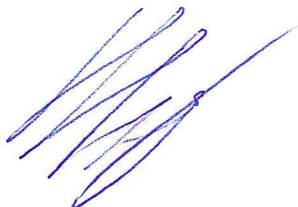


"Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук" - филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра
Уральского отделения Российской академии наук



На правах рукописи

Чудинов Вячеслав Сергеевич

**ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНОГО НАНОСЛОЯ,
СФОРМИРОВАННОГО ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКОЙ НА
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ**

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
по специальности

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., проф. И.Н. Шардаков

Пермь – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ИОННО-ПЛАЗМЕННАЯ ОБРАБОТКА И ПРОБЛЕМА БИОСОВМЕСТИМОСТИ МЕДИЦИНСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	17
1.1. Имплантация ионов в полимерную подложку.....	17
1.2. Реакция организма на внедрение инородного тела	21
1.3. Современные полимерные материалы, применяемые в медицинской практике для замещения мягких тканей.....	23
1.4. Биосовместимость углеродного нанослоя.....	25
1.5. Ионно-плазменные установки для карбонизации поверхности полимерных материалов.....	26
Выводы к главе 1	32
ГЛАВА 2. УСТАНОВКА ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ КАРБОНИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	34
2.1. Разработка и создание вакуумной ионно-плазменной установки «ВСИО-20КВ-100НС» для карбонизации полимерных материалов.....	34
2.2. Выбор и оптимизация режимов ионно-плазменной обработки медицинских полимерных материалов.....	44
Выводы к главе 2	62
ГЛАВА 3. СТРУКТУРА, МОРФОЛОГИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ОБРАБОТАННЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМИ МЕТОДАМИ	63
3.1. Полимерные материалы и компоненты синтеза.....	63
3.2. Синтез полиуретанов и очистка от низкомолекулярных продуктов реакций	64
3.3. Исследование структуры, морфологии и физических свойств поверхности полимеров после ионно-плазменной обработки.....	66
Выводы к главе 3	106
ГЛАВА 4. АДСОРБЦИЯ БЕЛКОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ.....	108
4.1. Адсорбция белковых молекул на поверхности полиуретана и полиэтилена медицинского назначения	108

4.2. Конформация и биологическая активность белков, адсорбированных на поверхности полимеров медицинского назначения	120
Выводы к главе 4.....	130
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	132
ЛИТЕРАТУРА.....	134

СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

КРС – комбинационное рассеяние света

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ИК – инфракрасный

МНПВО – многократное нарушенное полное внутреннее отражение

УФ – ультрафиолетовый

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ПИИИ – плазменно-иммерсионная ионная имплантация

ПЭНП – полиэтилен низкой плотности

СВМПЭ – сверхвысокомолекулярный полиэтилен

ФСБ – фосфатно-солевой буфер, натрий-фосфатный буфер

ДСН – додецилсульфат натрия

ПЛЛ – поли-L-лизин

ТМБ – 3,3',5,5'-тетраметилбензидин

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Модификация поверхности полимерных материалов потоком ионов имеет уже достаточно долгую историю, начиная с 80-х годов 20-го века. Изначально ионная обработка полимерных материалов использовалась для модификации свойств изолирующих полимеров для превращения их в полупроводники. Однако ионная обработка приводит к значительному изменению молекулярной структуры полимера, соответственно меняются не только электрические свойства, но и оптические, механические, трибологические свойства, смачиваемость, адгезия, износостойкость, включая химическую. Это открывает более широкий список применений, например, светофильтры, волноводы и электрооптические модуляторы, тензодатчики, сенсоры на основе плазмонного резонанса и многое другое. Известно, что в результате определенных режимов плазменной обработки ионами газа на поверхности полимерных материалов может быть сформирован тонкий карбонизированный слой. Научный интерес представляют уникальные физические свойства сформированного карбонизованного слоя, зависящие от параметров ионно-плазменной обработки.

Большой интерес к исследованию физических свойств полимерных материалов с карбонизированным поверхностным слоем вызван возможностями использования их в медицинской практике для изготовления имплантатов. Именно особые физические свойства поверхностного слоя могут обеспечить биосовместимость вживляемых в организм имплантатов из полиэтилена, полиуретана и других полимерных материалов. Это обусловлено тем, что реакция организма на имплантат, в том числе и негативная, в значительной степени реализуется на границе его контакта со средой живого организма. Поэтому одним из способов повышения биосовместимости может быть создание тонкого слоя на поверхности имплантата с необходимыми физико-химическими свойствами.

Таким образом, тема диссертационной работы «Физические свойства углеродного нанослоя, сформированного ионно-плазменной обработкой на полимерных материалах» является актуальной.

Степень разработанности темы исследования

В настоящее время имеется ряд результатов исследований авторов (D. Fink, A. Toth, P.K. Chu, M. Bilek, J. P. Biersack, D.R. McKenzie, L. Bacakova, Y. Suzuki, В. Б. Оджаев, В.Н. Попок, А. Кондюрин, Т. Васильева, В. Бегишев, Г. Месяц, Ю. Клячкин, И. Кондюрина, И. Шардаков), из которых следует, что при ионно-плазменной обработке разрушаются химические связи в макромолекулах полимера в поверхностном слое, образуя свободные радикалы, из-за которых происходят сшивки, деполимеризация, карбонизация, окисление и аминирование, а также появляется возможность пришивки к ним мономеров и различных функциональных групп. Увеличенная поверхностная энергия полимерных материалов способствуют гидрофильному взаимодействию с биологически активными молекулами. В итоге у материалов улучшается цитосовместимость и адсорбционные свойства по отношению к белкам, наблюдается снижение адгезии тромбоцитов на поверхности. В данных исследовательских работах определяются физические и химические свойства модифицированного поверхностного слоя. Но результаты этих исследований носят фрагментарный характер и не позволяют выстроить связь этих свойств между собой и установить зависимость их от режимов ионно-плазменной обработки.

Существующие в настоящее время установки для ионно-плазменной обработки материалов не вполне отвечают задачам поисковых исследований: они громоздки; не обеспечивают возможность оперативно изменять необходимые параметры режимов; не позволяют осуществлять обработку внутренних поверхностей полимерных изделий; сложны в обслуживании.

Целью данной работы является установление зависимостей молекулярно-структурных параметров и физических макросвойств

углеродного слоя на поверхности полимерных материалов от режимов ионно-плазменной обработки.

Для достижения поставленной цели в рамках диссертационной работы необходимо решить следующие **задачи**:

1) Разработать оборудование для обработки поверхности полимерных материалов ионами азота высокой энергии из плазмы тлеющего разряда с целью создания на них углеродного покрытия при различных режимах обработки.

2) Разработать подход, позволяющий осуществлять ионно-плазменную обработку внутренних поверхностей полых полимерных образцов.

3) Осуществить ионно-плазменную обработку поверхности образцов из различных полимерных материалов при различных режимах.

4) Исследовать взаимосвязь и зависимости молекулярно-структурных параметров и физических макросвойств углеродного слоя на поверхности полимерных материалов от режимов ионно-плазменной обработки.

5) Установить влияние режимов ионно-плазменной обработки на взаимодействие молекул белков с обработанной поверхностью полимера.

Научная новизна работы

1) По результатам КРС, РФЭС, ЭПР и ИК МНПВО-спектроскопии установлено, что сформированный карбонизованный слой состоит из аморфного углерода с включениями графитовых кластеров и содержит активные свободные радикалы, стабилизированные π -электронами, способные взаимодействовать с адсорбируемыми молекулами.

2) Из анализа результатов ИК спектроскопии модифицированного поверхностного слоя полимерных материалов установлено появление в нем различных углерод-, кислород- и азотсодержащих соединений, не

присутствующих в молекулярной структуре исходного полимерного материала.

3) Получены экспериментальные зависимости смачиваемости и поверхностной энергии углеродного слоя от режима ионно-плазменной обработки поверхности для различных полимерных материалов. Установлено, что ионно-плазменная обработка обеспечивает существенное снижение угла смачиваемости и значимое увеличение поверхностной энергии, которые сохраняются в течение длительного времени.

4) По результатам численного моделирования осуществлена оценка толщины углеродного слоя, которая подтверждена результатами спектральной эллипсометрии. В среднем его толщина составила 60-70 нм.

5) По результатам оптической и атомно-силовой микроскопии показано, что параметры морфологии поверхности углеродного покрытия (периодичность и амплитуды волнообразований, распределение трещин) зависят от флюенса обработки, энергии ионов, механических свойств и структуры полимеров.

6) Установлено, что наличие в углеродном нанослое стабилизированных неспаренных электронов при атомах углерода обеспечивает ковалентную связь с белками.

7) С использованием разработанной экспериментальной установки предложен и реализован подход создания углеродного слоя на внутренней поверхности полый полимерной трубки.

Теоретическая и практическая значимость

1) Совокупность установленных зависимостей молекулярно-структурных параметров и физических макросвойств углеродного слоя на поверхности полимерных материалов от режимов ионно-плазменной обработки является научной основой, позволяющей за счет ионно-плазменной обработки управлять свойствами карбонизированного слоя, в частности, с целью достижения наилучшей биосовместимости имплантатов.

2) Разработанная и созданная ионно-плазменная установка является прототипом промышленного образца для медицинского применения.

Методология и методы исследования

Исследование проводилось с применением физических и математических методов для решения задач диссертационной работы.

Физические методы:

Для получения информации об изменениях молекулярной структуры поверхности полимеров использована инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье многократного нарушенного полного внутреннего отражения (ИК МНПВО), спектроскопия комбинационного рассеянного света (КРС) и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).

Определение наличия и плотности неспаренных электронов в карбонизированном слое осуществлялось с использованием спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Для определения угла смачивания и расчета поверхностной энергии использованы метод лежащей капли и модель межфазного взаимодействия Оунса–Вендта–Рабея–Кьельбле.

Для определения толщины карбонизированного слоя использована спектральная эллипсометрия и атомно-силовая микроскопия.

Для получения информации о морфологии поверхности и изменений механических свойств полимеров после ионно-плазменной обработки использована атомно-силовая микроскопия.

Математические методы:

Для определения глубины проникновения ионов азота в полимерный материал использовался метод Монте-Карло для моделирования процессов соударений нерелятивистских частиц в приближении бинарных столкновений. Численная реализация осуществлялась с использованием программного кода TRIM.

Математическая обработка экспериментальных результатов осуществлялась методами математической статистики с использованием программного средства RStudio.

Обоснованность и достоверность результатов работы

Достоверность результатов исследований обосновывается:

- 1) Использованием современного сертифицированного научно-исследовательского и лабораторного оборудования, аппаратных и программных средств в экспериментальных исследованиях и при обработке и анализе результатов.
- 2) Удовлетворительным соответствием полученных результатов с результатами других авторов.

Научные положения, выносимые на защиту работы

- 1) Экспериментально установленный факт наличия неспаренных электронов в карбонизованном слое, содержащего полиароматические конденсированные структуры, сформированного в результате ионно-плазменной обработки. Эти электроны находятся на границах графитоподобных кластеров, стабилизированы π -электронным облаком и обеспечивают появление уникальных физических свойств структуры карбонизованного слоя.
- 2) Установленные зависимости концентраций нитрильных, алкиновых, карбонильных, карбоксильных, гидроксильных и непредельных углерод-углеродных групп от дозы ионов. Эти группы являются

структурными элементами поверхностного слоя, сформированного ионно-плазменной обработкой.

3) Установленные зависимости параметров морфологии поверхности углеродного покрытия (периодичность и амплитуды волнообразований, распределение трещин), смачиваемости и поверхностной энергии от флюенса обработки, энергии ионов, механических свойств и структуры полимеров.

4) Экспериментально обоснованный факт образования ковалентной связи адсорбированных белков с гидрофильной карбонизованной поверхностью полимеров после ионно-плазменной обработки.

5) Созданная оригинальная ионно-плазменная установка, позволяющая реализовать разработанный подход формирования углеродистого слоя на внутренних поверхностях полых полимерных изделий.

Личный вклад автора

Автором проведен обзор литературы по теме диссертационной работы. Автором лично разработана и создана ионно-плазменная установка и оптимизированы режимы ее работы для обработки полимерных материалов. Проведены работы по синтезу образцов полимерных материалов и созданию углеродного слоя на поверхности образцов ионно-плазменным методом, выполнены эксперименты по исследованию физико-химических свойств углеродного слоя в зависимости от режимов плазменной обработки. Проведен цикл экспериментальных работ с адсорбцией белков на поверхности полимерных материалов до и после ионно-плазменной модификации. Осуществлена статистическая обработка всех результатов проведенных экспериментов.

Апробация работы

Основные положения работы обсуждались на следующих конференциях: Всероссийская научно-практическая конференция с

международным участием «Наукоемкие биомедицинские технологии: от фундаментальных исследований до внедрения» (г. Пермь, Россия, 2016 г.);

7-я Всероссийская научная конференция с международным участием «Механика композиционных материалов и конструкций, сложных и гетерогенных сред» им. И.Ф. Образцова и Ю.Г. Яновского (г. Москва, Россия, 2017 г.);

8-я Всероссийская научной конференции с международным участием «Механика композиционных материалов и конструкций, сложных и гетерогенных сред» им. И.Ф. Образцова и Ю.Г. Яновского (г. Москва, Россия, 2018 г.);

VIII Всероссийская молодежная научная конференция «Актуальные вопросы биомедицинской инженерии» (г. Саратов, Россия, 2018г.)

10th Anniversary international conference on nanomaterials - research & application – Nanocon 2018 (Brno, Czech Republic, 2018);

Международная научная конференция «Высокие технологии, определяющие качество жизни» (г. Пермь, Россия, 2018г.);

XXI Зимняя школа по механике сплошных сред (г. Пермь, Россия, 2019 г.);

XI Всероссийский конгресс молодых ученых-биологов с международным участием «Симбиоз-Россия 2019» (г. Пермь, Россия, 2019 г.);

21st International conference on surface modification of materials by ion beams – SMMIB2019 (Tomsk, Russia, 2019);

Международная конференция «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» (Томск, Россия, 2019 г.);

XII Всероссийский съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики (г. Уфа, Россия, 2019 г.);

III Международная конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» – MOSM2019 (г. Екатеринбург, Россия, 2019 г.);

Российский национальный конгресс кардиологов 2020 (г. Казань, Россия, 2020 г.);

XXII Зимняя школа по механике сплошных сред (г. Пермь, Россия, 2021 г.);

2021 IEEE Ural-Siberian Conference on Computational Technologies in Cognitive Science, Genomics and Biomedicine – CSGB (г. Екатеринбург, Россия, 2021 г.).

XXIII Зимняя школа по механике сплошных сред (г. Пермь, Россия, 2023 г.);

Всероссийская (с международным участием) конференция «Физика низкотемпературной плазмы» (г. Казань, Россия, 2023 г.)

XIII Всероссийский съезд по теоретической и прикладной механике (г. Санкт-Петербург, Россия, 2023 г.)

Диссертация в целом представлена и обсуждена на семинарах Института механики сплошных сред города Перми и кафедры ВиЭМ (ранее МСС и ВТ) механико-математического факультета ПГНИУ города Перми, а также часть результатов представлена в Школе физики университета Сиднея (Австралия).

Публикации

Основное содержание работы отражено в 1 российском патенте на изобретение и в 9 научных статьях, 8 из которых – в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, в том числе 7 – в изданиях, включенных в реферативные базы данных Scopus и WoS.

1) Чудинов В.С., Кондюрина И.В., Шардаков И.Н., Свистков А.Л., Осоргина И.В., Кондюрин А.В. Полиуретан для медицинского применения, модифицированный плазменно-ионной обработкой // Биофизика. – 2018. – Т. 63, № 3. – С. 444-454. == Chudinov V.S., Kondyurina I.V., Shardakov I.N., Svistkov A.L., Osorgina I.V., Kondyurin A.V. Polyurethane Modified by Plasma Ion Implantation for Medical Application // Biophysics. – 2018. – V. 63, № 3. – P. 330-339. (ВАК, Scopus)

- 2) Кондюрина И.В., Чудинов В.С., Терпугов В.Н., Кондюрин А.В. Химическая пришивка альбумина на поверхность полиуретанового имплантата, модифицированного ионным пучком // Медицинская техника. – 2018. – № 4. – С. 19-21. == Kondyurina I. V., Chudinov V. S., Terpugov V. N., Kondyurin A. V. Chemical Linking of Albumin to the Surface of Ion Beam-Modified Polyurethane Implants // Biomedical Engineering. – 2018. – V. 52, № 4, P. 243-246. (BAK, Scopus)
- 3) Chudinov V., Kondyurina I., Terpugov V., Kondyurin A. Weakened foreign body response to medical polyurethane treated by plasma immersion ion implantation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2019. – V. 440. – P. 163-174. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.12.026> (WoS, Scopus)
- 4) Chudinov V.S., Shardakov I.N., Svistkov A.L., Kondyurin A.V. Polyurethane modified by plasma ion implantation // Proceedings of 10th Anniversary international conference on nanomaterials - research & application, Brno, Czech Republic (Nanocon 2018). – 2019. – P. 295-299. (WoS, Scopus)
- 5) Chudinov V., Shardakov I., Ivanov D., Elkin A., Ivanov Y., Chudinova E., Kondyurin A. Creation of functional cover for immobilization of biomolecules on polymer material // AIP Conference Proceedings. 2280. 040012 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0018044> (WoS, Scopus)
- 6) Chudinov V.S. and Shardakov I.N. Carbon Coating on Surface of PVC Blood Bags // J. Phys.: Conf. Ser. 1945 012068 (2021). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1945/1/012068> (WoS, Scopus)
- 7) Чудинов В.С., Шардаков И.Н., Кондюрина И.В., Маккензи Д. Ковалентная иммобилизация альбумина на поверхности медицинского поливинилхлорида, модифицированного плазменно-иммерсионной ионной имплантацией // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. – 2023. – № 1. – С. 17-24. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2023.1.2> (РИНЦ)

8) Chudinov V.S., Shardakov I.N., Kondyurina I.V., Kondyurin A.V. Attachment of Fibrinogen on Ion Beam Treated Polyurethane // Biomimetics. – 2024. – V. 9. – № 4. – Article number 234. <https://doi.org/10.3390/biomimetics9040234> (WoS, Scopus)

9) Чудинов В.С., Кондюрин А.В. Вольтамперные характеристики ионно-плазменной системы для обработки внутренней поверхности полых сердечно-сосудистых имплантатов. // Вестник Пермского университета. Физика. – 2026. – № 1. – С. 5–14. <https://doi.org/10.17072/1994-3598-2026-1-05-14> (БАК)

Патенты:

1) Патент № 2721280 от 18.05.2020, Способ создания антитромбогенного покрытия на полимерных сосудистых протезах, Шардаков И.Н., Чудинов В.С.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Текст изложен на 149 страницах, содержит 72 рисунка и 2 таблицы. Список литературы содержит 147 наименований.

Автор работы выражает благодарность научному руководителю д.ф.–м.н., проф. Шардакову Игорю Николаевичу, к.т.н. Кондюрину Алексею Викторовичу и к.ф.–м.н. Глот Ирине Олеговне за помощь, оказанную при работе над диссертацией.

ГЛАВА 1. ИОННО-ПЛАЗМЕННАЯ ОБРАБОТКА И ПРОБЛЕМА БИОСОВМЕСТИМОСТИ МЕДИЦИНСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Историческое начало ионной имплантации заложено в 1906-1911 гг., когда Эрнест Резерфорд поставил эксперименты по бомбардировке золотой фольги альфа-частицей и опубликовал результаты работы [1]. Следующий заметный этап развития технологий ионной имплантации ознаменован в 1954 году, когда Уильям Шокли запатентовал идею формирования полупроводниковых устройств с помощью ионной имплантации [2, 3]. Но лишь в 1961 году были опубликованы результаты реализации этой идеи при получении р-п переходов в кремнии, облученном ионами бора с последующим отжигом [4]. С этого момента началось активное развитие темы ионной имплантации, т.к. полученные результаты открывали возможности промышленного применения подходов ионной бомбардировки поверхности твердых тел. В то же время в СССР развивалось данное направление ионной имплантации для производства полупроводников – научно-исследовательские работы М.М. Бредова в 1952 году в Ленинградском физико-техническом институте, работы В.М. и М.И. Гусевых в 1961 году в Институте атомной энергии им. Курчатова.

К началу 70-х годов технология ионной имплантации уже активно применялась в полупроводниковой промышленности. В 1970 году была создана первая фабрика по производству полупроводниковых пластин с применением метода ионной имплантации [3]. Все это создало технологические основы для применения аналогичных подходов к полимерным материалам.

1.1. Имплантация ионов в полимерную подложку

Развитие модификации поверхности полимерных материалов потоком ионов начинается с 80-х годов 20-го века, и в первую очередь предполагалась ее использование в целях развития полупроводниковой промышленности [5-8]. Суть заключается в том, что ионная имплантация позволяет существенно

изменять электрические свойства различных полимеров, которые в обычном состоянии являются изоляторами. Было установлено, что с помощью масок и подбора имплантируемых ионов и их энергий можно создавать проводящие пути в изолирующей среде между конкретными точками, что имеет очевидное применение в микроэлектронной промышленности [6]. Например, создание проводящих слоев на полимерах позволяет подавлять статический заряд и разрабатывать устройства гибкой электроники [9, 10]. При этом, в отличие от химически легированных проводящих полимеров, альтернативная схема легирования путем ионной имплантации позволяет производить более стабильные проводящие полимерные материалы, контролировать профили и физические свойства легированной области в проводящих полимерах [11-13]. Также стоит отметить, что в начале 1980-х годов были разработаны ионно-лучевые методы для характеристики поверхности полимеров. Хотя эти методы ранее широко не применялись для полимеров, но оказались полезными для этого класса материалов. Это низкоэнергетические методы, такие как спектрометрия ионного рассеяния (ISS) и вторичная ионная масс-спектрометрия (SIMS) [14].

Воздействие ионного потока основано на разрушении макромолекул полимерного материала с образованием активных групп в поверхностном слое, в основном кислородсодержащих. Преимущество плазменных методов заключается в модификации только тонкого слоя поверхности, непосредственно взаимодействующего с внешней средой. При этом основной объем материала сохраняет исходные свойства и эксплуатационные характеристики [15-17].

При ионно-лучевой и плазменно-иммерсионной ионной имплантации происходит несколько процессов взаимодействия ионов и поверхности полимера: отражение и имплантация падающего иона, сопровождающиеся столкновениями с электронами и атомами мишени. В результате этих столкновений атомы и электроны могут смещаться со своих равновесных положений. Это приводит к возбуждению колебательных мод, образованию

фононов, которые распространяются и рассеивают энергию. Когда атомы и электроны получают энергию выше энергии ионизации атома мишени или энергии связи в макромолекуле, то они выбиваются со своих мест, в том числе возможно их покидание с поверхности мишени. Если у выбитого атома и электрона мишени достаточно кинетической энергии, то они также выбивают другие атомы и электроны мишени. Таким образом формируются каскады столкновений. В итоге под действием бомбардировки ионами полимерного материала разрушается поверхностный слой толщиной до нескольких десятков нм с последующей рекомбинацией межатомных и межмолекулярных связей, реструктуризацией молекулярной структуры. В момент внедрения иона в поверхность происходит сложный комплекс физических и химических процессов. Характеристики, протекание и результат этих процессов зависят от комплекса параметров: молекулярной структуры исходного полимера, типа, энергии и угла имплантации ионов. В результате можно выявить 2 основных группы химических реакций:

- фракционирование или разрезание молекулярной цепочки полимера;
- сшивка или образование поперечных связей за счет взаимодействия образованных свободных радикалов [18, 19].

В момент модификации полимеров методами ионной имплантации происходит дегазация с радиационно-разрушенной поверхности легколетучих газовых продуктов, например, C_2H_2 , CH_4 , H_2 из полиэтилена и C_2F_4 , C_2F_6 из политетрафторэтилена. Выделение H_2 ведет к дегидрированию оставшегося поверхностного слоя и образованию свободных радикалов. Дегидрирование и дегазация летучих низкомолекулярных углеводородов приводит к обогащению слоя углеродом – карбонизации. Треки ионов при малых дозах не перекрываются, карбонизация носит кластерный характер. При перекрытии треков происходит создание сопряженных связей между кластерами и их агрегация в сплошное карбонизованное покрытие [18, 20, 21].

Изменение модифицированного слоя наблюдается по спектрам поглощения ультрафиолетового излучения, а также визуально

характеризуется потемнением поверхности. В спектрах полимеров, обработанных ионно-плазменными методами, появляется дополнительное поглощение из-за карбонизированных структур, таких как ненасыщенные C=C связи в макромолекулах, ароматические кольцевые структуры и конденсированные структуры, которые включают графитоподобные плоскости. Это поглощение происходит более интенсивно для коротковолнового излучения и менее интенсивно для длинноволнового [22]. Т.е. в результате ионно-плазменной обработки в полимерных материалах происходят процессы обогащения приповерхностного слоя углеродом аналогично пиролизической карбонизации [23-30].

В итоге на полимерных материалах после воздействия высокоэнергетичных ионов образуется углеродный слой, который отличается от исходной поверхности механическими, физическими и химическими свойствами. Из-за сшивок увеличивается твердость, улучшается сопротивление износу и царапинам, замедляется процесс диффузии и уменьшается растворимость в химических растворителях. По причине образования поперечных связей, сопряженных двойных и тройных углеродных связей увеличивается электропроводность и оптическая плотность.

В результате ионно-плазменной обработки наблюдается появление свободных радикалов в поверхностном слое полимера [31, 32]. Их наличие способствует образованию на поверхности материала полярных групп и увеличению поверхностной энергии [33].

Как уже было сказано, ионная обработка приводит к существенному изменению молекулярной структуры поверхности полимера. Соответственно меняются не только электрические свойства, но и оптические, механические, трибологические свойства, смачиваемость, адгезия, оказывается влияние на механическую и химическую износостойкость [20, 34]. Это открывает более широкий спектр применений, например, создание светофильтров, волноводов и электрооптических модуляторов, тензодатчиков, сенсоров на основе

плазмонного резонанса и многое другое, чему было посвящено множество работ разных исследовательских групп авторов [10, 35-42].

Среди всех возможных применений ионно-плазменных методов необходимо выделить особое направление – ионно-плазменная обработка полимерных материалов медицинского назначения, используемых для производства имплантатов и эндопротезов, с целью снижения реакции организма на инородное тело [43-45]. В рамках развития данного направления очень важно установление связи между режимами ионно-плазменной обработки и физическими свойствами, структурой, морфологией модифицированной поверхности полимеров.

1.2. Реакция организма на внедрение инородного тела

Общими требованиями ко всем вживляемым материалам являются их биосовместимость, т.е. способность выполнять свои функции в течение длительного времени и не оказывать негативного влияния на окружающие ткани и на организм в целом, а также обладание необходимыми физико-химическими и механическими свойствами для выполнения требуемых функций. При потере своих функциональных свойств в результате иммунного ответа, деградации материала, негативном влиянии на организм в локальном месте или в целом, эндопротез подлежит замене. Потеря функциональности имплантата зависит от многих факторов и у разных пациентов происходит на различных сроках. Основной причиной является реакция на инородное тело [46-48]. Эта проблема возникает для всех видов имплантатов: эндопротезов мягких тканей, сердечно-сосудистой системы и др. В литературе имеется много примеров реакции организма на полимерные имплантаты, провоцирующие большое количество негативных последствий, представляющих угрозу жизни пациента [49-65].

Организм пациента реагирует на имплантат при контакте с его поверхностью. Она характеризуется определенными химическими группами, морфологическими особенностями, вязкоупругими характеристиками,

поверхностной энергией, включая ее полярные и неполярные части. Поверхностная энергия полимерных имплантатов находится в диапазоне от 20 до 45 мДж/м². Большинство эндопротезов изготавливаются из гидрофобных материалов с низкой полярной частью поверхностной энергии. Гидрофильные гидрогели имеют высокую полярную часть энергии. Но механические свойства гидрогелей не достаточны для широкого использования в эндопротезировании, поэтому сфера их применения мала. Взаимодействие имплантата с организмом происходит на границе раздела фаз между твердой поверхностью материала и жидкостями организма, кровью и межклеточным веществом. В первые минуты контакта адсорбируются белки крови и тканевой жидкости на поверхности имплантата [66]. Белки имеют гидрофобные и гидрофильные аминокислотные остатки, которые создают широкий спектр взаимодействий в зависимости от конформации белка. В водных средах гидрофильные остатки находятся преимущественно на внешней стороне молекулы белка [67, 68]. Белки могут адсорбироваться на поверхности посредством разных видов межмолекулярного взаимодействия. Когда полимерный имплантат помещается в организм, белки контактируют с поверхностью полимера и изменяют свою конформацию, чтобы минимизировать свободную энергию [69-71]. Белки с измененной конформацией провоцирует инициализацию системы комплемента, праймирование и активацию гранулоцитов, нейтрофилов, эозинофилов и базофилов, а далее моноцитов и макрофагов [72, 73].

При взаимодействии имплантата с кровью происходит активация и агрегация тромбоцитов. Кроме того, белки комплемента, активированные при контакте с биоматериалом, поддерживают адгезию и активацию тромбоцитов, а также адгезию других иммунных клеток, привлекаемых множеством провоспалительных цитокинов, хемокинов и факторов роста [74]. Если имплантат используется для замены элементов сердечно-сосудистой системы, то такие реакции приводят к образованию тромбов, закупорке кровеносного русла сосудов и тромбоэмболиям.

Поэтому актуальна задача создания биосовместимого материала, для которого реакция организма на инородное тело будет менее выражена. И одним из вариантов ее решения может быть создание биосовместимого слоя на полимерном материале, выполняющего макромеханические функции. При этом биосовместимость этого слоя будет обусловлена его взаимодействием с белками организма пациента.

1.3. Современные полимерные материалы, применяемые в медицинской практике для замещения мягких тканей

В данной работе ограничимся рассмотрением полимерных материалов, востребованных для изготовления имплантатов мягких тканей, и сердечно-сосудистой системы. Рассмотрим, какие полимеры используются для замещения мягких тканей.

Внутренние перегородки, например, сетки паховых и брюшных грыж, вагинальные сетки изготавливают из полипропилена, полидиметилсилоксана, полиэтилена, политетрафторэтилена и полиамида. Кохлеарный и назальный имплантаты производят из полидиметилсилоксана, парилена и полиэтилена. Имплантаты молочных желез, челюстей, щек, подбородка и губ изготавливают из полипропилена, полиэтилентерефталата, политетрафторэтилена, полиуретана и полидиметилсилоксана. Интраокулярные линзы, внутриглазные клапаны, имплантируемые контактные линзы, дренажные трубки и внутрироговичные сегменты выполняют из полиметилметакрилата, полиэтилена, политетрафторэтилена и полиамида.

Эндопротезы сосудов, сосудистые заплаты и элементы кардиостимуляторов, имплантируемых кардио-дефибрилляторов, вспомогательных желудочковых устройств и сердечных клапанов производят из политетрафторэтилена, полиэтилентерефталата, полиуретанов, углепластиков, полипропилена, полиэтиленов и полиамида. Покрытия проводов электрокардиостимуляторов выполнены из сшитых силоксанов [75].

Среди всех полимерных материалов наиболее универсальными являются полиуретаны. Применение полиуретановых эндопротезов в организме человека позволяет решить множество проблем с замещением или улучшением функциональности органов [76-79].

Полиуретаны — это широкий класс материалов, у которого в цепи всегда есть уретановая группа. Большинство способов синтеза полиуретанов основаны на реакциях поликонденсации изоцианатной группы с гидроксильной, карбоксильной или аминной группами. Современные полиуретаны представляют собой блок-сополимеры с «твердыми» и «мягкими» доменами макромолекулы, имеющие температуры стеклования выше и ниже комнатной температуры соответственно. Они широко используются в медицине из-за их биологической инертности, низкой токсичности и широкого спектра механических свойств — от жестких компактных изделий для замещения дефектов костей до тонкостенных пленочных оболочек эндопротезов с различными наполнителями для замещения мягких тканей [80-82]. Оценка перспективности их применения в качестве эндопротезов представлена во многих работах [83-89].

Широкий диапазон достижимых механических свойств делает полиуретан универсальным материалом, подходящим для широкого спектра эндопротезов тканей и органов [90]. Полиуретан особенно привлекателен для решения проблемы сосудистых каналов, соединяющих окружающие сосуды при высоких давлениях, оболочек маммапротезов, обеспечивающих высокую прочность и эластичность, а также сеточных имплантатов в пластике грыж, где очень важно выдерживать определенные механические характеристики для предотвращения рецидивов. Гибкий подбор состава полиуретанов позволяет точно подобрать рецептуру для этих видов эндопротезов, механические свойства которых варьируются в зависимости от анатомического расположения.

По этим причинам в данной работе особое внимание уделено полиуретанам.

1.4. Биосовместимость углеродного слоя

В области биоматериалов модификация полимеров ионно-плазменными методами являются перспективным направлением для разработок и исследований. Эти методы включают в себя: ионно-лучевую обработку, плазменно-иммерсионную ионную имплантацию, плазменную полимеризацию, плазму низкого давления и магнетронное распыление. Они используются для улучшения биосовместимости различных полимеров [91-95]. Например, изменение топологии поверхности с помощью плазменных методов может улучшить адгезию клеток и регенерацию тканей [96, 97]. В некоторых работах показано, что карбонизованный слой на полимерных материалах улучшает адгезию и пролиферацию клеток, что является основой для регенеративных процессов [98-100].

Одним из ключевых направлений исследований является разработка антитромбогенных поверхностей для медицинских устройств. Ионная имплантации позволяет изменять химические характеристики поверхности материала, что влияет на тромбогенность и агрегацию клеток на поверхности материала, хотя причины этого не до конца понятны [43, 101].

Также есть исследования, где в экспериментах на лабораторных животных установлено, что некоторые углеродные покрытия, созданные плазменными методами, способствуют уменьшению реакции на инородное тело [102].

Исследования [103, 104] продемонстрировали возможности плазменной полимеризации и ионной имплантации для иммобилизации остеоиндуктивных факторов на поверхности полиэтилена и полиэфирэфиркетона. Это позволило не только снизить реакцию на инородное тело, но и стимулировать остеогенез.

Было показано, что биосовместимость полиуретановой оболочки для имплантатов молочной железы может быть улучшена с помощью ионно-лучевой обработки [105] и плазменно-иммерсионной ионной имплантации

[106, 107]. Для этого использовались 2 типа лабораторных установок: ионно-лучевой обработки и плазменно-иммерсионной ионной имплантации.

1.5. Ионно-плазменные установки для карбонизации поверхности полимерных материалов

Здесь стоит отметить, что не будут рассматриваться установки, реализующие подходы создания углеродного покрытия методами магнетронного распыления и плазменной полимеризации, так как принципы работы таких систем выходят за рамки данной работы, и по причине проблем адгезии наносимого данными методами покрытия к полимерному материалу.

Ионно-лучевая обработка

Все традиционные ионные имплантеры представляют из себя громоздкие машины, обеспечивающие процесс имплантации прямой видимости, при котором ионы извлекаются из плазмы системой экстракции и ускоряются в виде направленного пучка высокой энергии в заготовку. В полупроводниковой промышленности присутствует этап магнитной селекции масс, чтобы получить пучок ионов, состоящий только из одного вида ионов. В этом случае ионный пучок имеет небольшое поперечное сечение. Генератор плазмы в сочетании с системой извлечения ионов называется источником ионов (пучка), а вся система – ионным имплантером [108].

В период с 1960 по 1976 год индустрия коммерческого производства ионных имплантаторов для полупроводниковой промышленности прочно утвердилась. А к 1978 году Extrion DF-4, производимая компанией Varian Associates, стала самым широко используемым коммерческим ионным имплантером в мире [3]. В эти же годы в СССР были разработаны ускорители ТЕМП и ИЛУ [108, 109].

Процесс, реализуемый в таких традиционных имплантерах, называется ионно-лучевой обработкой. В основном данные установки разрабатывались для модификации поверхности полупроводниковых пластин, а также

металлов, например, для поверхностного упрочнения инструментов и деталей в металлургической промышленности.

Такие установки как ускорители ТЕМП Томского Политехнического института [110-112], характеризуются высоким ионным током и высокой температурой металлической мишени. Для полимерных материалов подобные установки не могут быть использованы вследствие высокой чувствительности полимерных материалов к высокоэнергетическим воздействиям и температуре по сравнению с металлами и керамикой.

Основные результаты по обработке полимеров были получены на больших ионных ускорителях, например, на установке ИЛУ, разработанной в институте имени Курчатова [109]. Такая установка занимает целую комнату. Она обеспечивает ионный луч высокой плотности потока с моноэнергетическими ионами. Однако луч имеет небольшие размеры (ширина пучка несколько мм) и не может быть использован для эффективной обработки больших образцов или серии образцов.

Более технологичными являются специализированные установки, например, ионный ускоритель «Пульсар», разработанный в Институте электрофизики УрО РАН [108]. Схема ионно-лучевой обработки на этой установке представлена на Рисунке 1.1.

Установка содержит вакуумную камеру с предельным давлением $3 \cdot 10^{-3}$ Па, обеспечиваемым ротационными и диффузионными насосами. Рабочее давление $5 \cdot 10^{-2}$ Па поддерживается потоком азота через игольчатый клапан. Плазма генерируется в полой катодной трубке при импульсе 2 кВ длительностью 300 мкс с частотой повторения 1 Гц. Постоянный потенциал высокого напряжения прикладывается к электронно-оптической системе для извлечения ионов азота из плазменного облака и для ускорения до полимерной мишени с энергией 20 и 30 кэВ. Диаметр пучка с равномерным распределением тока составляет около 100 мм.

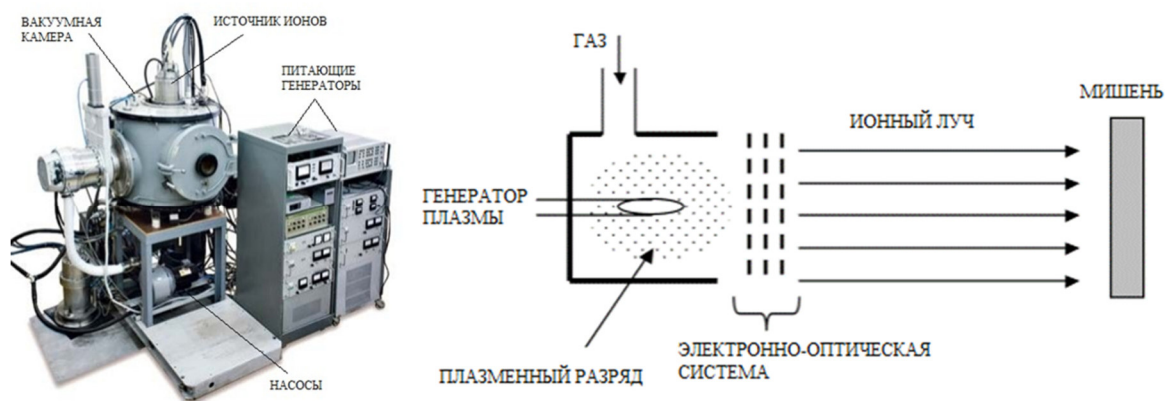


Рисунок 1.1. Установка «Пульсар» и схема ионно-лучевой обработки

Ток ионов на мишени измерен с помощью цилиндра Фарадея, который имеет дополнительный экранирующий электрод под потенциалом 2 кВ для возврата вторичных электронов из нижней части цилиндра. Средняя плотность ионного тока не превышает 1 мкА/см^2 для предотвращения перегрева образцов. Измерения температуры по всей поверхности мишени после самого длительного времени обработки и самой высокой плотности ионного тока 1 мкА/см^2 не превышают 40°C . Давление, смещение, плотность плазмы и ионный ток контролируются во время обработки. Однако данная установка позволяет обрабатывать только плоские образцы.

Здесь приведен не исчерпывающий список установок, созданных в СССР и современной России, были и другие ионно-плазменные системы, например имплантеры серия Везувий, источники ионов «Титан», «Радуга» и другие [108, 109]. Однако для имплантеров традиционного типа возникают проблемы с обработкой изделий сложной формы. Если заготовка не плоская, то для ионной имплантации со всех сторон требуется манипулирование изделием. Это усложняет процесс, требуется система, состоящая из линейного перемещения вдоль одной оси и вращения вокруг одной или двух осей. Для оптимизации имплантации ионным пучком трехмерных заготовок были разработаны очень сложные станции с компьютерным управлением [113].

Плазменная иммерсионная ионная имплантация

Ионная имплантация с погружением в плазму в свое время была новаторским решением в отличие от традиционной технологии ионно-лучевой обработки. Технология плазменно-иммерсионной ионной имплантации позволяет обойти ограничение прямой видимости, присущее обычной ионно-лучевой обработке. Заготовка, подлежащая ионной обработке, непосредственно погружается в плазму, а затем с помощью напряжения смещения, поданного на изделие, происходит процесс ионной имплантации [108].

В таком методе обрабатываемый полимерный образец помещается на металлическую мишень в камере с плазмой. К мишени прикладывается ускоряющее напряжение, которое ускоряет ионы плазмы по направлению линий электрического поля перпендикулярно поверхности образца.

На рисунке 1.2 представлена установка плазменной иммерсионной ионной имплантации, расположенная в Школе физики Университета Сиднея,

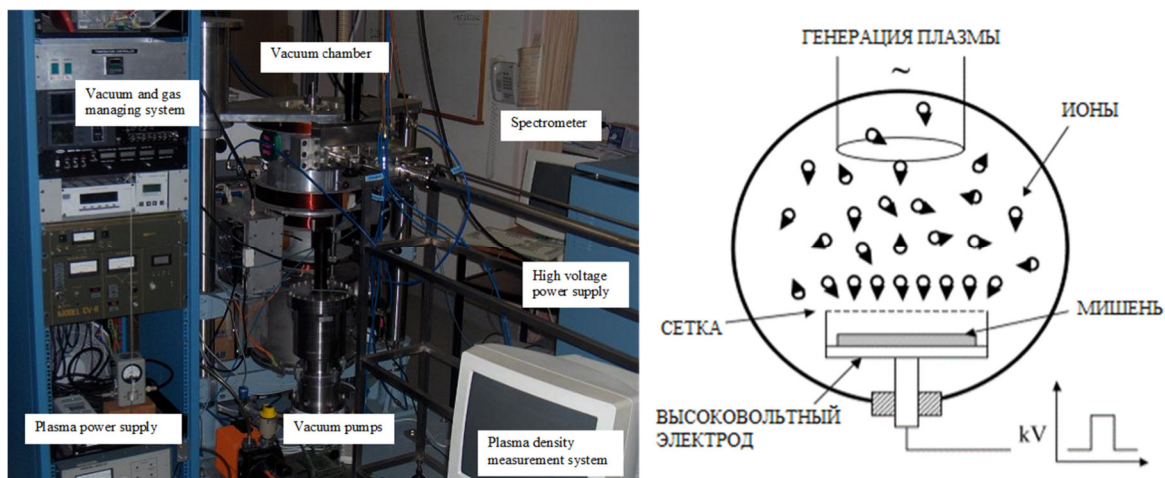


Рисунок 1.2. Установка плазменной иммерсионной ионной имплантации в Школе физики Университета Сиднея (Австралия) и схема ее работы

Австралия [22]. Данная установка была также использована в настоящей работе во время стажировок диссертанта в университете Сиднея.

Установка состоит из вакуумной камеры, в которой создается вакуум с давлением 10^{-3} Па с помощью сухого спирального и турбомолекулярного насосов. Рабочее давление 0.25 Па обеспечивается потоком азота при скорости натекания 75 стандартных кубических сантиметров в минуту через игольчатый клапан (MKS, США). Для создания плазмы используется генератор EMI, генерирующий сигнал частотой 13.75 МГц с выходной мощностью 100 Вт, который через согласующий блок подается на антенну, расположенную снаружи стеклянной части реактора. Антенна охлаждается потоком воздуха от вентилятора. В режиме ручного согласования отраженная мощность составляет 10 Вт. Магнитные катушки для сжатия плазмы размещены в верхней алюминиевой части вакуумной камеры. Ток в катушке регулируется, чтобы получить равномерное распределение столба плазмы, интенсифицировать обработку и исключить осаждение алюминия со стенок камеры на образцы полимера. Диаметр плазменного столба составляет 200 мм. Регистрация плотности плазмы произведена пробой Лэнгмюра. Плотность ионов составляет 10^{10} ионов/см³, энергия ионов около 0.01 эВ, энергия электронов 5 эВ. Высоковольтный электрод, используемый в качестве держателя образца (мишени) диаметром 150 мм, изготовлен из нержавеющей стали и установлен в верхней части вакуумной камеры. Образцы полимеров закрепляются на держателе с помощью скотча. Обрабатываемый образец закрывается сетчатым электродом из нержавеющей стали, который электрически соединен с держателем. Расстояние от сетки до образца составляет 50 мм. Сетчатый электрод обеспечивает равномерное распределение ионного тока на поверхности образца. Импульс высокого напряжения от импульсного источника высокого напряжения на основе сильноточного тетрода и генератора импульсов (Australian Nuclear Science and Technology Organisation, Сидней, Австралия) подается на держатель образца через кабель индуктивного сопротивления высокого напряжения 50 Ом и вакуумный вход для высокого напряжения. Амплитуда импульса составляет

20 кВ при длительности 20 мсек и частоте повторения 50 Гц. Средний ток с учетом емкостного зарядного тока в кабеле составляет 1.4-1.5 мА.

Флюенс обработки в установке ПИИИ оценен по УФ-спектрам пленки полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) толщиной 40 мкм. Эта пленка обработана в течение различных периодов времени ионами азота с энергией 20 кэВ. Произведена калибровка с использованием УФ-спектров аналогичной пленки, обработанной ускорителем «Пульсар», с теми же параметрами и известными значениями флюенса ионов, измеренными с помощью цилиндра Фарадея. Используемый диапазон флюенса $5 \cdot 10^{14}$ - 10^{16} ионов / см² соответствовал диапазону времени обработки 40-800 секунд на установке ПИИИ.

Описанные выше установки разработаны для исследовательских целей. Они не специализированные и имеют широкие диапазоны параметров. Существующие установки ионно-лучевой обработки и плазменной иммерсионной ионной имплантации представляют собой громоздкие устройства со сложным периферийным оборудованием.

Поэтому имеется необходимость в создании специализированной, технологичной установки, позволяющей осуществлять обработку потоком ионов изделий из полимерных материалов для медицинского применения с целью карбонизации их поверхности. Такая необходимость обусловлена следующими причинами:

- 1) Установка должна давать возможность проводить обработку образцов различного размера и конфигурации, а также внутренних поверхностей полых изделий (сосудистых шунтов, катетеров и т.п.).
- 2) Установка должна быть по возможности компактной, мобильной и простой в использовании.

Выводы к главе 1

Анализ литературы и публикаций в ведущих мировых научных журналах по теме диссертационной работы позволяет сделать следующие выводы.

1) Показано, что существует серьезная проблема использования искусственных имплантатов в организме человека, вызванная отторжением имплантатов иммунной системой, которая, в свою очередь, инициируется клеточной реакцией организма на инородное тело, в основе которой лежит взаимодействие белков организма с поверхностью материала, из которого произведен имплантат или эндопротез.

2) Показано, что с помощью методов ионной имплантации на поверхности полимерных материалов может быть создан углеродный нанослой с уникальными свойствами за счет разрушения и реструктуризации молекулярной структуры исходного материала подобно пиролизической карбонизации. Сформированный слой обладает улучшенной биосовместимостью из-за своих уникальных физических и структурных свойств. Однако исследования этих свойств носят фрагментарный характер. Требуется исследовать физические свойства, структуру и морфологию поверхности углеродного слоя в зависимости от режимов ионно-плазменной обработки и установить связь со взаимодействием белков с карбонизованной поверхностью.

3) Показано, что существующие ионно-плазменные установки сложны, громоздки, избыточны для процесса карбонизации поверхности полимерных материалов. Некоторые из них не позволяют обрабатывать внутренние поверхности полых изделий, например, шунтов или катетеров. Требуется разработать и создать уникальную компактную, мобильную и простую в использовании ионно-плазменную установку для карбонизации поверхности полимерных образцов различного размера и конфигурации, а также для обработки ионным потоком внутренних поверхностей полых изделий.

Данные выводы подтверждают актуальность темы диссертационной работы «Физические свойства углеродного нанослоя, сформированного ионно-плазменной обработкой на полимерных материалах».

ГЛАВА 2. УСТАНОВКА ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ КАРБОНИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.1. Разработка и создание вакуумной ионно-плазменной установки «ВСИО-20КВ-100НС» для карбонизации полимерных материалов

Описание установки

Основной принцип работы созданной установки ионной имплантации заключается в образовании тлеющего плазменного разряда в вакуумном реакторе и ускорении ионов при движении к мишени за счет разности потенциалов между высоковольтным электродом и стенками вакуумного реактора. Подобный принцип работы установки исследован и использован в работах [114-116]. Схематично установка представлена на рисунке 2.1. При проектировании и сборке данной установки учитывались основные требования к вакуумной системе: оптимальная быстрота откачки объема,

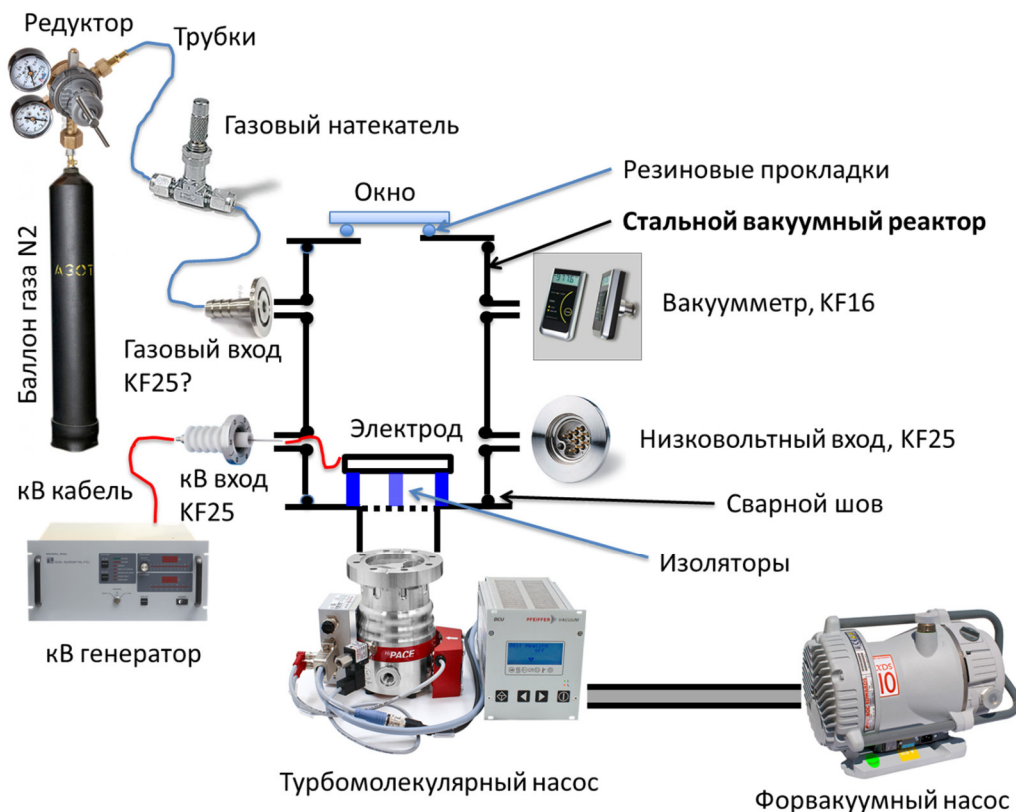


Рисунок 2.1. Блок-схема ионно-плазменной установки

получение рабочей среды с заданными параметрами (в данном случае особое внимание уделяется отсутствию масляных выбросов в реактор и окружающую среду), оснащение автоматизированными элементами и высокая надежность при эксплуатации [117].

Базовыми составляющими данной установки являются вакуумная система и генератор импульсов высокого напряжения с набором измерительных приборов. Вакуумная система состоит из вакуумного реактора с 6 фланцами стандарта KF-25, 1 фланцем ISO-100, стеклянной дверью для загрузки и изъятия образцов, металлическим коннектором на внешней стороне корпуса камеры для обеспечения заземления (рисунки 2.2, 2.3). Дверь также выполняет функции смотрового окна. Материалом камеры является легированная сталь среднего качества.

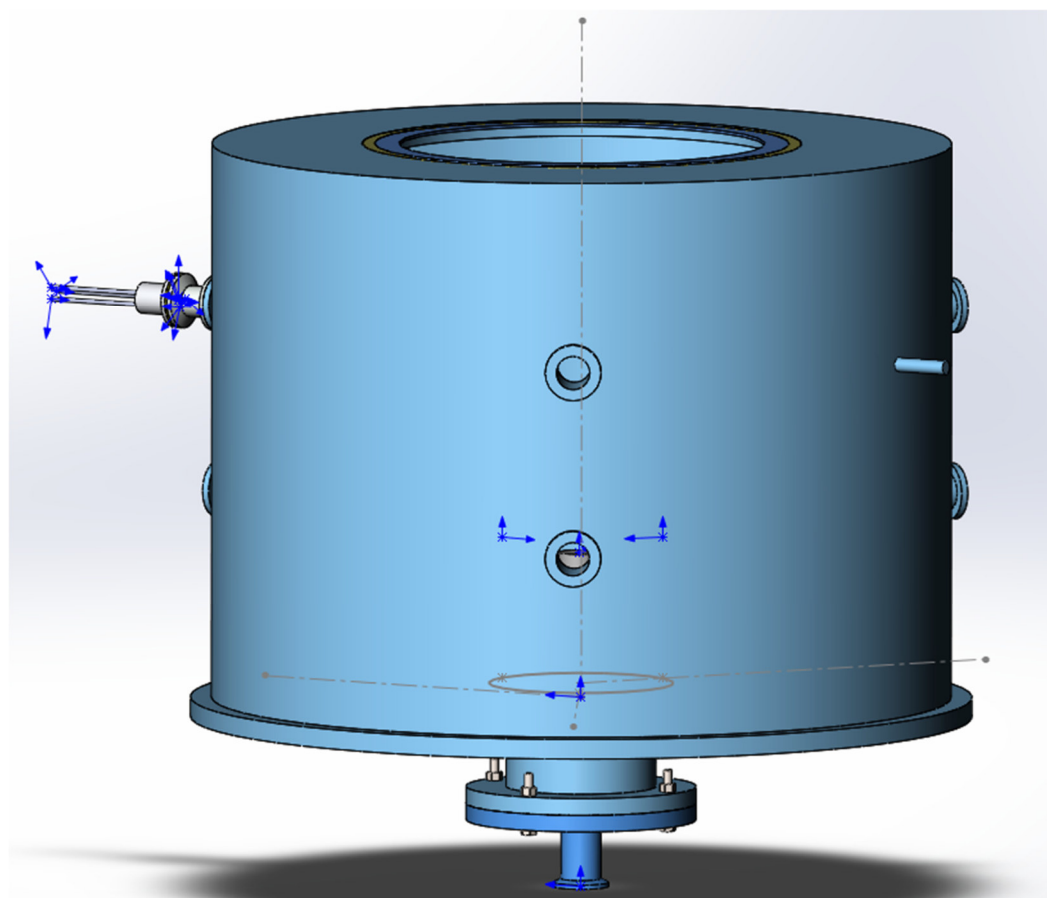


Рисунок 2.2. 3D-модель вакуумной камеры

Стандарт KF выбран для обеспечения высокого вакуума и легкой замены комплектующих. Кроме того, этот стандарт допускает выполнение простой шлифовки посадочных поверхностей для уплотнительных колец, не требующей специального оборудования. Стандарт ISO-100 выбран исходя из возможности подключения наиболее доступного турбомолекулярного насоса российского производства.

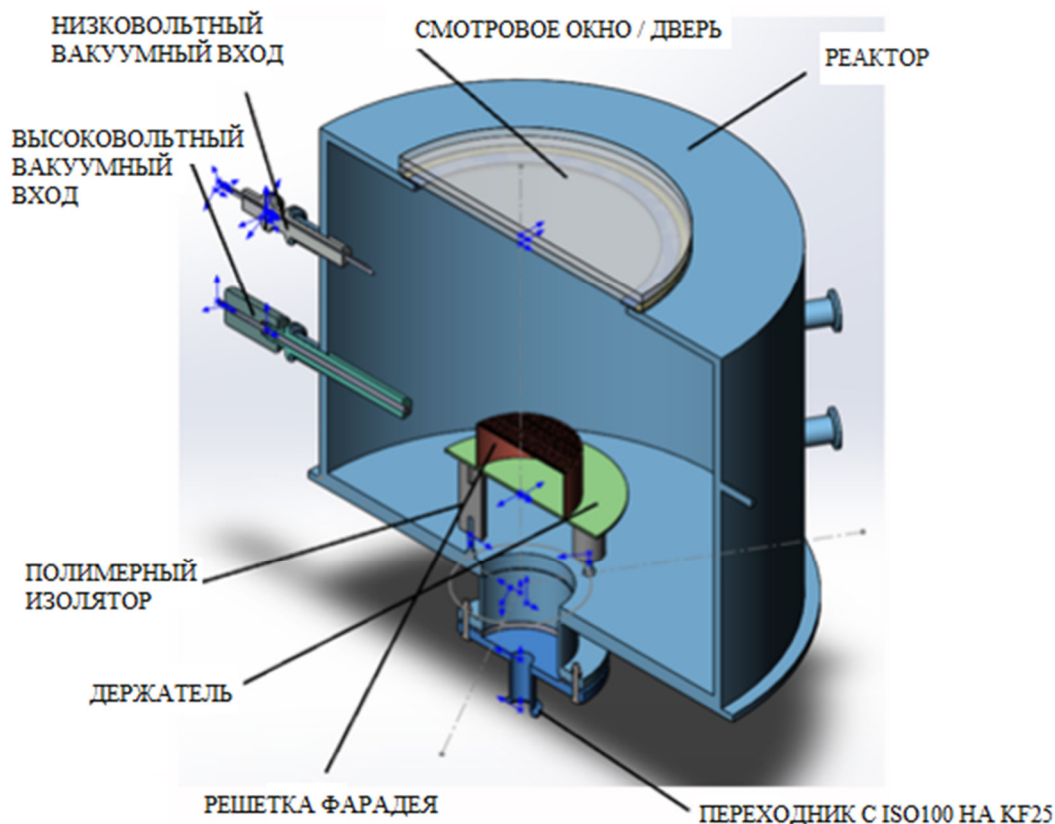


Рисунок 2.3. 3D-модель сборки вакуумной системы из отдельных комплектующих

Электрические импульсы высокого напряжения подаются на электрод в камеру через вакуумный высоковольтный ввод на основе фторопластового изолятора и металлического токоввода (Рисунок 2.4). Высоковольтный ввод содержит вакуумное соединение на фланце стандарта KF-25. Цилиндрический полимерный зажим на резьбовом соединении с вакуумным полимерным изолятором создает давление на медный токоввод, который зажимает и

деформирует уплотнительное кольцо между собой и вакуумным полимерным изолятором. Тем самым ограничивается пропускание газа в систему из атмосферы через отверстие между токовводом и стенкой полости вакуумного полимерного изолятора. Длина полимерного изолятора подбиралась экспериментально, т.к. на пробой по поверхности воздействуют многие факторы: влажность, загрязнения (оседание пыли вне камеры и воздействие плазмы и примесей в газе во время обработки внутри реактора).

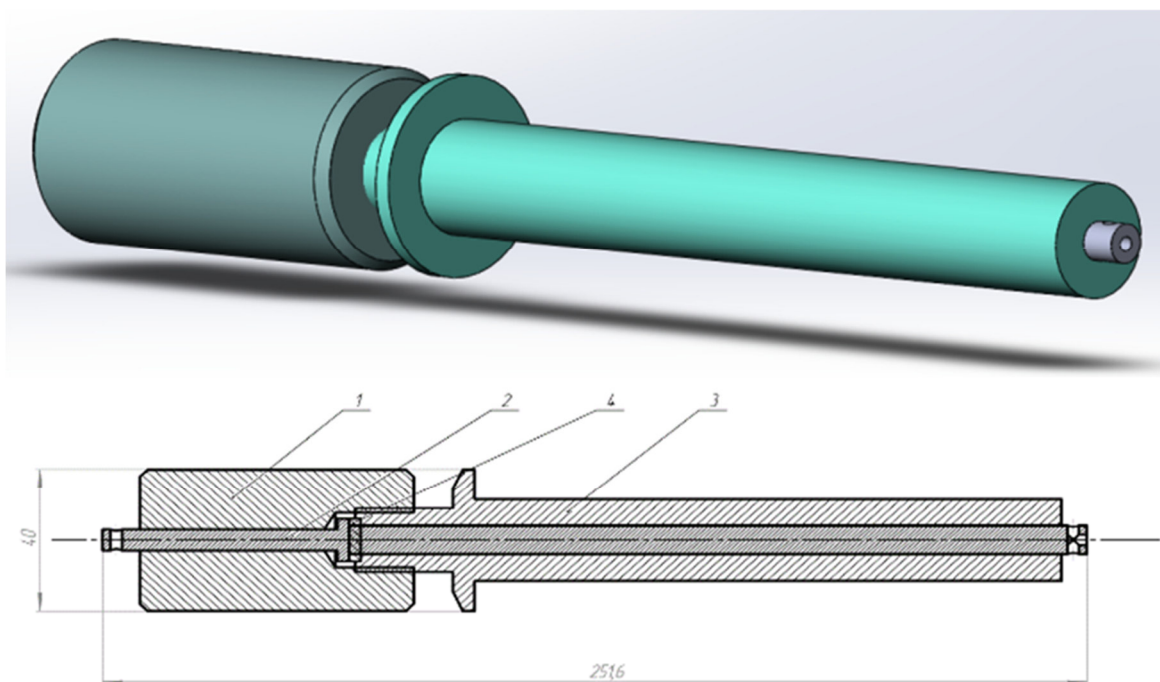


Рисунок 2.4. Конструкция высоковольтного вакуумного входа:

1 – сжимающий полимерный изолятор; 2 – медный токоввод; 3 – вакуумный полимерный изолятор; 4 – резиновое уплотнительное кольцо

Высоковольтный электрод (держатель) представляет собой металлическую круглую пластину толщиной 3 мм из нержавеющей стали, установленную в основании вакуумной камеры на 3 цилиндрических полимерных изоляторах (Рисунки 2.3, 2.5). На держатель устанавливается решетка Фарадея, состоящая из вертикально расположенного полого металлического цилиндра, закрытого с верхней стороны сеткой; материал

сетки и цилиндра – нержавеющая сталь 12X18Н9, аналог зарубежной AISI 304 (Рисунок 2.5).

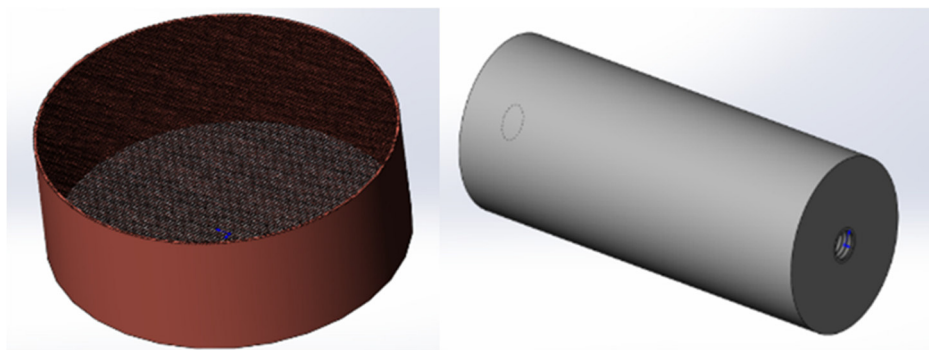


Рисунок 2.5. Решетка Фарадея слева и цилиндрический полимерный изолятор справа

Для подключения дополнительного оборудования и измерительных приборов внутри вакуумной камеры сделан вакуумный низковольтный 3-х-пиновый ввод во фторопластовом изоляторе с соединением на фланец стандарта KF-25.

Для создания среднего вакуума используется спиральный сухой безмасляный насос НВСП-12 АО «Вакуумаш» (входной фланец KF-25, выходной фланец KF-16) (форвакуумный насос) [118]. Для создания высокого вакуума используется турбомолекулярный насос ТМН-150 АО «Завод Измеритель» (входной фланец ISO-100, выходной фланец KF-16). Насосы соединяются между собой вакуумным гибким сильфоном с фланцем стандарта KF25 длиной 750 мм. Гибкое соединение предотвращает передачу вибрации от форвакуумного насоса. Последовательное соединение насосов обеспечивает удаление молекул газа из вакуумного реактора турбомолекулярным насосом и последующую их откачку с помощью форвакуумного насоса.

Для выхода на рабочий режим и прокачки спирального насоса с открытым газобалластным устройством предусмотрена система отсечения форвакуумного насоса от турбомолекулярного с помощью ручного

прямоточного диафрагменного клапана на фланце KF-25. Помимо этого вакуумную камеру и турбомолекулярный насос желательно оставлять под вакуумом до следующего применения. Поэтому при выключении форвакуумного насоса должна быть возможность подачи воздуха, что реализовано с помощью дополнительного ручного диафрагменного клапана. Третий диафрагменный клапан установлен на камере, для ее разгерметизации.

Для подачи в камеру технологического газа используется механический игольчатый натекаль газа типа Swagelok, соединенный с редуктором на газовом баллоне с азотом по ГОСТ 9293-74 особой чистоты 99,996 % (давление в баллоне не более 15 МПа) через металлический сильфон из нержавеющей стали. Для соединения игольчатого натекаля с вакуумной камерой разработан и изготовлен переходник со стандарта Swagelok на KF-25 из нержавеющей стали.

Для измерения давлений используются:

- 2 вакуумметра Thyracont VD83 (Германия) с дисплеем и вакуумным датчиком Пирани, соединение на фланец KF16, измеряемое давление 10^4 – $5 \cdot 10^{-2}$ Па;

- 1 вакуумметр Мерадат-ВИТ19ИТ2 (г. Пермь, Россия) с тепловым датчиком ПМТ-6-3 с пределом измерений до 10^{-1} Па и ионизационным датчиком ПМИ-10-2 с диапазоном измерений от 100 до 10^{-3} Па.

Один вакуумметр Thyracont используется для контроля давлений между насосами, чтобы не допускать перегрузку турбомолекулярного насоса, второй – для контроля давления на входе подачи технологического газа в вакуумную камеру. Вакуумметр Мерадат используется для контроля давления в вакуумной камере.

Блок питания высокого напряжения разработан на основе цифрового генератора импульсов, управляемого микропроцессором. Управляющее напряжение формирует высоковольтные импульсы тока различной частоты и длительности через группы транзисторов, повышающий трансформатор и высоковольтный умножитель. Блок питания создан совместно с компаниями

ООО «Имбиоком», ЗАО «АРСТ» и ООО «МЭК», которые могут производить данные блоки питания промышленно. Параметры генератора импульсов высокого напряжения, с которого на электрод подаются высоковольтные импульсы тока:

1. Полярность: однополярный, отрицательный;
2. Высота выходных прямоугольных импульсов от 1 до 20 киловольт;
3. Частота импульсов: от 10 до 500 герц;
4. Возможный максимальный ток в импульсе: не менее 1 ампер;
5. Длительность импульсов: от 10 до 100 микросекунд, с возможностью регулировки, шаг 2 микросекунды;
6. Нарастание фронта импульса: 100 наносекунд.

Для контроля значений и формы импульса тока используется шунт на 100 Ом, встроенный в генератор, соединенной с клеммой на корпусе. Через делитель 1:100 эти данные считываются с осциллографа. Для контроля напряжения и формы импульса используется подключённый на свободный канал осциллографа высоковольтный щуп (делитель напряжения) АКТАКОМ АСА-6039, параметры делителя позволяют работать с импульсным напряжением в пике до 40 кВ. Используются двухканальные осциллографы с частотой пропускания 100 и 200 МГц. Средний ток измеряется с миллиамперметра, подключенного к специальным клеммам на импульсном генераторе.

В местах соединения периферийных устройств (комплектующих) с вакуумной камерой используются резиновые вакуумные прокладки типа Витон, рекомендованные к использованию в вакуумных системах, т.к. они имеют оптимальный для вакуума параметр дегазации. Генератор высоковольтных импульсов заземлен на вакуумную камеру, которая, в свою очередь, соединена с контуром заземления в лабораторном помещении. Все оборудование заземлено на коннектор заземления на вакуумном реакторе.

Работа микропроцессора блока питания, блоков питания насосов, осциллографов, вакуумметров может управляться через внешние цифровые

порты внешним управляющим компьютером, на котором осуществляется запись параметров обработки и формируется паспорт имплантата. Установка может быть смонтирована на одной несущей металлической раме на роликах для перемещения по операционному залу в случае необходимости. Общий вес установки со всеми необходимыми блоками составляет около 200 кг, что позволяет персоналу перемещать установку без дополнительных средств транспортировки. Блочный характер установки позволяет быстро заменять части установки при необходимости ремонта или усовершенствования. Основные компоненты установки отечественного производства. Все изолированные высоковольтные части, камера и внешняя поверхность блоков могут быть стерилизованы спиртосодержащими растворами и ультрафиолетовым излучением.

Методика обработки материалов на установке

Полимерный имплантат помещается для обработки на держатель (Рисунок 2.6) в вакуумный реактор установки плазменно-ионной имплантации (Рисунок 2.7).

Запуск установки плазменно-ионной имплантации состоит из следующих этапов:

- создание среднего вакуума (давление не более 7 Па) в камере форвакуумным спиральным насосом до рабочего давления турбомолекулярного насоса;
- запуск турбомолекулярного насоса для создания высокого вакуума до давления в вакуумной камере $5 \cdot 10^{-3}$ Па;
- напуск газа азота через игольчатый натекаТЕЛЬ в вакуумную камеру до давления 0.5 Па;
- подача высоковольтного отрицательного импульсного напряжения на электрод, и ионизация газа под действием электрического поля.



Рисунок 2.6. Образец на держателе под решеткой Фарадея

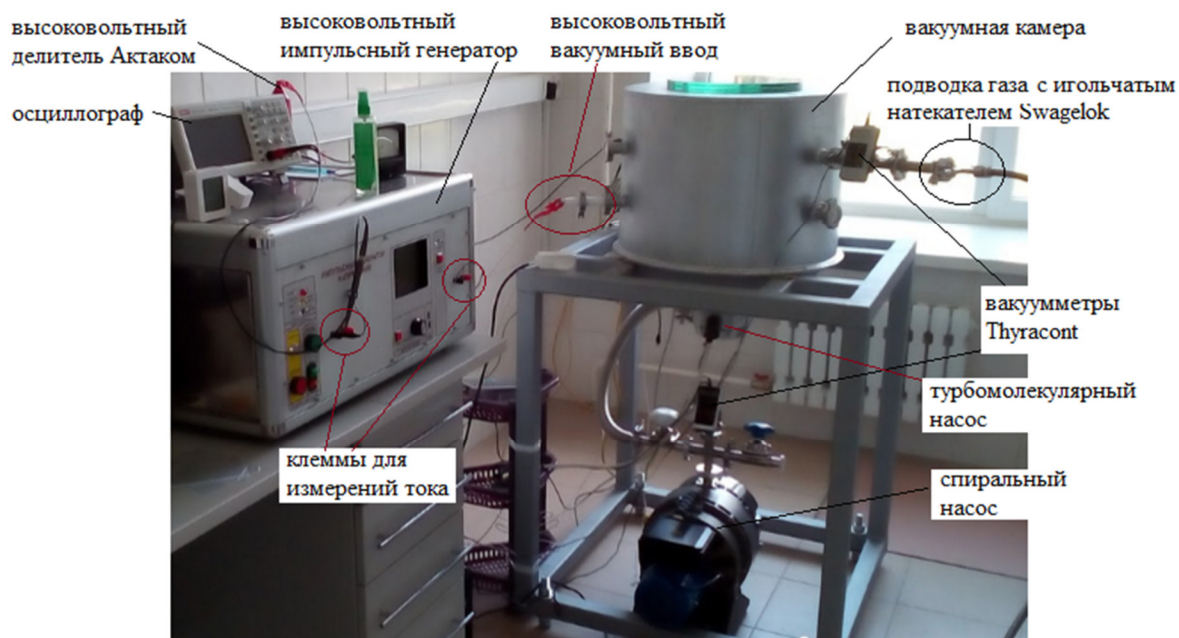


Рисунок 2.7. Фотография ионно-плазменной установки «ВСИО-20КВ-100НС»: вакуумный реактор с датчиками и генератор высоковольтных импульсов с осциллографом

Режим зажигания плазменного разряда зависит от конфигурации камеры, геометрии и расположения электрода (мишени), давления в камере и амплитуды напряжения.

На стадии обработки образца ионы, ускоряясь, проходят через сетку к мишени и бомбардируют поверхность полимера (Рисунок 2.8). Решетка Фарадея экранирует полимерный образец от прикладываемого к держателю электрического поля, что обуславливает отсутствие микродуговых разрядов по поверхности полимера.

После плазменной обработки происходит выключение турбомолекулярного насоса и ожидание до его полной остановки. Затем выполняется выключение или перекрытие клапана форвакуумного насоса, разгерметизация системы с помощью напускного клапана, и, после подъема давления до атмосферного, изъятие образца из реактора.

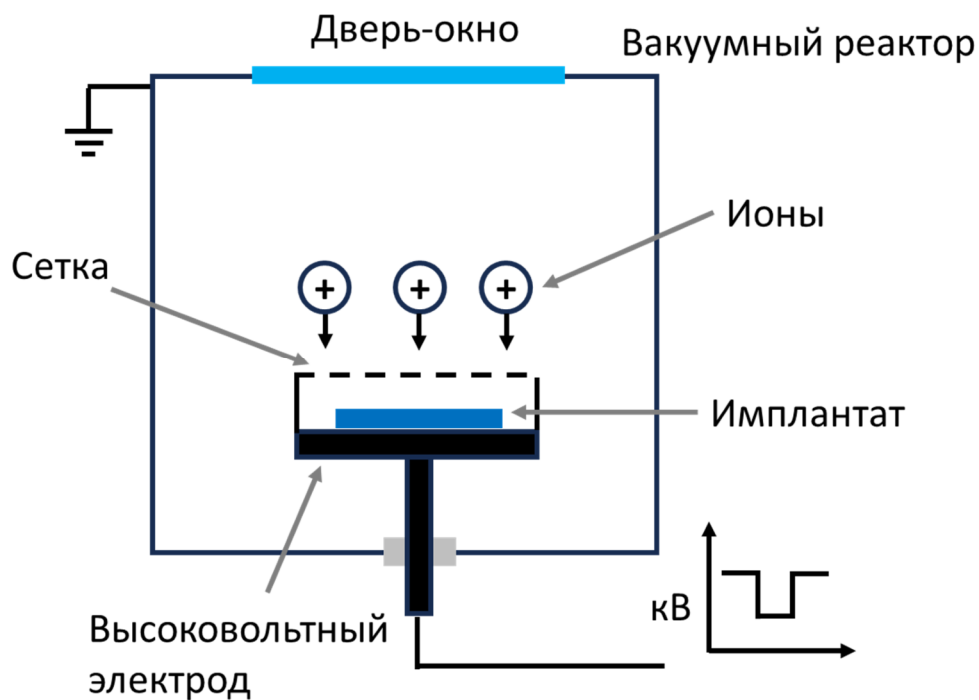


Рисунок 2.8. Схема плазменно-ионной имплантации на установке «ВСИО-20КВ-100НС»

2.2. Выбор и оптимизация режимов ионно-плазменной обработки медицинских полимерных материалов

Режимы обработки медицинских полимерных материалов были выбраны из требований оптимального времени обработки, получения заданного ионного флюенса, оптимальной энергии ионов, приходящих на поверхность имплантата. При этом достигался режим нетермической обработки, при которой не происходило перегрева полимера и соответствующего изменения в объеме образца. Для выбора оптимального режима проводились измерения параметров обработки и далее контроль этих параметров в процессе обработки всех образцов материалов.

Диаграмма импульсов тока и высокого напряжения при обычной планарной геометрии плазменно-иммерсионной ионной имплантации для установки ПИИИ в университете Сиднея приведены на рисунке 2.9. Высоковольтный импульс имеет резкое нарастание фронта от нуля до 20 кВ в течение 3 микросекунд. Такое резкое нарастание фронта вызывает высокий ток емкостной зарядки подводящих элементов схемы, таких как высоковольтный кабель от генератора импульсов, высоковольтный вакуумный вход, высоковольтный провод внутри вакуумной камеры и электрод. В это же время происходит формирование ионного тока из плазмы околоэлектродного слоя, который сформирован за счет экранировки плазмы, вызванной обеднением слоя электронами. Толщина данного слоя соответствует дебаевской длине и зависит от плотности плазмы, давления газа и типа рабочего газа. Ток зарядки емкостей элементов схемы и начальное формирование ионного тока наблюдается вплоть до 3 микросекунд разряда, после чего происходит стабилизация тока. Стабилизация уровня тока, обеспечиваемого ионным током из плазмы, реализуется на расстояниях намного больших, чем дебаевская длина. При этом граница экранировки плазмы отходит от высоковольтного электрода на значительное расстояние. Оценки данного расстояния для плазменно-иммерсионной имплантации при подаваемой мощности радиочастотного поля 100 Вт и давлении рабочего газа

2 мТорр составляют величину 35-40 см. В этом случае часть ионов в первый момент времени ускоряется до энергии меньшей, чем 20 кэВ, так как разность потенциалов плазмы и высоковольтного электрода не достигает номинального значения в первые 3 микросекунды.

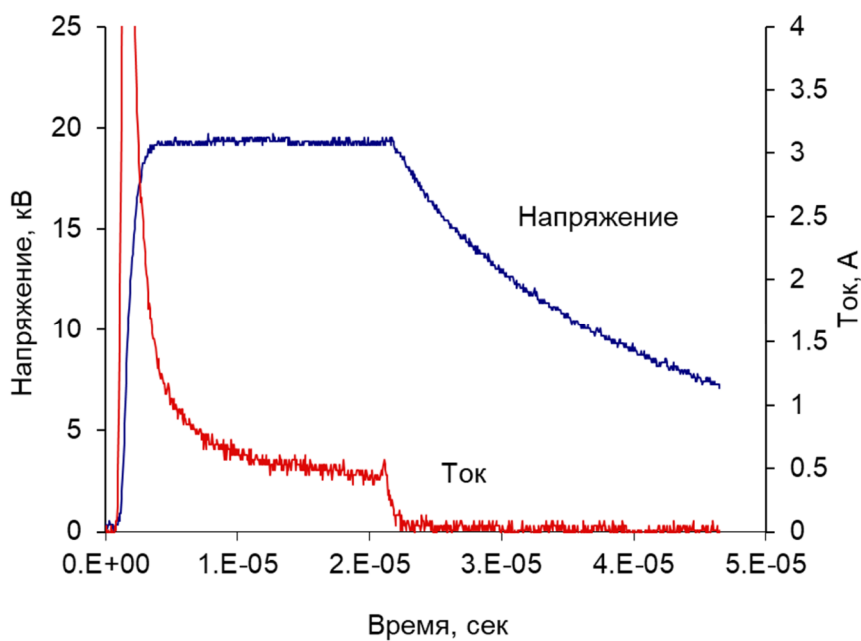


Рисунок 2.9. Диаграмма тока и напряжения в импульсе при плазменно-иммерсионной ионной имплантации (ПИИИ) плоских образцов

Спектры излучения плазмы исследованы с использованием одноканального спектрометра Ocean Optics (рисунок 2.10). Оптический волновод спектрометра был направлен в стеклянное окно вакуумного реактора. Получены спектры излучения плазмы при различных давлениях. Анализ спектров плазмы, возбуждаемой радиочастотным полем в вакуумном реакторе, показал преобладающее присутствие молекулярного азота. Спектральные линии атомарного азота, например, линии с длинами волн 744.6 и 821.3 нм, практически незаметны на фоне интенсивных пиков вращательных линий молекулярного азота. При этом спектр не меняется при понижении или повышении давления около рабочего значения, которое составляет 2 мТорр.

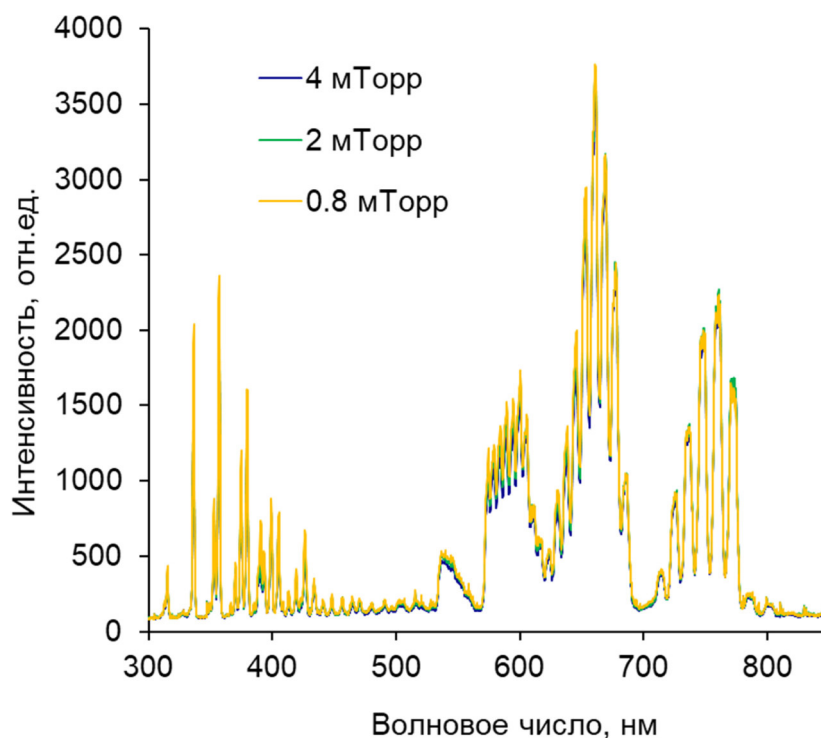


Рисунок 2.10. Спектр излучения плазмы азота, созданной в вакуумном реакторе с помощью возбуждения радиочастотным полем при разных давлениях

Измерения плотности плазмы зондом Ленгмюра были проведены в диапазоне рабочих параметров установки при разных давлениях и мощности радиочастотного генератора (рисунок 2.11). Измерения показали, что значение плотности плазмы при мощности радиочастотного генератора 100 Вт и давлении 2 мТорр составляет $3 \cdot 10^9$ частиц/см³. Это значение соответствует стабильному тлеющему разряду в слабоионизованной плазме.

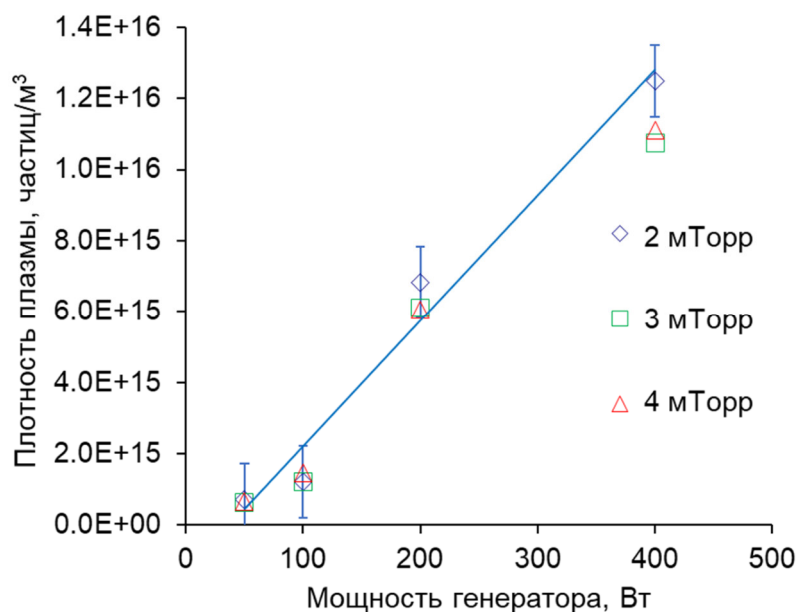


Рисунок 2.11. Плотность плазмы азота, созданной в вакуумном реакторе с помощью возбуждения радиочастотным полем с разной мощностью при разных давлениях

Для обработки полимерных имплантатов был найден оптимальный режим обработки, который осуществлялся при давлении в реакторе рабочего газа азота 2 мТорр, мощности радиочастотной антенны 100 Вт, длительности импульса 20 микросекунд, частоты повторения импульсов 50 Гц и ускоряющем напряжении 20 кВ. При таком режиме полимерные пленки не перегревались и не деформировались, наблюдалось равномерное потемнение поверхности пленок, соответствующее карбонизации поверхностного слоя, тогда как время обработки было минимально возможное.

При ионно-плазменной обработке схема установки аналогичная, как при плазменно-иммерсионной ионной имплантации, но радиочастотная плазма в реакторе не генерируется. Плазма возникает при подаче импульса высокого напряжения на электрод и сразу же формируется поток ионов, устремленный к мишени с образцом. Диаграммы тока и напряжения при ионно-плазменной обработке при разном давлении в вакуумной камере реактора показаны на рисунках 2.12 и 2.13. При низком давлении напряжение достигает заданной величины 20 кВ и спадает длительное время после завершения импульса.

Наблюдается низкий ток в импульсе. При повышении давления напряжение быстро падает после прекращения подачи импульса, наблюдается увеличение тока в конце импульса (ток ионного луча). При высоком давлении ток к концу подачи импульса становится настолько высоким, что источник импульсов не может его обеспечить. Тогда падает напряжение в конце подачи импульса. В этом случае ионы получают кинетическую энергию меньше, чем 20 кэВ. Эти результаты показывают, что оптимальный диапазон давления при ионно-плазменной обработке лежит в пределах 5.5-6.5 Торр. В этом диапазоне рабочего давления обеспечивается постоянство энергии ионов и максимальный ток ионов в импульсе, что дает быстрый набор дозы обработки. Поскольку основная часть ионов при плазменно-ионной обработке приходит на мишень в конце импульса, соответствуя наибольшему току, то можно утверждать, что основная часть ионов имеет энергию 20 кэВ. Это обстоятельство делает плазменно-ионную обработку более предпочтительной по сравнению с плазменно-иммерсионной ионной имплантацией.

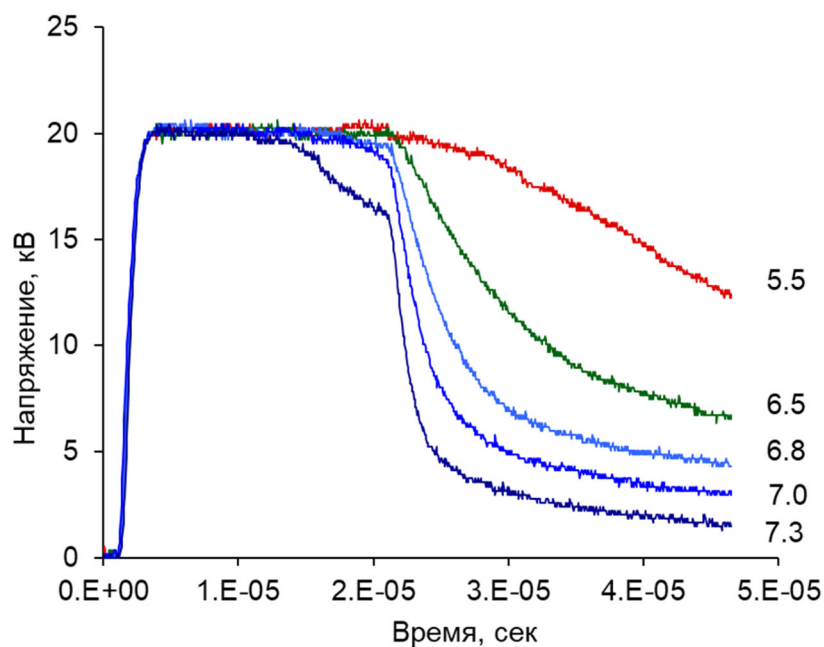


Рисунок 2.12. Диаграмма напряжения в импульсе при плазменно-ионной обработке плоских образцов. Для каждой линии указано давление в реакторе в мТорр

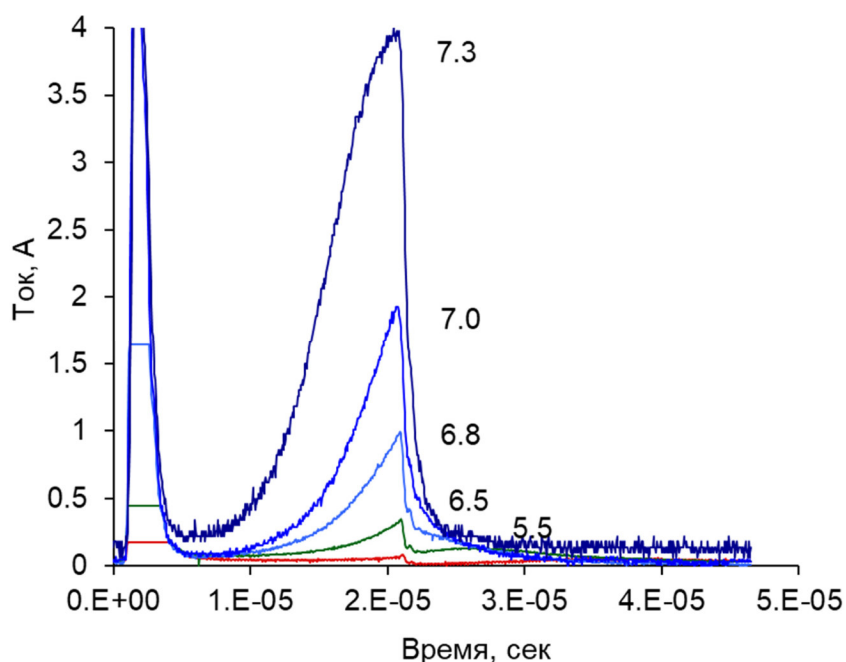


Рисунок 2.13. Диаграмма тока в импульсе при плазменно-ионной обработке плоских образцов. Для каждой линии указано давление в реакторе в мТорр

Аналогично были оптимизированы режимы обработки для установки «ВСИО-20КВ-100НС». При низком давлении в камере на осциллографе регистрируются только значения емкостного тока зарядки элементов схемы, а также их разрядки, в виде пологого фронта спадания импульса высокого напряжения на осциллограмме (Рисунок 2.14). При рабочем давлении режимов ионно-плазменной обработки в камере наблюдается резкий фронт падения напряжения в конце импульса и появление пика тока ионного луча на осциллограмме (Рисунок 2.15). Приведенная осциллограмма соответствует амплитуде высокого напряжения 20 кВ, частоте повторений импульсов 100 Гц, ширине импульса 20 мкс и давлению 0.58 Па. Экспериментально определенная частота равная 100 Гц является оптимальной с точки зрения стабильности ионизации при ручном управлении потоком газа. Оптимальный ток ионного луча для стабильного управления плазменным разрядом составляет 1.5 А. Более высокие значения тока, частоты и ширины импульса вызывают перегрев полимера, о чем свидетельствует деформирование обработанной пленки. После 3 минут плазменной обработки пленки

полиэтилена низкой плотности размером 100x100 мм и толщиной 40 мкм не наблюдалось следов перегрева или деформации образца. Данный режим был выбран как рабочий для плазменно-ионной обработки полимерных имплантатов.

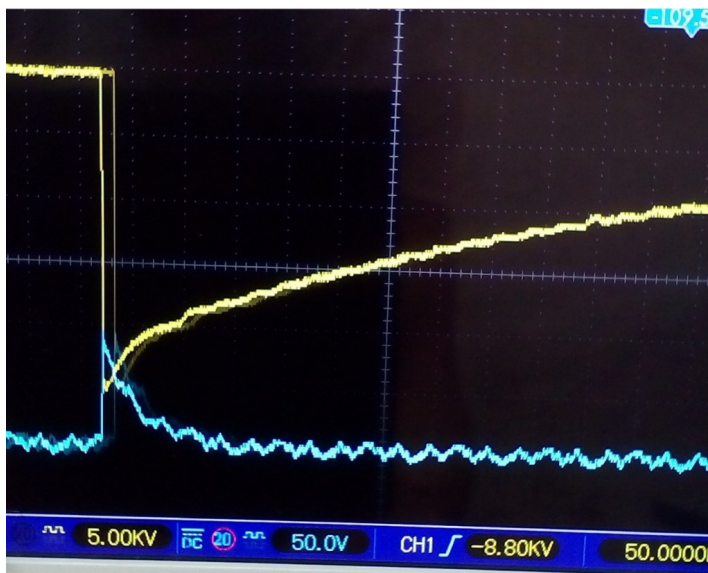


Рисунок 2.14. Осциллограмма тока (синий) и напряжения (желтый) при отсутствии разряда при давлении азота в вакуумной камере $5 \cdot 10^{-3}$ Па

Контроль равномерности плазменной обработки осуществляется по наблюдению среднего значения тока и тока в импульсе. Регулировка тока осуществляется изменением давления в камере путем регулирования скорости натекания газа в камеру. Необходимость такой регулировки связана с тем, что в начальный момент обработки происходит более интенсивные дегазация газообразных продуктов деструкции и эмиссия электронов из полимерного имплантата.

В процессе обработки поверхность имплантата карбонизируется и скорость выделения газообразных продуктов падает, что ведет к падению давления в камере и падению тока, при этом падение давления компенсируется увеличением скорости натекания газа в камеру.

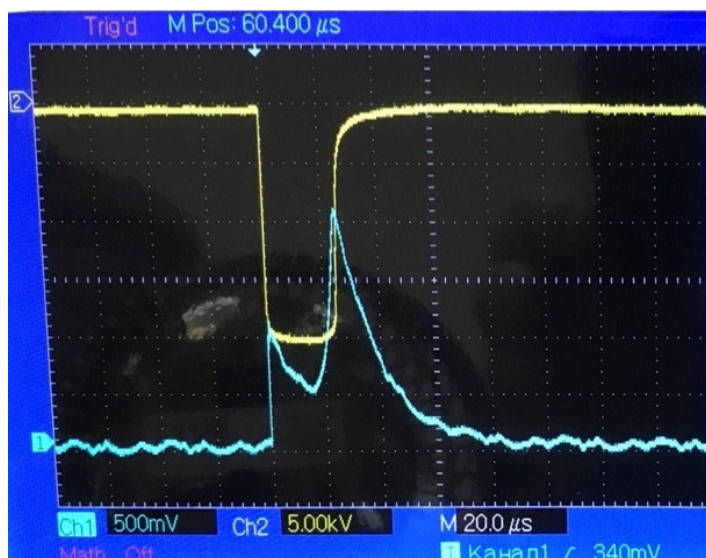


Рисунок 2.15. Осциллограмма тока (синий) и напряжения (желтый) во время обработки пленки полиэтилена при давлении азота в реакторе 0.58 Па

Для калибровки режимов плазменной обработки, т.е. оценки флюенса или дозы ионов (число ионов, пришедших на площадь образца 1 см^2), проводился анализ пленок полиэтилена низкой плотности толщиной 40 мкм, обработанных на установке Пульсар с известными параметрами, и таких же пленок, обработанных на установке «ВСИО-20КВ-100НС». Для определения флюенса ионов регистрировались и анализировались спектры поглощения ультрафиолетового излучения в диапазоне длины волны 250-800 нм (далее спектры УФ поглощения) для обработанных пленок полиэтилена. На Рисунке 2.16 приведены спектры УФ поглощения пленок полиэтилена, обработанных ионами азота энергией 20 кэВ на установке «ВСИО-20КВ-100НС».

Сравнение спектров УФ поглощения для необработанного и обработанного образцов полиэтилена показывает, что после модификации в полимере появились непердельные углерод-углеродные структуры, вызвавшие поглощение света ультрафиолетовой и видимой части спектра. Можно выделить непердельные углерод-углеродные структуры с малым сопряжением типа бензольного кольца (поглощение в области 300-400 нм) и с большим сопряжением типа графена (поглощение в области 700-800 нм) (Рисунок 2.16). При малом числе импульсов обработки в основном

наблюдается повышенное поглощение в коротковолновой области спектра. При большом числе импульсов заметно повышенное поглощение во всей спектральной области. Этот эффект наблюдается в аналогичных работах по ионно-плазменной модификации полиэтилена [22]. Данные изменения в спектрах пленок, обработанных на разных установках, были использованы для калибровки.

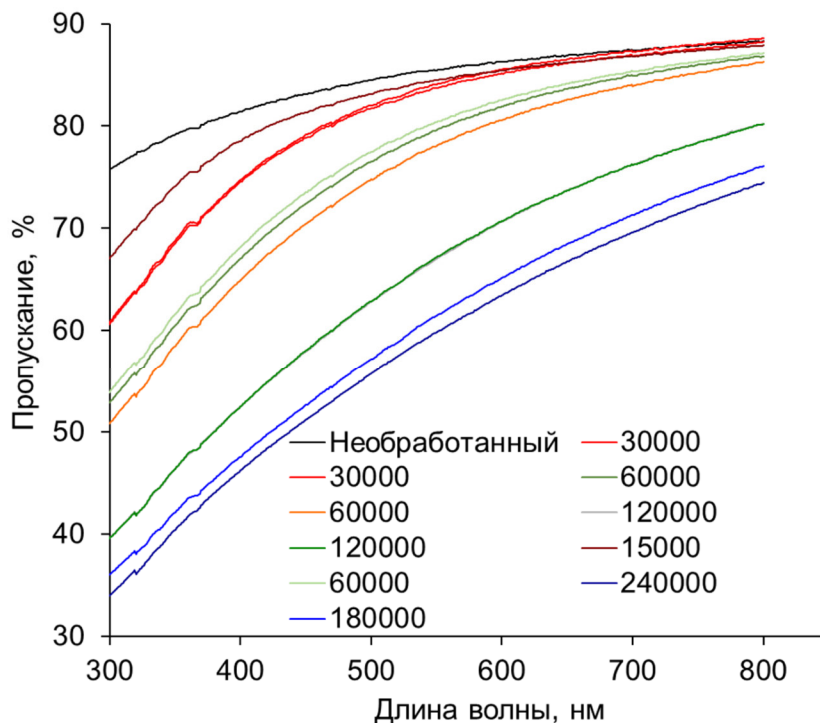


Рисунок 2.16. Спектры УФ поглощения пленок полиэтилена, обработанных ионами азота энергией 20 кэВ при различном числе импульсов высокого напряжения

Флюенс обработки плазменно-ионной имплантации оценивали по пропусканию света в УФ-спектрах пленки полиэтилена при различных длинах волн. Если из литературных данных известен флюенс потока ионов для одного импульса обработки ϕ и значение пропускания света пленкой полиэтилена при различных длинах волн, тогда для расчета полного флюенса обработки пленок Φ можно использовать формулу:

$$\Phi = \phi \cdot f \cdot t,$$

где f – частота импульсов высокого напряжения и t – время обработки. Полученные результаты пересчитывались с учетом данных калибровочных кривых. На рисунке 2.17 показаны калибровочные кривые с литературными данными (сплошные линии) и данные УФ спектроскопии образцов, обработанных на «ВСИО-20КВ-100НС» (красные ромбы). Исходя из сравнения этих данных можно сделать заключение, что за 20000 импульсов набирается флюенс 10^{15} ионов/см² при энергии ионов 20 кэВ.

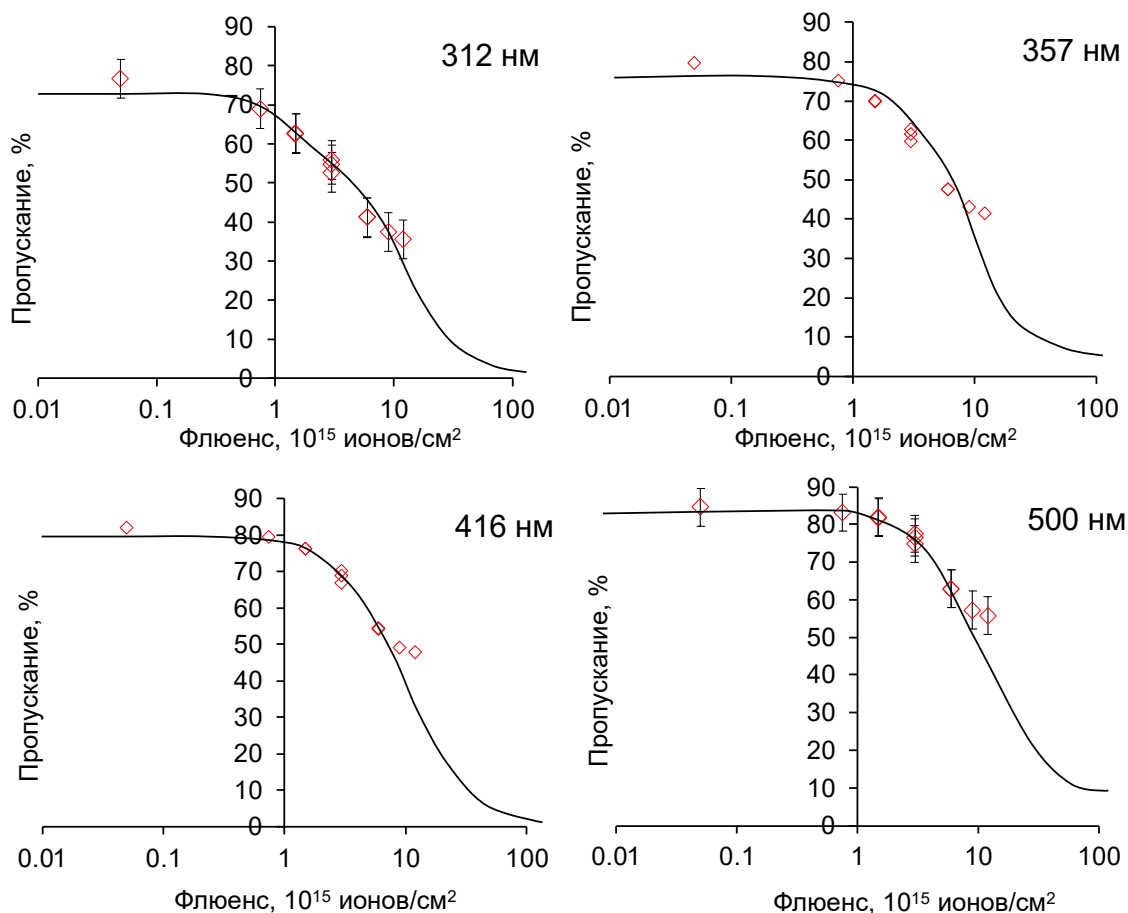


Рисунок 2.17. Калибровочные кривые для полиэтилена, обработанного ионами азота с энергией 20 кэВ по данным спектров УФ поглощения. Доверительные интервалы для двух графиков не приведены для лучшего наблюдения за наложением экспериментальных точек на калибровочные кривые

Результаты, представленные далее в данной работе, получены при использовании полученных оптимальных режимов обработки как на

разработанной автором установке «ВСИО-20КВ-100НС», находящейся в Институте механики сплошных сред (г. Пермь), так и на установке ПИИИ, находящейся в Школе физики Университета Сиднея во время стажировок автора.

Обработка высокоэнергетическими ионами имплантатов сложной формы

Изложенные выше методы были использованы для обработки плоских образцов. Модификация образцов сложной формы требует специфических подходов к разработке методов и подбору режимов плазменной обработки. Имплантат открытой формы, типа сердечного клапана, может последовательно обрабатываться со всех сторон. Хотя при этом увеличивается время полного цикла плазменной обработки одного имплантата, но вся поверхность получается однородно обработанной.

Например, внешняя сторона полимерных протезов кровеносных сосудов (шунтов) обрабатывалась по обычной технологии с планарной геометрией электрода, используемой для плоских образцов (Рисунок 2.18). Образец обрабатывается со всех сторон в три приема с последовательным поворотом на 120° на каждом шаге. Шунты закрепляются на поверхности высоковольтного электрода, и воздействию на каждом шаге подвергается только их верхняя сторона.

Однако у имплантатов сложной формы с закрытыми полостями, таких как шунты, вся поверхность не может быть обработана с помощью электрода планарной геометрии. Для шунтов большого диаметра и малой длины можно использовать метод, который заключается в обработке внешней поверхности инвертированного шунта, с последующим возвратом обработанного шунта в исходное состояние. Но для шунтов малого диаметра и большой длины или для шунтов с толстыми стенками метод инвертирования не может быть применен. А в случае обработки шунтов с бифуркациями инвертирование затруднено и при больших диаметрах и малой длине имплантата.



Рисунок 2.18. Расположение шунтов кровеносных сосудов на электроде планарной геометрии при плазменной обработке их внешней поверхности

Для шунтов подобной конфигурации был разработан способ обработки непосредственно внутренней поверхности, при котором поток плазмы создавался в полости шунта между высоковольтным электродом и стенкой вакуумной камеры с использованием «виртуального заземленного электрода» внутри шунта за счет повышения в нем давления.

Первые опыты обработки внутренней поверхности полой полимерной трубки (капилляра) были выполнены на установке в Университете Сиднея.

Шунт (полиуретановый капилляр) располагался на поверхности высоковольтного электрода и оборачивался алюминиевой фольгой, соединенной с высоковольтным электродом (Рисунок 2.19). В шунт направлялся поток рабочего газа через подводящую полиуретановую трубку от газового входа вакуумной камеры. Второй конец шунта открыт в вакуумную камеру. Скорость потока газа регулировалась электронным натекателем. Давление в газовом входе и в вакуумной камере измерялось вакуумметрами.

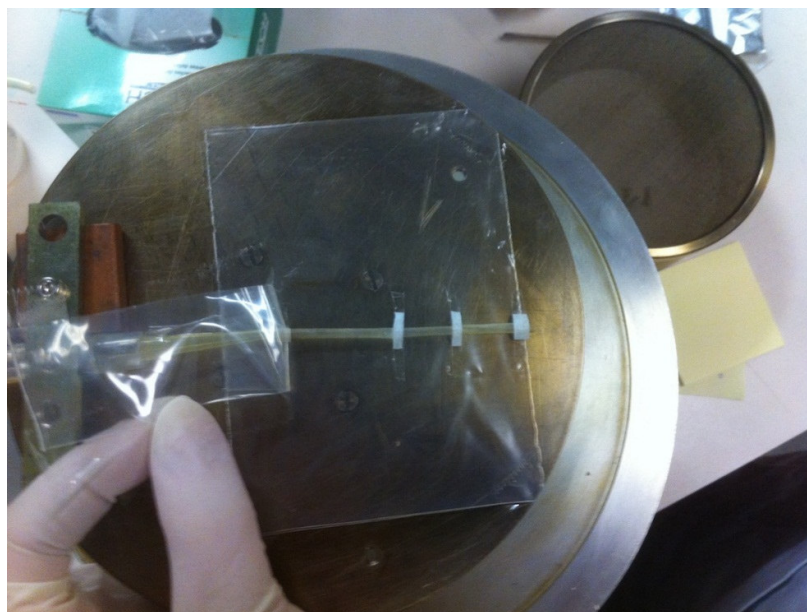


Рисунок 2.19. Обработка внутренней поверхности имплантата – шунта
кровеносного сосуда

При приложении импульса высокого напряжения возникает разряд (I_1) внутри подводящей трубки между стенкой камеры, которая имеет нулевой потенциал, и высоковольтным электродом (рисунок 2.20). Разряд обеспечивается высоким давлением в подводящей трубке относительно давления в вакуумной камере. Тип разряда, соответствующий давлению в подводящей трубке, тлеющий с высоким током разряда. Такой разряд, развиваясь по подводящей трубке, обеспечивает приход нулевого или близкого к нулевому потенциала во внутреннее пространство шунта. Весь импульс высокого напряжения с развитием разряда оказывается приложенным между внутренним пространством шунта и высоковольтным электродом на внешней поверхности шунта. Приложенное таким образом высокое напряжение ускоряет ионы рабочего газа в направлении нормали к внутренней поверхности шунта (I_2). Ионы бомбардируют поверхность, и происходит формирование карбонизованного слоя. В результате вся внутренняя поверхность шунта напротив внешнего металлического электрода оказывается карбонизованной.

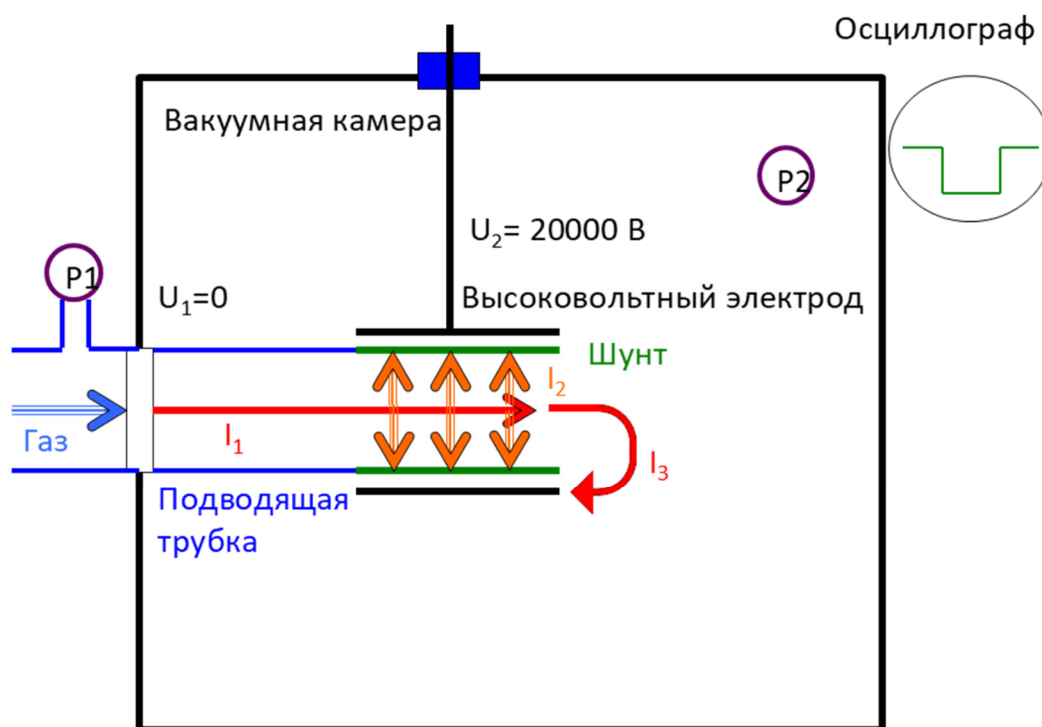


Рисунок 2.20. Схема обработки внутренней поверхности шунта

Для разработки режимов обработки высокоэнергетическими ионами образцов сложной формы проведены исследования давления в газовом входе и в вакуумной камере в зависимости от потока рабочего газа и геометрических параметров трубки. Результаты измерений показаны на Рисунках 2.21-2.22.

Поток азота менялся от 0 до 90 стандартных кубических сантиметров в минуту (sccm). Для измерений давления в газовом входе и в вакуумной камере использовались одинаковые универсальные вакуумметры, имеющие в составе термопарный и ионный сенсоры, переключающиеся автоматически при достижении заданного порогового значения. Это позволило сравнивать результаты измерений давления в широком диапазоне значений.

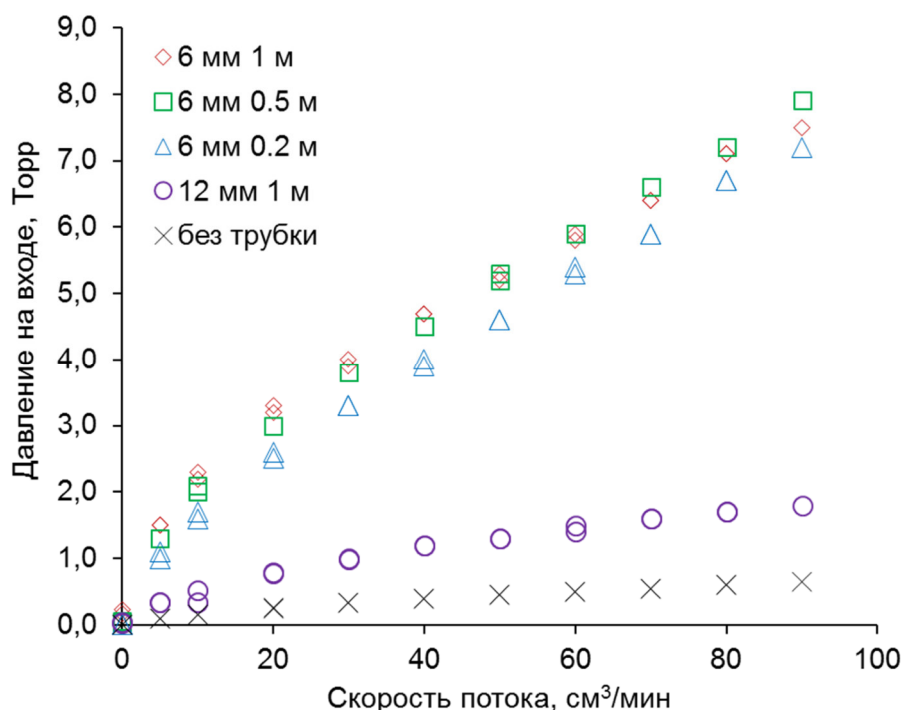


Рисунок 2.21. Давление на газовом входе (подводящие трубки диаметром 6 и 12 мм, длиной 0.2, 0.5 и 1 м, и без трубки) в зависимости от скорости натекания азота на входе в реактор

Кривые показывают нелинейный характер зависимости давления от потока газа. Давление на газовом входе с подводящей трубкой выше, чем без нее вследствие оказанного трубкой аэродинамического сопротивления прохождению потока газа. При изменении параметров трубки (длины и диаметра) давление в трубке меняется. Увеличение диаметра трубки ведет к уменьшению давления, а увеличение длины трубки ведет к увеличению давления. Полученный рабочий диапазон давления (3-6 Торр) в подводящей трубке 6 мм диаметром соответствует диапазону давления кривой Пашена для формирования тлеющего разряда [119].

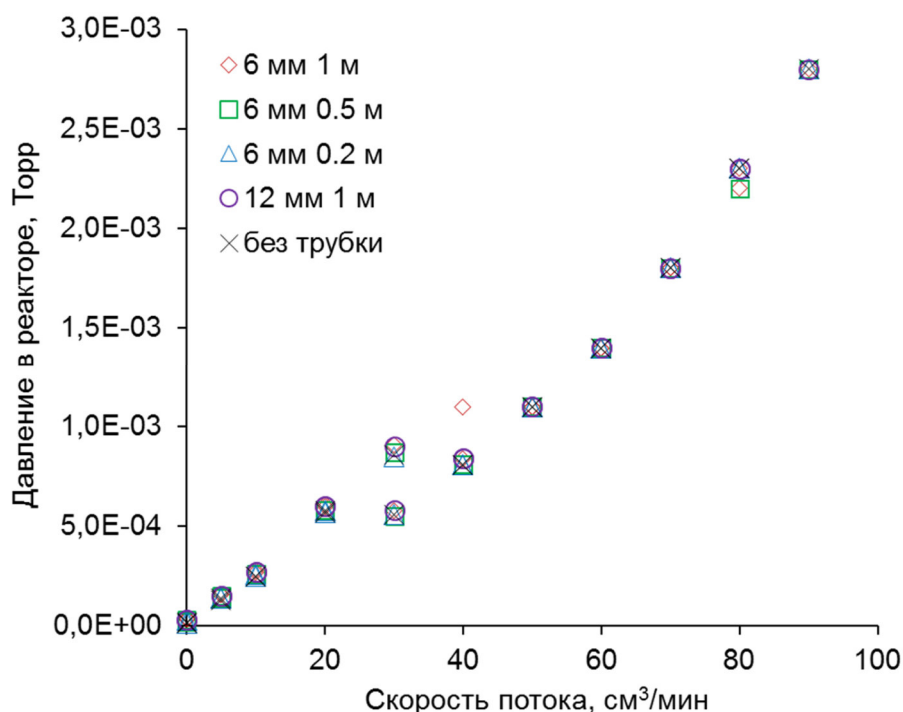


Рисунок 2.22. Давление в реакторе (подводящие трубки диаметром 6 и 12 мм, длиной 0.2, 0.5 и 1 м, и без трубки) в зависимости от скорости натекания азота на входе в реактор

Давление в вакуумной камере в исследуемом диапазоне потока газа не зависит от геометрии подводящей трубки: ее длины, диаметра и конфигурации расположения в камере. Рабочее давление в вакуумной камере во время обработки намного ниже (1-3 мТорр), чем в подводящей трубке (3-6 Торр), и обеспечивает отсутствие дугового разряда около высоковольтного электрода. Однако условия для разряда в трубке между высоковольтным электродом и стенками вакуумной камеры сохраняются в данном диапазоне значений потока рабочего газа.

Диаграммы токов при ионной обработке полиуретановых шунтов показаны на рисунке 2.23. Цветами и их оттенками показаны разные импульсы. Диаграмма напряжения не приведена, поскольку полностью совпадает с диаграммой напряжения на рисунке 2.15.

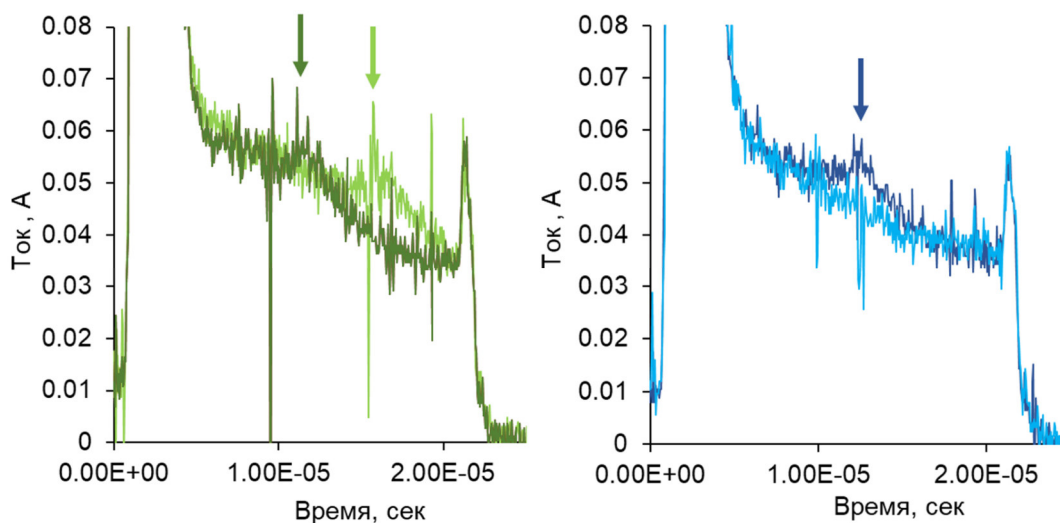


Рисунок 2.23. Характерные диаграммы тока при ионной обработке полиуретанового капилляра во время отдельных импульсов. Стрелками указаны броски тока

Диаграммы приведенных токов показывают, что повышение тока в начальный период времени (3 микросекунды) на зарядку элементов схемы остается. Но стабилизация тока после 5 микросекунд от начала импульса практически не наблюдается. Ток продолжает уменьшаться вплоть до конца импульса до 20 микросекунд, хотя скорость уменьшения тока на этом втором участке импульса намного меньше, чем скорость снижения тока на первом участке в момент зарядки элементов схемы. Вместе с тем, наблюдаются всплески тока на втором участке импульса, которые носят стохастический характер по положению на временной шкале. Нарастание и падение тока во время таких всплесков одинаково медленное, что говорит об объемной природе разряда, соответствующего данным всплескам, а не о дуговых локальных эффектах. Падения напряжения во время бросков тока не наблюдается. Развитие данных всплесков не связано со структурными изменениями поверхности подводящей трубки и шунта, что доказывается одинаковой частотой наблюдаемых всплесков в течение всего цикла обработки, тогда как после длительной обработки поверхность шунта сильно карбонизируется.

Уменьшение потока газа до полного исчезновения плазмы в подводящей трубке и, соответственно, прекращение обработки приводит к исчезновению данных всплесков тока. Присутствие всплесков было использовано как индикатор обработки внутренней поверхности шунта.

Внутренняя обработка полиуретановых капилляров была реализована в плазменно-ионной установке «ВСИО-20КВ-100НС» и установке ПИИИ в Сиднее. Были подобраны режимы для обработки внутренних поверхностей полимерных капилляров. Например, для полиэтиленовой трубки диаметром 4 мм, длиной 6 см и толщиной стенки 200 мкм в плазменно-ионной установке «ВСИО-20КВ-100НС» амплитуда напряжения составляла 8 кВ, при длительности импульса 20 мкс и частоте повторения импульсов 100 Гц (Рисунок 2.24). При этом давление в реакторе составляло 0.48 Па и давление в подводящей газ магистрали составляло 100 Па.



Рисунок 2.24. Обработка полимерного капилляра на установке «ВСИО-20КВ-100НС»

Выводы к главе 2

1) Разработана и создана специализированная ионно-плазменная установка, которая позволяет формировать углеродный слой на поверхности полимерных материалов медицинского назначения за счет направленного к электроду потока ионов азота высокой энергии. Установка построена по блочной схеме и может быть расположена в стерильном помещении.

2) Проведена калибровка установки: рассчитан флюенс для одного импульса созданной ионно-плазменной установки, что позволяет согласовывать результаты обработки полимеров с известными литературными данными.

3) Разработан и применен новый подход, позволяющий осуществить ионно-плазменную обработку полых полимерных изделий с целью создания углеродного слоя на их внутренней поверхности.

Результаты исследования свойств обработанных полимерных материалов приведены в следующих главах.

ГЛАВА 3. СТРУКТУРА, МОРФОЛОГИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ОБРАБОТАННЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМИ МЕТОДАМИ

В результате ионно-плазменной обработки исходная молекулярная структура полимера разрушается и перестраивается, т.е. создается новый материал. Соответственно, меняется взаимодействие модифицированной поверхности материала с белками, а далее с клетками и тканями организма. Поэтому необходимо исследовать молекулярную структуру и морфологию поверхности модифицированного полимерного материала и определить зависимости этих изменений от режимов ионно-плазменной обработки.

Для данного исследования представляет интерес ряд полимеров, выбор которых основан на использовании их как материалов для изготовления имплантатов. Наиболее универсальным классом таких материалов являются полиуретаны, как наиболее перспективные для имплантации в мягкие ткани, которые используются в настоящее время в хирургической практике. Например, полиуретаны используют в производстве протезов сосудов, клапанов сердца, оболочек маммопротезов и для имплантатов и эндопротезов ряда других органов и тканей.

3.1. Полимерные материалы и компоненты синтеза

В данной работе использовался полиуретан медицинского назначения СКУ-ПФЛ, разработанный в 90-х годах в СКТБ «Технолог» Ленинградского Технологического Института (Санкт-Петербургский Технологический Университет) под руководством проф. Н.Г. Рогова. Позднее производство данного полиуретана было перенесено в Пермь, и полиуретан применялся в производстве медицинских имплантатов под руководством проф. В.П. Бегишева. Полиуретановые имплантаты показали хорошие результаты при долговременном (до 30 лет) использовании в человеческом организме [120]. В данной диссертационной работе полиуретан СКУ-ПФЛ синтезировался из уретанового форполимера ЭП СКУ ПТ-74 с концевыми изоцианатными

группами на основе простого полиэфира компании Mitsubishi Chemical Corporation и 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) производства Bayer International C.A.

Другой полиуретан ППГ-ДИ синтезировался из компонентов фирмы Sigma-Aldrich. Полиуретан синтезировался из форполимера на основе полипропиленгликоля с концевыми гидроксильными группами, терминированными 2,4-толуилен диизоцианатом. Данный полиуретан обеспечил более низкий модуль упругости, близкий к модулю упругости мягких тканей.

В диссертационной работе также использовался хорошо изученный и простой по химической структуре полиэтилен, который также применяется в медицине. Полиэтилен был использован в основном как контрольный материал, одновременно обрабатываемый и исследованный с полиуретаном. Однако некоторые эксперименты были проведены с полиэтиленом, простая химическая структура которого позволяла получать более детальную и определенную информацию, по сравнению с полиуретаном. Пленки полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) были получены от ООО «Компания Полимер» (Пермь). Пленки сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), получены из компании Goodfellow Cambridge Ltd (Великобритания).

Данные полимеры являются продуктами общего назначения. Полимеры не содержат технологических добавок кроме антиоксидантов в концентрации не более 1%.

3.2. Синтез полиуретанов и очистка от низкомолекулярных продуктов реакций

Для синтеза образцов из полиуретана СКУ-ПФЛ форполимер отверждался смесью отвердителей МОКА (13.2%), полифурита (84.7%) и Воранола (Лапромол) RA640 (2.1%) путем смешивания при температуре 60°C в течение минуты с последующим вакуумированием для удаления пузырьков

воздуха в течение 15 минут. Соотношение изоцианатных и гидроксильных групп для полиуретана СКУ-ПФЛ составляло 100:46. После этого полиуретан наносился на стеклянные формы (чашки Петри, пипетки Пастера или стеклянные палочки) и формировался в течение 24 часов при комнатной температуре в защищенном от влаги и пыли герметичном боксе. Толщина готовых пленок составляла 0.5 мм, толщина трубочек – 0.1 до 0.15 мм. Отжиг образцов производился в термошкафу при температуре 100°C в течение 24 часов. После синтеза пленки и трубки отмывались в дистиллированной воде в течение 1 часа и высушивались в термошкафу при температуре 100°C в течение 20 минут.

После синтеза образцы полиуретана помещались в гептан (растворитель разрешен к применению в технологии медицинских имплантатов согласно документации FDA) и выдерживались там 1 час для удаления из них низкомолекулярных непрореагировавших остатков исходных компонентов и несвязанных макромолекул полиуретана. После этого полиуретан сушился в течение суток при температуре 25°C в защищенном от пыли контейнере со свободным доступом воздуха. Сушка прекращалась при стабилизации веса образца полиуретана. Количество выделенных низкомолекулярных фракций регистрировалось по весу полиуретана до обработки в гептане и после высушивания. Доля несвязанных фракций составляла 1% от веса образца. После этого выделение низкомолекулярных продуктов при повторном вымачивании в пределах ошибки измерения (0.1%) не наблюдалось.

Для синтеза полиуретана ППГ-ДИ форполимер смешивался с политетрагидрофураном в реакционном боксе при влажности 2-3% и температуре 23°C в течение 5 минут и наносился на стеклянные формы. Соотношение изоцианатных и гидроксильных групп составляло 100:35. Реакция отверждения проводилась 3 дня в заданных условиях, после чего полученный полиуретан отжигался в вакуумном термошкафу при температуре 120°C и давлении $7 \cdot 10^{-2}$ миллибар. Потом форма с полиуретаном погружалась в толуол (растворитель разрешен к применению в технологии медицинских

имплантатов согласно документации FDA) до равновесного набухания полиуретана. После этого полиуретан отслаивался от стеклянной формы и сушился на воздухе до полного удаления растворителя, что детектировалось методом ИК спектроскопии. После синтеза низкомолекулярные продукты удалялись из полиуретана с помощью набухания в гептане. Для отмывки полиуретанов после синтеза использовалась деионизированная вода с удельным сопротивлением 18 МОм·см при 25°C, получаемая из системы Direct Q5 компании Millipore. Полученный имплантат после отмывки в деионизированной воде сушился на воздухе. При сушке полиуретан защищался от пыли.

3.3. Исследование структуры, морфологии и физических свойств поверхности полимеров после ионно-плазменной обработки

Для анализа структуры поверхностного слоя полимеров использовались образцы из полиэтилена и полиуретана. Сравнивались образцы не обработанные и обработанные на установках ПИИИ и «ВСИО-20КВ-100НС» ионами азота энергией 20 кэВ при различной длительности воздействия (флюенсе ионов).

Обработка плазмой без ускорения ионов не изменяет цвета полимерных пленок полиэтилена и полиуретана. При обработке этих же полимеров ионами азота наблюдается потемнение поверхности, которое усиливается с увеличением времени обработки, то есть с ростом флюенса ионов. Такое потемнение становится заметно начиная с флюенса 10^{15} ионов/см² и достигает постоянной величины при флюенсе больше 10^{16} ионов/см². Потемнение не меняется, если пленка после обработки отмывается растворителями или водой. Потемнение остается при нанесении и последующем отслаивании адгезивной пленки, но может быть удалено при абразивной обработке поверхности, механически разрушающей поверхностный слой полимера. То есть потемнение формируется в тонком поверхностном слое обработанной пленки, который прочно связан с самой пленкой. Такое потемнение

наблюдается для всех полимеров, использованных в работе: полиэтилен низкой плотности, сверхвысокомолекулярный полиэтилен и полиуретаны разной рецептуры.

Потемнение поверхностного слоя интерпретируется как процесс разрушения молекулярной структуры полимера и формирование карбонизованных структур типа графитоподобных.

Структура карбонизованного слоя, сформированного на полимерных материалах обработкой ПИИИ, исследовалась путем анализа спектров комбинационного рассеяния света, полученных с помощью спектрометра Renishaw с микроскопом (объектив x50). Спектр возбуждался линией лазера 514 нм. Для регистрации использовалась ССД матрица с охлаждением в режиме накопления сигнала в диапазоне волновых чисел 400-2000 см^{-1} . Время накопления сигнала составляло 200 секунд с предварительной засветкой образца в течение 300 секунд для уменьшения уровня флюоресценции. Спектральное разрешение составляло 1.2 см^{-1} . Мощность лазерного луча составляла 50 мкВт и подбиралась такой, чтобы быть оптимальной для получения качественного спектра, но при этом исключить возможность термической деструкции поверхности образца.

Спектр необработанного полиэтилена содержит линии, соответствующие колебаниям макромолекулы полиэтилена (Рисунок 3.5). Наиболее интенсивные линии наблюдаются при волновых числах 1468, 1440, 1417, 1295, 1128, 1064 и 954 см^{-1} . Линии узкие, что соответствует регулярной химической структуре макромолекулы. Положение линий соответствует литературным данным о спектре комбинационного рассеяния света полиэтилена [121].

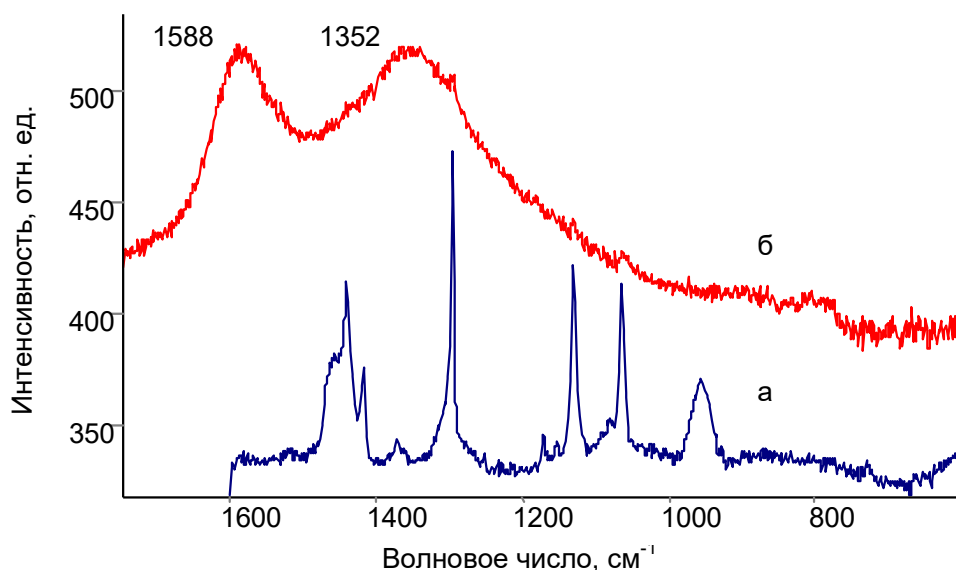


Рисунок 3.5. Спектры комбинационного рассеяния света полиэтилена необработанного (а) и обработанного ПИИИ флюенсом 10^{16} ионов/см² (б)

Спектр обработанного полиэтилена также содержит линии колебаний макромолекулы полиэтилена. Однако эти линии практически не видны на фоне двух интенсивных пиков с максимумами при 1352 и 1588 см⁻¹. Эти два пика соответствуют A_{1g} и E_{2g} колебаниям графитоподобных структур с дефектами. Это так называемые D и G пики, используемые для анализа графитовых кластеров. Согласно модели Феррари и Робертсона [122, 123] соотношение интенсивностей наблюдаемых пиков D/G и их положение соответствует средним размерам графитового кластера с характерным размером 1 нм.

Аналогичная графитоподобная структура наблюдается в обработанном полиуретане СКУ-ПФЛ (Рисунок 3.6). Спектр необработанного полиуретана содержит ряд узких линий, отвечающих колебаниям макромолекулы полиуретана. Спектр обработанного полиуретана также показывает ряд линий молекулярных колебаний полиуретана, но значительно более слабой интенсивности. Как и у полиэтилена, в спектре обработанного полиуретана доминируют две широкие интенсивные линии D (1347 см⁻¹) и G (1602 см⁻¹) пиков, относящихся к колебаниям в графитовых кластерах. Соотношение

интенсивностей пиков D и G и их частоты соответствуют графитовым кластерам с характерным размером 2.5 нм согласно модели Феррари и Робертсона [122, 123].

Таким образом, обработка ионами поверхности полимеров при высоком флюенсе приводит к формированию графитоподобных кластеров с характерным размером графитовой области 1-2 нм.

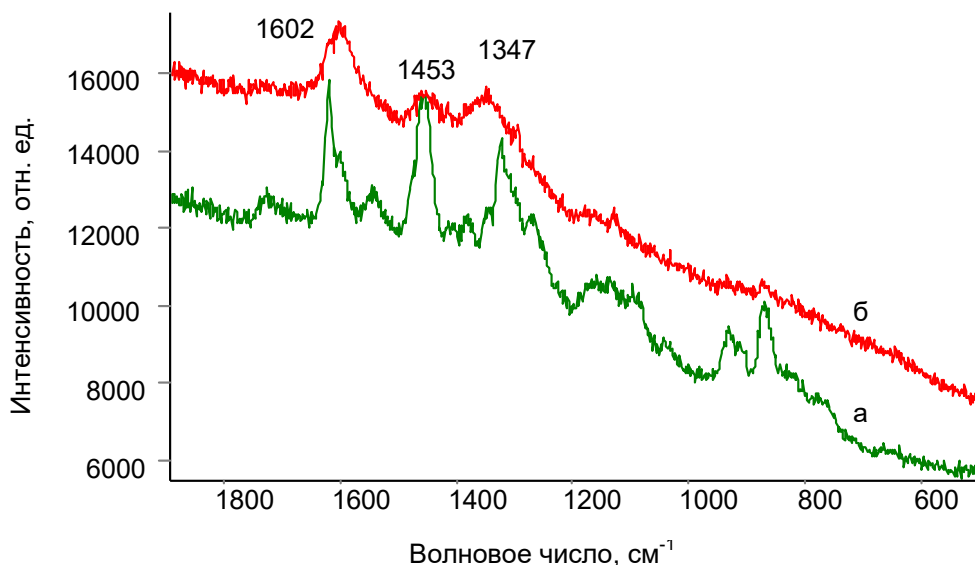


Рисунок 3.6. Спектры комбинационного рассеяния света полиуретана необработанного (зеленый) и обработанного ПИИИ с флюенсом 10^{16} ионов/ см^2 (красный)

Структура карбонизованного слоя, сформированного ионно-плазменной обработкой поверхности полимерных материалов на установке «ВСИО-20КВ-100НС», исследовалась путем анализа спектров комбинационного рассеяния света, полученных с помощью спектрометра Bruker Senterra с микроскопом (объектив х50). Спектр возбуждался линией лазера 532 нм. Для регистрации использовалась ССД матрица с охлаждением в режиме накопления сигнала в диапазоне волновых чисел 160-4000 см^{-1} . Время накопления сигнала составляло 500 секунд с предварительной засветкой образца в течение 300 секунд для уменьшения уровня флуоресценции. Спектральное разрешение

составляло 1 см^{-1} . Мощность лазерного луча составляла 2 мВт и подбиралась такой, чтобы быть оптимальной для получения качественного спектра, но при этом исключить возможность термической деструкции поверхности образца.

На Рисунке 3.7 представлены фрагменты разностных спектров полиэтилена, обработанного различными подходами: стандартным при планарной геометрии электрода и новым методом для обработки внутренней поверхности полых полимерных изделий. Для обработки плоского образца полиэтилена новым подходом, пленка сворачивалась в трубку и помещалась в полимерный капилляр, который находился под электродом. Анализируемый спектр получен вычитанием из спектра обработанного полиэтилена спектра необработанного образца и аппроксимирован гауссовскими кривыми. На Рисунке 3.7 D пик представлен зеленой кривой, G пик – синей, красная линия является результирующей их суммирования.

Согласно моделям Феррари и Робертсона [122], интенсивностей пиков D и G и их частоты карбонизованный слой, сформированный по стандартной технологии с планарной геометрией электрода, относится к переходному типу графита и аморфного графита с размером кластеров 6 нм. На образце полиэтилена, обработанного ионами азота новым подходом для полых полимерных изделий, карбонизованный слой представляет собой графитоподобные структуры без sp^3 -гибридизации с размером углеродных нанокластеров 20 нм. Впервые с помощью спектроскопии комбинационного рассеивания света удалось определить структурные особенности карбонизованного слоя, сформированного новым подходом ионно-плазменной обработки внутренней поверхности полых полимерных изделий.

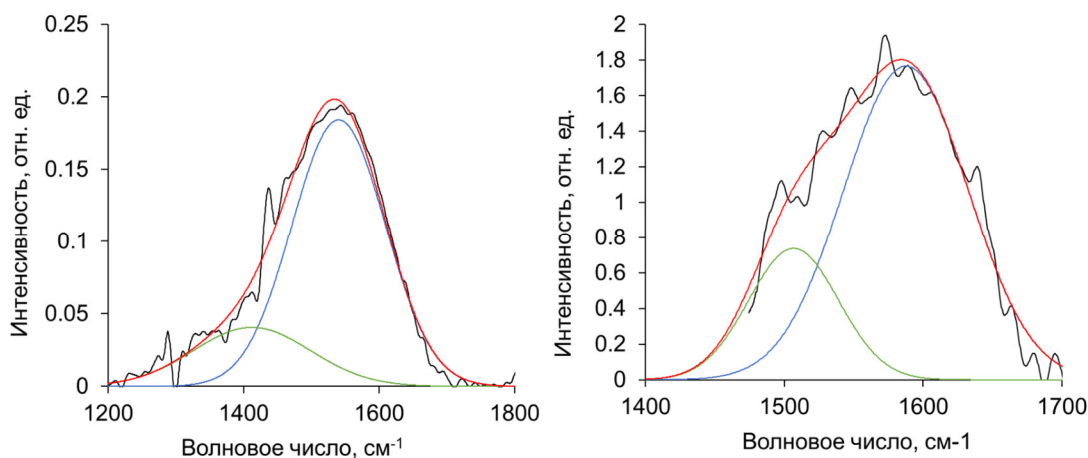


Рисунок 3.7. Область разностного спектра комбинационного рассеивания света, относящаяся к D и G пикам, для полиэтилена, обработанного на установке «ВСИО-20КВ-100НС» с флюенсом 10^{16} ионов/см² по стандартной технологии с планарной геометрией электрода (слева) и обработанного новым подходом для модификации внутренней поверхности полых полимерных изделий в течение 100 минут при высоковольтных импульсах амплитудой 20 кВ, частоте 100 Гц и ширине 20 мкс (справа)

Параметры карбонизованного слоя на поверхности обработанных полимеров анализировались с применением метода спектральной эллипсометрии. Спектры регистрировались в диапазоне длины волны света 200-1000 нм с помощью спектрального эллипсометра Woollam M2000V. Число сканирования спектров составляло 100. Шаг поляризатора составлял 10 градусов. Эллипсометр калибровался перед измерениями по стандартной силиконовой пластине с известной толщиной оксидного слоя.

После калибровки регистрировался спектр эллипсометрических функций пси и дельта для необработанного полимера при разных углах падения луча (65, 70 и 75 градусов), а также для обработанного полимера при этих же углах. Теоретические значения эллипсометрических функций пси и дельта были получены с использованием модели Коши – однослойной для необработанного полимера и двухслойной для обработанного, для которой значения параметров нижнего слоя были взяты из модели необработанного

полимера [124, 125]. На Рисунке 3.8 приведен пример эллипсометрических функций пси и дельта при разных углах падения луча для полиэтилена, обработанного на установке «ВСИО-20КВ-100НС» ионами азота с энергией 20 кэВ с 120000 импульсами. На рисунке приведены данные, полученные при непосредственном измерении (темные кривые) и теоретические, вычисленные по модели Коши (светлые кривые того же цвета).

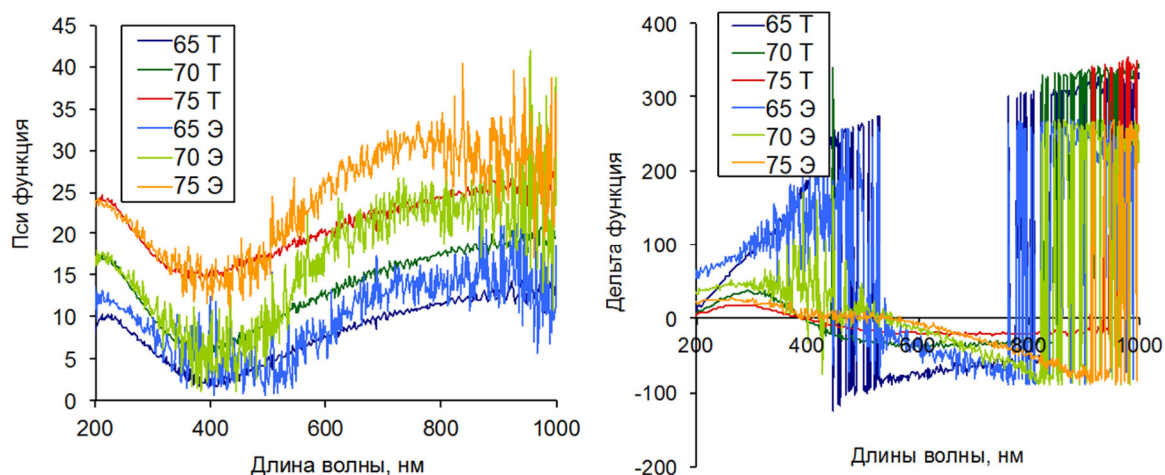


Рисунок 3.8. Экспериментальные эллипсометрические функции пси и дельта для обработанного полиэтилена: кривые соответствуют углам падения луча 65, 70 и 75°; Т – теоретические, Э – экспериментальные

Полученный показатель преломления для необработанного полиэтилена показывает нормальную дисперсию и находится в диапазоне значений от 1.6 для длины волны 200 нм и до 1.4 для длины волны 1000 нм (Рисунок 3.9). Эти значения соответствуют оптическим свойствам полиэтилена по литературным данным.

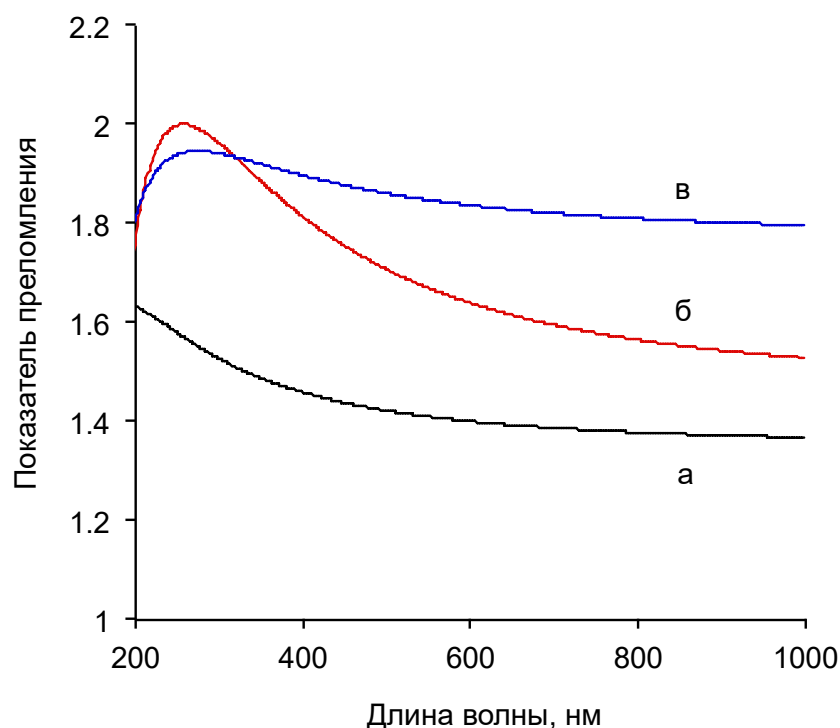


Рисунок 3.9. Показатель преломления поверхностного слоя полиэтилена, необработанного (а) и обработанного ионами азота энергией 20 кэВ с 60000 импульсами (б) и 120000 импульсами (в)

Показатель преломления для полиэтилена, обработанного на установке «ВСИО-20КВ-100НС» ионами азота с энергией 20 кэВ с 120000 импульсами, находится в пределах 1.8-1.95. Данные значения соответствуют карбонизованным структурам типа графита или аморфного углерода, для которых показатель преломления находится в диапазоне значений 1.7-2.2, в зависимости от степени карбонизации и аморфизации.

Оценка толщины карбонизованного слоя на основе данных эллипсометрии дает значения 60-70 нм (Рисунок 3.10). Согласно модели столкновения частиц в твердом теле, основанной на формуле Резерфорда, можно оценить глубину проникновения ионов азота в слой полиэтилена. Для ионов с энергией 20 кэВ она составляет 73 нм. Сила взаимодействия влетающих ионов азота с атомами макромолекулы полиэтилена рассчитывалась по модели Вилсон-Хаггмарк-Бьерсак, реализованной в программном коде TRIM [126, 127].

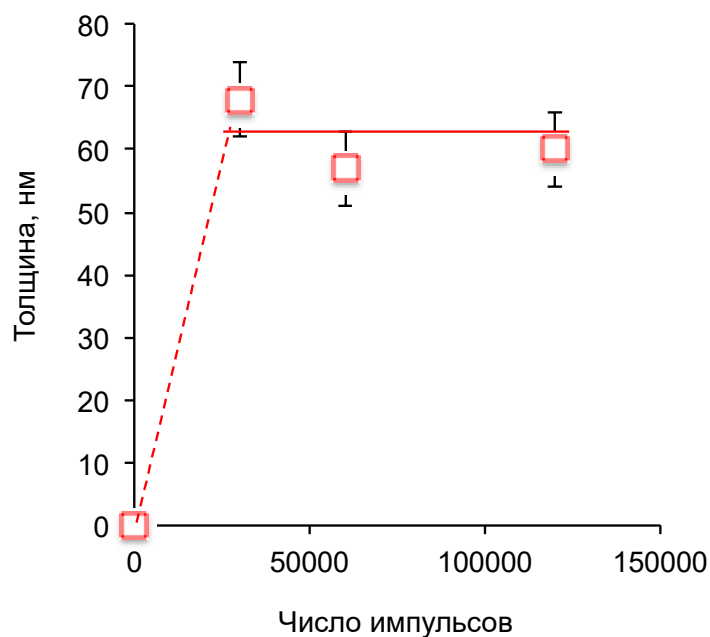


Рисунок 3.10. Толщина карбонизованного слоя полиэтилена, обработанного ионами азота с энергией 20 кэВ, в зависимости от числа импульсов обработки по данным эллипсометрии

Подобные результаты получены для полиуретана СКУ-ПФЛ, обработанного ионами азота с энергией 20 кэВ. Материал моделировался как двухслойная структура. Для нижнего слоя использовались оптические свойства, полученные из измерений эллипсометрических спектров необработанного полиуретана. Свойства верхнего слоя аппроксимировались функцией Коши с последующим расчетом показателя преломления и коэффициента экстинкции поверхностного слоя. Результаты применения модели Коши к эллипсометрическим спектрам полиуретана, обработанного с разным флюенсом (временем обработки), приведены на Рисунках 3.11 и 3.12. Показатель преломления необработанного полиуретана лежит в пределах 1.6-1.5, что соответствует литературным данным [128].

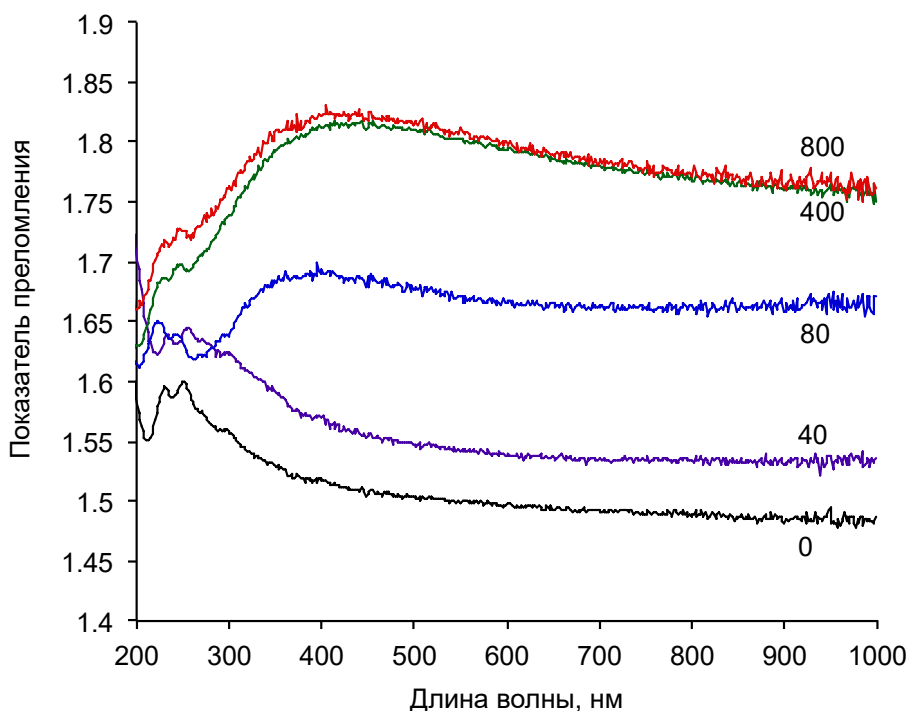


Рисунок 3.11. Показатель преломления поверхностного слоя полиуретана СКУ-ПФЛ в зависимости от длины волны света по данным эллипсометрии: числа у кривых соответствуют времени обработки (сек)

Коэффициент экстинкции показывает слабое поглощение в области длин волн менее 300 нм, что также соответствует присутствию ароматических колец и карбонильных групп в макромолекуле полиуретана и совпадает с литературными данными.

Показатель преломления поверхностного слоя полиуретана, обработанного с флюенсом 10^{16} ионов/см², находится в пределах 1.7-1.85. Коэффициент экстинкции, соответственно, имеет значение 0.35 для коротковолновой области спектра и до 0.05 в длинноволновой области спектра. Показатель преломления поверхностного слоя соответствует карбонизованным структурам типа графита или аморфного углерода, как и для обработанного полиэтилена. А коэффициент экстинкции соответствует спектрам поглощения в видимой и ультрафиолетовой части спектра для обработанного полиэтилена. Характер спектров показателя преломления и

коэффициента экстинкции карбонизованного слоя полиуретана сохраняется для промежуточных флюенсов обработки.

Динамика изменения показателя преломления и коэффициента экстинкции поверхностного слоя полиуретана в зависимости от времени обработки свидетельствует о насыщении процесса карбонизации (Рисунок 3.13).

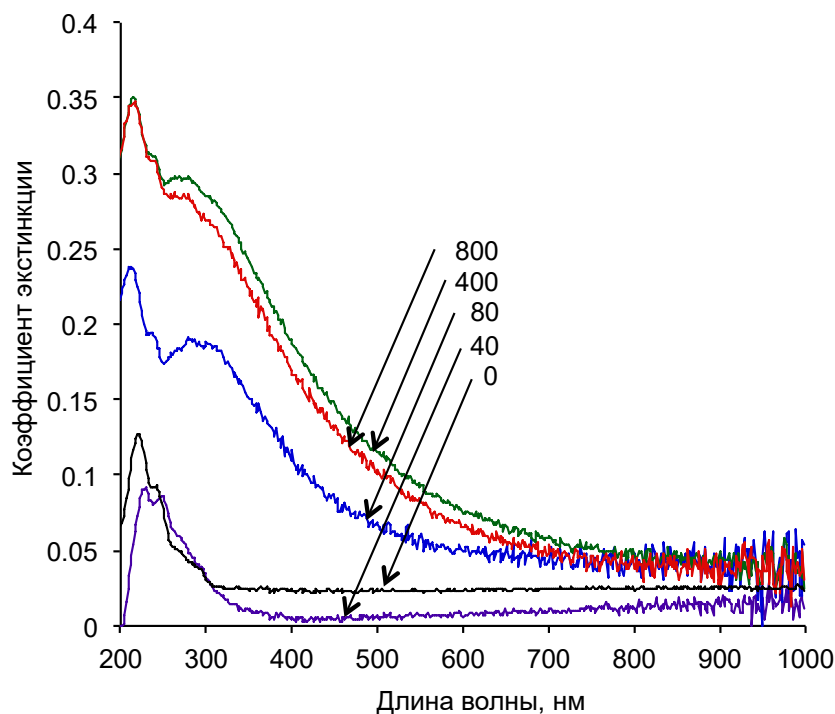


Рисунок 3.12. Коэффициент экстинкции поверхностного слоя полиуретана СКУ-ПФЛ в зависимости от длины волны света по данным эллипсометрии: числа у кривых соответствуют времени обработки (сек)

При временах обработки ПИИИ 400-800 секунд, что соответствует $5 \cdot 10^{15}$ ионов/см² и 10^{16} ионов/см², наблюдается насыщение кривых показателя преломления и коэффициента экстинкции. Очевидно, что дальнейшая обработка не приводит к большей карбонизации поверхностного слоя. Таким образом, можно считать, что данный слой полностью карбонизован, и структура исходных макромолекул полимера в нем не сохранена.

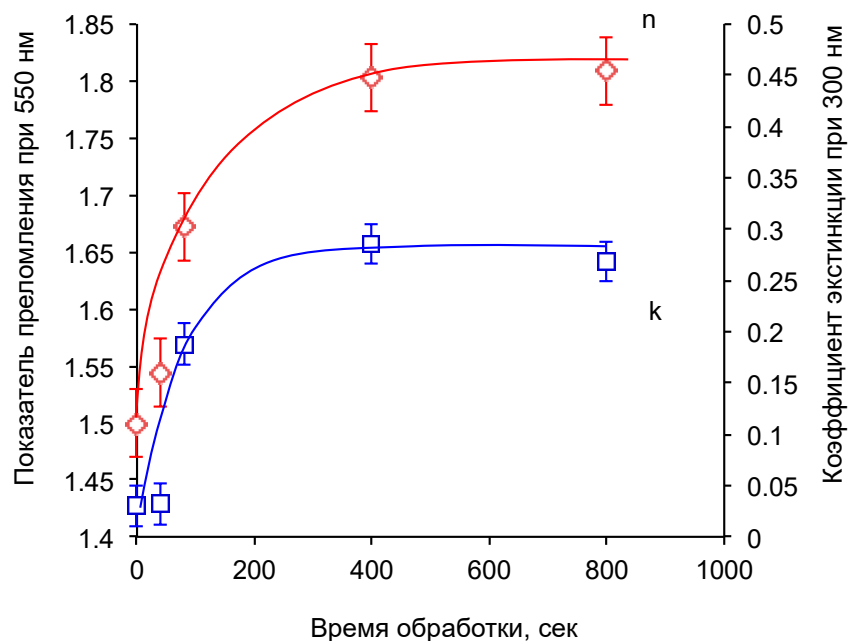


Рисунок 3.13. Зависимость показателя преломления при длине волны 550 нм (красная кривая) и коэффициента экстинкции при длине волны 300 нм (синяя кривая) карбонизованного слоя в зависимости от времени обработки полиуретана

Элементный анализ карбонизованного слоя полимеров был выполнен с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. РФЭС спектры образцов полимеров до и после обработки регистрировались на спектрометре SPECS (SPECS-XPS, Германия) с источником монохроматизированного рентгеновского луча FOCUS500 (алюминиевый анод, линия возбуждения спектра K_{α}) и монохроматором Phoibos с 9 каналами регистрации. На алюминиевый анод подавалась мощность 200 Вт. Для спектров обзорного характера использовалась ширина щели 23 эВ, а для детальных спектров – 18 эВ. Детальные спектры регистрировались за 5 сканов с последующим усреднением. Для анализа спектров использовалось программное обеспечение CASA. Для базовой линии использовалась функция Ширли. Линии аппроксимировались функцией Гаусса. Интенсивность пиков нормализовалась на коэффициенты чувствительности.

Спектры РФЭС во всем диапазоне энергий от 0 до 1200 эВ не показали присутствия других элементов кроме углерода, кислорода и азота в поверхностном слое обработанного и необработанного полиуретана. Поэтому здесь приведены спектры высокого разрешения в диапазоне энергий только указанных атомов.

На рисунке 3.14 (а, в, д) представлены спектры РФЭС высокого разрешения необработанного полиуретана СКУ-ПФЛ, а на рисунке 3.14 (б, г, е) – полиуретана СКУ-ПФЛ, обработанного потоком ионов азота с энергией 20 кэВ и флюенсом 10^{16} ионов/см². На рисунках маркерами показаны зависимости, соответствующие определенным линиям спектра, а сплошными линиями – гауссовы компоненты этих линий.

Спектры необработанного полиуретана соответствуют элементной структуре макромолекул полиуретана согласно структурной формуле. Линия C_{1s} состоит из трех компонентов (Рисунок 3.14 а).

Компонента 284.9 эВ соответствует атому углерода в С-С связях. Компонента 286.3 эВ соответствует атому углерода в связях С-О и С-N эфирной и уретановой группах. Компонента 288.9 эВ соответствует атому углерода в связи С=О уретановой группы. Линия N_{1s} содержит только одну компоненту атома азота в уретановой группе (Рисунок 3.14 в). Линия кислорода O_{1s} содержит 3 компоненты: 531.3, 532.6 и 533.2 эВ, соответствующие кислороду в уретановых фрагментах и эфирном фрагменте макромолекулы (Рисунок 3.14 д). После обработки полиуретана ионами азота с энергией 20 кэВ и флюенсом 10^{16} ионов/см² спектры изменились значительно. Форма линии углерода показывает присутствие 4 компонентов: 284.9, 286.4, 288.1 и 289.1 эВ (Рисунок 3.15 б).

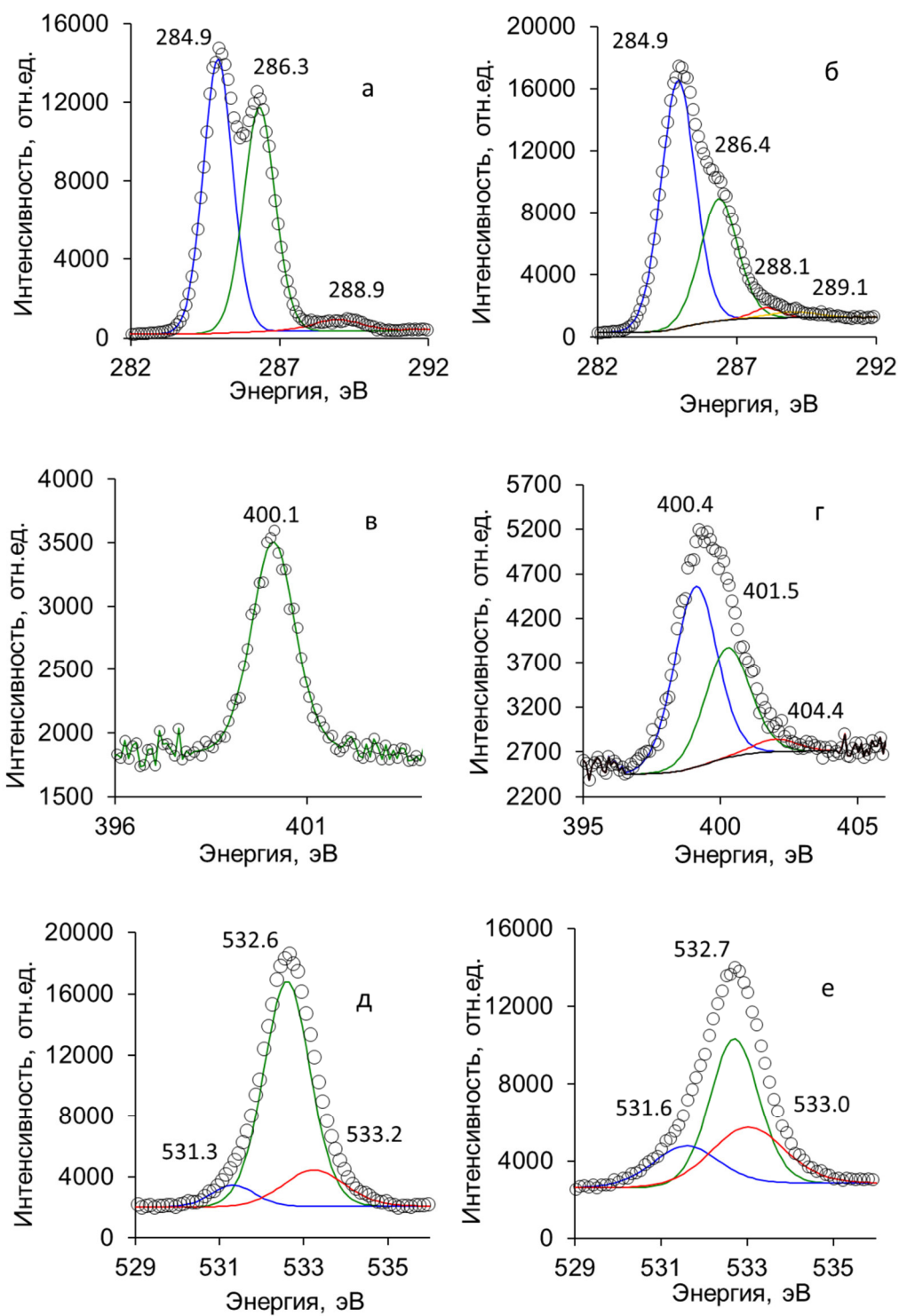


Рисунок 3.14. Спектры РФЭС высокого разрешения необработанного и обработанного ионами азота полиуретана СКУ-ПФЛ в области линий C_{1s} (а и б), N_{1s} (в и г) и O_{1s} (д и е)

Соотношение интенсивностей компонент C_{1s} в С-С и С-О группах сместилось в сторону С-С групп. Линии стали шире, что показывает значительное разнообразие в типе соседних групп. Появление высокоэнергетической линии 289.1 показывает наличие сильно окисленных углеродных атомов с двумя атомами кислорода и азота и π -связью с ними. Линия азота состоит из 3 компонент: 400.4, 401.5 и 404.4 эВ (Рисунок 3.14 г).

Мультиплетность линии соответствует присутствию групп, содержащих атом азота в С-N, С=N и С $\equiv$ N связях. Линия кислорода O_{1s} показывает, что концентрация кислорода в эфирной группе значительно уменьшилась, а концентрация кислорода в связях С=О увеличилась (Рисунок 3.14 е). На Рисунках 3.15-3.17 сопоставлены данные о концентрации атомов в различных химических группах обработанного и необработанного полиуретанов.

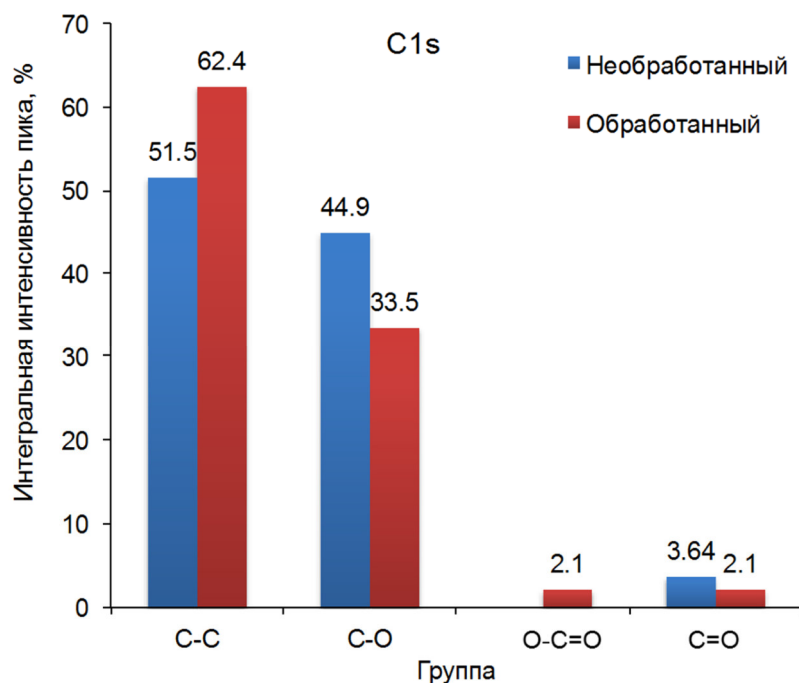


Рисунок 3.15. Концентрация химических групп по спектрам РФЭС полиуретана СКУ-ПФЛ (линия C_{1s})

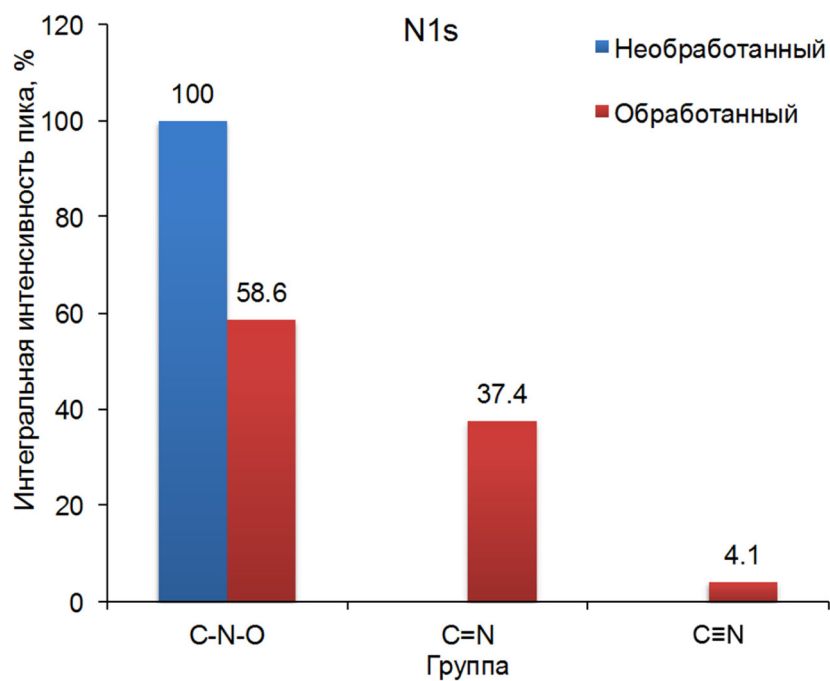


Рисунок 3.16. Концентрация химических групп по спектрам РФЭС полиуретана СКУ-ПФЛ (линия N_{1s})

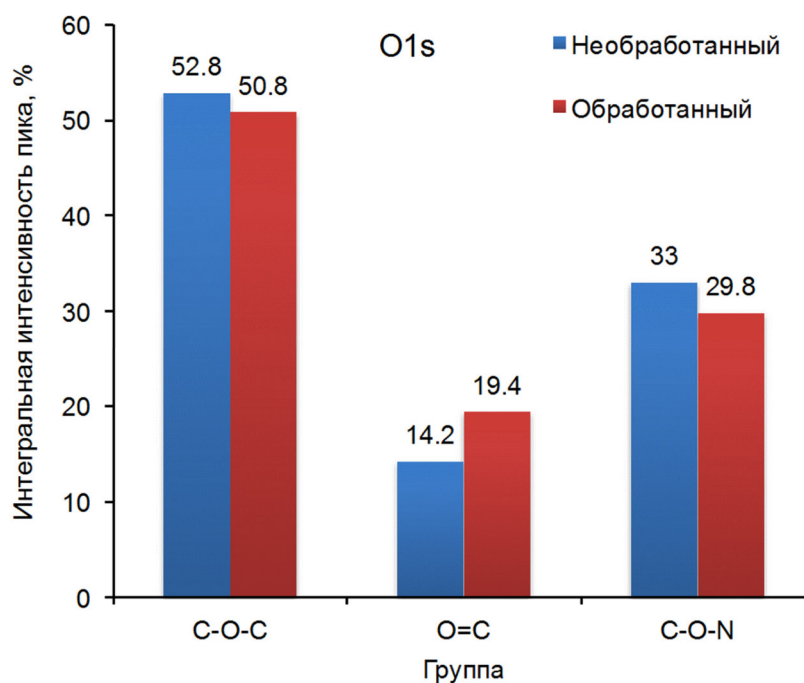


Рисунок 3.17. Концентрация химических групп по спектрам РФЭС полиуретана СКУ-ПФЛ (линия O_{1s})

Анализ изменений элементного состава поверхностного слоя полиуретана при увеличении времени обработки показал увеличение содержания азота и уменьшение содержания кислорода в поверхностном слое при практически неизменной концентрации углерода (Рисунок 3.18). Наблюдаемое насыщение концентраций кислорода и азота происходит при достаточно малых временах обработки (80 секунд), соответствующих низким флюенсам азота (10^{15} ионов/см²). Однако следует заметить, что регистрируемые РФЭС методом электроны выбиваются из поверхностного слоя толщиной не более 10-15 нм. Поэтому насыщение концентраций кислорода и азота происходит при небольших флюенсах, тогда как более глубокие слои могут насыщаться только при значительно больших флюенсах обработки.

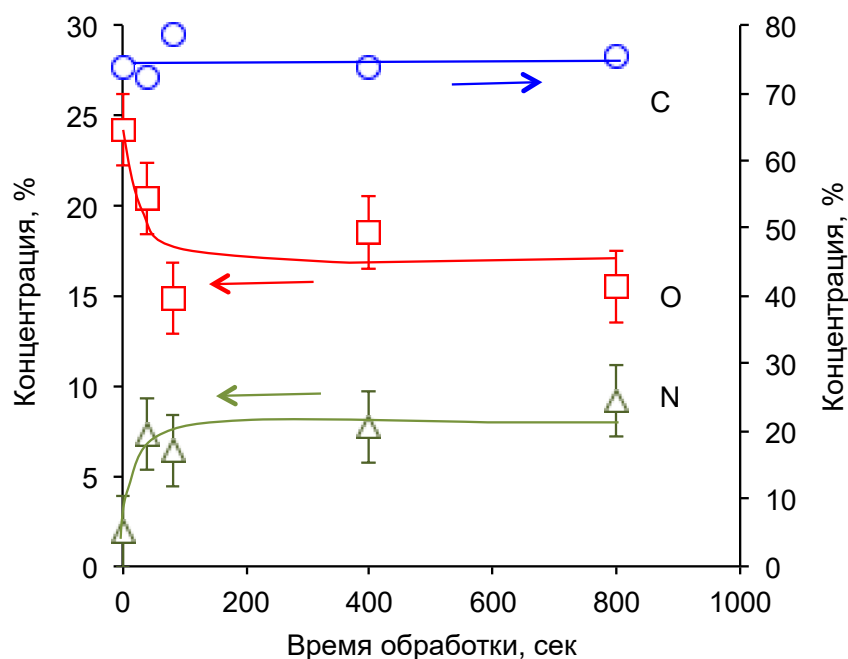


Рисунок 3.18. Концентрация углерода, кислорода и азота в поверхностном слое полиуретана СКУ-ПФЛ обработанного ПИИИ ионами азота с энергией 20 кэВ в зависимости от времени обработки по данным РФЭС

Результаты РФЭС анализа полиуретана показывают, что под действием ионной обработки структура макромолекулы полиуретана полностью

разрушается и формируются новые структуры с новыми связями в поверхностном слое. Такие значительные изменения структуры поверхностного слоя могут происходить только по пути свободно-радикальных реакций, когда влетающий ион с большой кинетической энергией рвет химические связи в макромолекуле, и образуя большое количество свободных радикалов. В дальнейшем вследствие высокой химической активности свободно-радикальные обрывки макромолекул создают новые химические соединения. Из-за высокой волатильности соединения углерода с кислородом в виде монооксида и диоксида углерода наиболее способны покинуть поверхностных слой. Выбитые атомы водорода способны связаться с атомами кислорода, образуя молекулы воды, которые покидают полимер. При этом атомы азота вбиваются в поверхностный слой и способны присоединяться к атомам углерода. Атомы углерода способны объединиться в кластеры типа конденсированных ароматических структур и создать графитоподобные, фуллереноподобные и графеноподобные структуры. Однако данные реакции, по-видимому, имеют стохастический характер, и формирование новых структур происходит главным образом случайно. В результате обрыв таких реакций возможен из-за стерических затруднений. Таким образом, в получаемой структуре возможно присутствие достаточно большой концентрации свободных радикалов, замороженных по типу «эффекта клетки» [129]. Кроме того, наличие достаточно больших конденсированных ароматических структур способствует стабилизации свободных радикалов при атомах на краю таких кластеров за счет объединения неспаренного электрона при атоме углерода на краю кластера с π -электронами ароматической структуры.

Для подтверждения присутствия свободных радикалов в обработанных полимерах регистрировались спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), показывающих присутствие в полимере неспаренных электронов. Спектры регистрировались на спектрометре ADANI SpinScan X (Минск, Республика Беларусь) при комнатной температуре 25°C в кварцевом

капилляре. Для этого пленка полимера плотно сворачивались в трубочку и помещались в капилляр, либо полиуретановая трубка, синтезированная в лаборатории, помещалась в кварцевый капилляр. Капилляр устанавливался в держатель образцов в полости между магнитами спектрометра. Спектры регистрировались при положении центра магнитного поля 333.835 мТл, диапазон изменения магнитного поля 25 мТл, частота модуляции 0.1 ГГц при амплитуде модуляции 300 мкТ, частота электромагнитного поля 9.362794 ГГц, число точек сканирования 1000, время накопления сигнала 240 секунд. Спектры анализировались с помощью программного обеспечения eSpinova, разработанного для спектрометра ADANI SpinScan X.

На рисунках 3.19-3.20 представлены спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) пленок полиэтилена и полиуретана необработанных и обработанных ПИИИ ионами азота с энергией 20 кэВ в течение 800 секунд, что соответствует флюенсу 10^{16} ионов/см².

Необработанная полиэтиленовая пленка (ПЭНП) содержит низкую концентрацию неспаренных электронов (Рисунок 3.19). Свободные радикалы в полимере могут генерироваться факторами окружающей среды, такими как свет, температура и различные виды кислорода (молекулы озона, пероксида и возбужденного кислорода), а также захваченными свободными радикалами, остающимися после процесса полимеризации. Интенсивность ЭПР необработанного образца, показанного на Рисунке 3.19, соответствует естественной концентрации свободных радикалов в объемном образце толщиной 50 мкм.

Спектр ЭПР обработанного образца показывает более высокий уровень сигнала по сравнению с необработанным образцом. Отметим, что спектр был записан через 2.5 месяца после обработки ионами пленки полиэтилена. То есть сигнал ЭПР и, соответственно, свободные радикалы в обработанной пленке сохраняются достаточно длительное время.

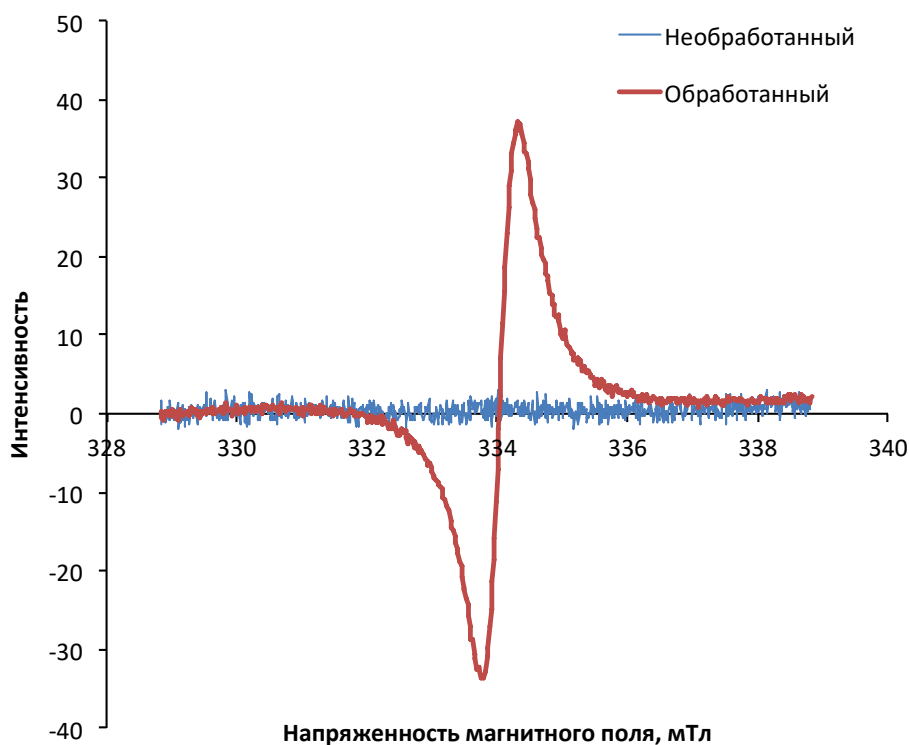


Рисунок 3.19. Спектры ЭПР пленки полиэтилена (ПЭНП)

Основной вклад в спектр ЭПР обработанного образца должен быть связан с модифицированным поверхностным слоем толщиной 70 нм, который соответствует глубине проникновения ионов азота. Для оценки увеличения концентрации свободных радикалов необходимо учесть разницу в толщине полиэтиленовой пленки (50 мкм) и модифицированного слоя (70 нм). При таком соотношении толщин наблюдаемое увеличение сигнала ЭПР для обработанного образца в 160 раз по сравнению с необработанным образцом соответствует увеличению концентрации свободных радикалов примерно в 10^5 раз в модифицированном поверхностном слое обработанного образца по сравнению с необработанным материалом.

Положение пика ЭПР сигнала проанализировано с точки зрения типа свободных радикалов. G-фактор (2.0028) сигнала ЭПР обработанного полиэтилена близок к g-фактору свободных электронов (2.0025) и соответствует g-фактору неспаренных свободных электронов, делокализованных на графитовых структурах [130-135]. Такие неспаренные

электроны могут располагаться при атомах углерода на краях графитовых кластеров. Обычно свободные радикалы имеют короткий срок жизни в условиях комнатной температуры из-за высокой активности и быстро реагируют с ближайшими молекулами – донорами протонов или непредельными структурами. Стабильный сигнал в обработанной пленке полиэтилена может быть объяснён за счет делокализации неспаренного электрона на π -электронах графитовой структуры. В этом случае свободный радикал не может реагировать с ближайшими молекулами и сохраняется в обработанной пленке в течение длительного времени.

Аналогично сильный сигнал неспаренных электронов наблюдается в спектре ЭПР пленок полиуретана СКУ-ПФЛ, обработанных ионами азота с энергией 20 кэВ (Рисунок 3.20). До записи спектра обработанная пленка хранилась 2.5 месяца в лабораторных условиях. Сигнал для необработанной пленки полиуретана не показал присутствия свободных радикалов в ней. В отличие от полиэтилена, пленка полиуретана была синтезирована непосредственно перед экспериментом, и радиационные повреждения, вызванные окружающей средой, не были накоплены. Кроме того, следует заметить, что полиуретан дает гораздо менее интенсивный сигнал, нежели полиэтилен, при одинаковых условиях обработки и хранения образцов до испытания. Таким образом, концентрация свободных радикалов в модифицированном слое полиуретана ниже, чем в слое полиэтилена.

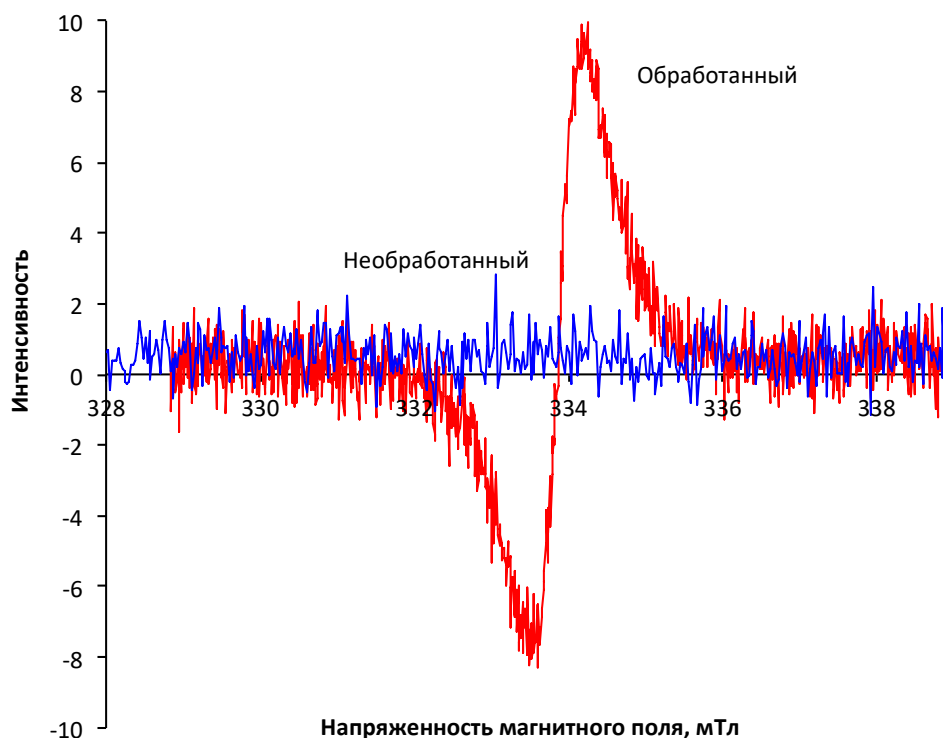


Рисунок 3.20. Спектры ЭПР пленки полиуретана СКУ-ПФЛ

Изменения в химической структуре поверхностного слоя наблюдались по инфракрасным Фурье-спектрам многократного нарушенного полного внутреннего отражения (Фурье-ИК МНПВО), которые регистрировались на спектрометре Digilab (Австралия) со спектральным разрешением 4 см^{-1} и числом сканов 500. Использовалась приставка МНПВО Harrick (США) с кристаллом германия размером $1 \times 5\text{ см}^2$ с углом падения луча 45° . Для анализа использовалось спектральное программное обеспечение OPUS, Resolution Pro и GalacticGrams. Для исключения спектра паров воды отдельно регистрировался спектр остаточных паров воды в спектрометре и вычитался из спектра полиуретана с нормировочных коэффициентом, который подбирался к каждому спектру для полного вычитания спектра воды. При наблюдении специфических линий спектра клея, применяемого для фиксации кристалла германия в держателе приставки МНПВО, его спектр вычитался из спектра образцов полимеров. Для анализа линий спектра использовались

метод линейной базовой линии и вычитание спектров с нормировочным коэффициентом.

Заметим, что глубина проникновения инфракрасного луча в полимер из кристалла германия составляет от 800 до 400 нм в зависимости от волновых чисел спектра. В то же время толщина модифицированного поверхностного слоя составляет всего 70 нм. Таким образом, в спектре присутствует вклад слоя полимера, лежащего намного глубже, чем модифицированный слой.

Спектры полиэтилена, обработанного с разным числом импульсов высокого напряжения, что соответствует разным значениям флюенса ионов азота, приведены на Рисунке 3.21. Спектры обработанного полиэтилена (кривые б-е) показывают дополнительные линии по сравнению с необработанным полиэтиленом (кривая а). Интенсивность этих линий растет с увеличением числа импульсов обработки: широкая линия с центром при 3415 см^{-1} , линии низкой интенсивности при 2203 и 2100 см^{-1} , широкая линия с плечами при 1712 и 1625 см^{-1} , линии низкой интенсивности при 966 , 907 и 887 см^{-1} . Все новые линии имеют относительно низкую интенсивность по сравнению с интенсивностью линий самого полиэтилена (линии обозначены как ПЭ). Масштаб рисунка выбран таким образом, чтобы продемонстрировать особенности спектров, при этом линии спектра полиэтилена вышли за границы рисунка.

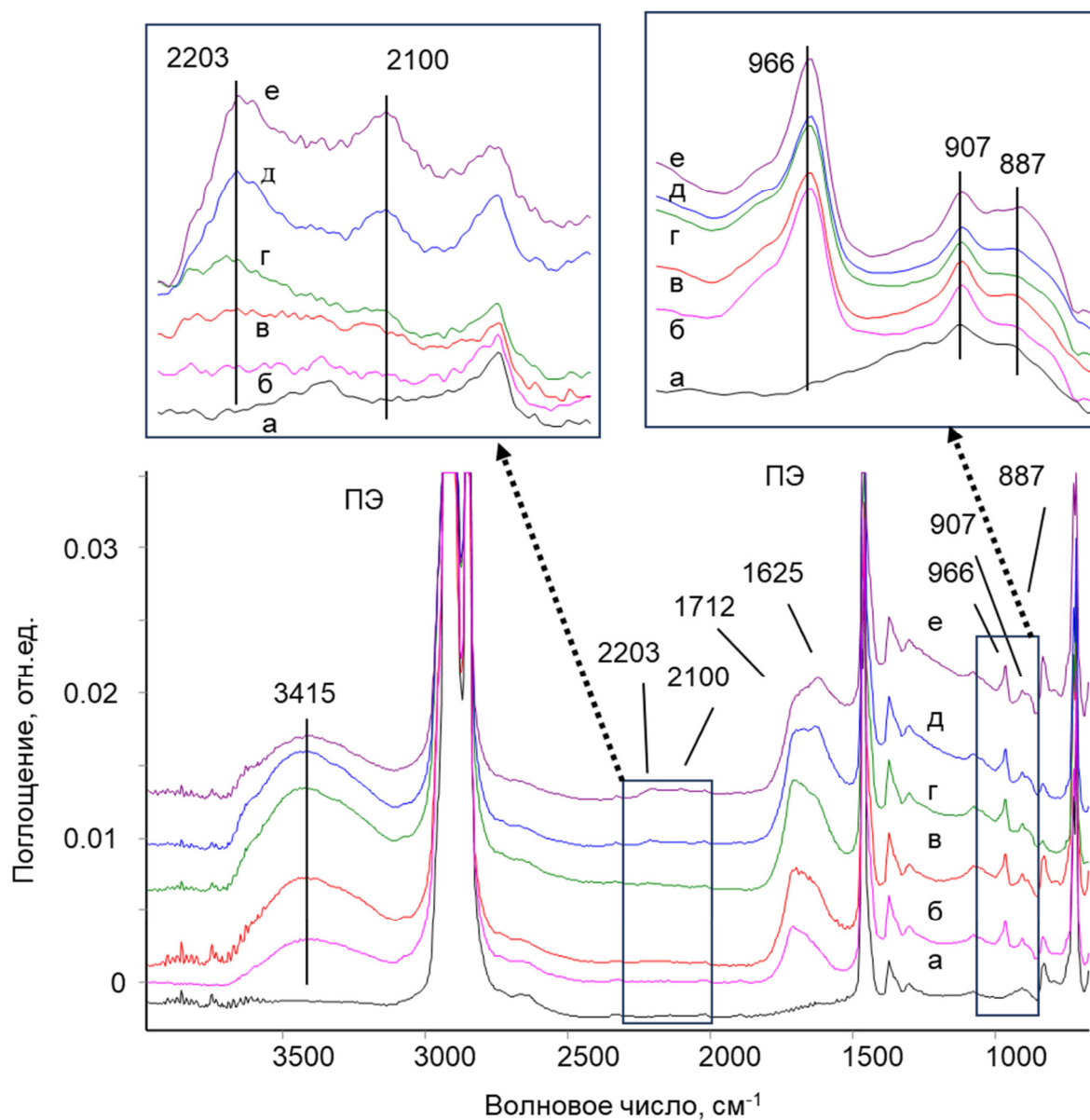


Рисунок 3.21. Спектры Фурье-ИК МНПВО полиэтилена, обработанного на установке «ВСИО-20КВ-100НС» ионами азота с энергией 20 кэВ с разным числом импульсов высокого напряжения (от а до е): 0, 15000, 30000, 60000, 120000 и 240000. Линии полиэтилена обозначены как ПЭ, выделенные области спектра масштабированы для детального рассмотрения

Линия 3415 см^{-1} интерпретирована как колебания О-Н в гидроксильных, карбоксильных и альдегидных группах. Также в этой области лежит полоса N-

Н колебаний в аминных и амидных группах. Форма линии несимметричная, что говорит о ее мультиплетной структуре. Сложный контур линии поглощения в области $1750\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ с максимумами при 1712 и 1625 см^{-1} интерпретируется как колебания $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{C}$ в ряде групп, включая карбоксильную, карбонильную, альдегидную, амидную и другие. Широкий контур в области $1400\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ интерпретируется как колебания $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{O}$ в различных группах. Данные линии обладают мультиплетной структурой, и их отнесение к определенной группе затруднено. Можно только отметить, что таких групп не существует в необработанном полиэтилене, и их появление в спектре обработанного полиэтилена говорит о значительных процессах, приводящих к формированию таких групп.

Образование азотсодержащих групп в полиэтилене может быть объяснено свободно-радикальными реакциями имплантированного в полимер азота или взаимодействием атмосферного азота с мультирадикальными фрагментами разрушенных макромолекул. Формирование кислородсодержащих групп в полиэтилене возможно только за счет реакций окисления разрушенных макромолекул после обработки и экспозиции обработанного полимера на воздухе.

Кроме этого, ряд линий может быть однозначно отнесен к индивидуальным группам. Две линии при 2203 и 2100 см^{-1} относятся к нитрильным и алкиновым группам соответственно. Эти линии отсутствуют в спектре необработанного полиэтилена, и их интенсивность растет с числом импульсов обработки. Формирование нитрильных групп возможно из-за присоединения атмосферного азота к углероду с оборванными связями, а также за счет присоединения атома азота, имплантированного в карбонизованный слой. В том и другом случае подобные группы — это результат формирования свободных радикалов и последующих реакций с их участием. Алкиновые группы также являются результатом свободно-радикальных реакций из-за дегидрирования макромолекул полиэтилена.

Линии в низкочастотной области спектра при 966, 907 и 887 см^{-1} относятся соответственно к виниленовой, винильной и винилиденовой группам. Данные группы – это результат свободно-радикальных реакций с отрывом водорода от метиленовых групп в полиэтилене, по причине которых образуются непредельные группы. Эти линии значительно более выражены, нежели в спектре необработанного полиэтилена, и их интенсивность растет с числом импульсов обработки.

Поскольку часть реакций в поверхностном слое может быть связана с влиянием атмосферы после обработки потоком ионов, то были поставлены эксперименты по изучению изменения состава поверхностного слоя во время хранения полимера после ионно-плазменной обработки. Исследован поверхностный слой на образцах сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), обработанного на установке ПИИИ ионами азота с энергией 20 кэВ с различным временем воздействия. Серия рисунков 3.22-3.23 демонстрирует результаты этих экспериментов. На рисунках представлено изменение интенсивности поглощения линий различных групп в спектре Фурье-ИК МНПВО в зависимости времени хранения образцов на воздухе после обработки (Рисунок 3.22) и от флюенса ионно-плазменного воздействия (Рисунок 3.23).

На рисунке 3.22 введены следующие обозначения для различных линий: Δ – линии гидроксильной группы (3385 см^{-1}), $\square$ – винильной (908), $\circ$ – винилиденовой (887), $\square$ – карбонильной (1712 см^{-1}), $\diamond$ – виниленовой (967). Интенсивность линий непредельных групп возрастает сразу после обработки и затем остается постоянной в течение всего времени или несколько снижается со временем хранения. Интенсивность линий кислородсодержащих групп (гидроксильной и карбонильной) растет со временем хранения значительно. Концентрация кислородсодержащих групп начинает насыщаться только после недели экспозиции на воздухе. Очевидно, происходит окисление непредельных групп в присутствии кислорода воздуха так, что снижение концентрации данных групп становится заметно.

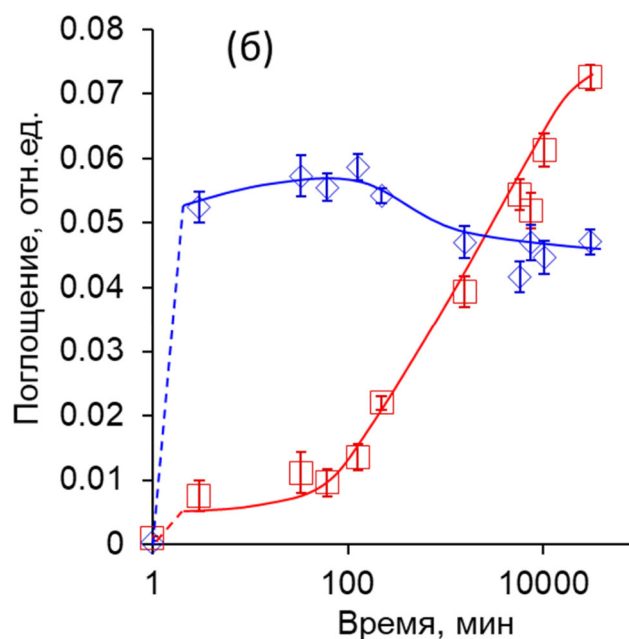
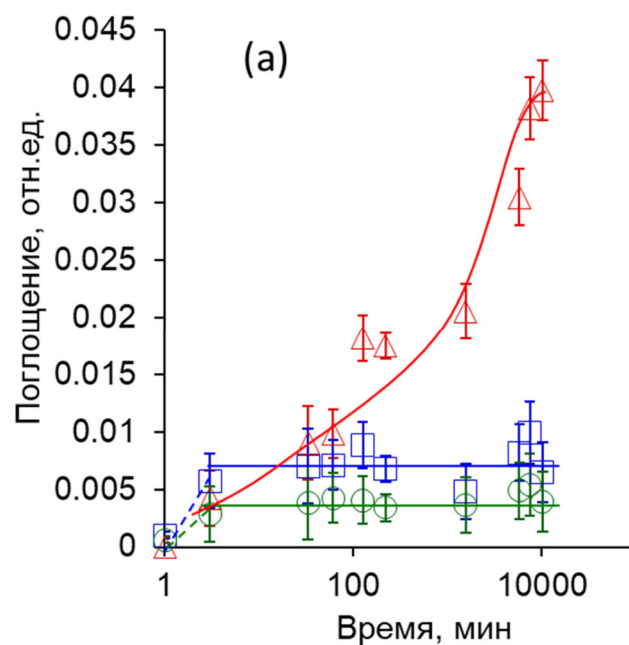


Рисунок 3.22. Интенсивность поглощения линий различных групп в спектре Фурье-ИК МНПВО полиэтилена СВМПЭ в зависимости от времени выдержки на воздухе после обработки; длительность обработки 1600 сек

На рисунке 3.23 представлены данные спектроскопии, полученные для образцов, непосредственно извлеченных из вакуумной камеры через 3 минуты после выключения плазмы (обозначение данных - Δ), и для образцов, хранившихся после обработки 21 день на воздухе (обозначение данных - $\square$).

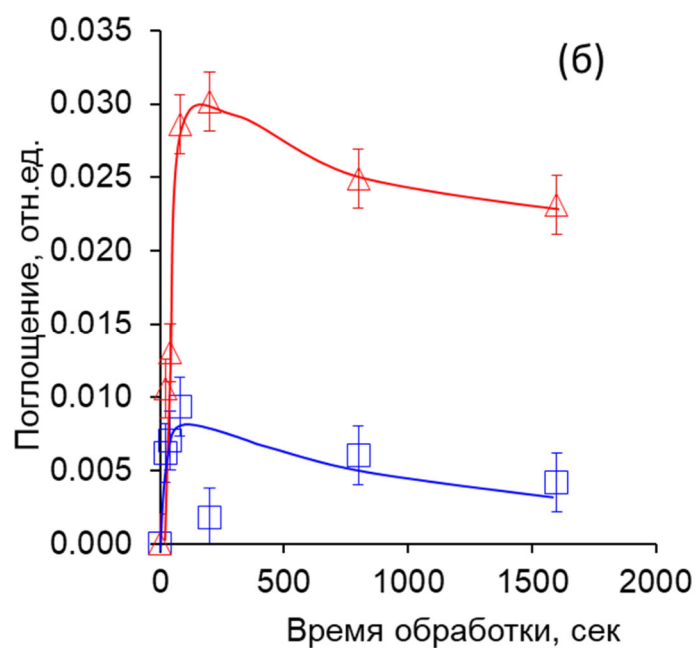
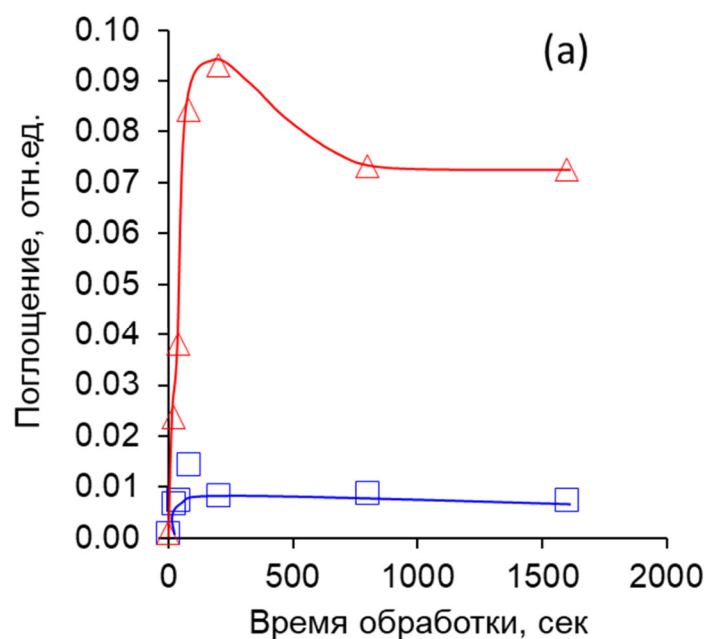


Рисунок 3.23. Поглощение линий карбонильной и гидроксильной групп в спектре Фурье-ИК МНПВО полиэтилена СВМПЭ в зависимости от времени обработки; (а): карбонильная группа (1712 см^{-1}), (б): гидроксильная группа (3440 см^{-1})

Графики показывают, что концентрация кислородсодержащих групп возрастает с увеличением длительности обработки образцов, достигает максимального значения при плазменной обработке в течение 400 сек

(соответствует флюенсу $5 \cdot 10^{15}$ ионов/см²) и несколько снижается при дальнейшем увеличении дозы ионов. Для образцов, обработанных флюенсами более 10^{16} ионов/см², концентрация кислородсодержащих групп остается неизменной, что свидетельствует о формировании полностью карбонизованного поверхностного слоя полимера.

Обнаруженные зависимости подтверждают механизм формирования химической структуры модифицированного слоя полимера как результат свободно-радикальных реакций в поверхностном слое, как во время бомбардировки ионами, так и после экспозиции обработанных образцов на воздухе.

Изменение спектра полиуретана после обработки на установке ПИИИ ионами азота с энергией 20 кэВ наблюдается на фоне сильного спектра самого полиуретана (Рисунки 3.24 и 3.25). Спектр необработанного полиуретана

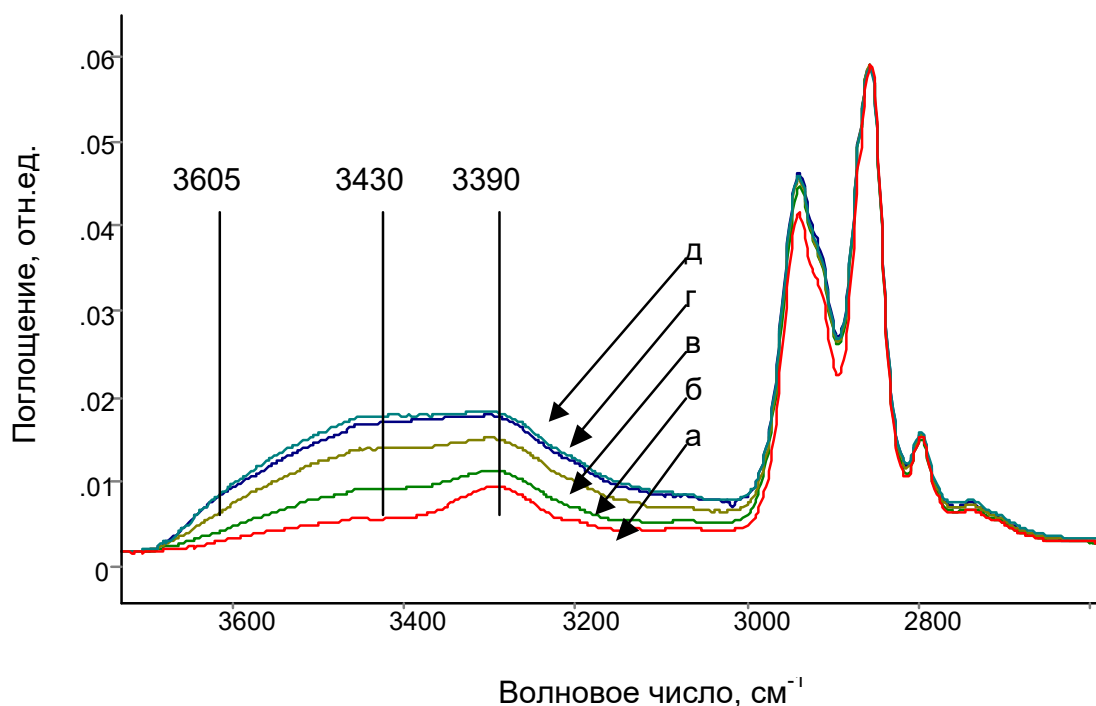


Рисунок 3.24. Спектры Фурье-ИК МНПВО в области высоких волновых чисел для полиуретана СКУ-ПФЛ при различном времени обработки образцов (от а до д): 0, 40 сек, 80, 400, 800

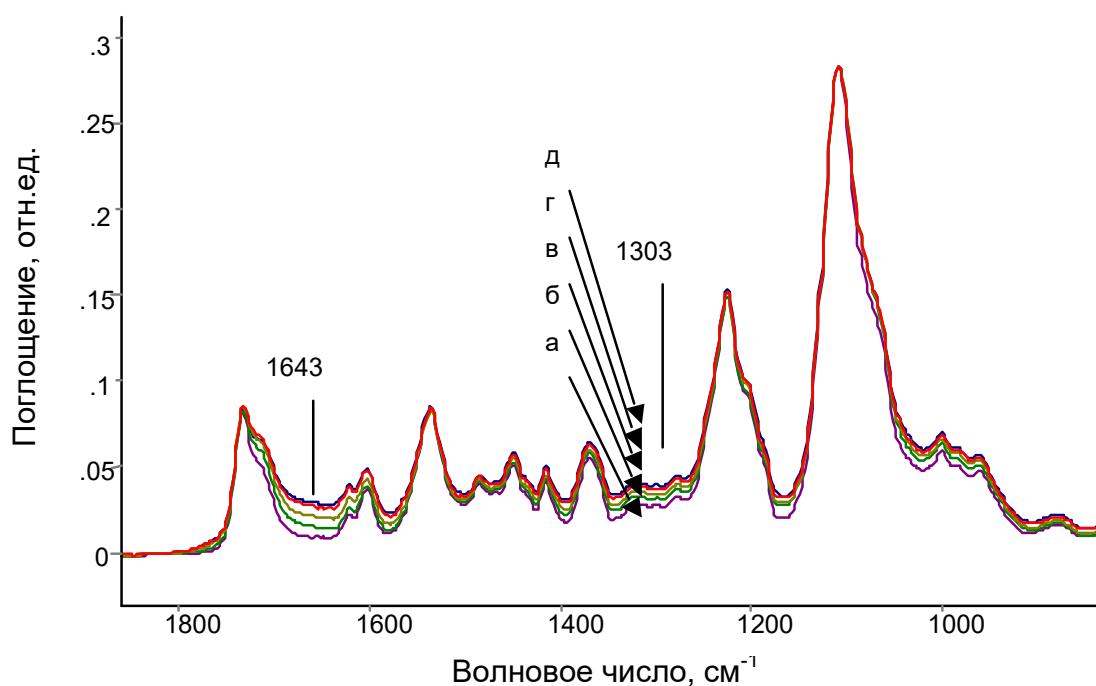


Рисунок 3.25. Спектры Фурье-ИК МНПВО в области средних волновых чисел для полиуретана СКУ-ПФЛ при различном времени обработки образцов (от а до д): 0, 40 сек, 80, 400, 800

содержит линии колебаний, относящиеся к макромолекуле полиуретана. Спектр обработанного полиуретана в области высоких волновых чисел содержит линии в области ОН колебаний с максимумами при 3605, 3430 и 3390 см^{-1} , относящихся к гидроксильной и аминной группам. При этом область спектра, относящаяся к колебаниям метильных групп, меняется слабо. Такие же слабые изменения спектра наблюдаются в области средних волновых чисел. Линии колебаний Амид 1 и 2, метильных групп, эфирной группы не меняются. Вместе с тем растет поглощение в области 1700-1600 см^{-1} . Но из-за перекрывания пиков анализ по оригинальному спектру провести невозможно.

Разностный спектр, полученный вычитанием из спектра обработанного полиуретана спектра необработанного образца, позволил наблюдать изменения спектра в области перекрывания с интенсивными линиями,

отнесенными к колебаниям макромолекул полиуретана. На Рисунке 3.26 представлены разностные спектры полиуретана после обработки с разным флюенсом ионов. Наблюдаются широкие линии колебаний гидроксильных групп в области $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ с максимумом 3430 см^{-1} ; линия нитрильной группы при 2215 см^{-1} ; широкая линия с мультиплетной структурой в области $1750\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ отнесенная к колебаниям двойных связей $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{C}$; широкий континуум в области $1350\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, отнесенный к колебаниям $\text{C}\text{--}\text{C}$ связей; интенсивная линия 1189 см^{-1} колебаний $\text{C}\text{--}\text{O}$ связей. Значительно большая ширина новых линий по сравнению с линиями исходного полиуретана говорит о разупорядоченной структуре, появившейся в результате обработки ионами.

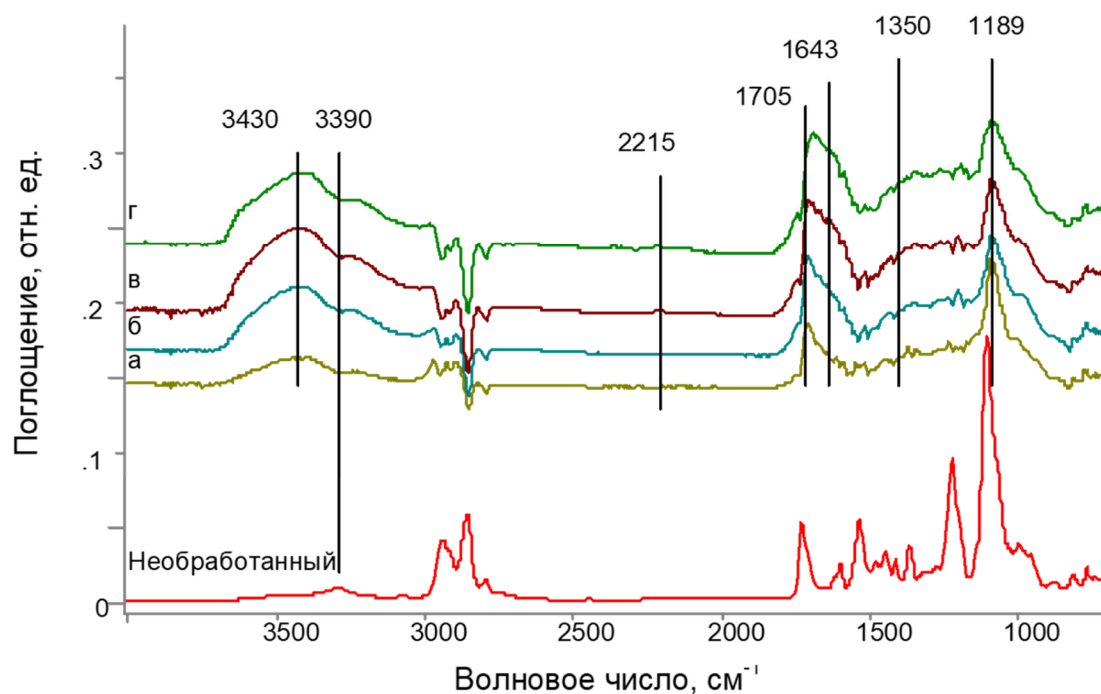


Рисунок 3.26. Разностные спектры Фурье-ИК МНПВО для полиуретана СКУ-ПФЛ при различном времени обработки образцов (от а до г): 40 сек, 80, 400, 800; красная кривая – необработанный полиуретан

Интенсивность вновь появившихся линий растет с увеличением длительности обработки. Для примера на Рисунке 3.27 приведены оптические плотности линии 1643 см^{-1} колебаний непредельных групп $\text{C}=\text{C}$ и линии 3430

см^{-1} колебаний гидроксильных групп, нормализованные на оптическую плотность линии 1376 см^{-1} колебаний макромолекулы полиуретана. Аналогичные изменения интенсивности наблюдается и для остальных новых линий, появившихся после обработки.

Спектры Фурье-ИК МНПВО показали высокую концентрацию гидроксильных групп в поверхностном слое обработанного полиуретана по сравнению с обработанными плазмой полиэтиленом и полистиролом [136, 137].

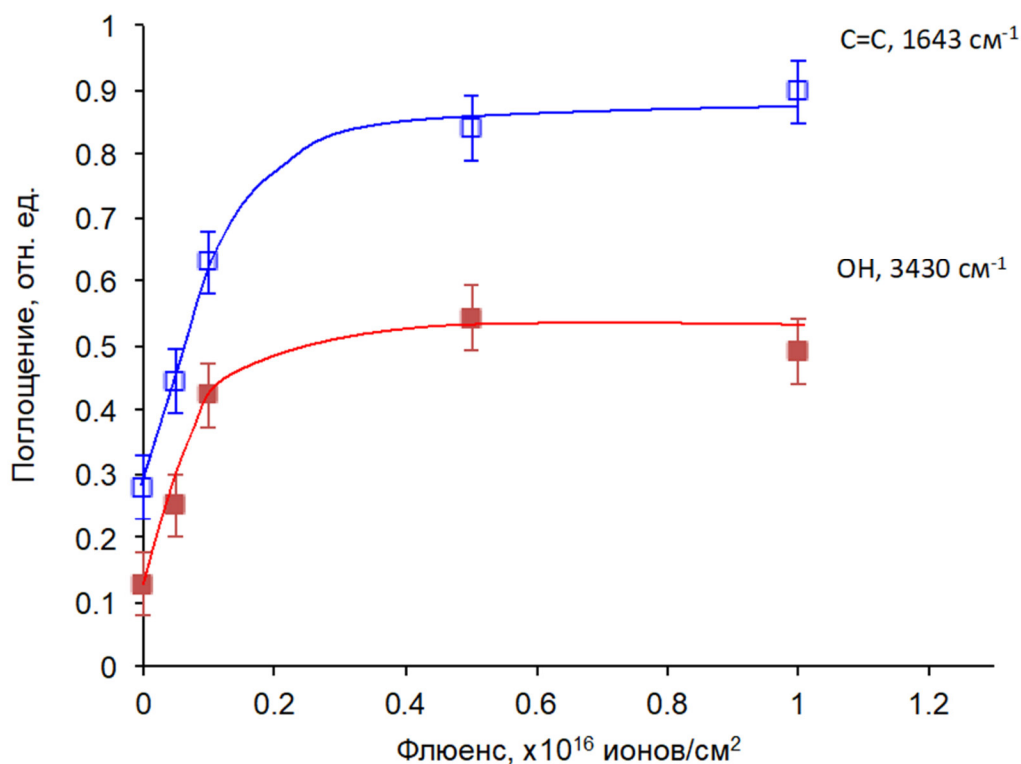


Рисунок 3.27. Интенсивность поглощения линий $\nu(\text{C}=\text{C})$ и $\text{O}-\text{H}$ в спектре Фурье-ИК МНПВО полиуретана СКУ-ПФЛ в зависимости от времени обработки образцов

Такая же высокая концентрация гидроксильных групп наблюдалась в обработанных полиэфирах [138], где процессы деполимеризации вызывались миграцией свободных радикалов в глубокие слои полимера. Эфирная связь в результате такой реакции разрывается, и образуется гидроксильная группа.

Значительная интенсивность линий гидроксильных групп объясняется большей глубиной проникновения инфракрасного луча в спектроскопии МНПВО (около 0,4-0,8 мкм), чем глубина проникновения ионов в полиуретан (около 70 нм). Таким образом, верхний слой полиуретана (70 нм) карбонизируется под действием ионов, тогда как более глубокие слои полиуретана (более 70 нм) частично деполимеризуются. Аналогичная слоистая структура наблюдалась при обработке полиметилметакрилата и поликарбоната [138, 139].

Формирование модифицированного слоя на внутренней поверхности капилляра при ионной обработке также подтверждается методами спектроскопии. На Рисунке 3.28 представлены результаты, полученные при обработке внутренней поверхности капилляра ионами азота с энергией 8.8 кэВ. Обработка производилась в течение 10 мин, длительность импульсов 20 микросекунд, частота повторения импульсов 100 Гц (всего 60000 импульсов).

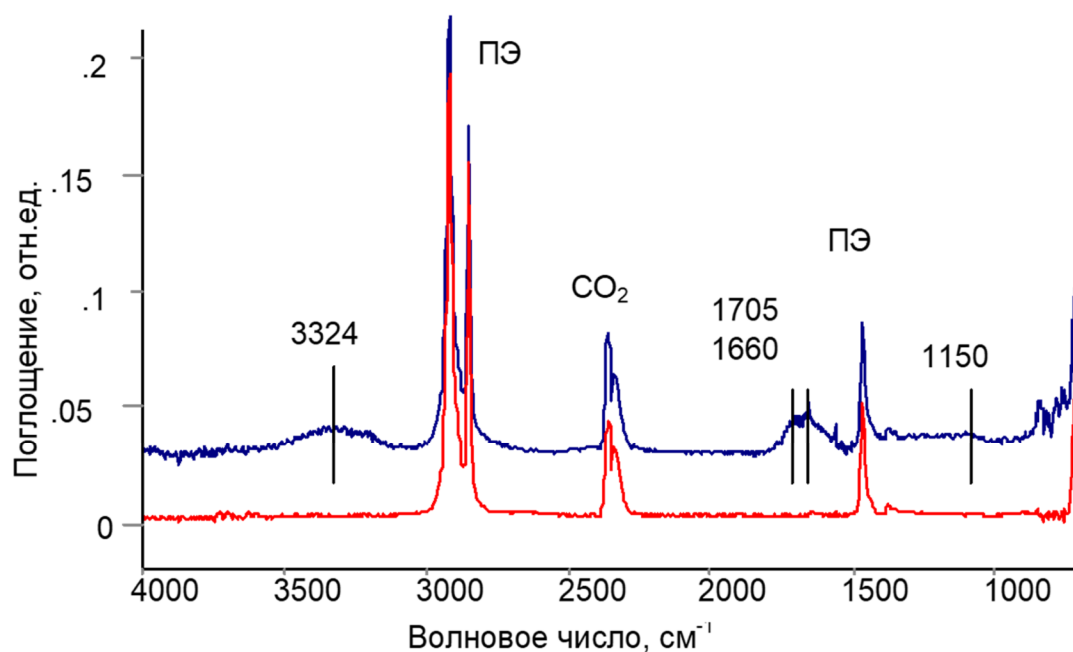


Рисунок 3.28. Спектры Фурье-ИК МНПВО внутренней стороны полиэтиленового капилляра: необработанного (красная кривая) и обработанного ионами азота (синяя кривая)

Давление в капилляре устанавливалось 1 мбар, давление в камере 46 мПа. На рисунке приведены спектры Фурье-ИК МНПВО внутренней поверхности обработанного капилляра (синяя линия) и необработанного (красная линия).

В спектре обработанного капилляра видны линии, интерпретированные как колебания ОН гидроксильных групп (3324 см^{-1}), колебания карбонильных и диеновых групп (широкая полоса поглощения $1750\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) и эфирных групп (1150 см^{-1}). Интенсивность данных линий сопоставима с интенсивностью линий полиэтиленовой пленки, обработанной по планарной технологии. Таким образом, внутренняя поверхность капилляра также карбонизируется и окисляется под действием ионного потока.

Структурные изменения поверхностного слоя обработанного полимера значительно изменяют поверхностную энергию и взаимодействие поверхности с жидкостями. Углы смачивания деионизованной водой, формамидом и дийодометаном определялись на измерителе контактного угла KRUSS (Германия) с видеорегистрацией. Угол смачивания определялся по форме лежащей капли на поверхности полимера. Так, например, поверхность необработанного полиэтилена гидрофобна. Угол смачивания водой составляет 90° , а угол смачивания формамидом – 75.9° . Расчет поверхностной энергии и ее полярной и дисперсионной составляющих по методу Овенса-Вендта-Рабея-Кальбе [140, 141] дает значение для полной энергии 24 мДж/м^2 , при этом для дисперсионной и полярной составляющих – 20 мДж/м^2 , и 4 мДж/м^2 соответственно. Эти значения соответствуют литературным данным для полиэтилена и других полиолефинов.

Обработка полимера ионами азота приводит к значительному изменению смачиваемости поверхности. На рисунке 3.29 показано изменение угла смачивания водой полиэтилена СВМПЭ, обработанного в установке ПИИИ ионами азота с энергией 20 кэВ, в зависимости от времени обработки. Синие маркеры относятся к опыту с вентилированием реактора азотом, красные – с вентилированием воздухом; пустые маркеры обозначают

величины, полученные сразу после выключения плазмы, закрашенные – через неделю хранения обработанных образцов на воздухе.

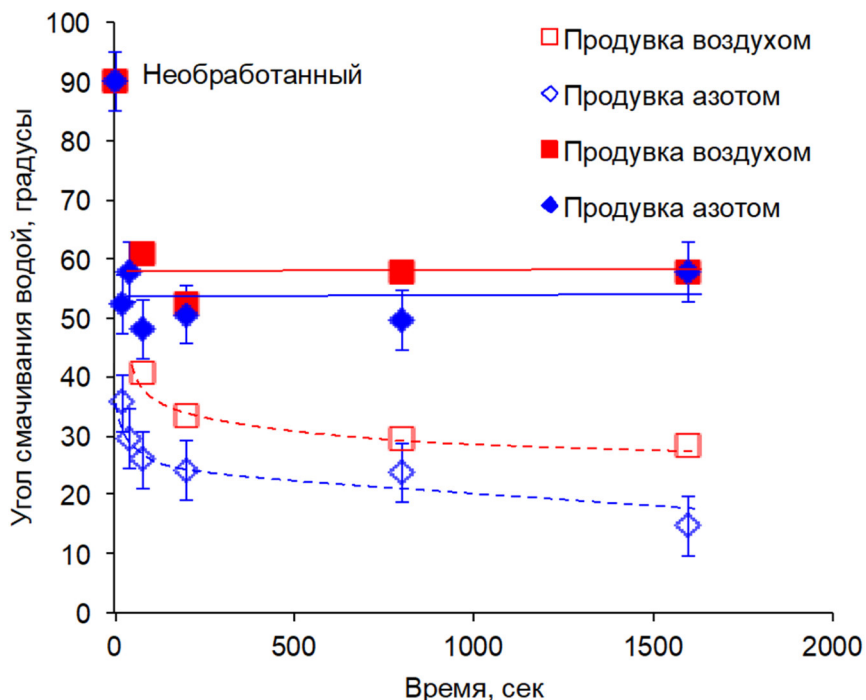


Рисунок 3.29. Угол смачивания водой полиэтилена СВМПЭ в зависимости от времени обработки

Сразу после обработки ионами угол смачивания водой падает до 15-35 градусов в зависимости от длительности обработки, а угол смачивания формамидом падает до 4 градусов. Расчет показывает значение 63 мДж/м² для полной поверхностной энергии, 22 мДж/м² для дисперсионной составляющей и 41 мДж/м² для полярной составляющей. Минимальное время, за которое удалось успеть выключить плазму, перекрыть турбомолекулярный насос, продуть камеру сжатым азотом, извлечь образцы и измерять угол смачивания, составило 3 минуты.

При тех же измерениях через неделю хранения образцов на воздухе в закрытой чашке Петри угол смачивания водой составил 45-60 градусов в зависимости от времени обработки. И угол смачивания формамидом составил 22 градуса, что соответствует 55 мДж/м² полной поверхностной энергии, 33

мДж/м² дисперсионной и 22 мДж/м² полярной ее части. Данные значения энергии рассчитаны для образцов, обработанных в течение 800 сек, что соответствует флюенсу 10^{16} ионов/см².

В другой серии экспериментов продувка камеры осуществлялась воздухом после полной остановки турбомолекулярного насоса, что соответствует обычному режиму использования плазменной системы. Самое короткое время между выключением плазмы и измерением угла смачивания составляло 30 минут. Измеренные углы смачивания в данном эксперименте составили 30-40 градусов. После недели выдержки образцов на воздухе углы смачивания увеличились до значений 50-62 градусов, что отличается от значений, полученных для образцов, продутых сжатым азотом, в пределах стандартного отклонения.

Изучение кинетики угла смачивания при хранении на воздухе образцов, продутых воздухом и сжатым азотом, выявили схожие закономерности. На Рисунках 3.30 и 3.31 приведены графики изменения углов смачивания водой полиэтилена после обработки в ПИИИ ионами азота с энергией 20 кэВ с низким и высоким флюенсом. На рисунках использованы обозначения: синие ромбы – значения, полученные при вентилировании реактора азотом сразу после выключения плазмы (в течение 10 секунд), красные квадраты – при вентилировании воздухом после остановки турбомолекулярного насоса, зеленая прямая соответствует необработанному полиэтилену.

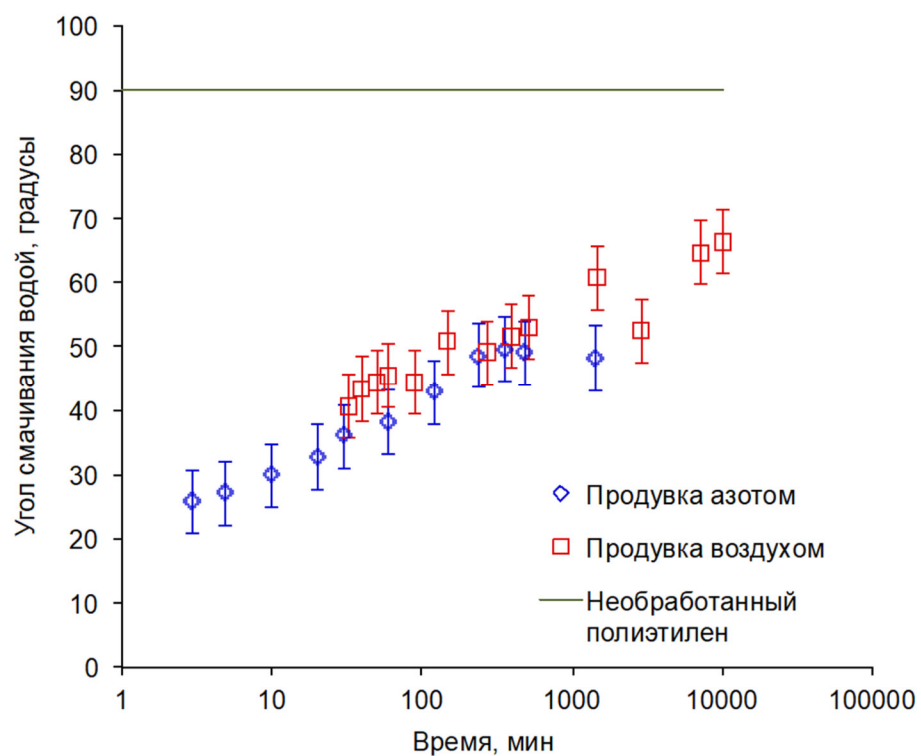


Рисунок 3.30. Угол смачивания водой полиэтилена СВМПЭ в зависимости от времени хранения образца после обработки; время обработки 80 сек

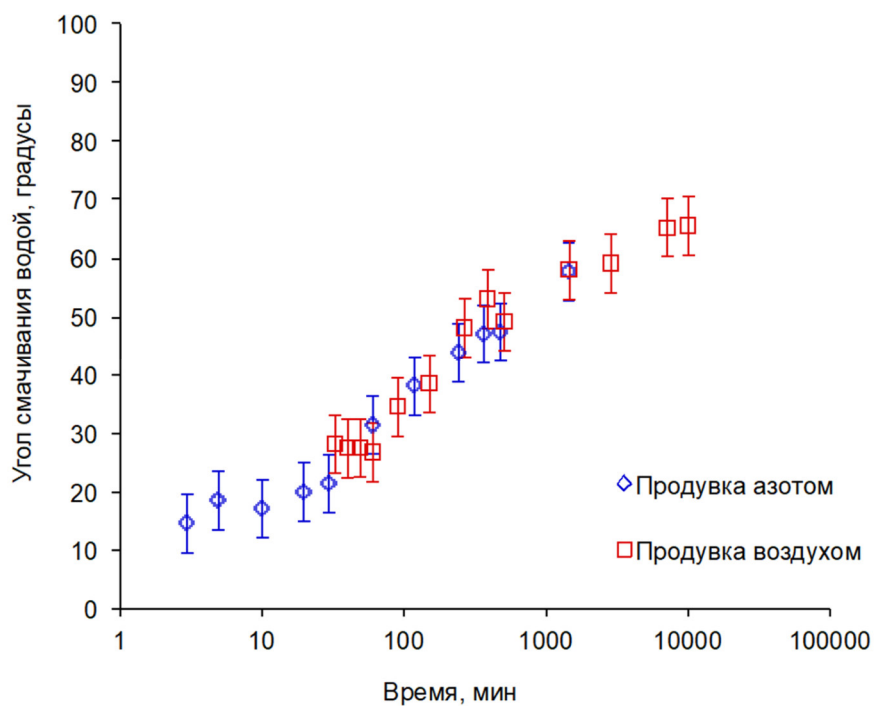


Рисунок 3.31. Угол смачивания водой полиэтилена СВМПЭ в зависимости от времени хранения образца после обработки; время обработки 1600 сек

При хранении образцов после обработки как с высоким, так и с низким флюенсом значения углов смачивания не достигают величин, характерных для необработанного полиэтилена, и после некоторого роста наблюдается насыщение этих значений.

Таким образом, в результате обработки поверхности полиэтилена ионами азота с энергией 20 кэВ поверхность становится сильно гидрофильной (угол смачивания водой до 15 градусов), и значения поверхностной энергии резко возрастают до 63 мДж/м². После хранения обработанного полиэтилена на воздухе поверхность остается гидрофильной и обладает высокой поверхностной энергией.

Для полиуретана обнаружены аналогичные закономерности. Для образцов, хранившихся 2 недели на воздухе, угол смачивания водой меняется от 80 градусов для необработанного полиуретана до 65-75 градусов для обработанного. Угол смачивания дийодометаном меняется от 50 градусов до 35 градусов. Соответственно, полная поверхностная энергия полиуретана меняется от 40 мДж/м² для необработанного полиуретана до 46-53 мДж/м² для обработанного, при этом ее дисперсионная часть меняется от 34 мДж/м² до 42 мДж/м². Таким образом, поверхность полиуретана после обработки также становится более гидрофильной.

Морфология поверхности образцов полимерных материалов исследовалась на атомно-силовом микроскопе Dimension Icon (Veeco, США). Использовался режим наномеханического картирования PeakForce с зондом ScanAssyst-Air (0.4 Н/м). С каждого образца снято по 3 изображения размером 12×12 мкм и по 1 изображению размером 20×20 мкм. Получены карты механических свойств поверхности, двумерное Фурье-преобразование карт высот, спектральная плотность мощности (power spectral density). Изображения рельефа получены комбинированием цветовой шкалы и освещения поверхности. Поверхности выровнены наклонной плоскостью.

Рельеф поверхности образцов полиуретана до и после обработки ионами азота с энергией 20 кэВ представлен на Рисунке 3.32. Аналогичные

изображения, полученные после обработки ионами с энергией 5 кэВ даны на Рисунке 3.33. Размер изображения 12×12 мкм.

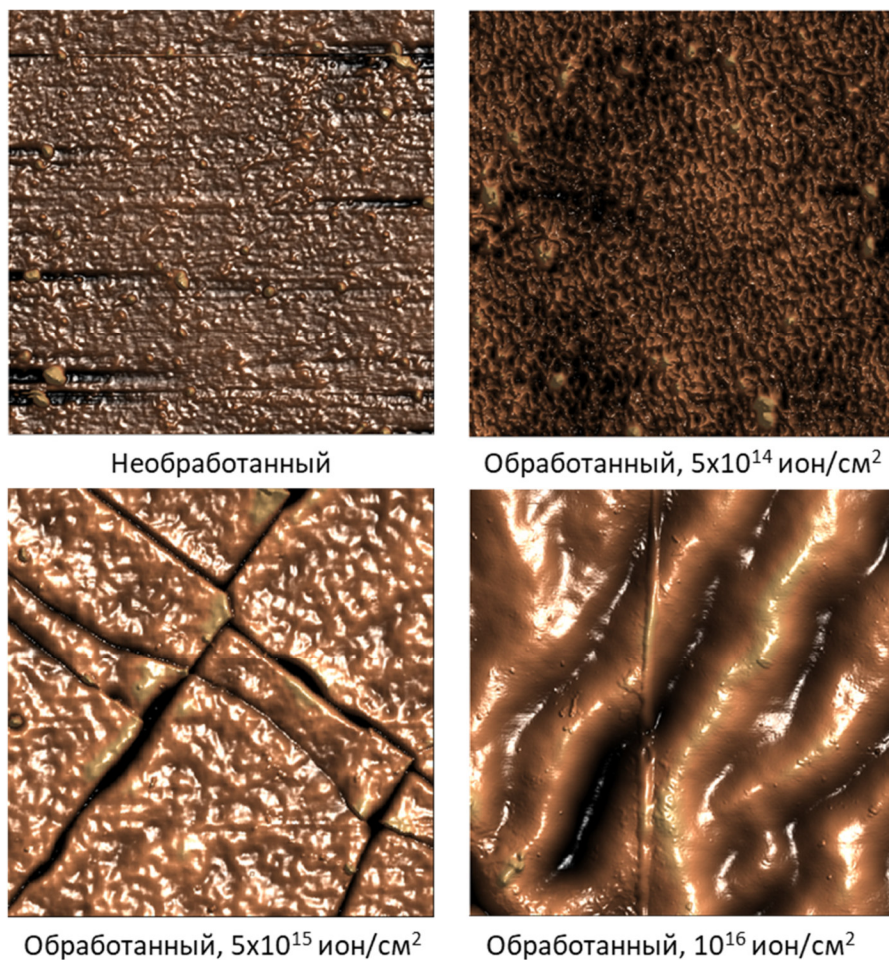


Рисунок 3.32. Морфология поверхности полиуретана, обработанного ионами азота с энергией 20 кэВ

Возникновение на поверхности полиуретана жесткого карбонизованного слоя изменило рельеф поверхности. Поверхность необработанного полиуретана достаточно гладкая и определяется морфологией подложки, на которой был синтезирован полиуретан. На необработанном полиуретане наблюдаются неровности поверхности с перепадом высот — 30 нм. После обработки ионами азота с энергией 20 кэВ дозой $5 \cdot 10^{14}$ ион/см² на поверхности не обнаружены какие-либо отчётливые периодические структуры, перепад высот в два раза меньше по отношению к

необработанному образцу — 15 нм. При обработке с флюенсом $5 \cdot 10^{15}$ ион/см² на поверхности также не наблюдаются волны определённого направления и частоты, но возникают трещины. На образцах, обработанных с дозой 10^{16} ион/см², наблюдаются волны длиной ~ 3 мкм, направленные в разные стороны. Разброс высот составляет почти 300 нм.

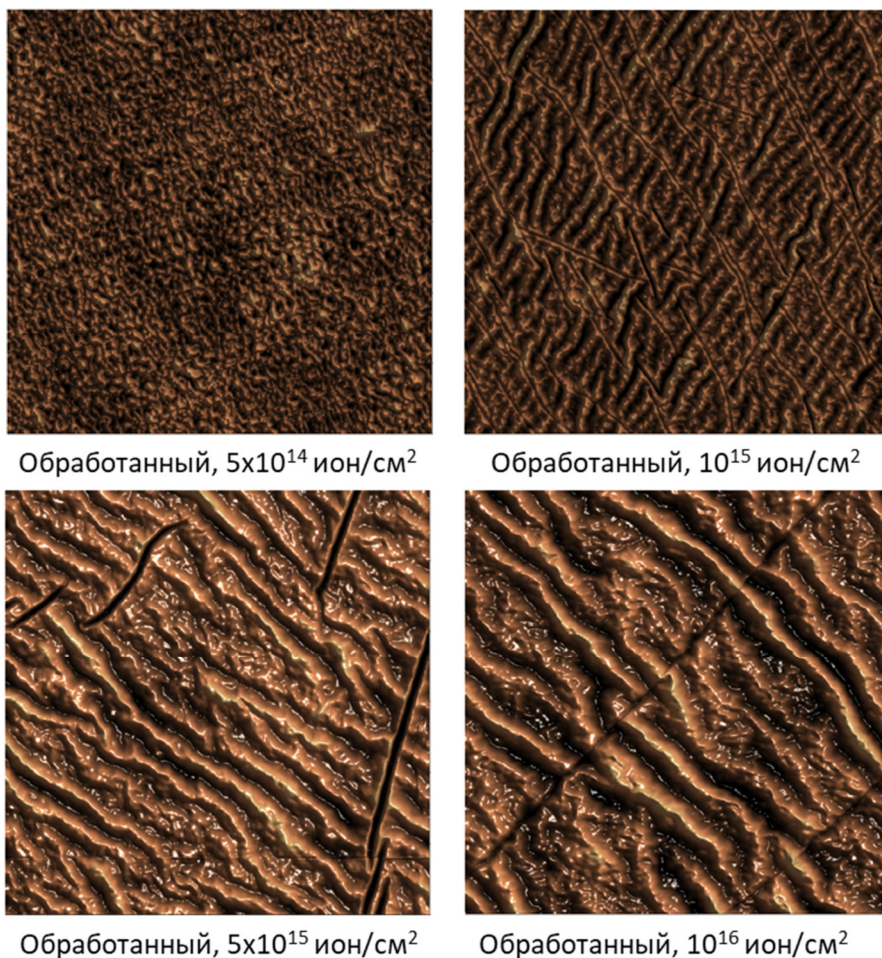


Рисунок 3.33. Морфология поверхности полиуретана, обработанного ионами азота с энергией 5 кэВ

После обработки ионами азота с энергией 5 кэВ дозой $5 \cdot 10^{14}$ ион/см² на поверхности выделяются практически параллельные волны высокой частоты (длина волны ~ 400 – 600 нм). Также отчетливей выделяются неровности размером 6 мкм, разброс высот практически не меняется по сравнению с необработанным образцом. При обработке с флюенсом $5 \cdot 10^{15}$ ион/см² длина

волн увеличилась и достигла ~ 1 мкм. Разброс высот увеличился в полтора раза — 60 нм. На образцах, обработанных с дозой 10^{16} ион/см², наблюдаются волны длиной ~ 1.5 мкм. Разброс высот составляет 100 нм.

Исследование топологии поверхностной структуры обработанных ионно-плазменным методом полиуретановых образцов показывает наличие дефектов поверхности: волн и трещин. Увеличение флюенса вызывает рост перепада высот и размеров волн. Волнообразная поверхность обработанного полиуретана связана с возникновением напряжений в поверхностном слое при его сшивке и карбонизации. Высокая жесткость слоя приводит к невозможности его деформации и релаксации напряжений. В этом случае поверхностный слой накапливает напряжения и локально теряет устойчивость. Однако эффективная площадь поверхности меняется незначительно.

На поверхности полиуретанов, обработанных ионами с энергией 5 кэВ, имеются волны, выстроенные в одном направлении и имеющие определённую частоту, при этом частота волн уменьшается с увеличением флюенса обработки. Обработка ионами с энергией 20 кэВ приводит к возникновению большого числа разнонаправленных волн разной длины волны, за исключением полиуретанов, обработанных с флюенсом 10^{16} ион/см². При этом значении флюенса амплитуда и длина волн для полиуретанов, обработанных ионами 20 кэВ, выше более чем в два раза, чем при энергии обработки 5 кэВ. Карбонизированный слой на поверхности полиуретанов, обработанных ионами с меньшей энергией, однороднее и содержит меньше дефектов.

Выводы к главе 3

1) Показано, что обработка поверхности полимеров ионами с высокой энергией приводит к возникновению на поверхности тонкого карбонизованного слоя, содержащего конденсированные ароматические структуры типа графита или графена, связанные между собой и с нижележащими слоями полимера.

2) Впервые показано, что структура карбонизованного слоя, сформированного новым подходом ионно-плазменной обработки внутренней поверхности полых полимерных изделий, отличается от структуры карбонизованного слоя, сформированного стандартной обработкой поверхности полимеров ионами с высокой энергией при планарной геометрии электрода.

3) Установлено, что карбонизованный поверхностный слой содержит свободные радикалы при атоме углерода, расположенные на краях ароматических кластеров и стабилизированные π -электронным облаком кластеров.

4) По результатам ИК МНПВО спектроскопии показано, что карбонизованный слой и нижележащие слои подвержены окислению на воздухе с формированием различного типа кислородсодержащих групп. При этом рост концентрации кислородсодержащих групп происходит в течение длительного времени (дни) на воздухе после обработки.

5) Поверхность полимера, обработанного ионами с высокой энергией, становится гидрофильной и обладает повышенной поверхностной энергией по сравнению с поверхностью необработанного полимера. Гидрофильность поверхности сохраняется длительное время (недели), при этом поверхность не возвращается к гидрофобному состоянию.

6) Анализ данных атомно-силовой микроскопии показал, что обработанная ионами высокой энергии поверхность полиуретанов характеризуется наличием складок и трещин, форма и частота которых зависит от энергии ионов, флюенса, механических свойств и структуры исходного полимера.

ГЛАВА 4. АДсорбция БЕЛКОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Адсорбция белков на поверхности внедренного имплантата является первой фазой реакции организма на инородное тело. Результаты исследований предыдущей главы данной диссертационной работы показали, что флюэс ионно-плазменной обработки определяет структуру модифицированной поверхности полимера. Данный раздел посвящен детальному исследованию взаимодействия белковых молекул с поверхностью полимеров, обработанных ионным потоком различной интенсивности.

4.1. Адсорбция белковых молекул на поверхности полиуретана и полиэтилена медицинского назначения

Большинство молекул белков, циркулирующих в среде организма, имеют размер глобулы примерно 3-30 нм. Максимальная концентрация адсорбированного белка соответствует монослою молекул толщиной не более диаметра глобулы белка. Анализ такого тонкого слоя нанометровой толщины представляет собой экспериментальную проблему.

Один из простых и широко используемых методов анализа тонкого слоя белков основан на эффекте флуоресценции белковых молекул в случае, если в молекуле белка представлен флуоресцентный центр. Данный подход был использован в серии опытов по регистрации белкового слоя на полимерной подложке. Наиболее известный белок с сильным флуоресцентным сигналом – Зеленый Флуоресцентный Протеин (Green Fluorescent Protein, GFP). Для эксперимента был использован GFP белок из лаборатории чл.-корр. РАН д.б.н. К.А. Лукьянова (Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН). Белок наносился из раствора в буфере на необработанный и обработанный ионами азота полиэтилен. Флуоресценция белка, адсорбированного на поверхности необработанного полиэтилена, наблюдалась в видимом спектре света (невооруженным глазом). Однако на поверхности обработанного полиэтилена флуоресценции не наблюдалось

вовсе. Такие же закономерности были отмечены при наблюдении под флуоресцентным микроскопом.

Аналогичный эффект наблюдался при адсорбции пероксидазы хрена на необработанном и обработанном ионами полиэтилене. На необработанном полиэтилене флуоресценция наблюдалась в флуоресцентный микроскоп при возбуждении молекул пероксидазы в свете ультрафиолетового диапазона. Однако на обработанном полиэтилене флуоресценции не наблюдалось. По итогу полученных результатов предполагается, что эффект отсутствия флуоресценции связан с возможностью гашения флуоресцентного сигнала за счет высокой вероятности взаимодействия электронных облаков флуорофора и π -электронного облака карбонизованного слоя полимера. Такое сильное гашение флуоресценции объясняется фёрстеровским резонансным переносом энергии от донора к акцептору без излучения фотонов (Förster resonance energy transfer, FRET). Согласно этому гашение флуоресценции происходит, когда расстояние между флуоресцентным центром и поглощающим центром составляет менее 10 нм [142].

Другие часто используемые методы, такие как хроматография, УФ-спектры растворов или спектры кругового дихроизма невозможно использовать для анализа белков, адсорбированных на поверхности полимерного материала.

Таким образом, самым информативным методом анализа адсорбированных белков является метод ИК спектроскопии МНПВО. На Рисунке 4.1 приведены полученные в данной диссертационной работе спектры Фурье-ИК МНПВО поверхности полиэтилена, обработанного ионами азота с энергией 20 кэВ на установке «ВСИО-20КВ-100НС». После обработки один образец полиэтилена помещался в буферный раствор бычьего альбумина с концентрацией 50 мкг/мл при комнатной температуре (23°C) и выдерживался там 24 часа. Затем образец промывался 6 раз в буферном растворе в течение часа в сменяемой при каждой промывке кювете Фалькон. После этого образец промывался деионизованной водой и сушился в течение 24 часов в чашке

Петри, закрытой от пыли. Контрольный образец также выдерживался в буферном растворе, но без белка, и промывался в буфере и деионизованной воде. Одновременная и одинаковая обработка образцов с белком и без белка дала возможность использовать процедуру вычитания спектров. Это позволило значительно понизить интенсивность спектральных линий полимера в разностном спектре и получить спектр адсорбированного белка. На рисунке 4.1 изображены спектры поглощения для образцов с белковым слоем (б) и без него (а), а также их разностный спектр (б-а), для которого использована шкала с масштабом, увеличенным в 5 раз по отношению к масштабу исходных спектров. При построении разностного спектра амплитуда всего спектра полиэтилена без белка умножалась на подгоночный коэффициент, так чтобы исключить из результирующего спектра вклад,

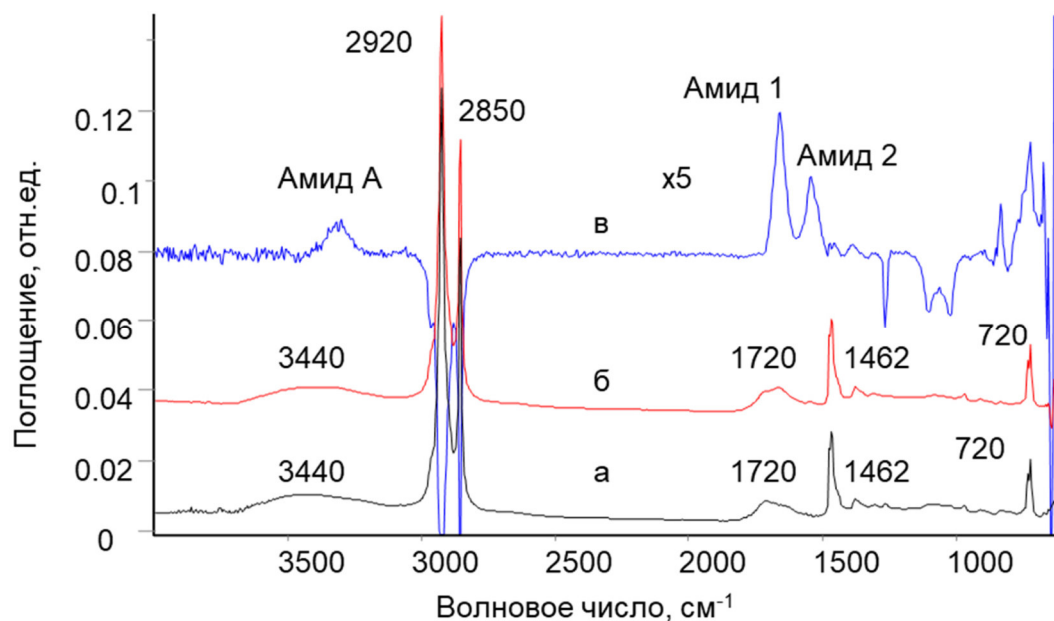


Рисунок 4.1. Спектры Фурье-ИК МНПВО поверхности полиэтилена, обработанного ионами азота: а – образец без белкового слоя, б – образец со слоем адсорбированного альбумина, в – разностный спектр (б-а)

вносимый полиэтиленом. Спектры (а) и (б) содержат линии колебаний макромолекул полиэтилена и дополнительные линии кислородсодержащих групп, соответствующих карбонизованному слою.

Толщина анализируемого слоя образца в спектре составляет около 400 нм, тогда как толщина слоя белка может быть не более размера глобулы, то есть в пределах 4-14 нм. Спектр образца с адсорбированным белком имеет очень слабые линии в области колебаний белка Амид А, Амид 1 и 2, которые не могут быть использованы для количественного анализа в силу их малой интенсивности. В разностном спектре на Рисунке 4.1 (кривая в) хорошо видны линии колебаний белка Амид А при 3300 см^{-1} , Амид 1 при 1650 см^{-1} и Амид 2 при 1540 см^{-1} . Данные линии характеризуют присутствие белка в образце и используются для анализа его концентрации и конформации. Масштабированная в 5 раз шкала, использованная для разностного спектра (в), позволяет оценить уровень шума в спектре. Сравнивая интенсивности линий полиэтилена и белка и принимая во внимание глубину проникновения луча в спектре МНПВО, можно заключить, что интенсивность поглощения линий белка приблизительно соответствует анализируемому слою толщиной 5-10 нм. Так как величина глобулы молекулы альбумина составляет 4-14 нм, можно сделать заключение, что на поверхности полиэтилена сформировался сплошной монослой белка. Описанная техника исследования слоя белков, адсорбированных на полимерных материалах, с помощью анализа разностных ИК МНПВО спектров применена в следующей серии экспериментов.

На Рисунке 4.2 приведены спектры бычьего альбумина, адсорбированного на поверхности полиэтилена, необработанного (в) и обработанного на установке «ВСИО-20КВ-100НС» ионами азота энергией 20 кэВ (а). Линии Амид А, 1 и 2, относящиеся к колебаниям молекулы белка, наблюдаются в обоих спектрах, но их интенсивность несколько выше в спектре обработанного полиэтилена.

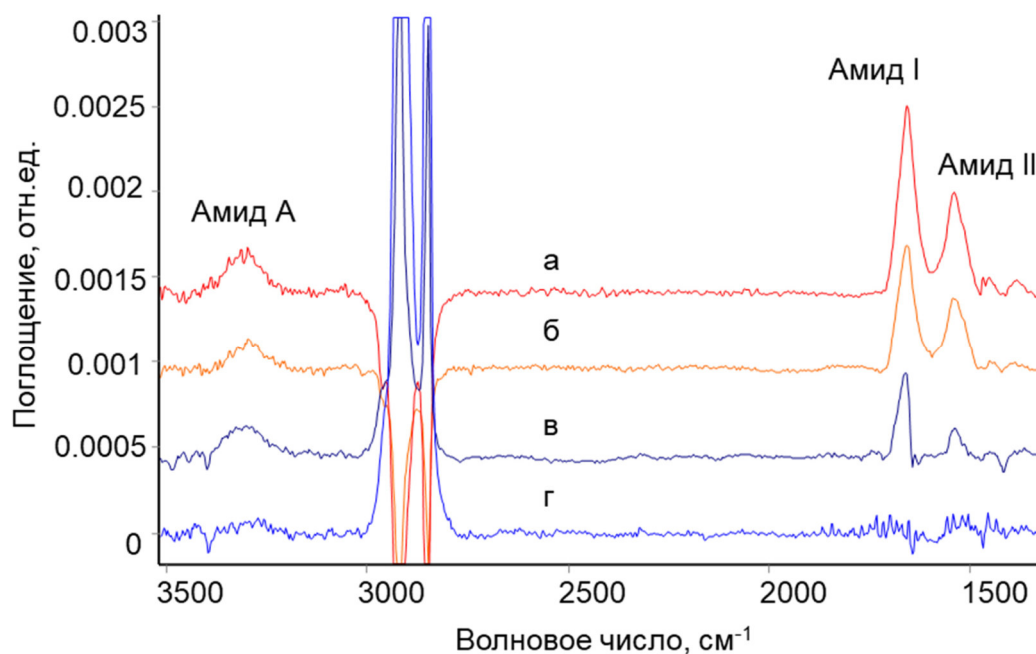


Рисунок 4.2. Спектры Фурье-ИК МНПВО альбумина на поверхности: а – обработанного полиэтилена, б – обработанного полиэтилена и отмытого в детергенте, в – необработанного полиэтилена, г – необработанного полиэтилена и отмытого в детергенте

Адсорбция белковых молекул на поверхности обеспечивается их взаимодействием с молекулами полимера в поверхностном слое. В случае необработанного полиэтилена за адсорбцию отвечают межмолекулярные связи типа универсального взаимодействия, дисперсионного, полярного или водородной связи. Все данные типы связей могут быть разорваны применением детергентов, которые обеспечивают более сильные взаимодействия с молекулами белка и отрывают белок от поверхности полимера. Такими детергентами являются додецилсульфат натрия (ДСН или в английской литературе sodium dodecyl sulfate, SDS) и Тритон 100, которые широко используются для отмывки белков и жиров.

Для отмывки белков с поверхности полиэтилена использовался ДСН детергент. Образцы полиэтилена отмывались в 2% растворе ДСН при 70°C в течение часа на качалке. После отмывки в детергенте образцы отмывались 3

раза в деионизованной воде в течение часа в сменяемой при каждой промывке кювете Фалькон. Затем образцы сушились 24 часа в закрытой от пыли чашке Петри. Контрольные образцы, выдержанные в буфере без белка, также отмывались в детергенте при тех же условиях.

Спектры (б) и (г) на Рисунке 4.2 соответствуют обработанным и необработанным образцам, прошедшим отмывку в детергенте. Сопоставление спектров показало, что линии Амид А, 1 и 2 не наблюдаются в спектре необработанного полиэтилена (г), тогда как в спектре обработанного полиэтилена (б) они присутствуют. Таким образом, альбумин полностью отмылся с поверхности необработанного полиэтилена и сохранился на поверхности обработанного. Учитывая то, что все межмолекулярные взаимодействия нехимической природы были разрушены и заблокированы молекулами детергента, можно сделать вывод, что сохранение адсорбированного белка на поверхности возможно только за счет более сильного взаимодействия. Это взаимодействие может быть основано на ковалентной связи между молекулой белка и молекулами в поверхностном слое полимера.

На рисунке 4.3 представлены данные, полученные при исследовании белкового слоя, сформированного на образцах полиэтилена необработанных и обработанных ионами азота с энергией 20 кэВ в течение 800 сек на установке ПИИИ. Поверхностный слой образован белками пероксидазы хрена, которые адсорбировались в течение 24 часов из раствора в натрий-фосфатном буфере (ФСБ), неадсорбированная часть удалялась с буфером. Несвязанная ковалентно пероксидаза отмывалась в 2% растворе детергента при 55°C в течение 30 минут в ультразвуковой ванне.

Для количественного измерения белка на поверхности анализировались интенсивности линий Амид А, 1 и 2 в спектре. Контрастность спектра МНПВО может зависеть от давления прижима образца полимера к поверхности МНПВО кристалла, от качества оптического контакта между полимером и кристаллом, а также от площади соприкосновения образца и кристалла. Для

учета влияния этих факторов на интенсивность линий спектра был использован метод внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта была выбрана интенсивная линия полиэтилена 1462 см^{-1} . На интенсивность поглощения, соответствующую этой линии полиэтилена, были нормированы интенсивности линий белка Амид А, Амид 1 и Амид 2. Результаты приведены на Рисунке 4.3. В разные периоды времени было проведено два независимых эксперимента, которые отмечены номерами 1 и 2 по оси абсцисс. На гистограмме отмечены величины стандартного отклонения, которое показывает уровень шума спектра, дающий ошибку определения интенсивности линии.

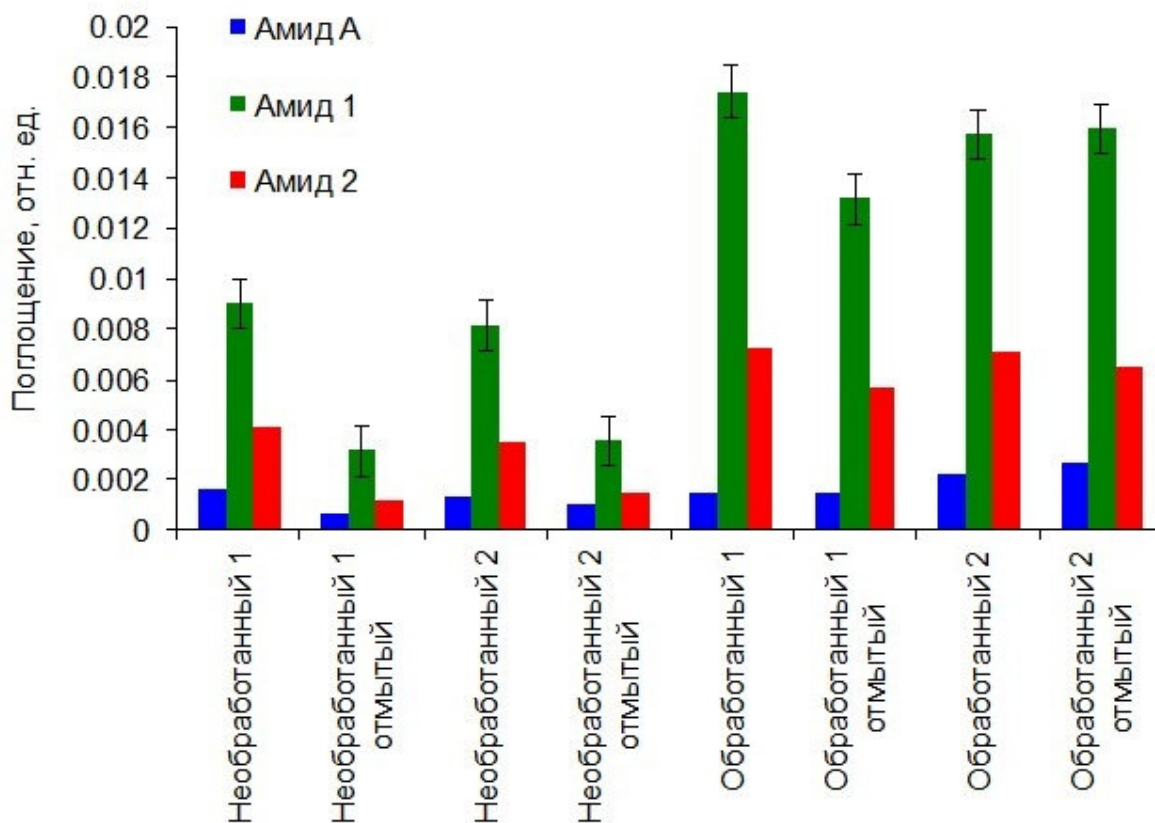


Рисунок 4.3. Интенсивность поглощения в области линий Амид А, Амид 1 и Амид 2 спектра Фурье-ИК МНПВО пероксидазы хрена на поверхности полиэтилена

Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера интенсивность линий пропорциональна как концентрации измеряемых групп, так и коэффициенту экстинкции. Наблюдаемая разница между интенсивностями Амид А, 1 и 2 объясняется разницей в коэффициенте экстинкции данных типов колебаний. Поэтому для сравнения использованы интенсивности одного типа колебаний белка. На Рисунке 4.3 каждый тип колебаний отмечен своим цветом.

Сопоставление интенсивности всех типов колебаний показывает, что концентрация адсорбированного белка на необработанном полиэтилене составляет примерно 45-50% от концентрации на обработанном образце. После отмывки белка детергентом интенсивность линий белка на необработанном полиэтилене значительно уменьшается и становится сравнимой с шумами спектра. Уменьшение интенсивности линий белка, адсорбированного на обработанном полиэтилене, незначительно. Интенсивность линий сохраняется относительно высокой по сравнению с необработанными образцами. Таким образом, спектры показали, что адсорбированная пероксидаза остается связанной с обработанной поверхностью и не может быть отмыта детергентом.

Однако анализ интенсивности поглощения отдельных линий не удобен для количественных измерений. Поэтому интенсивность отдельных линий колебаний белка была нормирована на относительные коэффициенты экстинкции, взятые из спектра толстого слоя белка на поверхности кристалла МНПВО. Нормированные интенсивности линий Амид А, Амид 1 и Амид 2 усреднялись и использовались для анализа количества адсорбированного белка. В дальнейшем расчет количества белка производился в соответствии с описанной методикой. На Рисунке 4.4 показана усредненная и нормированная интенсивность линий колебаний пероксидазы хрена, адсорбированной на необработанном и обработанном полиэтилене. Обработка производилась в установке в ПИИИ ионами азота с энергией 20 кэВ в течение 800 сек. Белок наносился из раствора в течение 24 часов. После этого образцы 5 раз отмывались в буферном растворе и последний раз в деионизированной воде, а

затем сушились 24 часа на воздухе. Для вычитания спектра полиэтилена использовались спектры образцов, которые были обработаны раствором буфера без белка в то же самое время и при тех же условиях. Интенсивность линии Амид I нормировалась на линию полиэтилена 1462 см^{-1} . Затем белок отмывался в 2% растворе Тритон X100 при 25°C в течение часа, и регистрация спектра повторялась.

Приведенные результаты показывают, что количество адсорбированного белка на обработанной поверхности намного больше, чем на необработанной. Кроме того, происходит интенсивная отмывка белка с необработанного полиэтилена и сохранение адсорбированного белка на обработанной поверхности.

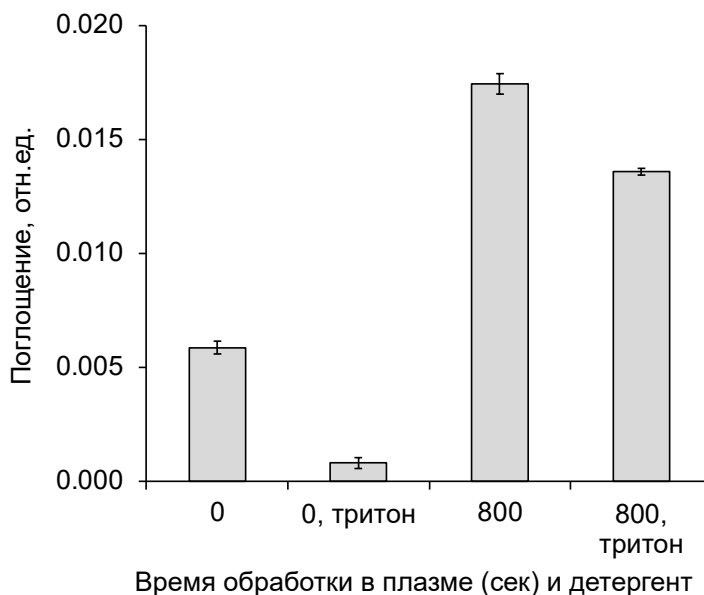


Рисунок 4.4. Поглощение линий Амид А, 1 и 2, усредненных с весовыми коэффициентами в спектре Фурье-ИК МНПВО сверхвысокомолекулярного полиэтилена с нанесенным на поверхность пероксидазой хрена

Анализ адсорбции белка на поверхности полиуретана осложнен перекрытием линий спектра полиуретана и белка. На Рисунке 4.5 сравниваются спектры образцов из полиуретана ППГ-ДИ с альбумином, адсорбированным на необработанной поверхности (кривые а, б) и после

обработки ионами азота с энергией 20 кэВ в течение 800 сек (кривые в, г), а также спектры, полученные на образцах без отмывки (кривые а, в) и после отмывки в детергенте (б, г). Спектр полиуретана вычтен. На поверхности необработанного полиуретана количество адсорбированного белка намного меньше, чем на обработанной поверхности. После отмывки в детергенте необработанного образца в спектре видны слабые линии белка. У обработанного ионами азота полиуретана интенсивность линий белка в спектре практически не меняется.

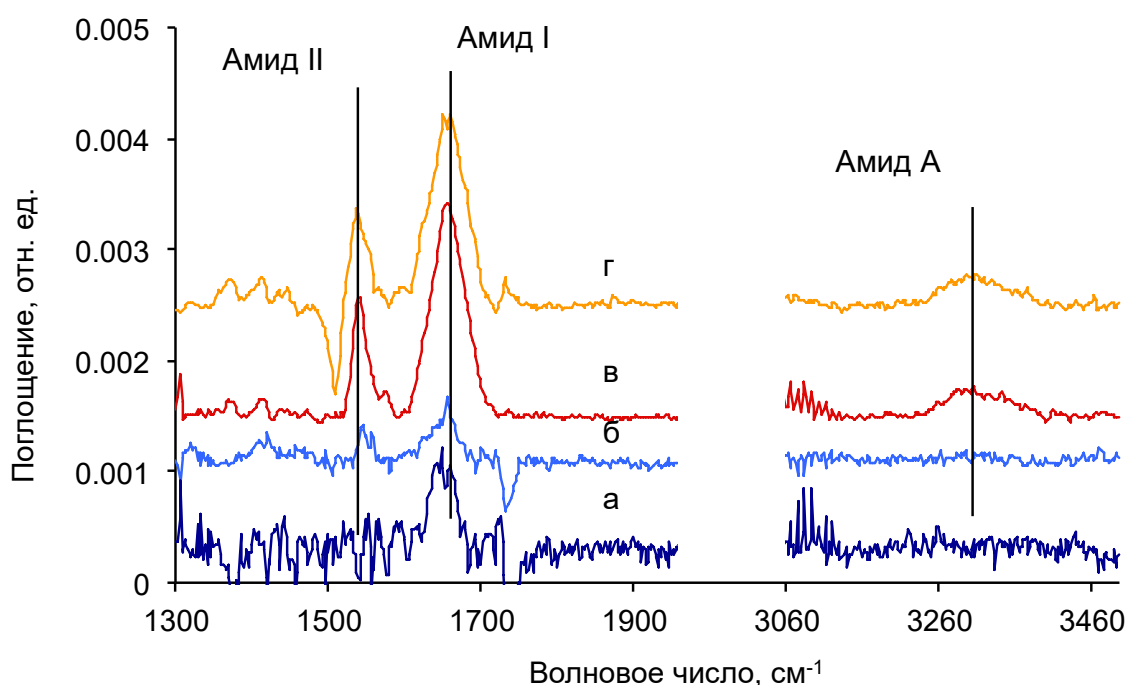


Рисунок 4.5. Спектры Фурье-ИК МНПВО альбумина, адсорбированного на поверхности полиуретана ППГ-ДИ: необработанного (а, б) и обработанного (в, г); образцы без отмывки (а, в) и с отмывкой в детергенте (б, г)

На Рисунке 4.6 приведены спектры фибриногена, адсорбированного на полиуретане СКУ-ПФЛ, необработанном и обработанного ПИИИ ионами азота с энергией 20 кэВ и разным длительностью обработки. На графиках спектры полиуретана вычтены. Спектр белка наблюдается для всех образцов. На Рисунке 4.7 представлены те же спектры, полученные на образцах после отмывки белка с применением детергента. В спектре необработанного

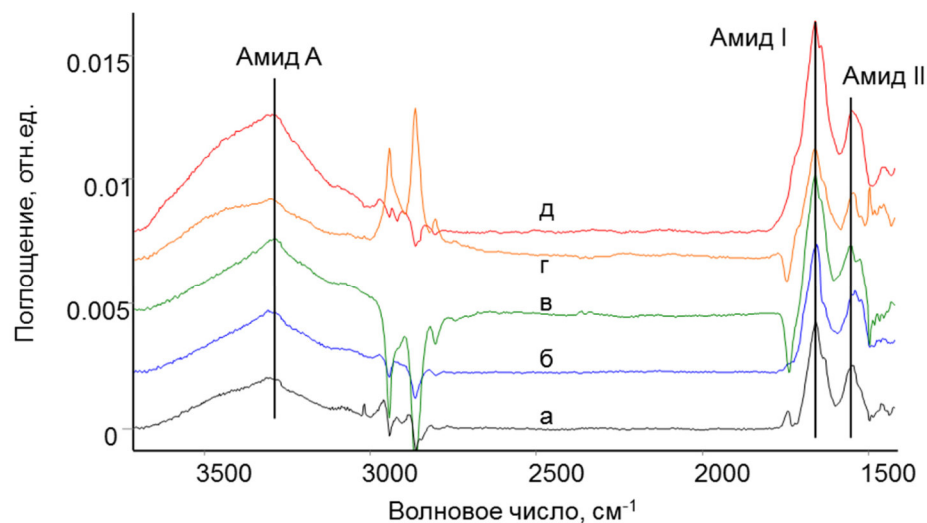


Рисунок 4.6. Спектры Фурье-ИК МНПВО фибриногена, адсорбированного на поверхности полиуретана СКУ-ПФЛ: необработанного (а) и обработанного с разным длительностью обработки: – 40 сек (б), 80(в), 400(г) и 800 (д).

Образцы без отмывки

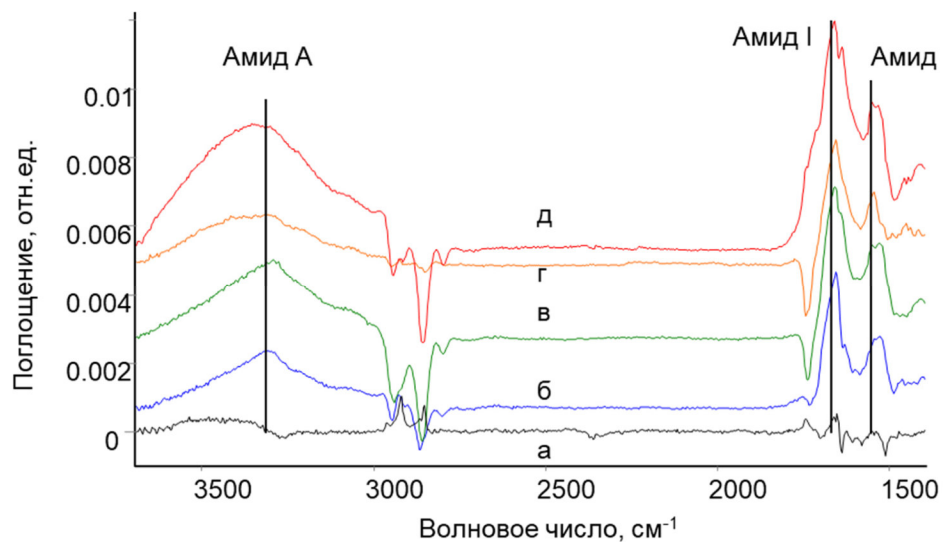


Рисунок 4.7. Спектры Фурье-ИК МНПВО фибриногена, адсорбированного на поверхности полиуретана СКУ-ПФЛ: необработанного (а) и с разной длительностью обработки – 40 сек (б), 80(в), 400(г) и 800 (д). Образцы после отмывки в детергенте ДСН

полиуретана (кривая а) линии белка больше не видны, тогда как в спектре обработанного полиуретана (кривые б-д) линии белка остаются.

Количественные данные по адсорбции альбумина на поверхности полиуретана на основе соответствующих спектров Фурье-ИК МНПВО представлены на Рисунке 4.8. На графике интенсивность поглощения линии Амид 1 нормирована на интенсивность линии СН колебаний (1367 см^{-1}) полиуретана. Количество адсорбированного альбумина растет с ростом флюенса обработки, но быстро достигает насыщения уже при значении флюенса 10^{15} ионов/см².

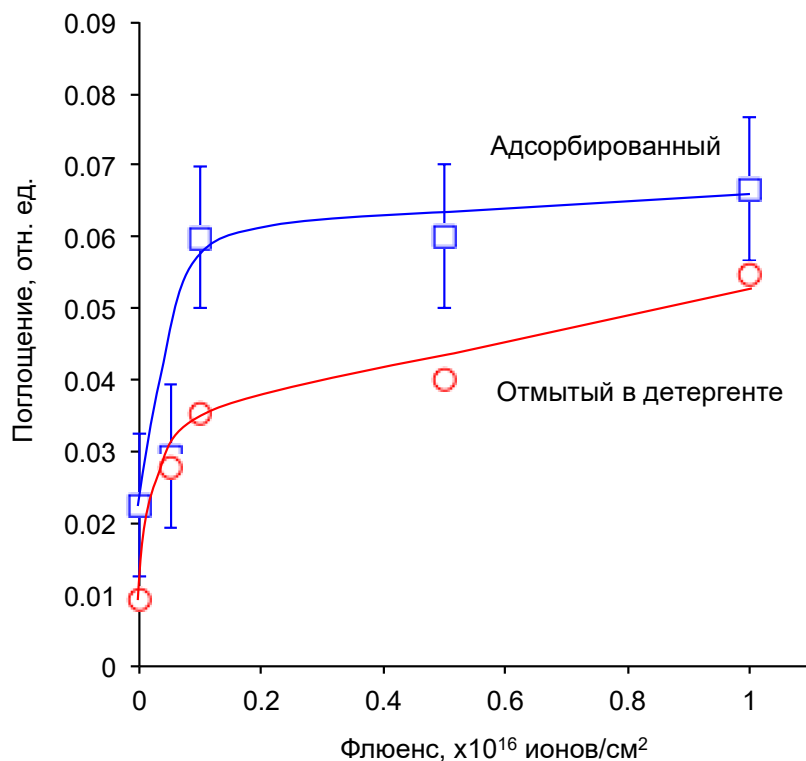


Рисунок 4.8. Поглощение в области колебаний Амид 1 спектра Фурье-ИК МНПВО альбумина, нанесенного на полиуретан СКУ-ПФЛ, в зависимости от флюенса обработки ПИИИ ионами азота

Дальнейшее увеличение флюенса не приводит к росту количества адсорбированного белка. Количество ковалентно связанного альбумина растет с увеличением флюенса обработки. Наиболее плотное ковалентно связанное

белковое покрытие поверхности полиуретана наблюдается при флюенсе 10^{16} ионов/см².

Насыщение количества белка говорит о полном покрытии поверхности полимера белком. Такое полное белковое покрытие наблюдалось при плазменно-иммерсионной ионной имплантации полистирола и регистрировалось с помощью атомно-силового микроскопа [143]. В случае полиэтилена и полиуретана подобные измерения невозможны в силу большой шероховатости поверхности. Можно предположить, что и для этих полимеров наблюдается такое же полное покрытие белком, как и в случае полистирола, принимая во внимание похожий по структуре и свойствам карбонизованный слой, характерную зависимость формирования насыщающегося слоя адсорбированного белка и интенсивность линий белка соответствующей толщине слоя белка в одну глобулу.

4.2. Конформация и биологическая активность белков, адсорбированных на поверхности полимеров медицинского назначения

Другим важным аспектом адсорбции белка на поверхности является конформация молекулы белка. Как известно, вследствие подвижности молекулы белка на поверхности гидрофобных полимеров она теряет нативную конформацию, перестраиваясь под энергетически выгодное взаимодействие с поверхностью материала. При изменении конформации белок может потерять свою функциональность. Анализ конформации белка представляет собой сложную экспериментальную задачу. Методы анализа конформации белка разработаны для белков в растворе или в монокристалле белка. Кроме сложных рентгеноструктурных методов, разработанных для монокристаллов белков, используются методы кругового дихроизма, применяемые в буферных растворах белков. Методов анализа конформации белков, адсорбированных на поверхности, не разработано. Частичную информацию о конформации молекулы белка можно получить по спектрам ИК при анализе линии Амид 1, применяя методы разложения спектра на отдельные контуры [144, 145].

В данной диссертационной работе такой анализ конформации белка был сделан для адсорбированного на поверхности полиэтилена поли-L-лизина (ПЛЛ). Данный гомополимер обладает определенной хорошо идентифицируемой по спектру вторичной структурой и наиболее простым для интерпретации спектром. Однако даже для PLL анализ линии Амид 1 представляет собой непростую задачу. Спектр Фурье-ИК МНПВО толстой пленки PLL на кристалле германия в области линии Амид 1, его деконволюция и вторая производная представлены на Рисунке 4.9. Молекулы PLL не были в контакте с поверхностью полимера и контактировали только с водой, буфером и соседними молекулами. Поэтому спектры таких молекул

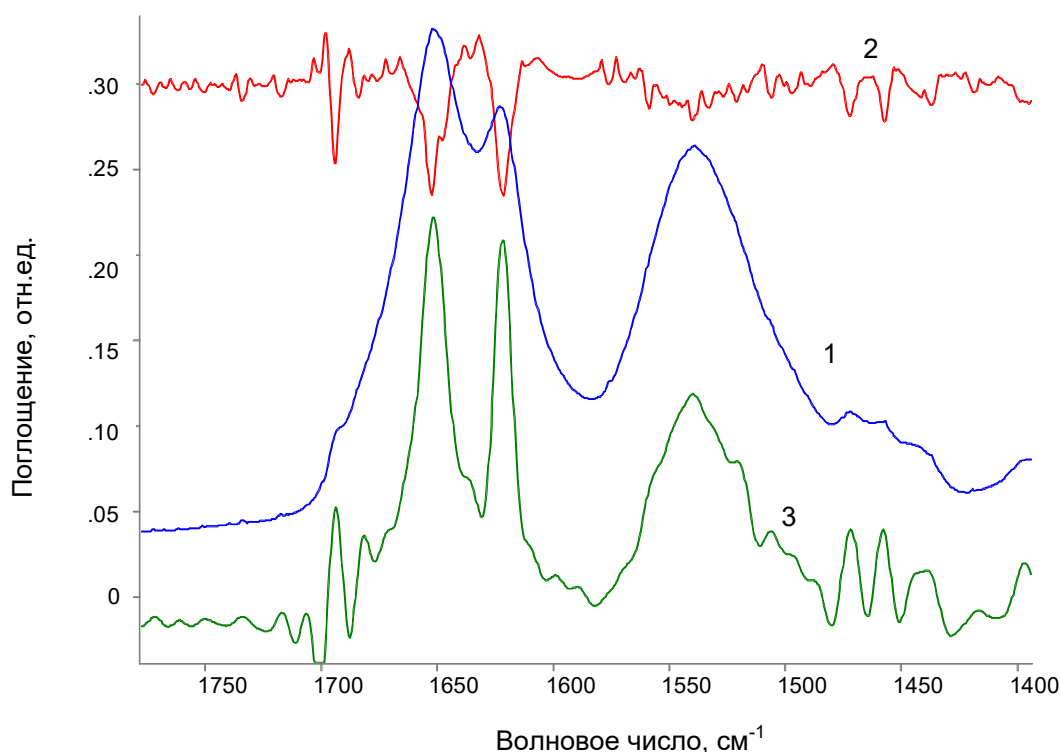


Рисунок 4.9. ИК МНПВО спектр толстого слоя полилизина на кристалле германия в области линий Амид 1 и 2: экспериментальный спектр (1), спектр после деконволюции (2), вторая производная от экспериментального спектра (3)

могут рассматриваться как соответствующие исходной (ненарушенной) структуре молекул PLL.

Набор пиков в спектре деконволюции и в спектре второй производной был сопоставлен с литературными данными [144-147] и использован для разложения экспериментального спектра ПЛЛ на гауссовские контуры. Полученный результат представлен на Рисунке 4.10. Результат разложения контура Амид 1 сопоставлен с литературными данными, предоставленными изготовителем раствора с ПЛЛ. Результаты интегральной интенсивности индивидуальных пиков использованы для определения соотношения структур укладки пептидных цепей в макромолекуле ПЛЛ. Результаты разложения экспериментального контура и литературные данные представлены в Таблице 4.1, значения указаны в процентах.

Таблица 4.1. Вторичная структура ПЛЛ толстого слоя и адсорбированного на необработанном и обработанном полиэтилене

	Литературные данные	Сухой толстый слой	Адсорбированный слой		
			обработка 80 сек	обработка 20 сек	без обработки
β -повороты	23	13	30	25	0
α -спирали	47	44	39	44	32
Случайные структуры	7	14	10	18	12
β -плоскости	21	30	21	5	5
Группы без водородной связи	0	0	0	0	51

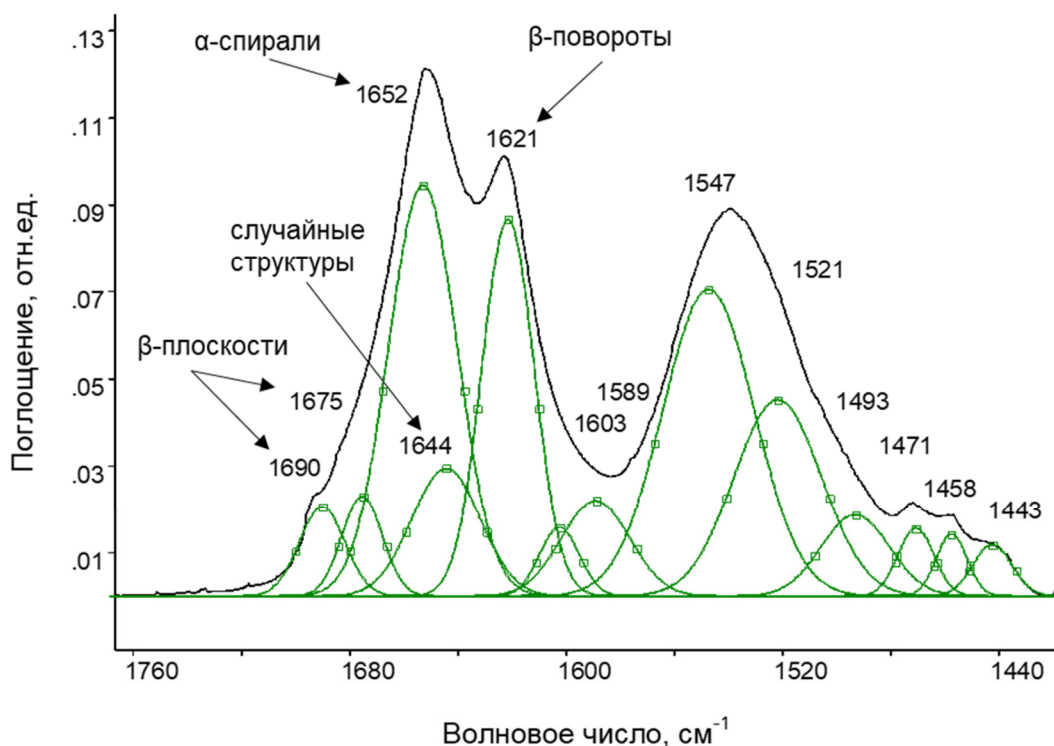


Рисунок 4.10. ИК МНПВО спектр толстого слоя полилизина на кристалле германия в области линий Амид 1 и 2 и результат аппроксимации спектра набором гауссовых кривых

Для адсорбции на поверхности ПЛЛ наносился из раствора в фосфатном буфере с концентрацией 50 мкг/мл при рН 7. Образцы полиэтилена помещались в раствор на сутки при температуре 23°C. После выдержки образцы отмывались 6 раз в фосфатном буфере и последний раз в деионизованной воде. Затем образцы сушились сутки на воздухе в чашке Петри, закрытой от пыли. Спектры Фурье-ИК МНПВО регистрировались с разрешением 1 см⁻¹. Спектры контрольных образцов полиэтилена, обработанных таким же образом и в то же самое время, но без ПЛЛ, вычитались. Спектр ПЛЛ, адсорбированного на необработанном полиэтилене приведен на Рисунке 4.11. Зеленым цветом представлен результат аппроксимации спектра набором гауссовых кривых. Для разложения контуров линии Амид 1 использовалось положение пиков, определенное ранее для толстой пленки ПЛЛ. Спектр полилизина, адсорбированного на полиэтилене,

обработанном ионами азота энергией 20 кэВ флюенсом 10^{15} ионов/см² также приведен на Рисунке 4.12.

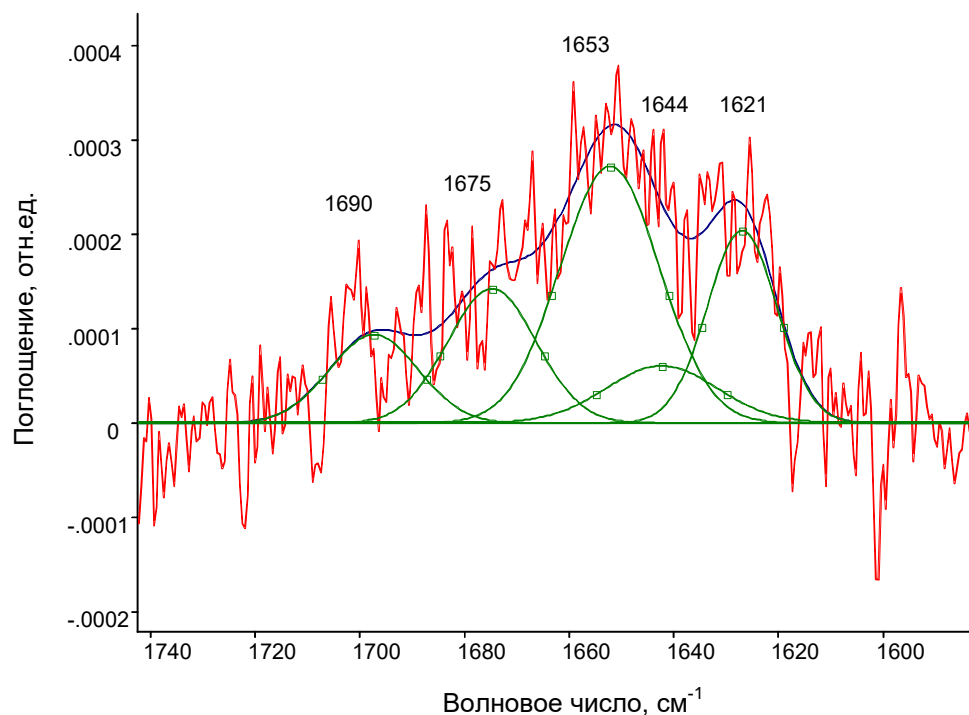


Рисунок 4.11. ИК МНПВО спектр в области линий Амид 1 и 2 субмолекулярного слоя полилизина, адсорбированного на обработанном полиэтилене

Спектр толстого слоя показывает доминирование альфа-спиралей и β -плоскостей в молекуле PLL. По литературным данным повороты β -плоскостей также являются часто наблюдаемыми структурами в молекуле. Доминирование альфа-спиралей сохраняется во всех молекулах, включая адсорбированные молекулы на поверхности необработанного и обработанного полиэтилена. Но вклад β -плоскостей во вторичную структуру PLL значительно меняется. Если по литературным данным и в толстом слое PLL вклад β -плоскостей составлял 21% и 30% соответственно, то для молекул PLL, адсорбированных на необработанном полиэтилене, этот вклад составляет только 5%. Такой же вклад 5% оказывается и в случае полиэтилена, прошедшего кратковременную обработку в течение 20 секунд.

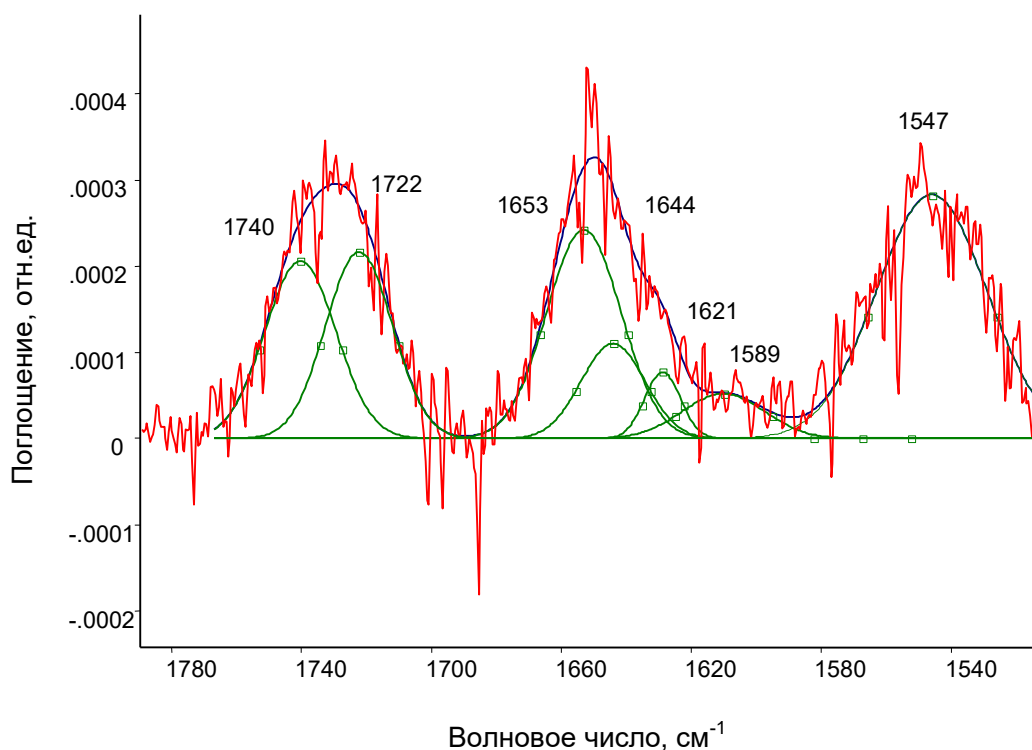


Рисунок 4.12. ИК МНПВО спектр в области линий Амид 1 и 2 субмолекулярного слоя полилизина, адсорбированного на необработанном полиэтилене

Но после более продолжительной обработки полиэтилена (80 сек) в молекулах, адсорбированных на его поверхности, вклад β -плоскостей составляет 21%, такой же, как и в пленке ПЛЛ. Кроме того, вклад поворотов β -плоскостей в молекулах, адсорбированных на необработанном полиэтилене, падает до 0%, а в молекулах, адсорбированных на полиэтилене, обработанном 20 и 80 сек, сохраняется 25% и 30% соответственно, как и в пленке ПЛЛ.

Однако самое большое различие наблюдается в области колебаний не связанных водородной связью пептидных фрагментов. В спектре ПЛЛ, адсорбированном на необработанном полиэтилене, наблюдаются пики при 1740 и 1722 см^{-1} . Данные пики относятся к колебаниям свободных (не связанных водородной связью) амидных групп. В спектрах ПЛЛ на пленке и в адсорбированных на обработанном полиэтилене молекулах таких колебаний не наблюдается. Данные линии не могут быть отнесены к колебаниям самого

полиэтилена, поскольку соотношение интенсивностей Амид 1 и Амид 2 при этом соответствует соотношению коэффициентов экстинкции и не может измениться. Кроме того, полиэтилен не содержит данных пиков до нанесения белка.

С другой стороны, известно, что формирование вторичной структуры белка происходит в присутствии воды, которая играет решающую роль в формировании вторичных структур белка. На поверхности обработанного полиэтилена вследствие ее гидрофильности всегда присутствует вода, адсорбированная из воздуха. Но на гидрофобной поверхности необработанного полиэтилена нет адсорбированной воды, и взаимодействие с молекулой белка будет определяться Ван-дер-Ваальсовскими силами, а не водородной связью. Таким образом, та часть макромолекулы PLL, которая контактирует непосредственно с гидрофобной поверхностью полиэтилена, может содержать амидные группы, не участвующие в водородных связях. Принимая во внимание то, что альфа-спирали более устойчивы к возмущениям, вызванными межмолекулярными взаимодействиями, чем β -плоскости, можно сделать заключение, что именно вторичные структуры типа β -плоскостей и поворотов β -плоскостей оказались нарушенными вследствие взаимодействия белковой молекулы с гидрофобной поверхностью полиэтилена.

Таким образом, вторичная структура адсорбированного PLL претерпевает значительные изменения при адсорбции молекул на гидрофобной поверхности полиэтилена, тогда как гидрофильная поверхность обработанного полиэтилена способствует сохранению вторичной структуры адсорбированного PLL.

Конформационный анализ линии Амид 1 ИК спектра белка на поверхности полиуретана не может быть проведен с достаточной точностью, потому что линии Амид 1 также присутствуют в спектре самого полиуретана. Вследствие этого перекрытия становится невозможно наблюдать форму линий с достаточной интенсивностью для аппроксимации контура набором функций,

как это было выполнено для белка на поверхности полиэтилена. Поскольку модифицированные слои на поверхности полиэтилена и полиуретана имеют одинаковую карбонизованную структуру, активность свободных радикалов, поверхностную энергию и углы смачивания водой, то обосновано предположение, что изменение конформации молекул белков, адсорбированных на поверхности обработанного полиуретана и обработанного полиэтилена, должно быть идентично.

Был выполнен анализ вторичной структуры более сложных белков, таких как пероксидаза хрена, альбумин и фибриноген, адсорбированных на полиэтилене. Но разложение контура линии Амид 1 на индивидуальные компоненты для этих белков оказалось настолько сложным, что однозначно интерпретировать результаты оказалось невозможным.

Сохранение вторичной структуры белка, адсорбированного на обработанной поверхности полимера, является необходимым условием сохранения функциональности белка, но недостаточным. Прямое измерение активности белка было сделано в экспериментах по оценке каталитической активности пероксидазы хрена, адсорбированной на поверхности полимеров.

Полиэтилен, обработанный ионами азота с энергией 20 кэВ с флюенсом 10^{16} ионов/см², погружался в раствор пероксидазы хрена в ФСБ буфере с концентрацией 50 мкг/мл и выдерживался в растворе 24 часа при комнатной температуре. Затем образцы полиэтилена отмывались 6 раз в ФСБ буфере для удаления всего неадсорбированного белка. После этого образцы полиэтилена зажимались в ячейке, добавлялся раствор красителя ТМБ и раствор пероксида водорода. Через 120 секунд извлекалась порция раствора, которая помещалась в раствор соляной кислоты, и затем в спектрофотометре измерялась оптическая плотность полученного раствора при длине волны 450 нм. Для нормирования использовалась оптическая плотность при длине волны 630 нм, при которой не происходило поглощение электромагнитной волны красителем. Результаты измерений представлены в Таблице 4.2. В последней колонке указано нормированное значение поглощения.

Таблица 4.2. Оптическая плотность раствора с красителем ТМБ после контакта с полиэтиленом с адсорбированной на нем пероксидазой хрена

Вид образца	Оптическая плотность красителя, 450 нм	Контроль, 630 нм	Поглощение
Необработанный ПЭ	0.3925	0.00354	0.38896
	0.148	0.00283	0.14517
	0.13	0.00424	0.12576
	Среднее:		0.22
	Стандартное отклонение:		0.15
Обработанный ПЭ	0.437	0.02263	0.41437
	0.353	0.0297	0.3233
	0.165	0.03253	0.13247
	Среднее:		0.29
	Стандартное отклонение:		0.14

Результаты измерений показывают, что более высокую активность имеет пероксидаза, адсорбированная на поверхности обработанного полиэтилена. Учитывая то, что количество белка на обработанном полиэтилене больше, чем на необработанном, активность пероксидазы в обоих случаях можно считать одинаковой в пределах стандартного отклонения.

Эксперименты по оценке каталитической активности пероксидазы хрена были повторены с другим красителем. Для этого полиэтилен, обработанный ионами азота с энергией 20 кЭВ с флюенсом $5 \cdot 10^{15}$ ионов/см², погружался в раствор пероксидазы хрена в ФСБ буфере с концентрацией 50 мкг/мл и выдерживался в растворе 24 часа при комнатной температуре. Затем образцы полиэтилена отмывались 6 раз в ФСБ буфере для удаления всего неадсорбированного белка. После этого образцы полиэтилена зажимались в ячейке, в которую наливался раствор красителя АБТС и добавлялся раствор пероксида водорода до 500 мкл. После этого через каждые 30 сек извлекалась порция раствора 50 мкл, помещалась в ДСН раствор и в спектрофотометре измерялась оптическая плотность полученного раствора при длине волны 405 нм. Результаты измерения оптической плотности при различном времени

контакта красителя с образцами полиэтилена с адсорбированной на нем пероксидазой хрена представлены на Рисунке 4.13.

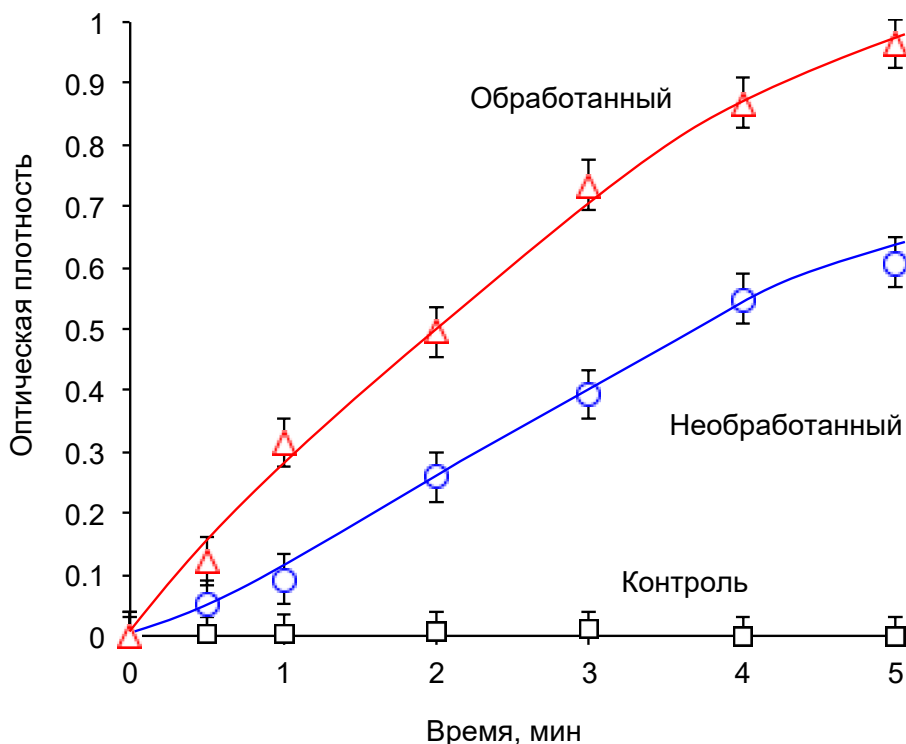


Рисунок 4.13. Оптическая плотность раствора в тесте активности фермента пероксидазы хрена, адсорбированного на поверхности полиэтилена, в зависимости от времени контакта образца с красителем

Измерения показали, что изменение цвета красителя, соответствующее каталитической активности пероксидазы, происходит значительно быстрее при контакте красителя с обработанным полиэтиленом, чем с необработанным при тех же условиях. Учитывая факт, что количество пероксидазы, адсорбированной на поверхности обработанного полиэтилена, выше, чем на необработанной, можно считать, что каталитическая активность адсорбированной пероксидазы сохраняется одинаковой в обоих случаях. То есть ковалентное связывание пероксидазы хрена с поверхностью обработанного полиэтилена не нарушает каталитическую активность пероксидазы.

Активность адсорбированного белка на поверхности полиуретана не может быть измерена методами иммуноферментного анализа (ИФА, ELISA), потому что попытки использовать красители приводят к сильному набуханию полиуретана в красителе. Таким образом, результат изменения оптической плотности отражает способность полиуретана накапливать краситель, а не концентрацию пероксида водорода. Однако, поскольку карбонизованный слой на поверхности полиэтилена и полиуретана одинаков, активность свободных радикалов подобна, поверхностная энергия и углы смачивания водой также близки, то обосновано предположение, что активность адсорбированного белка на поверхности обработанного полиуретана сохраняется так же, как и на поверхности обработанного полиэтилена.

Таким образом, поверхность полимера, обработанного ионами азота с высокой энергией, способна адсорбировать молекулы белка на поверхности полимера так прочно, что белок не может быть смыт с нее. Белковый слой полностью покрывает поверхность полимера. Гидрофильность обработанной поверхности способствует сохранению вторичной структуры адсорбированного белка и не изменяет его каталитическую активность.

Выводы к главе 4

В результате проведенного исследования показано следующее:

- 1) Карбонизованный слой на поверхности полимеров, созданный в результате обработки ионами азота высоких энергий, обеспечивает стабильную адсорбцию молекул белков, такую, что адсорбированные белки не могут быть смыты с поверхности даже в сильных детергентах. В противоположность этому, адсорбированные белки на необработанной поверхности могут быть смыты детергентами. Наиболее вероятно, что адсорбция белка на поверхности обработанного полимера происходит ковалентно, тогда как на необработанной поверхности – только за счет межмолекулярного взаимодействия.

2) Впервые продемонстрирована стабильная адсорбция белков без возможности их полного удаления детергентами на карбонизованном слое, сформированном на полимерных материалах обработкой на ионно-плазменной установке, в которой образование тлеющего разряда и ускорение ионов обеспечивается разностью потенциалов между высоковольтным электродом и стенками вакуумного реактора.

3) Белковый слой на поверхности обработанного полимера покрывает поверхность полностью, тогда как необработанную поверхность белок покрывает частично.

4) Адсорбированные белковые молекулы на поверхности обработанного полимера сохраняют конформацию и биологическую активность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По итогу выполнения исследований в рамках данной диссертационной работы получены следующие результаты:

1. Разработана и создана оригинальная ионно-плазменная установка, которая позволяет формировать карбонизованный слой на поверхности полимеров за счет направленного к электроду потока ионов азота высокой энергии. Установка позволяет при различных режимах обрабатывать образцы широкого диапазона размеров и форм, включая внутреннюю поверхность полых полимерных изделий.

2. Для синтезированных полиуретанов, подвергнутых ионно-плазменной обработке, впервые определена зависимость полной поверхностной энергии и её составляющих от режимов обработки.

3. По результатам КРС, РФЭС, ЭПР и ИК-спектроскопии установлено, что сформированный карбонизованный слой состоит из аморфного углерода с включениями графитовых кластеров и содержит активные свободные радикалы, стабилизированные π -электронами, способные взаимодействовать с адсорбируемыми молекулами.

4. Впервые показано, что структура карбонизованного слоя, сформированного новым подходом ионно-плазменной обработки внутренней поверхности полых полимерных изделий, отличается от структуры карбонизованного слоя, сформированного стандартной обработкой поверхности полимеров ионами с высокой энергией при планарной геометрии электрода.

5. Анализ данных АСМ микроскопии и эллипсометрии показал, что толщина карбонизованного слоя составляет 60-70 нм, и поверхность характеризуется наличием складок и трещин, морфология и частота которых зависит от энергии ионов, флюенса, механических свойств и структуры полимера.

6. По результатам экспериментов, по отмывке детергентами молекул белков, адсорбированных на поверхности полимеров, подтверждена гипотеза о ковалентной связи белков с углеродным нанослоем, содержащим стабилизированные неспаренные электроны.

7. Впервые продемонстрирована стабильная адсорбция белков без возможности их полного удаления детергентами на карбонизованном слое, сформированном на полимерных материалах обработкой на ионно-плазменной установке, в которой образование тлеющего разряда и ускорение ионов обеспечивается разностью потенциалов между высоковольтным электродом и стенками вакуумного реактора.

8. По данным ИК спектроскопии МНПВО белковый слой на поверхности обработанного полимера покрывает поверхность полностью, и адсорбированные белковые молекулы сохраняют свою конформацию и биологическую активность. Эти результаты обуславливают перспективу использования ионно-плазменной обработки полимерных имплантатов и эндопротезов с целью достижения их улучшенной биосовместимости с живым организмом.

Перспектива дальнейшей разработки темы

В дальнейшей перспективе развития темы необходимо более подробное рассмотрение механических и ресурсных свойств углеродного слоя, созданного при различных режимах на разных полимерных материалах с учетом формы конечного изделия. Перспективным является разработка и реализация стабильных режимов ионно-плазменной обработки полых изделий произвольной формы. Логичным продолжением исследования может быть оценка биосовместимости модифицированных ионной обработкой полимерных материалов на культурах клеток и живых организмах.

ЛИТЕРАТУРА

- 1) Rutherford E. The scattering of α and β particles by matter and the structure of the atom // Philosophical Magazine. — 1911. — Vol. 21, № 6. — P. 669–688.
- 2) Wegmann L. Historical perspective and future trends in the development of ion implantation systems // Nuclear Instruments and Methods in Physical Research. — 1981. — Vol. 189, № 1. — P. 1–6. DOI: 10.1016/0029-554x(81)90122-1.
- 3) Yarling C.B. History of industrial and commercial ion implantation 1906–1978 // J. Vac. Sci. Technol. A. — 2000. — Vol. 18, № 4. — P. 1746–1750. DOI: 10.1116/1.582417.
- 4) King W.J., Solomon S.J. PN Junctions and solar cells by ion implantation // Proc. Int. Electron Devices Meeting.: IRE, 1961. — P. 66–66. DOI: 10.1109/IEDM.1961.187245.
- 5) Allen W.N. et al. Ion implantation studies of $(\text{SN})_x(\text{SN})_x$ and $(\text{CH})_x(\text{CH})_x$ // Synthetic Metals. — 1980. — Vol. 1, № 2. — P. 151–159. DOI: 10.1016/0379-6779(80)90006-5.
- 6) Dresselhaus M.S., Wasserman B., Wnek G.E. Ion Implantation of Polymers // MRS Proceedings. — 1983. — Vol. 27. DOI: 10.1557/PROC-27-413.
- 7) Venkatesan T. Ion Beam Modification of Insulators / T. Venkatesan, L. Calcagno, B. S. Elman, G. Foti ; ed. by P. Mazzoldi, G. W. Arnold. — Amsterdam : Elsevier, 1987. — P. 301.
- 8) Biersack J.P. Ion Beam Modification of Insulators. Elsevier, Amsterdam, 1987. — 648 p.
- 9) Sofield C. et al. Ion beam modification of polymers // Vacuum. — 1993. — Vol. 44, № 3-4. — P. 285–290. DOI: 10.1016/0042-207X(93)90171-6.
- 10) Švorčík V. et al. Surface modification of polyethylene and polypropylene by ion implantation // Journal of Applied Polymer Science. — 1993. — Vol. 49, № 11. — P. 1939–1942. DOI: 10.1002/app.1993.070491109.

- 11) Loh I.H., Oliver R.W., Sioshansi P. Conducting polymers by ion implantation // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. — 1988. — Vol. 34, № 3. — P. 337–346. DOI: 10.1016/0168-583x(88)90054-7.
- 12) Wada T. et al. Ion beam modification of conducting polymers // Synthetic Metals. — 1987. — Vol. 18, № 1-3. — P. 585–590. DOI: 10.1016/0379-6779(87)90944-1.
- 13) Weber D.C. et al. A new method for the chemical modification of polymers // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. — 1981. — № 11. — P. 522. DOI: 10.1039/c39810000522.
- 14) Baun W.L. Ion beam methods for the surface characterization of polymers // Pure and Applied Chemistry. — 1982. — Vol. 54, № 2. — P. 323–336. DOI: 10.1351/pac198254020323.
- 15) Kwon H.J. et al. Biocompatibility improvement of polytetrafluoroethylene by ion implantation // Journal of the Korean Physical Society. — 2008. — Vol. 52, № 3. — P. 819–823.
- 16) Jagielski J. et al. Ion-beam modified polymers for biomedical applications // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. — 2007. — Vol. 261, № 1-2. — P. 690–693. DOI: 10.1016/j.nimb.2007.03.021.
- 17) Sioshansi P., Ferguson D.E. Ion Implantation for Improving the Performance of Biomaterials // Materials Technology. — 1993. — Vol. 8, № 1-2. — P. 30–33. DOI: 10.1080/10667857.1993.11784930.
- 18) Оджаев В.Б. и др. Ионная имплантация полимеров. — Минск : Белгосуниверситет, 1998. — 197 с.
- 19) Григорьев Ф.И. Ионно-плазменная обработка полимерных материалов в технологии микроэлектроники: Учебное пособие. — М.: Моск. гос. ин-т электроники и математики, 2008. — 36 с.
- 20) Fink D. Fundamentals of Ion-Irradiated Polymers. — Berlin ; Heidelberg : Springer, 2004. — 404 p.

- 21) Davenas J. et al. Relation between structure and electronic properties of ion irradiated polymers // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. — 1989. — Vol. 39, № 1–4. — P. 754–763. DOI: 10.1016/0168-583x(89)90891-4.
- 22) Kondyurin A. Ion Beam Treatment of Polymers. Application aspects from medicine to space / A. Kondyurin, M. Bilek. — 2nd ed. — Oxford : Elsevier, 2014. — 268 p.
- 23) Du G. et al. Unusual semimetallic behavior of carbonized ion-implanted polymers // Phys. Rev. B. — 1998. — Vol. 58. — P. 4485. DOI: 10.1103/PhysRevB.58.4485.
- 24) Kondyurin A. et al. Plasma immersion ion implantation of polyethylene // Vacuum. — 2002. — Vol. 64. — P. 105–111.
- 25) Гаврилов Н.В. и др. Модификация полимерных пленок ПЭ, ПТФЭ, ПК, ПИ импульсными ионными пучками // Химическая физика и мезоскопия. — 1999. — Т. 1, № 1. — С. 39–46.
- 26) Popok V.N. et al. Radiation-induced change of polyimide properties under high-fluence and high ion current density implantation // Appl. Phys. A. — 2004. — Vol. 78. — P. 1067–1072. DOI: 10.1007/s00339-003-2166-9.
- 27) Toth A. et al. Modification of gas separation membranes on a nanometric scale // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. — 1997. — Vol. 122. — P. 547–549. DOI: 10.1016/S0168-583X(96)00760-4.
- 28) Ueda M. et al. Surface modification of polyethylene terephthalate by plasma immersion ion implantation // Surface and Coatings Technology. — 2004. — Vol. 186, Issues 1–2. — P. 295–298. doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.03.035.
- 29) Popok V.N. et al. Ion beam effects in polymer films: Structure evolution of the implanted layer // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. — 1997. — Vol. 129, № 1. — P. 60–64. DOI: 10.1016/s0168-583x(97)00208-5.
- 30) Loh I.H., Oliver R.W., Sioshansi P. Conducting polymers by ion implantation // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. — 1988. — Vol. 34, № 3. — P. 337–346. DOI: 10.1016/0168-583x(88)90054-7.

- 31) Azarko I.I. et al. Influence of ion implantation on the properties of polymer films // Solid State Communications. — 1995. — Vol. 95, Issue 1. — P. 49–51. doi.org/10.1016/0038-1098(95)00905-1.
- 32) Liu Z.-M. et al. Chemical effects of ion implantation in polyaniline // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. — 1994. — Vol. 91, Issues 1–4. — P. 465–468. doi.org/10.1016/0168-583X(94)96270-7.
- 33) Kondyurin A. et al. Mechanisms for surface energy changes observed in plasma immersion ion implanted polyethylene: The roles of free radicals and oxygen-containing groups // Polymer Degradation and Stability. — 2009. — Vol. 94. — P. 638–646.
- 34) Sviridov D.V. Chemical aspects of implantation of high-energy ions into polymeric materials // Russian Chemical Reviews. — 2002. — Vol. 71, № 4. — P. 315–327. DOI: 10.1070/rc2002v071n04abeh000710.
- 35) Stepanov A.L. et al. Optical properties of polymethylmethacrylate with implanted silver nanoparticles // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. — 2002. — Vol. 191, Issues 1–4. — P. 473–477. doi.org/10.1016/S0168-583X(02)00595-5.
- 36) Tsvetkova T. et al. Photoluminescence enhancement in Si⁺ implanted PMMA // Vacuum. — 2009. — Vol. 83. — P. S252–S255. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.01.075.
- 37) Cottin P. et al. Polymer waveguides under ion implantation: optical and chemical aspects // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. — 1999. — Vol. 151. — P. 97–100. DOI: 10.1016/S0168-583X(99)00092-0.
- 38) Moliton A. et al. Ion beam applications in molecular and macromolecular physics (optics, electronics, optoelectronics) // Opt. Mater. — 1999. — Vol. 12. — P. 199–203. https://doi.org/10.1016/S0925-3467(99)00057-9.
- 39) Komarov F.F. et al. Ion implantation for local change of the optical constants of polymer films // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. — 2002. — Vol. 191. — P. 728–732. https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)00642-0.

- 40) Di Girolamo G. et al. Metal ion implantation in inert polymers for strain gauge applications // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. — 2010. — Vol. 268, Issue 19. — P. 2878–2882. doi.org/10.1016/j.nimb.2010.03.023.
- 41) Popok V.N. et al. Copper nanoparticles synthesized in polymers by ion implantation: Surface morphology and optical properties of the nanocomposites // Journal of Materials Research. — 2015. — Vol. 30, № 1. — P. 86–92. doi:10.1557/jmr.2014.324.
- 42) Dong H., Bell T. Overview: ion beam surface modification of polymers towards improving tribological properties // Surface and Coatings Technology. — 1999. — Vol. 111, № 1. — P. 29–40. DOI: 10.1016/s0257-8972(98)00698-7.
- 43) Suzuki Y. Ion beam modification of polymers for the application of medical devices // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. — 2003. — Vol. 206. — P. 501–506. DOI: 10.1016/s0168-583x(03)00808-5.
- 44) Koul S.L. et al. On the tailoring of polymers by radiation // International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. — 1991. — Vol. 19, № 1-4. — P. 825–828. DOI: 10.1016/1359-0189(91)90324-b.
- 45) Васильева, Т. М. Получение биоактивных соединений и материалов на основе процессов, стимулированных пучково-плазменным воздействием на вещество : дис. ... д-ра наук : 01.04.08 : Физика плазмы / Васильева Татьяна Михайловна. — М. : ОИВТ РАН, 2016. — 348 с.
- 46) Kalashnikov N. et al. Implantable Medical Devices, Biomaterials, and the Foreign Body Response: A Surgical Perspective // Journal of Biomedical Materials Research Part A. — 2025. — Vol. 113, № 9. — e37983. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.37983>.
- 47) Dickenson M.E. et al. Don't judge an implant by its cover: how the foreign body response and fibrotic capsule might be harnessed for good // npj Biomed. Innov. — 2026. — Vol. 3. — 3. <https://doi.org/10.1038/s44385-025-00053-7>.

- 48) Coleman D.L. et al. The foreign body reaction: A chronic inflammatory response // J. Biomed. Mater. Res. — 1974. — Vol. 8. — P. 199–211. <https://doi.org/10.1002/jbm.820080503>.
- 49) Abbondanzo S.L. et al. Silicone gel-filled breast and testicular implant capsules: a histologic and immunophenotypic study // Modern pathology. — 1999. — Vol. 12, № 7. — P. 706–713.
- 50) Shin B.H. et al. Silicone breast implant modification review: overcoming capsular contracture // Biomaterials research. — 2018. — Vol. 22. — 37. <https://doi.org/10.1186/s40824-018-0147-5>.
- 51) Bengtson B. Acellular dermal matrices in secondary aesthetic breast surgery: indications, techniques, and outcomes // Plastic and reconstructive surgery. — 2012. — Vol. 130, № 5S-2. — P. 142S–156S. <https://doi.org/10.1097/PRS.0b013e318261ef9c>.
- 52) HerniaSurge Group. International guidelines for groin hernia management // Hernia. — 2018. — Vol. 22, № 1. — P. 1–165. <https://doi.org/10.1007/s10029-017-1668-x>.
- 53) Sezer D., Kulacoglu H. Long-term complications of mesh repairs for abdominal-wall hernias // Journal of long-term effects of medical implants. — 2011. — Vol. 21, № 3. — P. 205–218. <https://doi.org/10.1615/JLongTermEffMedImplants.v21.i3.40>.
- 54) Шостак Н.А. и др. Роль антикоагулянтной терапии в лечении пациентов с протезированными клапанами сердца // Клиницист. — 2016. — № 2. — С. 10–17.
- 55) Kannan R.Y. et al. Current Status of Prosthetic Bypass Grafts: A Review // Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials. — 2005. — Vol. 74B, № 1. — P. 570–581.
- 56) Ballyk P.D. et al. Compliance mismatch may promote graft-artery intimal hyperplasia by altering suture-line stresses // Journal of biomechanics. — 1998. — Vol. 31, № 3. — P. 229–237. [https://doi.org/10.1016/s0197-3975\(97\)00111-5](https://doi.org/10.1016/s0197-3975(97)00111-5).

- 57) Veith F.J. et al. Preoperative saphenous venography in arterial reconstructive surgery of the lower extremity // *Surgery*. — 1979. — Vol. 85, № 3. — P. 253-256.
- 58) Попов Г.И. и др. Морфологическое исследование биорезорбируемой трубчатой матрицы малого диаметра из поли(L-лактида) для тканеинженерного сосудистого имплантата // *Цитология*. — 2020. — Т. 62, № 1. — С. 38–46.
- 59) Попова И.В. и др. Сравнительное исследование трех типов протезов, изготовленных методом электроспиннинга в эксперименте *in vitro* и *in vivo* // *ПКиК*. — 2015. — Т. 19, № 4. — С. 63–71.
- 60) Lord M.S. et al. The modulation of platelet and endothelial cell adhesion to vascular graft materials by perlecan // *Biomaterials*. — 2009. — Vol. 30, № 28. — P. 4898–4906. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.05.063>.
- 61) Бокерия Л.А. и др. Хирургическое лечение больных с атеротромботическим поражением артерий нижних конечностей – выбор трансплантата при бедренноподколенном шунтировании // *Анналы хирургии*. — 2010. — № 2. — С. 5–8.
- 62) Devine C., McCollum C. North West Femoro-Popliteal Trial Participants (2004). Heparin-bonded Dacron or polytetrafluorethylene for femoropopliteal bypass: five-year results... // *Journal of vascular surgery*. — 2004. — Vol. 40, № 5. — P. 924–931. <https://doi.org/10.1016/j.jvs.2004.08.031>.
- 63) Klinkert P. et al. Saphenous vein versus PTFE for above-knee femoropopliteal bypass. A review of the literature // *European journal of vascular and endovascular surgery*. — 2004. — Vol. 27, № 4. — P. 357–362.
- 64) Rychlik I.J. et al. A meta-analysis to compare Dacron versus polytetrafluorethylene grafts for above-knee femoropopliteal artery bypass // *Journal of vascular surgery*. — 2014. — Vol. 60, № 2. — P. 506–515. <https://doi.org/10.1016/j.jvs.2014.05.049>.

- 65) Haimow H. et al. The Expanded Polytetrafluoroethylene Graft. Three Years' Experience with 362 Grafts // Arch. Surg. — 1979. — Vol. 114, № 6. — P. 673-679.
- 66) Dahman Y. Biomaterials Science and Technology Fundamentals and Developments / Y. Dahman. — 1st ed. — NW : CRC Press, 2019. — 358 p.
- 67) Джаксон М.Б. Молекулярная и клеточная биофизика / пер. с англ.; под ред. А.П. Савицкого, А.И. Журавлева. — Москва : Мир : БИНОМ. Лаб. знаний, 2009. — 551 с.
- 68) Рубин А.Б. Биофизика: В 2 т. Т. 1: Теоретическая биофизика: учебник. — 3-е изд. — Москва : Издательство Московского государственного университета, 2004. — 448 с.
- 69) Anderson J.M. et al. Foreign body reaction to biomaterials // Seminars in immunology. — 2008. — Vol. 20, № 2. — P. 86–100. <https://doi.org/10.1016/j.smim.2007.11.004>.
- 70) Агапов И.И. Биосовместимые материалы : учебное пособие / И.И. Агапов, [и др.] ; под ред. В.И. Севастьянова, М.П. Кирпичникова. — Москва : МИА, 2011. — 537 с.
- 71) Nygren H. et al. Adsorption of coagulation proteins and adhesion and activation of platelets at the blood–solid interface // Acta Physiol Scand. — 1988. — Vol. 133. — P. 573–577.
- 72) Brodbeck W.G. et al. Effects of adsorbed heat labile serum proteins and fibrinogen on adhesion and apoptosis of monocytes/macrophages on biomaterials // J Mater. Sci. Mater. Med. — 2003. — Vol. 14. — P. 671-675.
- 73) Hu W.J. et al. Molecular basis of biomaterial-mediated foreign body reactions // Blood. — 2001. — Vol. 98, № 4. — P. 1231–1238. <https://doi.org/10.1182/blood.v98.4.1231>.
- 74) Mariani E. et al. Biomaterials: Foreign Bodies or Tuners for the Immune Response? // International journal of molecular sciences. — 2019. — Vol. 20, № 3. — 636 p. <https://doi.org/10.3390/ijms20030636>.

- 75) Штильман М.И. Технология полимеров медико-биологического назначения. Полимеры природного происхождения : учебное пособие / под ред. М.И. Штильмана. — Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. — 328 с.
- 76) Lelah M.D. Polyurethanes in Medicine / M.D. Lelah, S.L. Cooper. — Boca Raton : CRC Press, 1986. — pp. 57–71.
- 77) Ward R.S., Jones R. Polyurethanes and Silicone Polyurethane Copolymers // Comprehensive Biomaterials. — 2011. — Vol. 1. — P. 431-477. 10.1016/B978-0-08-055294-1.00272-5.
- 78) Klement P. et al. Chronic performance of polyurethane catheters covalently coated with ATH complex: a rabbit jugular vein model // Biomaterials. — 2006. — Vol. 27. — P. 5107–5117.
- 79) De Groot J.H. et al. Use of porous polyurethanes for meniscal reconstruction and meniscal prostheses // Biomaterials. — 1996. — Vol. 17, № 2. — P. 163–173. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(96\)85761-9](https://doi.org/10.1016/0142-9612(96)85761-9).
- 80) Wheatley D.J. et al. Polyurethane: material for the next generation of heart valve prostheses? // Eur J Cardiothorac Surg. — 2000. — Vol. 17, № 4. — P. 440-8. doi: 10.1016/s1010-7940(00)00381-x.
- 81) Hong Y. et al. A small diameter, fibrous vascular conduit generated from a poly(ester urethane)urea and phospholipid polymer blend // Biomaterials. — 2009. — May, Vol. 30, № 13. — P. 2457-67. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.01.013>.
- 82) Kanyanta V., Ivankovic A. Mechanical characterisation of polyurethane elastomer for biomedical applications // Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. — 2010. — Vol. 3, № 1. — P. 51–62. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2009.03.001>.
- 83) Липатова Т.Э., Пхакадзе Г.А. Полимеры в эндопротезировании. — Киев : Наук. думка, 1983. — 158 с.
- 84) Платэ Н.А., Васильев А.Е. Физиологически активные полимеры. — Москва: Химия, 1986. — 296 с.

- 85) James N.R. et al. Polyurethanes with radiopaque properties // *Biomaterials*. — 2006. — Vol. 27, № 2. — P. 160–166. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.05.099>.
- 86) Ma Z. et al. Biodegradable polyurethane ureas with variable polyester or polycarbonate soft segments: effects of crystallinity, molecular weight, and composition on mechanical properties // *Biomacromolecules*. — 2011. — Vol. 12, № 9. — P. 3265–3274. <https://doi.org/10.1021/bm2007218>.
- 87) Pereira M.J. et al. A highly tunable biocompatible and multifunctional biodegradable elastomer // *Advanced materials*. — 2013. — Vol. 25, № 8. — P. 1209–1215. <https://doi.org/10.1002/adma.201203824>.
- 88) Howard G.T. Biodegradation of polyurethane: A review // *International Biodeterioration & Biodegradation*. — 2002. — Vol. 49. — P. 245–252. [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(02\)00051-3](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(02)00051-3).
- 89) Осоргина И.В. и др. Mammary prostheses with polyurethane shell // *Polymer Science*. — 1998. — Vol. 25, № 4. — P. 81–84.
- 90) Santere J.P. et al. Understanding the biodegradation of polyurethanes: from classical implants to tissue engineering materials // *Biomaterials*. — 2005. — Vol. 26(35). — P. 7457–7470. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.05.079>.
- 91) Chu P.K. Plasma-treated biomaterials // *IEEE Trans. Plasma Sci.* — 2007. — Vol. 35, № 2. — P. 181–187.
- 92) Jagielski J. et al. Ion implantation for surface modification of biomaterials // *Surface & Coatings Technology*. — 2006. — Vol. 200. — P. 6355–6361.
- 93) Kubova O. et al. Biocompatibility of carbon layer on polymer // *Mater Sci+ Forum*. — 2005. — Vol. 482. — P. 247–250.
- 94) Arefi F. et al. Plasma polymerization and surface treatment of polymers // *Pure and Applied Chemistry*. — 1992. — Vol. 64, № 5. — P. 715–723. DOI: 10.1351/pac199264050715.

- 95) Behnisch J. et al. Controlled Functionalization of Polymer Surfaces by Low Pressure Plasma Treatment // International Journal of Polymeric Materials. — 1994. — Vol. 23, № 3-4. — P. 215-224. DOI: 10.1080/00914039408029333.
- 96) Denchai A. et al. Cellular Response to Surface Morphology: Electrospinning and Computational Modeling // Frontiers in bioengineering and biotechnology. — 2018. — Vol. 6. — 155 p. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2018.00155>.
- 97) Nedela O., Svorcik V. Surface Modification of Polymer Substrates for Biomedical Applications // Materials. — 2017. — Vol. 10, № 10. — 1115 p. <https://doi.org/10.3390/ma10101115>.
- 98) Kondyurina I. et al. Cell growing on ion implanted polytetrafluorethylene // Applied Surface Science. — 2014. — Vol. 314. — P. 670-678. 10.1016/j.apsusc.2014.07.057.
- 99) Bacakova L. et al. Adhesion and proliferation of cultured human aortic smooth muscle cells on polystyrene implanted with N+N+, F+F+ and Ar+Ar+ ions: correlation with polymer surface polarity and carbonization // Biomaterials. — 1996. — Vol. 17, № 11. — P. 1121–1126. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(96\)85914-x](https://doi.org/10.1016/0142-9612(96)85914-x).
- 100) Lee J.S. et al. Selective adhesion and proliferation of cells on ion-implanted polymer domains // Biomaterials. — 1993. — Vol. 14, № 12. — P. 958–960. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(93\)90139-s](https://doi.org/10.1016/0142-9612(93)90139-s).
- 101) Sioshansi P., Ferguson D.E. Ion Implantation for Improving the Performance of Biomaterials // Materials Technology. — 1993. — Vol. 8, № 1-2. — P. 30-33. DOI: 10.1080/10667857.1993.11784930.
- 102) Парфенов И.П. и др. Изучение биосовместимости сетчатых эндопротезов с наноразмерным алмазоподобным углеродным покрытием для пластики дефектов передней брюшной стенки // Актуальные проблемы медицины. — 2011. — Т. 16, № 22 (117). — С. 195-201.

- 103) Lee J.W. et al. Plasma polymerization and rhBMP-2 immobilization on porous high density polyethylene for osteoinduction // International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery. — 2015. — Vol. 44. — P. e252. DOI: 10.1016/j.ijom.2015.08.208.
- 104) Al Maruf D.S.A. et al. Evaluation of osseointegration of plasma treated polyaryletherketone maxillofacial implants // Scientific Reports. — 2025. — Vol. 15. — 1895. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-80335-z>.
- 105) Begishev V. et al. Modification of polyurethane endoprosthetics surface by pulse ion beam // Proc. of 12th Intern. Conf. on High-Power Particle Beams. Haifa, Israel. — 1998. — Vol. 2. — P. 997–1000.
- 106) Kondyurina I. et al. Plasma mediated protein immobilisation enhances the vascular compatibility of polyurethane with tissue matched mechanical properties // Biomedical materials (Bristol, England). — 2017. — Vol. 12, № 4. — 045002. <https://doi.org/10.1088/1748-605X/aa6eb6>.
- 107) Kondyurina I.; Kondyurin A. Foreign Body Reaction (Immune Response) for Artificial Implants Can Be Avoided: An Example of Polyurethane in Mice for 1Week // Journal of Functional Biomaterials. — 2023. — Vol. 14. — 432. <https://doi.org/10.3390/jfb14080432>.
- 108) Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition / ed. by A. Anders. — New York, NY, USA : John Wiley & Sons, 2000. — ISBN 0-471-24698-0.
- 109) Vyatkin A.F. et al. Development of ion implantation equipment in the USSR // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. — 1991. — Vol. 55, № 1-4. — P. 386-392. DOI: 10.1016/0168-583x(91)96199-u.
- 110) Ремнев Г.Е. и др. Источники мощных ионных пучков для практического применения // Известия вузов. Физика. — 1998. — № 4 (приложение). — С.92-110.
- 111) Remnev G.E. et al. High Intensity Pulsed Ion Beam Sources and Their Industrial Applications // Surf. And Coatings Technol. — 1999. — Vol. 114. — P. 206–212.

- 112) Zhao W.J. et al. Intense pulsed ion beam sources for industrial applications // Rev. Sci. Instrum. — 2000. — Vol. 71 (2). — P. 1045–1048. <https://doi.org/10.1063/1.1150382>.
- 113) Ion Implantation: Equipment and Techniques / ed. by H. Ryssel and H. Glawischnig. — Berlin : Springer-Verlag, 1983. — 31 p. — (Springer Series in Electrophysics ; vol. 11).
- 114) Li L.H. et al. Evaporation-glow discharge hybrid source for plasma immersion ion implantation // Surface and Coatings Technology. — 2004. — Vol. 186, Issues 1-2. — P. 165-169. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.04.025>.
- 115) Li L., Chu P.K. Effects of electron-focusing electric field upon enhanced glow discharge plasma ion implantation // Surface and Coatings Technology. — 2007. — Vol. 201, Issue 15. — P. 6516-6519. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.09.107>.
- 116) Li L.H. et al. Hybrid evaporation: Glow discharge source for plasma immersion ion implantation // Rev. Sci. Instrum. — 2003. — Vol. 74 (10). — P. 4301–4304. <https://doi.org/10.1063/1.1606535>.
- 117) Юрьева А.В. Расчёт вакуумных систем: учебное пособие. — Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. — 114 с.
- 118) Якупов Р.Р. Разработка и исследование безмасляного спирального вакуумного насоса: автореферат дис. ... канд. техн. наук. — Казань, 2018. — 16 с.
- 119) Friedrich P. Ueber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz // Annalen der Physik und Chemie. — 1889. — Bd. 273, Nr. 5. — S. 69–96. [doi:10.1002/andp.18892730505](https://doi.org/10.1002/andp.18892730505).
- 120) Осоргина И.В. и др. Влияние длительной экспозиции в организме на состояние полиуретановых оболочек маммапротезов // Медицинская техника. — 2016. — № 1. — С. 45-49.

- 121) Пейнтер П. Теория колебательной спектроскопии: прил. к полимер. материалам / П. Пейнтер, М. Коулмен, Дж. Дженнигс ; пер. с англ. ; под ред. Н. С. Ениколопова, Э. Ф. Олейника. — М. : Мир, 1986. — 580 с.
- 122) Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Phys. Rev. B.* — 2000. — Vol. 61. — P. 14095.
- 123) Ferrari A.C., Basko D.M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene // *Nature Nanotechnology.* — 2013. — Vol. 8. — P. 235–246.
- 124) Jenkins F. A. *Fundamentals of Optics* / F. A. Jenkins, H. E. White. — 4th ed. — New York : McGraw-Hill, 1981. — 750 p.
- 125) Kondyurin A. et al. Etching and structural changes of polystyrene films during plasma immersion ion implantation from argon plasma // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* — 2006. — Vol. 251. — P. 413-418. 10.1016/j.nimb.2006.06.027.
- 126) Wilson W.D., Haggmark L.G., Biersack J.P. Calculations of nuclear stopping, ranges, and straggling in the low-energy region // *Phys. Rev. B.* — 1977. — Vol. 15. — P. 2458.
- 127) Robinson M. T. *Sputtering by Particle Bombardment, I* / ed. by R. Behrisch. — Berlin ; Heidelberg : Springer, 198 p.
- 128) Рыбин Б.М. и др. Определение физических показателей полимеров для деревообработки по аддитивным функциям групповых вкладов химических структурных звеньев // *Вестник МГУЛ – Лесной вестник.* — 2018. — Т. 22, № 2. — С. 68–75.
- 129) Рэнби Б. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров / Б. Рэнби, Я. Рабек ; перевод с англ. В. Б. Иванова ; под ред. Н. М. Эмануэля. — Москва : Мир, 1978. — 675 с.
- 130) Gambino R.J., Thompson J.A. Spin resonance spectroscopy of amorphous carbon films // *Solid State Communications.* — 1980. — Vol. 34, № 1. — P. 15–18.

- 131) Fabisiak K. et al. RF Plasma deposited amorphous carbon films electronic and optical properties // Journal of Non-Crystalline Solids. — 1988. — Vol. 99, № 1. — P. 12–22.
- 132) Fusco G. et al. Paramagnetic centres in tetrahedral amorphous carbon // Diamond and Related Materials. — 1997. — Vol. 6, № 5–7. — P. 783–786.
- 133) Barklie R.C. Characterisation of defects in amorphous carbon by electron paramagnetic resonance // Diamond and Related Materials. — 2001. — Vol. 10, № 2. — P. 174–181.
- 134) Viana G.A. et al. ESR investigation of graphite-like amorphous carbon films revealing itinerant states as the ones responsible for the signal // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2008. — Vol. 354, № 19–25. — P. 2135–2137.
- 135) Kosobrodova E.A. et al. Free radical kinetics in a plasma immersion ion implanted polystyrene: Theory and experiment // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. — 2012. — Vol. 280. — P. 26–35.
- 136) Kosobrodova E. et al. Kinetics of post-treatment structural transformations of nitrogen plasma ion immersion implanted polystyrene // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. — 2013. — Vol. 304. — P. 57–66.
- 137) Mesyats G. et al. Adhesion of Polytetrafluorethylene modified by an ion beam // Vacuum. — 1999. — Vol. 52. — P. 285–289.
- 138) Kondyurin A., Bilek M. Etching and structure changes in PMMA coating under argon plasma immersion ion implantation // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. — 2011. — Vol. 269. — P. 1361–1369.
- 139) Kosobrodova E. et al. Optical properties and oxidation of carbonized and cross-linked structures formed in polycarbonate by plasma immersion ion implantation // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. — 2014. — Vol. 329. — P. 52–63.
- 140) Kaelble D.H. Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids // J. Adhesion. — 1970. — Vol. 2. — P. 66–81.

- 141) Rabel W. Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren // *Farbe und Lack*. — 1971. — Vol. 77,10. — P. 997-1005.
- 142) Злобовская О.А. и др. Инфракрасный флуоресцентный белок irfp как акцептор для резонансного переноса энергии возбуждения // *Биоорганическая химия*. — 2015. — Т. 41, № 3. — С. 299–304.
- 143) Gan B.K. et al. Comparison of protein surface attachment on untreated and plasma immersion ion implantation treated polystyrene: protein Islands and carpet // *Langmuir*. — 2007. — Vol. 23, № 5. — P. 2741–2746.
- 144) Kong J., Yu S. Fourier transform infrared spectroscopic analysis of protein secondary structures // *Acta biochimica et biophysica Sinica*. — 2007. — Vol. 39, № 8. — P. 549–559. <https://doi.org/10.1111/j.1745-7270.2007.00320.x>.
- 145) Besley N.A. Computing protein infrared spectroscopy with quantum chemistry // *Philosophical transactions. Series A*. — 2007. — Vol. 365, № 1861. — P. 2799–2812. <https://doi.org/10.1098/rsta.2007.0018>.
- 146) Alexander Maurer, Geoffrey Lee, Changes in the amide I FT-IR bands of poly-l-lysine on spray-drying from α -helix, β -sheet or random coil conformations // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. — 2006. — Vol. 62, Issue 2. — P. 131-142. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2005.08.005>.
- 147) Demirdöven N. et al. Two-dimensional infrared spectroscopy of antiparallel beta-sheet secondary structure // *J Am Chem Soc*. — 2004. — Vol. 126, № 25. — P. 7981-90. doi: 10.1021/ja049811j.