

На правах рукописи



**ЩУР ПАВЕЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ**

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА  
ПРОЦЕССОВ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ  
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ  
СМЕСЕЙ ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ**

Специальность

2.6.17. «Материаловедение» (технические науки)

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Москва, 2022 г.

Работа выполнена на кафедре «Радиоэлектроника, телекоммуникаций и нанотехнологии» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: – доктор технических наук, профессор  
**Елинсон Вера Матвеевна**

Официальные оппоненты: – **Васильева Татьяна Михайловна**,  
доктор технических наук, доцент,  
ФГАОУ ВО «Московский физико-технический  
институт (национальный исследовательский  
университет)», профессор

– **Смирнов Сергей Александрович**,  
кандидат химических наук, доцент,  
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный  
химико-технологический университет»,  
заведующий кафедрой

Ведущее предприятие: – ФГБОУ ВО «Московский государственный  
технический университет имени Н.Э.Баумана  
(национальный исследовательский  
университет)», г. Москва

Защита диссертации состоится 22 декабря 2022 года в 16:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.327.04 (Д 212.125.15) в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3., ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой Светлане Владимировне и по электронной почте skvortsovasv@mai.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте <https://mai.ru/upload/iblock/7d6/uk6zxeux0w3a39zek517bnr80so3x0t4/Dissertatsiya-SHCHur-P.A..pdf>

Автореферат разослан « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2022г.

Ученый секретарь  
диссертационного Совета



Скворцова С.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Полимерные материалы широко используются в различных областях науки и техники: микроэлектронике, политронике, радиотехнике, медицине, авиации и космонавтике и др. Безотказность и продолжительность сроков службы полимерных материалов определяется не только их техническими и эксплуатационными свойствами, но и стойкостью к воздействию природных факторов. В процессе эксплуатации на полимерные материалы отрицательно влияет окружающая среда, что приводит к изменению их характеристик. Одним из наиболее значимых факторов является биологическая деструкция (биодеструкция), на долю которой приходится более 20% всех поврежденных материалов.

Основными биологическими агентами, осуществляющими биодеструкцию, являются микроорганизмы: плесневые грибы и бактерии. При успешной адгезии к поверхности полимера они образуют биопленки. В зависимости от области использования полимера это приводит к ряду трудноизлечимых хронических заболеваний, микротрещинам на поверхности, короткому замыканию, разгерметизации, а также к полному выходу из строя изделия из полимерного материала.

Указанные обстоятельства определяют **актуальность работы** по созданию антиадгезионных по отношению к микроорганизмам покрытий на основе фторуглеродных плёнок и разработке технологии их нанесения. Изучение стойкости полимерных материалов к биоповреждению и разработка методов создания биологически устойчивых материалов является важной научно-технической проблемой.

Разработка и использование технологии нанесения наноструктурированных антиадгезионных покрытий, полученных с использованием ионно-плазменной технологии при пониженном давлении ( $10^{-3} \div 10^{-5}$  мм рт.ст.), будет способствовать увеличению надежности и сроков службы, а также расширению области использования полимеров.

Плазмообразующие смеси  $\text{CF}_4$  (тетрафторметан) +  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  (циклогексан) и  $\text{C}_4\text{F}_8$  (октафторциклобутан) +  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  представляют большой интерес для формирования защитных наноструктурированных антиадгезионных покрытий на основе фторуглеродных пленок при пониженном давлении. Плазмообразующие смеси содержат компоненты, которые могут обеспечить нанесение и травление пленок, а также позволяют управлять содержанием фтора в растущей фторуглеродной пленке при регулировании содержания фторсодержащего компонента ( $\text{CF}_4$  или  $\text{C}_4\text{F}_8$ ). При использовании указанных

смесей существует область «переходных» процессов между процессами нанесения фторуглеродных пленок и процессами их травления, в которой происходят оба этих процесса. Формирование покрытий в области «переходных» процессов позволяет придавать новые защитные свойства поверхности, а именно антиадгезионные свойства по отношению к микроорганизмам (в частности *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* и др.) и грибным ассоциациям (*Candida albicans*).

Важным условием успешного использования защитных покрытий является отсутствие ухудшения функциональных параметров исходной подложки, а именно изменения внешнего вида и оптических свойств при использовании защитных покрытий в политронике и на декоративных материалах, а также появления токсичности при формировании покрытий в медицинских целях.

Наноструктурированные фторуглеродные пленки, не обладающие адгезией по отношению к микроорганизмам, являются наиболее перспективными защитными покрытиями, но механизм их воздействия на микробиологические агенты еще недостаточно изучен.

Поскольку известно, что основными факторами, влияющими на адгезию микроорганизмов, являются рельеф поверхности, её химический состав и поверхностный заряд, то принципиальным вопросом является установление степени влияния данных факторов на антиадгезионные свойства сформированных фторуглеродных покрытий.

**Целью работы** является исследование и разработка процесса нанесения защитных наноструктурированных антиадгезионных покрытий на поверхности полимерных материалов методами ионно-плазменной технологии с использованием различных фторуглеродных газовых смесей при пониженном давлении, а также исследование влияния свойств поверхности фторуглеродных покрытий (рельефа, химического состава и поверхностного заряда) на антиадгезионные свойства по отношению к микроорганизмам.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1) Разработать базовые основы технологического процесса нанесения защитных наноструктурированных антиадгезионных покрытий на поверхности различных полимерных материалов методами ионно-плазменной технологии с использованием различных фторуглеродных газовых смесей при пониженном давлении.

2) Исследовать рельеф антиадгезионных фторуглеродных покрытий, сформированных на поверхности модельных полимерных материалов методами ионно-плазменной технологии при пониженном давлении в

зависимости от состава газовых смесей ( $\text{CF}_4+\text{C}_6\text{H}_{12}$  и  $\text{C}_4\text{F}_8+\text{C}_6\text{H}_{12}$ ).

3) Исследовать химический состав антиадгезионных фторуглеродных покрытий, сформированных на поверхности модельных полимерных материалов методами ионно-плазменной технологии при пониженном давлении в зависимости от состава фторсодержащих газовых смесей.

4) Исследовать влияние величины поверхностного заряда на антиадгезионные свойства фторуглеродных покрытий, сформированных на поверхности модельных полимерных материалов методами ионно-плазменной технологии в зависимости от состава фторсодержащих газовых смесей, а также провести исследование изменения его величины от времени.

5) Провести исследование антимикробных свойств и грибостойкости фторуглеродных покрытий, сформированных на поверхности модельных полимерных материалов методами ионно-плазменной технологии при пониженном давлении в зависимости от состава фторсодержащих газовых смесей, а также сохранения этих свойств течение длительного времени.

6) Определить степень влияния на антимикробные свойства и грибостойкость параметров рельефа, химического состава поверхности и величины поверхностного заряда при формировании покрытий на различных полимерных материалах, а также при использовании различных фторуглеродных газовых смесей при пониженном давлении.

7) Провести исследование токсичности полученных фторуглеродных покрытий по отношению к лейкоцитам и эритроцитам.

Данная работа позволяет приблизиться к объяснению принципа действия антимикробных покрытий, в частности антиадгезионных покрытий по отношению к микроорганизмам. Такие покрытия позволяют исключить первую стадию колонизации микроорганизмами покрытия, а именно лишить единичные клетки возможности адгезироваться к поверхности, что впоследствии не позволит формировать биоплёнки на полимерных материалах и предотвратит протекание процессов биодеструкции.

#### **Научная новизна работы:**

1. Установлено, что фторуглеродная плазма для формирования самоорганизующейся матрицы с периодической структурой на поверхности модельных полимерных материалов (ПЭТФ, ПС, ПТФЭ) должна иметь пики излучения интенсивностью более 5000 относительных единиц на длинах волн 426 нм, 429 нм, 486 нм, 656 нм для газовой смеси  $\text{CF}_4+\text{C}_6\text{H}_{12}$  и более 3500 относительных единиц при использовании газовой смеси  $\text{C}_4\text{F}_8+\text{C}_6\text{H}_{12}$  для обеспечения антиадгезионных свойств по отношению к микроорганизмам.

2. Доказано, что для обеспечения длительного сохранения антиадгезионных свойств (более 12 месяцев) на поверхности полимерных материалов необходимо формировать фторуглеродные плёнки при использовании газовых смесей  $\text{CF}_4+\text{C}_6\text{H}_{12}$  и  $\text{C}_4\text{F}_8+\text{C}_6\text{H}_{12}$  только в области «переходных» процессов, в которой активно конкурируют процессы нанесения и травления покрытия при содержании фторсодержащего компонента в плазме от 30% до 60%.

3. Установлено, что для обеспечения антиадгезионных свойств на поверхности полимерных материалов, модифицированных фторуглеродными плёнками при использовании газовых смесей  $\text{CF}_4+\text{C}_6\text{H}_{12}$  и  $\text{C}_4\text{F}_8+\text{C}_6\text{H}_{12}$ , необходимо создать рельеф поверхности с периодической структурой и расстоянием между пиками неоднородности от 180 нм до 250 нм, а также определенным химическим составом и поверхностным зарядом. Например, для ПЭТФ, модифицированного с помощью газовой смеси  $\text{CF}_4+\text{C}_6\text{H}_{12}$  необходимы следующие параметры: содержание фтора на поверхности - более 28%, поверхностный заряд – менее  $-0,1 \text{ мкКл/м}^2$  и краевой угол смачивания более  $90^\circ$ .

4. Доказано, что динамический поверхностный заряд влияет на антиадгезионные свойства до момента его стекания или перераспределения в объеме системы «покрытие-полимер», которое происходит через 7 дней после формирования покрытия. На дальнейшее сохранение антиадгезионных свойств влияет совокупность статических факторов: рельефа и химического состава поверхности.

### **Теоретическая и практическая значимость:**

1. Доказано, что антиадгезионные свойства поверхности модифицированных полимерных материалов (ПЭТФ, ПС, ПТФЭ), которые лишают микроорганизмы возможности образовывать биопленки, сохраняются на протяжении более 12 месяцев, что связано с угнетением микроорганизмов с помощью периодической структуры рельефа и повышенного содержания фтора на поверхности.

2. Разработаны и апробированы базовые основы технологического процесса создания наноструктурированных антиадгезионных по отношению к микроорганизмам фторуглеродных покрытий при использовании различных фторсодержащих компонентов ( $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_4\text{F}_8$ ) на полимерных материалах (ПЭТФ, ПС, ПТФЭ) с заданными параметрами рельефа, химическим составом и поверхностным зарядом. Толщина сформированных фторуглеродных покрытий составляет от 40 нм до 160 нм в зависимости от содержания фторсодержащего компонента в плазмообразующей смеси. Установлено отсутствие токсичности

антиадгезионных фторуглеродных покрытий по отношению к клеткам человека (лейкоцитам, эритроцитам), что обеспечивает перспективность и безопасность их использования в различных медицинских применениях (импланты, катетеры, лабораторная посуда и др.), в микроэлектронике (для защиты печатных плат), в пищевой промышленности (в качестве упаковочного материала) и т.п.

3. Разработаны и апробированы методы контроля *in situ* и *ex situ* технологии нанесения антиадгезионных покрытий с помощью оптической спектроскопии, которые позволяют с высокой точностью определить наличие антиадгезионных свойств у формируемых и сформированных фторуглеродных покрытий на поверхности полимерных материалов.

4. Результатами диссертационной работы заинтересованы ООО «Ува-Молоко» (п. Ува) и Союз потребительских обществ Удмуртской Республики «УДМУРТПОТРЕБСОЮЗ» (г. Ижевск), что подтверждается письмами о заинтересованности в реализации совместного проекта по созданию «активной» упаковки на основе фторуглеродных покрытий для увеличения сроков хранения продуктов питания.

#### **Методология и методы исследования**

Для изучения свойств полученных фторуглеродных покрытий на полимерных материалах были использованы современные методы исследования: метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) для исследования рельефа поверхности, метод «сидячей» капли для исследования краевого угла смачивания, электростатические свойства полимерных пленок в электретьном состоянии (поверхностный заряд) были исследованы по ГОСТ 25209-82 «Пластмассы и пленки полимерные. Методы определения поверхностных зарядов электретьтов», метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) для исследования химического состава, для исследования антимикробных свойств и грибостойкости была использована методика МУК 4.2.2942-11 совместно с ГБУЗ МО МОНИКИ им. М.Ф. Владимирского, а также ГОСТ 9.049 – 91 «Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов».

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. На основании проведенных исследований доказано, что, изменяя свойства поверхности фторуглеродных покрытий (рельефа, химического состава и поверхностного заряда) можно снижать адгезию микроорганизмов к поверхности.

Определены степени влияния параметров поверхности полимерных материалов, модифицированных фторуглеродными наноструктурированными покрытиями, сформированными методами ионно-плазменной технологии при

пониженном давлении при использовании плазмообразующих смесей  $CF_4+C_6H_{12}$  и  $C_4F_8+C_6H_{12}$ , на антиадгезионные свойства покрытий по отношению к микроорганизмам. Поверхностный заряд действует в течение 7 суток, параметры рельефа покрытия и его химический состав (содержание фтора) действуют в течение 12 месяцев и более в зависимости от условий эксплуатации.

2. Определены основные характеристики фторуглеродной плазмы, которые способствуют формированию антиадгезионных покрытий. Фторсодержащего компонента в плазме должно быть от 30% до 60%, что обеспечивает активную конкуренцию процессов нанесения и травления растущего покрытия. Контроль подтверждается наличием пиков излучения плазмы с интенсивностью более 5000 относительных единиц на длинах волн 426 нм, 429 нм, 486 нм, 656 нм для газовой смеси  $CF_4+C_6H_{12}$  и более 3500 относительных единиц для газовой смеси  $C_4F_8+C_6H_{12}$ .

3. Исследованы следующие свойства полимерных материалов, модифицированных фторуглеродными покрытиями:

- параметры рельефа поверхности ПЭТФ и ПС, модифицированных фторуглеродными плёнками (среднеквадратическое отклонение шероховатости, средняя высота пиков неоднородности, расстояние между пиками неоднородности);
- смачивание поверхности ПЭТФ и ПС, модифицированных фторуглеродными плёнками (краевой угол смачивания);
- поверхностный заряд ПЭТФ, ПС и ПТФЭ, модифицированных фторуглеродными плёнками (изменение поверхностного заряда с течением времени, зависимость заряда от состава плазмообразующей смеси);
- химический состав поверхности ПЭТФ и ПТФЭ, модифицированных фторуглеродными плёнками (средневесовое содержание фтора);
- оптические характеристики ПЭТФ и ПС, модифицированных фторуглеродными плёнками (пропускание, отражение, поглощение);
- токсичность по отношению к клеткам (фагоцитарная активность - по отношению к лейкоцитам; активность по отношению к эритроцитам);
- антимикробные свойства и грибостойкость ПЭТФ, ПС и ПТФЭ, модифицированных фторуглеродными плёнками.

### **Степень достоверности результатов**

Достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием аттестованных методик измерений и поверенных средств измерений, входящих в Государственный реестр средств измерений.



### **Апробация результатов работы**

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на 36 международных и всероссийских конференциях, выставках и симпозиумах: XIII и XIV международная конференция «Высокие медицинские технологии XXI века» (Испания, Бенидорм, 2014, 2015); IV Всероссийская научная конференция «Актуальные вопросы биомедицинской инженерии» (Саратов, 2014); X - XVI Международные конференции «Вакуумная техника, материалы и технологии» - «ВакуумТэхЭкспо» (Москва, 2015-2022); XXVIII Международный симпозиум «Тонкие пленки в электронике» (Москва, 2016); XXII, XXV, XXVI и XXVII научно-технические конференции «Вакуумная наука и техника» (Феодосия, Судак, 2015, 2018, 2019, 2021); XIV-XVII Международные конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, 2016, 2018, 2019, 2020); XLI - XLVII международные молодежные научные конференции «Гагаринские чтения» (Москва, 2015-2021); XII, XIV международные научные конференции «Пленки и покрытия» (Санкт-Петербург, 2015, 2019); 7-th International Symposium on Nonequilibrium Processes, Plasma, Combustion, and Atmospheric Phenomena «NEPCAP 2016» (Сочи, 2016); VII Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2017» (Москва, 2017); 10-я научно-техническая школа-семинар «Аэрокосмическая декада» (Крым, 2017); III Общероссийская молодежная научно-техническая конференция «СТАРТ – 2017» (Санкт-Петербург, 2017); XI «Национальная научно-техническая конференция» - «Инженеры будущего» (Москва, 2021); 20-я Международная конференция «Авиация и космонавтика» (Москва, 2021).

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 66 научных работ, из них 7 в изданиях, входящих в перечень ВАК, 12 статей опубликованы в журналах, включенных в международные системы цитирования.

### **Структура и объем работы**

Диссертация изложена на 164 страницах машинописного текста, содержит 68 рисунков и 26 таблиц. Работа состоит из введения, 5-ти глав, заключения и списка литературы из 217 наименований.

### **Личный вклад автора**

Личным вкладом соискателя является получение следующих результатов, изложенных в диссертации:

- проведение анализа современного состояния исследований в области формирования защитных покрытий и модификации поверхности с целью увеличения стойкости к биодеструкции полимерных материалов;

- формирование наноструктурированных антиадгезионных покрытий на основе фторуглеродных пленок с помощью ионно-плазменного модифицирования поверхности полимеров при пониженном давлении;
- проведение исследований рельефа и химического состава поверхности, поверхностного заряда, оптических характеристик фторуглеродных покрытий на полимерах и описание результатов;
- разработка базовых основ технологии формирования антиадгезионных фторуглеродных покрытий на полимерных материалах с помощью фторуглеродных плазмообразующих смесей при пониженном давлении;
- разработка и апробирование методов контроля *in situ* и *ex situ* антиадгезионных свойств формируемых и сформированных покрытий;
- анализ результатов исследования свойств полученных покрытий.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность выбранной темы диссертационной работы, определены цель и задачи исследования, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы и основные научные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** проведён анализ современных технологий защиты полимерных материалов от воздействия окружающей среды, в частности от биодеструкции. Показаны основные стадии развития биопленок и последствия их формирования. Установлены основные факторы, влияющие на адгезию микроорганизмов.

Рассмотрены основные методы борьбы с биоплёнками, которые являются причиной биодеструкции, до их образования и после. Проанализированы различные технологии создания антимикробных и антиадгезионных по отношению к микроорганизмам покрытий. Отмечены перспективы использования антиадгезионных фторсодержащих покрытий, которые предотвращают процесс биодеструкции.

Сформулированы цель и задачи работы.

Во **второй главе** рассматриваются свойства модельных полимерных материалов, описан технологический процесса формирования фторуглеродных покрытий и методы исследования их свойств.

В качестве подложек для формирования антиадгезионных фторуглеродных покрытий были использованы следующие материалы: полиэтилентерефталат (ПЭТФ) марки «ПЭТ-Э» (ГОСТ 24234-80) толщиной 30 мкм; полистирол (ПС) марки «ПСМ 115» (ГОСТ 20282-86) толщиной 1000 мкм,

политетрафторэтилен (ПТФЭ) марки «ПН» из фторопласта-4 (ГОСТ 10007-80) толщиной 60 мкм.

Формирование фторуглеродных покрытий толщиной от 40 нм до 160 нм проводилось на вакуумной установке УВН-71-ПЗ (рис. 1), оснащенной двумя источниками ионов (ИИ-4-0,15). С помощью одного источника производилась обработка поверхности потоком ионов  $CF_4$ , с помощью второго – нанесение фторуглеродной пленки нанометровой толщины с различным содержанием фторсодержащего компонента  $CF_4$  или  $C_4F_8$  в плазмообразующих смесях  $CF_4+C_6H_{12}$  и  $C_4F_8+C_6H_{12}$  соответственно. При содержании фторсодержащего компонента от 30% до 60% в обеих плазмообразующих смесях наблюдается область «переходных» процессов, в которой происходят конкурирующие процессы нанесения и травления.

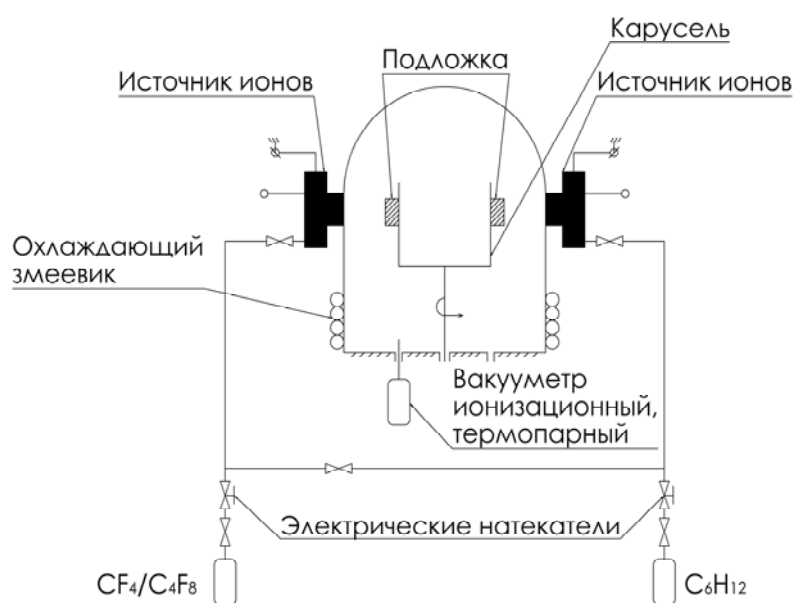


Рисунок 1. Принципиальная схема подколпачного устройства вакуумной установки с двумя ионными источниками ИИ-4-0,15

Исследование толщины покрытий проводилось при помощи микроинтерферометра МИИ-4. Измерение параметров рельефа поверхности проводилось с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver Next производства NT MDT (г. Зеленоград) с АСМ головкой в полуконтактном режиме. Метод «сидячей» капли был использован для исследования краевого угла смачивания (КУС). Электростатические свойства полимерных пленок в электретоном состоянии (поверхностный заряд) были исследованы по ГОСТ 25209-82 «Пластмассы и пленки полимерные. Методы определения поверхностных зарядов электретов» с помощью прибора ИПЭП-1. Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) был использован для исследования химического состава (содержания фтора) поверхности.

Исследование оптических характеристик полимерных материалов, модифицированных фторуглеродными плёнками, проводилось на спектрофотометре CARY-5000 (UV-VIS-NIR) с приставкой диффузного (полного) отражения производства Agilent technologies (США). Для исследования антимикробных свойств и грибостойкости была использована методика МУК 4.2.2942-11 совместно с ГБУЗ МО МОНИКИ им. М.Ф. Владимирского, а также проведены исследования по ГОСТ 9.049 – 91 «Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов».

**Третья глава** посвящена разработке процесса формирования антиадгезионных покрытий при использовании двухкомпонентных фторсодержащих газовых смесей. Установлено, что при использовании газовой смеси  $C_4F_8+C_6H_{12}$  наблюдается область «переходных» процессов при содержании фторсодержащего компонента от 30% до 60%, как и при использовании смеси  $CF_4+C_6H_{12}$ . Данная область сопровождается увеличением скорости роста покрытия на подложке, а также значительным изменением радикалов в плазме при формировании покрытия.

С целью определения наличия антиадгезионных свойств у сформированной поверхности были использованы методы *in situ*, которые подразумевают исследование излучения плазмы с помощью оптической спектроскопии в условиях «переходных» процессов, а также методы *ex situ*, при которых проводилось исследование оптических характеристик покрытий (в частности оптического пропускания), модифицированных фторуглеродными плёнками полимерных материалов.

Процесс исследования состава плазмы *in situ* при изменении соотношения газов в плазмообразующих смесях  $CF_4+C_6H_{12}$  и  $C_4F_8+C_6H_{12}$  проводился с помощью малогабаритного оптоволоконного спектрометра Ocean Optics USB4000, направленного через смотровое окно вакуумной камеры на ионный пучок, исходящий из источника ионов ИИ-4-0,15. Обнаружено, что при добавлении фторсодержащего компонента  $CF_4$  в плазмообразующую смесь  $CF_4+C_6H_{12}$  происходит увеличение интенсивности излучения плазмы с 4000 относительных единиц (о.е.) до 7500 о.е. на длине волны 429 нм, что соответствует увеличению содержания радикалов СН в плазме. При этом возникает новый пик интенсивностью более 5000 о.е. на длине волны 426 нм, который соответствует радикалу CF (рис. 2). Данный факт подтверждает наличие «переходных» процессов в плазмообразующей смеси.

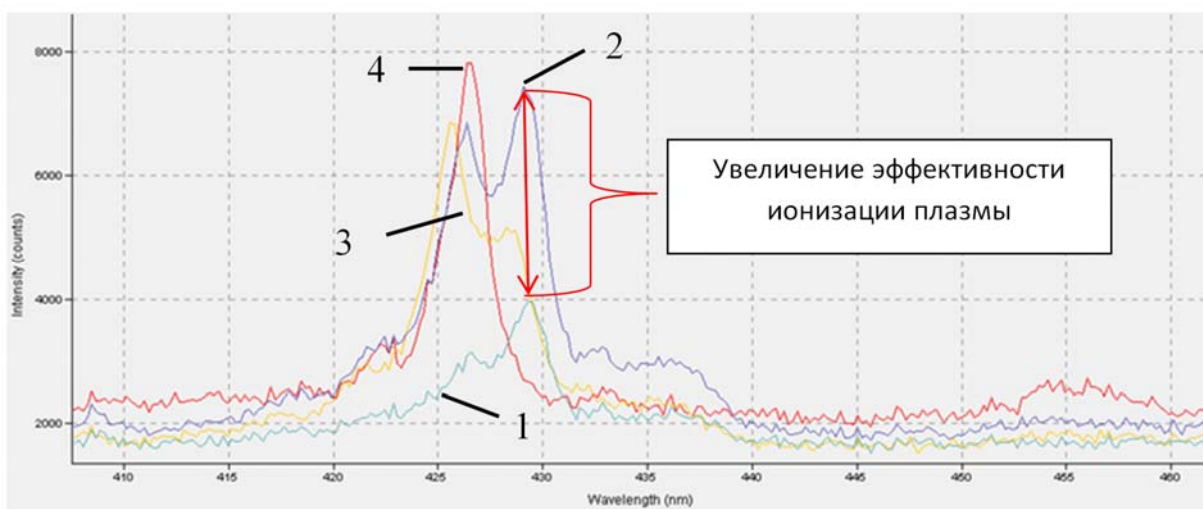


Рисунок 2. Интенсивность излучения плазмы  $CF_4+C_6H_{12}$  при изменении соотношений её компонентов в диапазоне длин волн 410-460 нм, где 1 –  $CF_4$  (0%); 2 –  $CF_4$  (40%); 3 –  $CF_4$  (60%); 4 –  $CF_4$  (100%)

Обнаружено, что происходит рост интенсивности излучения плазмы на длинах волн 486 нм, что соответствует увеличению содержания элемента  $H_\beta$ , и 656 нм – элемента  $H_\alpha$  (атомарный водород). Известно, что на свойства алмазоподобных покрытий большое влияние оказывает атомарный водород  $H_\alpha$ . Более того большое содержание  $H_\alpha$  и  $H_\beta$  в плазмообразующей смеси позволяет предположить их взаимодействие с  $CN$  радикалами и образование радикала  $CN_3$ , который играет доминирующую роль в формировании углеродных наностенок (УНС), так как влияет на нуклеацию вертикальных наностенок, то есть на начало роста покрытия в перпендикулярном направлении к подложке.

При исследовании плазмы  $C_4F_8+C_6H_{12}$  также была выявлена область «переходных» процессов в диапазоне длин волн 425-430 нм, в которой происходит изменение пика интенсивности на длине волны 429 нм на пик 426 нм при увеличении фторсодержащего компонента в плазмообразующей смеси.

На всем диапазоне исследования длин волн от 200 до 900 нм плазмы  $C_4F_8+C_6H_{12}$  прослеживается повышение пиков интенсивности излучения на тех же длинах волн, как и при использовании плазмы  $CF_4+C_6H_{12}$ : 426 нм –  $CF$ ; 429 нм –  $CN$ ; 486 нм –  $H_\beta$ ; 656 нм –  $H_\alpha$ , а также на длине волны 390 нм –  $CF_x$ . На длинах волн от 660 нм до 780 нм зафиксированы пики интенсивности атомарного фтора, свойственные обеим фторсодержащим газовым смесям.

У образцов фторуглеродных покрытий, сформированных на ПЭТФ при использовании плазмообразующей смеси  $CF_4+C_6H_{12}$  при максимальных пиках интенсивности излучения плазмы (более 5000 о.е) на длинах волн 426 нм, 429 нм, 486 нм и 656 нм были выявлены антиадгезионные свойства по отношению к грамположительным, грамотрицательным микроорганизмам и патогенным грибам, а у образцов, сформированных при меньших значениях интенсивности

(около 4000 о.е.) на указанных длинах волн, наличия антиадгезионных свойств не установлено. У образцов фторуглеродных покрытий, сформированных при использовании плазмообразующей смеси  $C_4F_8 + C_6H_{12}$ , проявляются антиадгезионные свойства при меньших значениях пиков интенсивности (более 3500 о.е.) на тех же длинах волн.

Метод оптического контроля *ex situ* нанесенных фторуглеродных покрытий позволяет наиболее простым способом определить покрытия, сформированные в области «переходных» процессов, которые обладают антиадгезионными свойствами по отношению к микроорганизмам на основании интегральных коэффициентов пропускания полимерных материалов, модифицированных фторуглеродными плёнками, которые для ПЭТФ и ПС находятся в диапазоне  $75,2 \div 78,1\%$  (табл. 1).

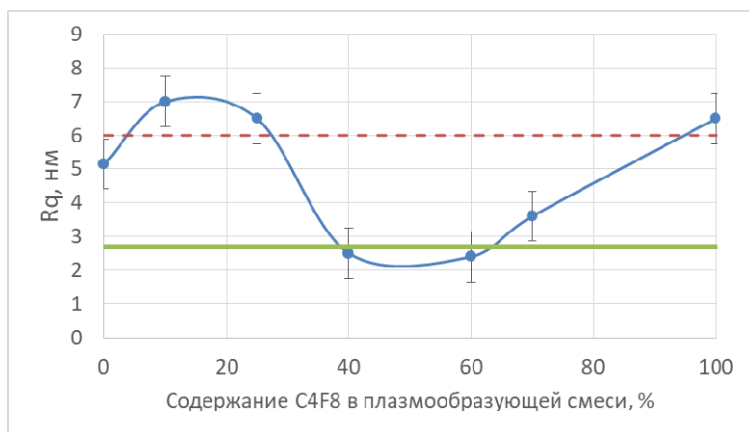
Таблица 1. Интегральные коэффициенты пропускания в видимом диапазоне длин волн (380-780 нм) ПС, модифицированного фторуглеродной плёнкой при использовании плазмообразующей смеси  $C_4F_8 + C_6H_{12}$  и внешний вид антиадгезионного покрытия на ПС

Образец	T, %
Исходный ПС	88,7
Обработка $CF_4$ , 30 мин	84,8
Обработка $CF_4$ (30 мин.) и нанесение $C_4F_8$ (0%) + $C_6H_{12}$ (100%)	40,6
Обработка $CF_4$ (30 мин.) и нанесение $C_4F_8$ (10%) + $C_6H_{12}$ (90%)	42,7
Обработка $CF_4$ (30 мин.) и нанесение $C_4F_8$ (25%) + $C_6H_{12}$ (75%)	39,2
Обработка $CF_4$ (30 мин.) и нанесение $C_4F_8$ (40%) + $C_6H_{12}$ (60%)	39,2
<b>Обработка <math>CF_4</math> (30 мин.) и нанесение <math>C_4F_8</math> (60%) + <math>C_6H_{12}</math> (40%)</b>	<b>78,1</b>
Обработка $CF_4$ (30 мин.) и нанесение $C_4F_8$ (75%) + $C_6H_{12}$ (25%)	79,9
Обработка $CF_4$ (30 мин.) и нанесение $C_4F_8$ (90%) + $C_6H_{12}$ (10%)	80,7

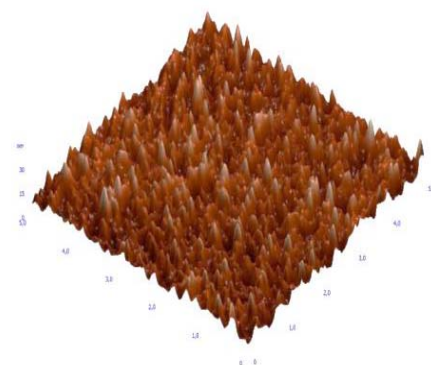


В четвертой главе приведены результаты исследования рельефа, химического состава и поверхностного заряда модельных полимерных материалов, модифицированных фторуглеродными покрытиями, а также приведены результаты исследования токсичности фторуглеродных покрытий.

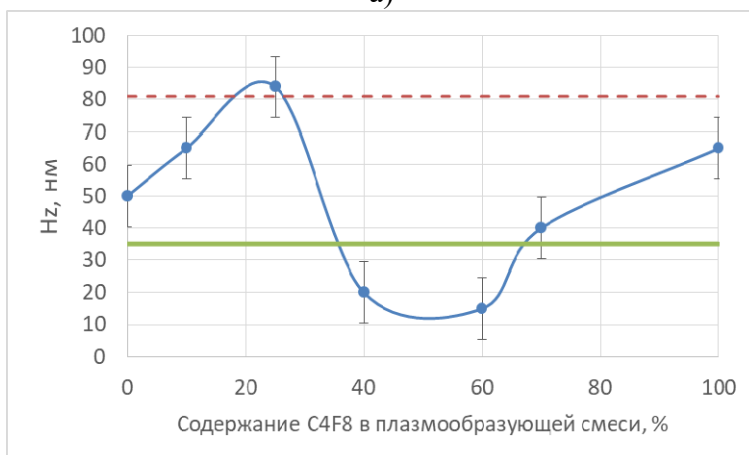
При использовании газовых смесей  $CF_4 + C_6H_{12}$  и  $C_4F_8 + C_6H_{12}$  в области «переходных» процессов на ПЭТФ и на ПС наблюдается формирование специфического рельефа с периодической структурой и расстоянием между пиками неоднородности менее 250 нм. Указанный рельеф обладает минимальными значениями  $R_q$  и  $H_z$ , а также  $D_z$  (рис. 3)



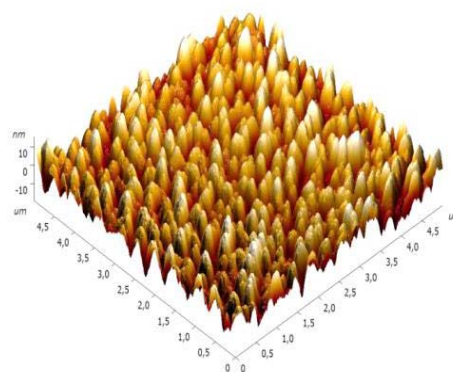
а)



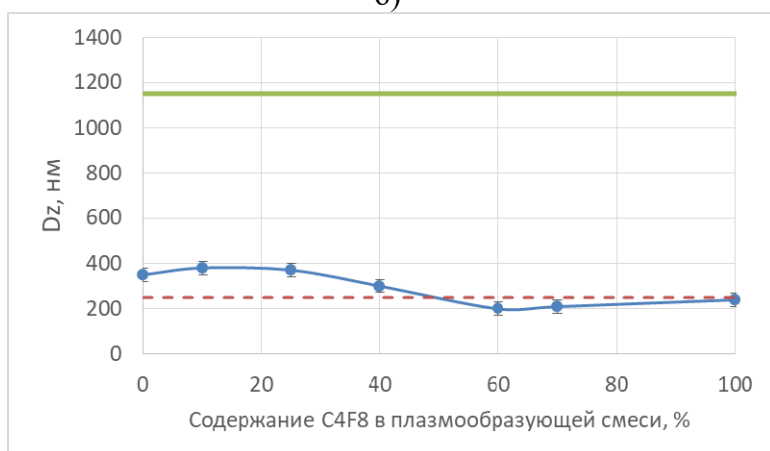
Исходный ПЭТФ



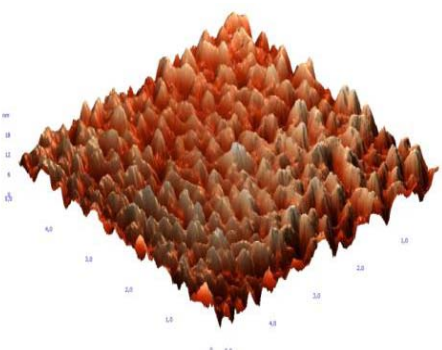
б)



C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>(25%)+C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>(75%)



в)



C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>(60%)+C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>(40%)

Рисунок 3. Зависимость среднеквадратического отклонения шероховатости поверхности ( $R_q$ ), средней высоты пиков неоднородности ( $H_z$ ) и среднего расстояния между пиками неоднородности ( $D_z$ ) от содержания  $C_4F_8$  в газовой смеси  $C_4F_8 + C_6H_{12}$ . Зеленая линия – исходный ПЭТФ; красная линия – обработка ионами  $CF_4$  (30 мин.)

При этом в области «переходных» процессов наблюдаются максимальные значения краевых углов смачивания (КУС) при использовании различных фторсодержащих газовых смесей на ПЭТФ и ПС. При использовании плазмообразующей смеси  $CF_4 + C_6H_{12}$  в области «переходных» процессов значения КУС достигают значений более  $90^\circ$ , что позволяет называть такие покрытия гидрофобными (рис 4.).

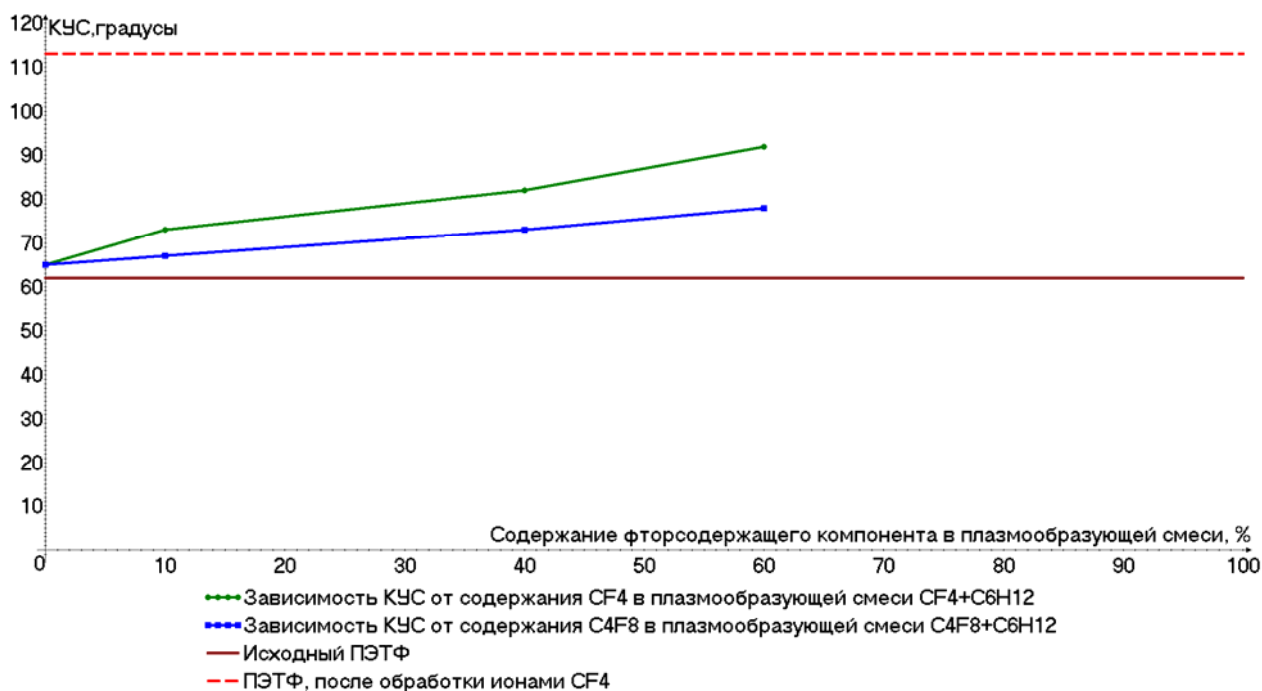


Рисунок 4. Зависимость КУС на модифицированном фторуглеродными пленками ПЭТФ от содержания фторсодержащего компонента в плазмообразующих смесях  $CF_4+C_6H_{12}$  и  $C_4F_8+C_6H_{12}$

Исследования химического состава показали наличие максимума содержания фтора на поверхности ПЭТФ и ПТФЭ в области «переходных» процессов от 30% до 60%  $CF_4$  и  $C_4F_8$  в газовых смесях  $CF_4+C_6H_{12}$  и  $C_4F_8+C_6H_{12}$  соответственно (рис. 5).

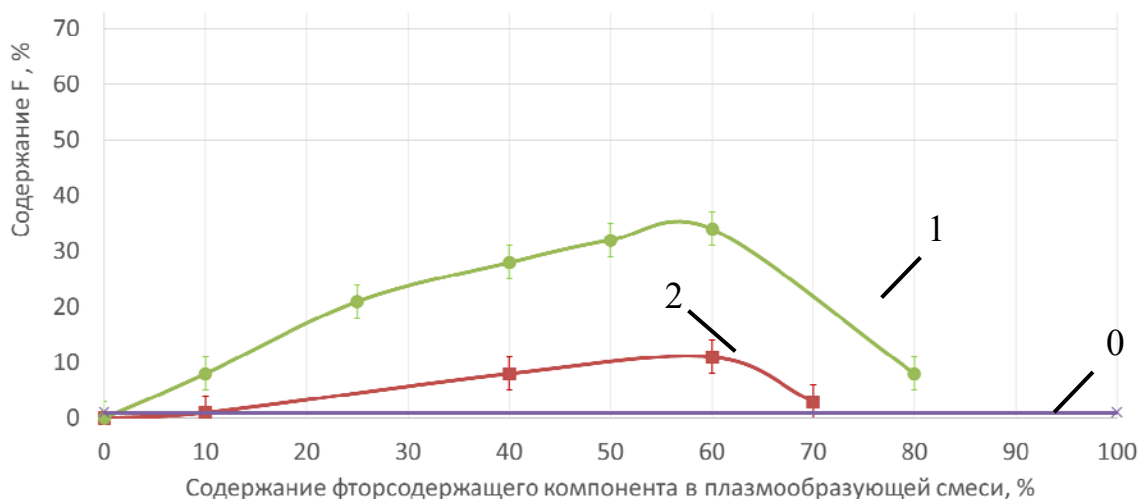


Рисунок 5. Средневесовое содержание фтора на поверхности фторуглеродного покрытия на ПЭТФ, сформированном с использованием плазмообразующей смеси:  
0 – исходный ПЭТФ; 1 –  $CF_4+C_6H_{12}$ ; 2 –  $C_4F_8+C_6H_{12}$

Установлено, что ионно-плазменное модифицирование поверхности при использовании газовой смеси  $CF_4+C_6H_{12}$  наводит на поверхности модельных полимерных материалов (ПЭТФ, ПС, ПТФЭ) отрицательный поверхностный



заряд. Величина отрицательного поверхностного заряда различна на разных полимерах, что, по-видимому, связано с их различной диэлектрической проницаемостью и возможностью накапливать заряд, а также с различным химическим составом, в частности наличием фтора. Максимальная величина отрицательного поверхностного заряда  $-0,7$  мкКл/м<sup>2</sup> наблюдается на фторуглеродном покрытии на ПТФЭ, у которого содержание фтора в полимере более 60%, а диэлектрическая проницаемость составляет 2.1. Средние значения поверхностного заряда наблюдаются на покрытии на ПС (диэлектрическая проницаемость –  $2.4 \div 2.7$ ):  $-0,3$  мкКл/м<sup>2</sup>, а наименьший по модулю поверхностный заряд наблюдается на покрытиях на ПЭТФ (диэлектрическая проницаемость – 3.1):  $-0,2$  мкКл/м<sup>2</sup>.

На всех модельных полимерных материалах прослеживается снижение модуля заряда с течением времени. Поверхностный заряд стремится к 0 мкКл/м<sup>2</sup>, что говорит о его стекании или перераспределении в системе «покрытие-подложка». Незначительное изменение поверхностного заряда наблюдается в течение первых 7 дней после нанесения покрытия на всех модельных полимерах, далее происходит резкое снижения модуля поверхностного заряда, после которого происходит стабилизация значений заряда через 28 дней. Величина поверхностного заряда после стабилизации различна для разных модельных полимерных материалов.

Фторуглеродные покрытия, сформированные на поверхности ПС при использовании газовой смеси  $CF_4 + C_6H_{12}$  не оказывают отрицательного влияния на фагоцитарную функцию нейтрофилов, т.е. не проявляют токсических свойств в отношении лейкоцитов. Отсутствие признаков гемолиза в отношении эритроцитов также подтверждают отсутствие токсических свойств. Полученные результаты дают возможность провести дальнейшие исследования на других биологических объектах и обеспечивают перспективность и безопасность использования фторуглеродных покрытий в различных медицинских применениях (импланты, катетеры, лабораторная посуда и др.), в микроэлектронике (для защиты печатных плат), в пищевой промышленности (в качестве упаковочного материала) и т.п. - для применений при соприкосновении с организмом человека.

В пятой главе приведены результаты исследования антимикробной активности и грибостойкости фторуглеродных покрытий, а также влияния параметров поверхности фторуглеродных пленок на антимикробную активность

На всех фторуглеродных покрытиях не прослеживается селективность по отношению к различным микроорганизмам, что позволяет сделать вывод об универсальности технологии по отношению к различным микроорганизмам.

Также важно отметить тот факт, что значения биоцидной активности на всех модельных полимерных материалах, модифицированных фторуглеродными покрытиями, в течение первых 7 дней равны или близки к 100%, то есть все выселенные микроорганизмы были смыты и биообрастания поверхности не происходит. Данный факт свидетельствует о том, что такая поверхность может называться антиадгезионной по отношению к микроорганизмам.

Грибостойкость, равная 0 баллов (нет роста грибов), сохраняется только на поверхности фторуглеродных покрытий, сформированных в области «переходных» процессов на ПЭТФ при использовании плазмообразующей смеси  $CF_4 + C_6H_{12}$ , в течение 12 месяцев (при содержании  $CF_4$  в плазмообразующей смеси 40% и 60%) (табл.2). На покрытиях, сформированных вне области «переходных» процессов, грибостойкость значительно ухудшается с течением времени. Подобная зависимость наблюдается для покрытий, сформированных при использовании смеси  $C_4F_8 + C_6H_{12}$ .

Таблица 2. Грибостойкость поверхности ПЭТФ, модифицированного фторуглеродными пленками при использовании  $CF_4 + C_6H_{12}$

Образец	Грибостой- кость в 0 день, балл	Грибостойкость через 3 месяца, балл	Грибостойкость через 12 месяцев, балл
Исходный ПЭТФ	2-3	2-3	2-3
Обработка $CF_4$ (30 мин.)	1-2	2	2-3
Обработка $CF_4$ (30 мин.) и нанесение $CF_4$ (0%)+ $C_6H_{12}$ (100%)	1	2	2
Обработка $CF_4$ (30 мин.) и нанесение $CF_4$ (10%)+ $C_6H_{12}$ (90%)	1	2	2-3
Обработка $CF_4$ (30 мин.) и нанесение $CF_4$ (25%)+ $C_6H_{12}$ (75%)	1	1	2
<b>Обработка <math>CF_4</math> (30 мин.) и нанесение <math>CF_4</math> (40%)+<math>C_6H_{12}</math>(60%)</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>Обработка <math>CF_4</math> (30 мин.) и нанесение <math>CF_4</math> (60%)+<math>C_6H_{12}</math>(40%)</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
Обработка $CF_4$ (30 мин.) и нанесение $CF_4$ (70%)+ $C_6H_{12}$ (30%)	1-2	2	2
Обработка $CF_4$ , 30 минут и нанесение $CF_4$ (100%)+ $C_6H_{12}$ (0%)	1	2	2-3

Через 3 месяца после образования покрытий поверхностный заряд на фторуглеродных покрытиях значительно снизился и практически приблизился к 0 мкКл/м<sup>2</sup> на всех исследуемых полимерных материалах с нанесенным фторуглеродным покрытием. В это время были проведены исследования грибостойкости и химического состава, в частности средневесовое содержание фтора в поверхностном слое, поскольку фтор является сильным угнетателем жизненных функций клеток микроорганизмов (табл 3).

Результаты исследования влияния содержания фтора на стойкость к патогенным грибам показали, что максимальная грибостойкость достигается в области «переходных» процессов, где содержание фтора на поверхности покрытия максимально для обеих газовых смесей, несмотря на различия в значениях почти в 3 раза. По-видимому, после стекания и перераспределения заряда начинает влиять совокупность факторов рельефа и химического состава, которые позволяют сохранять антимикробные свойства на длительное время.

Таблица 3. Зависимость грибостойкости поверхности ПЭТФ, модифицированного фторуглеродными пленками при использовании  $CF_4 + C_6H_{12}$  от параметров рельефа и содержания фтора на поверхности

Образец	Rq, нм	H <sub>z</sub> , нм	D <sub>z</sub> , нм	КУС, град.	Средневесовое содержание фтора, %	Грибостой- кость через 3 месяца, балл
Исходный ПЭТФ	2,7	34	1150	63	0	2-3
Обработка $CF_4$ , 30 минут	6	81	250	114	0,1	2
Обработка $CF_4$ , 30 минут и нанесение $0\%CF_4+100\%C_6H_{12}$	5,13	49	370	65	0	2
Обработка $CF_4$ , 30 минут и нанесение $10\%CF_4+90\%C_6H_{12}$	8,9	62	400	70	8,9	2
Обработка $CF_4$ , 30 минут и нанесение $25\%CF_4+75\%C_6H_{12}$	9,3	91	380	-	21	1
Обработка $CF_4$ , 30 минут и нанесение $40\%CF_4+60\%C_6H_{12}$	6,5	61	220	76	28	0
Обработка $CF_4$ , 30 минут и нанесение $60\%CF_4+40\%C_6H_{12}$	2,8	39	210	91	34	0
Обработка $CF_4$ , 30 минут и нанесение $70\%CF_4+30\%C_6H_{12}$	6,7	94	205	-	17	2
Обработка $CF_4$ , 30 минут и нанесение $100\%CF_4+0\%C_6H_{12}$	7,9	96	200	-	-	2

Впервые была получена зависимость поверхностного заряда и антимикробной активности (количества микроколоний) от времени. На рисунке 6 продемонстрировано, что с уменьшением модуля поверхностного заряда, увеличивается количество колоний на всех модельных полимерных материалах (ПЭТФ, ПС, ПТФЭ). После 7 дней с момента формирования покрытия начинается уменьшение модуля поверхностного заряда, которое сопровождается значительным ростом количества колоний микроорганизмов.

Величина поверхностного заряда, преодолевая которую микроорганизмы начинают расти на поверхности, различна для полимерных материалов и зависит от их возможности накапливать заряд. Рост микроорганизмов начинается на ПЭТФ при поверхностном заряде выше  $-0,1$  мкКл/м<sup>2</sup>, на ПС выше  $-0,15$  мкКл/м<sup>2</sup>, на ПТФЭ выше  $-0,2$  мкКл/м<sup>2</sup>. После уменьшения и перераспределения заряда в системе «покрытие-подложка» роста

микроорганизмов не происходит на покрытиях, сформированных в области «переходных» процессов. Таким образом, на дальнейшее сохранение антиадгезионных свойств влияет совокупность статических факторов: рельефа и химического состава поверхности.

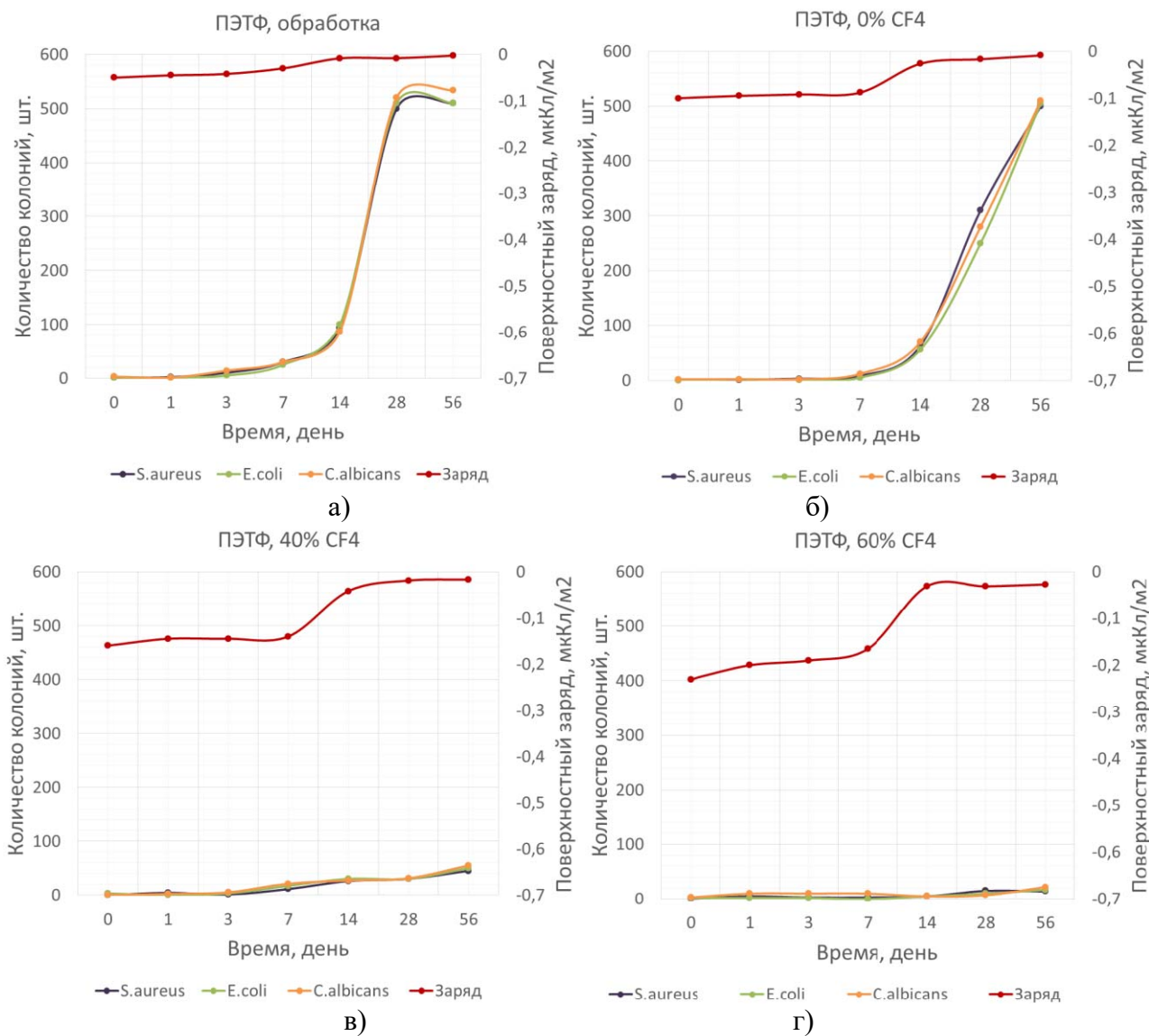


Рисунок 6. Зависимость поверхностного заряда и количества колоний микроорганизмов от времени на ПЭТФ: а) обработка ионами CF<sub>4</sub>; б) обработка ионами CF<sub>4</sub> и нанесение CF<sub>4</sub> (0%) + C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> (100%); в) обработка ионами CF<sub>4</sub> и нанесение CF<sub>4</sub> (40%) + C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> (60%); г) обработка ионами CF<sub>4</sub> и нанесение CF<sub>4</sub> (60%) + C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> (40%)

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. Обзор литературы подчеркивает актуальность создания технологии защиты полимерных материалов от биодеструкции и увеличения сроков службы полимеров, а также перспективность использования наноструктурированных антиадгезионных фторсодержащих поверхностей для решения данной проблемы.

2. Разработаны и апробированы базовые основы технологического

процесса создания защитных наноструктурированных антиадгезионных по отношению к микроорганизмам фторуглеродных покрытий при использовании различных фторсодержащих компонентов ( $CF_4$ ,  $C_4F_8$ ) на полимерных материалах (ПЭТФ, ПС, ПТФЭ) с заданными параметрами рельефа, химическим составом и поверхностным зарядом. Толщина сформированных фторуглеродных покрытий составляет от 40 нм до 160 нм в зависимости от содержания фторсодержащего компонента в плазмообразующей смеси.

3. Разработанные методы контроля *in situ* и *ex situ* технологии нанесения антиадгезионных покрытий с помощью оптической спектроскопии позволяют с высокой точностью определить наличие антиадгезионных свойств у формируемых и сформированных фторуглеродных покрытий на поверхности полимерных материалов. Антиадгезионные свойства проявляются при наличии пиков излучения плазмы с интенсивностью более 5000 относительных единиц на длинах волн 426 нм, 429 нм, 486 нм, 656 нм для газовой смеси  $CF_4+C_6H_{12}$  и более 3500 относительных единиц при использовании газовой смеси  $C_4F_8+C_6H_{12}$ , а также при значениях интегральных коэффициентов пропускания полимерных материалов (ПЭТФ и ПС), модифицированных фторуглеродными плёнками, находящихся в диапазоне  $75,2 \div 78,1\%$ . При этом могут такие покрытия быть успешно использованы в изделиях политроники, защитного остекления, для защиты декоративных материалов, а также в качестве оптических сред, сочетая высокие показатели пропускания и наличие антиадгезионных свойств.

4. Разработанная технология нанесения фторуглеродных покрытий обеспечивает длительное сохранение антиадгезионных свойств (более 12 месяцев) на поверхности полимерных материалов, модифицированных фторуглеродными плёнками при использовании газовых смесей  $CF_4+C_6H_{12}$  и  $C_4F_8+C_6H_{12}$  только в области «переходных» процессов, в которой активно конкурируют процессы нанесения и травления покрытия при содержании фторсодержащего компонента в плазме от 30% до 60%.

5. Для наличия антиадгезионных свойств на поверхности полимерных материалов, модифицированных фторуглеродными плёнками при использовании газовых смесей  $CF_4+C_6H_{12}$  и  $C_4F_8+C_6H_{12}$ , необходимо создать определенный рельеф поверхности с периодической структурой и расстоянием между пиками неоднородности от 180 нм до 250 нм, а также определенным химическим составом и поверхностным зарядом. Например, для ПЭТФ, модифицированного с помощью газовой смеси  $CF_4+C_6H_{12}$  необходимы следующие параметры: содержание фтора на поверхности - более 28%, поверхностный заряд – менее  $-0,1$  мкКл/м<sup>2</sup> и краевой угол смачивания более 90°.

6. Динамический поверхностный заряд влияет на антиадгезионные свойства до момента его стекания или перераспределения в объеме системы «покрытие-полимер», которое происходит через 7 дней после формирования покрытия. На дальнейшее сохранение антиадгезионных свойств влияет совокупность статических факторов: рельефа и химического состава поверхности.

7. При формировании антиадгезионных покрытий на поверхности полимерных материалов при использовании газовых смесей  $CF_4+C_6H_{12}$  и  $C_4F_8+C_6H_{12}$ , наблюдается отсутствие селективности воздействия на грамположительные, грамотрицательные микроорганизмы и патогенные грибы, что позволяет сделать вывод об универсальности технологии по отношению к различным микроорганизмам.

8. Установлено отсутствие токсичности антиадгезионных фторуглеродных покрытий по отношению к клеткам человека (лейкоцитам, эритроцитам), что обеспечивает перспективность и безопасность их использования в различных медицинских применениях (импланты, катетеры, лабораторная посуда и др.), в микроэлектронике (для защиты печатных плат), в пищевой промышленности (в качестве упаковочного материала) и т.п.

Результатами диссертационной работы заинтересованы ООО «Ува-Молоко» (п. Ува) и Союз потребительских обществ Удмуртской Республики «УДМУРТПОТРЕБСОЮЗ» (г. Ижевск), что подтверждается письмами о заинтересованности в реализации совместного проекта по созданию «активной» упаковки на основе фторуглеродных покрытий для увеличения сроков хранения продуктов питания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90092 «Исследование влияния рельефа и заряда поверхности на эффективность антимикробных фторуглеродных покрытий на полимерных материалах».

#### **Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:**

1. Лямин А. Н., Щур П. А., Елинсон В. М. Оптические свойства антимикробных барьерных слоев на основе полиэтилентерефталата с наноструктурированной поверхностью //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2016. – №. 7. – С. 63-68.

2. Елинсон В. М., Щур П. А. Влияние химического состава антиадгезионных антимикробных покрытий, сформированных методами ионноплазменной

технологии, на антифунгальные свойства поверхности ПТФЭ //Наноиндустрия. – 2020. – Т. 13. – №. S2. – С. 236-244.

3. Елинсон В. М., Щур П. А., Кравчук Е. Д. Параметры рельефа антиадгезионных антимикробных покрытий, сформированных методами ионно-плазменной технологии на поверхности ПЭТФ //Наноиндустрия. – 2020. – Т. 13. – №. S2. – С. 228-235.

4. Елинсон В. М., Щур П. А. Технология формирования антимикробных фторуглеродных покрытий с углеродным подслоем на поверхности полимеров //Наноиндустрия. – 2021. – Т. 14. – №. S6. – С. 211-220.

5. Елинсон В. М., Аболенцев А.С., Ходырев Т.В., Щур П. А. Влияние поверхностного заряда электретов на грибостойкость фторуглеродных полимерных материалов //Наноиндустрия. – 2022. – Т. 15. – №. 2(112). – С. 106-113.

6. Elinson V. M., Shchur P. A., Silnitskaya O. A. Multifunctional polymer materials with antifungal activity, modified by fluorocarbon films by methods of ion-plasma technology //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2018. – Т. 1121. – №. 1. – С. 012012.

7. Elinson V. M., Kuzkin V.I., Kukushkin D.Yu., Shchur P. A., Silnitskaya O. A. Investigation of the surface properties of anti-adhesive antimicrobial coatings formed by ion-plasma technology on the surface of polyethyleneterephthalate and polytetrafluoroethylene //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019. – Т. 1281. – №. 1. – С. 012012.

8. Elinson V. M., Shchur P. A., Deshevaya E.A., Kravets L.I. Antimicrobial antiadhesive properties of nanostructured fluorocarbon films obtained under transient conditions using two-component gas mixtures //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019. – Т. 1313. – №. 1. – С. 012016.

9. Elinson V. M., Kravchuk E. D., Schur P. A. The study of relief parameters of fluorocarbon coatings antiadhesive to microorganisms formed on polymer materials //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019. – Т. 1396. – №. 1. – С. 012015.

10. Elinson V. M., Shchur P. A., Kukushkin D. Y. Surface charge of polymer materials modified by nanostructured fluorocarbon coatings //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2020. – Т. 1713. – №. 1. – С. 012016.

11. Elinson V. M., Shchur P. A., Lyamin A. N. Nanostructuring of the polyethyleneterephthalate surface using ion-plasma technology with the help of fluorine-containing gas mixtures //High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2020. – Т. 24. – №. 3. – С. 173-182.

12. Elinson V. M., Shchur P. Study of the surface of antimicrobial barrier layers based on fluorocarbon and carbon films //High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. . – 2022. – Т. 26. – №. 4. – С.17-23.