



**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»**

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)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Елинсон Вера Матвеевна

Москва – 2022

Содержание:

	Стр.
Список сокращений и обозначений	5
Введение	6
Глава 1 АКТУАЛЬНОСТЬ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ЗАЩИТЫ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТ БИОДЕСТРУКЦИИ	17
1.1 Деструкция полимерных материалов	17
1.2 Биодеструкция полимерных материалов	19
1.2.1 Биопленки и последствия их формирования	21
1.2.2 Стадии развития биопленок	23
1.3 Методы защиты полимерных материалов от биодеструкции	24
1.3.1 Методы борьбы с образованной биоплёнкой	25
1.3.2 Методы борьбы с образованием биоплёнки	26
1.3.2.1 Инкапсуляция биоактивного вещества	26
1.3.2.2 Контакт-активные поверхности	28
1.3.2.3 Антимикробные покрытия	31
1.3.2.4 Антиадгезионные покрытия	35
1.3.2.4.a Антиадгезионные покрытия на основе репеллентов	35
1.3.2.4.б Антиадгезионные (отталкивающие) поверхности	36
1.4 Фторсодержащие покрытия и газовые смеси	42
1.4.1 Фторуглеродные покрытия	43
1.4.2 Фторсодержащие газовые смеси	46
1.5 Цель и задачи работы	48
Глава 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	51
2.1 Модельные полимерные материалы и их свойства	51
2.1.1 Свойства и применение полиэтилентерефталата (ПЭТФ)	51
2.1.2 Свойства и применение полистирола (ПС)	55
2.1.3 Свойства и применение политетрафторэтилена (ПТФЭ)	58
2.2 Формирование наноструктурированных фторуглеродных покрытий при пониженном давлении	63
2.3 Методы исследования параметров модифицированных фторуглеродными плёнками полимерных материалов	70
2.3.1 Измерение толщины покрытий с помощью оптической микроинтерферометрии	70

2.3.2	Исследование рельефа поверхности покрытий методами атомно-силовой микроскопии	71
2.3.3	Измерение краевых углов смачивания покрытий методом «сидячей» капли	73
2.3.4	Исследование зарядовых характеристик поверхности покрытий методом экранирующего электрода	75
2.3.5	Исследование химического состава покрытий методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии	77
2.3.6	Исследование антимикробных свойств и грибостойкости покрытий	78
2.3.7	Исследование оптических характеристик модифицированных полимеров	80
2.3.8	Исследование токсичности покрытий по отношению к лейкоцитам и эритроцитам	82
Глава 3	РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ АНТИАДГЕЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПЛЁНОК ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ	83
3.1	Разработка процессов формирования антиадгезионных покрытий при использовании двухкомпонентных фторсодержащих газовых смесей	83
3.2	Определение области «переходных» процессов	86
3.3	Контроль наличия антиадгезионных свойств <i>in situ</i> с помощью исследования излучения плазмы в условиях «переходных» процессов	88
3.4	Контроль наличия антиадгезионных свойств <i>ex situ</i> с помощью исследования оптических характеристик сформированных покрытий	96
3.5	Выводы к Главе 3	102
Глава 4	ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ	104
4.1	Исследование рельефа поверхности и краевых углов	104

	смачивания фторуглеродных покрытий	
4.2	Исследование химического состава фторуглеродных покрытий	117
4.3	Исследование поверхностного заряда фторуглеродных покрытий	119
4.4	Исследование токсичности фторуглеродных покрытий	124
4.5	Выводы к Главе 4	127
Глава 5	ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОВЕРХНОСТИ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПЛЁНОК НА ИХ АНТИМИКРОБНУЮ АКТИВНОСТЬ И ГРИБОСТОЙКОСТЬ	129
5.1	Исследование антимикробной активности и грибостойкости	129
5.2	Влияние рельефа модифицированной поверхности на антимикробные свойства и грибостойкость	137
5.3	Влияние химического состава модифицированной поверхности на антимикробные свойства и грибостойкость	139
5.4	Влияние зарядовых характеристик модифицированной поверхности на антимикробные свойства и грибостойкость	141
5.5	Выводы к Главе 5	144
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	146
	Список литературы	149
	Приложение	165

Список сокращений и обозначений

АСМ – атомно-силовая микроскопия

КУС – краевой (контактный) угол смачивания;

НСП – наноструктурированная поверхность;

НБС – наноструктурированный барьерный слой;

ПЭТФ – полиэтилентерефталат;

ПЭЗ – плотность электрических зарядов;

ПТФЭ – политетрафторэтилен;

ПС – полистирол;

ЭДРС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия;

ОЭС – оптическая эмиссионная спектроскопия;

УНС – углеродные наностенки

Введение

В настоящее время полимерные материалы широко используются в различных областях науки и техники: микроэлектронике, политронике, радиотехнике, медицине, авиации и космонавтике и др. Это связано с широким разнообразием полимерных композиций, обладающих различными физико-химическими свойствами.

Безотказность и продолжительность сроков службы полимерных материалов определяется не только их техническими и эксплуатационными свойствами, но и стойкостью к воздействию природных факторов. В процессе производства, хранения, транспортировки и эксплуатации на полимерные материалы отрицательно влияет окружающая среда, что приводит к изменению их характеристик – помутнению, растрескиванию и пр. Изменения происходят за счёт процессов старения полимера, вызванных солнечной радиацией, окислением, термодеструкцией, фотолизом, а также биологической деструкцией (биодеструкцией), 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 полимерного материала 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. Перечисленные последствия приносят огромные убытки во всех областях применения полимеров.

Указанные обстоятельства определяют **актуальность работы** по созданию антиадгезионных по отношению к микроорганизмам покрытий на основе фторуглеродных плёнок и разработке технологии их нанесения. Разработка и использование технологии нанесения наноструктурированных

антиадгезионных покрытий, полученных с использованием ионно-плазменной технологии при пониженном давлении, будет способствовать увеличению надежности и сроков службы, а также расширению области использования полимеров. Изучение стойкости полимерных материалов к биоповреждению и разработка методов создания биологически устойчивых материалов является важной научно-технической проблемой.

Плазмообразующие смеси CF_4 (тетрафторметан) + C_6H_{12} (циклогексан) и C_4F_8 (октафторциклобутан) + C_6H_{12} представляют большой интерес для формирования защитных наноструктурированных антиадгезионных покрытий на основе фторуглеродных пленок при пониженном давлении (10^{-3} ÷ 10^{-5} мм рт.ст.). 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 (CF_4 или C_4F_8). Оба фторсодержащих компонента широко используются в технологиях производства изделий микроэлектроники, в частности для высокоанизотропного травления в Bosch – процессах и для ионно-лучевого травления полимерных материалов.

При использовании указанных смесей существует область «переходных» процессов между процессами нанесения фторуглеродных пленок и процессами 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 токсичных свойств при формировании покрытий в медицинских целях.

Наноструктурированные покрытия, не обладающие адгезией по отношению к микроорганизмам, являются наиболее перспективными защитными покрытиями, но механизм их воздействия на микробиологические агенты еще не полностью 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.

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». Дата начала работ: 21.08.2020.

Таким образом, **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 течении 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.

Научная новизна работы:

1. Установлено, что фторуглеродородная 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 $-0,1$ мкКл/м² и краевой угол смачивания более 90°.

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.

Практическая значимость работы:

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 (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. 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.

Положения, выносимые на защиту:

1. На основании проведенных исследований доказано, что, изменяя свойства поверхности фторуглеродных покрытий (рельефа, химического состава и поверхностного заряда) можно снижать адгезионные свойства 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 свойств 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 фторуглеводородной 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. Полученные свойства полимеров, 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.

Методы исследований и достоверность результатов

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 электретьов», метод энергодисперсионной

рентгеновской спектроскопии (ЭДС) для исследования химического состава, для исследования антимикробных свойств и грибовстойкости 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».

Достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием аттестованных методик измерений и поверенными средствами 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 конференции «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 опубликована 66 научных работ в рецензируемых научных журналах, в том числе 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ; 36 докладов на всероссийских и международных научно-технических конференциях.

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.

ГЛАВА 1. АКТУАЛЬНОСТЬ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ЗАЩИТЫ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТ БИОДЕСТРУКЦИИ

В настоящее время полимерные материалы широко используются в различных областях науки и техники: микроэлектронике [1,2], политронике (электронике на основе активных элементов из полимерных материалов) [3-7], радиотехнике [8,9], медицине [10-13], авиации и космонавтике [14-18] и др. Это связано с разнообразием полимерных композиций, обладающих широким диапазоном физико-химических свойств [1-21].

Безотказность и надежность работы полимерных материалов в различных условиях применения во многом определяется не только их техническими и эксплуатационными свойствами, но и стойкостью к воздействию природных факторов. В процессе производства, хранения, транспортировки и эксплуатации на полимерные материалы отрицательно влияет окружающая среда, что приводит к снижению механических характеристик, набуханию, изменению оптических и электрофизических свойств, увеличению хрупкости и влагопропускания и др. [22-26]. Данные изменения происходят за счёт процессов старения полимера, вызванных солнечной радиацией, окислением, термодеструкцией, фотолизом, а также биологической деструкцией (биодеструкцией).

1.1 Деструкция полимерных материалов

Деструкция полимеров - это комплекс химических и физических процессов, происходящих под влиянием окружающей среды, при их переработке, эксплуатации и хранении, приводящий к ухудшению свойств полимеров. Часто вместо термина «деструкция» употребляют термин «старение» или «деградация». Деструкции подвержены как металлические, так и полимерные материалы, однако полимеры деградируют в большей степени.

Полимерные материалы подвержены различным факторам воздействия разрушительного характера со стороны окружающей среды. Такими факторами являются как климатические, так и биологические и др.

К факторам, влияющим на разрушение полимеров, относятся:

- 1) рентгеновское излучение и солнечная радиация;
- 2) УФ-излучение;
- 3) тепловая энергия различной степени интенсивности;
- 4) повышенная влажность;
- 5) повышенное содержание в воздухе соединений кислорода и озона;
- 6) макро- и микроорганизмы и пр.

Примеры деструкции полимерных материалов приведены на Рис. 1.1.

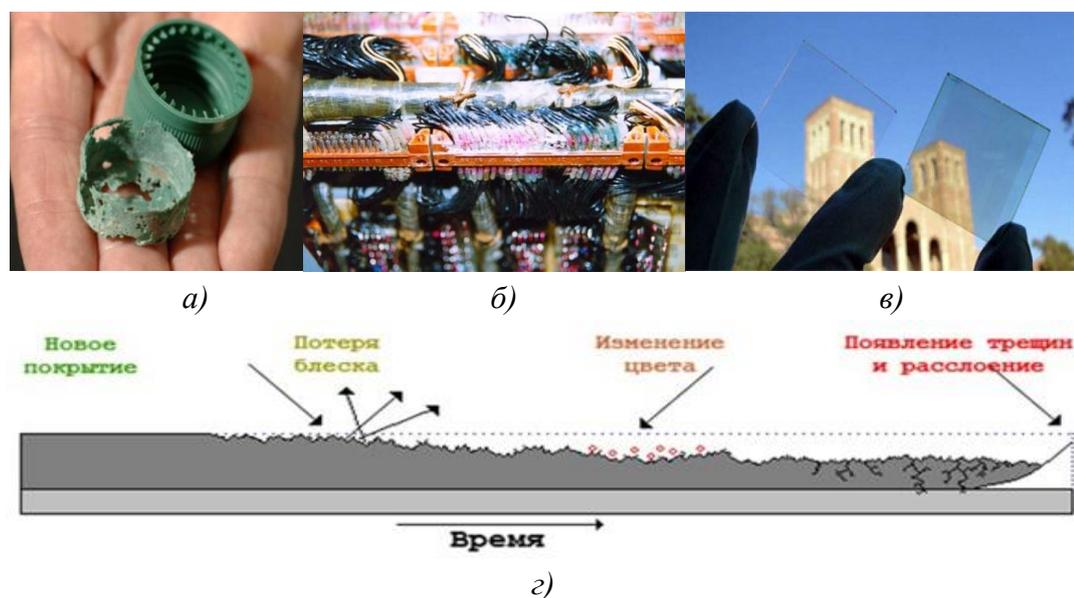


Рисунок 1.1. Примеры деструкции полимерных материалов:
 а) биодеструкция полимерной упаковки; б) деструкция изоляции проводов; в) потемнение антибликовых фильтров при УФ излучении; г) расслоение полимерного декоративного покрытия при солнечном излучении

Одним из наиболее значимых факторов старения полимерных материалов является биодеструкция, на долю которой приходится более 20% всех поврежденных материалов [27].

1.2 Биодеструкция полимерных материалов

Биодеструкция – это процесс изменения (нарушения) структурных и функциональных характеристик материала, вызываемый биологическими факторами. Повреждать материалы способны разнообразные организмы – бактерии и грибы, лишайники, водоросли и высшие растения, простейшие и кишечнополостные, черви, моллюски и членистоногие, рыбы, птицы и млекопитающие и др.

Основными биологическими агентами, осуществляющими биодеструкцию, являются микроорганизмы – микроскопические плесневые грибы и бактерии, на долю которых приходится до 60% от общего числа биоповреждений.

Наиболее активными и опасными являются плесневые грибы, которые выживают даже в экстремальных условиях: в широком диапазоне температур; в вакууме; в кислотной среде; в условиях наличия малого количества влаги и питательных (органических) веществ; при воздействии радиоактивного, ультрафиолетового и ионизирующего излучений.

Плесневые грибы находят среду обитания практически везде: в воде, в почве, в воздухе, на поверхностях различных материалов и т.д. Они обладают быстрым ростом и возможностью использовать для своей жизнедеятельности в качестве пищи большой круг природных и искусственных материалов [28].

Данные микроорганизмы адгезируются на поверхности образца, сначала организуют отдельные микроколонии, которые впоследствии соединяются в сплошную биоплёнку. Формирование экзоматрикса (стабильная структура, которую создают микроорганизмы и в ней размножаются) в процессе роста биоплёнки способствует стойкому выживанию и адаптации микроорганизмов на поверхности, а также лавинному росту популяции клеток [29,30]. Образование зрелых биопленок на поверхности полимерных материалов в зависимости от области использования полимера приводит к ряду трудноизлечимых хронических заболеваний, микротрещинам на поверхности, короткому замыканию,

разгерметизации, а также выходу из строя изделий из полимерного материала [31-41]. Указанные последствия выражаются в многомиллиардных убытках в год для всех отраслей применения полимерных материалов [27,39-42].

Характерными признаками биодеструкции полимеров являются:

- потускнение поверхности и визуально заметные налеты мицелия (порошкообразные, сетчатопереплетенные, клочковатые скопления) на отдельных участках поверхности;

- изменение диэлектрических свойств электроизоляционных материалов;

- снижение механической прочности;

- набухание и изменение формы деталей;

- затвердевание, охрупчивание, растрескивание;

- выкрашивание материалов.

Результатом биодеструкции являются биоповреждения, которые наносят весомый экономический ущерб. В ряде случаев ущерб нельзя выразить в денежном эквиваленте и он выражается в авариях, приводящих к ухудшению здоровья или к гибели людей, во взрывах, в разрушении оборудования, в катастрофах авиалайнеров и судов и даже в разрушениях шедевров мировой культуры (памятники, живопись, прикладное искусство) [43].

Образование бактериальных пленок (биопленок), например, на имплантируемом оборудовании (катетерах, искусственных клапанах сердца и других имплантатах, линзах и др.) приводит также к развитию ряда тяжелых, трудно излечиваемых (кожных, аллергических) хронических заболеваний [44]. Причиной специфических запахов также является жизнедеятельность микроорганизмов (ряд выделяемых ферментов и летучих химических реагентов). При попадании в дыхательные пути человека развитые колонии микрогрибов осаждаются, выделяя микротоксины в организм и заражая его [45].

Изучение стойкости полимерных материалов к биоповреждению и разработка методов по созданию биологически устойчивых материалов представляют важную научно-техническую проблему.

Таким образом, возникает необходимость в создании технологии защиты полимерных материалов от биодеструкции с целью увеличения сроков их службы.

Поскольку адгезия микроорганизмов является начальным и ключевым этапом, определяющим перспективу дальнейших процессов биологической деструкции (биодеструкции) полимерных материалов, то важной задачей является поиск путей модификации поверхности полимерных материалов, которые смогут обеспечить отсутствие микробной и грибной адгезии на поверхности.

1.2.1 Биопленки и последствия их формирования

Основными причинами биодеструкции являются биоплёнки, которые формируются на поверхности разрушаемого материала.

Биопленки - это физические структуры, образованные микробными сообществами на поверхности раздела фаз. Биопленки состоят из микробных клеток внутри внеклеточного матрикса, который состоит из полисахаридов, белков и нуклеиновых кислот [46].

Бактериальные клетки, входящие в состав биопленок, имеют измененный фенотип по сравнению с одиночными, планктонными клетками: у них ускорены параметры роста и увеличена их способность к выживанию [47]. Бактерии в биопленках могут увеличивать устойчивость к противомикробным препаратам до 1000 раз по сравнению со свободноживущими бактериальными клетками [48].

Способность формировать биопленки является составной частью жизненного цикла большинства микроорганизмов и успешной стратегией защиты бактерий от неблагоприятных факторов среды. Более 90% бактериальных популяций существуют не в виде свободно плавающих

планктонных клеток, а в виде специфически организованных, прикрепленных к поверхностям биопленок (Рис. 1.2), образование которых представляет сложный, строго регулируемый биологический процесс.

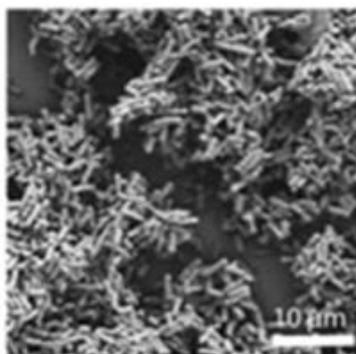


Рисунок 1.2. Изображение биопленки *Klebsiella oxytoca M5aI*, полученное на сканирующем электронном микроскопе (SEM S-4800, Hitachi) [49]

Наиболее распространенными биопленкообразующими бактериями, связанными с заболеванием человека, являются *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* и др. [50].

Формирование биопленки на медицинских устройствах, таких как катетеры или имплантаты, приводит к трудно поддающимся лечению хроническим инфекциям [51,52]. Ряд бактерий может производить биопленки на кремнии, латексе, поликарбонате, нержавеющей стали, стекле и поливинилхлориде, которые обычно используются в оборудовании для обработки и хранения пищевых продуктов [53]. Биопленки ответственны за ряд заболеваний, таких как средний отит, камни в почках, инфекции мочевыводящих путей, заболевания пародонта и больничные приобретенные инфекции. Биопленки связаны более чем с 80% бактериальных инфекций человека [54-56].

Образование биоплёнок на полимерных материалах, используемых в электронике, может привести к разгерметизации, выходу из строя полимерных конденсаторов и электроизоляции, набуханию и растрескиванию корпусов аппаратуры и др. [39].

1.2.2 Стадии развития биопленок

В процессе своего развития биопленка проходит ряд этапов (Рис. 1.3):

На первом этапе происходит *адгезия* или сорбция (прилипание) микроорганизмов к поверхности субстрата из окружающей среды. Эта стадия обратима, так как адгезированные клетки могут вернуться к планктонной форме существования.

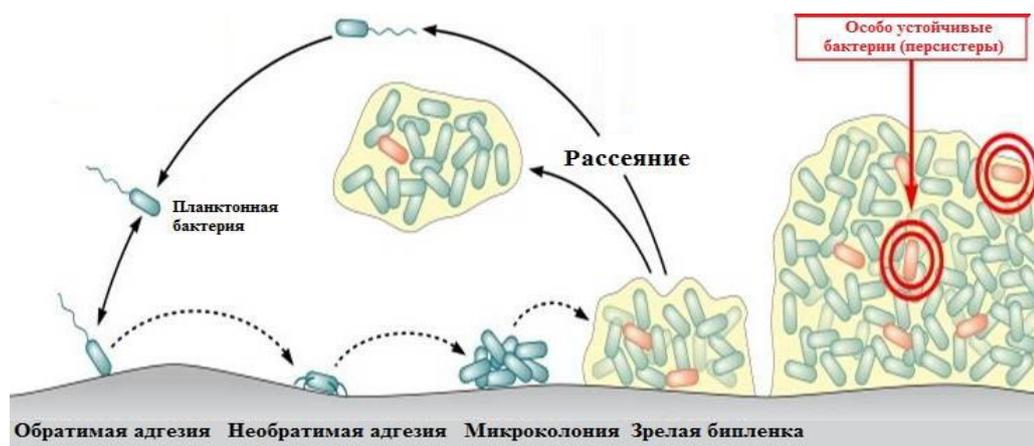


Рисунок 1.3. Стадии формирования биопленок [57]

Второй этап заключается в стабильном прикреплении клеток к поверхности и называется *фиксацией*. На этой стадии микробы выделяют внеклеточные полимеры, обеспечивающие прочную адгезию и образование монослоя.

На третьем этапе образуются микроколонии - отдельные скопления адгезированных клеток. На этой стадии клетки активно делятся, а выделяемый матрикс удерживает вместе всю колонию.

На четвертом этапе микроколонии сливаются, и образуется зрелая биопленка, имеющая сложную объемную структуру. Полностью сформированная биопленка содержит внеклеточный матрикс, который обеспечивает связь между клетками, удерживает микробы в биопленке и защищает клетки от агрессивных факторов окружающей среды.

На возможном **пятом этапе** некоторые клетки способны покидать биопленку и переходить в планктонную форму, что называется *дисперсией* (выброс бактерий или стадия распада). В результате дисперсии от биопленки

периодически отрываються отдельные клетки, способные через некоторое время прикрепиться к поверхности и образовать новую колонию.

На рисунке 1.4 показаны снимки формирования биоплёнки *Ps. Aeruginosa*, полученные с помощью электронного микроскопа [58].

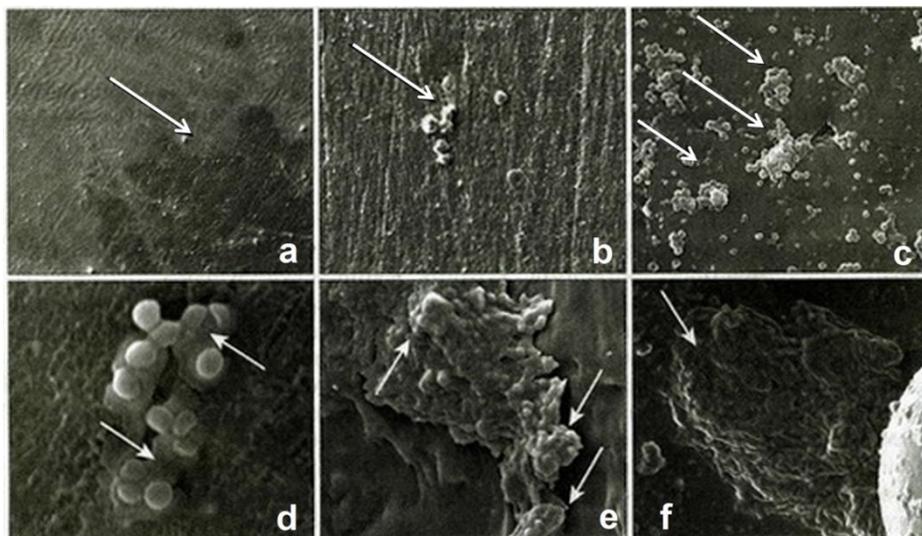


Рисунок 1.4. Снимки с электронного микроскопа стадий формирования биоплёнок: а - формирование безмикробной пленки; б - адгезия единичных клеток; с - формирование микроколоний (после 24- и 48 – часовой инкубации); д - начало формирования экзоматрикса; е - зрелая биопленка *S.aureus* с номадами; ф - зрелая биопленка *Ps. Aeruginosa* [58]

1.3 Методы защиты полимерных материалов от биодеструкции

На данный момент существует две основные группы методов борьбы с биоплёнками. В первую группу входят методы борьбы с образовавшейся плёнкой: протирка поверхности биоцидами и антисептиками, механическое удаление загрязнений, физические методы очистки (ультрафиолетовое излучение, ультразвуковая очистка) [27, 39, 59-63].

Данная группа методов связана с большой трудоёмкостью для обслуживающего персонала, обусловленной постоянным повторением процессов чистки, так как срок действия данных методов ограничен по времени.

Вторая группа методов является более перспективной и экономически оправданной, так как в неё входят методы по предотвращению образования биологических плёнок, именно: добавка биоактивных веществ в объем

изготавливаемого полимерного материала (инкапсуляция) [59,64-67], а также формирование антимикробных и антиадгезионных поверхностей и покрытий [11,59,61,63,68-73].

1.3.1. Методы борьбы с образованной биоплёнкой

К методам борьбы со сформированной биоплёнкой относятся: протирка поверхности биоцидами и антисептиками, механическое удаление загрязнений, физические методы очистки (ультрафиолетовое излучение, ультразвуковая очистка) [39].

Такие методы довольно трудоемкие и основаны на физическом взаимодействии пользователя с используемым устройством. Самым трудоемким способом является протирка поверхности биоцидными средствами. Для реализации данного метода приходится извлекать плату из корпуса и протирать ее различными активными составами (например, Копоос KAD-400-A), разрушая биоплёнку, однако, есть вероятность повреждения печатной платы в ходе извлечения и протирки (Рис. 1.5а), что говорит о небезопасности данного метода во многих ситуациях.

Также используются методы на основе ультразвуковой (Рис. 1.5б) и ультрафиолетовой очистки, что также подразумевает раскорпусирование устройства.



а)



б)

Рисунок 1.5. Процесс очистки печатной платы при раскорпусировании:
а) протирка биоцидными веществами; б) очистка в ультразвуковой ванне

Помимо этого существуют методы термической обработки, которые в случае с электроникой, являются самыми противоречивыми методами, поскольку припой, соединяющий контактные площадки на печатной плате и монтажные элементы, может плавиться и в лучшем случае припой перестанет соединять компоненты, а в худшем – начнет соединять расположенные рядом контактные площадки и вызывать короткое замыкание, что приводит к выходу устройства из строя.

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что данная группа методов, направленная на борьбу с уже образовавшейся биоплёнкой, является наименее эффективной, учитывая такие факторы, как участие пользователя, который может повредить печатную плату при извлечении её из корпуса [63]. Кроме того данные методы связаны с большой трудоёмкостью для обслуживающего персонала (например, при обслуживании труднодоступных мест, запанельных пространств в космических пилотных аппаратах и т.п.). Существуют случаи, при которых обслуживание при длительном рабочем цикле аппарата (в частности беспилотного) является вовсе невозможным [38].

1.3.2. Методы борьбы с образованием биоплёнки

К более перспективным и экономически-оправданным методам борьбы с биоплёнками и последующей биодеструкцией можно отнести следующие методы:

- инкапсуляция биоактивного вещества;
- создание контакт-активных поверхностей;
- формирование антимикробных покрытий;
- формирование антиадгезионных покрытий.

1.3.2.1 Инкапсуляция биоактивного вещества

Инкапсуляция — введение антибактериального агента (как правило, биоцида) в поверхностный слой материала или в его объем. В процессе

использования материалов с инкапсулированным биоцидом антибактериальный агент вымывается (высвобождается) с поверхности и распределяется в окружающей среде.

Спектр вымываемых (высвобождаемых) агентов очень широк – от антисептических препаратов до различных антибиотиков и даже белковых антител [74-76]. В настоящее время высвобождающие поверхности часто используются в разнообразных медицинских изделиях. Агентами-биоцидами при этом служат чаще всего антисептики и антибиотики.

Преимуществом высвобождающих поверхностей является относительная простота получения и высокая первоначальная эффективность, главный же недостаток – быстрое снижение антибактериального эффекта при эксплуатации из-за полного выхода биоцидных веществ с поверхности. Происходит процесс высвобождения низкомолекулярных соединений из высокомолекулярных, который ускоряется из-за повышенной температуры и прочих воздействий окружающей среды.

Схема высвобождающей поверхности показана на рисунке 1.6.



Рисунок 1.6. Принцип действия высвобождающей поверхности [77]

Вымывание биоцида происходит по причине диффузии агента из поверхностного слоя полимерной основы в водную или воздушную среду. Высвобождаемый агент воздействует на клетки бактерий только при высокой концентрации. Из-за рассеяния агента в среде его концентрация снижается с увеличением расстояния от источника (поверхности). Вокруг изделия

образуется так называемая «зона отчуждения», в которой не могут существовать живые бактерии – при попадании в эту зону клетки гибнут. Также выделяют зону задержки роста, в которой клетки не способны расти и размножаться. Зона задержки роста окружена инертной зоной, в которой бактерии существуют без ограничений (Рис 1.7).

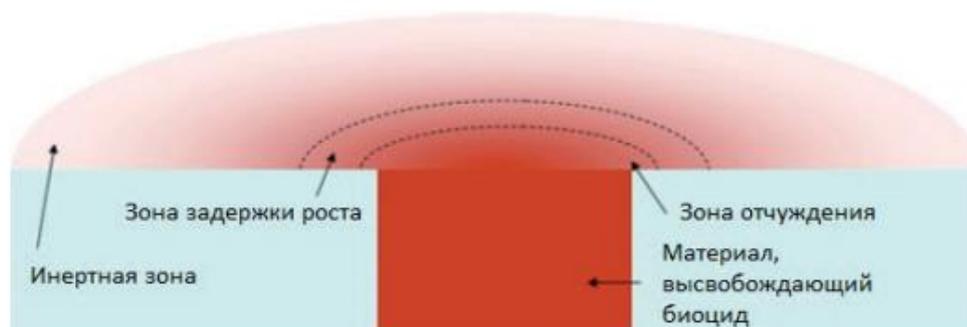


Рисунок 1.7. Зоны действия вокруг высвобождающей поверхности с инкапсулированным биоцидом [78]

Движение (течение) рабочей среды тоже способствует рассеянию биоцида. Поэтому размер зон неуклонно снижается до тех пор, пока зоны не совпадут с поверхностью изделия и пропадут. После этого бактерии смогут прикрепиться к субстрату и сформировать биопленку. Из-за этого срок защиты изделий с высвобождающей поверхностью составляет максимум несколько суток и сильно зависит от параметров рабочей среды.

1.3.2.2 Контакт-активные поверхности

Поверхность, которая обладает свойством уничтожать микробные клетки при прямом соприкосновении с ними, называется **контакт-активной**. Соприкосновением здесь следует считать сближение на расстояние порядка размеров пилей (транспортный агент клетки, служащий для взаимодействия с другими клетками) или иных придатков клетки. Контактная активность возникает за счет наличия на поверхности материала определенным способом привитых активных функциональных групп, которые полностью подавляют жизнедеятельность клеток.

Однако простая прививка таких функциональных групп к поверхности полимерного материала не может привести к появлению контактной активности. Функциональные группы должны иметь возможность преодолевать клеточную стенку и мембраны клетки (как и происходит с работающими за счет тех же групп низкомолекулярными биоцидами), чтобы получить возможность угнетать жизненно важные биохимические циклы.

В контакт-активных поверхностях функциональные группы находятся в макромолекуле спейсера – полимера, у которого один конец макромолекулы привит к поверхности. Принцип действия контакт-активной поверхности заключается в удержании биоцидов «на привязи» спейсера. Клетка, пытающаяся прикрепиться к поверхности, получает летальную дозу биоцида на спейсере и погибает. После этого спейсер с биоцидом освободится за счет распада структур клетки и сможет «атаковать» следующую подошедшую клетку.

Схема действия контакт-активной поверхности изображена на рисунке 1.8.

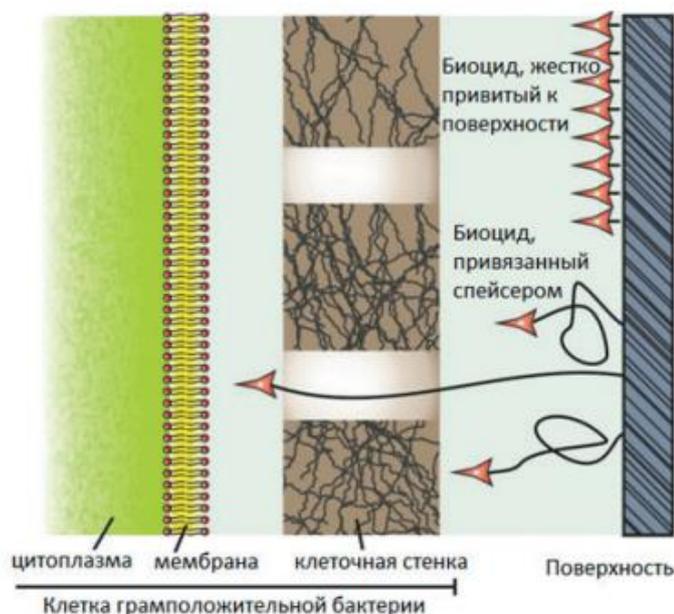


Рисунок 1.8. Принцип действия контакт-активной поверхности [84]

Разработано множество сочетаний разнообразных по химической природе функциональных групп и спейсеров [79-81]. Например, покрытия из

полиуретанов и силиконов, которые содержат в основной цепи или в виде боковых ответвлений четвертичные аммониевые [80,82] или тиоцианатные функциональные группы [83].

Очевидными преимуществами контакт-активных поверхностей являются теоретически неограниченный срок службы и независимость от условий внешней среды, поскольку биоцид буквально «привязан» к поверхности и его концентрация вблизи нее (насколько позволяет спейсер) не может измениться при изменении внешней среды. Радиус действия (зона отчуждения) поверхности постоянный и ограничен длиной макромолекулы спейсера. Для применения в медицинских изделиях это ограничение подвижности открывает возможность использования агрессивных функциональных групп, которые при их наличии в низкомолекулярных агентах обуславливают токсичность для человека, но одновременно имеют высокую бактерицидную активность и к тому же не подвержены развитию резистентности бактерий [78, 85].

К недостаткам контакт-активных поверхностей относятся не только высокая сложность и стоимость получения, но и в первую очередь возможность выработки бактериями своего рода устойчивости к контактному действию, которая ограничивает срок антибактериальной активности.

Принцип действия контакт-активных поверхностей, основан на том, что погибшая при контакте со спейсером клетка будет каким-либо образом удалена с поверхности. В этом случае активные центры на концах освободившихся спейсеров будут вновь готовы нейтрализовать следующую бактерию. Но возможно, что погибшая клетка все же адгезировалась к поверхности и её остатки блокируют спейсер, не давая активным участкам макромолекулы соединиться с другими клетками. Таким образом, новые клетки смогут расположиться на остатках погибших [78, 79, 86].

Своеобразную разновидность контакт-активных поверхностей могут образовывать материалы с постоянным электрическим зарядом (электреты). Электреты – это диэлектрические материалы (структуры),

способные длительное время сохранять поляризованное состояние (заряд поверхности) после снятия внешнего воздействия [87].

При внесении живой клетки во внешнее электрическое поле возможно нарушение электрохимических процессов внутри нее, когда напряженность электрического поля становится достаточно высокой. Кроме того, известно, что относительно слабое электрическое поле может нарушать процесс адгезирования клеток к поверхности [88, 89].

Принцип получения электретных поверхностей заключается в проводимой при определенных условиях плазменной обработке поверхности полимерного материала, способного образовать электрет. Электретная поверхность образует вокруг себя зону отчуждения и зону задержки роста, по тому же принципу, как это происходит при вымывании биоцида из высвобождающей поверхности. Размер зон определяется напряженностью электрического поля у поверхности – значением постоянного электрического заряда.

Существенным недостатком заряженной поверхности является потеря (стекание) заряда электрета, а также перераспределение зарядов в объеме полимерного материала. Такие поверхности хорошо защищают изделия от обрастания микроорганизмами сроком до нескольких недель, и поэтому могут использоваться как основа упаковки для пищевых продуктов, увеличивающая срок их хранения [90,91].

Отнесение электретных поверхностей (поверхностей с наведенным электрическим зарядом) к контакт-активным достаточно условно, так как некоторые отмеченные выше черты присущи высвобождающим поверхностям с инкапсулированным биоцидом.

1.3.2.3 Антимикробные покрытия

Основным назначением антимикробной поверхности является предотвращение роста биоплёнки или адгезирования микроорганизмов. При этом только антиадгезионный механизм реализуется исключительно в

отталкивающих поверхностях, в остальных типах поверхностей наблюдается косвенное препятствование адгезированию микроорганизмов и образованию биопленок [78].

С точки зрения воздействия рельефа поверхности антимикробные поверхности и покрытия разделяются на «убивающие микроорганизмы» и на «антиадгезионные по отношению к микроорганизмам». В первом случае микроорганизмы при соприкосновении с антимикробной поверхностью убиваются посредством пронизывания клеточной мембраны высокими острыми пиками неоднородности. Примерами таких покрытий могут быть ZnO [92,93], TiO₂ [94-97], наноструктурированный Si [98] и др.

В работе [99] было обнаружено, что на крыльях стрекоз и цикад бактерии гибнут. Причиной этого является специфическая наноструктура поверхности крыла. Синтетический материал «чёрный кремний» с подобной наноструктурой, которая состоит из длинных острых наностолбиков, представлена на рисунке 1.9.

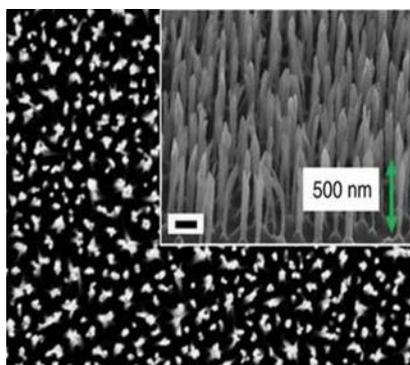


Рисунок 1.9. Наноструктурированная поверхность «черного кремния»

Гибель бактерий происходит вследствие механического повреждения клеточных мембран. Эти исследования открыли дорогу разработке различных антибактериальных покрытий, имеющих специфический «убивающий» рельеф.

Еще одним примером таких покрытий является вертикальный слой графеновых чешуек высотой 60-100 нм, полученный методом PECVD на поверхности SiO₂ и Au подложек, который уничтожает адгезированные

бактерии, но безопасен для клеток человека (Рис. 1.10). Таким образом, происходит механическое разрушение бактерий. Такие покрытия имеют один недостаток - погибают только те бактерии, которые прикрепились к поверхности.

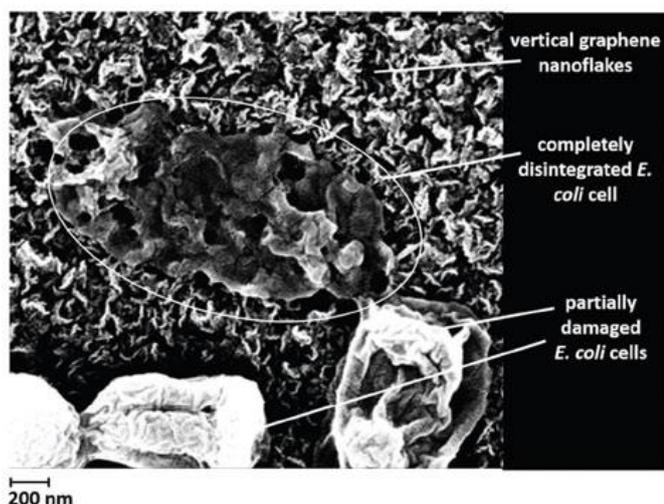


Рисунок 1.10. Механическое повреждение бактерий вертикально ориентированными чешуйками графена. В центре – полностью уничтоженная клетка бактерии *E. coli*

Для преодоления этого недостатка с использованием метода центрифугирования, были получены наностолбики оксида цинка, антибактериальные свойства которого были исследованы на подложках из стекла, керамики, титана и цинка (Рис. 1.11).

Эксперименты показали, что 96% различных бактерий, которые прикрепились к поверхности подложки любого типа, были уничтожены. Наностолбики разорвали их клеточные стенки. Однако в случае цинковой подложки погибли и те бактерии, которые не имели непосредственного контакта с поверхностью, и, соответственно, не были механически повреждены. Детальные исследования показали, что в системе ZnO/Zn происходит образование активной формы кислорода (супероксида-аниона), а также высвобождение с поверхности покрытия ионов цинка.

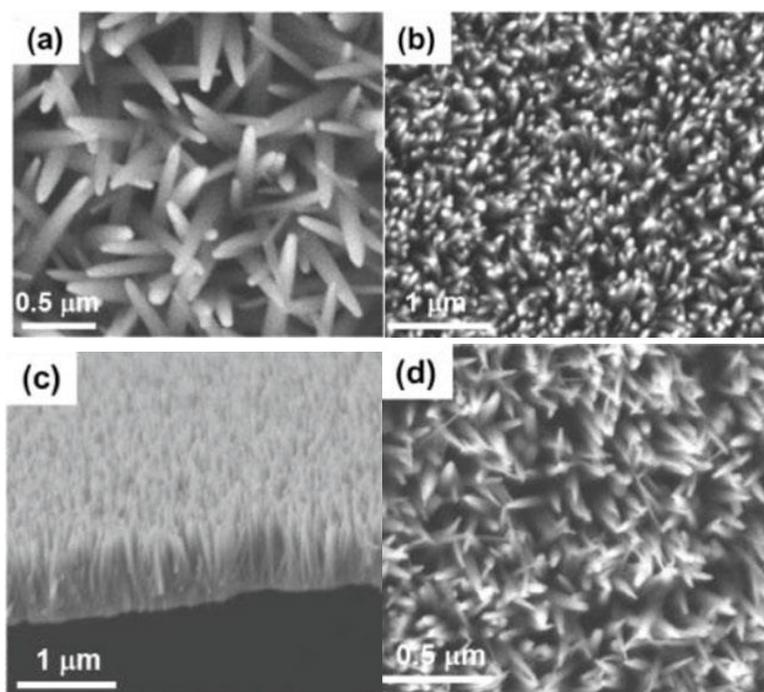


Рисунок 1.11. СЭМ изображения наностолбиков ZnO на подложках из стекла (a), титана (b, c) и цинковой фольги (d)

Таким образом, сверхвысокая бактерицидная активность системы из наностолбиков ZnO на цинковой фольге обусловлена двойным действием – как механическим повреждением клеток, так и воздействием супероксида-аниона кислорода и ионов цинка на бактерии, не имеющие непосредственного контакта с наностолбиками.

Однако действие таких покрытий ограничено по времени, тем более цинк при больших концентрациях может вызвать анорексию, рвоту и диарею. Хроническая интоксикация может привести к дефициту меди и функциональным расстройствам нервной системы.

«Убивающие» поверхности имеют существенный основной недостаток, такой же, как и у контакт-активных поверхностей – на поверхности уже погибших микроорганизмов может сформироваться новая биоплёнка и продолжить свой рост и развитие, которое впоследствии все-таки приведет к биодеструкции самого материала [39].

1.3.2.4 Антиадгезионные покрытия

Антиадгезионные покрытия являются наиболее экономически-оправданным и перспективным способом борьбы с образованием биоплёнок. Одним из преимуществ данного типа покрытий является отсутствие необходимости очистки поверхности от остатков микроорганизмов, которые подверглись деструкции. В настоящее время в мире разрабатывается широкий спектр наноструктурированных антиадгезионных покрытий с помощью различных технологических подходов [74-79].

Принцип антиадгезионных покрытий значительно отличается от «убивающих» антимикробных покрытий. Главной особенностью антиадгезионных по отношению к микроорганизмам поверхностей является полное исключение первой и основной стадии колонизации поверхности – адгезии единичных микробных клеток. Такие поверхности обладают меньшей способностью к обрастанию биоплёнками и соответственно менее подвержены биодеструкции [100].

Антимикробные покрытия, не обладающие адгезией по отношению к микроорганизмам, на данный момент являются наиболее перспективными защитными покрытиями, но механизм их воздействия на микробиологические агенты еще не полностью изучен [30,101-105].

Антиадгезионные или отталкивающие поверхности и покрытия разделяются на две группы: высвобождающие поверхности, из которых вымывается репеллент (а не биоцид), и антиадгезионные (собственно отталкивающие) поверхности.

1.3.2.4.а Антиадгезионные поверхности на основе репеллентов

В антиадгезионных поверхностях на основе репеллентов по принципу высвобождающей поверхности вымываются в среду не биоциды, а репелленты (вещества, отпугивающие микроорганизмы), и тогда поверхность относится к отталкивающему типу. Репеллентом является химическое вредоносное соединение, приводящее к отрицательному хемотаксису

бактерий (движение организмов в сторону от репеллента) – кислоты, спирты и др. Хемотаксис играет важную роль в образовании биопленок бактериями [106]. Репеллент же не уничтожает бактерии, но, тем не менее, не дает им подходить к поверхности и колонизировать ее [107,108].

В ряде указанных работ рассматривается не только репеллентная, но и биоцидная активность некоторых ПАВ, что приводит к сочетанию эффектов отталкивающей и высвобождающей поверхностей. Наибольший интерес представляют катионные ПАВ, а именно, четвертичные аммонийные соли [109-112].

Главный недостаток высвобождающе-отталкивающих поверхностей аналогичен недостатку для высвобождающих поверхностей – из-за диффузного рассеивания концентрация репеллента в среде снизится и отрицательный хемотаксис уже не будут проявляться.

1.3.2.4.6 Антиадгезионные (отталкивающие) поверхности

Отталкивающая поверхность может быть также названа антиадгезионной – это поверхность, к которой не адгезируются микроорганизмы и бактерии. Изучение малоприспособленных для бактериальной колонизации материалов является важным этапом создания антиадгезионных по отношению к микроорганизмам поверхностей.

Отсутствие адгезии микроорганизмов к поверхности может быть связано с наличием специфического рельефа поверхности, поверхностного заряда, а также определённого химического состава.

Наличие неровностей колонизируемой поверхности, близких по порядку размеров к клеточным придаткам (пили диаметром 5-10 нм и длиной до 2 мкм и жгутики бактерий диаметром 10-20 нм, длина 3-15 мкм), способствует существенному увеличению адгезирования бактерий к этой поверхности. Возрастание адгезирования наблюдается и тогда, когда размер неровностей совпадает с размером самих клеток бактерий (от 1 мкм). Чем

менее шероховатой является поверхность, тем труднее и дольше на ней закрепляются клетки бактерий [113].

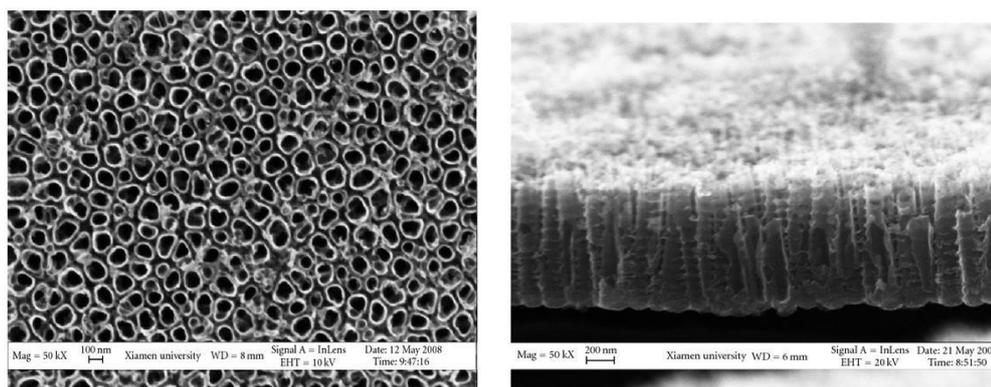
С шероховатостью поверхности тесно связана такая характеристика, как смачиваемость, а именно краевой угол смачивания (КУС), который показывает, на сколько поверхность является гидрофобной или гидрофильной. Бактериальные клетки не могут существовать и делиться в среде, не содержащей жидкой воды. Поэтому максимально возможная гидрофобность поверхности будет способствовать минимальной адгезии микробных клеток.

В работах [114,115] рассмотрены особенности использования материалов с супергидрофобной поверхностью для снижения адгезии бактерий. Супергидрофобные свойства формируются на поверхности с неровностями строго определенного размера (высота пиков неоднородности значительно больше их диаметра), например, путем ионно-лучевого травления. В этом случае наблюдается «эффект лотоса», при котором капля воды на поверхности не растекается и КУС находится в диапазоне 150-180°.

Однако такой эффект не пресекает полного адгезирования бактерий. В работе [116] показано, что супергидрофобная поверхность может, наоборот, демонстрировать более интенсивное адгезирование бактерий по сравнению с гладкой поверхностью. Это связано с реализацией эффекта супергидрофобности за счет глубоких неровностей поверхности. Между выступами при контакте с водой остается воздух, откуда вода его не может вытеснить по причине гидрофобности материала и из-за высокого поверхностного натяжения. Но если материал подержать в воде достаточно долго, эффект зеркальной поверхности раздела пропадет, так как воздух растворится в воде по закону Генри и ей как несжимаемой жидкости придется втечь между выступами. Соответственно, теперь до высушивания материал станет просто гидрофобным. Из-за этого супергидрофобный материал сначала проявляет высокую устойчивость к адгезированию бактерий, но затем водоотталкивающие свойства ухудшаются из-за

указанного эффекта и клетки получают доступ к поверхности. Имеющиеся на ней регулярные неровности теперь подходят для закрепления клеточных придатков. Несмотря на это, супергидрофобные поверхности все же позволяют уменьшить адгезирование бактерий: колонии образуются, но плохо закрепляются на поверхности и легче удаляются при попытке смыва [115,117].

Для защиты поверхности медицинских изделий из титана авторами статей [94,95] были созданы покрытия с супергидрофобной наноструктурированной поверхностью на основе нанотрубок TiO_2 электрохимическим методом и методом самосборки. На рисунке 1.12 приведено СЭМ-изображение нанотрубок TiO_2 с равномерной и регулярной решеткой. Нанотрубка имеет длину около 400 нм, толщина стенок от 8 нм до 10 нм и внутренний диаметр в диапазоне от 80 до 100 нм.



а)

б)

Рисунок 1.12. СЭМ-изображения слоя нанотрубок, сформированного на титане: а) вид сверху; б) поперечное сечение

Супергидрофобные наноструктурированные поверхности TiO_2 обладают высокой устойчивостью к бактериальному загрязнению, подавляя адгезию *Staphylococcus aureus in vitro* по сравнению с гидрофобной и гидрофильными поверхностями. Таким образом, смачиваемость поверхности является одним из основных свойств, влияющих на адгезию бактерий.

Антиадгезионные наноструктурированные покрытия широко применяются для защиты от биодеструкции полимерных электронных компонентов, применяемых в различных технических областях. Примером

таких покрытий могут служить функциональные полимерные пленки с антиотражающими, гидрофобными и антиадгезионными свойствами, которые широко используются в дисплеях электронных устройств [97]. Для создания нанопокрyтия использовали полимерную пленку (метилметакрилат, ПММА), базовое антиотражающее покрытие (BARC) и тонкий фоторезист (LX-429), смолу Ormostamp, 8-дюймовую кремниевую пластину использовали в качестве подложки для основного штампа [120,121]. Детали процесса осаждения нанопокрyтия показаны на Рисунке 1.13.

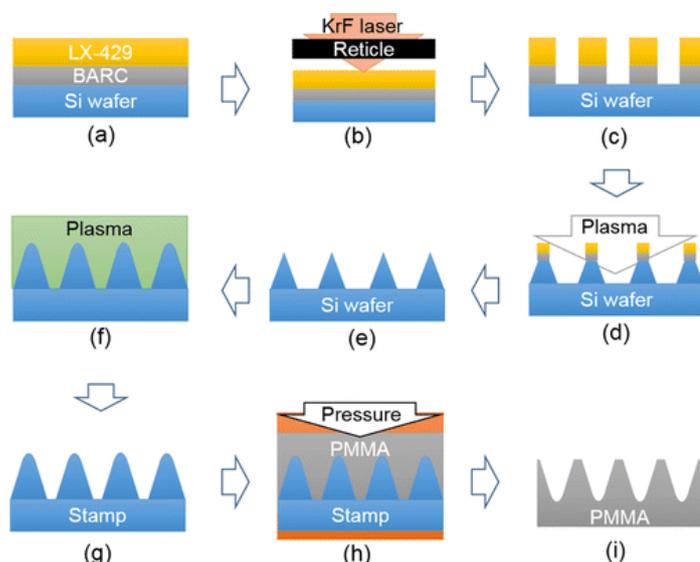


Рисунок 1.13. Процесс изготовления наноструктурированной поверхности: (a) фоторезистивное покрытие, (b) облучение KrF-лазером, (c) проявление фоторезиста, (d) плазменное травление, (e) промывка газом N_2 , (f) химическое осаждение из газовой фазы с помощью плазмы высокой плотности, (g) промывка газом N_2 , (h) прямой термический импринтинг и (i) разрушение отпечатанной пленки

Пленку ПММА инкубировали с бактериями для исследования ее антиадгезионных и антимикробных свойств в течение недели. Наноструктурированная полимерная пленка ПММА способна предотвращать адгезию бактериальных клеток и клеток млекопитающих к поверхности. Кроме того, наноструктуры способны прерывать физический контакт первоначального прикрепления бактериальных клеток, поскольку высота наночастицы превышает диапазон физического контакта для связывания

клеток. Изготовленные наноструктуры имели период 300 нм и высоту 490 нм, оба параметра важны для достижения антиадгезионных свойств.

Адгезионно-активные придатки бактерий являются существенно гидрофильными. Логично предположить, что гидрофобные материалы, имеющие низкую поверхностную энергию, должны обладать большей устойчивостью к адгезии бактерий по сравнению с материалами, у которых поверхностная энергия и смачиваемость водой высокие.

В источниках [116,122-127] указано, что низкая свободная энергия поверхности уменьшает пригодность поверхности для колонизации бактериями. Это связано со слабым взаимодействием полярных адгезионно-активных центров на придатках клеток с неполярными макромолекулами полимера. На этом основывается еще один принцип создания антиадгезионной поверхности – добиться снижения поверхностной энергии используемого материала [128, 129].

Для уменьшения поверхностной энергии часто используются процессы фторирования полимерных материалов. Воздействие плазмы, сформированной при помощи фторсодержащих газов, приводит к снижению поверхностной энергии углеводородных полимеров и приданию им гидрофобных свойств. Особенностью воздействия плазмы фторсодержащих газов на полимеры является то, что при этом одновременно протекают три процесса: образование фторсодержащих групп, травление и плазмохимическая полимеризация. Баланс между этими процессами определяется видом плазмообразующего газа, параметрами плазмы и структурой полимера, находящегося в контакте с плазмой.

В статье [130] было показано, что тенденция к полимеризации во фторсодержащей плазме в основном зависит от соотношения концентраций, с одной стороны, CF и CF_2 частиц и, с другой стороны, атомов F в объеме плазмы. Тогда как частицы CF и CF_2 играют роль «строительных блоков» для полимеризации, атомы F являются основными активными частицами в процессах травления и образования фторсодержащих групп. Таким образом,

при низких значениях CF_x/F идут преимущественно процессы фторирования и травления, тогда как при высоких значениях CF_x/F определяющим является процесс полимеризации. Значение величины CF_x/F существенно зависит от природы плазмообразующего газа (наиболее широко используемые газы для тавления: CF_4 , C_4F_8 , C_2F_4 , C_3F_8 , C_2F_6 , CF_3Cl). При увеличении отношения C/F в плазмообразующем газе растет концентрация CF_x радикалов и уменьшается концентрация атомарного фтора в объеме плазмы при сравнимых разрядных условиях.

Плазмохимическое осаждение фторсодержащих пленок приводит к значительному понижению коэффициента трения полимеров, поверхностной энергии, к увеличению их износостойкости и гидрофобности [131].

Бактерии на супергидрофобных материалах все равно адгезируют к поверхности и создают биопленку, но менее прочно связанную, и гораздо медленнее. При этом во многих случаях механическое разрушение или смыв биопленки невозможны. Примером может служить эксплуатация такого медицинского изделия, вводимого в организм больного на долгий срок, как мочеточниковый стент, на внутренней поверхности которого формируется биопленка. Во избежание осложнений для таких изделий необходима полная невозможность образования биопленки за весь необходимый период эксплуатации.

В работах [71,91,132-139] описано влияние поверхностного заряда на стойкость модифицированных полимеров к микроорганизмам *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, а также патогенным грибам, так как известно, что внешняя мембрана микроорганизмов может обладать статическим зарядом и чаще всего отрицательным [140,141]. Поверхность полимерных материалов в данных работах была электретирирована в отрицательном коронном разряде с использованием электрода. Было обнаружено, что помимо рельефа и химического состава (наличия фтора) на эффективность антимикробных покрытий влияет заряд электретных структур на поверхности полимерных

материалов. Однако конкретный механизм воздействия заряда на агенты-деструкторы не установлен [133-136].

Таким образом, приведенные выше работы доказывают эффективность наноструктурированных поверхностей против обрастания биоплёнками. Придать материалу антимикробные и антиадгезионные свойства можно за счет изменения рельефа поверхности, увеличения гидрофобности, использования фторсодержащих материалов в поверхностных слоях, а также за счет наведения поверхностного заряда.

1.4 Фторсодержащие покрытия и газовые смеси

Наиболее перспективным и эффективным способом борьбы с адгезией бактерий и образованием биопленок является использование различных механизмов функционирования антибактериальных поверхностей, а также их комбинирование.

Например, сочетание контакт-активной и антиадгезионных поверхностей обеспечивает исключение главного недостатка контакт-активных поверхностей - дезактивацию биоцидных групп вследствие попадания спейсеров в биомассу погибших клеток.

Сочетание высвобождения биоцидов и самоочищения поверхности используется только для защиты от биообрастания конструкций, работающих в морской воде, и касается применения лакокрасочных материалов. В области защиты объектов от обрастания в море подход с объединением высвобождения и самоочищения также еще недостаточно развит. Это связано с тем, что высвобождаемые биоциды весьма токсичны для человека, рыб, теплокровных животных, экологически токсичны.

Если в полимер, обладающий склонностью к самоочищению поверхности, ввести вещество, являющееся одновременно биоцидом и репеллентом (антиадгезивом), то получившаяся композиция будет проявлять свойства сразу трех антимикробных поверхностей – самоочищающейся,

высвобождающей и отталкивающей. Примерами таких вводимых веществ могут быть четвертичные соли аммония [84].

В результате, в настоящее время выбор все чаще падает на антиадгезионные (отталкивающие) поверхности, безопасные для окружающей среды.

1.4.1 Фторуглеродные покрытия

В работах [30,100-105,142] описано создание антиадгезионных по отношению к микроорганизмам поверхностей на основе фторуглеродных плёнок, сформированных методами ионно-плазменной технологии при пониженном давлении с использованием двухкомпонентной газовой смеси, содержащей углеводородный компонент C_6H_{12} (циклогексан - компонент для нанесения пленок) и фторуглеродный компонент CF_4 (тетрафторметан - компонент для травления). Ионно-плазменная обработка поверхности позволяет модифицировать только приповерхностный слой материала (от 1 до 100 нм), не затрагивая основной объем полимера и совмещая целевые функциональные свойства материала с приданием его поверхности новых защитных свойств.

Большой интерес для придания полимерным материалам антимикробных и антиадгезионных свойств привлекают фторуглеродные материалы, широко используемые в последние годы в различных областях науки и техники: медицине (полимерные зубные протезы, кровезаменители и др.), в оптике (гидро- и олеофобные покрытия на линзах очков и микроскопов) и др., а также фторуглеродные пленки, сформированные методами ионно-плазменной технологии.

Фторуглеродные покрытия обладают рядом свойств, которые позволяют использовать их в различных областях науки и техники, где требуется высокая гидрофобность и олеофобность, химическая инертность, низкое значение коэффициента трения, отсутствие токсичности, что важно также для их использования в медицине. Благодаря химической инертности

фторуглеродные покрытия нашли широкое применение в химической промышленности, в медицине и электронике [10-15,18-21].

Фторуглеродные покрытия используют для модификации поверхности внутрисосудистых стентов и сердечных клапанов. Покрытие защищает металлические стенты и имплантаты от коррозии, сохраняя их долговременную целостность при контакте с кровью и защищая пациента от потенциально токсичных ионов, диффундирующих из материала имплантатов в кровотоки и окружающие ткани организма [143]. Фторуглеродные покрытия, получаемые с помощью технологии плазмо-химического осаждения из газовой фазы (ПХГФО), являются привлекательными материалами в связи с возможностью регулирования свойств, т.е. получения покрытий с заданными характеристиками (смачиваемость, адгезия и др.) в зависимости от цели применения. Более того, полимеры с фторуглеродными покрытиями демонстрируют продолжительные сроки службы.

Формирование покрытия при использовании двухкомпонентной газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ приводит к появлению области «переходных» процессов, при которой происходят конкурирующие процессы травления и нанесения покрытия при определенном соотношении двух газов в рабочей камере вакуумной установки. Покрытия, сформированные в области «переходных» процессов являются антиадгезионными по отношению к грибным ассоциациям, а также золотистому стафилококку (*Staphilococcus aureus*) и кишечной палочке (*Escherichia coli*) [100-105].

Антиадгезионные фторуглеродные покрытия обладают специфическим рельефом, при котором расстояние между пиками неоднородности менее диаметра агентов-деструкторов (менее 1 мкм), а сами пики неоднородности имеют неидеальную форму [104,105]. Такой рельеф получен на модифицированной фторуглеродным покрытием поверхности полярного диэлектрика полиэтилентерефталата (ПЭТФ) [144]. Описание специфического антиадгезионного по отношению к микроорганизмам

рельефа требует дальнейшего уточнения для понимания его влияния на взаимодействие с микроорганизмами, а именно - исследования расстояния между пиками неоднородности, высоты пиков и их формы.

В работах [105,145] были проведены исследования влияния химического состава покрытия и газовой смеси на антимикробную активность и грибостойкость фторуглеродных покрытий и выявлено, что увеличение содержания фторсодержащего компонента в газовой смеси (содержание CF_4 от 40% до 60%) приводит к увеличению содержания фтора в сформированном покрытии и также увеличивает антимикробную активность.

Для расширения знаний о формировании фторуглеродных антиадгезионных покрытий целесообразно и принципиально провести исследования на других полимерных материалах, например на полистироле (ПС). ПС, как и ПЭТФ [2,3,6,10,40,146,147] имеет высокую степень кристалличности [148] и широко используется в различных областях науки и техники в качестве защитных прозрачных слоев экранов, упаковочного материала, конструкционного материала, лабораторной посуды, основ дентальных имплантов [3,10,40, 149-153]. Также интересным материалом является политетрафторэтилен (ПТФЭ), который нашел широкое применение в качестве электроизоляционного и конструкционного материала с высокой химической стойкостью.

Фундаментальным вопросом является проверка использования других двухкомпонентных фторсодержащих газовых смесей на наличие области «переходных» процессов и формирования с их помощью антиадгезионных антимикробных поверхностей с помощью методов ионно-плазменной технологии при пониженном давлении. С точки зрения безопасности для человека при производстве перспективно использовать C_4F_8 (октафторциклобутан) вместо CF_4 , так как он является более стабильным и химически безопасным компонентом из-за его циклической структуры [154]. Оба фторсодержащих компонента широко используются в технологиях микроэлектроники, как для высокоанизотропного травления в Bosch –

процессах, так и для ионно-лучевого травления полимерных материалов [155-159].

1.4.2 Фторсодержащие газовые смеси

Фторуглеродные газы семейства фреонов с общей формулой $C_xH_yF_z$ широко используются в микро- и нанoeлектронике для сухого травления кремниевых пластин и тонких диэлектрических (SiO_2 , Si_3N_4) пленок [160,161]. Фторуглероды с наибольшей возможностью к полимеризации (CF_4 , C_4F_6 , C_4F_8 , CHF_3 и CH_2F_2 и др.) обычно используются для процессов травления, которые требуют максимально возможной селективности травления SiO_2/Si .

CF_4 и C_4F_8 относятся к группе фреонов (хладонов) - название группы фторсодержащих производных насыщенных углеводородов, применяемых в качестве хладагентов, пропеллентов, вспенивателей, растворителей (таблица 1).

Таблица 1. Некоторые органические фреоны (хладогенты)

Цифровое обозначение фреона	Химическое название	Химическая формула	Молекулярная масса, г/моль
R-14	Тetraфторметан, тетрафторид углерода	CF_4	88
C318	Октафторциклобутан, перфторциклобутан	C_4F_8	200
R-50	Метан	CH_4	16
R-1114	Тetraфторэтилен	$CF_2=CF_2$	100
R-1270	Пропилен	C_3H_6	42

Область и широта использования каждого конкретного фторуглеродного газа зависят от соотношения F/C в исходной молекуле, определяющего баланс между процессами травления (газификации атомов обрабатываемой поверхности за счет их взаимодействия с атомами фтора с образованием летучих фторидов) и высаживания фторуглеродной полимерной пленки (процесс полимеризации). В частности, максимальная величина F/C для тетрафторметана (CF_4), равная 4, обеспечивает доминирование процесса

травления над поверхностной полимеризацией в широком диапазоне внешних параметров плазмы. Поэтому именно CF_4 выступает в качестве основного активного компонента плазмообразующих смесей, используемых для травления (очистки или структурирования) поверхностей различных материалов [162]. CF_4 характеризуется самым высоким отношением $F/C=4$ и обеспечивает преобладание травления над процессом полимеризации поверхности в условиях реактивного ионного травления [163].

Напротив, в плазме таких газов как CHF_3 ($F/C = 3$) и C_4F_8 ($F/C = 2$) наблюдаются низкие скорости травления, но высокая анизотропия процесса (за счет маскирования полимером боковых стенок формируемого рельефа [166]) и селективность в системе SiO_2/Si (за счет меньшей толщины полимерной пленки на поверхности SiO_2 [167,168]). Известно, что такие покрытия обладают хорошими прочностными, изолирующими и гидрофобными свойствами [169].

Фторсодержащие компоненты CF_4 или C_4F_8 чаще прочих фторсодержащих компонентов используются в технологии производства микроэлектроники, в частности для протравливания и пассивации кремния в высокоанизотропных процессах травления. Плазма с использованием фторсодержащих газовых смесей (CF_4 , C_4F_8 и пр.) используется для высокоанизотропного травления кремния (Bosch – процесс) (Рисунок 1.4). Суть Bosch-процесса заключается в чередовании стадий реактивного-ионного травления поверхности кремния (как правило, в SF_6) и пассивации поверхности (с применением CF_4 или C_4F_8) [170,171]. При этом на стадии травления пассивирующий слой удаляется со дна канавок быстрее, чем со стенок, что в итоге позволяет обеспечить анизотропность процесса травления (Рисунок 1.15) [172]. Сочетая методы травления и осаждения, можно формировать различные наноструктуры. Эта задача может решаться с использованием циклических процессов травления/пассивация во фторсодержащей плазме.

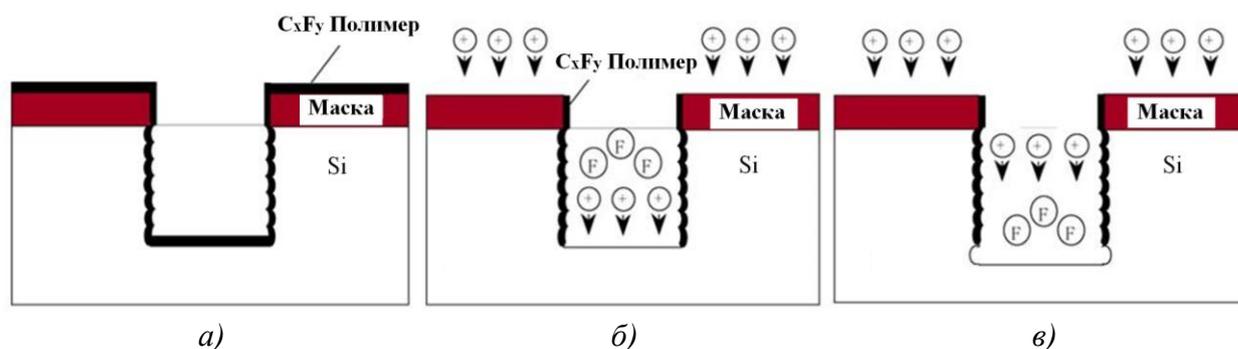


Рисунок 1.14. Схема процесса высокоанизотропного травления кремния (Bosch – процесс): а) пассивация; б) травление пассивирующего слоя; в) протравливание канала.

1.6 Цель и задачи работы

На основании анализа литературы можно сделать вывод, что в настоящее время развиваются различные технологии защиты полимерных материалов от биодеструкции, и наиболее перспективные методы основаны на создании поверхностей, на которых не адгезируются микроорганизмы и бактерии, являющиеся причиной образования биоплёнок и дальнейшего протекания процесса биодеструкции.

Для формирования антиадгезионных поверхностей возможно использование наноструктурированных фторуглеродных плёнок. С использованием плазмообразующих смесей $CF_4 + C_6H_{12}$ и $C_4F_8 + C_6H_{12}$ путём формирования наноструктурированного фторуглеродного покрытия методами ионно-плазменной технологии при пониженном давлении на полимерных материалах возможно добиться отсутствия адгезии микроорганизмов к поверхности за счет сочетания нескольких факторов и механизмов воздействия.

Во-первых, за счет создания наноструктурированной поверхности, расстояние между пиками неоднородности которой менее 1 мкм, происходит увеличение гидрофобности поверхности и микроорганизмам становится тяжелее прикрепиться к поверхности.

Во-вторых, за счет изменения химического состава и увеличения содержания фтора, который в свою очередь является угнетающим элементом

для микроорганизмов и также способствует изменению гидрофобности, возможно увеличить антимикробные свойства поверхности.

В третьих, наведение заряда на поверхности при ионной обработке и последующем нанесении фторуглеродного покрытия позволяет нарушать жизненно-важные процессы в клетке при её близком взаимодействии с покрытием, а также физически отталкивать микроскопические агенты за счет совпадения знака заряда.

Поэтому фундаментальной вопросом является определение степени влияния рельефа поверхности, химического состава и зарядовых характеристик поверхности на эффективность антиадгезионного фторуглеродного покрытия на поверхности полимерных материалов.

Таким образом, **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 течении 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.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Модельные полимерные материалы и их свойства

Для формирования антиадгезионных фторуглеродных поверхностей в качестве основы были выбраны полиэтилентерефталат (ПЭТФ), полистирол (ПС) и политетрафторэтилен (ПТФЭ). Выбор данных материалов в качестве объектов исследований обусловлен их широким использованием в производстве изделий электронной техники, микроэлектронике, авиации и космонавтике, медицине, биотехнологии, аэрокосмическом комплексе и др. Так, например, данные материалы в настоящее время нашли широкое распространение в производстве гибких печатных плат (ГПП), в качестве химически стойкого изолирующего материала, а также в качестве основы для производства конденсаторов нового поколения, корпусов электронных изделий, упаковочных материалов, лабораторной посуды и элементов политроники [173-176].

2.1.1 Свойства и применение полиэтилентерефталата (ПЭТФ)

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ, лавсан) — синтетический линейный термопластичный полимер, продукт поликонденсации этиленгликоля с терефталевой кислотой или ее диметиловым эфиром (рисунок 2.1), твердое, бесцветное, прозрачное вещество в аморфном состоянии и белое, непрозрачное в кристаллическом состоянии. В настоящее время употребляются оба сокращения, однако когда речь идет о полимере, чаще используется название ПЭТФ, а когда об изделиях из него - ПЭТ. ПЭТФ широко используется при получении упаковки, тканей, защитных пленок, формованных изделий для электроники, автомобилестроения и во многих других областях.

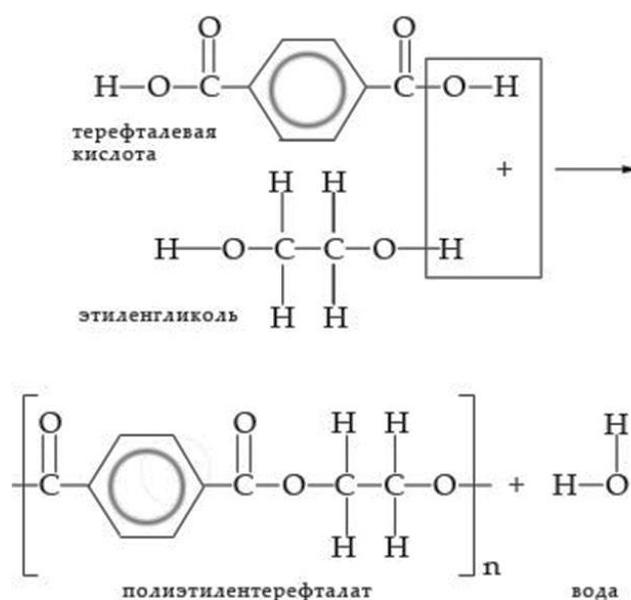


Рисунок 2.1. Схема получения ПЭТФ

Свойства ПЭТФ

ПЭТФ может иметь кристаллическую и аморфную форму. Элементарная ячейка кристаллического ПЭТФ является триклинной: $a = 4,56 \text{ \AA}$, $b = 5,94 \text{ \AA}$, $c = 10,75 \text{ \AA}$, $\alpha = 58,5^\circ$, $\beta = 118^\circ$, $\gamma = 112^\circ$. Структурная формула ПЭТФ представлена на рисунке 2.2.

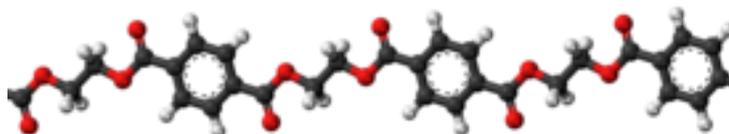


Рисунок 2.2. Структурная формула ПЭТФ - $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_n$

ПЭТФ — слабополярный диэлектрик. Электрические свойства при температуре до 170°C и в присутствии влаги изменяются незначительно. ПЭТФ не растворяется в воде и во многих органических растворителях, проявляет высокую химическую стойкость к бензину, маслам, жирам, спиртам, эфиру, разбавленным кислотам и щелочам, но растворяется в фенолах, анилине, бензиловом спирте, хлороформе. Он неустойчив к кетонам, сильным кислотам и щелочам, имеет повышенную устойчивость к действию водяного пара. Эксплуатационные свойства

полиэтилентерефталата сохраняются в широком диапазоне температур от -60 до +170 °С. Физические свойства приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 Физические свойства ПЭТФ

<i>Свойства</i>	<i>Значение</i>
Плотность: аморфный, кристаллический	1,370 г/см ³ 1,455 г/см ³
Относительное удлинение при разрыве	12-55 %
Температура плавления	255-265 °С
Влагопоглощение	0,3%
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	3,1
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	(2-8)•10 ⁻³
Рабочий диапазон температур	От -60°С до + 170 °С
Растворимость в воде	Не растворим
Прозрачность в видимом диапазоне длин волн	До 91%

ПЭТФ является термопластом, оптически прозрачным в видимой области спектра в слоях толщиной менее 50 мкм, имеющим показатель преломления $n_D^{25} = 1,574$ и интегральный коэффициент пропускания в видимой области длин волн (380-720 нм) порядка 85-91% [177].

Максимальная степень кристалличности неориентированного полимера составляет 40 – 45 %, а ориентированного ПЭТФ 60-65%. При быстром охлаждении расплава ПЭТФ до комнатной температуры получают аморфный полимер, а при медленном охлаждении - кристаллический. Аморфный ПЭТФ - твердый прозрачный материал ($\rho = 1,37 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$). Кристаллический ПЭТФ - это твердый непрозрачный материал ($\rho = 1,455 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$). Степень кристалличности может быть отрегулирована отжигом при температуре между $T_c \sim 70^\circ\text{C}$ и $T_{пл} \sim 260^\circ\text{C}$ [175].

Применение ПЭТФ

В промышленности он сначала использовался как волокнообразующий полимер, затем стал использоваться в индустрии полимерной упаковки. Из ПЭТФ изготавливают детали кузовов автомобилей, корпуса швейных машин,

ручки электрических и газовых плит, детали двигателей, насосов, компрессоров. Он применяется как диэлектрик для изготовления деталей электротехнического назначения. Пленки из полиэтилентерефталата применяют для межслойной изоляции в обмотках трансформаторов, дросселей, используют в производстве конденсаторов.

Пленки из ПЭТФ традиционно используются в качестве основы для фоточувствительных (галогенсеребряных) материалов, а также дисков и магнитных лент. Магнитные ленты широко используются в качестве носителей для архивного сохранения информации в цифровой форме. Существуют образцы магнитных лент с аналоговыми аудиозаписями, на которых информация сохраняется более 50 лет. За последние десятилетия осуществлены значительные усовершенствования систем магнитной записи на ленточные носители, в частности, использование основы из ПЭТФ позволило уменьшить толщину лент, увеличить скорость перемещения носителей. [178].

Пленки ПЭТФ толщиной 10-100 мкм наряду с пленками из полиимида и ПТФЭ используются в качестве подложек для изготовления интегральных схем (в частности тонкопленочных транзисторов).

ПЭТФ имеет высокую ударостойкость и прочность при низких температурах – до -40°C , сохраняя высокую прозрачность. Благодаря этим качествам, а также высокой химической и светостойкости, этот пластик применяется для изготовления дисплеев, защитных стекол, витрин, печатной и светотехнической продукции, медицинского оборудования и во многих других областях.

ПЭТФ применяют для получения различных литевых изделий – деталей радиоаппаратуры и т.п. [175,179,180]. В настоящее время он также используется для целей офтальмологии – в производстве опорных частей для интраокулярных линз.

Преимущества подложек из ПЭТФ:

- ПЭТФ легко формуется;

- хорошая устойчивость к разрыву и распространению разрыва;
- хорошая гибкость;
- хорошая химическая стойкость;
- рабочий диапазон температур от -60°C до $+170^{\circ}\text{C}$.

Недостатки подложек из ПЭТФ:

- низкая точка плавления (ограниченность к пайке);
- хрупкость при криогенных температурах;
- низкая размерная стабильность (применяют термостабилизацию).

Выбор модельного материала

Для данной работы в качестве модельного материала был выбран ПЭТФ марки ПЭТ-Э (ГОСТ 24234-80) Владимирского химического завода толщиной 30 мкм с высоким (до 35%) содержанием кристаллической фазы.

2.1.2 Свойства и применение полистирола (ПС)

Полистирол (ПС, PS) — жёсткий хрупкий аморфный полимер с высокой степенью оптического светопропускания, невысокой механической прочностью, представляющий собой продукт полимеризации стирола (C_6H_8). Не токсичен. Для полистирола характерны легкость переработки, хорошая окрашиваемость и хорошие диэлектрические свойства. Структурная формула изображена на рисунке 2.3. Расположение бензольных колец по бокам линейной цепи мешает кристаллизации настолько, что термопластический полимер получается аморфным, прозрачным, жестким и хрупким.

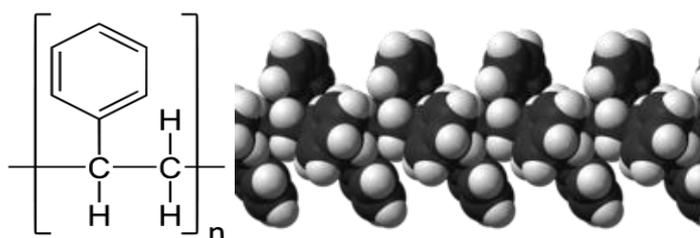


Рисунок 2.3. Структурная формула и молекулярное строение полистирола – C_8H_8

Свойства ПС

Полистирол легко растворим в собственном мономере, ароматических углеводородах, сложных эфирах, ацетоне, не растворяется в низших спиртах, алифатических углеводородах, фенолах, простых эфирах. Полимер обладает низким влагопоглощением, устойчив к радиоактивному излучению, к кислотам и щелочам, нерастворим в углеводородах алифатического ряда и слабых спиртах. При УФ облучении полистирол происходит его старение: появляются желтизна и микротрещины, происходит помутнение, увеличивается хрупкость. Термодеструкция начинается при 200°C и сопровождается выделением мономера. Недостатки полистирола – его хрупкость и низкая теплостойкость. При температурах выше 60°C снижается формоустойчивость [181].

Физические свойства полистирола представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 Физические свойства полистирола.

<i>Свойства</i>	<i>Значение</i>
Плотность (аморфный)	1,050 г/см ³
Относительное удлинение при разрыве	1,2-2 %
Температура плавления	160-170 °С
Влагопоглощение	0,3%
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	2,4-2,7
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	(3-4)•10 ⁻⁴
Рабочий диапазон температур	От -40°C до + 75 °С
Растворимость в воде	Не растворим
Прозрачность в видимом диапазоне длин волн	До 90%

ПС обладает средней газопроницаемостью, но высокой паропроницаемостью. Паропроницаемость быстро понижается при отрицательных температурах, что позволяет использовать ПС для упаковки продуктов при низких температурах.

ПС имеет отличные электрофизические свойства – низкие диэлектрические потери, высокую электрическую прочность, высокое

объемное сопротивление. Из ориентированной ПС пленки можно получать термоформованием изделия сложной формы.

К основным преимуществам полистирола можно также отнести:

- низкое влагопоглощение (высокая влагостойкость)
- хорошие диэлектрические свойства (Диэлектрическая проницаемость 2.4-2.7 – больше, чем у тефлона (2.1))
- высокая прозрачность (светопропускание до 85-90% в видимом диапазоне)

Применение ПС

ПС широко используется в радиоэлектронике, а также в медицине, в частности в качестве конструкционного и отделочного материала, материала для лабораторной посуды, которая используется для размножения клеточных структур и прочих исследований. Это объясняется его химической инертностью, устойчивостью к различного рода излучениям, которые используют для стерилизации, рабочим диапазоном температур от $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+75\text{ }^{\circ}\text{C}$, высоким пропусканием в видимом диапазоне длин волн, легкой формовкой, дешевизной.

Широко используются полистирол общего назначения (ПС), вспененный полистирол, ударопрочный полистирол (УПС) и АБС-сополимеры. Полистирол имеет большое значение среди современных видов конструкционных пластмасс. Хотя в настоящее время удельный вес полистирола в объеме производства синтетических смол и пластмасс составляет менее 6%, но области применения этого вида полимера, обусловленные широким спектром физико-механических свойств, охватывают все сферы промышленности, начиная от производства товаров широкого потребления и заканчивая автомобильной промышленностью, строительством и медициной [182].

Выбор модельного материала

Для данной работы в качестве модельного материала был выбран ПС марки ПСМ 115 (ГОСТ 20282-86) Владимирского химического завода

толщиной 1000 мкм. В отличие от ПЭТФ на полистироле будет более выраженный результат в исследованиях механических свойств.

2.1.3 Свойства и применение политетрафторэтилена (ПТФЭ)

Политетрафторэтилен (ПТФЭ, тефлон, фторопласт-4) – неполярный полимер, обладающий редкими физическими и химическими свойствами и широко применяемый в технике и в быту, полимер полностью фторированного этилена (тетрафторэтилена), который получают газофазной полимеризацией этилена. Структурная формула и молекулярное строение ПТФЭ представлены на рисунке 2.4.

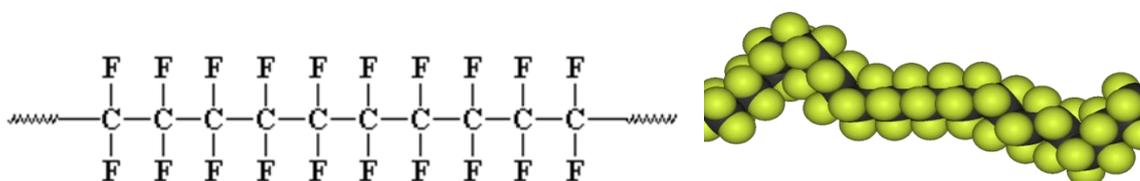


Рисунок 2.4. Структурная формула и молекулярное строение ПТФЭ - $(C_2F_4)_n$

Свойства ПТФЭ

По своей химической стойкости ПТФЭ превосходит не только все известные синтетические материалы, но и благородные металлы. В границах рабочих температур на него действуют только расплавленные натрий и калий, а также некоторые фтористые соединения. К прочим химическим веществам, а также к УФ-лучам ПТФЭ стоек. Он является негорючим материалом, имеет высокую $T_{пл}$ ($\sim 330^\circ\text{C}$), которая намного выше, чем у большинства пластмасс, и $T_{разл} > 415^\circ\text{C}$, сохраняет эксплуатационные свойства в обширном интервале температур – от -70°C до 270°C [183]. ПТФЭ не показывает хрупкости при низких температурах, характеризуется очень низкими значениями поверхностного натяжения, адгезии и водопоглощения, высокими электроизоляционными свойствами ($\rho_v = 10^{19}\text{-}10^{20}\text{ Ом}\cdot\text{см}$, $\rho_s = 10^{16}\text{-}10^{17}\text{ Ом}$), которые остаются постоянными в широком диапазоне температур и частот. Диэлектрическая проницаемость ПТФЭ меньше, чем у всех электроизоляционных материалов.

Наряду с перечисленными полезными свойствами, материал обладает и недостатками, такими как:

- большое количество отходов, как при получении материала, так и при производстве изделий. Уничтожение отходов проблематично из-за химического и термического постоянства полимера и токсичности продуктов сжигания;
- обладает слабой адгезией к твердым поверхностям, что ограничивает его использование.

Физические свойства показаны в Таблице 2.3.

Таблица 2.3. Физические свойства ПТФЭ

<i>Свойства</i>	<i>Значение</i>
Плотность	2,220 г/см ³
Относительное удлинение при разрыве	До 500 %
Температура плавления	330 °С
Влагопоглощение	0,02%
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	2,1
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	2•10 ⁻⁴
Рабочий диапазон температур	От -70°С до +270 °С
Растворимость в воде	Не растворим
Прозрачность в видимом диапазоне длин волн (до 20 мкм)	До 90%

ПТФЭ (Ф-4) - термопласт, содержащий до 90% кристаллической фазы, прозрачный для видимого света только в слоях толщиной менее 50 мкм [184], а также от видимой области спектра до $\lambda = 8300$ нм [185].

При температуре выше температуры плавления исчезает кристаллическая структура ПТФЭ и он превращается в аморфный прозрачный материал, не переходящий в вязкотекучее состояние. Вязкость его расплава при температуре 370°С равна ≈ 1 кП, т.е. в 10⁶ раз больше вязкости, необходимой для литья под давлением. В связи с этим ПТФЭ перерабатывается в изделия методом предварительного формования

заготовок с последующим спеканием. После спекания в зависимости от скорости и от температуры охлаждения (ниже 250°C) можно получить закаленные изделия со степенью кристалличности $\approx 50\%$ или незакаленные со степенью кристалличности более 65% [186].

ПТФЭ обладает высокими барьерными свойствами по сравнению с ПЭТФ, поливинилхлоридом и полиакрилонитрилом (таблица 2.4).

Таблица 2.4. Барьерные свойства пленок толщиной 25 мкм

Полимер	Кислород при 20 °С и влажность 65 %	Водяной пар при 38 °С и влажности 90 %
Фторопласт (ПТФЭ)	1,2	0,5
Полиакрилонитрил	4,0	80
ПЭТФ	80	40
ПВХ	150	30

Общий подход к получению высокоэффективных и функциональных барьеров состоит в применении материалов с невысокой способностью диффузионного переноса, либо малой растворимостью в поступающем веществе.

Фтор имеет свойство формировать прочные связи, поэтому ПТФЭ имеют наибольшую устойчивость к действию агрессивных химических реагентов, хорошие антиадгезионные свойства, гидрофобность. Введение в молекулу углеводорода не менее 2-х атомов фтора резко повышает общую устойчивость соединения из-за более прочной связи С—F по сравнению со связью С—Н [187]. Теплостойкость этих материалов превышает 200°C. К недостаткам относятся жесткость, хладотекучесть и высокая вязкость расплава, вследствие чего эти материалы трудно поддаются переработке обычными методами. Известно, что у фторсодержащих полимеров практически полностью отсутствует эффект смачивания и налипания как воды, так и масел (ярким примером является посуда с тефлоновым покрытием).

Применение ПТФЭ

Фторопласты широко используются в технике главным образом как конструкционные, протекторные, трибологические и электроизоляционные

материалы [188]. Из фторопластов производят поляризующие свет пленки и листы [189]. Тонкие пленки из фторопластов также используются в технологии получения дифракционных линз для ИК-оптики [190], в качестве антиотражающих покрытий, линейный коэффициент термического расширения которых близок к значению данного показателя неорганического материала, применяемого для просветления [191].

Тефлон широко используется в высокочастотной технике, так как имеет слабо меняющийся с температурой коэффициент диэлектрической проницаемости, высокое напряжение пробоя, а также крайне низкие диэлектрические потери. Эти свойства, наряду с теплостойкостью, обуславливают его широкое применение в качестве изоляции проводов, особенно высоковольтных, всевозможных электротехнических деталей, при изготовлении высококачественных конденсаторов, печатных плат.

Волокна из фторсодержащих полимеров благодаря химической инертности фторуглеродов применяются в условиях действия высокоагрессивных сред. Например, ткань из тефлона может быть использована для фильтрации очень концентрированной азотной кислоты в течение нескольких лет, в то время как ткань из также химически устойчивого полимера — поливинилхлорида разрушается через несколько дней эксплуатации [192].

В последнее годы также набирают известность так называемые гидрофобизаторы, представляющие из себя пропитку или покрытие (Таблица 2.5.). К примеру, серия гидрофобизаторов *ProtectGuard* – это водный раствор фторированного акрилового сополимера. Средство без растворителей и силикона обеспечивает одновременно и гидрофобность, и олеофобность. Обработанные гидрофобизатором конструкции противостоят воздействию большинства агрессивных сред, предотвращая проникновение химикатов, соленой воды, сточных вод и других вредных веществ.

Таблица 2.5. Поверхностное натяжение некоторых материалов

Материал	Поверхностное натяжение (мН/м)
Вода	72
Органические покрытия	35 - 45
Воск, парафины	40
Силиконы	35
Масла и загрязнения	25 - 30
Политетрафторэтилен (ПТФЭ)	18
PROTECTGUARD FT®	10 - 15

Покрытия из фторопластовых порошковых материалов используют для защиты от коррозии газопроводов, вентиляторов, вытяжных шкафов, емкостей, и другого оборудования, функционирующего в агрессивных средах, а также, в виде высококачественных электроизоляционных, антиадгезионных и термостойких покрытий.

Развитием фторполимерной химии и технологии является создание на основе фторполимеров новых композиционных материалов с различными наполнителями, включая наноразмерные. Перспективный подход, предложенный в этом направлении, заключается в синтезе фторполимеров, растворимых в сверхкритическом диоксиде углерода, что позволяет применить эту технологию как для получения новых материалов, так и для нанесения покрытий наноразмерной толщины. Таковым оказался Teflon AF 2400, выпускаемый компанией DuPont сополимер 4,5-дифтор- 2,2-бис(трифторметил)-1,3-диоксолана и тетрафторэтилена. Использование этого материала позволяет получать тонкие фторполимерные покрытия толщиной от 2 нм. Столь тонкий слой сохраняет микро- и наношероховатость обрабатываемой поверхности. Это обстоятельство весьма важно для создания супергидрофобных покрытий.

Благодаря биологической совместимости с организмом человека ПТФЭ с успехом применяется для изготовления имплантатов для сердечно-сосудистой и общей хирургии, стоматологии, офтальмологии. Тефлон считается наиболее пригодным материалом для производства искусственных кровеносных сосудов и сердечных стимуляторов [193].

Благодаря низкой адгезии, несмачиваемости и теплостойкости тефлон в виде покрытия широко применяется для изготовления экструзионных форм и форм для выпечки, а также сковород и кастрюль.

Выбор модельного материала

Для данной работы в качестве модельного материала был выбран ПТФЭ марки «ПН» из фторопласта-4 (ГОСТ 10007-80) толщиной 60 мкм.

2.2. Формирование наноструктурированных фторуглеродных покрытий при пониженном давлении

Формирование наноструктурированных поверхностей проводилось на вакуумной установке УВН-71-ПЗ (Рис. 2.5), оснащенной двумя источниками ионов (ИИ-4-0,15), работающими в скрещенных электрическом и магнитном полях. С помощью одного источника производилась обработка поверхности с помощью 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.

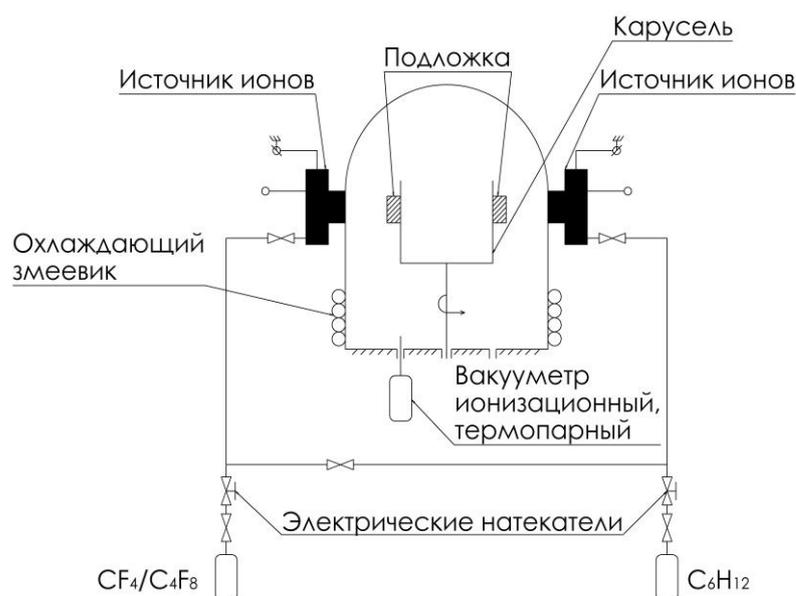


Рисунок 2.5. Принципиальная схема подколпачного устройства лабораторной вакуумной установки с двумя ионными источниками ИИ-4-0,15

Образцы были закреплены на карусели, вращающейся со скоростью 60 об/мин. С целью подготовки вакуумной камеры для процесса ионно-плазменной обработки сначала с помощью форвакуумного насоса НВР-5Д (скорость откачки 5 л/с) производилась откачка камеры до давления около 10^{-1} мм.рт.ст., затем до давления $3 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст. производилась откачка диффузионным насосом ДН-500 (быстродействие 500 л/с). Далее с помощью системы газосмешения, основанной на электрических натекателях РРГ-12, производился напуск плазмообразующей газовой смеси в источник ионов, в котором затем зажигали разряд и с помощью ускоряющего напряжения на выходе источника получали пучок ионов, направленный на обрабатываемую поверхность.

Источник ионов ИИ-4-0,15 (Рис. 2.6) использует замкнутый дрейф электронов в скрещенных электрическом и магнитном полях в промежутке между анодом и катодом. Ионизация плазмообразующего газа в источнике ионов обеспечивается высокоэнергетическими электронами. Равномерность обработки поверхности материалов на вращающейся подложке составляет не менее 95%. Расстояние от источника до подложки составляет 7 см.

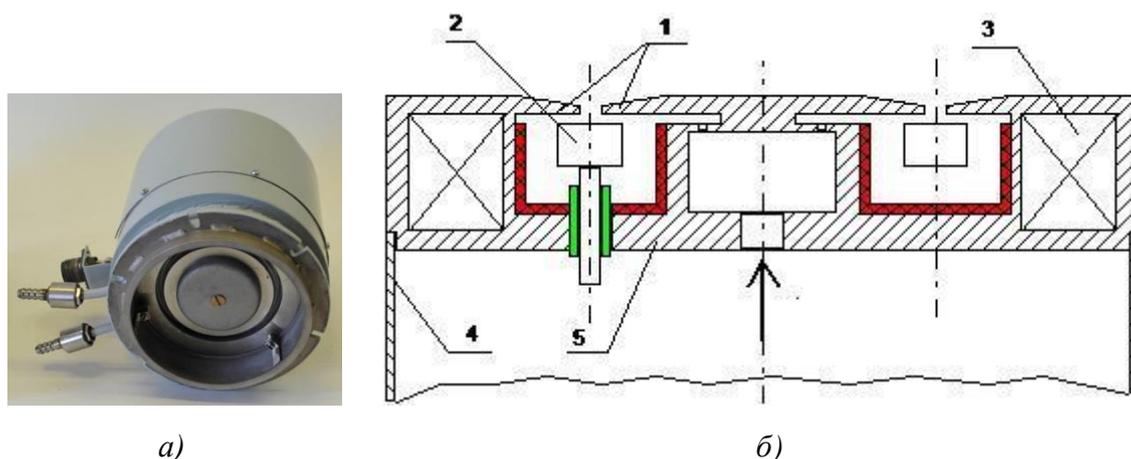


Рисунок 2.6. Источник ионов ИИ-4-0,15

а – общий вид, б – схема устройства:

1 – катод; 2 – анод; 3 – катушка соленоида; 4 – кожух; 5 – магнетрон

Достоинствами источника ионов данного типа являются стабильная работа в химически активных средах при среднем остаточном давлении ($10^{-3} \div 10^{-5}$ мм.рт.ст.), а также монохроматизм ионного потока с малым углом

расходимости ($\sim 7^\circ$). К недостаткам источника ИИ-4-0,15 можно отнести относительно небольшие плотности ионного тока и ограниченный диаметр формируемого трубчатого пучка ионов ($d_{\text{макс.}} = 12$ см). Максимальная плотность ионного тока наблюдалась в кольце диаметром 100 мм при зазоре между анодом и катодом равным 3 мм – данные размеры были использованы при ионной обработке и формировании покрытий на двух источниках ионов.

На первом этапе производилась обработка поверхности полимерных материалов направленными ионно-плазменными потоками частиц (ионов, радикалов, возбужденных частиц) с целью формирования наноструктурированной поверхности и увеличения адгезии последующего покрытия с помощью тетрафторметана (CF_4) в течение 30 минут при $P_{\text{раб}} \sim 10^3$ мм рт. ст. с ускоряющим напряжением 2 кВ и разрядном токе $I_{\text{разр}} = 200$ мА при токе в катушке соленоида $I_c = 2$ А. Время обработки было выбрано в связи с достижением наибольшего значения среднеквадратического отклонения шероховатости при подобной ионной обработке [194].

На втором этапе наносилась пленка нанометровой толщины с различным содержанием фторсодержащего компонента CF_4 или C_4F_8 в плазмообразующих смесях $\text{CF}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ и $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ соответственно в течение 20 минут с ускоряющим напряжением 3 кВ ($I_{\text{разр}} = 200$ мА, $I_c = 2$ А). Содержание фторсодержащего компонента в газовой смеси варьировалось от 0% до 100%. При содержании CF_4 или C_4F_8 в плазмообразующей смеси более 70% наблюдаются превалирующие процессы травления, при которых не происходит процесса нанесения покрытия. Соотношение газов в плазмообразующей смеси регулировалось по парциальному давлению с помощью двух цифровых регуляторов расхода газа РРГ-12, производства «Элточприбор» (г. Зеленоград).

Свойства плазмообразующей смеси

В зависимости от содержания CF_4 в плазмообразующей смеси $\text{CF}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ происходит либо нанесение фторуглеродной пленки (при содержании CF_4 от 0% до 30%), либо травление (содержание $\text{CF}_4 > 70\%$). Для

плазмообразующей смеси $C_4F_8 + C_6H_{12}$ при изменении содержания C_4F_8 наблюдается такая же зависимость, при которой формирование покрытия прекращается при содержании C_4F_8 более 70%. При содержании фторсодержащего компонента от 30% до 60% в обоих плазмообразующих смесях наблюдается область «переходных» процессов, в которой происходят конкурирующие процессы нанесения и травления.

Ионы CF_4 позволяют осуществить эффективную физическую и химическую обработку поверхности, так как тетрафторметан имеет высокую молекулярную массу частицы ($M_r = 88$ г/моль), которая больше молекулярной массы аргона и кислорода, а также наибольшее содержание фтора из всех фреонов ($F/C = 4$), который отвечает за процессы травления.

Тetraфторметан – бинарное химическое соединение, которое также известно как четырёхфтористый углерод и хладон-14. При комнатной температуре представляет собой химически бесцветный инертный газ без запаха. Он является самым простым из фторуглеродов и обладает высокой химической стойкостью благодаря большому количеству связей углерод-фтор и высокой электроотрицательности фтора. Энергия связи в этом соединении равна 515 кДж/моль.

Структурная формула тетрафторметана изображена на рисунке 2.7, основные характеристики представлены в таблице 2.6.

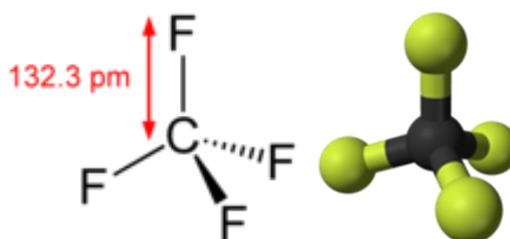


Рисунок 2.7. Структурная формула тетрафторметана

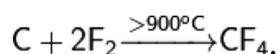
Тetraфторметан является одним из самых стабильных соединений в органической химии. При высоких температурах в присутствии кислорода или на воздухе он разлагается до карбонилфторида и угарного газа. Он инертен по отношению к кислотам и основаниям, реагирует с некоторыми

активными металлами, а со щелочными металлами - со взрывом. Тетрафторметан является сильнейшим парниковым газом [195].

Таблица 2.6. Основные характеристики тетрафторметана

Физическое состояние	бесцветный газ
Молярная масса	88,0043 г/моль
Температура плавления	-183,6°C
Температура кипения	-127,8°C
Плотность	3,72 г/см ³ - газ
	1,96 г/см ³ (-184°C) - газ
Пожароопасность	негорючий

Получение тетрафторметана происходит реакцией фтора с дихлордифторметаном или хлортрифторметаном; Также его возможно получить проведением реакции при температуре 900 °С углерода со фтором:



Тетрафторметан также используется в качестве низкотемпературного хладагента; в микроэлектронике используется в сочетании с кислородом (или без него), как плазменный травитель на кремнии, диоксиде кремния и нитриде кремния.

Наличие фтора в газовой смеси ведет к имплантации ионов фтора в приповерхностный слой материала и в наносимую пленку. Фтор существенно уменьшает поверхностную энергию, что уменьшает адгезию и затрудняет образование биопленки, так как адгезия является начальной стадией колонизации поверхности микроорганизмами.

Для расширения возможности использования плазмообразующих смесей с фторсодержащим компонентом является перспективным и интересным использование **октафторциклобутана** (C₄F₈) в качестве элемента, производящего травление, и циклогексана (C₆H₁₂) в качестве элемента, производящего нанесение плёнки, так как C₄F₈ широко используется в технологии создания элементов микроэлектроники [196,197].

С точки зрения безопасности для человека при производстве перспективно использовать C₄F₈ (октафторциклобутан) вместо CF₄ в

плазмообразующей смеси, так как он является более стабильным и химически безопасным компонентом [154]. Оба фторсодержащих компонента широко используются в технологиях микроэлектроники, как для высокоанизотропного травления в Bosch – процессах, так и для ионно-лучевого травления полимерных материалов [155-159].

Октафторциклобутан (перфторциклобутан, фреон C318, хладон C318) C_4F_8 — бесцветный, нетоксичный газ. Применяется как хладагент в холодильных системах или как рабочий газ при плазмохимическом травлении кремния. Структурная формула октафторциклобутана изображена на рисунке 2.8, основные характеристики представлены в таблице 2.7. Энергия связи в этом соединении равна 254 кДж/моль.

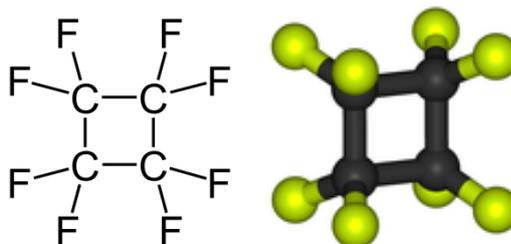


Рисунок 2.8. Структурная формула октафторциклобутана

Таблица 2.7. Основные характеристики октафторциклобутана

Физическое состояние	бесцветный газ
Молярная масса	200.03 г/моль
Температура плавления	- 41.4°C
Температура кипения	- 5.85°C
Плотность	1,75 г/см ³ (- 40°C) - кристаллы
	1.63 г/см ³ (- 5.85°C) - жидкость
	9.97 г/см ³ (- 6°C) - газ
	1.63 г/см ³ (15°C) - газ
Пожароопасность	негорючий

Выбор **циклогексана** в качестве одного из газов модифицирующей пленки определялся химическим сродством с полимерным материалом подложки, а также возможностью создавать прочные пленки с большим содержанием sp^3 -гибридизованного углерода (алмазной фазы).

Циклогексан – органическое вещество класса циклоалканов (Рис. 2.9). Молярная масса – 84.16 г/моль, плотность – 0.779 г/см³, температура кипения

– 80.74°C. В основном он используется в качестве экстракта для лекарств в медицине, а также как сырьё для получения пластмасс.

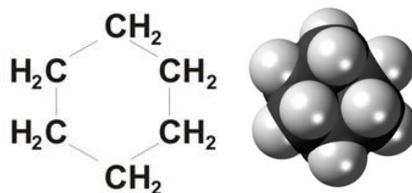


Рисунок 2.9. Строение молекулы циклогексана

При выборе плазмообразующего газа опирались на тип гибридизации исходного углеводорода, который влияет на структуру и свойства получаемых пленок. Циклогексан имеет sp^3 -гибридизацию атомов углерода, что позволяет предположить наличие высокого процентного содержания алмазной фазы в углеродной пленке, которая влияет как на электрофизические, так и на механические характеристики покрытий.

Углерод в пленках может находиться в sp^3 , sp^2 и sp -гибридизованных состояниях. В зависимости от условий ионизации (в частности, от ускоряющего напряжения) соотношение между атомами углерода с различной гибридизацией связи может меняться в широких пределах, что и является одним из основных факторов, определяющих свойства пленок.

Значение углов между C—C—C атомами циклогексана равно $111,4^\circ$, что близко к тетраэдрическим углам ($109,47^\circ$) между орбиталями атомов алмаза (sp^3 -гибридизованных молекул углерода). При этом значения длин связей циклогексана 0,15 нм (C—C) и 0,11 нм (C—H) близки к значениям длины связей алмаза (0,154 нм). Таким образом, осаждение на поверхность подложки паров циклогексана с ускоряющим напряжением 3 кВ позволяет предположить наличие высокого процентного содержания алмазной (sp^3 -гибридизованной) фазы в углеродной пленке.

2.3 Методы исследования параметров модифицированных фторуглеродными плёнками полимерных материалов

2.3.1 Измерение толщины покрытий с помощью оптической микроинтерферометрии

Толщины сформированных покрытий были измерены с помощью микроинтерферометра МИИ-4 (созданный по схеме В.П. Линника) (Рис. 2.10) по свидетелю (ступенька на Si). Формирование четкой ступеньки достигалось за счет плотного прилегания двух полированных поверхностей кремния друг к другу во время нанесения покрытия.



Рисунок 2.10. Микроинтерферометр МИИ-4

Микроинтерферометр МИИ-4 предназначен для визуальной оценки, измерения высоты неровностей обработанных поверхностей и нанесенных покрытий. Принцип действия прибора основан на явлении интерференции света. В результате интерференции двух систем волн в фокальной плоскости окуляра наблюдаются интерференционные полосы. В поле зрения микроинтерферометра наблюдаются одновременно интерференционные полосы и исследуемая поверхность. Перемещение исследуемой поверхности вверх или вниз на какую-нибудь малую величину вызывает изменение хода лучей на двойную величину перемещения поверхности, так как свет проходит это расстояние дважды. Изменение хода лучей в одной ветви

прибора вызывает изменение разности хода интерферирующих лучей, в результате чего полосы в поле зрения смещаются. Если на исследуемой поверхности имеется бугор или впадина, то в этом месте имеется разность хода и, следовательно, полосы смещаются. Измерения производятся по двум черным полосам (максимальной интенсивности). На Рис. 2.11 представлена идеализированная интерференционная картина.

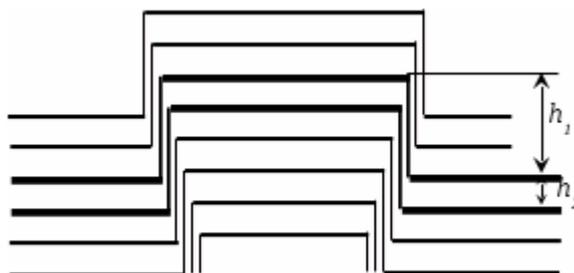


Рисунок 2.11. Идеализированная интерференционная картина

Искривление одной интерференционной полосы соответствует высоте неровности на испытуемой поверхности, равной 0,27 микрон. Тогда измеренная высота неровности t вычисляется по формуле: $t = 0,27 \times \frac{h_1}{h_2} \times n$, где t — высота неровностей, h_1 — величина интервала между полосами, h_2 — величина изгиба полос, n — число интервалов между полосами.

2.3.2 Исследование рельефа поверхности методами АСМ

Для оценки рельефа поверхности были использованы методы атомно-силовой микроскопии (АСМ). Для оценки модификации поверхности целесообразно применять не только среднеквадратичное отклонение шероховатости R_q , но также среднее расстояние между пиками неоднородности и их среднюю высоту [198,199].

В атомно-силовом микроскопе в качестве сенсора использованы силы отталкивания, которые возникают при приближении острия к поверхности на межатомные расстояния. В качестве зонда в АСМ используют микроминиатюрную упругую пластинку – кантилевер, на свободном конце которой располагается острие из твердого материала. Кантилевер как

пружина прижимает острие к поверхности. При перемещении зонда вдоль поверхности отклонения кантилевера регистрируют с помощью луча света, который отражается на фотодиодном чувствительном устройстве. С помощью пьезоманипуляторов система обратной связи поддерживает отклонение кантилевера постоянным (Рис. 2.12).

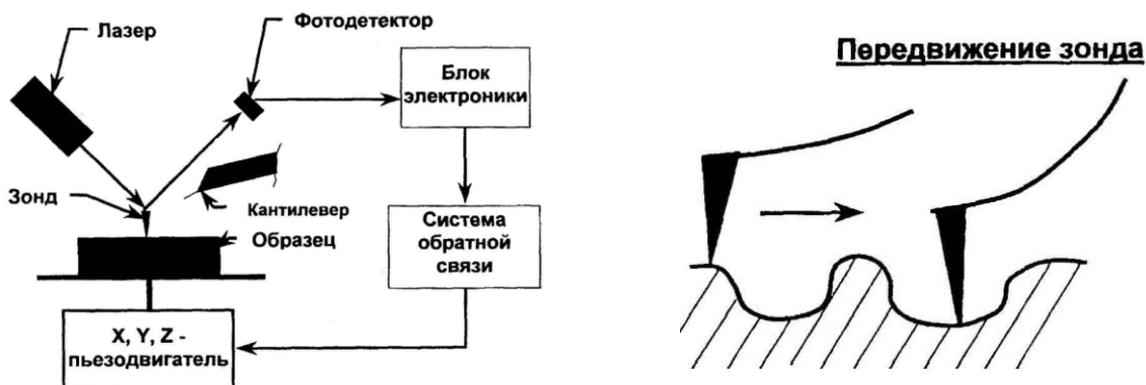


Рисунок 2.12. Принципиальная схема АСМ

Измерение параметров поверхности проводилось с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver Next производства NT MDT (г. Зеленоград) с АСМ головкой (Рис. 2.13).

Основные технические характеристики СЗМ Solver next:

- Размер образца до $\text{Ø}20 \times 10$ мм
- Область сканирования от 1×1 мкм до 100×100 мкм
- Относительная погрешность измерений линейных размеров: 1%
- Разрешение АСМ головки: 1 ангстрем

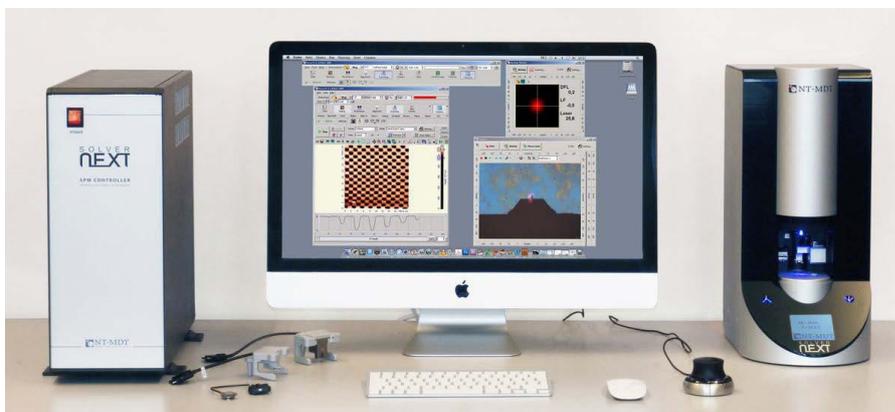


Рисунок 2.13. Сканирующий зондовый микроскоп Solver Next

Для измерения параметров поверхности с помощью АСМ головки был выбран полуконтактный режим сканирования для получения наиболее четкой картины поверхности «мягких» полимеров, а также во избежание деформации покрытия. В данном режиме происходит раскачка кантилевера с амплитудой от 10 до 150 нм, как и в случае бесконтактного сканирования. Далее при подведении кантилевера к поверхности образца, зонд останавливается и поддерживает такое расстояние до поверхности образца, чтобы кантилевер касался поверхности только в нижней точке осцилляции. Такой режим широко используется для измерения поверхности гибких, мягких материалов без потерь в точности и разрешении, а также позволяет пренебречь зарядом, скопившимся на поверхности полимерного материала.

Сканы размером до 10*10 мкм были обработаны в программе Nova PX. Для каждого образца было проведено не менее 5 измерений в различных областях поверхности. Параметры измерений микроскопа были подобраны опытным путем для получения адекватной картины поверхности с наименьшим количеством шумов и с максимальной четкостью. Параметры сканирования, наиболее подходящие для ПЭТФ и ПС представлены в таблице 2.8.

Таблица 2.8. Параметры сканирования ПЭТФ и ПС

Параметр сканирования	Значение (для ПЭТФ)	Значение (для ПС)	Примечание
SetPoint	5	3-4	Сила нажатия кантилевера на образец
Rate	0.5 Hz	0.3 Гц	Скорость сканирования
Amp	80-100 нм	40-60 нм	Амплитуда колебаний кантилевера
Points per line	512	512	Кол-во точек на одну линию сканирования
Subtraction	2 Order	4 Order	Сглаживание скана - вычитание кривых второго порядка (параметр связан с небольшим изгибом балки зонда при движении вдоль образца)

2.3.3 Исследование краевых углов смачивания методом «сидячей» капли

Контактный угол смачивания (КУС - краевой угол смачивания, угол контакта) – угол, который образуется между касательной, проведенной к поверхности фазы жидкость-газ и твердой поверхностью с вершиной,

располагающейся в точке контакта трёх фаз, и условно измеряемый всегда внутри жидкой фазы [200]. Обозначается греческой буквой тэта (θ). КУС используется для расчёта поверхностной энергии твёрдого тела или жидкости, а также для определения смачиваемости поверхности (Рис. 2.14).

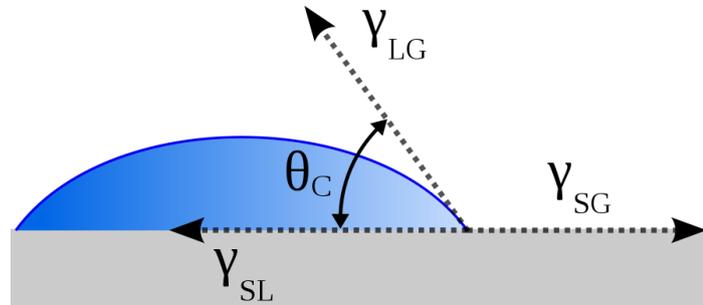


Рисунок 2.14. Контактный угол смачивания и поверхностная энергия: γ_{LG} – поверхностная энергия жидкость-газ, γ_{SL} – поверхностная энергия поверхность-жидкость, γ_{SG} – поверхностная энергия поверхность-газ

Контактный угол смачивания является количественной характеристикой смачивания, его величина определяет межмолекулярное (атомное, ионное) взаимодействие частиц поверхности твёрдых тел с жидкостями. Считается, что если величина краевого угла $\theta < 90^\circ$, то происходит смачивание жидкостью твёрдой поверхности, а сама поверхность называется гидрофильной, в случае, если величина контактного угла $\theta > 90^\circ$, то твёрдая поверхность не смачивается жидкостью и является гидрофобной. При полном или абсолютном смачивании (растекании) контактный угол равен нулю, при полном или абсолютном несмачивании – 180° .

Существует несколько методов измерения контактного угла смачивания. Одним из наиболее распространённых является метод сидячей капли (sessile drop), который был использован в данной работе.

КУС были измерены с помощью микроскопа марки «МГ» с гониометрической приставкой в условиях натекания, т. е. при нанесении капли объемом 0,01–0,02 мл на поверхность образца с помощью дозатора. Измерения проводили в закрытой камере через 3 мин после нанесения капли при 20°C . Точность измерения углов составляет $\pm 1^\circ$.

Метод смачивания очень результативен для изучения природы, структуры, микро- и нанорельефа и других характеристик поверхности твердых тел. Краевой угол капли воды на твердой поверхности устанавливается, главным образом, химической природой функциональных групп, размещенных непосредственно в поверхностном слое, и плотностью упаковки молекул твердого тела [201]. Также краевой угол смачивания влияет на возможность микроорганизмов и бактерий адгезироваться к поверхности.

2.3.4 Исследование зарядовых характеристик поверхности методом экранирующего электрода

Электростатические свойства полимерных пленок в электретном состоянии (поверхностный заряд) были исследованы по ГОСТ 25209-82 «Пластмассы и пленки полимерные. Методы определения поверхностных зарядов электретов». Для этого был использован измеритель параметров электростатического поля ИПЭП-1 (Рис. 2.15), предназначенный для бесконтактного измерения потенциала электростатически заряженных объектов (U , кВ), напряженности электростатического поля вблизи заряженных плоских поверхностей (E , кВ/м) и поверхностной плотности электрических зарядов (σ , мкКл/м²). В работе рассматривались значения поверхностной плотности электрических зарядов.

Принцип действия прибора ИПЭП-1 основан на методе периодического экранирования регистрирующего электрода. Для этого используется вращающийся заземленный экран (заслонка), который периодически закрывает регистрирующий электрод от электростатического поля. Напряжение на электроде периодически изменялось от нуля (когда электрод закрыт) до значения, пропорционального потенциалу данной точки (когда электрод открыт).

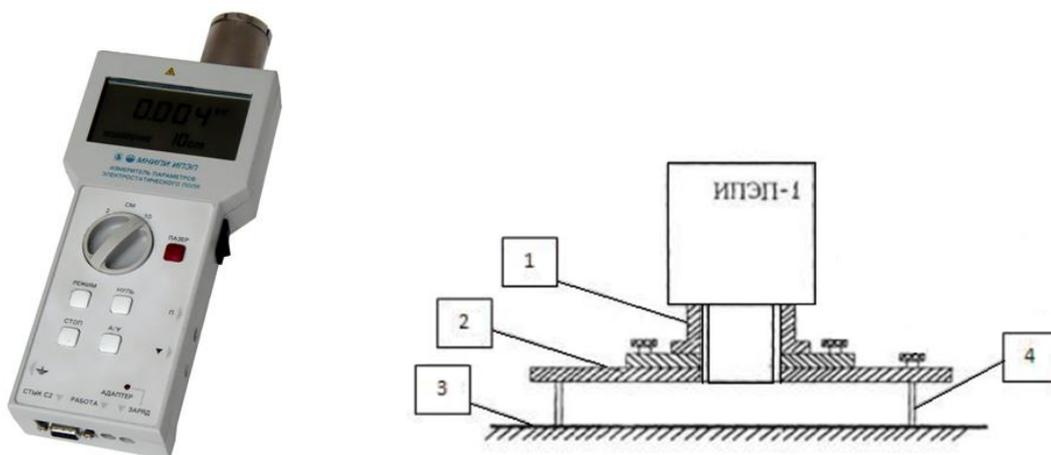


Рисунок 2.15. Схема прибора ИПЭП-1 с насадкой: 1- насадка; 2 – диск насадки (измерительная пластина); 3- поверхность измеряемого объекта; 4 – стойка

Измерение поверхностной плотности электрических зарядов (ПЭЗ) образцов проводили на расстоянии от передней плоскости датчика измерителя до измеряемой поверхности 2 см с использованием измерительной пластины (диска), предназначенной для образования равномерного электростатического поля в пространстве между поверхностью измеряемого объекта и измерителем. Образцы закрепляли на металлической заземленной подложке, которую перед установкой образца протирали спиртом.

Для изучения влияния технологических режимов обработки и нанесения плазмообразующей смеси ($CF_4 + C_6H_{12}$) на величину и стабильность заряда проводили измерение ПЭЗ пленок в пяти точках. В каждой точке в течение 5 минут, через каждые 30 секунд, снимали показания, затем было рассчитано среднее значение ПЭЗ. Хранение образцов материалов осуществлялось в бумажных конвертах при комнатной температуре ($T=25\text{ }^\circ\text{C}$).

Для исследования стекания заряда измерения проводились чистой комнате ISO 6. Измерение заряда проводилось сразу после формирования покрытия, затем в первый, второй, третий и седьмой день после формирования покрытия, а далее с периодичностью в неделю.

2.3.5 Исследование химического состава покрытий методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Для исследования химического состава покрытия, а именно содержания фтора была использован метод ЭДРС - метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (англ. Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX, EDRS или EDS). Это аналитический метод элементного анализа твёрдого вещества, базирующийся на анализе энергии эмиссии его рентгеновского спектра, вариант рентгеноспектрального анализа.

С помощью пучка электронов (в электронном микроскопе) атомы исследуемого образца возбуждаются, испуская характерное для каждого химического элемента рентгеновское излучение. При исследовании энергетического спектра такого излучения были сделаны выводы о качественном и количественном химическом составе образца.

В камере микроскопа создают высокий вакуум (10^{-7} мБар) с целью минимизации взаимодействия электронов с молекулами воздуха. Детектор рентгеновского излучения требует охлаждения, которое обычно производится либо дьюаром с жидким азотом, либо устройством, базирующемся на эффекте Пельтье. В данной работе охлаждение не использовалось. При работе электронного микроскопа пучок электронов выходит из источника (электронной пушки) и ускоряется высоким напряжением. При попадании на объект часть электронов рассеивается в зависимости от порядкового номера элемента и его окружения в кристаллической структуре, часть возбуждает атомы вещества объекта, вызывая при этом эмиссию характеристического излучения. В проведенном исследовании энергия электронной пушки составила менее 3кэВ. Была использована OXFORD приставка.

Далее производится анализ отдельных максимумов рентгеновского спектра по их расположению (длина волны одного максимума соответствует эмиссии определённого элемента). С точки зрения антимикробной

активности интерес представляет содержание фтора в покрытии, так как фтор является сильным угнетающим элементом по отношению к микроорганизмам и патогенным грибам.

2.3.6. Исследование антимикробных свойств и грибостойкости покрытий

Сформированные образцы были исследованы на бактериальную обсемененность в соответствии с МУК 4.2.2942-11 совместно с ГБУЗ МО МОНИКИ им. М.Ф. Владимирского (г. Москва). В качестве тест-культур использовались музейные штаммы микроорганизмов: *Staphylococcus aureus* ATCC®29737, *Escherichia coli* ATCC® 25922, *Candida albicans* ATCC®2091. Для культивирования и выделения изолированных штаммов использовались плотные питательные среды производства ФБУН ГНЦ ПМБ (г. Оболенск), выбор питательной среды проводился с учетом метаболизма применяемых микроорганизмов.

Для исследования антиадгезионных и антимикотических свойств (грибостойкости) применялся метод смыва. Образцы пленок площадью 1 см² обрабатывали суспензией микроорганизмов с концентрацией 10³ КОЕ/мл в количестве 10 мкл, выдерживали экспозицию 60 и 120 минут. Петлёй делали смыв с пленки с суспензией микроорганизмов через 60 минут, а затем через 120 минут проводили высеивание на чашки Петри с агаром Мюллера-Хинтон. Микробная обсемененность покрытия пленки исследовалась подсчетом выросших колоний микроорганизмов с помощью электронного микроскопа.

Данные исследования были проведены параллельно с измерениями поверхностного заряда на ПЭТФ для выявления зависимости антиадгезионных свойств по отношению к микроорганизмам и поверхностного заряда в день нанесения покрытия, затем в 1, 3, 7 дни и потом с разницей в неделю.

Для исследования антимикотической активности сформированных наноструктурированных фторуглеродных поверхностей на основе ПЭТФ были проведены исследования грибостойкости через 3 месяца после

формирования покрытия, когда наведенный поверхностный заряд уменьшился до стабильных значений и через 12 месяцев, 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»

Сущность методики заключается в выдерживании материалов, зараженных спорами грибов, в условиях, оптимальных для развития, с последующей оценкой грибостойкости по степени развития плесневых грибов. Испытания были проведены по первому методу, описанному в ГОСТ 9.049 – 91, который практически исключает любое загрязнение материала. Сущность метода заключается в том, что материал заражают спорами плесневых грибов в воде. Плесневые грибы растут только на питательных веществах, содержащихся в материале. При оценке грибостойкости по степени развития грибов изготовленные образцы должны иметь форму пластин размером 30х30 мм.

Готовятся две группы образцов: 1 - контрольные образцы для проведения сравнительной оценки (хранят в лаборатории в течение испытаний); 2 - образцы для проведения испытаний под воздействием плесневых грибов и влаги.

Для испытаний применяют следующие виды грибов: *Aspergillus niger van Tieghem*, *Aspergillus terreus Thom*, *Aspergillus oryzae (Ahlburg) Cohn*, *Chaetomium globosum Kunze*, *Paecilomyces varloti Bainier*, *Penicillium funiculosum Thom*, *Penicillium chrysogenum Thom*, *Penicillium cyclopium Westling*, *Trichoderma Viride Pers. ex Fr.*

Образцы материалов очищают от внешних загрязнений, погружая в этиловый спирт, и высушивают. Затем готовят суспензию спор грибов в воде по ГОСТ 9.048, далее образцы помещают в чашки Петри и поверхность образцов заражают суспензией спор грибов равномерным опрыскиванием. Зараженные материалы выдерживают в боксе при температуре (25±10)°С.

Продолжительность испытаний при оценке грибостойкости материалов по степени развития грибов составляет 28 суток.

При проведении осмотров по окончании испытаний образцы вынимают из бокса и осматривают при увеличении не менее 50 крат. Оценивают грибостойкость по интенсивности развития грибов на образцах по 6-бальной шкале ГОСТ 9.048 и таблице настоящего стандарта (Таб. 2.9).

Таблица 2.9. Стандарты грибостойкости по ГОСТ 9.048

Балл	Характеристика балла
0	Под микроскопом прорастания спор и конидий не обнаружено
1	Под микроскопом видны проросшие споры и незначительно развитый мицелий
2	Под микроскопом виден развитый мицелий, возможно спороношение
3	Невооруженным глазом мицелий и (или) спороношение едва видны, но отчетливо видны под микроскопом
4	Невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих менее 25 % испытываемой поверхности
5	Невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих более 25 % испытываемой поверхности

2.3.7 Исследование оптических характеристик модифицированных полимеров

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) (Рис. 2.16). Спектрофотометр имеет спектральный диапазон от УФ до среднего ИК (175-3300 нм).



Рисунок 2.16. Спектрофотометр CARY-5000 (UV-VIS-NIR) с приставкой диффузного отражения

Приставка диффузного (полного) отражения позволяет учесть не только зеркальное отражение падающего луча, но и отражение его в разные стороны из-за матовости поверхности (большого значения шероховатости при диффузном отражении), а также рассеяние света при пропускании. Данная приставка широко используется для материалов с высокоразвитой поверхностью, а также для образцов кривой формы.

Основные параметры спектрофотометра представлены в таблице 2.10.

Таблица 2.10. Основные параметры спектрофотометра

Основные параметры	Значение
Спектральный диапазон	175 - 3300 нм
Спектральное разрешение	< 0.048 нм в УФ
	< 0.2 нм в БЛИК
Точность установки длины волны	±0.08 нм (УФ/видимая область)
	±0.4 нм (ближняя ИК область)
Макс. скорость сканирования	2000 нм/мин УФ-ВИД
	8000 нм/мин БЛИК

Измерения образцов ПЭТФ и ПС проводились с шагом длины волны лазера 5 нм и в диапазоне 315-2500 нм и 380-780 соответственно. Измерение оптических характеристик для данных материалов в более коротковолновом диапазоне (менее 315 нм) нецелесообразно, так как проявляется собственное поглощение материала, что делает невозможным измерение оптических характеристик фторуглеродного покрытия.

После разогрева, калибровки и подготовки спектрофотометра образцы размером 5x5 см помещались в кювету для измерений. Для каждого образца было проведено не менее 3 измерений пропускания и отражения в разных точках. Измерение поглощения проводилось с помощью встроенного ПО, которое позволяет на основе формулы $100\% - R - T = A$ рассчитать интегральный коэффициент поглощения для необходимых длин волн, а также построить спектр поглощения.

Для образцов были получены графики пропускания, поглощения и отражения, а также интегральные коэффициенты в диапазоне длин волн 315-2500 нм и 380-780 нм (видимый диапазон).

2.3.8 Исследование токсичности покрытий по отношению к лейкоцитам и эритроцитам

Для проведения эксперимента по определению токсичности фторуглеродных покрытий были использованы чашки Петри из полистирола диаметром 40 мм («Медполимер», Санкт-Петербург), на внутреннюю поверхность которой была нанесена фторуглеродная пленка.

С помощью лейкоцитов и эритроцитов было исследовано воздействие наноструктурированных фторуглеродных покрытий, сформированных на ПС, на функциональную активность нейтрофилов на примере фагоцитарной функции нейтрофилов и гемолитических свойств на примере эритроцитов.

В работе использовалась лейкоцитарная масса, полученная от донора с концентрацией 10^8 в 1 мл. В чашки Петри, с нанесенными фторуглеродными покрытиями, была внесена лейкоцитарная масса в объеме 1 мл и оставлена при комнатной температуре (24^0 C). Через час инкубации было отобрано в пробирку 0,3 мл лейкоконцентрата, (оставшаяся лейкомаасса оставалась еще на 1 час) добавлено 0,1 мл суспензии золотистого стафилококка с концентрацией 10^9 и помещена в термостат на 30 минут. По истечению заданного времени из содержимого пробирки были сделаны мазки и пробирки помещены в термостат еще на 90 минут. Через 90 минут были сделаны мазки на стекле. Такая же процедура была проделана с лейкоконцентратом, который провел 2 часа на наноструктурированной поверхности. Оставшаяся лейкомаасса с эритроцитами выдерживалась сутки при комнатной температуре. После фиксации и окраски мазков было изучена фагоцитарная активность нейтрофилов через 30 минут ($ФА_{30}$) и 120 минут ($ФА_{120}$) и фагоцитарный индекс через 30 минут ($ФИ_{30}$) и 120 минут ($ФИ_{120}$). $ФА_{30}$ и $ФА_{120}$ – это процент клеток, вступивших в фагоцитоз от общего их числа; $ФИ_{30}$, $ФИ_{120}$ – среднее число бактерий, захваченных фагоцитами. Индекс переваривания рассчитывается по формуле $((ФИ_{120}-ФИ_{30}) / ФИ_{30}) \times 100\%$ и характеризуют способность к перевариванию. Каждый эксперимент осуществлялся в 3-х повторах.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ АНТИАДГЕЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПЛЁНОК ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

3.1 Разработка процессов формирования антиадгезионных покрытий при использовании двухкомпонентных фторсодержащих газовых смесей

В работе [105] рассматриваются наноструктурированные фторуглеродные покрытия, сформированные на поверхности полимерных материалов методами ионно-плазменной технологии при пониженном давлении при использовании газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$. В зависимости от соотношения компонентов в плазмообразующей смеси наблюдается как травление поверхности подложки, так и нанесение фторуглеродного покрытия. Толщина получаемого фторуглеродного покрытия составляет от 40 до 160 нм и зависит от соотношения компонентов плазмы.

Общий вид технологического процесса формирования фторуглеродных покрытий при использовании плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ представлен на рисунке 3.1.

Разделение процессов травления и нанесения на подпроцессы с помощью термической стабилизации обусловлено необходимым временем для остывания полимерной подложки во избежание деформации материалов, а также с целью контроля и регулирования соотношения компонентов в плазмообразующей смеси.

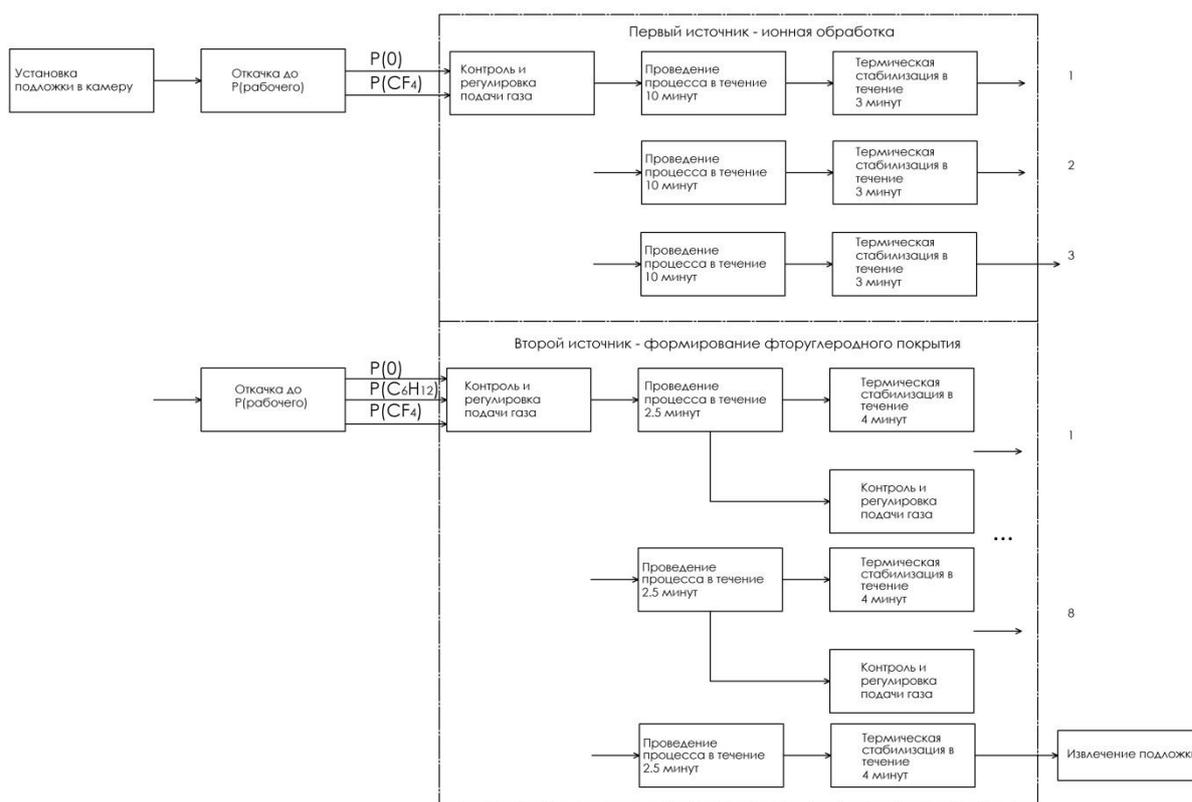


Рисунок 3.1. Технологический процесс формирования фторуглеродных покрытий при использовании плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$, где $P(0)$ – остаточное давление в рабочей камере, $P(CF_4)$ – парциальное давление CF_4 , $P(C_6H_{12})$ – парциальное давление C_6H_{12}

Для стабильного технологического процесса модификации полимерного материала при использовании плазмообразующей смеси $C_4F_8 + C_6H_{12}$ опытным путём были подобраны технологические параметры (Рис. 3.2) на основе технологических параметров, которые были использованы в технологическом процессе с использованием плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$.

Было обнаружено, что при использовании плазмообразующей смеси $C_4F_8 + C_6H_{12}$ тепловой нагрев модифицируемых фторуглеродным покрытием полимерных материалов при зажжённой плазме значительно выше, чем при модифицировании поверхности при использовании плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$. Наблюдалась деформация полимерных материалов вследствие повышенных температур. Для решения данной проблемы было увеличено время термостабилизации между процессами нанесения покрытия для

сохранения формы полимерных материалов. Однако увеличение времени термостабилизации приводит к увеличению времени всего процесса нанесения фторуглеродного покрытия.

Прочие технологические параметры, такие как рабочее давление, парциальные давления газов, параметры ионного источника и пр. остались без изменений и позволяют осуществлять стабильный процесс нанесения фторуглеродного покрытия с использованием плазмообразующей смеси $C_4F_8 + C_6H_{12}$ при пониженном давлении порядка $10^{-3} \div 10^{-5}$ мм.рт.ст.

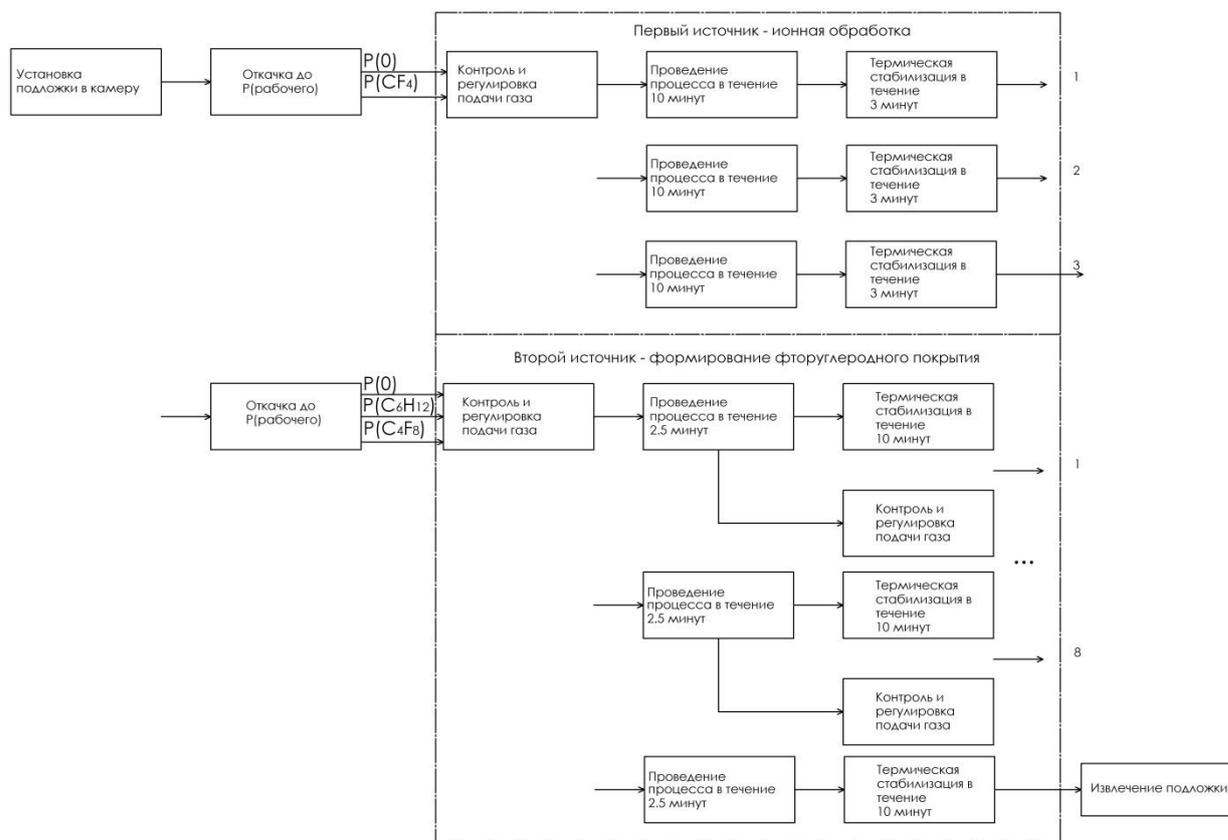


Рисунок 3.2. Технологический процесс формирования фторуглеродных покрытий при использовании плазмообразующей смеси $C_4F_8 + C_6H_{12}$, где $P(0)$ – остаточное давление в рабочей камере, $P(C_4F_8)$ – парциальное давление C_4F_8 , $P(C_6H_{12})$ – парциальное давление C_6H_{12}

Процесс формирования фторуглеродных наноструктурированных покрытий при использовании плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ при пониженном давлении был опробован на ПЭТФ, ПС и ПТФЭ.

3.2 Определение области «переходных» процессов

При использовании фторуглеродной плазмообразующей газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ в процессе формирования покрытий наблюдается область «переходных» процессов. Область «переходных» процессов – это область, в которой при определенном содержании фторсодержащего компонента одновременно наблюдаются конкурирующие процессы нанесения и травления, то есть осуществляется переход от процесса нанесения к процессу травления при увеличении содержания тетрафторметана. Такая область проявляется в технологическом процессе формирования покрытия при использовании двухкомпонентной плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$, в которой содержание CF_4 находится в диапазоне от 30% до 60%.

Одним из методов, позволяющих определить область «переходных» процессов, является измерение толщины покрытия при различных соотношениях компонентов в плазмообразующей смеси. Измерение толщины сформированных покрытий позволит определить превалирование процесса травления или нанесения в процессе формирования покрытия.

Для определения толщин сформированных покрытий по свидетелю (ступенька на Si) использовался микроинтерферометр МИИ-4. Значения толщин пересчитаны в скорости нанесения фторуглеродных покрытий и получены зависимости скорости нанесения от содержания фторсодержащего компонента в плазмообразующих смесях.

На рисунке 3.3 представлены зависимости скорости роста фторуглеродных покрытий на поверхности кремния при использовании плазмообразующих смесей $CF_4 + C_6H_{12}$ и $C_4F_8 + C_6H_{12}$. Пик при содержании 40% C_4F_8 в плазмообразующей смеси $C_4F_8 + C_6H_{12}$, свидетельствует об изменении содержания радикалов в плазме, способствующих формированию покрытия и появлению специфического рельефа с периодической структурой, подтверждающего наличие области переходных процессов, которая также проявлялась при использовании плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ с содержанием CF_4 от 30% до 60%.

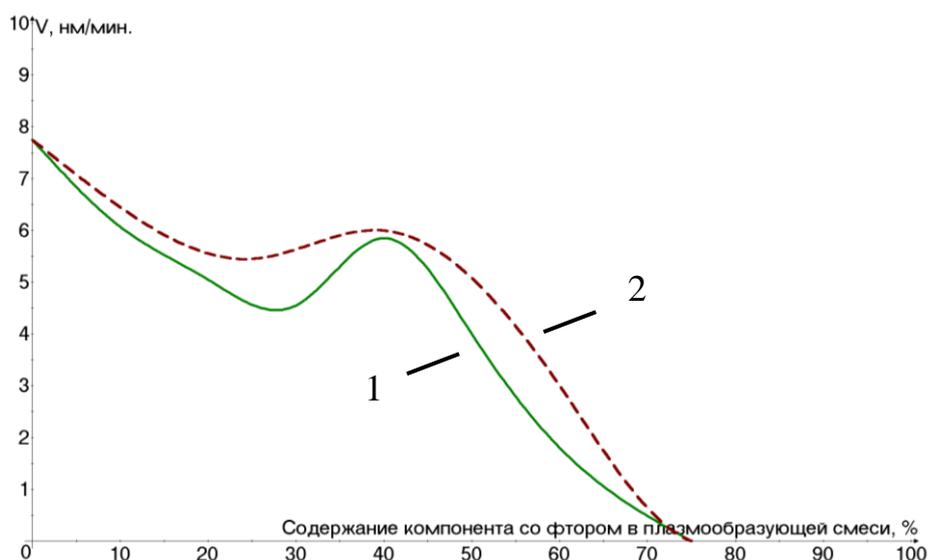


Рисунок 3.3. Зависимости скорости роста фторуглеродных покрытий на поверхности кремния: 1- от содержания CF_4 в плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$; 2- от содержания C_4F_8 в плазмообразующей смеси $C_4F_8 + C_6H_{12}$

В данной области происходят изменения в плазме и появление большего количества радикалов, отвечающих за нанесение покрытия. Это приводит к увеличению скорости нанесения покрытия, что связано с процессом полимеризации по аналогии с Bosch-процессами (процессами высокоанизотропного травления).

При совмещении результатов физико-химических и оптических исследований наноструктурированных фторуглеродных покрытий на ПЭТФ найдены эффективные параметры области переходного процесса, что составляет область от 30% до 60% CF_4 в плазмообразующей смеси (Рис. 3.4).

Наноструктурированные фторуглеродные покрытия, сформированные в области «переходных» процессов, обладают рядом специфических улучшенных характеристик, таких как: повышенное светопропускание, повышенная ширина запрещенной зоны, улучшенные механические характеристики, а также наличие антиадгезионных по отношению к микроорганизмам свойств.

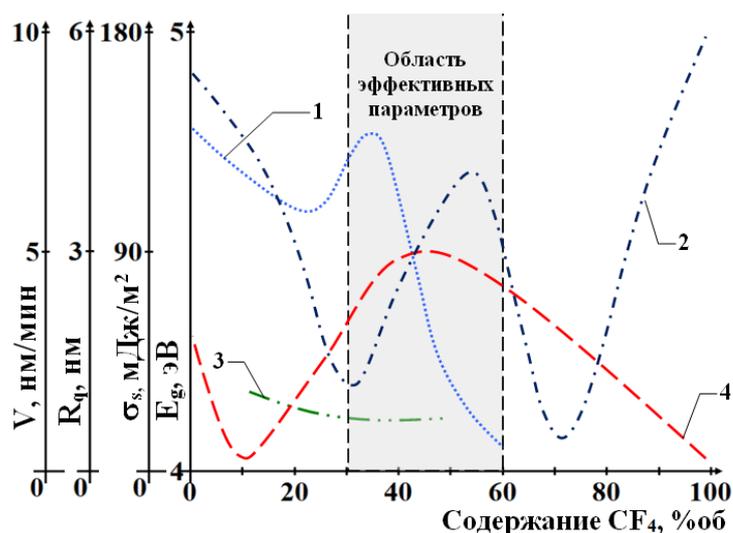


Рисунок 3.4. Эффективные параметры области переходного процесса для ПЭТФ [105]: 1-Средняя скорость роста (V); 2-среднеквадратическое отклонение шероховатости (R_q); 3-удельная полная поверхностная энергия (σ_s); 4-ширина запрещенной зоны (E_z) от содержания CF_4 в плазмообразующей смеси

Поэтому данную технологию при использовании плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ при эффективных параметрах «переходного» процесса можно использовать для обработки изделий из полимеров, применяемых в труднодоступных местах «чистых» комнат, в электронной технике в качестве конструкционных материалов, компонентов изделий политроники, дискретных компонентов и элементов изоляции, в отличие от традиционных методов борьбы с микроорганизмами.

Является перспективным исследование параметров фторуглеродных покрытий, сформированных в области «переходных» процессов при использовании плазмообразующей смеси $C_4F_8 + C_6H_{12}$, на поверхности полимерных материалов.

3.3 Контроль наличия антиадгезионных свойств *in situ* с помощью исследования излучения плазмы в условиях «переходных» процессов

При анализе результатов исследования более 300 сформированных фторуглеродных покрытий при использовании плазмообразующих смесей $CF_4 + C_6H_{12}$ и $C_4F_8 + C_6H_{12}$ на различных полимерных материалах (ПЭТФ, ПС, ПТФЭ) было обнаружено, что при поддержании постоянных

технологических параметров вакуумной системы наблюдается значительный разброс параметров рельефа поверхности, химического состава и поверхностного заряда получаемых фторуглеродных покрытий. Было выявлено, что при поддержании необходимых парциальных давлений разных компонентов в плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ для формирования антиадгезионных фторуглеродных покрытий в области «переходных» процессов воспроизводимость покрытий с антиадгезионными свойствами составляла 71%.

Данный факт связан с инерциальностью системы подачи газов в вакуумную камеру, а именно с длиной воздушной магистрали для подачи газов в источник ионов, а также с различным давлением в сосудах компонентов плазмообразующей смеси. При изменении параметров парциального давления системе подачи газов необходимо некоторое время, чтобы парциальное давление стабилизировалось, и плазмообразующая смесь с необходимым соотношением газовых компонентов поступала в источник ионов. Для контроля парциального давления приходилось увеличивать время термостабилизации процесса, что приводило к значительному увеличению времени всего процесса нанесения антиадгезионного фторуглеродного покрытия.

Для создания высокопроизводительной и оптимальной по времени технологии формирования антиадгезионных покрытий с высокой повторяемостью целесообразно контролировать технологические параметры в реальном времени (*in situ*), а именно контролировать состав плазмы и радикалы в ней при изменении содержания компонентов в процессе формирования покрытия.

Наиболее просто реализуемым методом диагностики частиц плазмы *in situ* является оптическая эмиссионная спектроскопия (ОЭС), суть которой заключается в детектировании оптического излучения возбуждаемых в плазме частиц. При этом методе не происходит прямого контакта фотодетектора спектрометра с плазмой и можно проводить исследования

плазмы на основе химически-активных газов (например CF_4 , C_4F_8), что является затруднительным при использовании зондовых методов [207,208].

Метод ОЭС позволяет исследовать пространственные профили эмиссии плазмы (различные полосы и линии излучения на различных длинах волн), при этом детектируются именно возбужденные частицы плазмы, которые в свою очередь оказывают основное воздействие на рост плёнок, так как интенсивность излучения напрямую связана с концентрацией излучающих компонент [209].

Процесс исследования состава плазмы при изменении соотношения газов в плазмообразующих смесях $CF_4+C_6H_{12}$ и $C_4F_8+C_6H_{12}$ *in situ* 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 (Рис. 3.5). Указанный спектрометр регистрирует излучение плазмы и определяет интенсивность излучения химических элементов и соединений на определенных длинах волн. Каждый пик интенсивности соответствует определенному элементу или соединению.



Рисунок 3.5. Крепление оптоволоконного спектрометра Ocean Optics USB4000 к смотровому окну вакуумной камеры

Получены спектры интенсивности излучения для двух плазмообразующих фторсодержащих смесей - $CF_4+C_6H_{12}$ и $C_4F_8+C_6H_{12}$ в диапазоне длин волн от 200 до 900 нм. В процессе изменения состава газовых смесей наблюдается изменение пиков интенсивности излучения плазмы, что говорит об образовании новых соединений и наличии «переходных» процессов.

На рисунке 3.6 показано изменение пиков излучения фторуглеродной плазмы газовой смеси $CF_4+C_6H_{12}$ при изменении содержания фторсодержащего компонента в плазмообразующей смеси. Наблюдается смещение пика интенсивности на длине волны 429 нм на 426 нм и образование новых связей при увеличении содержания CF_4 .

Было 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 CH в плазме. При этом возникает новый пик интенсивности более 5000 о.е. на длине волны 426 нм, который соответствует радикалу CF .

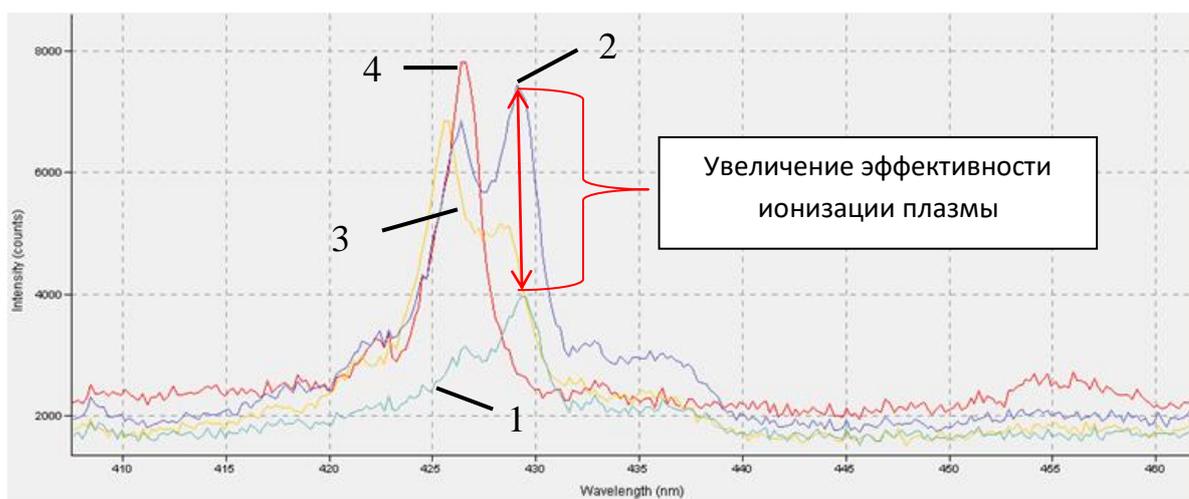


Рисунок 3.6. Интенсивность излучения плазмы $CF_4+C_6H_{12}$ при изменении соотношений её компонентов в диапазоне длин волн 410-460 нм, где
1 – CF_4 (0%); 2 – CF_4 (40%); 3 – CF_4 (60%); 4 – CF_4 (100%)

Было обнаружено, что при добавлении фторсодержащего компонента CF_4 в плазмообразующую смесь $CF_4+C_6H_{12}$ также происходит рост интенсивности излучения плазмы на длинах волн 486 нм, что соответствует

увеличению содержания элемента H_{β} , и 656 нм – элемента H_{α} (атомарный водород) (Рис. 3.7). Известно, что на свойства алмазоподобных покрытий (покрытия с большим содержанием sp^3 углеродной фазы) большое влияние оказывает атомарный водород H_{α} . Это обусловлено тем, что водород стабилизирует свободные связи на поверхности растущей плёнки и способствует стравливанию не алмазной компоненты в растущей плёнке (например, графита) [210].

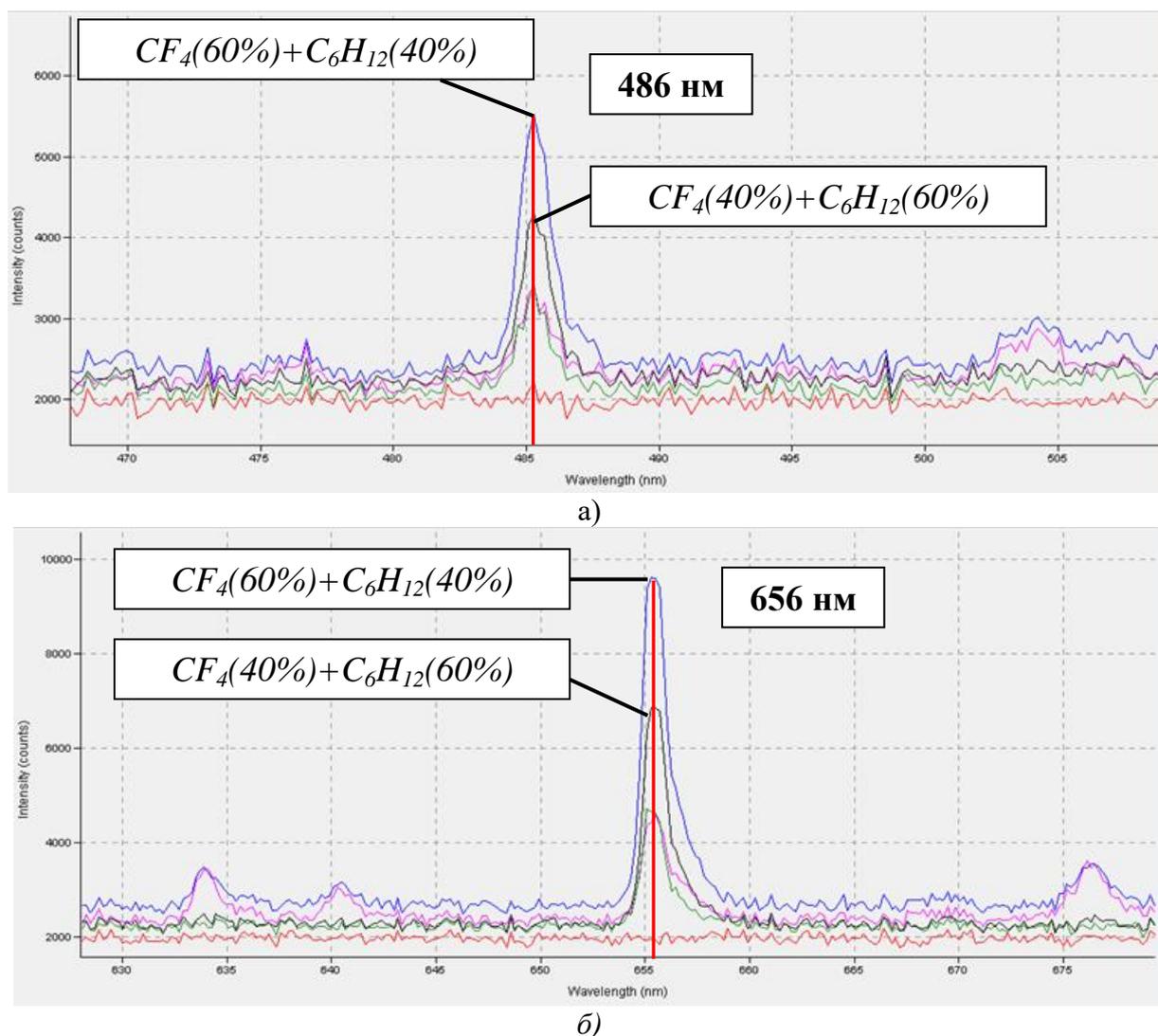


Рисунок 3.7. Пики излучения плазмы $CF_4 + C_6H_{12}$ при изменении соотношений её компонентов: а) 486 нм - H_{β} ; б) 656 нм - H_{α}

Более того большее содержание H_{α} и H_{β} в пламообразующей смеси позволяет предположить их взаимодействие с CN радикалами и образование радикала CH_3 , который играет доминирующую роль в плазменном осаждении углеродных наностенок (УНС) [211]. CH_3 влияет на нуклеацию

вертикальных наностенок, то есть на начало роста покрытия в перпендикулярном направлении к подложке [212, 213].

Схематическое изображение этапов формирования УНС представлено на рисунке 3.8.

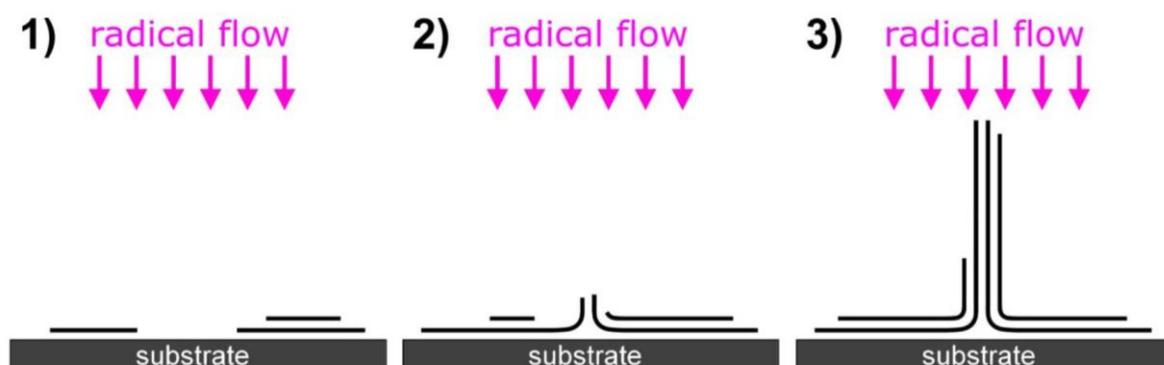


Рисунок 3.8. Схематическое изображение этапов формирования УНС: 1) образование подслоя; 2) нуклеация вертикальных наностенок; 3) вертикальный рост УНС [211]

При этом важную роль в образовании начального подслоя играют структурные дефекты на поверхности подложки, возникающие в том числе при ионной бомбардировке и предварительном наноструктурировании поверхности перед нанесением покрытия [214]. Предварительное создание на подложке подобных наноструктурных дефектов значительно ускоряет образование на ней подслоя при осаждении УНС [215].

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 (Рис. 3.9).

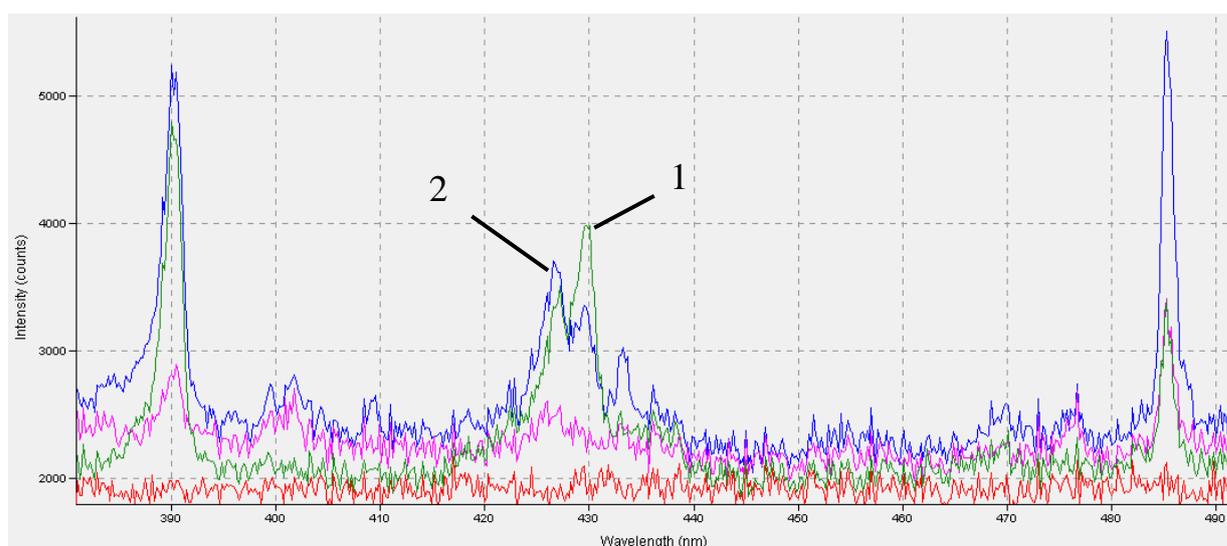


Рисунок 3.9. Интенсивность излучения плазмы $C_4F_8 + C_6H_{12}$ при изменении соотношений её компонентов в диапазоне длин волн 390-490 нм, где: 1 – C_4F_8 (40%); 2 – C_4F_8 (60%)

На всем диапазоне исследования длин волн от 200 до 900 нм (Рис. 3.10) 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 – CH; 486 нм – H_β ; 656 нм – H_α , а также на длине волны 390 нм – CF_x . Однако, значения интенсивности меньше. На длинах волн от 660 нм до 780 нм зафиксированы пики интенсивности атомарного фтора, свойственные для обеих фторсодержащих газовой смесей [216].

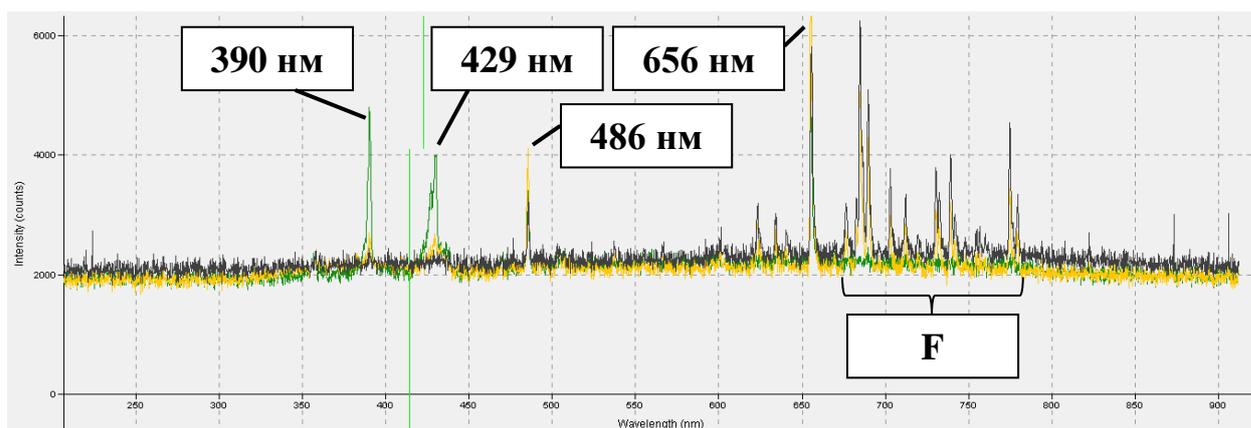


Рисунок 3.10. Интенсивность излучения плазмы $C_4F_8 + C_6H_{12}$ на длинах волн 200-900 нм

На снимках топологии поверхности ПЭТФ, модифицированного антиадгезионным фторуглеродным покрытием при использовании газовой смеси $C_4F_8(60%) + C_6H_{12}(40%)$ (Рис. 3.11а), и УНС, полученных в ВЧ разряде

(Рис. 3.11б) прослеживается похожий рельеф с образованием самоорганизующейся матрицы с упорядоченной структурой, при этом высота отдельных графеноподобных плоскостей составляет 0,1-1 мкм, а толщина ограничивается размерами 0,01-0,1 мкм.

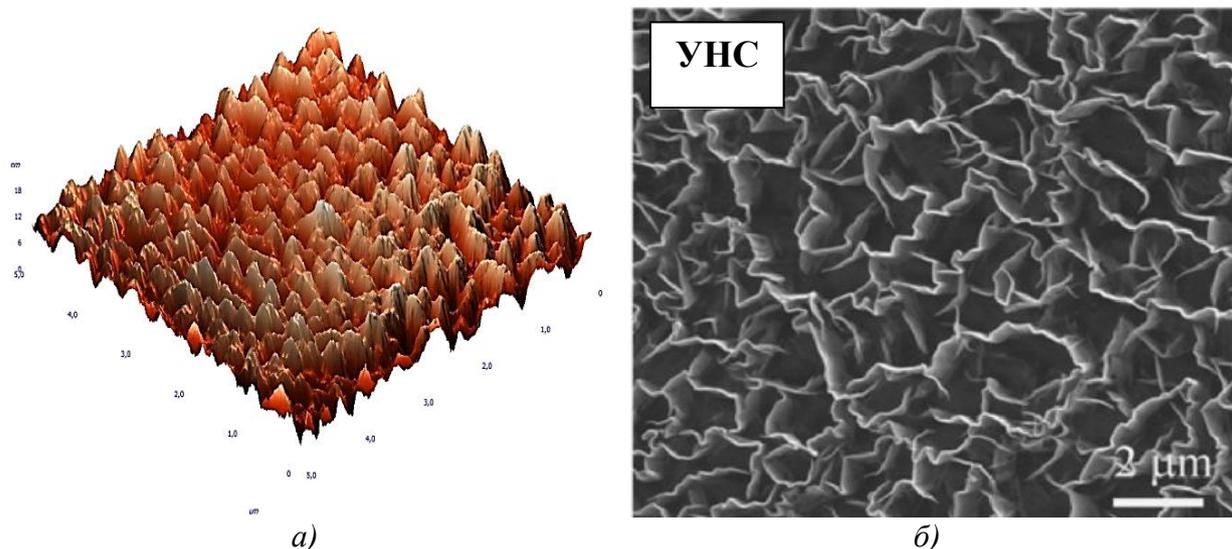


Рисунок 3.11. Топология поверхности 1) антиадгезионного фторуглеродного покрытия, полученного при использовании плазмообразующей смеси $C_4F_8+C_6H_{12}$ на ПЭТФ (АСМ); 2) УНС, полученных при ВЧ разряде (СЭМ)[217]

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 выявлено. 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.

Таким образом, метод оптической эмиссионной спектроскопии позволяет контролировать состояние плазмы в процессе нанесения покрытия (*in situ*) и тем самым повышать воспроизводимость фторуглеродных покрытий с антиадгезионными свойствами.

3.4 Контроль наличия антиадгезионных свойств *ex situ* с помощью исследования оптических характеристик сформированных покрытий

Для отладки процесса нанесения фторуглеродных покрытий при использовании фторсодержащих газовых смесей в качестве простого и нетрудоёмкого метода контроля *ex situ* сформированных покрытий на полимерных материалах на наличие антиадгезионных свойств целесообразно использовать измерение оптических свойств (пропускания, отражения, поглощения) в видимом диапазоне длин волн (380-780 нм).

Для полимерных материалов с высокими показателями пропускания в исходном состоянии (более 80%) контроль возможно проводить на основании интегрального коэффициента пропускания. Для непрозрачных полимерных материалов уместно подобрать значения коэффициента отражения или поглощения.

В таблице 3.1 представлены интегральные коэффициенты пропускания в видимом диапазоне длин волн модифицированного ПЭТФ, с использованием плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$. Указанные интегральные коэффициенты рассчитываются автоматически с помощью программного обеспечения спектрометра при указании диапазоне длин волн.

Таблица 3.1. Интегральные оптические коэффициенты в видимом диапазоне длин волн (380-780 нм) ПЭТФ, модифицированного фторуглеродной плёнкой с помощью газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$

Образец	T, %	R, %	A, %
Исходный ПЭТФ	89,7	9,8	0,5
Обработка CF_4 , 30 мин	85,5	10,2	4,3
Обработка CF_4 , 30 мин и нанесение плёнки CF_4 (0%) + C_6H_{12} (100%)	40,4	11,7	47,9
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение CF_4 (10%) + C_6H_{12} (90%)	42	15,2	42,8
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение плёнки CF_4 (25%) + C_6H_{12} (75%)	43,1	11,6	45,3
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение плёнки CF_4 (40%) + C_6H_{12} (60%)	44,8	7,8	47,4
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение плёнки CF_4 (60%) + C_6H_{12} (40%)	76	7,6	16,4
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение плёнки CF_4 (75%) + C_6H_{12} (25%)	80	6,8	13,2
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение плёнки CF_4 (90%) + C_6H_{12} (10%)	81,1	10,8	8,1

Исходный ПЭТФ без обработки имеет интегральный коэффициент пропускания почти 90%. При обработке ионами CF_4 происходит незначительное уменьшение пропускания, что связано с увеличением поглощения из-за привитых на поверхности ионов фтора. Дальнейшее нанесение углеродного покрытия на наноструктурированную поверхность значительно уменьшает интегральный коэффициент пропускания до 40% и поверхность приобретает коричневый оттенок, что, по-видимому, связано с формированием покрытия с большим содержанием sp^2 графитовой фазы. При увеличении содержания CF_4 в плазмообразующей смеси происходит увеличение интегрального коэффициента пропускания и в области «переходных» процессов его значения достигают 76%. При этом появляется слабый серый оттенок на ПЭТФ.

В таблице 3.2 представлены интегральные коэффициенты пропускания ПЭТФ, модифицированного с использованием плазмообразующей смеси $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{C}_6\text{H}_{12}$.

Таблица 3.2. Интегральные оптические коэффициенты в видимом диапазоне длин волн (380-780 нм) ПЭТФ, модифицированного фторуглеродной плёнкой при использовании плазмообразующей смеси $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{C}_6\text{H}_{12}$

Образец	T, %	R, %	A, %
Исходный ПЭТФ	89,7	9,8	0,5
Обработка CF_4 , 30 мин	85,5	10,2	4,3
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение C_4F_8 (0%) + C_6H_{12} (100%)	40,4	11,7	47,9
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение плёнки C_4F_8 (10%) + C_6H_{12} (90%)	40,6	15,2	44,2
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение плёнки C_4F_8 (25%) + C_6H_{12} (75%)	35,8	11,6	52,6
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение плёнки C_4F_8 (40%) + C_6H_{12} (60%)	37,8	7,8	54,4
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение плёнки C_4F_8 (60%) + C_6H_{12} (40%)	75,2	7,6	17,2
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение плёнки C_4F_8 (75%) + C_6H_{12} (25%)	79	6,8	14,2
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение плёнки C_4F_8 (90%) + C_6H_{12} (10%)	80,1	10,8	9,1

В таблице 3.2 представлены интегральные коэффициенты пропускания ПЭТФ, модифицированного с использованием плазмообразующей смеси $C_4F_8+C_6H_{12}$.

На рисунке 3.12 представлены спектры пропускания в диапазоне длин волн 300-2500 нм модифицированного ПЭТФ, с использованием плазмообразующей смеси $C_4F_8+C_6H_{12}$.

При формировании фторуглеродных покрытий с содержанием C_4F_8 менее 40% интегральные коэффициенты пропускания в видимом диапазоне длин волн имеют значения менее 38%, что связано с ростом поглощения данных покрытий из-за большого весового содержания углерода в плазмообразующей смеси. Покрытия, сформированные при содержании C_4F_8 от 60%, имеют значения интегральных коэффициентов пропускания более 75%, что позволяет использование данных покрытий в элементах политроники, а также в качестве защитных материалов, не изменяя внешний вид изделий, при этом придавая поверхности антиадгезионные антимикробные свойства.

Значения интегральных коэффициентов пропускания ПЭТФ, модифицированного фторуглеродными покрытиями, сформированными при использовании смеси $CF_4+C_6H_{12}$ практически не отличаются от соответствующих значений интегральных коэффициентов пропускания на ПЭТФ при использовании смеси $C_4F_8+C_6H_{12}$.

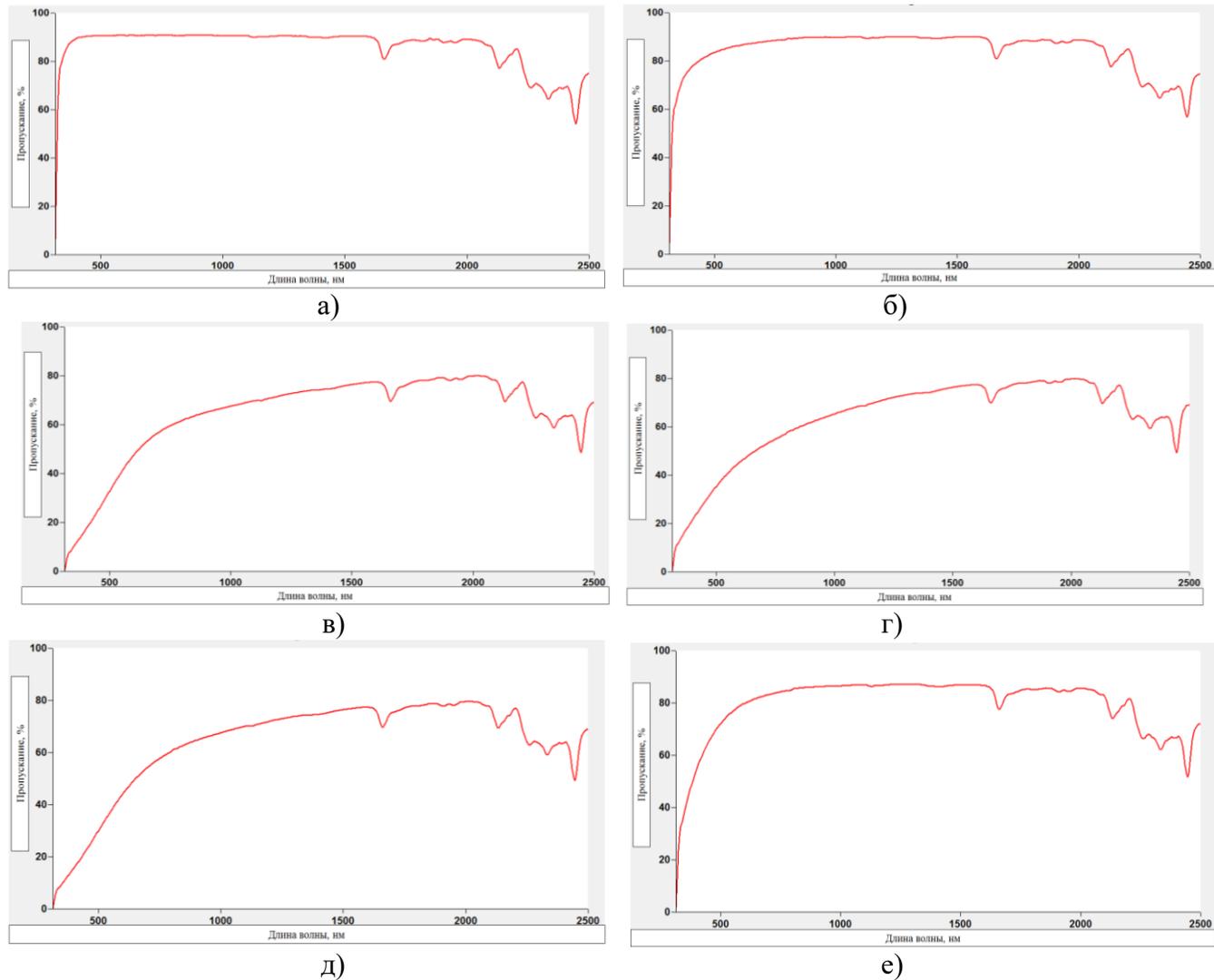


Рисунок 3.12. Спектры пропускания ПЭТФ, модифицированного фторуглеродными покрытиями при использовании газовой смеси $C_4F_8 + C_6H_{12}$: а) исходный ПЭТФ; б) обработка CF_4 (30 мин.); в) обработка CF_4 (30 мин.) + C_4F_8 (0%) + C_6H_{12} (100%); г) обработка CF_4 (30 мин.) + C_4F_8 (25%) + C_6H_{12} (75%); д) обработка CF_4 (30 мин.) + C_4F_8 (40%) + C_6H_{12} (60%); е) обработка CF_4 (30 мин.) + C_4F_8 (60%) + C_6H_{12} (40%)

В таблице 3.3 и 3.4 представлены интегральные коэффициенты пропускания ПС, модифицированного фторуглеродными плёнками при использовании плазмообразующих смесей $C_4F_8 + C_6H_{12}$ и $C_4F_8 + C_6H_{12}$ соответственно.

Таблица 3.3. Интегральные коэффициенты пропускания в видимом диапазоне длин волн (380-780 нм) ПС, модифицированного фторуглеродной плёнкой при использовании плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$

Образец	T, %
Исходный ПС	88,7
Обработка CF_4 (30 мин.)	84,8
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение CF_4 (0%) + C_6H_{12} (100%)	40,6
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение CF_4 (10%) + C_6H_{12} (90%)	43,9
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение CF_4 (25%) + C_6H_{12} (75%)	39,4
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение CF_4 (40%) + C_6H_{12} (60%)	38,1
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение CF_4 (60%) + C_6H_{12} (40%)	77,9
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение CF_4 (75%) + C_6H_{12} (25%)	79,8
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение CF_4 (90%) + C_6H_{12} (10%)	81,3

Таблица 3.4. Интегральные коэффициенты пропускания в видимом диапазоне длин волн (380-780 нм) ПС, модифицированного фторуглеродной плёнкой при использовании плазмообразующей смеси $C_4F_8 + C_6H_{12}$

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
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение C_4F_8 (60%) + C_6H_{12} (40%)	78,1
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

С увеличением содержания фторсодержащего компонента в плазмообразующих смесях $CF_4 + C_6H_{12}$ и $C_4F_8 + C_6H_{12}$ до 40% значения пропускания значительно снижаются (до 40,6%) по отношению к исходному ПС (88,7%). Покрытия на ПС, сформированные в области «переходных» процессов обладают высокими показателями пропускания в случае использования следующих соотношений компонентов в газовых смесях:

$CF_4(60\%) + C_6H_{12}(40\%)$ и $C_4F_8(60\%) + C_6H_{12}(40\%)$. При этом значения интегральных коэффициентов пропускания достигают значений около 78% (Рис. 3.13)



Рисунок 3.13. Образец полистирола, подготовленный для оптического контроля, с нанесенной пленкой $CF_4(60\%)+C_6H_{12}(40\%)$

Таким образом, значения интегральных коэффициентов пропускания для покрытий, сформированных на ПС в области «переходных» процессов при использовании соотношения компонентов в плазмообразующей смеси $CF_4(60\%)+C_6H_{12}(40\%)$ практически не отличаются от соответствующих значений при использовании смеси $C_4F_8+C_6H_{12}$, а также от соответствующих покрытий на ПЭТФ и находятся в диапазоне $75,2 \div 78,1\%$.

Во-первых, полученные результаты исследования оптических характеристик позволяют предположить, что такие защитные антиадгезионные покрытия на основе фторуглеродных плёнок, сформированные при помощи плазмообразующих газовых смесей $CF_4 + C_6H_{12}$ и $C_4F_8 + C_6H_{12}$ в области «переходных» процессов на полимерных материалах, могут быть успешно использованы в изделиях политроники, защитного остекления, для защиты декоративных материалов, а также в качестве оптических сред, сочетая высокие показатели пропускания (интегральный коэффициент пропускания более 75%) и наличие антимикробных свойств у модифицированной поверхности.

Во-вторых, данный оптический метод 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.

3.5 Выводы к Главе 3

1. На основании технологических параметров процесса формирования фторуглеродных покрытий методами ионно-плазменной технологии при пониженном давлении при использовании фторсодержащей газовой смеси $CF_4+C_6H_{12}$ был разработан и апробирован процесс нанесения покрытий при использовании газовой смеси $C_4F_8+C_6H_{12}$ на модельных полимерных материалах (ПЭТФ, ПС и ПТФЭ)

2. При использовании фторуглеродных плазмообразующих газовых смесей $CF_4+C_6H_{12}$ и $C_4F_8 + C_6H_{12}$ в процессе формирования покрытий наблюдается область «переходных» процессов, которая была определена с помощью изменения скорости нанесения покрытия, а также с помощью изменения состава радикалов в плазме *in situ*.

3. Разработаны методики контроля наличия антиадгезионных свойств покрытий *in situ* и *ex situ*, которые позволяют с высокой воспроизводимостью получать покрытия с антиадгезионными свойствами.

4. На основе данных, полученных с помощью оптической эмиссионной спектроскопии плазмы, можно утверждать, что 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 выявлено. 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.

5. Метод оптического контроля *ex situ* нанесенных фторуглеродных покрытия 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 ÷ 78,1%.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

4.1 Исследование рельефа поверхности и краевых углов смачивания фторуглеродных покрытий

Поскольку одним из наиболее важных факторов, влияющих на взаимодействие поверхности с микроорганизмами, является рельеф поверхности, то было проведено исследование влияния содержания фторсодержащего компонента в плазмообразующей смеси на шероховатость поверхности, а также на высоту пиков неоднородности и расстояние между ними.

Исследование рельефа модифицированного ПЭТФ

Топология поверхности ПЭТФ, исследованная с помощью АСМ, в зависимости от соотношения компонентов в плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ представлена на рисунке 4.1.

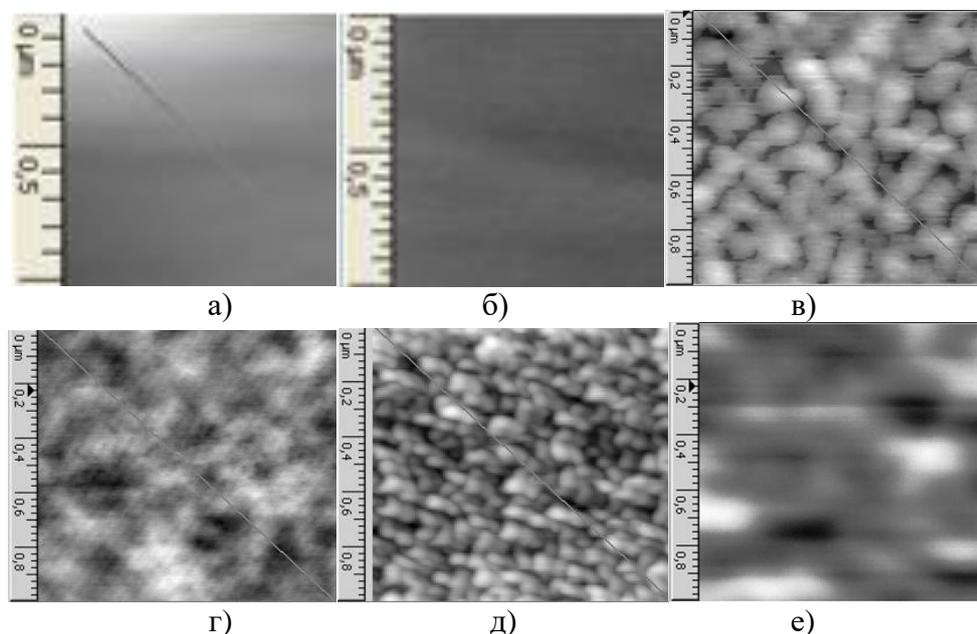


Рисунок 4.1. Сканы поверхности ПЭТФ при различном соотношении компонентов в плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$: а) исходный ПЭТФ; б) обработка CF_4 (30 мин.); в) обработка CF_4 (30 мин) и нанесение CF_4 (10%)+ C_6H_{12} (90%); г) обработка CF_4 (30 мин) и нанесение CF_4 (40%)+ C_6H_{12} (60%); д) обработка CF_4 (30 мин) и нанесение CF_4 (60%)+ C_6H_{12} (40%); е) обработка CF_4 (30 мин) и нанесение CF_4 (70%)+ C_6H_{12} (30%)

Для оценки шероховатости было использовано Среднеквадратическое отклонение шероховатости (R_q), поскольку данный параметр позволяет оценить степень развития рельефа за счет отношения реальной поверхности к геометрической. Характер зависимости изменения среднеквадратического отклонения шероховатости поверхности (R_q) ПЭТФ от соотношения компонентов в плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ свидетельствует о сложных физико-химических процессах обработки и самоорганизации поверхности, при которых происходят одновременно процессы травления и нанесения покрытия.

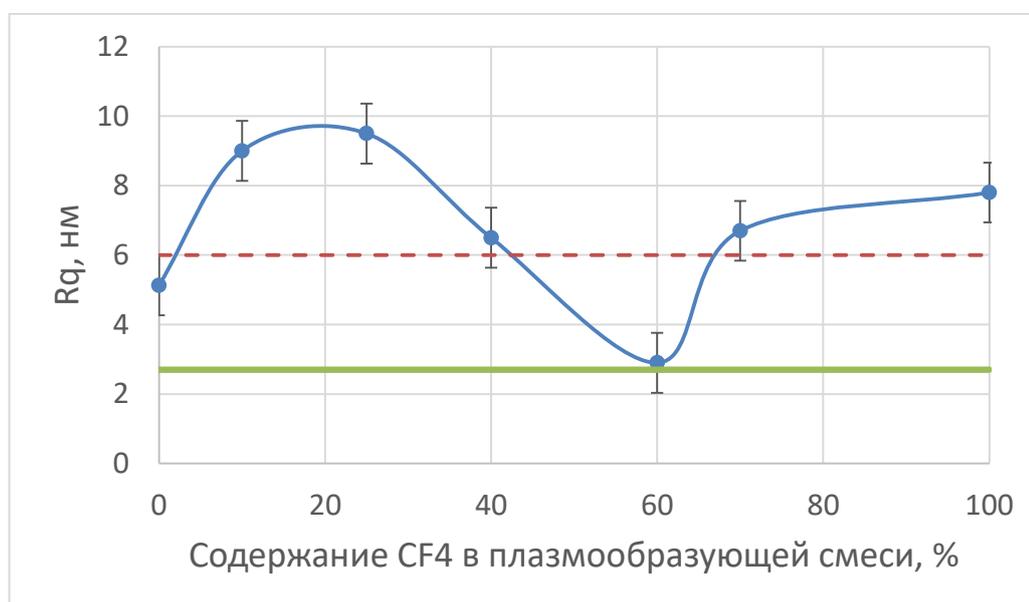


Рисунок 4.2. Зависимость среднеквадратического отклонения шероховатости поверхности (R_q) от содержания CF_4 в газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$. Зеленая линия – исходный ПЭТФ; красная линия – обработка ионами CF_4 (30 мин.)

На рисунке 4.2 видно, что обработка поверхности ионами CF_4 увеличивает показатель R_q почти в 2 раза, по сравнению со значениями на ПЭТФ без обработки. При дальнейшей модифицировании поверхности фторуглеродной пленкой с малым содержанием CF_4 (до 25%) в плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ происходит увеличение среднеквадратического отклонения шероховатости, что также проявляется в увеличении высот пиков неоднородностей (Рис 4.3) и соответственно увеличении реальной площади поверхности по отношению к

геометрической. Дальнейшее уменьшение значений R_q и H_z связано, по-видимому, с процессами полимеризации покрытия в области «переходных» процессов, как в Bosch-процессах, а также с одновременным травлением и заполнением пор фторсодержащими компонентами. После области «переходных» процессов (содержание CF_4 более 60%) превалируют процессы травления, что проявляется в увеличении значений R_q и H_z до достижения максимальных значений для данной поверхности полимерного материала.

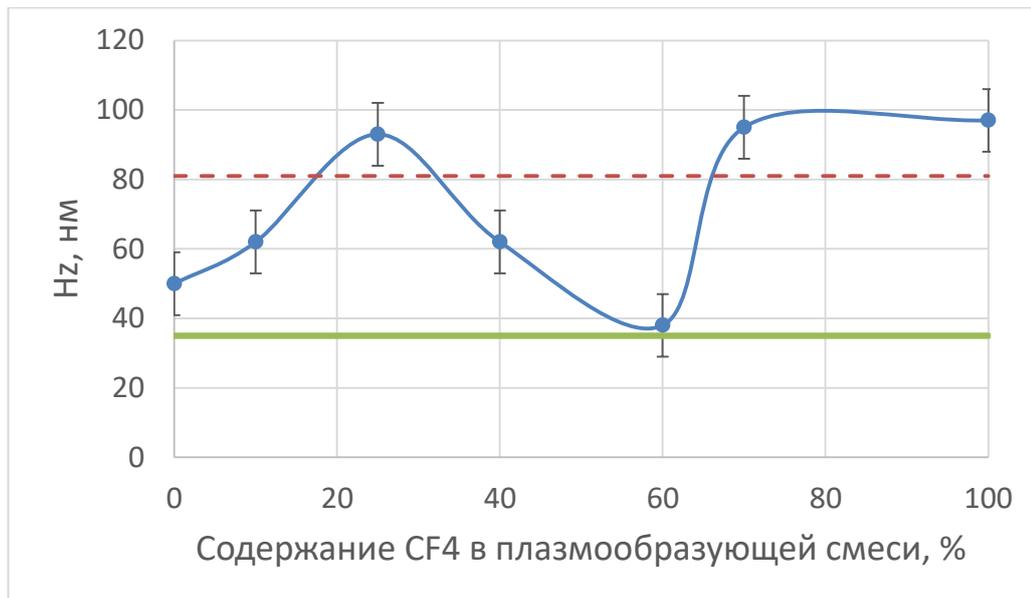


Рисунок 4.3. Зависимость средней высоты пиков неоднородности (H_z) от содержания CF_4 в газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$. Зеленая линия – исходный ПЭТФ; красная линия – обработка ионами CF_4 (30 мин.)

Расстояние между пиками неоднородности (Рис. 4.4) резко уменьшается после обработки ионами CF_4 со среднего значения 1150 нм (на исходном ПЭТФ) до 250 нм. Дальнейшее нанесение фторуглеродного покрытия при использовании плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ сначала незначительно увеличивает значения D_z , а в области «переходных» процессов при содержании CF_4 от 30% до 60% происходит уменьшение расстояния между пиками неоднородности (D_z) и достигаются значения порядка 200 нм - меньше тех, которые наблюдаются после обработки поверхности ионами CF_4 .

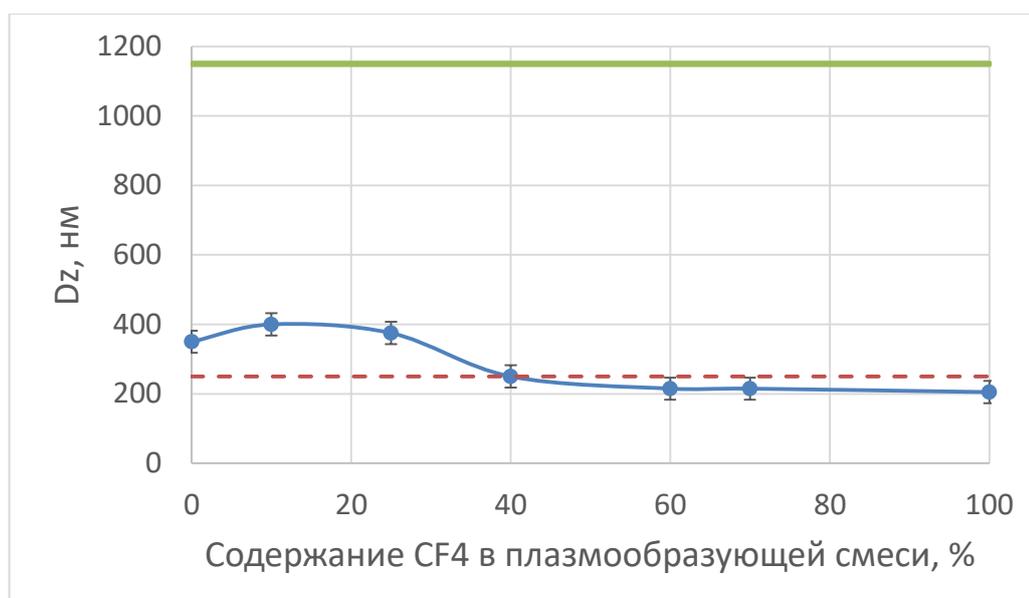


Рисунок 4.4. Зависимость среднего расстояния между пиками неоднородности (Dz) от содержания CF_4 в газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$. Зеленая линия – исходный ПЭТФ; красная линия – обработка ионами CF_4 (30 мин.)

Таким образом, в области «переходных» процессов при использовании газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$, на поверхности ПЭТФ формируется упорядоченная структура с периодом менее 250 нм и низкими значениями среднеквадратического отклонения шероховатости.

Для сравнения влияния фторсодержащего компонента в плазмообразующей смеси были проведены исследования рельефа после формирования покрытия при использовании плазмообразующей смеси $C_4F_8 + C_6H_{12}$. Сканы поверхности фторуглеродных покрытий, полученных на ПЭТФ при использовании плазмообразующей смеси $C_4F_8 + C_6H_{12}$, представлены на рисунке 4.5.

На объемных реконструкциях поверхности видно, что при 40% C_4F_8 и 60% C_6H_{12} в плазмообразующей смеси углеродные глобулы (зерна), которые явно заметны на рисунке 4.5д, начинают образовывать стенки, формируя специфический рельеф с периодической структурой и низкими значениями шероховатости.

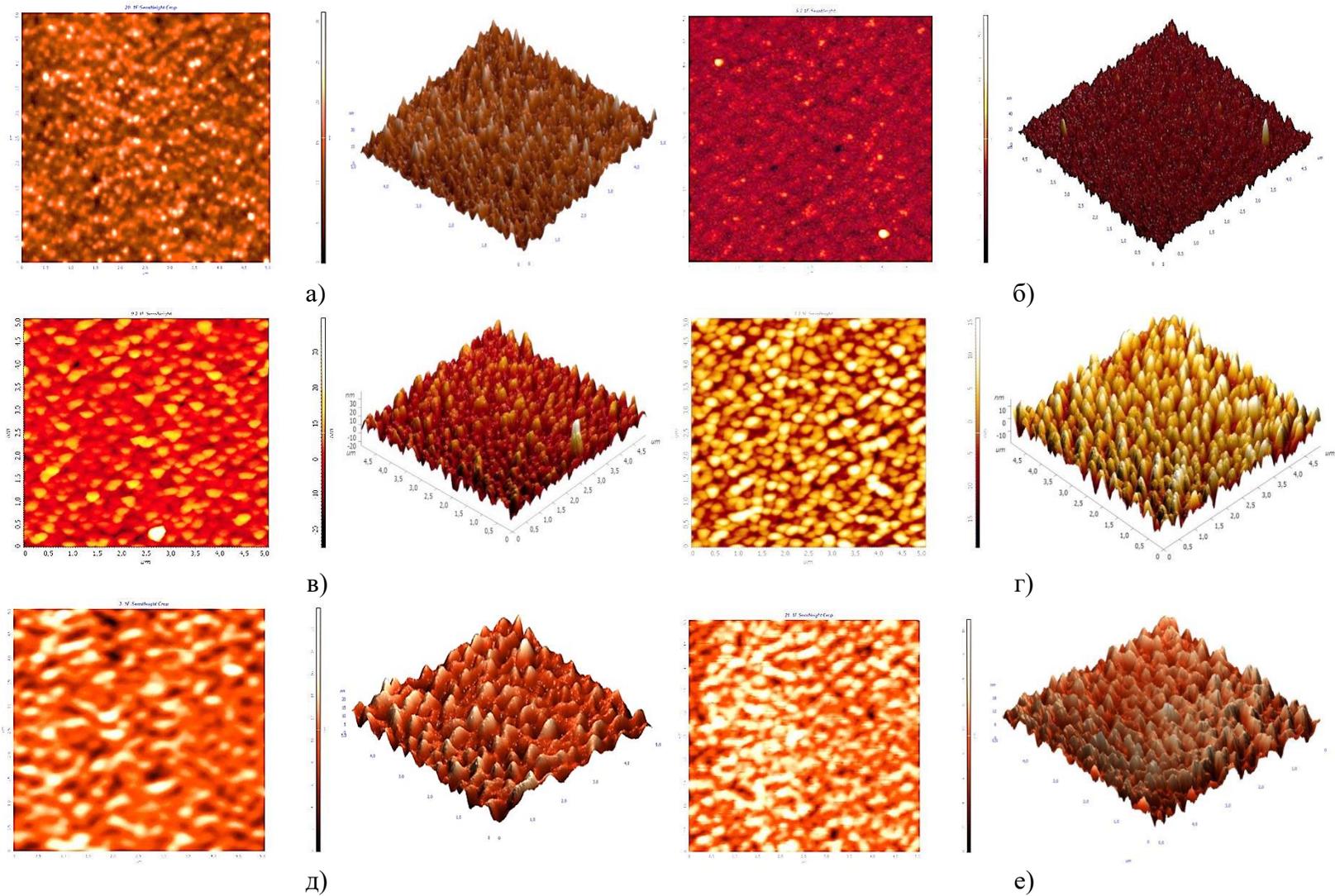


Рисунок 4.5. Двумерные и объемные реконструкции поверхности фторуглеродных покрытий на ПЭТФ, полученных при использовании смеси $C_4F_8 + C_6H_{12}$: а) исходный ПЭТФ; б) обработка CF_4 (30 мин.); в) обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $C_4F_8(10\%)+C_6H_{12}(90\%)$; г) обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $C_4F_8(25\%)+C_6H_{12}(75\%)$; д) обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $C_4F_8(40\%)+C_6H_{12}(60\%)$; е) обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $C_4F_8(60\%)+C_6H_{12}(40\%)$

Зависимости параметров рельефа (Рис. 4.6-4.8) для покрытий, сформированных при помощи газовой смеси $C_4F_8 + C_6H_{12}$, практически не отличаются от зависимости для газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$. Однако, поскольку в газовой смеси $C_4F_8 + C_6H_{12}$ соотношение F/C меньше, то и значения Rq и Nz меньше, чем у соответствующих концентраций при использовании газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$, поскольку именно фтор влияет на развитие рельефа при ионно-плазменном модифицировании. Чем меньше соотношение F/C, тем развитие рельефа происходит в меньшей степени [164].

В области «переходных» процессов при использовании газовой смеси $C_4F_8 + C_6H_{12}$ также наблюдаются наименьшие значения среднеквадратического отклонения шероховатости (Рис. 4.6) и средней высоты пиков неоднородности (Рис. 4.7). Значения расстояние между пиками неоднородности на поверхности модифицированного полимера (Рис. 4.8) при использовании указанной смеси также находятся в диапазоне от 200 до 250 нм.

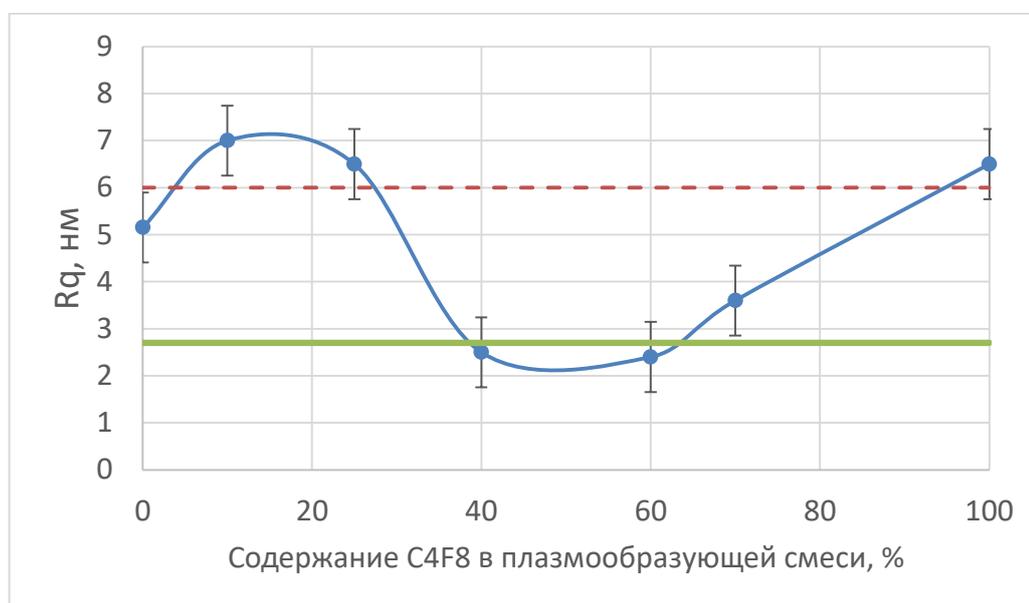


Рисунок 4.6. Зависимость среднеквадратического отклонения шероховатости поверхности (Rq) от содержания C_4F_8 в газовой смеси $C_4F_8 + C_6H_{12}$. Зеленая линия – исходный ПЭТФ; красная линия – обработка ионами CF_4 (30 мин.)

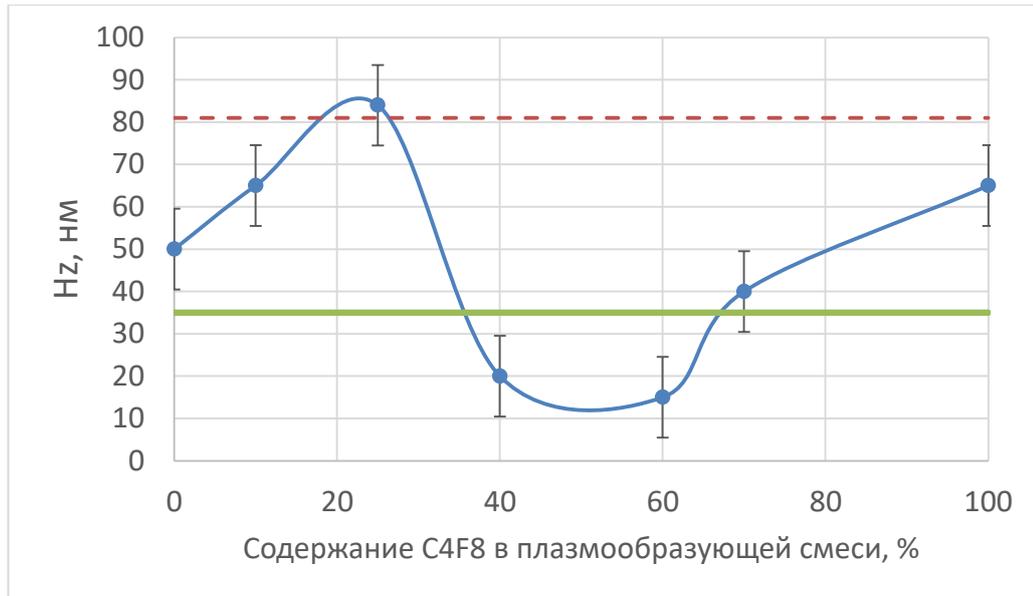


Рисунок 4.7. Зависимость средней высоты пиков неоднородности (Hz) от содержания C₄F₈ в газовой смеси C₄F₈ + C₆H₁₂. Зеленая линия – исходный ПЭТФ; красная линия – обработка ионами CF₄ (30 мин.)

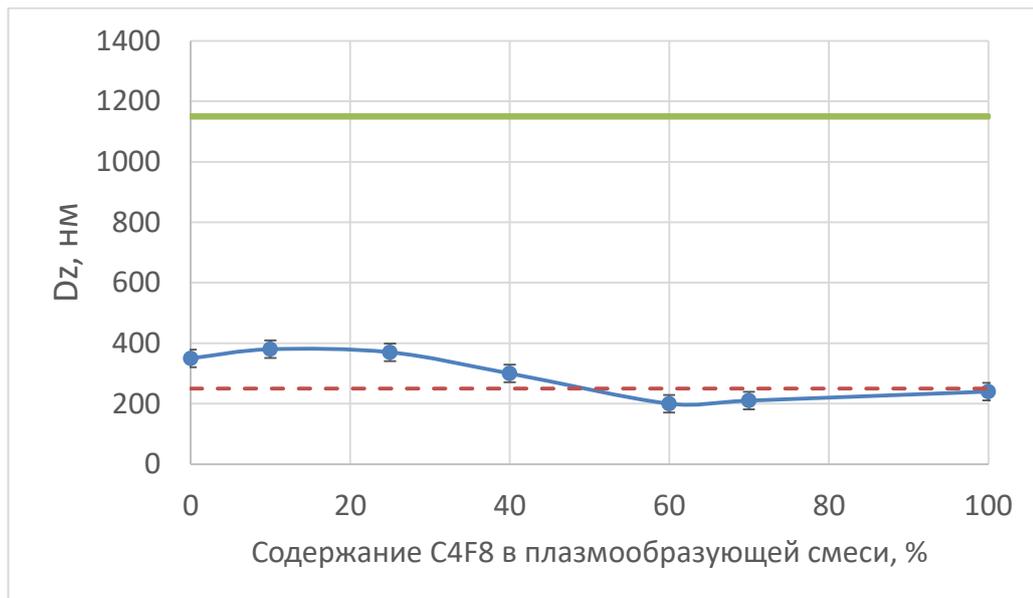


Рисунок 4.8. Зависимость среднего расстояния между пиками неоднородности (Dz) от содержания C₄F₈ в газовой смеси C₄F₈ + C₆H₁₂. Зеленая линия – исходный ПЭТФ; красная линия – обработка ионами CF₄ (30 мин.)

Исследование краевых углов смачивания на ПЭТФ

Смачиваемость поверхности является важным свойством поверхности с точки зрения адгезии микроорганизмов и развития биопленки. Краевой угол смачивания (КУС) является характеристикой смачиваемости. Была

определена зависимость краевого угла смачивания (КУС) от содержания CF_4 и от рельефа поверхности на ПЭТФ.

Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что КУС зависит от состава газовой смеси (содержания CF_4). Чем больше CF_4 в составе газовой смеси, тем больше КУС. При использовании газовой смеси $CF_4+C_6H_{12}$ для модификации поверхности ПЭТФ и предварительной обработкой ионами CF_4 возможно добиться значений КУС более 90° , что позволяет называть покрытия, сформированные в области «переходных» процессов, а именно при соотношении компонентов в плазмообразующей смеси $CF_4(60\%)+C_6H_{12}(40\%)$, гидрофобными.

Также были проведены измерения КУС на ПЭТФ с предварительной обработкой ионами CF_4 и нанесённой пленкой при использовании плазмообразующей смеси $C_4F_8+C_6H_{12}$.

На рисунке 4.9 приведены зависимости КУС от содержания фторсодержащего компонента в плазмообразующих смесях $CF_4+C_6H_{12}$ и $C_4F_8+C_6H_{12}$.

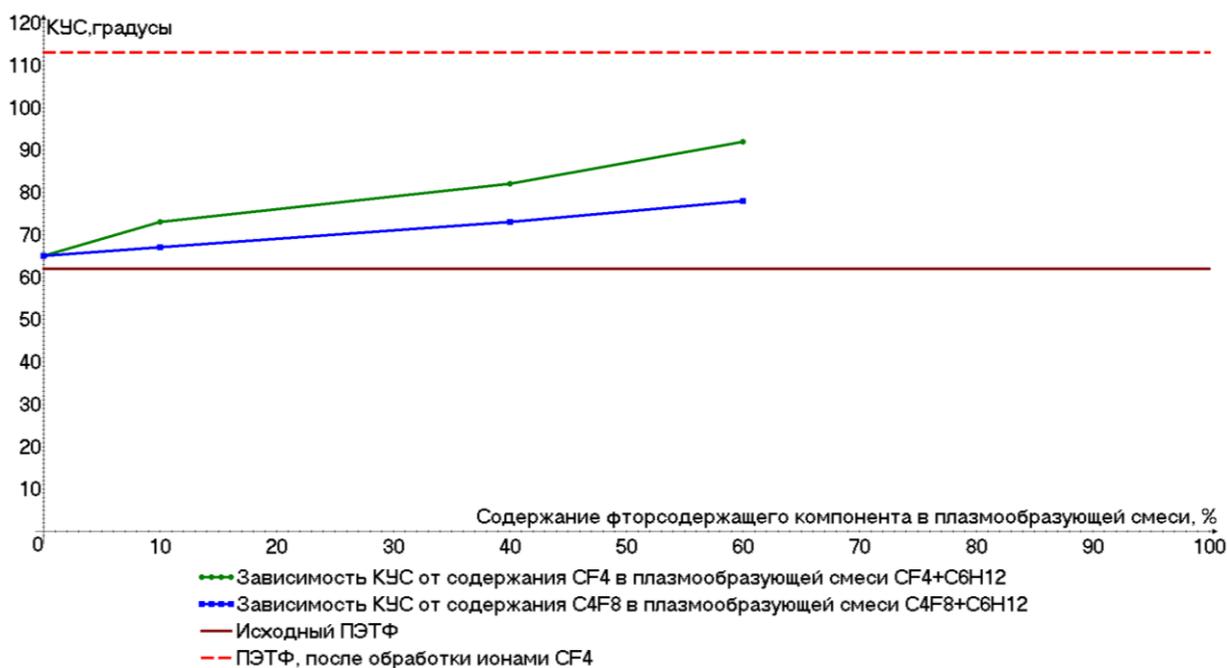


Рисунок 4.9. Зависимость КУС на модифицированных фторуглеродными пленками ПЭТФ от содержания фторсодержащего компонента в плазмообразующих смесях $CF_4+C_6H_{12}$ и $C_4F_8+C_6H_{12}$

Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что от содержания C_4F_8 в плазмообразующей смеси также зависит КУС на модифицированной поверхности ПЭТФ и характер зависимости схож с характером зависимости КУС от содержания CF_4 в газовой смеси $CF_4+C_6H_{12}$. Чем больше C_4F_8 в составе газовой смеси, тем больше КУС. По-видимому, это связано со значительным уменьшением расстояния между пиками неоднородности. Однако значения КУС при использовании газовой смеси на основе C_4F_8 ниже, чем значения при использовании смеси на основе CF_4 , что связано с менее развитым рельефом поверхности (меньшими значениями R_q и H_z) из-за меньшего значения соотношения F/C.

Поскольку КУС связан с поверхностной энергией, которая в свою очередь зависит от полярной составляющей (химический состав) и дисперсионной составляющей (рельеф), то изменения в значениях КУС при увеличении фторсодержащего компонента в плазме могут быть связаны с формированием наноструктурированного упорядоченного рельефа с расстоянием между пиками неоднородности менее 250 нм, а также с увеличением весового содержания фтора в плазмообразующей смеси.

Исследование рельефа ПС

Для расширения данных о зависимости рельефа поверхности и КУС фторуглеродных покрытий от состава фторсодержащих плазмообразующих смесей на других полимерных материалах были проведены исследования на полистироле (ПС).

В таблице 4.1 представлены результаты исследования среднеквадратического отклонения шероховатости (R_q) рельефа фторуглеродных покрытий на ПС, сформированных при использовании плазмообразующей смеси $CF_4+C_6H_{12}$. Исходная поверхность ПС обладает более низкими значениями среднеквадратического отклонения шероховатости, чем поверхность ПЭТФ, поэтому значения R_q на ПС после нанесения фторуглеродного покрытия нанометровой толщины показывают также меньшие значения, чем на ПЭТФ.

При модифицировании поверхности ПС фторуглеродными пленками также проявляется область «переходных» процессов при использовании плазмообразующих смесей $CF_4+C_6H_{12}$ и $C_4F_8+C_6H_{12}$, которая сопровождается специфическим рельефом с периодической структурой и минимальными значениями R_q при модификации поверхности ПС, как при помощи $CF_4+C_6H_{12}$, так и с $C_4F_8+C_6H_{12}$ при 60%-ом содержании фторсодержащего компонента. Значения R_q на модифицированной поверхности ПС принимают значения 0,9 нм (при использовании газовой смеси $CF_4+C_6H_{12}$) и 0,7 нм (при использовании газовой смеси $C_4F_8+C_6H_{12}$), при этом расстояние между пиками неоднородности составляет менее 250 нм.

Таблица 4.1. Параметры рельефа фторуглеродных покрытий на ПС, сформированных при использовании плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$

Образец	R_q , нм
Исходный ПС	1,1
Обработка CF_4 , 30 минут	2,66
Обработка CF_4 , 30 мин и нанесение плёнки $CF_4(0\%) + C_6H_{12}(100\%)$	1,5
Обработка CF_4 , 30 мин и нанесение плёнки $CF_4(10\%) + C_6H_{12}(90\%)$	2,5
Обработка CF_4 , 30 мин и нанесение плёнки $CF_4(25\%) + C_6H_{12}(75\%)$	2,8
Обработка CF_4 , 30 мин и нанесение плёнки $CF_4(40\%) + C_6H_{12}(60\%)$	1,4
Обработка CF_4 , 30 мин и нанесение плёнки $CF_4(60\%) + C_6H_{12}(40\%)$	0,9
Обработка CF_4 , 30 мин и нанесение плёнки $CF_4(70\%) + C_6H_{12}(30\%)$	1,4

В таблице 4.2 представлены результаты исследования R_q фторуглеродных покрытий на ПС, сформированных при использовании плазмообразующей смеси $C_4F_8+C_6H_{12}$. Значения R_q при модификации поверхности с помощью плазмообразующей смеси $C_4F_8+C_6H_{12}$, как и в случае с ПЭТФ, ниже значений, которые достигаются при модификации поверхности ПС с помощью плазмообразующей смеси $CF_4+C_6H_{12}$.

Таблица 4.2. Параметры рельефа фторуглеродных покрытий на ПС, сформированных при использовании плазмообразующей смеси $C_4F_8 + C_6H_{12}$

Образец	Rq, нм
Исходный ПС	1
Обработка CF_4 , 30 минут	1,66
Обработка CF_4 , 30 мин и нанесение плёнки $C_4F_8(0\%) + C_6H_{12}(100\%)$	1,5
Обработка CF_4 , 30 мин и нанесение плёнки $C_4F_8(10\%) + C_6H_{12}(90\%)$	1,8
Обработка CF_4 , 30 мин и нанесение плёнки $C_4F_8(25\%) + C_6H_{12}(75\%)$	2
Обработка CF_4 , 30 мин и нанесение плёнки $C_4F_8(40\%) + C_6H_{12}(60\%)$	0,9
Обработка CF_4 , 30 мин и нанесение плёнки $C_4F_8(60\%) + C_6H_{12}(40\%)$	0,7
Обработка CF_4 , 30 мин и нанесение плёнки $C_4F_8(70\%) + C_6H_{12}(30\%)$	1,2

На рисунке 4.10 представлены двумерные и объёмные реконструкции рельефа поверхности ПС размером 5×5 мкм, модифицированного фторуглеродными пленками при использовании плазмообразующей смеси $C_4F_8 + C_6H_{12}$. Как видно из реконструкций, на покрытиях, сформированных в области «переходных» процессов также формируется специфический рельеф с периодической структурой. При этом средняя высота пиков неоднородности порядка 15 нм значительно меньше, чем на ПЭТФ (около 100 нм).

Продольные линии вдоль образца ПС на сканах, полученных с помощью АСМ, связаны с технологией производства ПС, в частности с неровностями на валах при протяжке.

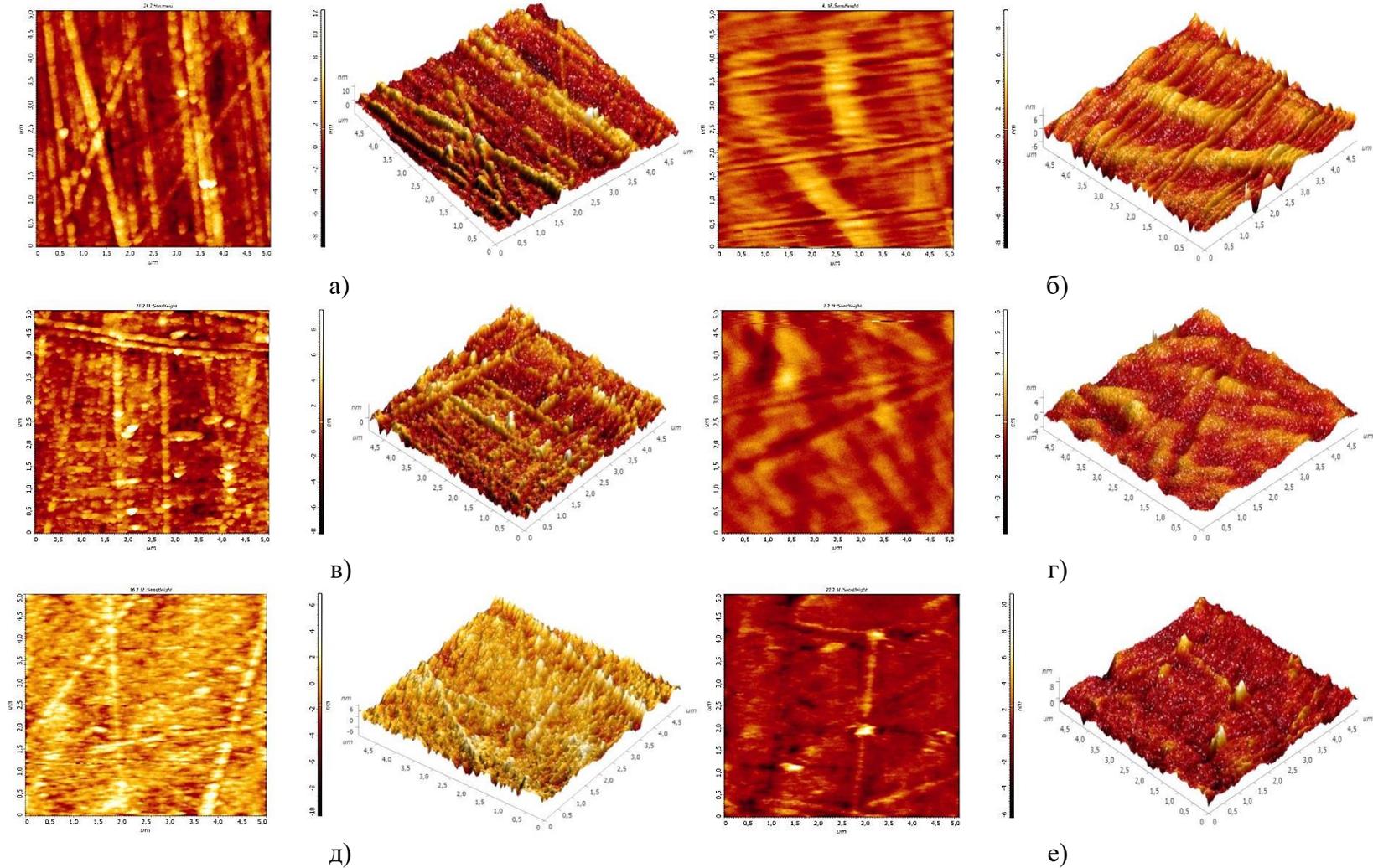


Рисунок 4.10. Двумерные и объемные реконструкции поверхности фторуглеродных покрытий на ПС, полученных при использовании смеси $C_4F_8 + C_6H_{12}$: а) исходный ПС; б) обработка CF_4 30 (мин.); в) обработка CF_4 30 (мин.) и нанесение $C_4F_8(10\%) + C_6H_{12}(90\%)$; г) обработка CF_4 30 (мин.) и нанесение $C_4F_8(25\%) + C_6H_{12}(75\%)$; д) обработка CF_4 30 (мин.) и нанесение $C_4F_8(40\%) + C_6H_{12}(60\%)$; е) обработка CF_4 30 (мин.) и нанесение $C_4F_8(60\%) + C_6H_{12}(40\%)$

Исследование краевых углов смачивания на ПС

Для определения смачиваемости поверхности ПС, модифицированного фторуглеродными пленками, были проведены исследования КУС на ПС с нанесённой пленкой при использовании плазмообразующих смесей $CF_4 + C_6H_{12}$ и $C_4F_8 + C_6H_{12}$ (Рис. 4.11).

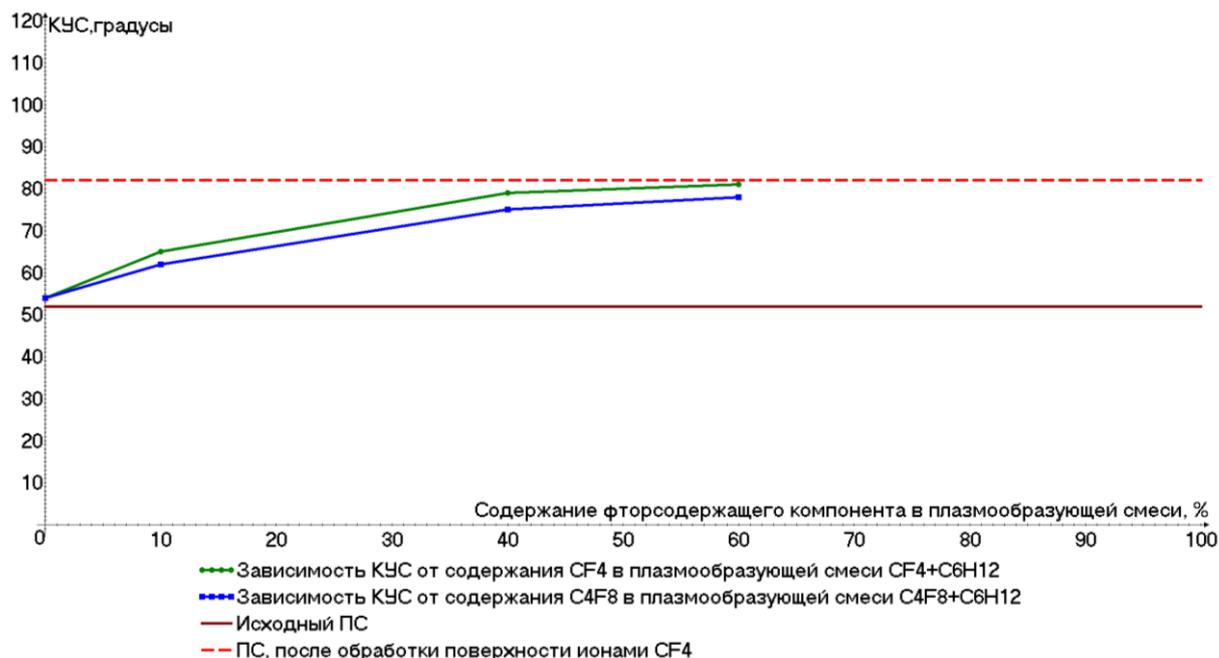


Рисунок 4.11. График зависимости КУС на ПС от содержания фторсодержащего компонента в плазмообразующих смесях $CF_4 + C_6H_{12}$ и $C_4F_8 + C_6H_{12}$

Из данных результатов можно сделать вывод о том, что КУС на ПС достигает меньших значений, чем на ПЭТФ. С увеличением содержания фторсодержащего компонента в плазмообразующих смесях при модификации поверхности ПС КУС также растет. Максимальное значение КУС достигается при модификации поверхности при использовании газовой смеси на основе CF_4 (при соотношении компонентов $CF_4(60\%) + C_6H_{12}(40\%)$) – 81° . При модификации поверхности ПС при использовании газовой смеси на основе C_4F_8 максимальное значение КУС также наблюдается на покрытиях, сформированных в области «переходных» процессов – 78° .

4.2 Исследование химического состава фторуглеродных покрытий

С помощью метода ЭДРС (энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии - EDS) были исследованы образцы фторуглеродных покрытий на ПЭТФ и ПТФЭ, сформированных с помощью газовых смесей $CF_4 + C_6H_{12}$ и $C_4F_8 + C_6H_{12}$, с целью определения содержания фтора в поверхностном слое плёнки. Фтор является наиболее активным элементом в борьбе с биообрастанием из-за своей сильной электроотрицательности и токсичности по отношению к микроорганизмам.

Для различных содержаний фторсодержащего компонента в плазмообразующих смесях при формировании покрытия были получены спектры распределения химических элементов, на которых представлено средневесовое содержание фтора в образцах (Рис. 4.12)

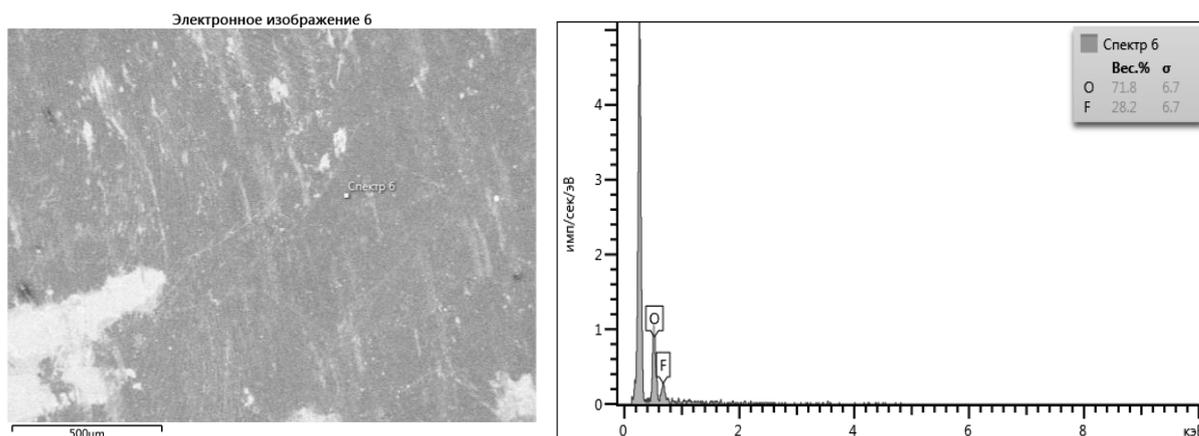


Рисунок 4.12. Электронное изображение поверхности образца (слева) и спектр распределения химических элементов во фторуглеродной плёнке на ПЭТФ, сформированной с помощью фторуглеродной газовой смеси $CF_4(40\%) + C_6H_{12}(60\%)$ (справа)

На рисунке 4.13 представлены зависимости средневесового содержания фтора в покрытиях на ПЭТФ от содержания фторсодержащего компонента в плазмообразующих смесях $CF_4 + C_6H_{12}$ и $C_4F_8 + C_6H_{12}$. На графиках наблюдается максимум содержания фтора на поверхности образца 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. При 0% фторсодержащего компонента формируется только углеродное покрытие. При дальнейшем

увеличение фторсодержащего компонента возрастает содержание фтора в приповерхностном слое. Максимум, до которого возрастает средневесовое содержание фтора, различен для двух газовых смесей. Данный факт связан с содержанием фтора в самой плазмообразующей смеси, а также отношением F/C. В газовой смеси с CF_4 F/C=4, а с C_4F_8 F/C=2. Таким образом, весовое содержание фтора в плазмообразующей смеси с CF_4 больше, чем в смеси с C_4F_8 , что приводит к тому, что в первом случае на ПЭТФ максимальное средневесовое содержание фтора в смеси достигает 34%, а во втором – 11%.

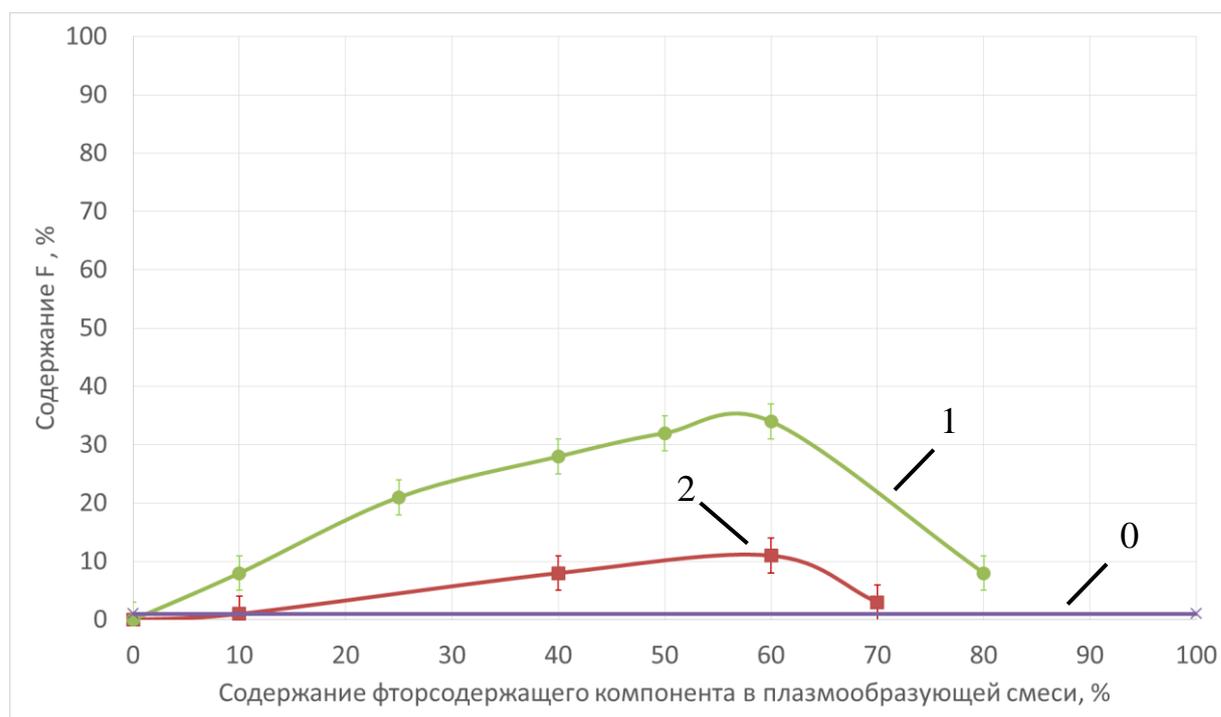


Рисунок 4.13. Средневесовое содержание фтора во фторуглеродном покрытии на ПЭТФ, сформированном с использованием плазмообразующей смеси:
0 – исходный ПЭТФ; 1 – $CF_4+C_6H_{12}$; 2 – $C_4F_8+C_6H_{12}$

После области «переходных» процессов содержание фтора в покрытии резко стремится к 0%, что связано с превалирующими процессами травления, при которых фтор и его соединения осуществляют физическое бомбардирование поверхности и лишаются возможности формировать покрытие.

На ПТФЭ максимальное содержание фтора наблюдается для исходного образца без обработки. Характер зависимости содержания фтора во фторуглеродном покрытии, сформированном при использовании обеих

газовых смесей схож, и максимальное значение содержания фтора на фторуглеродном покрытии также достигается при 60% фторсодержащего компонента в плазмообразующих смесях (Рис. 4.14).

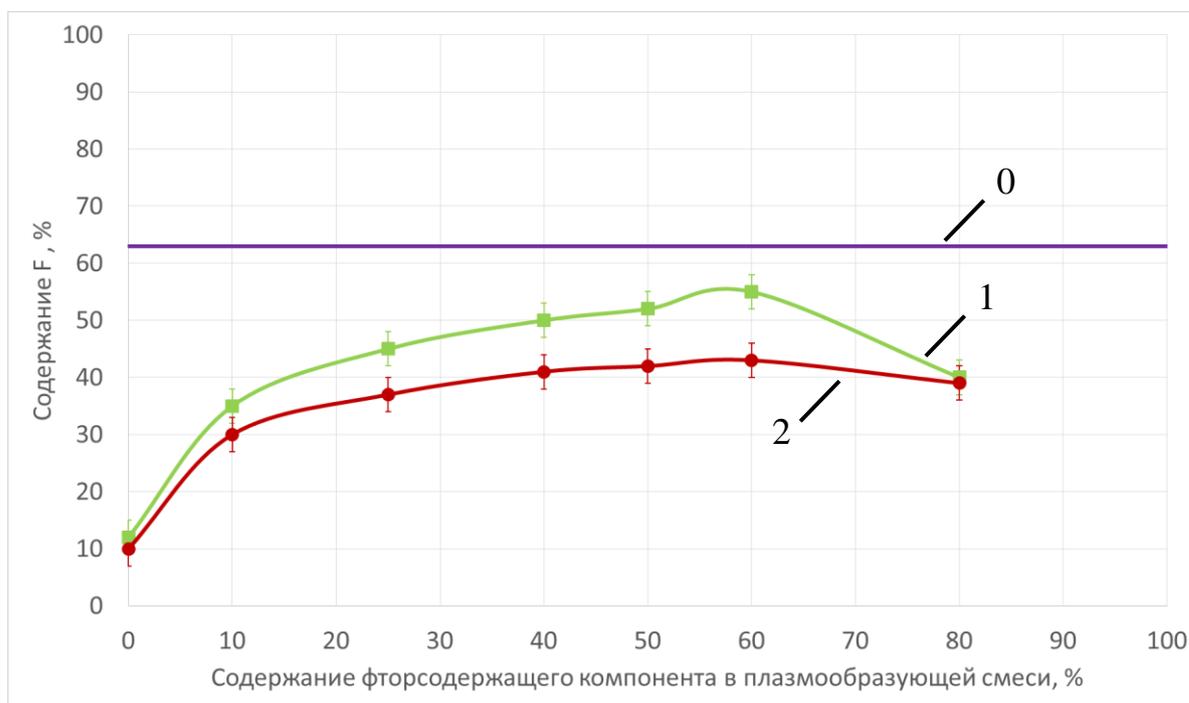


Рисунок 4.14. Средневесовое содержание фтора во фторуглеродном покрытии на ПТФЭ, сформированном с использованием плазмообразующей смеси:
0 – исходный ПТФЭ; 1 – $CF_4+C_6H_{12}$; 2 – $C_4F_8+C_6H_{12}$

При нанесении углеродного покрытия на ПТФЭ средневесовое содержание фтора на поверхности не равно 0%, поскольку глубина исследования поверхности по методу ЭДРС составляет до 1 мкм, а толщина сформированного углеродного покрытия около 160 нм. Таким образом, фтор из полимера ПТФЭ также виден на спектре распределения химических элементов.

4.3 Исследование поверхностного заряда фторуглеродных покрытий

С целью определения зависимости поверхностного заряда от содержания CF_4 при формировании покрытия с помощью плазмообразующей смеси $CF_4+C_6H_{12}$ были проведены измерения поверхностного заряда через различные отрезки времени после формирования покрытия: сразу после

формирования покрытия, через 1 день, через 3 дня, через 7 дней, через 14 дней, через 28 дней, через 56 дней.

Установлено, что ионно-плазменная обработка поверхности, как обработка направленным ионно-плазменным потоком частиц CF_4 , так и дальнейшее нанесение фторуглеродного покрытия при использовании газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$, наводит на поверхности модельных полимерных материалов (ПЭТФ, ПС, ПТФЭ) отрицательный поверхностный заряд (Рис. 4.15-4.17). 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/м² наблюдается на фторуглеродном покрытии на ПТФЭ, у которого содержание фтора в полимере более 60%, а диэлектрическая проницаемость 2.1. Средние значения поверхностного заряда наблюдаются на покрытии на ПС (диэлектрическая проницаемость – $2.4 \div 2.7$): $-0,3$ мкКл/м², а наименьший по модулю поверхностный заряд наблюдается на покрытиях на ПЭТФ (диэлектрическая проницаемость – 3.1): $-0,2$ мкКл/м².

На всех модельных полимерных материалах прослеживается снижение модуля заряда с течением времени. Поверхностный заряд стремится к 0 мкКл/м², 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.

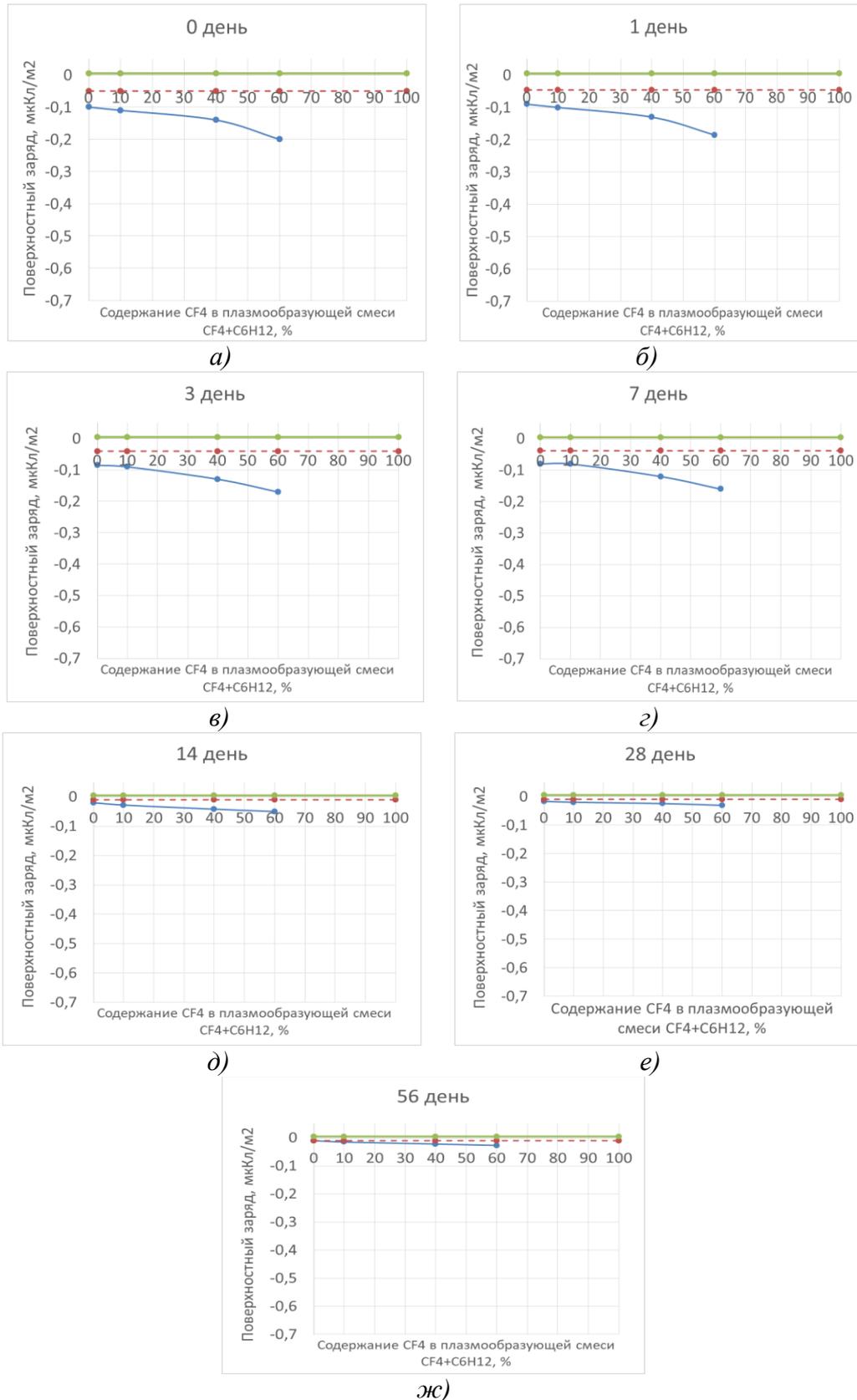


Рисунок 4.15. Зависимость поверхностного заряда на ПЭТФ от содержания CF₄ в газовой смеси CF₄+ С₆H₁₂ в: а) в день получения образца; б) через 1 день; в) через 3 дня; г) через 7 дней; д) через 14 дней; е) через 28 дней; ж) через 56 дней. Красная линия – обработка ионами CF₄ (30 мин.); зеленая линия – исходный образец

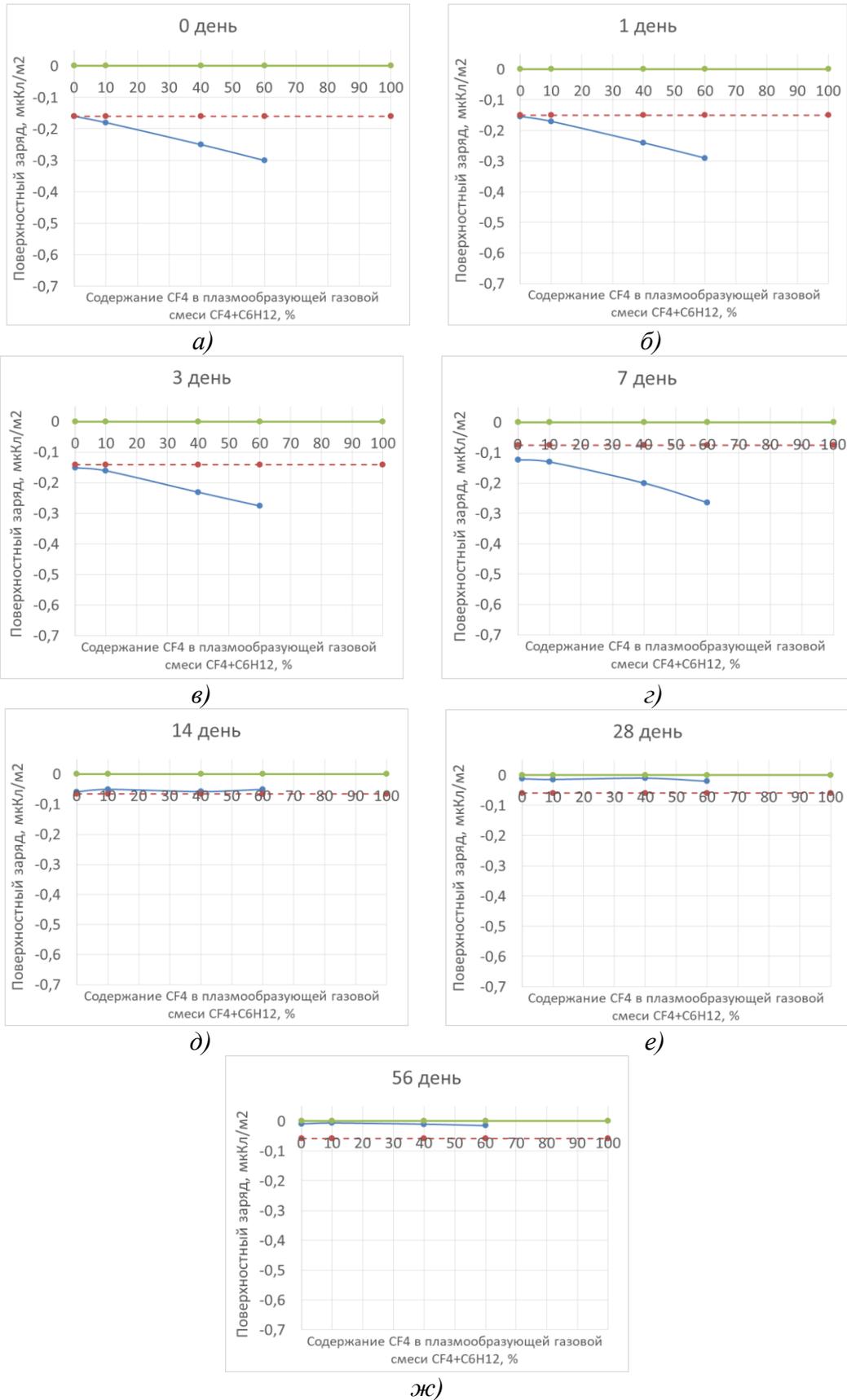


Рисунок 4.16. Зависимость поверхностного заряда ПС от содержания CF_4 в газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ в: а) в день получения образца; б) через 1 день; в) через 3 дня; г) через 7 дней; д) через 14 дней; е) через 28 дней; ж) через 56 дней. Красная линия – обработка ионами CF_4 (30 мин.); зеленая линия – исходный образец

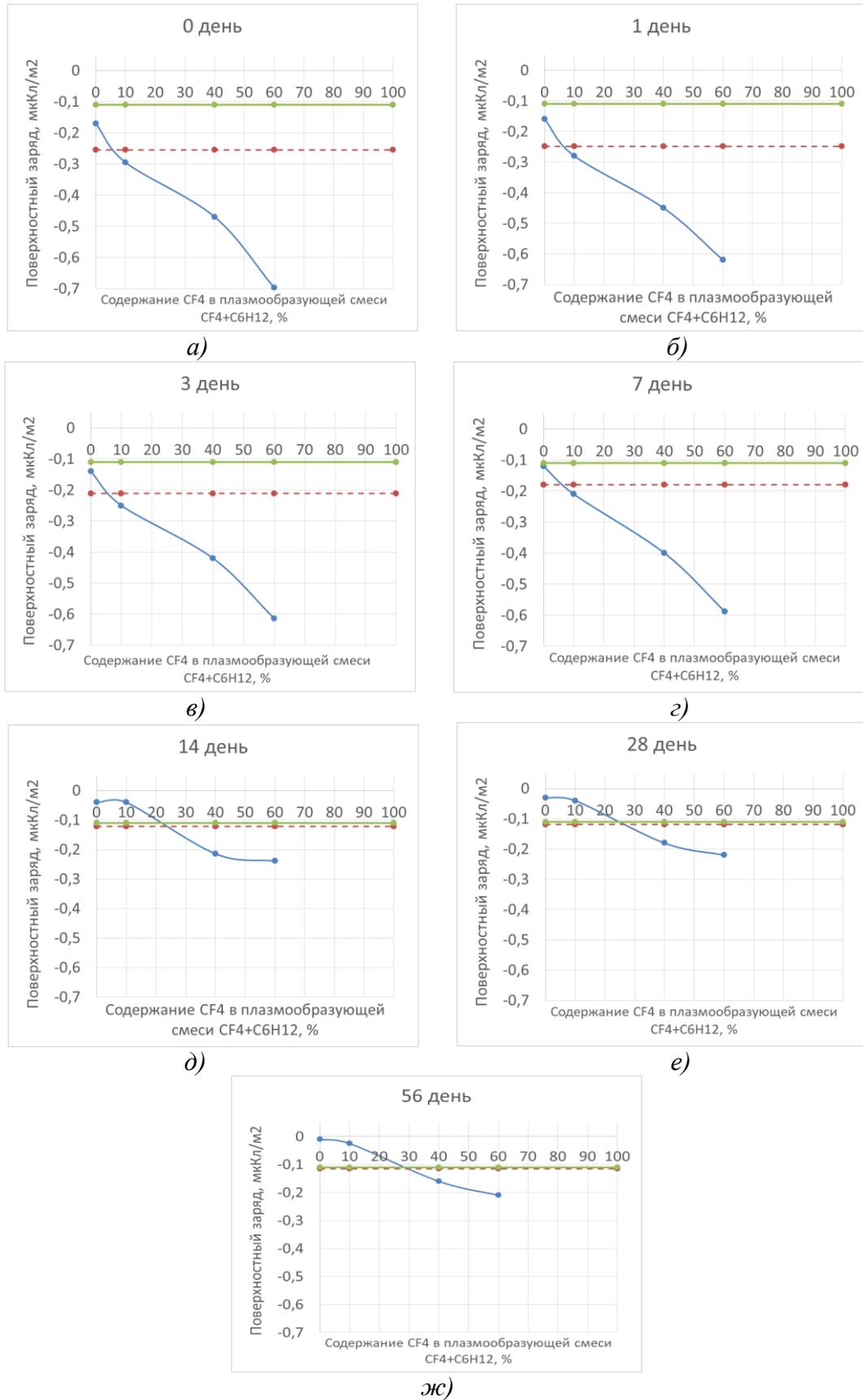


Рисунок 4.17. Зависимость поверхностного заряда ПТФЭ от содержания CF_4 в газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ в: а) в день получения образца; б) через 1 день; в) через 3 дня; г) через 7 дней; д) через 14 дней; е) через 28 дней; ж) через 56 дней.

Красная линия – обработка ионами CF_4 (30 мин.); зеленая линия – исходный образец

4.6 Исследование токсичности фторуглеродных покрытий

Необходимым условием использования фторуглеродных покрытий при условии соприкосновения с организмом человека является безопасность и то, что модифицированные поверхности не должны отрицательно влиять на биологические процессы, протекающие в самих клеточных структурах человека при взаимодействии их с поверхностью, т.е. не оказывать токсического действия и не влиять на их функцию.

Для анализа токсичности используются такие значения, как значения фагоцитарной активности (ФА), фагоцитарного индекса (ФИ) и индекса переваривания (ИП). В данном исследовании были рассмотрены ФА, ФИ и ИП через 30 и 120 минут пребывания модифицированных фторуглеродными пленками образцов ПС в термостате. В исследовании были использованы следующие образцы чашек Петри (ПС): Чашка №1 – Обработка ионами CF_4 и нанесение покрытия $CF_4(0\%)+C_6H_{12}(0\%)$; Чашка №2 – Обработка ионами CF_4 и нанесение покрытия $CF_4(10\%)+C_6H_{12}(90\%)$; Чашка №3 – Обработка ионами CF_4 и нанесение покрытия $CF_4(40\%)+C_6H_{12}(60\%)$; Чашка №4 – Обработка ионами CF_4 и нанесение покрытия $CF_4(60\%)+C_6H_{12}(40\%)$; Чашка №5 – Обработка ионами CF_4 и нанесение покрытия $CF_4(70\%)+C_6H_{12}(30\%)$.

При проведении анализа ФА, ФИ и ИП на поверхность, модифицированную фторуглеродным покрытием, осаждают микроорганизмы, которые фагоциты (лейкоциты) пытаются нейтрализовать. В данном исследовании были использованы микроорганизмы стафилококка. Анализ подсчета микроорганизмов показал, что в захвате нейтрофилами микробных клеток участвуют половина нейтрофилов, как видно на рисунке 4.18 (ФА-30≈50% и ФА-120≈50%). Также было выявлено, что содержание CF_4 в газовой смеси не влияет на фагоцитарные функции нейтрофилов как при времени экспозиции 1 час, так и при 2-х часах, а также нет значимого различия в фагоцитарной функции для образцов без обработки и только с обработкой CF_4 (Рис. 4.19). Фагоцитарный индекс также меняется в рамках погрешности на всех фторуглеродных покрытиях при различном содержании

CF₄. Таким образом, поверхность ПС с фторуглеродной пленкой не оказывает отрицательного влияния на фагоцитарную функцию нейтрофилов, т.е. не проявляет токсических свойств в отношении лейкоцитов.

После определения значений ФА, ФИ и ИП лейкоцитами с эритроцитами в чашках Петри на поверхности фторуглеродных покрытий была оставлена на сутки при комнатной температуре. На обработанных чашках Петри с нанесенным фторуглеродным покрытием через сутки не были выявлены признаки гемолиза. То есть не произошло разрушения эритроцитов, когда разрывается их оболочка и гемоглобин выходит наружу, благодаря чему кровь приобретает лаковый блеск, как в опытных, так и контрольных чашках, что тоже свидетельствует об отсутствии токсических свойств (Рис. 4.20).

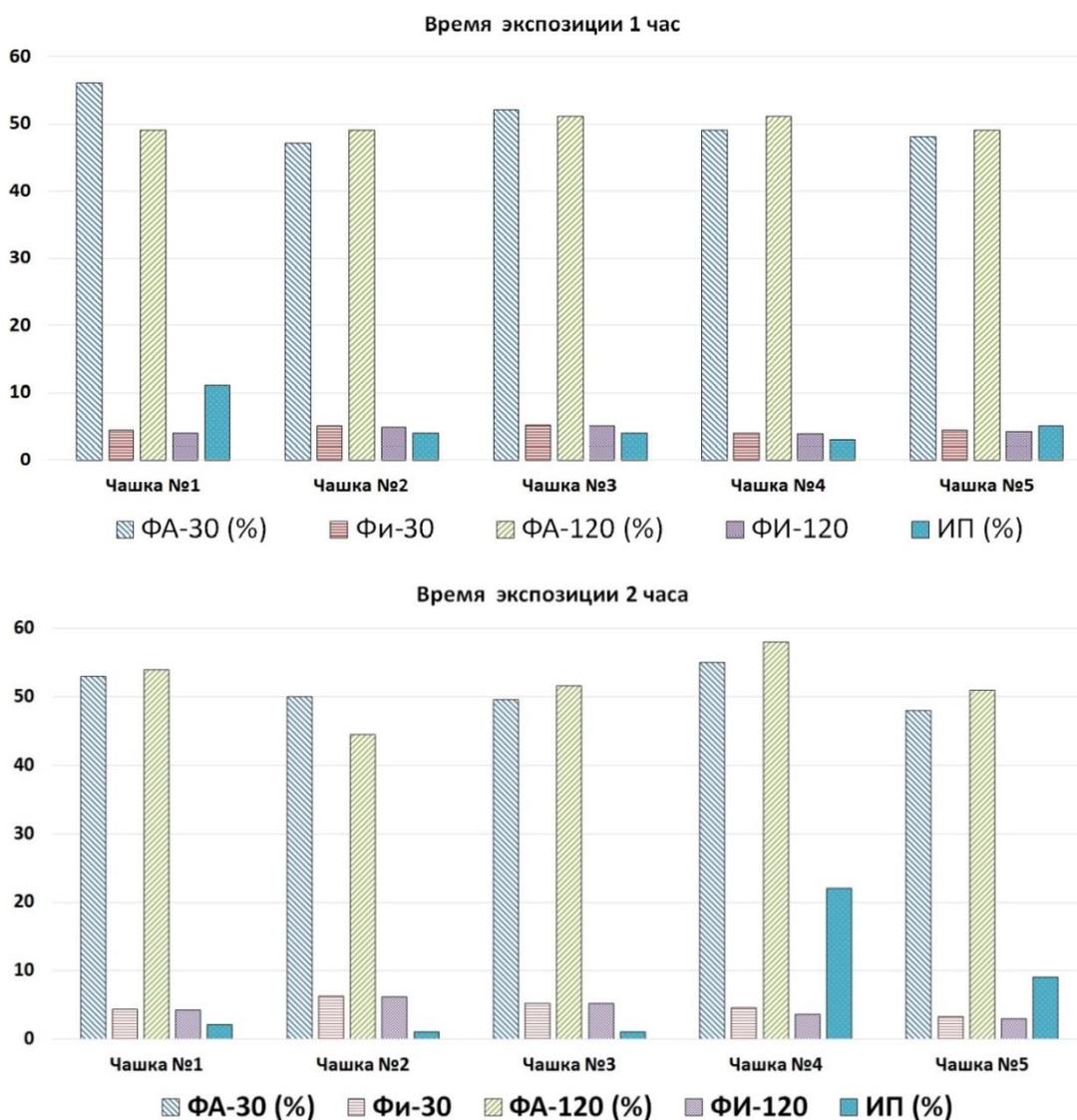


Рисунок 4.18. Показатели фагоцитарной активности, фагоцитарного индекса и индекса переваривания после 30 и 120 минут на обработанных поверхностях полистирола

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что все наноструктурированные фторуглеродные покрытия, сформированные на поверхности ПС с помощью обработки ионами CF_4 с последующим нанесением фторуглеродной пленки с содержанием CF_4 в газовой смеси $CF_4+C_6H_{12}$ от 0% до 70% не оказывают отрицательного влияния на фагоцитарную функцию нейтрофилов, т.е. не проявляют токсических свойств в отношении лейкоцитов.

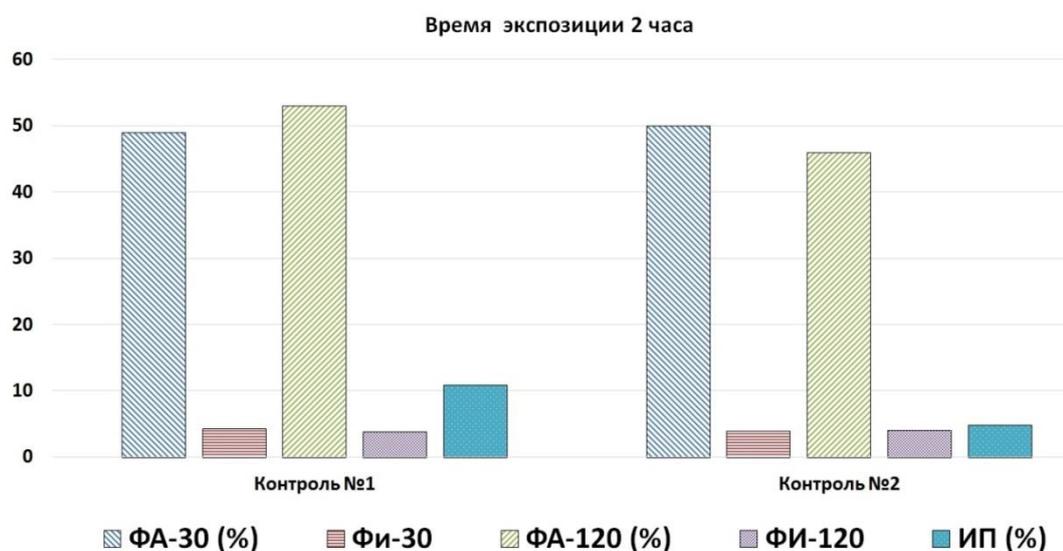


Рисунок 4.19. Показатели фагоцитарной активности, фагоцитарного индекса и индекса переваривания после 30 и 120 минут на контрольных образцах полистирола; Контроль №1 – обработка CF_4 в течение 30 минут, Контроль №2 – без обработки (чистый ПС)

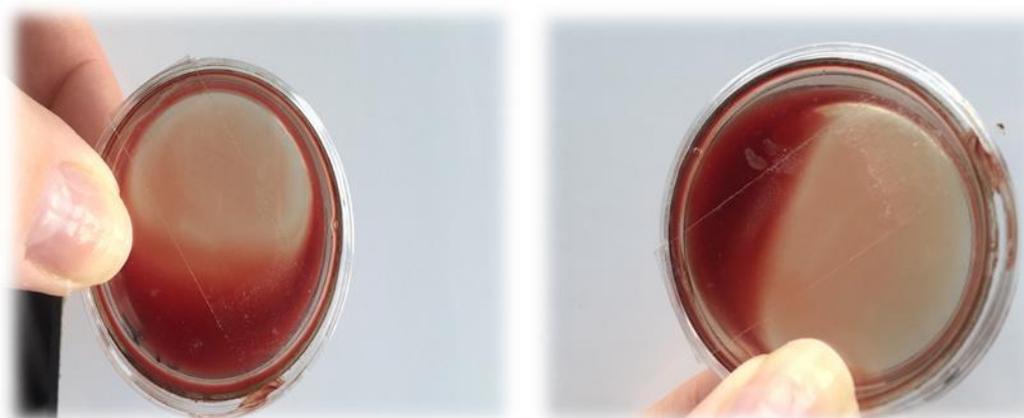


Рисунок 4.20. Чашки Петри через день после внесения лейкоцитарной массы. Слева чашка Петри после обработки и дальнейшего нанесения фторуглеродной пленки, справа контрольный образец без обработки

На чашках Петри не выявлено признаков гемолиза, как в опытных, так и контрольных чашках. 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 применения при соприкосновении с организмом человека.

4.5 Выводы к Главе 4

1. В области «переходных» процессов при использовании газовых смесей $CF_4 + C_6H_{12}$ и $C_4F_8 + C_6H_{12}$, на поверхности модельных полимерных материалов (ПЭТФ, ПС) формируется специфический рельеф с упорядоченной структурой с периодом менее 250 нм и низкими значениями среднеквадратического отклонения шероховатости и высоты пиков неоднородности.

2. При использовании газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ для модификации поверхности полимерных материалов значения КУС достигают значений более 90° , что позволяет называть покрытия, сформированные в области «переходных» процессов, а именно при соотношении компонентов в плазмообразующей смеси $CF_4(60\%) + C_6H_{12}(40\%)$, гидрофобными. Значения КУС при использовании газовой смеси на основе C_4F_8 ниже, чем значения при использовании смеси на основе CF_4 , и достигают максимального значения 78° , что связано с менее эффективным развитием рельефа поверхности из-за меньшего значения соотношения F/C в молекуле C_4F_8 .

3. На модифицированных модельных полимерных материалах фторуглеродными покрытиями при использовании газовых смесей $CF_4 + C_6H_{12}$ и $C_4F_8 + C_6H_{12}$, максимальное содержание фтора на поверхности

наблюдается в области «переходных» процессов. Весовое содержание фтора в плазмообразующей смеси с CF_4 ($F/C=4$) больше, чем в смеси с C_4F_8 ($F/C=2$), что приводит к тому, что в первом случае на ПЭТФ максимальное средневесовое содержание фтора в смеси достигает 34%, а во втором – 11%, а на ПТФЭ при использовании CF_4 – 55%, а при C_4F_8 – 43%.

4. Нанесение фторуглеродного покрытия при использовании газовой смеси $CF_4+C_6H_{12}$, наводит на поверхности модельных полимерных материалов отрицательный поверхностный заряд. Максимальная величина отрицательного поверхностного заряда наблюдается при максимальном содержании фтора на поверхности (в области «переходных» процессов): $-0,7$ мкКл/м² на фторуглеродном покрытии на ПТФЭ, $-0,3$ мкКл/м² на покрытии на ПС, $-0,2$ мкКл/м² на покрытии на ПЭТФ. Поверхностный заряд стекает или перераспределения в объеме системы «покрытие-полимер» через 7 дней после формирования покрытия. Величина поверхностного заряда после стабилизации различна для разных модельных полимерных материалов.

5. 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 применения при соприкосновении с организмом человека.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОВЕРХНОСТИ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПЛЁНОК НА ИХ АНТИМИКРОБНУЮ АКТИВНОСТЬ И ГРИБОСТОЙКОСТЬ

5.1. Исследование антимикробной активности и грибостойкости

Исследования антимикробных антиадгезионных свойств и антимикотических свойств (грибостойкости), то есть разрастания микроорганизмов были проведены на ПЭТФ, ПС и ПТФЭ, модифицированных фторуглеродными плёнками при различных соотношениях компонентов в плазме $CF_4+C_6H_{12}$, а также на исходных материалах без обработки и только с предварительной обработкой ионами CF_4 . В качестве модельных микроорганизмов были использованы клинические штаммы кишечной палочки (*E.coli*), вируса стафилококка (*S.aureus*) и патогенные грибы (*C.albicans*).

На рисунке 5.1 представлены фотографии некоторых образцов после разрастания микроорганизмов через 60 и 120 минут после их посева на ПЭТФ, ПТФЭ и ПС и последующего переноса в чашки Петри. Методика исследования обсемененности предусматривает смыв разросшихся микроорганизмов. В случае если после смыва количество микроорганизмов, наблюдаемых в поле зрения микроскопа, уменьшается, то это значит, что неадгезированные микроорганизмы были смыты.

Для определения эффективности воздействия антиадгезионных фторуглеродных покрытий, сформированных на ПЭТФ, ПС и ПТФЭ, по отношению к различным микроорганизмам и патогенным грибам была рассчитана биоцидная активность. Биоцидная активность рассчитывается, как разность между 1 и отношением количества микроорганизмов, которые адгезировались к поверхности (X_a), к количеству микроорганизмов, которые были высажены на поверхность (в используемой методике 1000 шт.), умноженная на 100%, то есть: $\left(1 - \frac{X_a}{1000}\right) * 100\%$.



Рисунок 5.1. Некоторые результаты разрастания микроорганизмов на ПЭТФ, ПТФЭ и ПС через 60 и 120 минут после посева: а) Рост *S. Aureus* на покрытии с 10%-ным содержанием CF_4 в 0 день; б) Рост *E. Coli* на углеродном покрытии в 0 день

В таблицах 5.1-5.3 представлены результаты биоцидной активности на поверхностях ПЭТФ, ПС и ПТФЭ, модифицированных фторуглеродными пленками, сформированными при использовании плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ в течение первых 56 дней с момента формирования покрытия. По результатам можно сделать вывод, что на всех фторуглеродных покрытиях не прослеживается селективность по отношению к различным микроорганизмам, то есть антимикробное воздействие фторуглеродного покрытия одинаково на все микроорганизмы, 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 высаженные микроорганизмы были смыты и биообрастания поверхности не происходит. Данный факт свидетельствует о том, что такая поверхность может называться антиадгезионной по отношению к микроорганизмам.

После 7 дней с момента формирования покрытия происходит увеличения роста микроорганизмов на поверхности модифицированных полимерных материалов. Рост микроорганизмов различен в зависимости от состава газовой смеси при формировании покрытия.

Таблица 5.1. Биоцидная активность поверхности модифицированного фторуглеродными пленками ПЭТФ при использовании газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ с течением времени

№	Образец	Биоцидная активность, %							
		День измерения	0	1	3	7	14	28	56
0	ПЭТФ без обработки	День измерения	0	1	3	7	14	28	56
		<i>S.aureus</i>	50	46	50	51	50	50	49
		<i>E.coli</i>	50	45	50	50	51	50	51
		<i>C.albicans</i>	50	47	50	50	50	50	50
1	ПЭТФ, обработка ионами CF_4 в течение 30 минут	День измерения	0	1	3	7	14	28	56
		<i>S.aureus</i>	100	100	99	96	90	51	50
		<i>E.coli</i>	100	100	99	96	89	51	50
		<i>C.albicans</i>	100	100	99	95	89	51	50
2	ПЭТФ, обработка ионами CF_4 в течение 30 минут и нанесение углеродной пленки	День измерения	0	1	3	7	14	28	56
		<i>S.aureus</i>	100	100	100	98	92	71	50
		<i>E.coli</i>	100	100	100	98	91	80	55
		<i>C.albicans</i>	100	100	100	98	91	70	50
3	ПЭТФ, обработка ионами CF_4 в течение 30 минут и нанесение плёнки с соотношением CF_4 (10%)+ C_6H_{12} (90%)	День измерения	0	1	3	7	14	28	56
		<i>S.aureus</i>	100	100	100	100	95	80	50
		<i>E.coli</i>	100	100	100	100	94	75	55
		<i>C.albicans</i>	100	100	100	100	93	75	55
4	ПЭТФ, обработка ионами CF_4 в течение 30 минут и нанесение плёнки с соотношением CF_4 (40%)+ C_6H_{12} (60%)	День измерения	0	1	3	7	14	28	56
		<i>S.aureus</i>	100	100	100	100	98	98	95
		<i>E.coli</i>	100	100	100	100	98	98	95
		<i>C.albicans</i>	100	100	100	100	98	98	95
5	ПЭТФ, обработка ионами CF_4 в течение 30 минут и нанесение плёнки с соотношением CF_4 (60%)+ C_6H_{12} (40%)	День измерения	0	1	3	7	14	28	56
		<i>S.aureus</i>	100	100	100	100	99	99	98
		<i>E.coli</i>	100	100	100	100	99	99	98
		<i>C.albicans</i>	100	100	100	100	99	99	98

Таблица 5.2. Биоцидная активность поверхности модифицированного фторуглеродными пленками ПС при использовании газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ с течением времени

№	Образец	Биоцидная активность, %							
		День измерения	0	1	3	7	14	28	56
0	ПС без обработки	День измерения	0	1	3	7	14	28	56
		<i>S.aureus</i>	48	46	50	48	50	50	47
		<i>E.coli</i>	49	45	51	50	51	50	47
		<i>C.albicans</i>	50	47	50	50	49	48	48
1	ПС, обработка ионами CF_4 в течение 30 минут	День измерения	0	1	3	7	14	28	56
		<i>S.aureus</i>	100	100	99	96	90	51	50
		<i>E.coli</i>	100	100	99	96	90	51	50
		<i>C.albicans</i>	100	100	99	95	90	51	50
2	ПС, обработка ионами CF_4 в течение 30 минут и нанесение углеродной пленки	День измерения	0	1	3	7	14	28	56
		<i>S.aureus</i>	100	100	100	98	91	71	50
		<i>E.coli</i>	100	100	100	98	91	80	55
		<i>C.albicans</i>	100	100	100	98	91	70	50
3	ПС, обработка ионами CF_4 в течение 30 минут и нанесение плёнки с соотношением CF_4 (10%)+ C_6H_{12} (90%)	День измерения	0	1	3	7	14	28	56
		<i>S.aureus</i>	100	100	100	100	95	76	50
		<i>E.coli</i>	100	100	100	100	94	75	53
		<i>C.albicans</i>	100	100	100	100	93	76	51
4	ПС, обработка ионами CF_4 в течение 30 минут и нанесение плёнки с соотношением CF_4 (40%)+ C_6H_{12} (60%)	День измерения	0	1	3	7	14	28	56
		<i>S.aureus</i>	100	100	100	100	98	98	95
		<i>E.coli</i>	100	100	100	100	98	98	95
		<i>C.albicans</i>	100	100	100	100	98	98	95
5	ПС, обработка ионами CF_4 в течение 30 минут и нанесение плёнки с соотношением CF_4 (60%)+ C_6H_{12} (40%)	День измерения	0	1	3	7	14	28	56
		<i>S.aureus</i>	100	100	100	100	99	99	98
		<i>E.coli</i>	100	100	100	100	99	99	98
		<i>C.albicans</i>	100	100	100	100	99	99	98

Таблица 5.3. Бицидная активность поверхности модифицированного фторуглеродными пленками ПТФЭ при использовании газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ с течением времени

№	Образец	Бицидная активность, %							
		День измерения	0	1	3	7	14	28	56
0	ПТФЭ без обработки	День измерения	0	1	3	7	14	28	56
		<i>S.aureus</i>	70	70	69	70	70	70	70
		<i>E.coli</i>	70	70	69	70	70	69	70
		<i>C.albicans</i>	70	68	69	70	70	69	70
1	ПТФЭ, обработка ионами CF_4 в течение 30 минут	День измерения	0	1	3	7	14	28	56
		<i>S.aureus</i>	100	100	99	96	95	71	69
		<i>E.coli</i>	100	100	99	96	95	71	70
		<i>C.albicans</i>	100	100	99	95	90	70	70
2	ПТФЭ, обработка ионами CF_4 в течение 30 минут и нанесение углеродной пленки	День измерения	0	1	3	7	14	28	56
		<i>S.aureus</i>	100	100	100	98	92	71	70
		<i>E.coli</i>	100	100	100	98	91	80	70
		<i>C.albicans</i>	100	100	100	98	92	70	69
3	ПТФЭ, обработка ионами CF_4 в течение 30 минут и нанесение плёнки с соотношением CF_4 (10%)+ C_6H_{12} (90%)	День измерения	0	1	3	7	14	28	56
		<i>S.aureus</i>	100	100	100	100	95	76	69
		<i>E.coli</i>	100	100	100	100	94	75	70
		<i>C.albicans</i>	100	100	100	100	93	76	69
4	ПТФЭ, обработка ионами CF_4 в течение 30 минут и нанесение плёнки с соотношением CF_4 (40%)+ C_6H_{12} (60%)	День измерения	0	1	3	7	14	28	56
		<i>S.aureus</i>	100	100	100	100	99	98	97
		<i>E.coli</i>	100	100	100	100	99	98	96
		<i>C.albicans</i>	100	100	100	100	99	97	95
5	ПТФЭ, обработка ионами CF_4 в течение 30 минут и нанесение плёнки с соотношением CF_4 (60%)+ C_6H_{12} (40%)	День измерения	0	1	3	7	14	28	56
		<i>S.aureus</i>	100	100	100	100	99	99	98
		<i>E.coli</i>	100	100	100	100	99	99	98
		<i>C.albicans</i>	100	100	100	100	99	99	98

С целью определения сроков сохранения антимикотических свойств с течением времени были проведены исследования грибостойкости сформированных фторуглеродных покрытий на ПЭТФ через 3 месяца и через 12 месяцев после формирования покрытий с использованием плазмообразующих смесей $CF_4 + C_6H_{12}$ и $C_4F_8 + C_6H_{12}$. Результаты исследования грибостойкости представлены в таблицах 5.4 и 5.5.

Таблица 5.4. Грибостойкость поверхности ПЭТФ, модифицированного фторуглеродными пленками при использовании $CF_4 + C_6H_{12}$

Образец	Грибостойкость 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
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $CF_4(40\%)+C_6H_{12}(60\%)$	0	0	0
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $CF_4(60\%)+C_6H_{12}(40\%)$	0	0	0
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

По результатам таблицы 5.4 видно, что грибостойкость, равная 0 баллов, 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, то есть при содержании CF_4 в плазмообразующей смеси 40% и 60%. На покрытиях, сформированных вне области «переходных» процессов, грибостойкость значительно ухудшается с течением времени.

Таблица 5.5. Грибостойкость поверхности ПЭТФ, модифицированного фторуглеродными пленками при использовании $C_4F_8 + C_6H_{12}$

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 $C_4F_8(0\%)+C_6H_{12}(100\%)$	1	2	2
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $C_4F_8(10\%)+C_6H_{12}(90\%)$	1	2	2
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $C_4F_8(25\%)+C_6H_{12}(75\%)$	1	2	2
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $C_4F_8(40\%)+C_6H_{12}(60\%)$	0	0	1
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $C_4F_8(60\%)+C_6H_{12}(40\%)$	0	0	0
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $C_4F_8(70\%)+C_6H_{12}(30\%)$	1	2	2
Обработка CF_4 , 30 минут и нанесение $C_4F_8(100\%)+C_6H_{12}(0\%)$	1	2	2-3

На покрытиях, сформированных на ПЭТФ при использовании $C_4F_8 + C_6H_{12}$ лучшие значения грибостойкости, равные 0 баллов, сохраняются только на покрытии, сформированном при соотношении компонентов в плазмообразующей смеси $C_4F_8(60\%)+C_6H_{12}(40\%)$. Покрытия, сформированные при указанном соотношении компонентов, входят в область «переходных» процессов и обладают наибольшим содержанием фтора и специфическим рельефом с упорядоченной структурой с наименьшими значениями шероховатости, высот пиков неоднородности и расстоянием между ними для поверхности, сформированной при использовании газовой смеси на основе C_4F_8 .

На рисунке 5.2 представлены фотографии с микроскопа поверхности ПЭТФ после 28 дней разрастания микроскопических грибов вида *Candida albicans*, на которых видно, как на исходном образце, а также образцах, модифицированных пленками при содержании C_4F_8 от 10 до 60%, из капель суспензии спор микроскопических грибов происходит развитие мицелия. На образце с фторуглеродным покрытием, сформированным при содержании C_4F_8 60%, разрастания спор не происходит (края капли суспензии ровные,

пятно практически прозрачное). Это подтверждает тот факт, что поверхность, сформированная при концентрациях компонентов плазмы $C_4F_8(60\%)+C_6H_{12}(40\%)$ проявляет стойкость к микроскопическим грибным ассоциациям.

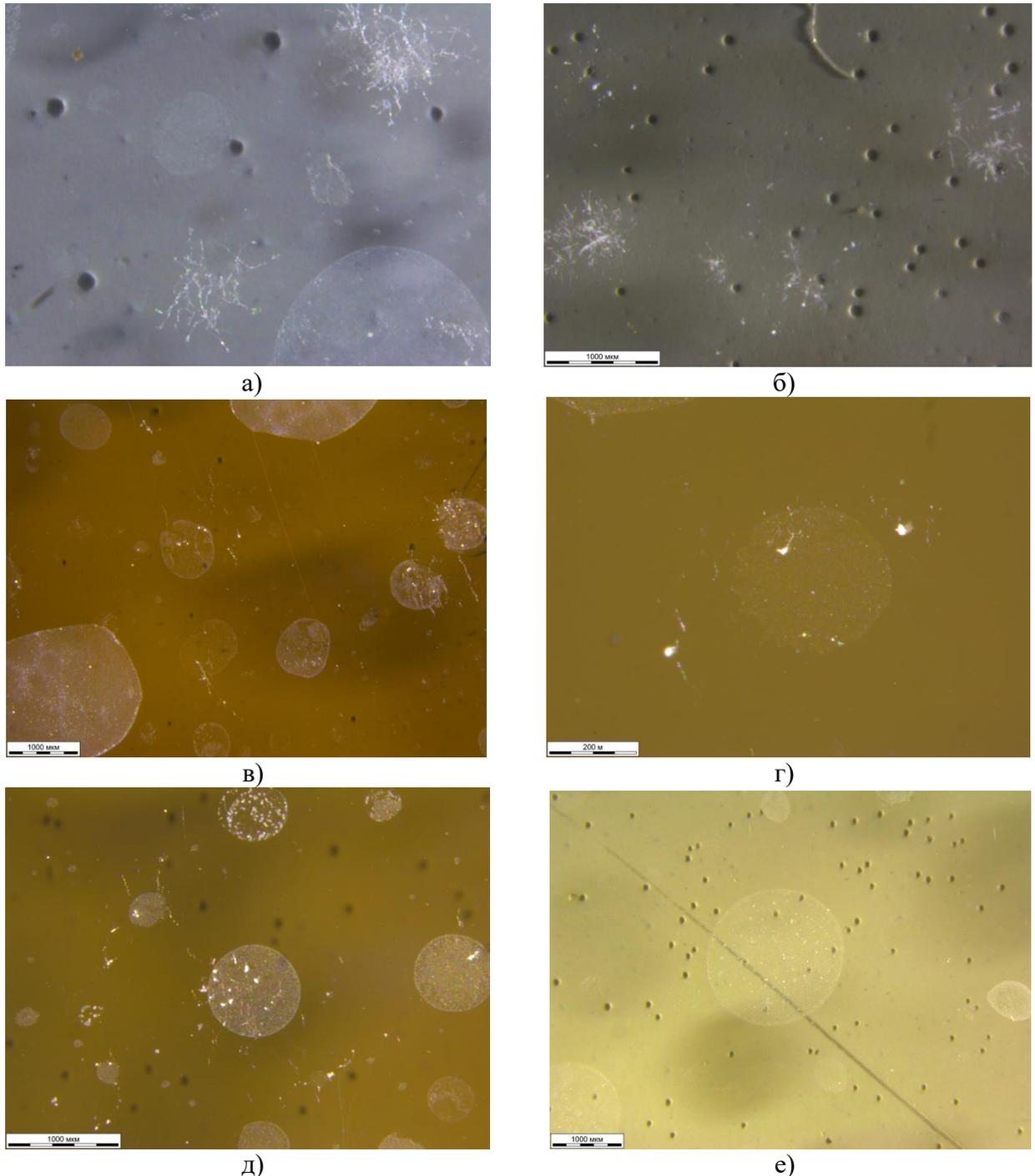


Рисунок 5.2. Фотографии поверхности ПЭТФ после 28 дней разрастания грибных ассоциаций *Candida albicans*: а) исходный ПЭТФ; б) обработка CF_4 (30 мин.); в) обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $C_4F_8(0\%)+C_6H_{12}(100\%)$; г) обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $C_4F_8(10\%)+C_6H_{12}(90\%)$; д) $C_4F_8(25\%)+C_6H_{12}(75\%)$; е) обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $C_4F_8(60\%)+C_6H_{12}(40\%)$

5.2. Влияние рельефа модифицированной поверхности на антимикробные свойства и грибостойкость

Рельеф поверхности по сравнению с поверхностным зарядом не изменяется с течением времени при отсутствии внешних механических воздействий. Поэтому было проведено исследование влияния рельефа поверхности фторуглеродных покрытий на ПЭТФ, сформированных при использовании плазмообразующих смесей $CF_4 + C_6H_{12}$ и $C_4F_8 + C_6H_{12}$, на антиадгезионные свойства поверхности через 3 месяца после формирования покрытия, когда поверхностный заряд перераспределился на поверхности и в объеме и стабилизировался. Основные параметры рельефа, полученные с помощью АСМ, поверхностей, сформированных на основе ПЭТФ с использованием плазмообразующих смесей $CF_4 + C_6H_{12}$ и $C_4F_8 + C_6H_{12}$, представлены в таблице 5.7 и 5.8 соответственно, где R_q – среднеквадратическое отклонение шероховатости, D_z – расстояние между пиками, H_z – средняя высота пиков.

Из таблиц 5.6 и 5.7 видно, что обработка поверхности ионами CF_4 приводит к существенным изменениям параметров рельефа, которые выражаются в увеличении среднеквадратического отклонения шероховатости (почти в 2 раза), росту высоты пиков неоднородности (почти в 3 раза), уменьшении расстояния между пиками неоднородности (почти в 5 раз), что положительно сказывается на антифунгальных свойствах поверхности, снижая степень развития плесневых грибов с 2-3 баллов до 0-1 балла. На образцах ПЭТФ с 30-минутной обработкой ионами CF_4 и нанесении фторуглеродного покрытия при 40% и 60% содержании CF_4 в плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ и 40% и 60% содержании C_4F_8 в плазмообразующей смеси $C_4F_8 + C_6H_{12}$ рост плесневых грибов не выявлен, следовательно, такая поверхность не является питательной средой для развития мицелия.

По-видимому, наличие специфического рельефа с упорядоченной структурой с периодом менее 250 нм (расстояние между пиками) и

минимальными значениями Rq и Hz, а также высоких значений KУС (более 90°) способствует повышению антиадгезионных свойств за счет уменьшения площади соприкосновения микроорганизмами поверхности и возможности у микроорганизмов зацепиться жгутиками и пилями за поверхность.

Таблица 5.6. Параметры рельефа поверхности ПЭТФ, модифицированного фторуглеродными покрытиями при использовании $CF_4 + C_6H_{12}$, где Rq – среднеквадратическое отклонение шероховатости (нм), Dz – среднее расстояние между пиками (нм), Hz – средняя высота пиков (нм)

Образец	Rq, нм	Hz, нм	Dz, нм	Грибостойкость через 3 месяца, балл
Исходный ПЭТФ	2,7	34	1150	2-3
Обработка CF_4 (30 мин.)	6	81	250	2
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $CF_4(0\%)+C_6H_{12}(100\%)$	5,13	49	370	2
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $CF_4(10\%)+C_6H_{12}(90\%)$	8,9	62	400	2
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $CF_4(25\%)+C_6H_{12}(75\%)$	9,3	91	380	1
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $CF_4(40\%)+C_6H_{12}(60\%)$	6,5	61	220	0
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $CF_4(60\%)+C_6H_{12}(40\%)$	2,8	39	210	0
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $CF_4(70\%)+C_6H_{12}(30\%)$	6,7	94	205	2
Обработка CF_4 , 30 минут и нанесение $CF_4(100\%)+C_6H_{12}(0\%)$	7,9	96	200	2

Таблица 5.7. Параметры рельефа поверхности ПЭТФ, модифицированного фторуглеродными покрытиями при использовании $C_4F_8 + C_6H_{12}$, где Rq – среднеквадратическое отклонение шероховатости (нм), Dz – среднее расстояние между пиками (нм), Hz – средняя высота пиков (нм)

Образец	Rq, нм	Hz, нм	Dz, нм	Грибостойкость через 3 месяца, балл
Исходный ПЭТФ	2,7	34	1150	2-3
Обработка CF_4 (30 мин.)	6	81	250	2
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $C_4F_8(0\%)+C_6H_{12}(100\%)$	5,13	49	370	2
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $C_4F_8(10\%)+C_6H_{12}(90\%)$	7,15	65	390	2
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $C_4F_8(25\%)+C_6H_{12}(75\%)$	6,7	80	380	2
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $C_4F_8(40\%)+C_6H_{12}(60\%)$	2,6	20	260	0
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $C_4F_8(60\%)+C_6H_{12}(40\%)$	2,4	18	190	0
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $C_4F_8(70\%)+C_6H_{12}(30\%)$	3,7	40	200	2
Обработка CF_4 , 30 минут и нанесение $C_4F_8(100\%)+C_6H_{12}(0\%)$	6,5	65	215	2

5.3. Влияние химического состава модифицированной поверхности на антимикробные свойства и грибостойкость

В процессе исследования поверхностного заряда было выявлено, что спустя 3 месяца после образования покрытий поверхностный заряд на фторуглеродных покрытиях значительно снизился и практически приблизился к 0 мкКл/м² 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.

Результаты исследования содержания фтора на поверхности фторуглеродных покрытий и результаты исследования грибостойкости представлены в таблицах 5.8 и 5.9.

Таблица 5.8. Содержание фтора и грибостойкость на поверхности ПЭТФ, модифицированного фторуглеродными покрытиями при использовании $CF_4 + C_6H_{12}$

Образец	Средневесовое содержание фтора в поверхностном слое, %	Грибостойкость через 3 месяца, балл
Исходный ПЭТФ	0	2-3
Обработка CF_4 (30 мин.)	0,1	1-2
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $CF_4(0\%)+C_6H_{12}(100\%)$	0	1
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $CF_4(10\%)+C_6H_{12}(90\%)$	8,9	1
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $CF_4(25\%)+C_6H_{12}(75\%)$	21	1
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $CF_4(40\%)+C_6H_{12}(60\%)$	28	0
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $CF_4(50\%)+C_6H_{12}(50\%)$	31	0
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $CF_4(60\%)+C_6H_{12}(40\%)$	34	0
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $CF_4(80\%)+C_6H_{12}(20\%)$	9	1

Таблица 5.9. Содержание фтора и грибостойкость на поверхности ПЭТФ, модифицированного фторуглеродными покрытиями при использовании $C_4F_8 + C_6H_{12}$

Образец	Средневесовое содержание фтора в поверхностном слое, %	Грибостойкость через 3 месяца, балл
Исходный ПЭТФ	0	2-3
Обработка CF_4 (30 мин.)	0,1	1-2
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $C_4F_8(0\%)+C_6H_{12}(100\%)$	0	1
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $C_4F_8(10\%)+C_6H_{12}(90\%)$	1	1
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $C_4F_8(40\%)+C_6H_{12}(60\%)$	8	0
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $C_4F_8(60\%)+C_6H_{12}(40\%)$	11	0
Обработка CF_4 (30 мин.) и нанесение $C_4F_8(70\%)+C_6H_{12}(30\%)$	2	1-2

Результаты исследования влияния содержания фтора на стойкость к патогенным грибам показали, что максимальная грибостойкость достигается в области «переходных» процессов, где содержание фтора в покрытии 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.

Отсутствие развития патогенных грибов и максимальная грибостойкость наблюдается на фторуглеродных покрытиях, сформированных при 40% и 60% фторсодержащего компонента в плазмообразующих смесях $CF_4 + C_6H_{12}$ и $C_4F_8 + C_6H_{12}$, при этом содержание фтора в области «переходных» процессов при использовании газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ более 28%, при использовании $C_4F_8 + C_6H_{12}$ – более 8%.

Различие максимального содержания фтора в поверхности при использовании различных фторсодержащих газовых смесей может быть связано с разным весовым содержанием фтора в плазмообразующих смесях. Весовое содержание фтора в плазмообразующей смеси с CF_4 (F/C=4) больше, чем в смеси с C_4F_8 (F/C=2),

5.4. Влияние зарядовых характеристик модифицированной поверхности на антимикробные свойства и грибостойкость

Впервые была получена зависимость поверхностного заряда и антимикробной активности (количества микроколоний) от времени. На рисунках 5.3-5.5 продемонстрировано, что с уменьшением модуля поверхностного заряда, увеличивается количество колоний на всех модельных полимерных материалах (ПЭТФ, ПС, ПТФЭ).

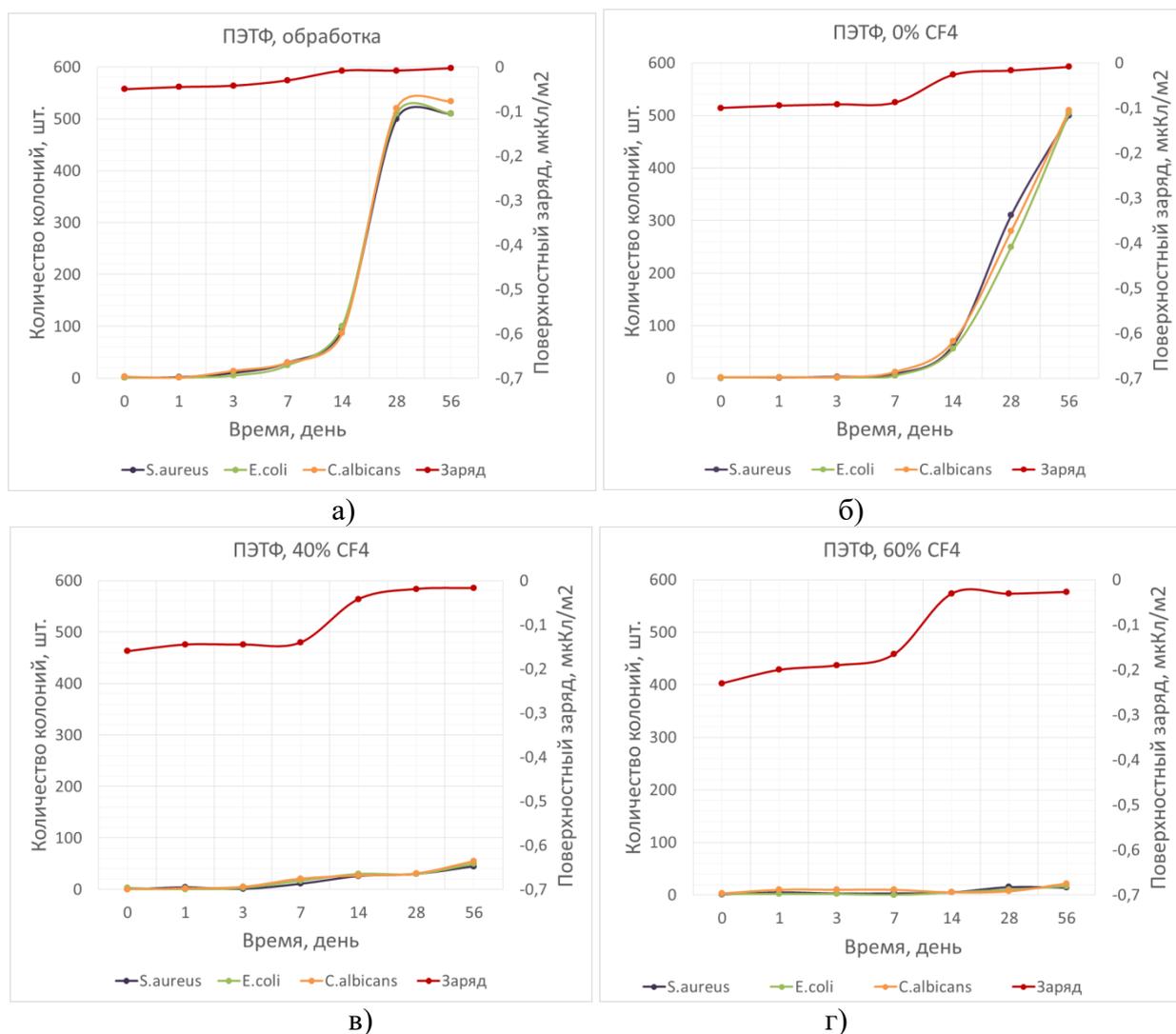


Рисунок 5.3. Зависимость поверхностного заряда и количества колоний микроорганизмов от времени на ПЭТФ: а) обработка ионами CF_4 ; б) обработка ионами CF_4 и нанесение CF_4 (0%) + C_6H_{12} (100%); в) обработка ионами CF_4 и нанесение CF_4 (40%) + C_6H_{12} (60%); г) обработка ионами CF_4 и нанесение CF_4 (60%) + C_6H_{12} (40%)

На всех модельных полимерных материалах наблюдается уменьшение заряда по модулю и приближение его значения к 0 мкКл/м². Указанные

результаты позволяют говорить о стекании заряда или его перераспределении в объеме полимерного материала и покрытия. Воздействие поверхностного заряда на микроорганизмы носит временный эффект, который ослабевает с течением времени. После 7 дней с момента формирования покрытия начинается уменьшение модуля поверхностного заряда, которое сопровождается значительным ростом количества колоний микроорганизмов.

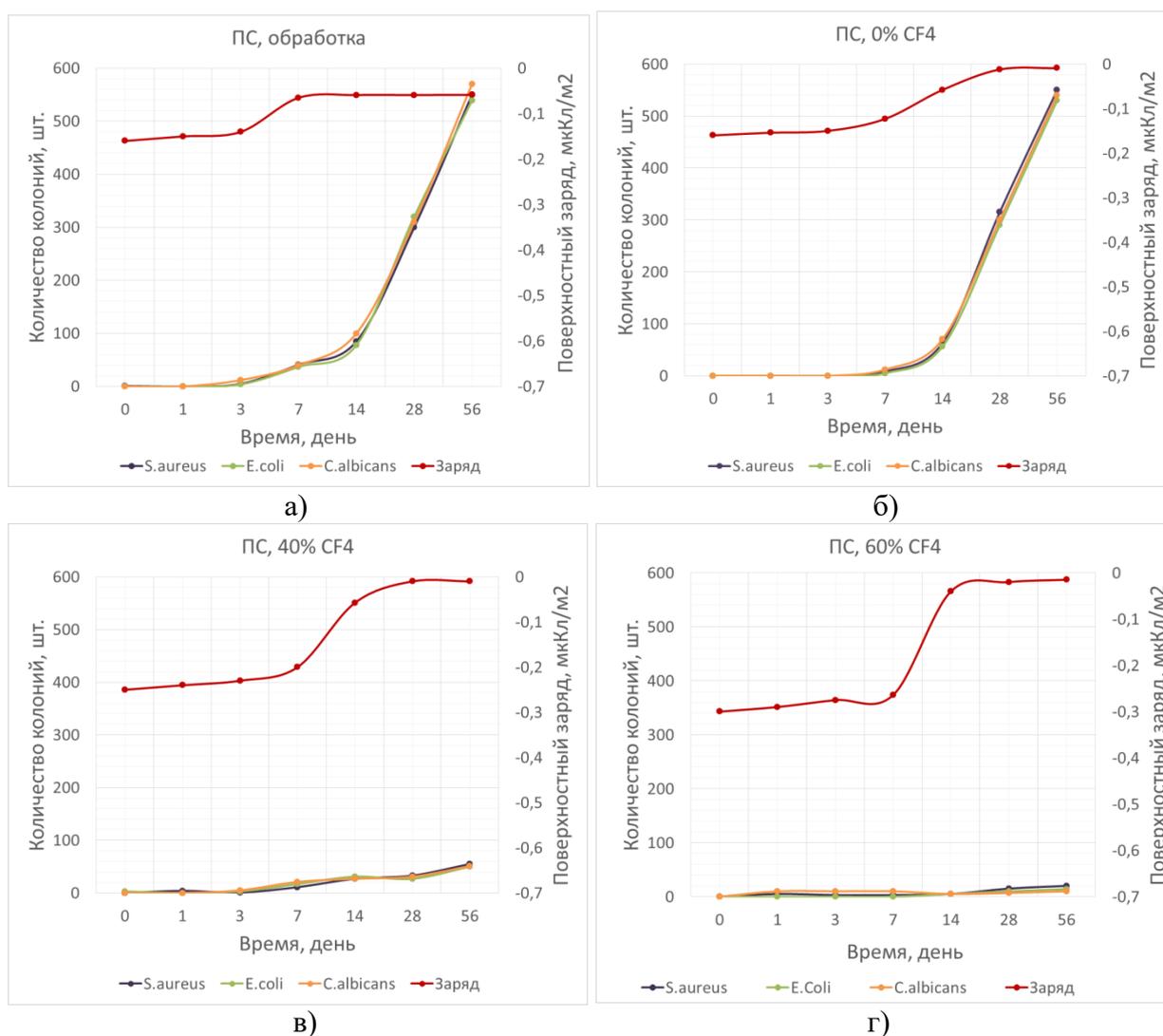


Рисунок 5.4. Зависимость поверхностного заряда и количества колоний микроорганизмов от времени на ПТФЭ: а) обработка ионами CF_4 ; б) обработка ионами CF_4 и нанесение CF_4 (0%) + C_6H_{12} (100%); в) обработка ионами CF_4 и нанесение CF_4 (40%) + C_6H_{12} (60%); г) обработка ионами CF_4 и нанесение CF_4 (60%) + C_6H_{12} (40%)

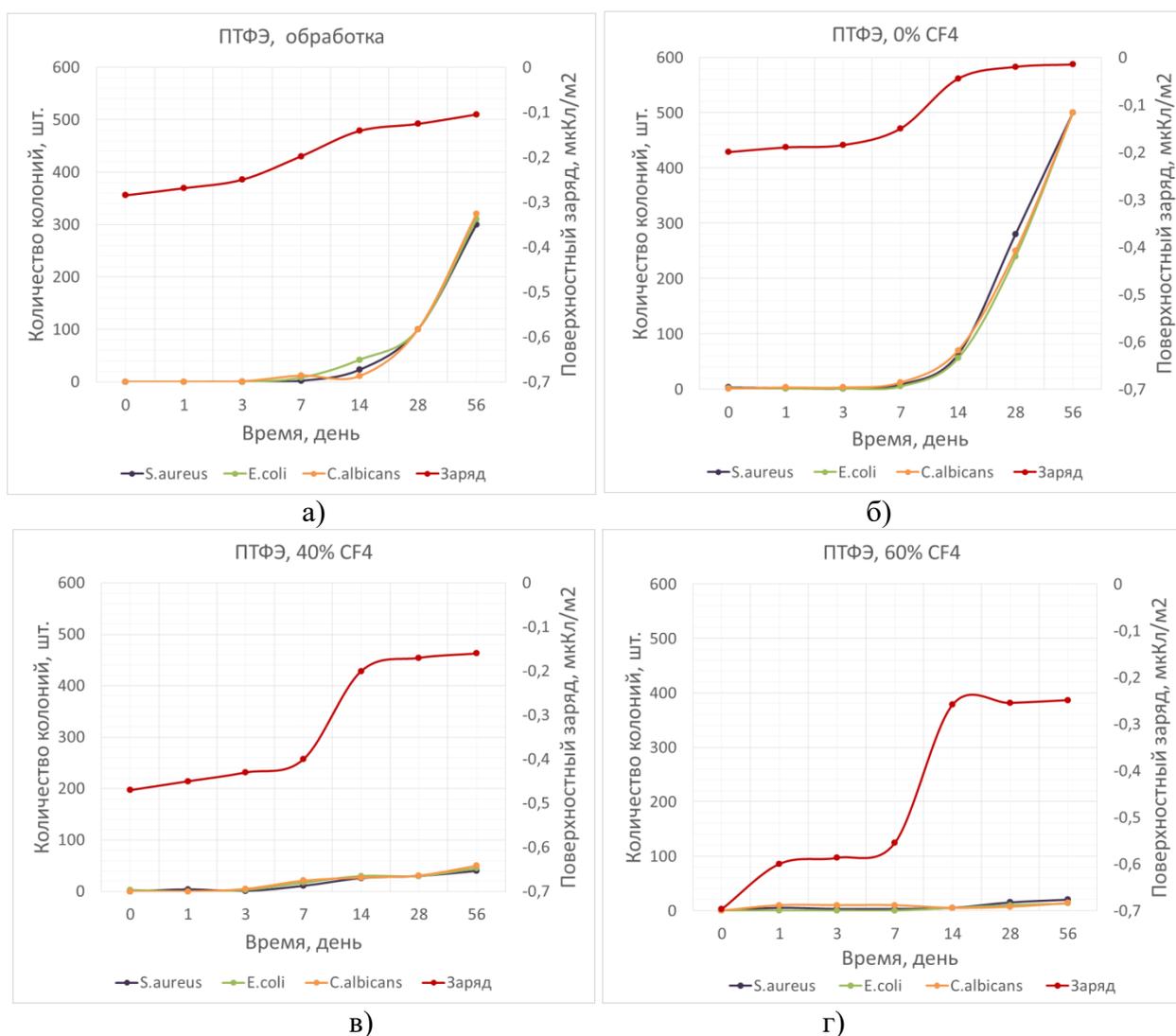


Рисунок 5.5. Зависимость поверхностного заряда и количества колоний микроорганизмов от времени на ПТФЭ: а) обработка ионами CF_4 ; б) обработка ионами CF_4 и нанесение CF_4 (0%) + C_6H_{12} (100%); в) обработка ионами CF_4 и нанесение CF_4 (40%) + C_6H_{12} (60%); г) обработка ионами CF_4 и нанесение CF_4 (60%) + C_6H_{12} (40%)

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/м², на ПС выше $-0,15$ мкКл/м², на ПТФЭ выше $-0,2$ мкКл/м². 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.

5.5 Выводы к Главе 5

1. На фторуглеродных покрытиях, сформированных при использовании газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ не прослеживается селективность по отношению к различным микроорганизмам, то есть антимикробное воздействие одинаково на все микроорганизмы, что позволяет сделать вывод об универсальности технологии по отношению к различным микроорганизмам. Значения биоцидной активности на всех модельных полимерных материалах, модифицированных фторуглеродными покрытиями, в течение первых 7 дней равны или близки к 100%, то есть все высаженные микроорганизмы были смыты и биообрастания поверхности не происходит, поэтому поверхность фторуглеродных покрытий может называться антиадгезионной по отношению к микроорганизмам.

2. Отсутствие роста патогенных грибов в течение 12 месяцев сохраняется только на поверхности фторуглеродных покрытий, сформированных в области «переходных» процессов на ПЭТФ при использовании плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$, то есть при содержании CF_4 в плазмообразующей смеси 40% и 60%. На покрытиях, сформированных вне области «переходных» процессов, грибостойкость значительно ухудшается с течением времени. При использовании $C_4F_8 + C_6H_{12}$ отсутствие роста патогенных грибов в течение 12 месяцев сохраняется только на покрытии, сформированном при соотношении компонентов в плазмообразующей смеси $C_4F_8(60%) + C_6H_{12}(40%)$, которое входит в область «переходных» процессов. Оно обладает наибольшим содержанием фтора и специфическим рельефом с упорядоченной структурой.

3. По-видимому, наличие специфического рельефа с упорядоченной структурой с периодом менее 250 нм (расстояние между пиками) и минимальными значениями R_q и H_z , а также высоких значений КУС (более 90°) способствует повышению антиадгезионных свойств за счет уменьшения

площади соприкосновения микроорганизмами поверхности и возможности у микроорганизмов зацепиться жгутиками и пилями за поверхность.

4. Максимальная грибостойкость достигается в области «переходных» процессов, где содержание фтора в покрытии максимально для обоих газовых смесей. Содержание фтора в области «переходных» процессов при использовании газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ более 28%, при использовании $C_4F_8 + C_6H_{12}$ – более 8%.

5. Воздействие поверхностного заряда на микроорганизмы носит временный эффект, который ослабевает с течением времени. 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: на ПЭТФ выше $-0,1 \text{ мкКл/м}^2$, на ПС выше $-0,15 \text{ мкКл/м}^2$, на ПТФЭ выше $-0,2 \text{ мкКл/м}^2$. 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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/м² и краевой угол смачивания более 90°.

6. Динамический поверхностный заряд влияет на антиадгезионные свойств 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».

Список литературы

1. Lupinski J. H., Moore R. S. Polymeric Materials for Electronics Packaging and Interconnection: An Overview. – 1989.
2. Miller R. D., Chandross E. A. Introduction: materials for electronics //Chemical reviews. – 2010. – Т. 110. – №. 1. – С. 1-2.
3. Bock K. Polymer electronics systems-polytronics //Proceedings of the IEEE. – 2005. – Т. 93. – №. 8. – С. 1400-1406.
4. Griese H. et al. Green polytronics //First International IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics. Incorporating POLY, PEP & Adhesives in Electronics. Proceedings (Cat. No. 01TH8592). – IEEE, 2001. – С. 104-111.
5. Bock K. Polytronics-electronics and systems on flexible substrates //IEEE VLSI-TSA International Symposium on VLSI Technology, 2005.(VLSI-TSA-Tech). – IEEE, 2005. – С. 53-56.
6. Klauk H. (ed.). Organic electronics: materials, manufacturing, and applications. – John Wiley & Sons, 2006.
7. Maddileti T., Sreehasa K. Review on Polytronics //Tathapi with ISSN 2320-0693 is an UGC CARE Journal. – 2020. – Т. 19. – №. 8. – С. 412-419.
8. Bibikov S., Prokofev M. Composite materials for some radiophysics applications //Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses. – IntechOpen, 2011.
9. Otter W. J., Lucyszyn S. Hybrid 3-D-printing technology for tunable THz applications //Proceedings of the IEEE. – 2016. – Т. 105. – №. 4. – С. 756-767.
10. Bruck S. D. Medical applications of polymeric materials //Medical progress through technology. – 1982. – Т. 9. – №. 1. – С. 1-16.
11. Елинсон В. М., Лямин А. Н., Костюченко Л. Н. Новые нанокompозитные полимерные материалы для эндоскопического оборудования, препятствующие образованию биопленок //Экспериментальная и клиническая гастроэнтерология. – 2014. – №. 10 (110). – С. 44-49.
12. Ramakrishna S. et al. Biomedical applications of polymer-composite materials: a review //Composites science and technology. – 2001. – Т. 61. – №. 9. – С. 1189-1224.
13. He W., Benson R. Polymeric biomaterials //Applied Plastics Engineering Handbook. – William Andrew Publishing, 2017. – С. 145-164.
14. Dong-Xiao H. Review of the application of advanced composite in aviation and aerospace //Hi-Tech Fiber & Application. – 2006. – Т. 31. – №. 2. – С. 4.
15. Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Платонов М.М., Перфилова Д.Н. Термопластичные материалы нового поколения для авиации // Авиационные материалы и технологии. – 2017. – №. 5. – С. 420-436..

16. Тимошков П. Н., Коган Д. И. Современные технологии производства полимерных композиционных материалов нового поколения //Труды ВИАМ. – 2013. – №. 4. – С. 7.
17. Кондрашов Э. К. и др. Развитие авиационных лакокрасочных материалов //Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2012. – №. 5. – С. 49-54.
18. Бейдер Э. Я. и др. Опыт применения фторполимерных материалов в авиационной технике //Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52. – №. 3. – С. 30-44.
19. Денисов В.Я., Мурышкин Д.Л., Чуйкова Т.В. Органическая химия. М.: Высшая школа. – 2009. – С. 544.
20. Бузник В.М. Фторполимеры: состояние отечественной химии фторполимеров, перспективы развития // Рос. химич. журн. (Журн. Рос. химич. об-ва им. Д.И. Менделеева) . – 2008. – Т. LII. – № 3. – С. 7 - 12.
21. Матренин С. В., Овечкин Б. Б. Композиционные материалы и покрытия на полимерной основе: Учебное пособие. – 2008. – С.197.
22. Заиков Г. Е. Старение и стабилизация полимеров //Успехи химии. – 1991. – Т. 60. – №. 10. – С. 2220-2249.
23. Моисеев Ю. В., Маркин В. С., Заиков Г. Е. Химическая деструкция полимеров в агрессивных жидких средах //Успехи химии. – 1976. – Т. 45. – №. 3. – С. 510-547.
24. Билибин А. Ю., Зорин И. М. Деструкция полимеров, ее роль в природе и современных медицинских технологиях //Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – №. 2. – С. 151-165.
25. Каблов Е. Н. и др. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. I. Механизмы старения //Деформация и разрушение материалов. – 2010. – №. 11. – С. 19-27.
26. Шестопапов А. В. Изучение процессов старения полимеров с различной степенью неопределенности/Диссертация на соиск. уч. ст. канд. техн. наук //Воронеж: ВГТА. – 2011.
27. Сахно О. Н., Селиванов О. Г., Чухланов В. Ю. Биостойкость полимерных материалов и методы ее оценки: учебное пособие. – 2018.
28. Кривушина А. А., Горяшник Ю. С. Способы защиты материалов и изделий от микробиологического поражения (обзор) //Авиационные материалы и технологии. – 2017. – №. 2 (47) . – С. 80-86.
29. Gristina A. G. Biomaterial-centered infection: microbial adhesion versus tissue integration //Science. – 1987. – Т. 237. – №. 4822. – С. 1588-1595.
30. Диденко Л.В., Смирнова Т.А., Шевлягина Н.В., Автандилов Г.А., Царев В.Н., Лебеденко И.Ю., Елинсон В.М., Тиганова И.Г., Романова Ю.М., Ипполитов О.В. Исследование процессов колонизации и персистенции микроорганизмов на искусственных материалах медицинского назначения //Журнал микробиологии, эпидемиологии и иммунобиологии. – 2015. – №. 5. – С. 64-69

31. Gu J. D. Microbial colonization of polymeric materials for space applications and mechanisms of biodeterioration: a review //International biodeterioration & biodegradation. – 2007. – Т. 59. – №. 3. – С. 170-179.
32. Аникина Н. А., Смирнов В. Ф. Исследование устойчивости полимерных материалов на основе акрилатов к действию микроскопических грибов //Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2013. – №. 6-1. – С. 142-145.
33. Лаптев А. Б. и др. К вопросу биодеструкции полимерных материалов в природных средах (обзор) //Труды ВИАМ. – 2019. – №. 9 (81). – С. 100-107.
34. Кряжев Д. В. и др. Устойчивость композиционных материалов на основе синтетических и природных полимеров к действию микромицетов в природных условиях //Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2010. – №. 2-2. – С. 536-540.
35. Novikova N. et al. Study of the effects of the outer space environment on dormant forms of microorganisms, fungi and plants in the 'Expose-R' experiment //International Journal of Astrobiology. – 2015. – Т. 14. – №. 1. – С. 137-142.
36. Дергунова А. В. Биодеструкция и биозащита строительных композитов: дис. – Иваново: АВ Дергунова, 2011.
37. Mohan K. et al. Microbial deterioration and degradation of polymeric materials //Journal of Biochemical Technology. – 2011. – Т. 2. – №. 4. – С. 210-215.
38. Цыганков О. С. и др. Микробиологические объекты на поверхности Международной космической станции //Полет. Общероссийский научно-технический журнал. – 2013. – №. 10. – С. 50-56.
39. Дешевая Е. А. Микроскопические грибы как фактор экологического риска при многолетней эксплуатации орбитальной станции / Диссертация на соиск. уч. ст. канд. мед. наук – 1999.
40. Shah A. A. et al. Biological degradation of plastics: a comprehensive review //Biotechnology advances. – 2008. – Т. 26. – №. 3. – С. 246-265.
41. Pemraj R, Doble M. Biodegradation of polymers. //J. Biotechnoly. – 2005. – Т. 4. – С. 186-193.
42. Donlan R. M. Biofilms: microbial life on surfaces //Emerging infectious diseases. – 2002. – Т. 8. – №. 9. – С. 881.
43. Вдовин С. М. и др. Экономические потери от биодеструкции // Композиционные строительные материалы. теория и практика. – 2015. – С. 21-29.
44. Hatt J. K., Rather P. N. Role of bacterial biofilms in urinary tract infections //Bacterial Biofilms. – 2008. – С. 163-192.

45. Зверев В.В., Бойченко М.Н. Медицинская микробиология, вирусология и иммунология: в 2-х т. Т. 1. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2010. 448 с.
46. Taylor D.J., Green N.P.O., Stout W., Soper R. Biological Science. New Dehli: Cambridge University Press, 2008. 992 с.
47. Lengeler J., Drews G., Schlegel H. Biology of the Prokaryotes. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 2009. 984 с.
48. Петрухина М. И., Ющенко Г. В., Политова Н. Г. Эпидемиологическое значение бактериальных плёнок //Журнал МедиАль. – 2015. – №. 3 (17). – С. 9-17.
49. Boles B. R., Thoendel M., Singh P. K. Self-generated diversity produces “insurance effects” in biofilm communities //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2004. – Т. 101. – №. 47. – С. 16630-16635.
50. Hu L. et al. Analysis of the cellulose synthase operon genes, bcsA, bcsB, and bcsC in Cronobacter species: Prevalence among species and their roles in biofilm formation and cell–cell aggregation //Food Microbiology. – 2015. – Т. 52. – С. 97-105.
51. Donlan R. M. Biofilms on central venous catheters: is eradication possible? //Bacterial biofilms. – 2008. – С. 133-161..
52. Hall-Stoodley L., Costerton J. W., Stoodley P. Bacterial biofilms: from the natural environment to infectious diseases //Nature reviews microbiology. – 2004. – Т. 2. – №. 2. – С. 95-108.
53. Iversen C. et al. The biochemical differentiation of Enterobacter sakazakii genotypes //BMC microbiology. – 2006. – Т. 6. – №. 1. – С. 1-7.
54. Costerton J. W., Stewart P. S., Greenberg E. P. Bacterial biofilms: a common cause of persistent infections //Science. – 1999. – Т. 284. – №. 5418. – С. 1318-1322.
55. Römling U., Balsalobre C. Biofilm infections, their resilience to therapy and innovative treatment strategies //Journal of internal medicine. – 2012. – Т. 272. – №. 6. – С. 541-561.
56. Davies D. Understanding biofilm resistance to antibacterial agents //Nature reviews Drug discovery. – 2003. – Т. 2. – №. 2. – С. 114-122..
57. Blasi F. et al. The effect of N-acetylcysteine on biofilms: Implications for the treatment of respiratory tract infections //Respiratory medicine. – 2016. – Т. 117. – С. 190-197.
58. Elinson V. M. et al. Colonization by Staphylococcus aureus of nano-structured fluorinated surfaces, formed by different methods of ion-plasma technology //Bulletin of experimental biology and medicine. – 2016. – Т. 162. – №. 1. – С. 71-75.
59. Winder C. I. Nanostructured Coatings with Advanced Antimicrobial Properties : дис. – University of Central Lancashire, 2019.

60. Nikiforov A. et al. Non-thermal plasma technology for the development of antimicrobial surfaces: a review //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2016. – Т. 49. – №. 20. – С. 204002.
61. Perni S., Prokopovich P. Nanostructured coatings for antimicrobial applications //Advances in Nanostructured Materials and Nanopatterning Technologies. – Elsevier, 2020. – С. 115-140.
62. Barron E. T. Nanostructured Coatings for Antimicrobial Applications : дис. – University of Central Lancashire, 2017.
63. Самохин А. Г. и др. Современные экспериментальные методы предотвращения бактериальной адгезии и нарушения внутреннего гомеостаза бактерий: обзор литературы //Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2017. – №. 11-2. – С. 248-254.
64. Яковенко Т. В. и др. Выбор биоцидных добавок для модификации пенополиуританов //Труды ВИАМ. – 2019. – №. 7 (79). – С. 34-41.
65. Тихомиров Т. Ю. Поверхностные системы инкапсуляции активных химических соединений. //Диссертация на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Москва. – 2014.
66. Наумов М. М. и др. Исследование микрокапсул Биопага-Д физико-химическими методами //Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии. – 2013. – №. 4. – С. 70-71.
67. Якупов Н. М., Якупов С. Н. Тонкослойные покрытия //Строительная механика инженерных конструкций и сооружений. – 2017. – №. 1. – С. 6-14..
68. Rashidi H., Yang J., Shakesheff K. M. Surface engineering of synthetic polymer materials for tissue engineering and regenerative medicine applications //Biomaterials science. – 2014. – Т. 2. – №. 10. – С. 1318-1331.
69. Шалаева А. В., Федотова О. Б. Полиэтиленовая пленка с антимикробными свойствами //Пищевая промышленность. – 2011. – №. 1. – С. 22-23..
70. Жукова Е. Е. и др. Полиуретановые пленки с антимикробными свойствами, предназначенные для создания покрытий, предупреждающих катетер-ассоциированные инфекции кровотока //Пластические массы. – 2011. – №. 10. – С. 57-60.
71. Безнаева О.В. Антимикробная упаковка на основе физически модифицированных пленочных материалов // Диссертация на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. Москва. – 2014.
72. Елинсон В. М. и др. Ионно-плазменное формирование 2D и квази-2D биоактивных систем на основе наноструктурированного полиэтилентерефталата //Нанотехника. – 2007. – №. 10. – С. 42-48.
73. Elinson V. M. et al. New antimicrobial materials based on polymers with nanostructured surface modified by organic fullerene [60] derivatives //Plasma Processes and Polymers. – 2009. – Т. 6. – №. S1. – С. S85-S91.

74. Rojas I. A., Slunt J. B., Grainger D. W. Polyurethane coatings release bioactive antibodies to reduce bacterial adhesion //Journal of Controlled Release. – 2000. – T. 63. – №. 1-2. – C. 175-189.
75. Simchi A. et al. Recent progress in inorganic and composite coatings with bactericidal capability for orthopaedic applications //Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. – 2011. – T. 7. – №. 1. – C. 22-39.
76. Wang G., Zreiqat H. Functional coatings or films for hard-tissue applications //Materials. – 2010. – T. 3. – №. 7. – C. 3994-4050..
77. Bennett R. F. Industrial manufacture and applications of tributyltin compounds //Tributyltin: case study of an environmental contaminant. – 1996. – C. 21-61..
78. Tiller J. C. Antimicrobial surfaces //Bioactive surfaces. – 2010. – C. 193-217.
79. Henschen J. et al. Contact-active antibacterial aerogels from cellulose nanofibrils //Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2016. – T. 146. – C. 415-422.
80. He W. et al. A novel surface structure consisting of contact-active antibacterial upper-layer and antifouling sub-layer derived from gemini quaternary ammonium salt polyurethanes //Scientific reports. – 2016. – T. 6. – №. 1. – C. 1-9.
81. Saini S. et al. Natural active molecule chemical grafting on the surface of microfibrillated cellulose for fabrication of contact active antimicrobial surfaces //Industrial Crops and Products. – 2015. – T. 78. – C. 82-90.
82. Ye S. et al. Antifouling and antimicrobial mechanism of tethered quaternary ammonium salts in a cross-linked poly (dimethylsiloxane) matrix studied using sum frequency generation vibrational spectroscopy //Langmuir. – 2010. – T. 26. – №. 21. – C. 16455-16462.
83. James N. R., Jayakrishnan A. Surface thiocyanation of plasticized poly (vinyl chloride) and its effect on bacterial adhesion //Biomaterials. – 2003. – T. 24. – №. 13. – C. 2205-2212.
84. Siedenbiedel F., Tiller J. C. Antimicrobial polymers in solution and on surfaces: overview and functional principles //Polymers. – 2012. – T. 4. – №. 1. – C. 46-71.
85. Kumar B. et al. Evaluation of antimicrobial efficacy of quaternized poly [bis (2-chloroethyl) ether-alt-1, 3-bis [3-(dimethylamino) propyl] urea] against targeted pathogenic and multi-drug-resistant bacteria //Journal of Bioactive and Compatible Polymers. – 2016. – T. 31. – №. 5. – C. 467-480.
86. Dinjaski N. et al. PHACOS, a functionalized bacterial polyester with bactericidal activity against methicillin-resistant Staphylococcus aureus //Biomaterials. – 2014. – T. 35. – №. 1. – C. 14-24.
87. Губкин А. Н. Электреты. М.: Наука. – 1978. 192 с.
88. Poortinga A. T. et al. Electric double layer interactions in bacterial adhesion to surfaces //Surface science reports. – 2002. – T. 47. – №. 1. – C. 1-32..

89. Tsuneda S. et al. Significance of cell electrokinetic properties determined by soft-particle analysis in bacterial adhesion onto a solid surface //Journal of colloid and interface science. – 2004. – Т. 279. – №. 2. – С. 410-417.
90. Галиханов М. Ф., Борисова А. Н., Крыницкая А. Ю. Активная упаковка для хлебобулочных изделий //Хранение и переработка сельхозсырья. – 2006. – №. 5. – С. 59-63.
91. Galikhanov M. F., Deberdeev R. Y., Mochalova E. N. Investigating the electret properties of polystyrene and graphite composites //International Polymer Science and Technology. – 2017. – Т. 44. – №. 1. – С. 49-52.
92. Yuvaraj D., Kaushik R., Narasimha Rao K. Optical, field-emission, and antimicrobial properties of ZnO nanostructured films deposited at room temperature by activated reactive evaporation //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2010. – Т. 2. – №. 4. – С. 1019-1024.
93. Hu H. et al. Antibacterial activity and increased bone marrow stem cell functions of Zn-incorporated TiO₂ coatings on titanium //Acta biomaterialia. – 2012. – Т. 8. – №. 2. – С. 904-915.
94. Tang P. et al. Effect of superhydrophobic surface of titanium on staphylococcus aureus adhesion //Journal of Nanomaterials. – 2011. – Т. 2011. –P. ID178921.
95. Lai Y. et al. Markedly controllable adhesion of superhydrophobic spongelike nanostructure TiO₂ films //Langmuir. – 2008. – Т. 24. – №. 8. – С. 3867-3873.
96. Gong D. et al. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation //Journal of Materials Research. – 2001. – Т. 16. – №. 12. – С. 3331-3334.
97. Kim S. et al. Nanostructured multifunctional surface with antireflective and antimicrobial characteristics //ACS applied materials & interfaces. – 2015. – Т. 7. – №. 1. – С. 326-331.
98. Иванов Л. А. и др. Изобретения в области наноматериалов и нанотехнологий. Часть I //Нанотехнологии в строительстве. – 2022. – Т. 14. – №. 1. – С. 18-26.
99. Алексеева О. Наноструктуры, Нанотехнологии. Бактерицидная активность новых наноструктурных покрытий. ПерсТ. – 2018. – Т.25(11/12) . – С. 7-8.
100. Елинсон В.М. др. Электронномикроскопическое исследование процессов колонизации различных фторсодержащих поверхностей при воздействии Staphylococcus aureus //Сборник научных трудов «XX-ой Международной научно-технической конференции «Тонкие плёнки в электронике», Москва, «МГТУ им. Н.Э. Баумана» . – 2015. – С. 29-35.
101. Elinson V. M., Shchur P.A., Uvarov S. I. FORMATION OF ANTIMICROBIAL CARBON AND FLUOROCARBON COATINGS USING PREDICTIVE MODELING OF THEIR PROPERTIES //High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2021. – Т. 4. – С. 17-23.

102. Elinson V., Andreevskaya S., Lyamin A., Shevlyagina N., Zhukhovitskiy V., Schur P. Study of interaction of *Staphylococcus aureus* with nanostructured barrier layers based on fluorocarbon films //EC MICROBIOLOGY. – 2017. – Т. 6. – С. 219-223.
103. 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.
104. Elinson V. M. et al. 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.
105. Сильницкая О. А. Исследование и разработка процессов формирования наноструктурированных барьерных слоев на основе фторуглеродных пленок //Диссертация на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. Москва. – 2018.
106. Ponsonnet L. et al. Local pH variation as an initial step in bacterial surface-sensing and biofilm formation //Materials Science and Engineering: C. – 2008. – Т. 28. – №. 5-6. – С. 896-900.
107. Sampedro I. et al. *Pseudomonas* chemotaxis //FEMS microbiology reviews. – 2015. – Т. 39. – №. 1. – С. 17-46.
108. Li Y., Mu B. Progress in chemotaxis of bacteria //CHINESE JOURNAL OF APPLIED AND ENVIRONMENTAL BIOLOGY. – 2006. – Т. 12. – №. 1. – С. 135..
109. Tan H., Xiao H. Synthesis and antimicrobial characterization of novel l-lysine gemini surfactants pended with reactive groups //Tetrahedron Letters. – 2008. – Т. 49. – №. 11. – С. 1759-1761.
110. Ronsin G. et al. Structure and antimicrobial activity of new bile acid-based gemini surfactants //Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2. – 2002. – №. 7. – С. 1302-1306.
111. Ergashev M. S., Makhsumov A. G., Il'khamdzhanov P. Synthesis and antimicrobial activity of cationic aminoacetylene fatty acid ester surfactants //Pharmaceutical Chemistry Journal. – 1987. – Т. 21. – №. 7. – С. 510-512..
112. Miao Z. C. et al. Antimicrobial study of symmetrical gemini cationic surfactant based on N-hexadecyldimethylamine //Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2014. – Т. 575. – С. 245-248.
113. Friedlander R. S. et al. Bacterial flagella explore microscale hummocks and hollows to increase adhesion //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2013. – Т. 110. – №. 14. – С. 5624-5629.
114. Zhang X., Wang L., Levänen E. Superhydrophobic surfaces for the reduction of bacterial adhesion //Rsc Advances. – 2013. – Т. 3. – №. 30. – С. 12003-12020..

115. Crick C. R. et al. An investigation into bacterial attachment to an elastomeric superhydrophobic surface prepared via aerosol assisted deposition //Thin Solid Films. – 2011. – T. 519. – №. 11. – C. 3722-3727..
116. Garrett T. R., Bhakoo M., Zhang Z. Bacterial adhesion and biofilms on surfaces //Progress in natural science. – 2008. – T. 18. – №. 9. – C. 1049-1056..
117. Muszanska A. K. et al. Bacterial adhesion forces with substratum surfaces and the susceptibility of biofilms to antibiotics //Antimicrobial agents and chemotherapy. – 2012. – T. 56. – №. 9. – C. 4961-4964..
118. Tang P. et al. Effect of superhydrophobic surface of titanium on staphylococcus aureus adhesion //Journal of Nanomaterials. – 2011. – T. 2011. – P. ID178921.
119. Lai Y. et al. Markedly controllable adhesion of superhydrophobic spongelike nanostructure TiO₂ films //Langmuir. – 2008. – T. 24. – №. 8. – C. 3867-3873.
120. O'Neill F. et al. X-ray lithography using a KrF laser-plasma source //Applied optics. – 1986. – T. 25. – №. 4. – C. 464-465.
121. Kang H. J. et al. Improving light-emitting diode performance through sapphire substrate double-side patterning //Optical Engineering. – 2013. – T. 52. – №. 2. – C. 023002.
122. Chen G., Zhu H. Bacterial adhesion to silica sand as related to Gibbs energy variations //Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2005. – T. 44. – №. 1. – C. 41-48.
123. Zhao Q. Effect of surface free energy of graded NI–P–PTFE coatings on bacterial adhesion //Surface and Coatings Technology. – 2004. – T. 185. – №. 2-3. – C. 199-204.
124. Nill P. et al. Studying bacterial adhesion forces: Staphylococcus aureus on elastic poly (dimethyl) siloxane substrates //Microelectronic engineering. – 2011. – T. 88. – №. 8. – C. 1825-1827.
125. Bayouth S. et al. Quantification of the adhesion free energy between bacteria and hydrophobic and hydrophilic substrata //Materials Science and Engineering: C. – 2006. – T. 26. – №. 2-3. – C. 300-305.
126. Satriano C. et al. Bacterial adhesion onto nanopatterned polymer surfaces //Materials Science and Engineering: C. – 2006. – T. 26. – №. 5-7. – C. 942-946.
127. Boks N. P. et al. Mobile and immobile adhesion of staphylococcal strains to hydrophilic and hydrophobic surfaces //Journal of colloid and interface science. – 2009. – T. 331. – №. 1. – C. 60-64.
128. Tsibouklis J. et al. Preventing bacterial adhesion onto surfaces: the low-surface-energy approach //Biomaterials. – 1999. – T. 20. – №. 13. – C. 1229-1235.
129. Thorpe A. A. et al. Poly (methylpropenoxyfluoroalkylsiloxane) s: a class of fluoropolymers capable of inhibiting bacterial adhesion onto surfaces //Journal of Fluorine Chemistry. – 2000. – T. 104. – №. 1. – C. 37-45.

130. d'Agostino R. et al. Mechanisms of etching and polymerization in radiofrequency discharges of CF₄-H₂, CF₄-C₂F₄, C₂F₆-H₂, C₃F₈-H₂ //Journal of Applied Physics. – 1983. – Т. 54. – №. 3. – С. 1284-1288.
131. Пономарев А.Н., Василец В.Н. Кинетика и механизм химического взаимодействия НТП с полимерами // URL. http://www.isuct.ru/conf/plasma/LECTIONS/Ponomarev_Vasiletc_lection.html (дата обращения 04.06.2022).
132. Galikhanov M. F., Borisova A. N., Deberdeev R. Y. The effect of polarization of polyethylene films on migration of low-molecular-mass contaminants //Polymer Science Series A. – 2006. – Т. 48. – №. 2. – С. 133-137.
133. Крыницкая А. Ю. и др. Влияние " активного" упаковочного материала на развитие микроорганизмов в пищевых продуктах //Пищевая промышленность. – 2011. – №. 1. – С. 27-29.
134. Яблоков М. Ю. и др. Модификация поверхности пленок птфэ в разряде постоянного тока: взаимосвязь адгезионных, контактных и электретных свойств //Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2015. – Т. 15. – №. 2. – С. 75-78.
135. Harkes G., Feijen J., Dankert J. Adhesion of Escherichia coli on to a series of poly (methacrylates) differing in charge and hydrophobicity //Biomaterials. – 1991. – Т. 12. – №. 9. – С. 853-860.
136. Abbaszadegan A. et al. The effect of charge at the surface of silver nanoparticles on antimicrobial activity against gram-positive and gram-negative bacteria: a preliminary study //Journal of Nanomaterials. – 2015. – Т. 2015.
137. Александрова О. И. и др. Жизнеспособность клеток различных типов, культивируемых на поверхности медицинского электрета //Журнал технической физики. – 2018. – Т. 88. – №. 9. – С. 1348.
138. Гужова А. А. и др. Влияние оксида магния на электретные свойства полилактида //Вестник Казанского технологического университета. – 2017. – Т. 20. – №. 1. – С. 14-17.
139. Ziani K. et al. Influence of surfactant charge on antimicrobial efficacy of surfactant-stabilized thyme oil nanoemulsions //Journal of agricultural and food chemistry. – 2011. – Т. 59. – №. 11. – С. 6247-6255.
140. Jucker B. A., Harms H., Zehnder A. J. Adhesion of the positively charged bacterium Stenotrophomonas (Xanthomonas) maltophilia 70401 to glass and Teflon //Journal of bacteriology. – 1996. – Т. 178. – №. 18. – С. 5472-5479.
141. Mei H. C. et al. Influence of electrostatic interactions on the deposition efficiencies of coagulase-negative staphylococci to collector surfaces in a parallel plate flow chamber //Journal of dispersion science and technology. – 1992. – Т. 13. – №. 4. – С. 447-458.
142. 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.

143. Lewis F. et al. Study of the adhesion of thin plasma fluorocarbon coatings resisting plastic deformation for stent applications //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2008. – Т. 41. – №. 4. – С. 045310.

144. 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.

145. 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. 228-235.

146. Гликштерн М. В. Антимикробные добавки полимеров //Полимерные материалы. – 2003. – №. 8. – С. 51.

147. Трофименко К.А. Разработка технологии и оборудования вакуумной металлизации полимерных пленок для производства гибких печатных плат // Диссертация на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. Москва. – 2005.

148. Гарифуллина Л. И. и др. Биоразложение полимерных пленочных материалов (обзор) //Вестник Технологического университета. – 2019. – Т. 22. – №. 1. – С. 47-53.

149. Mazina S. E., Egorov M. I., Harlamova M. D. Plastics Biodestruction under the Impact of Caves Micromycetes //IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – IOP Publishing, 2019. – Т. 272. – №. 3. – С. 032068.

150. Gumargalieva K. Z. . Bio-damages of materials. Adhesion of microorganisms on materials surface. KZ Gumargalieva, LG. Kalinina, SA Semenov //Chemical kinetics. – 2005. – Т. 1. – С. 360.

152. Ioelovich M., Figovsky O. Green nano-protective coating //Journal “Scientific Israel-Technological Advantages. – 2013. – Т. 15. – №. 2. – С. 63-67.

153. Каримов Э. Х., Каримов О. Х. Развитие полистирола: от открытия до производства //НефтеГазоХимия. – 2019. – №. 3-4. – С. 61-63.

154. Mühle J. et al. Perfluorocyclobutane (PFC-318, c-C 4 F 8) in the global atmosphere //Atmospheric Chemistry and Physics. – 2019. – Т. 19. – №. 15. – С. 10335-10359.

155. Doh H. H. et al. Mechanism of selective SiO₂/Si etching with fluorocarbon gases (CF₄, C₄F₈) and hydrogen mixture in electron cyclotron resonance plasma etching system //Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 1996. – Т. 14. – №. 5. – С. 2827-2834.

156. Milella A. et al. Continuous and Modulated Deposition of Fluorocarbon Films from c-C₄F₈ Plasmas //Plasma Processes and Polymers. – 2004. – Т. 1. – №. 2. – С. 164-170.

157. Metzler D. et al. Fluorocarbon assisted atomic layer etching of SiO₂ using cyclic Ar/C₄F₈ plasma //Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2014. – Т. 32. – №. 2. – С. 020603.
158. Struzzi C. et al. Fluorination of vertically aligned carbon nanotubes: from CF₄ plasma chemistry to surface functionalization //Beilstein journal of nanotechnology. – 2017. – Т. 8. – №. 1. – С. 1723-1733.
159. Bogomolov B. K. Plasma chemical etching of silicon: Basic technology production of tri-gate and FinFET of transistors //2016 11th International Forum on Strategic Technology (IFOST). – IEEE, 2016. – С. 178-181.
160. Wolf S. Silicon processing for the VLSI era //LATTICE. – 1995. – С. 559-581.
161. Lieberman M. A., Lichtenberg A. J. Principles of plasma discharges and materials processing. – John Wiley & Sons, 2005.
162. Efremov A. M., Murin D. B., Kwon K. H. Plasma parameters, densities of active species and etching kinetics in C₄F₈+ Ar gas mixture //ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. СЕРИЯ «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ». – 2019. – Т. 62. – №. 2. – С. 31-37.
163. Takagi S. et al. Comparison of CF₄ and C₄F₈ gas etching profiles by multiscale simulation //Japanese Journal of Applied Physics. – 2015. – Т. 54. – №. 3. – С. 036501.
164. Ефремов А. М., Соболев А. М. ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ РЕАКТИВНО-ИОННОГО ТРАВЛЕНИЯ SiO₂ В СМЕСЯХ CF₄+ Ar+ O₂ И C₄F₈+ Ar+ O₂ //Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya. – 2020. – Т. 63. – №. 9. – С. 21-27.
165. Ефремов А. М., Мури́н Д. Б., Кво́н К. Х. ПАРАМЕТРЫ ПЛАЗМЫ И КИНЕТИКА АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ В СМЕСИ CF₄+ C₄F₈+ Ar //Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya. – 2018. – Т. 61. – С. 31-36.
166. Makabe T., Petrovic Z. L. Plasma electronics: applications in microelectronic device fabrication. – CRC Press, 2006.
167. Li X. et al. Fluorocarbon-based plasma etching of SiO₂: comparison of C₄F₆/Ar and C₄F₈/Ar discharges //Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2002. – Т. 20. – №. 6. – С. 2052-2061.
168. Son J. et al. Etching characteristics and mechanism of SiN_x films for nano-devices in CH₂F₂/O₂/Ar inductively coupled plasma: effect of O₂ mixing ratio //Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2014. – Т. 14. – №. 12. – С. 9534-9540.
169. Roth J. R. Industrial plasma engineering //Institute of Physics Publishing. – 1995. – Т. 1. – С. 366-367.

170. Амиров И. И. и др. Ключевые процессы технологии микросистемной техники: плазмохимические процессы глубокого анизотропного травления кремния //Интеграл. – 2012. – №. 4. – С. 8-13.
171. Амиров И. И., Изюмов М. О., Морозов О. В. Анизотропное травление глубоких канавок в кремнии во фторсодержащей плазме //Наноинженерия. – 2008. – С. 653.
172. Дж К. Ф., Олсон Э. Д. Использование сегрегированных гидрофторэфиров в качестве очистителей при сборке электронного оборудования //URL. [http://multimedia. 3m.com/mws/media](http://multimedia.3m.com/mws/media) О. – Т. 782398. (Дата посещения: 04.06.2022)
173. Слепцов В. В., Данцигер М. Наноструктуры нового качества //Наука в России. – 2005. – №. 2. – С. 55-59.
174. Медведев А. и др. Конструирование гибких и гибко-жестких печатных плат //Компоненты и технологии. – 2008. – №. 83. – С. 147-160.
175. Милицкова, Е.А. Конструкционные материалы на основе полиэтилентерефталата // М.: НИИТЭХИМ. - 1991. –50 с.
176. Дворко И. М. и др. ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ ДЛЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ //Пластические массы. – 2013. – №. 1. – С. 57-64.
177. Кабанов В. А., Акутин М. С., Бакеев Н. Ф. Энциклопедия полимеров //Т. – 1974. – Т. 2. – С. 516.
178. Устинов В. А. Обеспечение физической сохранности архивных документов //Техника кино и телевидения. – 2000. – №. 6. – С. 44-48.
179. Viana J. C., Alves N. M., Mano J. F. Morphology and mechanical properties of injection molded poly (ethylene terephthalate) //Polymer Engineering & Science. – 2004. – Т. 44. – №. 12. – С. 2174-2184.
180. Беданокв А. Ю. и др. Полиэтилентерефталат: новые направления рециклинга //Пластические массы. – 2009. – №. 6. – С. 18-21.
181. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. – Химия. Ленингр. отделение, 1991.
182. Коробов Т. В. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛА //ИНТЕГРАЦИЯ НАУКИ, ОБЩЕСТВА, ПРОИЗВОДСТВА И ПРОМЫШЛЕННОСТИ. – 2018. – С. 13-15.
183. Изучение процессов фильтрации коллоидальных и биологических суспензий через ядерные фильтры / Б.В. Мчедлишвили [и др.] Коллоидный журнал. 1978. Т.40. №1. С. 59-63.
184. Матренин С. В., Овечкин Б. Б. Композиционные материалы и покрытия на полимерной основе: Учебное пособие. – 2008. 197 с.

185. Серова В. Н. Оптические и другие материалы на основе прозрачных полимеров //Международный журнал экспериментального образования. – 2010. – №. 10. – С. 114-116.
186. Серова В. Н. Полимерные оптические материалы. Монография. – 2011. – С. 384.
187. Денисов В.Я., Мурышкин Д.Л., Чуйкова Т.В. Органическая химия. М.: Высшая школа. – 2009. – С. 544.
188. Максимов Б. Н. и др. Промышленные фторорганические продукты //Л.: Химия. – 1990. – С. 544.
189. Бейдер Э. Я. и др. Опыт применения фторполимерных материалов в авиационной технике //Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52. – №. 3. – С. 30-44.
190. Vicker D., LeBlanc R. Midwave infrared imager with plastic laminated diffractive/aspheric surfaces //Infrared Technology and Applications XXVII. – SPIE, 2001. – Т. 4369. – С. 642-648.
191. Crawford L. J. et al. Developing polymeric antireflective coatings //Novel Optical Systems Design and Optimization XI. – SPIE, 2008. – Т. 7061. – С. 353-363.
192. Глинка Н. Л. Общая химия: учеб. пособие для вузов/под ред //АТ Ермакова. М.: Интеграл-Пресс. – 2009. – С. 728.
193. Канюков В. Н., Трубина О. М., Сергиенко Д. П. Разработка хирургических инструментов из тефлона. – 2001.
194. Елинсон В.М., Щур П.А., Лямин А.Н. Параметры рельефа наноструктурированных поверхностей на основе полиэтилентерефталата // Сборник научных трудов «XXII научно-техническая конференция с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника»». – 2015. – С. 187-191.
195. Forster P. et al. Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. Chapter 2 //Climate change 2007. The physical science basis. – 2007.
196. Амиров И. И., Алов Н. В. Формирование микроструктур на поверхности кремния во фторсодержащей плазме в циклическом процессе травление/пассивация //Химия высоких энергий. – 2008. – Т. 42. – №. 2. – С. 164-168.
197. Amirov I. I. et al. Modelling of plasma reactive ion etching of ultra-high aspect ratio Si trenches.“ //Micro-and nanoelectronics–2009. – 2009. – С. 03-22.
198. Потатуркина-Нестерова Н. И., Немова И. С., Даньшина А. В. Атомно-силовая микроскопия как метод исследования в микробиологии //Современные проблемы науки и образования. – 2012. – №. 3. – С. 316-316.
199. Poon C. Y., Bhushan B. Comparison of surface roughness measurements by stylus profiler, AFM and non-contact optical profiler //Wear. – 1995. – Т. 190. – №. 1. – С. 76-88.
200. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д. Метод смачивания в физико-химических исследованиях поверхностных свойств твердых тел // В сб. статей XV всерос. конф. “Структура и динамика молекулярных систем”. – 2008. – Т.1. – С. 7-16.

201. В.И. Севастьянов. Биосовместимость // М. – 1999, 367 с.
202. Воронцов К. В. Лекции по методу опорных векторов //Режим доступа: <http://www.ccas.ru/voron/download/SVM.pdf>. – 2007. (Дата посещения 04.06.2022).
203. Абгарян К. К., Бажанов Д. И., Мутигуллин И. В. Применение высокопроизводительных вычислений для исследования электронных и структурных свойств тонких пленок InN и GaN на подложке кремния (111) //Вестник Московского авиационного института. – 2010. – Т. 17. – №. 6. – С. 23-23.
204. Зацаринный А. А., Абгарян К. К. Факторы, определяющие актуальность создания исследовательской инфраструктуры для синтеза новых материалов в рамках реализации приоритетов научно-технологического развития России //Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2020. – Т. 22. – №. 4.
205. Abgaryan, K. K., Mutigullin, I. V., Uvarov, S. I., Uvarova, O. V. Multiscale Modeling of Clusters of Point Defects in Semiconductor Structures //CEUR Workshop Proceedings. – 2019. – С. 43-51.
206. Uvarov S., Uvarova O., Shchur P. Application of machine learning method for the classification of carbon and fluorocarbon films //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2019. – Т. 2181. – №. 1. – С. 020020.
207. Teii K., Shimada S., Nakashima M., Chuang A. T. Synthesis and electrical characterization of n-type carbon nanowalls // Journal of Applied Physics. – 2009. – Т. 106, № 8. – С. 084303.
208. Mallik A. K., Bysakh S., Dutta S., Basu D. Correlation between optical emission spectra and the process parameters of a 915 MHz microwave plasma CVD reactor used for depositing polycrystalline diamond coatings // Sadhana. – 2014. – Т. 39, № 4. – С. 957-970.
209. Ma J., Ashfold M. N., Mankelevich Y. A. Validating optical emission spectroscopy as a diagnostic of microwave activated CH₄/Ar/H₂ plasmas used for diamond chemical vapor deposition // Journal of Applied Physics. – 2009. – Т. 105, № 4. – С. 043302.
210. Автаева С. В., Мамытбеков М. З., Оторбаев Д. К. Магнетронный высокочастотный разряд в метане, аргоне и смеси метана с аргоном //Теплофизика высоких температур. – 1998. – Т. 36. – №. 2. – С. 194-200.
211. Миронович К.В. Механизмы роста, структурные и функциональные свойства плазмохимически осажденных наноструктурированных графеноподобных пленок //Диссертация на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. Москва. – 2018.
212. Hiramatsu M., Hori M. Carbon nanowalls: synthesis and emerging applications. – 2010.
213. Carissan Y., Klopper W. Growing graphene sheets from reactions with methyl radicals: a quantum chemical study // ChemPhysChem. – 2006. – Т. 7, № 8. – С. 1770-1778.
214. Kondo S., Kondo H., Hiramatsu M., Sekine M., Hori M. Critical Factors for Nucleation and Vertical Growth of Two Dimensional Nano-Graphene Sheets Employing a Novel Ar⁺ Beam

with Hydrogen and Fluorocarbon Radical Injection // *Applied Physics Express*. – 2010. – Т. 3. – № 4. – С. 045102.

215. Krivchenko V., Dvorkin V., Dzbanovsky N., Timofeyev M., Stepanov A., Rakhimov A., Suetin N., Vilkov O. Y., Yashina L. Evolution of carbon film structure during its catalyst-free growth in the plasma of direct current glow discharge // *Carbon*. – 2012. – Т. 50. – № 4. – С. 1477-1487.

216. Мурин Д. Б. и др. Сравнительное исследование электрофизических характеристик и спектров излучения тлеющего разряда постоянного тока в средах фреонов R-14 и R-23 // *Актуальные вопросы естествознания*. – 2021. – С. 76-84.

217. Ando Y., Zhao X., Ohkohchi M. Production of petal-like graphite sheets by hydrogen arc discharge // *Carbon*. – 1997. – Т. 35. – №. 1. – С. 153-158.



ООО «Ува-Молоко»

427265, Удмуртская республика, п. Ува, ул. Механизаторов, 6.

E-mail: uvamol-ok@mail.ru, тел. 8(34130)5-15-35, 8(34130)5-27-13

Генеральному директору
Фонда содействия инновациям
С.Г. Полякову

ПИСЬМО О ЗАИНТЕРЕСОВАННОСТИ

Уважаемый Сергей Геннадьевич!

Общество с ограниченной ответственностью «Ува-Молоко» настоящим письмом свидетельствует о заинтересованности в реализации проекта коллектива Елипсоп В.М., Щур П.А., Ходырева Т.В. по созданию «активной» упаковки на основе фторуглеродных покрытий для увеличения сроков хранения продуктов питания. Разработка «активной» упаковки является одним из наиболее востребованных и амбициозных направлений в области упаковочных материалов, предназначенных для продуктов питания. «Активная» упаковка позволяет не только увеличить сроки хранения продовольствия и экономить на транспортировке, но и улучшить экологию.

Также в будущем планируется сотрудничество в проведении совместных исследований.

**Заместитель директора по
экономической безопасности**

М.А. Емшанов

**Центросоюз России
Союз потребительских обществ
Удмуртской Республики
УДМУРТПОТРЕБСОЮЗ**



**Россиысь Центросоюз
Удмурт Элькунысь потребитель
дэменлыкёслэн Огазеяськонзы
УДМУРТПОТРЕБСОЮЗЭЗ**

426056, Удмуртская Республика, г. Ижевск, ул. Революционная д.217, тел. (3412) 66-00-33, тел./факс 68-59-58
e-mail: info@udmps.ru
ОГРН 1021801172117, ИНН 183101001, КПП 1831008040, ОКПО 01708422

24.03.2022 № 01-08/43
на № _____ от _____ 2022

Научному коллективу Московского
авиационного института (национального
исследовательского университета)
Елинсон В.М., Щура П.А., Ходыреву Т.В.

ПИСЬМО О ЗАИНТЕРЕСОВАННОСТИ

Настоящим письмом Союз потребительских обществ Удмуртской Республики свидетельствует о заинтересованности в реализации проекта Елинсон В.М., Щура П.А., Ходырева Т.В. по созданию «активной» упаковки на основе фторуглеродных покрытий для увеличения сроков хранения продуктов питания.

Также в будущем планируется сотрудничество в проведении совместных исследований. «Активная упаковка» постепенно вытесняет традиционные упаковочные материалы, поскольку она позволяет улучшить товарный вид и сохранить органолептические свойства пищевой продукции. Поэтому разработка «активной» упаковки является одним из наиболее востребованных и амбициозных направлений в области упаковочных материалов, предназначенных для продуктов питания.

Председатель Совета

Р.М. Каримов