

А. А. Гришанова, Л. А. Зенитова, Р. Р. Спиридонова,
О. С. Мигачева

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПЛАЗМЕННОЕ ПОЛИМЕР-ПОРОШКОВОЕ НАПЫЛЕНИЕ НА ВОЛОКНИСТЫЙ МАТЕРИАЛ

Ключевые слова: полипропилен, хирургический шовный материал, плазма, напыление, порошок, поливинилиденфторид, поверхность, шероховатость.

Исследовано влияние высокочастотного емкостного плазменного напыления порошка поливинилиденфторида в инертной газовой среде на морфологические характеристики хирургической не рассасывающейся... полипропиленовой мононити. Изучены условия напыления покрытия, придающие поверхности полипропиленовой мононити новые свойства, при этом установлено, что профиль получаемого порошкового покрытия зависит от режимов плазменного воздействия и дистанции напыления.

Keywords: polypropylene, surgical suture, plasma spraying, powder, polyvinylidene fluoride, surface roughness.

The influence of high-frequency capacitive plasma spraying powder of polyvinylidene fluoride in an inert gas environment on the morphological characteristics of surgical non-absorbable polypropylene monofilament The conditions for spray coating, giving the surface of polypropylene monofilament new properties, while finding that the profile of the resulting powder coating depends on the modes and effects of plasma spraying distance.

Введение

Плазменное напыление – один из эффективных электрофизических методов целенаправленного получения тонкого поверхностного слоя напыляемого материала различного функционального назначения на поверхности другого материала, а также «залечивания» поверхностных дефектов. Этот метод широко используется в самых различных отраслях промышленности – от авиа- и космической отрасли до радио-, приборостроения и медицины [1-4]. Напылением с помощью плазмы получают износостойкие, жаростойкие антифрикционные, коррозионностойкие и др. покрытия.

Сущность метода плазменного напыления заключается в создании направленного потока нагретых с помощью высокотемпературной плазмы частиц порошкового материала на модифицируемую поверхность.

Для получения напыляемого слоя применяется разнообразный ассортимент порошковых материалов (металлы, сплавы, тугоплавкие соединения, оксиды и др). В последнее время в качестве напыляемого покрытия широко используются полимерные материалы (фторпласты, полиэтилен, полиуретан, поликарбонат и т.п.) [5-7]. Например, в МГТУ им Н.И.Баумана разработана технология плазменного напыления порошка из сверхмодульного полиэтилена [5]. Получаемое покрытие отличается высокой коррозионной стойкостью по сравнению с покрытиями на основе традиционных технологий защиты поверхности.

Плазменное напыление может осуществляться при атмосферном давлении и в вакууме. Изменяя параметры электрического разряда, вид плазмообразующего газа и продолжительность процесса, можно управлять характером воздействия низкотемпературной плазмы на поверхность обрабатываемого материала. Вакуумная плазменная технология обеспечивает минимальную возможность нагрева поверхности недостаточно термостойких полимерных материалов, выступающих в качестве подложки, и превосходит по физико-механическим свойствам покрытия на основе других технологических процессов. Нанесение поли-

мерных покрытий с помощью вакуумного плазменного метода является на сегодняшний день актуальной задачей.

Для управления качеством напыляемого покрытия в технологических процессах требуется оптимизировать газоразрядную среду, технологические параметры плазменной установки, режим нанесения покрытия, дисперсность частиц и их расход.

Прочность сцепления получаемого покрытия с подложкой (адгезия и когезия) зависит от химической природы порошка и основы и обуславливается действием ряда сил: механического сцепления, ковалентных и химических связей [8].

Цель исследования заключалась в изучении морфологической структуры поверхности хирургической полипропиленовой мононити после ее модификации в низкотемпературной плазме.

В работе решались следующие задачи:

- выявление закономерности получения полимерного покрытия в зависимости от режимов плазменной обработки и дистанции напыления;
- исследование морфологии поверхности мононити при плазменном напылении полимерной пленки из твердой фазы.

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования рассмотрена полипропиленовая (ПП) не рассасывающаяся хирургическая мононить, полученная КНИТУ в рамках научно-исследовательской работы и соответствующая ГОСТ Р 53005 - 2008.

Полипропиленовая моноволоконная нить является одним из перспективных хирургических материалов и рекомендуется к широкому применению в клинике для определенного вида хирургического вмешательства благодаря высокой инертности и прочности [9]. Однако в зависимости от производителей наблюдаются морфологические особенности поверхности мононитей – не исключается возможность «пилящего» воздействия при проведении их через ткань [10].

В качестве наносимого порошкового покрытия использовался порошок поливинилденфторида (ПВДФ). ПВДФ - линейный, гибкоцепной аморфно-кристаллический полимер с молекулярным весом более 100.000 и морфологически разнообразной структурой. Полимер характеризуется физиологической инертностью, низким коэффициентом трения, ползучестью и высоким сопротивлением износу.

В качестве визуального метода исследования поверхности полипропиленовых мононитей и их рельефа выбран микроскопический метод [11-13] – метод конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (ЛСМ) на микроскопе модели OLS 4100 LEXT фирмы Olympus (Япония). Эта модель соответствует жестким требованиям к точности измерений профилей поверхности и идеально подходит для трехмерных наблюдений [12]. Высокая точность трехмерных измерений достигается в режиме реального времени.

Результаты исследований, полученные с помощью ЛСМ, представляют собой профиль поверхности ПП нитей. Обработка микропрофилей состояла в анализе стандартных среднестатистических параметров шероховатости поверхности, а именно:

- R_z - шероховатости поверхности по выбранным максимальным высотам и впадинам
- R_a - средней арифметической шероховатости.

Плазменное напыление ПВДФ из газовой фазы на поверхность полипропиленовых мононитей исследовалось на высокочастотной плазменной установке [13] при различной длительности обработки ($t=180$ с, $t=600$ с), при различной мощности разряда ($W=1,17$ кВт, $W=3,5$ кВт) и на различной дистанции полимерного порошка от субстрата ($L=0$ мм, $L=15$ мм, $L=50$ мм, $L=100$ мм, $L=150$ мм).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены микрофотографии образцов модифицированных ПВДФ не рассасывающихся хирургических мононитей в среде аргона при различной продолжительности процесса обработки ($t=180$ с и $t=600$ с) на расстоянии $L=0$ от напыляемого порошка.

Полученные результаты свидетельствуют о возникновении на поверхности локальных участков формирования адсорбционной пленки на активных центрах поверхности. При этом наблюдается механизм послойного роста осаждаемой пленки с увеличением продолжительности модификации. При увеличении продолжительности процесса до 600 с напыляемая пленка, практически, полностью покрывает поверхность мононити.

Активные центры, на которых происходит осаждения ПВДФ, вероятно, образуются в результате разрыва связей С-С и С-Н на поверхности полипропиленовой мононити. Воздействие плазмы на ПВДФ также приводит к разрыву связей, образованию активных частиц и радикалов. Возникающие радикалы формируют достаточно прочные адгезионные связи.

Влияние мощности плазменного разряда на характер наносимого субстрата на поверхность хирургической мононити при продолжительности процесса 600 с в среде аргона и $L=0$ приведено на рисунке 2. Приведенные микрофотографии указывают на значи-

тельные изменения на поверхности с увеличением мощности разряда.

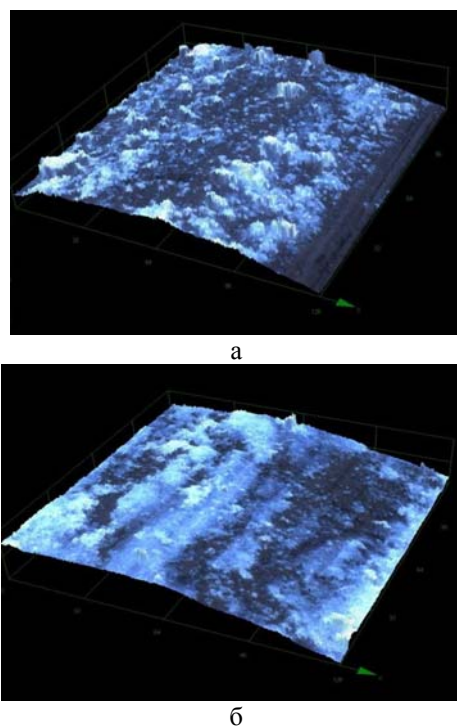


Рис. 1 – Микрофотографии модифицированных ПВДФ в НТП плазме поверхностей ПП мононитей при различной продолжительности процесса (а – $t=180$ с; б – $t=600$ с, $W=3,5$ кВт, $L=0$)

В работе также изучено влияние дистанции напыления при постоянных параметрах модификации ($W=3,5$ кВт) и продолжительности процесса ($t=180$ с и $t=600$ с) в среде аргона.

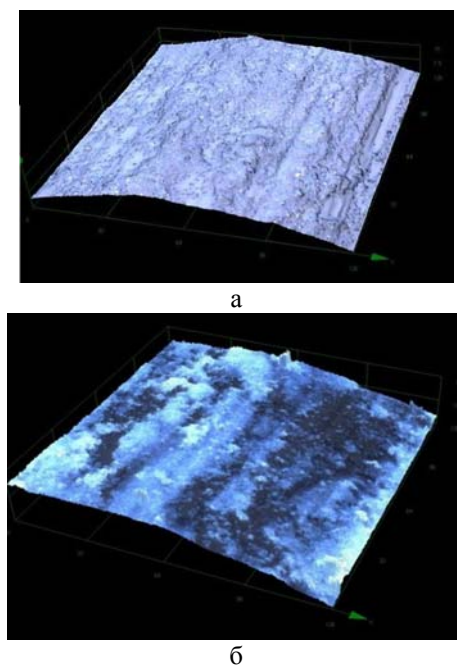


Рис. 2 – Микрофотографии модифицированных ПВДФ в НТП плазме поверхностей ПП мононитей при различной мощности разряда (а – $W=1,17$ кВт; б – $W=3,5$ кВт, $L=0$, $t=600$ с)

В таблице 1 приведены результаты исследований шероховатости поверхности модифицированной

монокити при продолжительности процесса 180с и 600с.

Приведенные данные указывают на зависимость значения шероховатости поверхности от дистанции напыления: с увеличением расстояния монокити от ПВДФ. Шероховатость (Ra) при длительности напыления 180 с на дистанции L=150 мм, практически, соответствует значению шероховатости нити в исходном состоянии. При длительности напыления 600 с на расстоянии L=100 мм значение шероховатости (Ra) уменьшается по сравнению с исходным значением на величину 0,003 мкм.

Таблица 1 – Значения шероховатости модифицированной поверхности ПП монокити при различном расстоянии от субстрата в среде аргона и различной продолжительности процесса (W=3,5 кВт)

Расстояние от субстрата, L, мм	Продолжительность, t, с	Параметры шероховатости	
		Rz, мкм	Ra, мкм
Исходная нить	-	0,232	0,056
0	180	0,628	0,140
15		0,246	0,064
50		0,293	0,068
100		0,234	0,069
150		0,246	0,057
0	600	0,454	0,103
15		0,262	0,058
50		0,256	0,059
100		0,249	0,053
150		0,248	0,063

Значения шероховатости ПП монокити в зависимости от мощности газового разряда и расстояния от субстрата при длительности напыления 600 с приведены в таблице 2.

Из приведенных данных следует, что при мощности разряда W=1,18 кВт значение Ra не уменьшается на всех исследуемых дистанциях напыления. При мощности разряда W=3,5 кВт на дистанции L=100 мм значение Ra снижается на 0,007 мкм.

Таблица 2 – Значения шероховатости поверхности ПП монокити при плазменном напылении пленки ПВДФ в зависимости от напряжения на аноде и расстояния от субстрата (t=600с)

Мощность разряда, W, кВт	Расстояние от субстрата, L, мм	Параметры шероховатости	
		Rz, мкм	Ra, мкм
Исходная нить	-	0,232	0,056
1,17	0	0,248	0,059
	15	0,256	0,066
	50	0,252	0,064
	100	0,243	0,058

	150	0,237	0,057
3,50	0	0,454	0,103
	15	0,262	0,058
	50	0,256	0,058
	100	0,249	0,053
	150	0,248	0,063

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют констатировать, что при бомбардировке поверхности частицами ПВДФ на субстрате образуется напыленное пленочное покрытие. Профиль осажденного порошка на ПП монокити зависит от режимов плазменного воздействия, дистанции напыления и длительности процесса. Механизм формирования пленки на поверхности монокити, а следовательно и значения получаемых шероховатостей, можно объяснить, с нашей точки зрения, последовательностью стадий локального и послойного роста пленки в низкотемпературной плазме.

Литература

1. Кудинов В.В. *Нанесение покрытий напылением. Теория, технология, оборудование*. Машиностроение, Москва, 1993. 488с.
2. Плазмохимическая модификация поверхности полимерных материалов/[Металлизация]/ Химический сервер HimHelp.ru [2006]. URL. <http://www.himhelp.ru/section30/section122/section152/558.html> (дата обращения: 10.05.2014)
3. Горберг Б.Л., Иванов А.А., Мамантов О.В., Стегнин В.А., Титов В.А. *Рос.хим.ж. (Ж. Рос.хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, LV, 3, 7-23, (2011)
4. М.Х.Саидов: Автореф. Дис. канд. тех. наук, Душамбе, 2009. 18 с.
5. Высоко структурированный полимер «ПОЛИНИТ» на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). <http://futterovka.ru/company/svmpre-polinit.php>
6. Гаврилова В.А., Кашапов Н.Ф., Кашапов Р.Н. *Медицинская техника*, 5, 43-46 (2011).
7. Ляхович А.М. Автореферат дис. док. тех. наук, Физ.-тех. инст-т УРО РАН, Ижевск, 2013. 32 с.
8. Схема процесса плазменного напыления. <http://plasma.megamir.ru/pn/shema-processa-pn>
9. Жуковский В.А. Санкт-Петербургский гос. университет технологии и дизайна] / [28.09.2008]. URL. <http://www.lintex.ru/library/11/47> (дата обращения: 20.02.2014)
10. Гришанова И.А., Абдуллин И.Ш., Мигачева О.С. *Вестник КТУ*, 17, 9, 25-27, (2014)
11. Бухараев А.А., Овчинников Д.В., Бухараева А.А. *Заводская лаборатория*, 5, 10-27, (1997).
11. Бахтизин Р.З. *Соровский образовательный журнал*. 6, 11, 1-7, (2000)
12. Конфокальный сканирующий микроскоп OLS LEXT 4000// [Лазерные микроскопы]/ Мелитек [г.Москва]. URL. <http://www.melytec.ru/production/microscope/laser/> (дата обращения: 25.12.2013)
13. Гришанова И.А., Шарафеев Р.Ф., Мигачева О.С. В сб *статей 1 всероссийской н/практ.конф.с элементами научной школы. Наноматериалы, нанотехнологии, наноиндустрия. КГТУ*, Казань, 2011. С.100-103.

© А. А. Гришанова – к.т.н., доц. каф. МТ, КНИТУ, 314199@mail.ru, Л. А. Зенитова - д.т.н., проф. каф. ТСК, КНИТУ, zenit@kstu.ru, Р. Р. Спиридонова - к.т.н., доц. каф ТСК, КНИТУ, regina.spiridonova@bk.ru, О. С. Мигачева – асп. каф МТ, КНИТУ, olenka_m88@mail.ru.

© I. F. Grishanova - PhD. Department. MT KNRTU, 314199@mail.ru, L. A. Zenitova - prof. Department. TSC KNRTU, zenit@kstu.ru, R. R. Spiridonova - PhD. Department TSC KNRTU, regina.spiridonova@bk.ru, O. S. Migacheva - Asp. Dept. MT, KNRTU, olenka_m88@mail.ru.