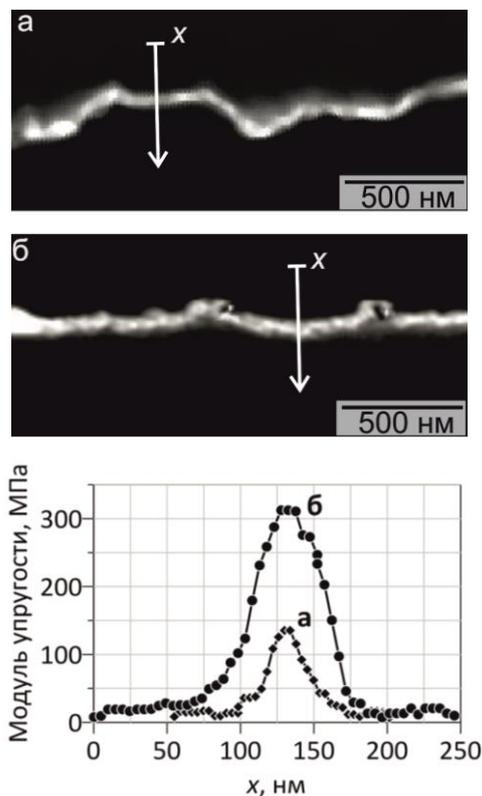


Рис. 2. Карты модуля упругости поперечных срезов материалов, обработанных плазмой с энергией: а – 1 кэВ, б – 3 кэВ. На графике представлены значения модуля упругости в отмеченных сечениях

На рис. 2 показаны карты модуля упругости поперечных срезов материалов. На них отчетливо выделяется модифицированный плазмой поверхностный слой, модуль упругости которого выше, чем у окружающих его полиуретановых прослоек (снизу – подложка, сверху – дополнительный полимер).

Четкая граница между модифицированным слоем и полимером на полученных картах жесткости отсутствует. Это связано как с особенностями индентации мягкого полимера вблизи жесткой границы, так и с тем, что вероятность проникновения иона в материал уменьшается с увеличением глубины, т.е. модифицированный слой обладает некоторым градиентом свойств. Принимая за толщину слоя окрестность горизонтальной площадки пиковых значений модуля (см. графики на рис. 2), средняя толщина слоя составила 22 нм для обра-

ботки 1 кэВ и 40 нм – 3 кэВ; модуль – 150 и 300 МПа. По причине малой толщины покрытия различий в механических свойствах материалов при макроскопических испытаниях обнаружено не было.

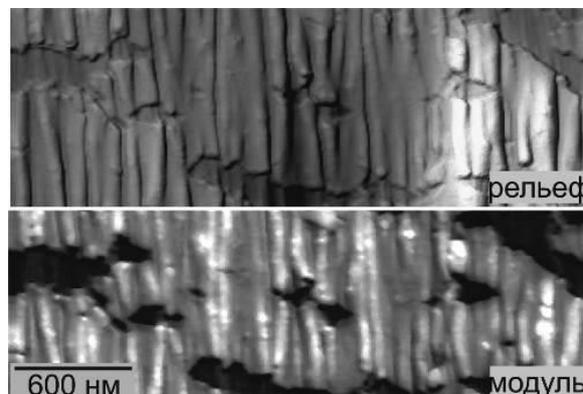


Рис. 3. Рельеф поверхности и карта модуля упругости материала, обработанного с энергией 1 кэВ после воздействия кратковременной нагрузки в растянутом состоянии. Здесь и далее ось деформации – вертикально

В процессе деформации поверхность необратимо изменяется. На рис. 3 показаны рельеф и карта модуля упругости материала (обработка с энергией 1 кэВ) в растянутом состоянии после воздействия кратковременной деформации. На поверхности материала в растянутом состоянии появляется сетка коротких (длиной до 3 мкм) раскрытых трещин шириной 100...300 нм. Видны также складки – результат сжатия материала в поперечном направлении. Глубина трещин сопоставима с толщиной слоя ~20 нм (см. график на рис. 4).

После снятия кратковременной нагрузки (рис. 4) на поверхности остаются следы продольных складок, а также раскрытые трещины шириной ~80 нм. Данный факт свидетельствует о том, что полиуретановая подложка обладает упругопластическими свойствами. Неупругими свойствами обладает также и покрытие, однако его толщина пренебрежимо мала по сравнению с полимером.

В результате многоциклового нагрузки (рис. 5) продольные складки поверхности с обработкой 1 кэВ: загibaются внутрь материала, ломаются и выдавливают полимер на поверхность (показано стрелкой на рис. 5). Поперечные трещины прорастают вглубь материала; их глубина увеличивается на порядок (по сравнению с кратковременной нагрузкой) до 150...200 нм; также возрастает и их ширина.

Толщина и модуль упругости жесткого слоя материала после обработки 3 кэВ приблизительно в два раза выше, чем у материала, обработанного 1 кэВ. Эти особенности влияют на картину деформационных повреждений.

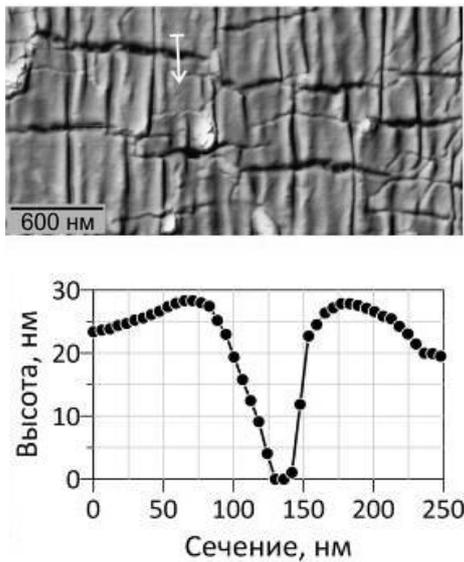


Рис. 4. Рельеф поверхности материала, обработанного с энергией 1 кэВ после воздействия кратковременной нагрузки в разгруженном состоянии. На графике показан профиль рельефа в указанном сечении

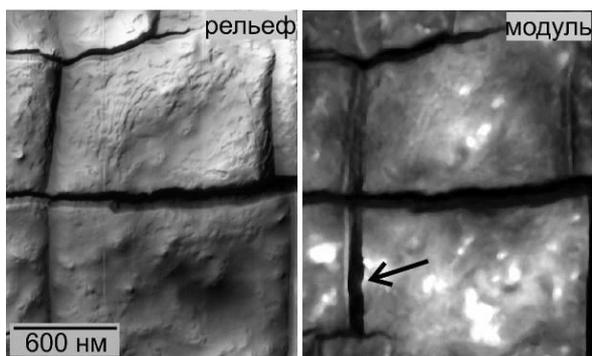


Рис. 5. Рельеф поверхности и карта модуля упругости материала, обработанного с энергией 1 кэВ после воздействия длительной нагрузки в разгруженном состоянии. Стрелкой указан полимер, выдавленный из продольной складки-трещины

Как и в случае с 1 кэВ, глубина поперечных трещин после кратковременной нагрузки (рис. 6) сопоставима с толщиной слоя при ширине ~ 100 нм. Сами трещины при этом протяженные – пересекают всю ширину образца. Складки, образовавшиеся в результате плазменной обработки (рис. 1в), в процессе кратковременной деформации частично разглаживаются и переходят в продольные (рис. 6).

Многоцикловая деформация (рис. 7) ведет к разглаживанию первоначального рельефа. Глубина раскрытых поперечных трещин возрастает до 500 нм. По краям трещин видны фрагменты полимера (указаны стрелками на рис. 7): темные участки на карте жесткости соответствуют мягкому материалу.

То есть в процессе длительной многоцикловой деформации жесткие края трещин режут полимер, который частично отслаивается и выпучивается на поверхность.

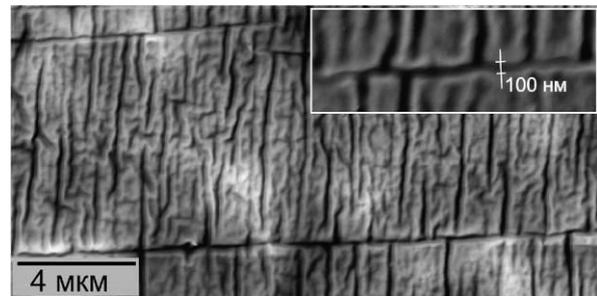


Рис. 6. Рельеф поверхности материала, обработанного с энергией 3 кэВ после воздействия кратковременной нагрузки в разгруженном состоянии

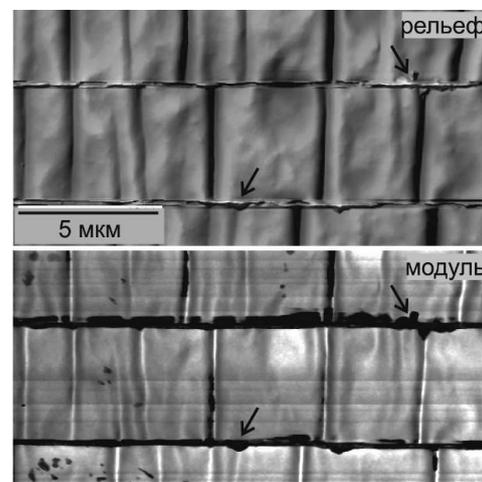


Рис. 7. Рельеф поверхности и карта модуля упругости материала, обработанного с энергией 3 кэВ после воздействия длительной нагрузки в разгруженном состоянии. Стрелками показан полимер, выдавленный на поверхность из поперечных трещин



Рис. 8. Рельеф поверхности материала, обработанного ионами азота с энергией 3 кэВ, после воздействия длительной нагрузки в растянутом состоянии

Картина повреждения в результате многоцикловой нагрузки полимера краями трещин покрытия

показана на рис. 8: в растянутом состоянии в широко раскрытых трещинах видны вздувшиеся фрагменты частично отслоившегося от подложки полимера. Как и в случае покрытия, полученного с энергией 1 кэВ, продольные складки ломаются вглубь полиуретановой подложки, выдавливая полимер на поверхность.

4. Заключение

В работе исследовали влияние кратковременной и длительной циклической нагрузки на поверхность полиуретана, обработанного плазменной иммерсионной имплантацией ионов азота с энергией 1 или 3 кэВ; накопленная доза ионов – 2×10^{16} ион/см². В результате обработки на полимере формируется жесткий поверхностный нанослой толщиной 22 или 45 нм с модулем упругости 150 или 300 МПа. Рельеф поверхности покрывается складками.

После нагружения на поверхности возникают многочисленные повреждения. Их характер зависит от нагрузки и параметров обработки: раскрытые трещины, перпендикулярные оси деформации, продольные складки, которые ломаются и загибаются внутрь полимера. Глубина трещин после кратковременной нагрузки сопоставима с толщиной слоя, но увеличивается более чем на порядок после длительного нагружения.

В процессе длительной нагрузки жесткие края поперечных трещин материала с более толстым слоем режут полимер. В результате происходят вспучивание и выдавливание фрагментов полимера за края трещин.

Применение данных материалов в деформируемых, в частности, биомедицинских изделиях может привести к быстрой порче материала и повреждению окружающих тканей организма.

С точки зрения обработки характер повреждений связан с толщиной и жесткостью полученного покрытия. Увеличение энергии ионов и уменьшение накопленной дозы ионов может способствовать созданию устойчивых к деформации покрытий. В данном случае переход от жесткой части жесткой части модифицированного поверхностного слоя к полимеру будет более плавным, и края возникающих трещин окажут меньше влияния на полимер. Другим способом повышения деформативности может оказаться получение на поверхности несплошных покрытий. Оба этих предположения требуют дальнейших исследований.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-48-590057_p_a.

Список литературы

1. *Hauert R., Thorwarth K., Thorwarth G.* An overview on diamond-like carbon coatings in medical

- applications // *Surface Coatings and Technology*. 2013. Vol. 233. P. 119–130.
DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.04.015
2. *Alekhin A.P., Boleiko G.M., Gudkova S.A., Markeev A.M., Sigarev A.A., Toknova V.F., Kirilenko A.G., Lapshin R.V., Kozlov E.N., Tetyukhin D.V.* Synthesis of biocompatible surfaces by nanotechnology methods // *Nanotechnologies in Russia*. 2010. Vol. 5. P. 696–708.
DOI: 10.1134/S1995078010090144
3. *Kondyurina I., Nechitailo G.S., Svistkov A.L., Kondyurin A., Bilek M.* Urinary catheter with polyurethane coating modified by ion implantation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2015. Vol. 342. P. 39–46.
DOI: 10.1016/j.nimb.2014.09.011
4. *Kondyurin A., Bilek M.M.M.* Ion beam treatment of Polymers. 2nd ed. Elsevier, 2014. 268 p.
5. *Tsougeni K., Tserepi A., Boulousis G., Constantoudis V., Gogolides E.* Control of nanotexture and wetting properties of polydimethylsiloxane from very hydrophobic to super-hydrophobic by plasma processing // *Plasma Processes and Polymers*. 2007. Vol. 4. P. 398–405.
DOI: 10.1002/ppap.200600185
6. *Morozov I.A., Mamaev A.S., Osorgina I.V., Lemkina L.M., Korobov V.P., Belyaev A.Yu., Porozova S.E., Sherban M.G.* Structural-mechanical and antibacterial properties of a soft elastic polyurethane surface after plasma immersion N2+ implantation // *Material Science and Engineering C*. 2016. Vol. 62. P. 242–248.
DOI: 10.1016/j.msec.2016.01.062
7. *Beliaev A., Svistkov A., Iziumov R., Osorgina I., Kondyurin A., Bilek M., McKenzie D.* Modelling of the mechanical behavior of a polyurethane finger interphalangeal joint endoprosthesis after surface modification by ion implantation // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016. Vol. 123, 012001. DOI: 10.1088/1757-899X/123/1/012001

References

1. *Hauert R., Thorwarth K., Thorwarth G.* An overview on diamond-like carbon coatings in medical applications. *Surface Coatings and Technology*, 2013, vol. 233, pp. 119–130.
DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.04.015
2. *Alekhin A. P., Boleiko G. M., Gudkova S. A., Markeev A. M., Sigarev A. A., Toknova V. F., Kirilenko A. G., Lapshin R. V., Kozlov E. N., Tetyukhin D. V.* Synthesis of biocompatible surfaces by nanotechnology methods. *Nanotechnologies in Russia*, 2010, vol. 5, pp. 696–708.
DOI: 10.1134 / S1995078010090144
3. *Kondyurina I., Nechitailo G. S., Svistkov A. L., Kondyurin A., Bilek M.* Urinary catheter with polyurethane coating modified by ion implantation.

- Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2015, vol. 342, pp. 39–46.
DOI: 10.1016/j.nimb.2014.09.011
4. Kondyurin A., Bilek M. M. M. *Ion beam treatment of Polymers*, 2nd ed. Elsevier, 2014, 268 p.
 5. Tsougeni K., Tserepi A., Boulousis G., Constantoudis V., Gogolides E. Control of nanotexture and wetting properties of polydimethylsiloxane from very hydrophobic to super-hydrophobic by plasma processing. *Plasma Processes and Polymers*, 2007, vol. 4, pp. 398–405.
DOI: 10.1002/ppap.200600185
 6. Morozov I. A., Mamaev A. S., Osorgina I. V., Lemkina L. M., Korobov V. P., Belyaev A. Yu., Porozova S. E., Sherban M. G. Structural-mechanical and antibacterial properties of a soft elastic polyurethane surface after plasma immersion N₂⁺ implantation. *Material Science and Engineering C*, 2016, vol. 62, pp. 242–248. DOI: 10.1016/j.msec.2016.01.062
 7. Beliaev A., Svistkov A., Iziumov R., Osorgina I., Kondyurin A., Bilek M., McKenzie D. Modelling of the mechanical behavior of a polyurethane finger interphalangeal joint endoprosthesis after surface modification by ion implantation. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2016, vol. 123, 012001.
DOI: 10.1088/1757-899X/123/1/012001

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Морозов И. А., Каменецких А. С., Беляев А. Ю., Банников М. В. Повреждение жесткого покрытия на мягкой полиуретановой подложке под действием одноосной деформации // Вестник Пермского университета. Физика. 2018. № 4 (42). С. 60–66. doi: 10.17072/1994-3598-2018-4-60-66

Please cite this article in English as:

Morozov I. A., Kamenetskikh A. S., Beliaev A. Y., Bannikov M. V. Damage of the hard coating on the soft polyurethane substrate under the uniaxial deformation // Bulletin of Perm University. Physics, 2018, no. 4 (42), pp. 60–66. doi: 10.17072/1994-3598-2018-4-60-66