

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»**

На правах рукописи

**Аунг Мьят Хеин**

**ГИБРИДНАЯ ПЛАЗМА ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ КАК ИНСТРУМЕНТ  
КОМБИНИРОВАННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПОЛИМЕРНЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ИХ БИОСОВМЕСТИМОСТИ**

**01.04.08 – физика плазмы**

**диссертация на соискание ученой степени**

**кандидата технических наук**

**Научный руководитель:**

**Васильева Татьяна Михайловна,**

**д. т. н., доцент.**

**Москва – 2019**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>6</b>
<b>ГЛАВА. 1. Современное состояние проблемы разработки методов модификации поверхностных свойств полимерных материалов при воздействии сильнонеравновесной низкотемпературной плазмы..</b>	<b>13</b>
<b>1.1. Генераторы низкотемпературной плазмы и плазмохимические реакторы.....</b>	<b>13</b>
<i>1.1.1. Газоразрядная плазма .....</i>	<i>13</i>
<i>1.1.2. Электронно-пучковая плазма.....</i>	<i>24</i>
<i>1.1.3. Гибридная плазма.....</i>	<i>28</i>
<b>1.2. Модификация синтетических и природных полимеров в низкотемпературной плазме.....</b>	<b>30</b>
<i>1.2.1. Физико-химические процессы, происходящие при плазмохимической модификации (био)полимерных материалов в низкотемпературной плазме .....</i>	<i>35</i>
<i>1.2.2. Получение гибридных материалов в низкотемпературной плазме .....</i>	<i>37</i>
<i>1.2.3. Приложения ЭПП к модификации полимеров.....</i>	<i>38</i>
<b>1.3. Некоторые другие применения низкотемпературной плазмы в медицине. ....</b>	<b>39</b>
<b>1.4. Плазмохимические механизмы модификации полимерных материалов под воздействием низкотемпературной плазмы.....</b>	<b>41</b>
<b>1.5. Основные выводы по анализу современного состояния проблемы плазмохимической модификации полимеров.....</b>	<b>43</b>
<b>ГЛАВА. 2. Материалы и методы исследования свойств плазменно-модифицированных полимеров.....</b>	<b>45</b>
<b>2.1. Обоснование выбора полимерных материалов для модификации в ГП .....</b>	<b>45</b>

2.1.1. Полимеры, использованные для модификации в гибридной плазме.....	45
2.1.2. Характеристика поверхности полимеров, модифицированных в ГП.....	47
2.1.3. Характеристика гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности полимеров, модифицированных в ГП.....	48
2.1.4. Характеристика биологической активности поверхности полимеров, модифицированных в ГП.....	49
2.1.5. Статистический анализ.....	49
2.2. Обоснование выбора плазмообразующих сред.....	49
ГЛАВА. 3. Экспериментальная установка и методика проведения эксперимента.....	52
3.1. Конструкция гибридного плазмохимического реактора.....	52
3.2. Система управления плазмохимическим реактором.....	54
3.3. Диагностический комплекс.....	56
3.4. Порядок проведения экспериментов.....	59
3.4.1. Подготовка экспериментальной установки к работе.....	59
3.4.2. Включение установки.....	60
3.4.3. Проведение эксперимента.....	61
3.4.4. Завершающие процедуры.....	62
ГЛАВА. 4. Компьютерное моделирование процессов, происходящих в реакционном объеме гибридного плазмохимического реактора.....	63
4.1. Физико-химическая модель процессов, протекающих в реакционной зоне плазмохимического реактора.....	63
4.2. Методика компьютерного моделирования.....	65
4.3. Управление температурой поверхности образца и потками активных частиц плазмы.....	67
4.3.1. Управление посредством регулирования давления в реакционном объеме.....	69

4.3.2. Управление регулированием начального угла расходимости электронного пучка.....	71
4.4. Верификация результатов компьютерного моделирования.....	73
<b>ГЛАВА. 5. Экспериментальное исследование процессов, протекающих в реакционном объеме плазмохимического реактора гибридного типа.....</b>	<b>76</b>
5.1. Исследование компонентного состава гибридной плазмы.....	76
5.2. Исследование оптического излучения гибридной плазмы в реакционном объёме.....	79
<b>ГЛАВА 6. Характеристика гидрофильно-гидрофобных свойств и биологической активности поверхности полимерных материалов, модифицированных в гибридной плазме.....</b>	<b>83</b>
6.1. Характеристика гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности полимерных материалов, модифицированных в гибридной плазме.....	83
6.2. Биологическая активность стоматологических пластмасс, модифицированных в ГП кислорода.....	89
6.2.1. Характеристика биосовместимости плазменно-модифицированных полимерных материалов в экспериментах на клеточных культурах.....	89
6.2.2. Применение плазменно-модифицированных съёмных протетических конструкций, изготовленных из высокомолекулярных термопластических материалов, в практической клинической стоматологии (клинический случай).....	90
<b>ВЫВОДЫ.....</b>	<b>92</b>
<b>СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....</b>	<b>94</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>96</b>

## **СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ**

AFM - атомно-силовая микроскопия

APPJ - плазменная струя атмосферного давления

ATR - ослабленная общая отражательная способность

BisGMA – бисфенола А-глицидилметакрилат

СAPP - холодная плазма атмосферного давления

DBD - диэлектрический барьерный разряд

DC – постоянный ток

HEMA – гидроксиэтилметакрилат

НТП - низкотемпературная плазма

N-APPJ - неравновесная плазменная струя атмосферного давления

NAPP - низкотемпературная плазма атмосферного давления

SEM - сканирующая электронная микроскопия

SFE - свободная поверхностная энергия

ВЧ – высокочастотный разряд

ГП - гибридная плазма

ПА - плазменное азотирование

ПВХ – поливинилхлорид

ПММА – полиметилметакрилат

ПУ – полиуретан

РФЭС - рентгено-фотоэлектронная спектроскопия

СВЧ - сверхвысокочастотный разряд

УФ - ультрафиолетовое излучение

ФРЭЭ - функция распределения электронов по энергии

ЭЛО - электронно-лучевая обработка

ЭП – электронный пучок

ЭПП – электронно-пучковая плазма

## **ВВЕДЕНИЕ**

**Актуальность работы:** К концу 20-го века различные типы низкотемпературной плазмы (НТП) стали находить свое практическое применение во многих технологических процессах, тем или иным образом использующих воздействие плазмы на сложные полимерные материалы и объекты. Поиск инновационных приложений НТП вывел на менее изученные области. По прогнозам, VDI Technologiezentrum GmbH, Evaluierung Plasmatechnik (г. Дюссельдорф, Германия) именно эта сфера будет наиболее перспективной для разработки и внедрения плазменно-стимулированных процессов. Появились и интенсивно развиваются совершенно новые научно-технологические направления, в частности плазменная медицина. Медицинские приложения НТП среди прочего включают стерилизацию оборудования, ран и тканей организма, лечение инфекционных заболеваний кожи, слизистых оболочек и глаз, дезинфекцию корневых каналов и отбеливание зубов, стимулирование регенерации клеток, плазменную уничтожение раковых клеток, а также модификацию поверхностей полимерных материалов с целью повышения их биосовместимости с тканями организма человека. Разработаны разнообразные плазменные установки, в которых реализуются процессы плазмохимического воздействия на полимерные материалы. В первую очередь это газоразрядные реакторы, генерирующие НТП низкого и атмосферного давлений.

Известны недостатки газоразрядных реакторов, ограничивающие их использование для решения упомянутых выше технологических задач. В первую очередь – это контракция газового разряда при повышении давления, что делает практически невозможным формирование больших реакционных объемов. Реакционные объемы, как правило, неоднородны: в них могут возникать зоны с высоким энерговыделением, в которых происходит значительный разогрев плазмообразующей среды и помещенных в нее объектов. При интенсивной продувке газа через разряд возможна потеря устойчивости реакционного объема, а если используются электродные газоразрядные системы, то могут возникать технические проблемы, связанные с химической стойкостью самих электродов.

Перечисленные сложности делают актуальным разработку новых способов воздействия плазмы на полимерные материалы, свободных от перечисленных недостатков и ограничений, а также создание новых плазмохимических реакторов, реализующих эти способы. В настоящей работе рассматривается малоизученная, но представляющаяся весьма перспективной, так называемая гибридная плазма, устройства на ее основе (плазмохимические реакторы гибридного типа) и некоторые биомедицинские приложения гибридной плазмы.

Гибридная плазма (ГП) генерируется, когда на плазмообразующую среду совместно или попеременно воздействуют два (или более) ионизатора. В настоящем исследовании для формирования достаточно больших плазменных объемов в качестве основного ионизатора был использован электронный пучок (ЭП), а дополнительным источником ионизации служил ВЧ-разряд с частотой 13.56 МГц. Генерирующаяся при этом ГП обладает чрезвычайно важными дополнительными преимуществами – возможностью практически безинерционного управления свойствами и геометрией реакционного объема с помощью ЭП и более высокой устойчивостью реакционного объема к контракции при повышении давления. К преобладающим в газоразрядной плазме химически активным возбужденным частицам добавляются не менее активные ионы, в значительных концентрациях нарабатываемые в газе электронным пучком. В ГП возможно также образование новых частиц, которые возникают только при комбинированном воздействии ВЧ-разряда и ЭП.

Такой подход является оригинальным и новым, поскольку ни способы формирования устойчивого реакционного объема в реакторах гибридного типа, ни физико-химические процессы, приводящие к модификации полимеров ГП, ранее не разрабатывались. Также не проводилось целенаправленное исследование свойств самой ГП и разработка генераторов гибридного типа, пригодных для решения биомедицинских задач. В диссертационной работе рассматриваются перечисленные фундаментальные и прикладные вопросы, что дополнительно подтверждает актуальность данного исследования.

**Научная новизна исследования:** В ходе выполнения работы создан не имеющий аналогов гибридный реактор, позволяющий проводить исследования генерации и свойств гибридной плазмы применительно к задачам обработки материалов и изделий, медицинской техники.

Получены новые экспериментальные данные об изменении гидрофильно-гидрофобных свойств ряда полимерных материалов под воздействием гибридной плазмы.

Найдены не изучавшиеся ранее зависимости, количественно связывающие эффекты повышения биосовместимости полимерных материалов и изделий при пучково-плазменной модификации с условиями их обработки.

Для пучково-плазменных установок технологического назначения разработан оригинальный способ управления энерговыведением в реакционной зоне плазмохимического реактора гибридного типа, основанный на специальных алгоритмах управления углом начальной расходимости инжектируемого в нее электронного пучка.

**Практическая значимость:** В результате работы были определены области применения предложенных способов пучково-плазменного воздействия на полимерные материалы, в которых они имеют существенные преимущества перед традиционными плазменными технологиями. При этом продемонстрирована возможность получения полимерных материалов с высокой биосовместимостью с тканями человеческого организма. Такие биосовместимые высокомолекулярные материалы и изготовленные из них изделия могут быть использованы в ортопедической стоматологии и челюстно-лицевой хирургии.

При выполнении диссертационной работы съемные полимерные ортопедические конструкции, модифицированные в ГП, были успешно применены при курировании пациентов. Таким образом, было получено прямое экспериментальное подтверждение эффективности гибридной плазмы для решения задач современной стоматологии и ортопедической реабилитации пациентов, в том числе у пациентов с сопутствующими онкологическими заболеваниями. В настоящее время совместно с ФГАОУ ВО Первый МГМУ имени И.М. Сеченова



Минздрава России (Сеченовский Университет) проводится цикл клинических испытаний ГП-модифицированных съемных протетических конструкций, на что было получено разрешение лечебно-этического комитета. Результаты внедрения плазменных методов в стоматологическую практику позволят снизить риск развития постоперационных инфекционно-воспалительных осложнений у людей, использующих стоматологические имплантаты и съемные протезы, сократить время реабилитации таких пациентов и повысить качество их жизни в целом. Таким образом, работа предполагает развитие совершенно новой области, а именно плазменной стоматологии.

В экспериментах по пучково-плазменной активации поверхности силиконовых резин была продемонстрирована эффективность разработанных в диссертационной работе способов обработки полимерных материалов при конструировании тонких многослойных плёнок на основе полисахаридов методом послойной сборки. Такие пленки обладают антимикробными и антикоагулянтными свойствами, что дает возможность их использования в качестве покрытий изделий медицинского назначения, таких как имплантируемые в кровеносные сосуды стенты, катетеры и др.

Разработанные методики могут быть применены и в других областях биологии и медицины, например, тканевом инжиниринге, создании современных клеточных скаффолдов, систем для адресной доставки лекарственных препаратов, гемостатиков, биodeградируемых материалов и матриц для хирургии и экстремальной медицины, разнообразных функциональных гибридных материалов. Возможен межотраслевой перенос плазмохимических технологий на основе гибридной плазмы, поскольку многие гибридные материалы являются перспективными для смежных областей техники и технологий (химических технологий и катализа, сельского хозяйства, пищевой промышленности и др.).

### **Цель исследования**

Целью настоящей работы является: экспериментально доказать эффективность применения гибридной плазмы для управляемой модификации

поверхностных свойств и биосовместимости высокомолекулярных термопластических материалов, применяемых в практической медицине.

### **Задачи исследования**

1. Разработать плазмохимический реактор гибридного типа, пригодный для обработки высокомолекулярных термопластических материалов и изготовленных из них изделий сложной геометрии.
2. Разработать методики модификации в гибридной плазме высокомолекулярных термопластических материалов и изделий медицинского назначения, обеспечивающие повышение их биосовместимости.
3. Изучить поверхностные свойства полимерных материалов, применяемых в сложно-челюстном протезировании и сосудистой хирургии (материалы имплантируемых стентов), после модификации в гибридной плазме.
4. Выявить зависимости, связывающие условия плазменной обработки с характеристиками полимерных материалов, обеспечивающими их биосовместимость с тканями организма.
5. Обосновать эффективность применения предложенных методик для современной клинической стоматологии и протезирования, сосудистой хирургии.

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

1. Конструкции генераторов гибридной плазмы чистых газов и газовых смесей с комбинацией ионизаторов «Электронный пучок + ВЧ-разряд» емкостного типа.
2. Конструкции плазмохимических реакторов на основе генераторов плазмы гибридного типа (планарная и коаксиальная конфигурации), предназначенных для модификации материалов и изделий медицинской техники.
3. Способ управления процессом взаимодействия гибридной плазмы с поверхностью с целью получения материалов, обладающих требуемой функциональностью, регулированием параметров электронного пучка.
4. Система диагностики реакционного объема и контроля процесса обработки материалов в плазмохимических реакторах гибридного типа.

5. Методики получения биоактивных материалов на основе полиметилметакрилата с улучшенной биосовместимостью в плазмохимических реакторах гибридного типа (материалы для клинической стоматологии и челюстно-лицевой хирургии).

6. Методики предварительной пучково-плазменной обработки силиконовых резин для их последующего использования при изготовлении медицинских изделий, обладающих повышенной тромборезистентностью, методом послойной сборки.

7. Образцы материалов по п.п. 5, 6, а также результаты их лабораторных исследований и клинических испытаний.

**Апробация работы:** Результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях, симпозиумах и научных семинарах:

1. 59-я Всероссийская научная конференция, Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия, 2016.

2. XII конференция «Вакуумная техника, материалы и технология», ВЦ Сокольники, г. Москва, 2017.

3. XXIV научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника», г. Судак, ТОК «Судак», 2017.

4. Конференция 15-ой курчатовской междисциплинарной молодёжной научной школы, Москва, 2017.

5. Юбилейная 60-я научная конференция, Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия, 2017.

6. VIII Международный симпозиум «Теоретическая и прикладная плазмохимия», Иваново, Россия, 2018.

7. 61-я Всероссийская научная конференция, Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия, 2018.

8. Семинар «Получение, исследование и применение низкотемпературной плазмы» имени профессора Л. С. Полака. 25 февраля 2019 г.

### **Публикации автора по теме диссертации**

По теме диссертации опубликовано 12 работ [1 – 12], в том числе 7 статьи в журналах из списка изданий, рекомендованных ВАК РФ [1 – 7].

### **Структура и объём диссертации**

Диссертационная работа объемом 123 страниц состоит из введения, обзора литературы, описания материалов и методов, 4 глав (3 – экспериментальной части и 1 – компьютерного моделирования), выводов. Работа содержит 6 таблиц и 37 рисунков. Список литературы включает 273 работ.

### **Вклад автора:**

Автор принимал непосредственное участие в планировании экспериментов и в выборе методик их проведения. Им была получена значительная часть экспериментальных данных, проведен их анализ и обобщение. Автор выполнил вычислительные эксперименты, позволившие существенно уменьшить объем и снизить трудоемкость физических экспериментов, а также верифицировать физико-химические модели, качественно описывающие изменение биологических свойств полимерных материалов под воздействием гибридной плазмы. Измерения, характеризующие изменение гидрофильно-гидрофобных свойств и структуры поверхности полимерных материалов под действием гибридной плазмы автор провел самостоятельно. Автором сформулированы выводы и рекомендации по практическому использованию результатов диссертационного исследования.

## ***ГЛАВА. 1 Современное состояние проблемы разработки методов модификации поверхностных свойств полимерных материалов при воздействии сильнонеравновесной низкотемпературной плазмы***

Низкотемпературная плазма, также известная как холодная плазма, широко используется при модификации поверхностей биоматериалов. Она характеризуется малой степенью ионизации при низком или атмосферном давлении [1.1.0, 1.1.1]. Низкотемпературная плазма создается ионизацией плазмообразующей среды (газа, или пара) при подводе энергии в виде тепла, при пропускании постоянного или переменного электрического тока, при облучении среды лазерным или УФ излучением. Для генерации низкотемпературной плазмы могут также использоваться потоки высокоэнергетичных частиц, например электронные пучки. В установках, предназначенных для плазменной обработки материалов, в качестве плазмообразующих сред наиболее часто используются кислород, азот, водород [1.1.2-1.1.4], инертные газы.

Такие свойства материалов как твердость, устойчивость к химической коррозии или физическому истиранию, смачиваемость, водопоглощающая способность, а также сродство к конкретным молекулам окружающей среды, могут быть модифицированы с использованием низкотемпературной плазмы [1.1.5]. В большинстве известных экспериментальных и расчетно-теоретических работ особое внимание уделяется модификации полимерных и гибридных материалов с целью контролируемого изменения адгезивных, гидрофильно-гидрофобных, оптических и др. свойств их поверхности под воздействием сильнонеравновесной низкотемпературной плазмы.

### ***1.1 Генераторы низкотемпературной плазмы и плазмохимические реакторы***

#### ***1.1.1 Газоразрядная плазма***

В настоящее время плазма газовых разрядов является одной из наиболее широко применяемых в плазмохимических реакторах, благодаря возможности управлять ее свойствами через внешнее электрическое поле, накладываемое на плазмообразующую среду. При этом наиболее часто рассматриваются тлеющий и

дуговой разряды различных частотных диапазонов [1.1.6, 1.1.7], а также искровой [1.1.8, 1.1.9] и коронный [1.1.10] разряды.

Известны различные классификации газовых разрядов и плазмотехнических систем на их основе [1.1.8, 1.1.11] с учетом следующих особенностей применяемого способа возбуждения плазмы и состояния плазмообразующей среды:

1. полностью или частично ионизированная плазма,
2. равновесные (тепловые) или неравновесные (нетепловые) разряды,
3. несамостоятельный (электронный пучок, ультрафиолетовое излучение) и самоподдерживающиеся (свечение, дуга или коронный разряд) разряды,
4. электродный (например, свечение, дуга или коронный разряд) или безэлектродный (радиочастотный (ВЧ), сверхвысокочастотный (СВЧ) и оптический) разряды,
5. высокие ( $> 1$  атмосфера) или низкие (1 кПа или менее) давления,
6. DC, AC, импульсные, импульсно-периодические, радиочастотные, СВЧ-поля.

Электрически индуцированная плазма в газовой фазе широко изучена и применяется во многих практических областях, и особенно областях, связанных с физикой, химией и электрохимией различных материалов [1.1.12, 1.1.13]. Известно огромное количество газоразрядных плазмохимических реакторов различных конфигураций. Простейшее устройство для газофазного разряда может быть реализовано как два отдельных электрода с зазором, заполненным различными газами.

#### Тлеющий разряд

Одним из простейших типов газовых разрядов является тлеющий разряд, характерный для низкого давления (рис. 1.1.1).

Он характеризуется низким током (диапазон микроампер-миллиампер), высокими электронными температурами (1-5 эВ) и низкой температурой газа [1.1.7]. Поэтому плазма тлеющего разряда очень слабо ионизирована и представляет собой тип неравновесной (нетепловой) плазмы. В то время как температура нейтрального

газа и ионов не намного выше температуры окружающей среды, электроны получают высокую энергию непосредственно из поля.

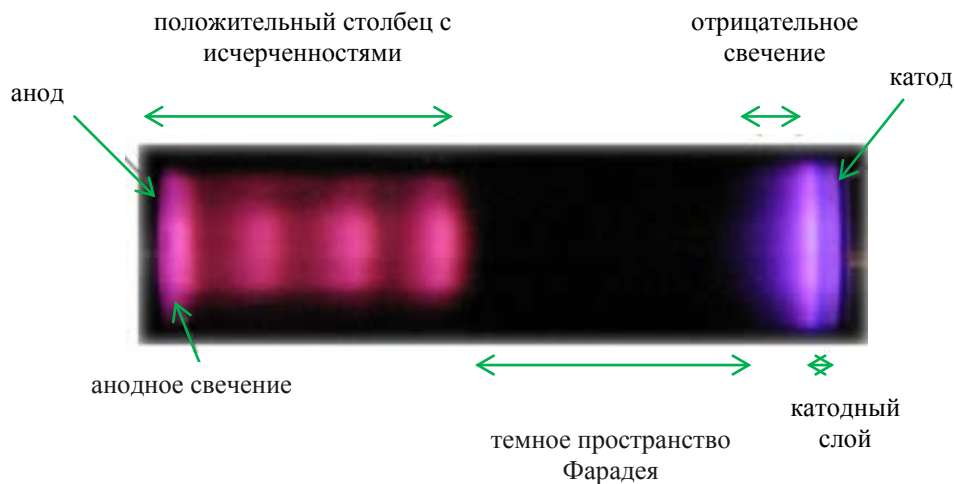


Рис. 1.1.1. Тлеющий разряд [1.1.14]

Тлеющие разряды широко используются для обработки поверхностей различных материалов путем распыления, травления и осаждения пленок и в качестве активной среды для источников света [1.1.15, 1.1.16].

### Дуговой разряд

Дуговая плазма возникает между электродами в результате сильноточного пробоя разрядного промежутка [1.1.6]. Хотя дуги могут образовываться при высоких (выше атмосферного) давлениях, в большинстве известных плазмохимических реакторов используются дуги, работающие в условиях атмосферного или низкого давления. Дуговые разряды характеризуются высокими токами и высоким уровнем энергии даже при низком напряжении и высокой интенсивностью излучения плазменного столба. Разница между дугой и тлеющим разрядом заключается в механизме эмиссии электронов с катода. Электроны, образующиеся при дуговых разрядах, обычно генерируются интенсивным термоионным и полевым эмиссионным механизмом от катода. Катодный ток большой и способен инициировать разряд даже при очень низком катодном падении напряжения. Большие количества джоулевого нагрева от тока разряда приводят к значительному повышению температуры и ведут к быстрой эрозии электродов, что является главным недостатком дугового разряда. В соответствии с приведенной

выше классификацией дуговой разряд является самоподдерживающимся электрическим разрядом постоянного тока. В большинстве случаев дуговая плазма находится почти в локальном тепловом равновесии, однако можно создать и нетепловой равновесный дуговой разряд.

### Коронный разряд

Типичная конфигурация коронного разряда включает в себя два электрода, по меньшей мере один из которых обладает очень высокой кривизной, такой как наконечник иглы или проволока малого диаметра. Поле вблизи одного или обоих электродов должно быть намного сильнее, чем в остальном газе. Ионизация электронов происходит только локально (из-за неоднородного электрического поля). Температура электронов в короне обычно составляет около 1 эВ, а температура газа близка к комнатной. Корона представляет собой разряд, который способен образовывать нетепловую плазму в газах атмосферного давления приложением сильно неравномерного электрического потенциала (переменный ток, постоянный ток или импульсы напряжения) между двумя электродами.

Устройства на основе коронного разряда используются для обработки полимерных материалов, например, некоторые компании применяют коронный разряд на одежде для обеспечения достаточной адгезии функционального покрытия.

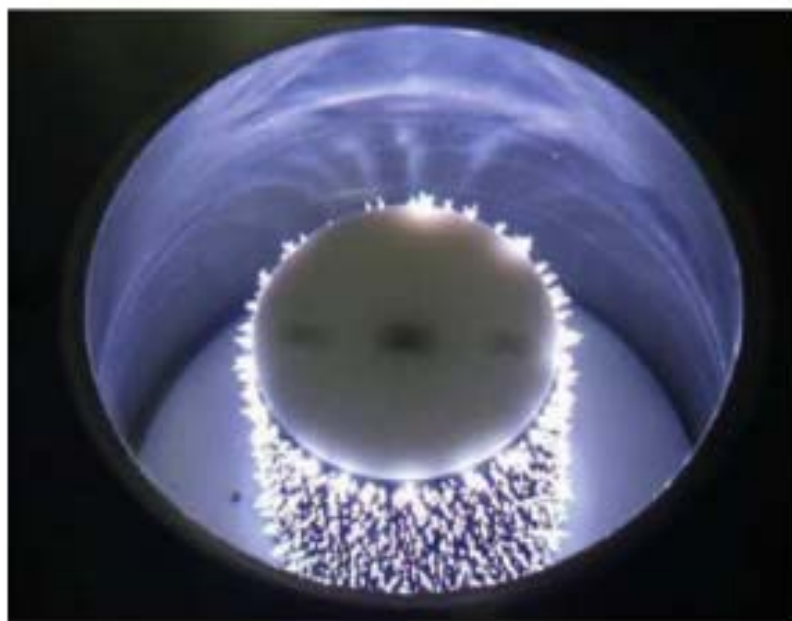


Рис. 1.1.2. Многоканальный коронный разряд [1.1.17]



### Диэлектрический барьерный разряд (DBD)

Для предотвращения перехода короны к искровому разряду при высоком межэлектродном напряжении можно применить острый или узкий импульс мощности. Другим способом избежать образования искры является размещение диэлектрического барьера в разрядном промежутке. Один из самых практичных источников плазмы, которые создают нетепловую плазму при высоком напряжении и атмосферном давлении, называется диэлектрическим барьерным разрядом (DBD). Этот вид разряда использовался в промышленности для производства озона с 1857 года компанией Siemens. Устройство состояло из двух коаксиальных стеклянных трубок и двух внешних коаксиальных электродов, на которые подавалось переменное напряжение достаточно высокой амплитуды для достижения электрического пробоя в текущем газе.

Одним из самых больших преимуществ DBD является простота его генерации. Используя DBD, можно индуцировать сильную нетепловую плазму при атмосферном давлении при относительно высоких уровнях мощности без использования более сложной системы импульсного питания. В настоящее время существует большое разнообразие промышленных и лабораторных реакторов DBD. Электроды могут быть плоскими или закругленными. По меньшей мере один диэлектрический слой помещают между этими двумя электродами, где создаются микроразряженные нити. Материалами, которые широко используются для создания диэлектрического слоя в устройстве, являются стекло, кварц или керамика, которые имеют низкую диэлектрическую постоянную и высокую пробивную прочность [1.1.18]. Типичная конфигурация DBD показана на рисунке 1.1.3.

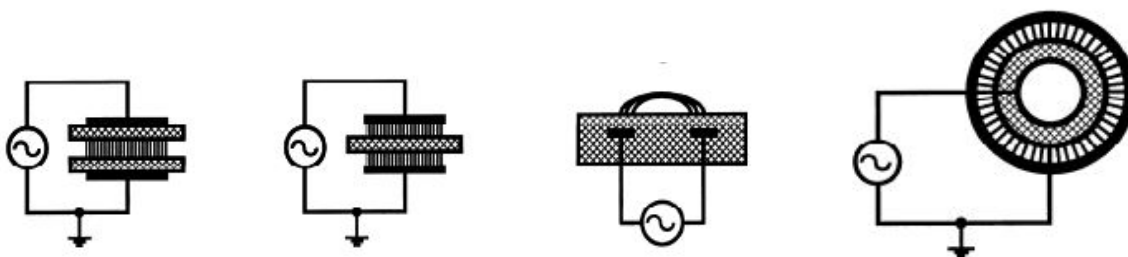


Рис. 1.1.3. Типичная плоская и цилиндрическая конфигурация DBD [1.1.18]

Схемы обработки биообъектов в некоторых разрядах показаны на рис. 1.1.4 [1.1.19, 1.1.20]. Отличительное свойство, которое делает DBD очень привлекательным для промышленного применения, является фактом, что человеческий организм можно использовать в качестве второго электрода, не разрушая живую ткань, и поэтому этот вид разряда значительно продвинулся в основном в плазменной медицине.

DBD, получаемый при атмосферном давлении, представляет собой большое количество независимых токовых нитей наносекундной длительности, создаваемых при атмосферном давлении. Эти нити ведут себя как небольшие микроразряды. Поскольку большая часть энергии электронов может быть использована для возбуждения атомов или молекул даже в фоновом газе, она вызывает химические реакции и может также инициировать излучение. Частота приложенного напряжения может различаться в диапазоне от низкой частоты (50 Гц) до нескольких сотен кГц.

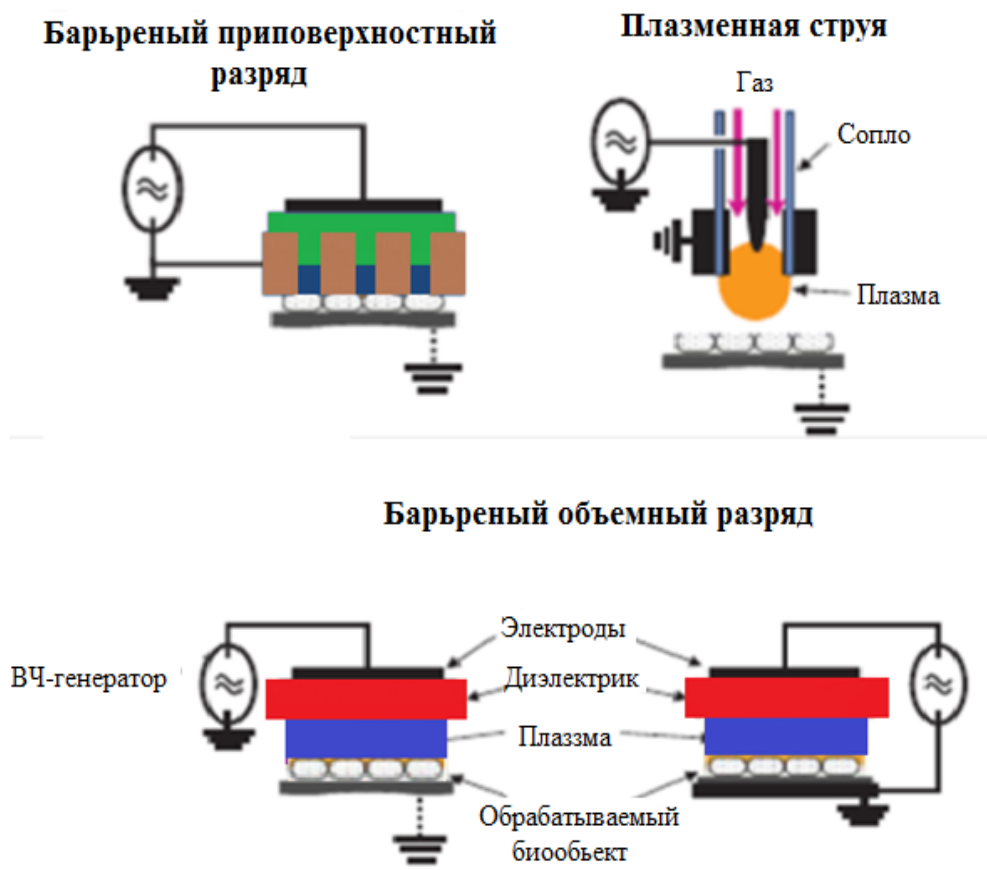


Рис. 1.1.4. Схемы обработки биообъектов в некоторых разрядах [1.1.19, 1.1.20].



Рис. 1.1.5. Схема перераспределения энергии в неравновесной плазме газового разряда [1.1.23].

DBD имеет множество практических применений. На основе оптимизированных условий разряда и современной силовой электроники был достигнут значительный прогресс, особенно в области плазменных дисплеев и генерации озона [1.1.18]. DBD используется для генерации радикалов, обработки

поверхности органических и неорганических материалов и очистке их поверхности от различных загрязнений [1.1.21, 1.1.22].

В общем виде физико-химические процессы перераспределения энергии в низкотемпературной плазме газового разряда можно представить следующей схемой рис.1.1.5.

#### *Неравновесная плазменная струя атмосферного давления (N-APPJ)*

Поиски способов генерации неравновесной низкотемпературной плазмы при атмосферном давлении начались в начале 20-го века. В 1930-х годах фон Энгель пытался создать такую плазму, контролируя температуру катода [1.1.24]. Однако только в конце 1980-х и начале 1990-х годов появились сообщения об успешном создании стабильной, относительно большой, неравновесной диффузной плазмы атмосферного давления [1.1.25-1.1.27]. В этих ранних работах использовалась конфигурация диэлектрического барьерного разряда и He как рабочий газ. Использовались синусоидальное возбуждение с напряжением в диапазоне кВ и частотами в диапазоне кГц. В конце 1990-х и начале 2000-х годов для расширения химического состава плазмы использовались короткие (вплоть до наносекундных) импульсы напряжения. Эти импульсы более эффективно преобразуют свою энергию в процессах рождения электронов, что приводит к лучшему управлению функцией распределения электронов по энергии (ФРЭЭ) и, следовательно, к лучшему управлению химией плазмы [1.1.28-1.1.31]. В середине 1990-х годов эти разряды нашли свое применение в биологии и медицине [1.1.32, 1.1.33].

Поскольку исследования по биологическому и медицинскому применению плазмы существенно продвинулись в последние десятилетия, значительно увеличился спрос на устройства, которые могут доставлять активные частицы плазмы далеко за пределы, ограниченные электродами или разрядными трубами, где генерируется плазма. Эти устройства стали известны как неравновесные плазменные струи атмосферного давления (N-APPJ), плазменные иглы [1.1.34-1.1.50].

Различные плазменные струи и факелы ранее были разработаны и использованы и для ряда других применений, таких как модификации поверхности

или газовый риформинг. Однако температура газа в этих струях и факелах часто была слишком высокой для использования на термолабильных материалах, таких как легкоплавкие полимеры или биологические клетки и ткани. Например, плазменная струя атмосферного давления ВЧ, разработанная в конце 1990-х годов Селвином и ее коллегами, успешно использовалась для уничтожения бактерий [1.1.51]. Однако температура газа  $T_g$  в этом устройстве N-APPJ была относительно высокой ( $T_g > 70^\circ\text{C}$ ). Хотя этот разряд по-прежнему относится к классу низкотемпературной плазмы, ее нельзя применять для воздействия на кожу или мягкие ткани, не вызывая серьезных термических повреждений (например, ожогов).

Другие конфигурации плазменной струи, разработанные в течение последнего десятилетия, генерировали плазму с температурой газа, не превышающей  $40^\circ\text{C}$  [1.1.34, 1.1.52]. Большинство из этих устройств используют инертные (He или Ar) рабочие газы либо в чистом виде, либо в смесях с кислородом или воздухом. При использовании таких газов или газовых смесей обычно генерируются низкотемпературные плазменные шлейфы длиной до нескольких сантиметров. Получение таких плазменных образований было достигнуто с использованием режимов непрерывной или импульсной подачи мощности и частот от DC до ВЧ и даже СВЧ [1.1.34]. Длительность плазменных импульсов зависит от приложенного напряжения, ширины импульса, частоты повторения, времени нарастания импульса и расхода газа. Плазменные иглы могут иметь небольшие поперечные сечения на своих кончиках, создавая локализованные эффекты с точностью до нескольких десятков микрометров. Это очень полезная функция для высокоточных биомедицинских обработок.

На рис. 1.1.6 показаны некоторые типичные конфигурации плазменной струи, которые использовались для создания плазмы, пригодной для биологических применений. Также были разработаны некоторые другие конфигурации, такие как одноэлектродные устройства.

Важно отметить, что плазменные струи не являются непрерывными плазменными образованиями, как они выглядят для невооруженного глаза, но

сделаны из плазменных сгустков (иногда их называют «плазменными пулями»), распространяющихся с очень высокими скоростями, до  $10^5$  м / с [1.1.53-1.1.55].

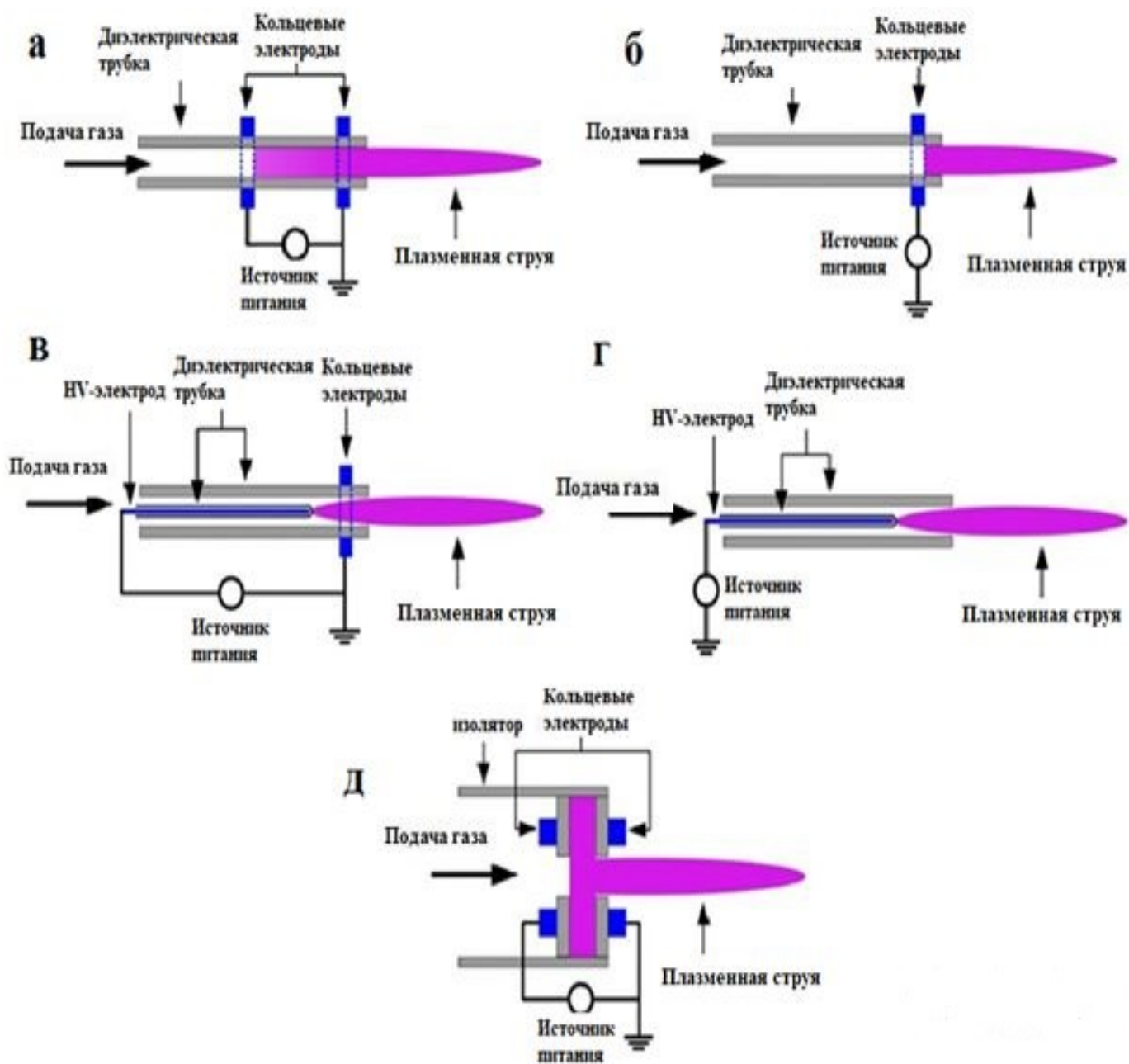


Рис. 1.1.6. Типичные конфигурации генераторов плазменной струи [1.1.52].

На рис. 1.1.7 показан типичный пример распространения плазменных пуль. За последнее десятилетие были проведены обширные экспериментальные и модельные работы, чтобы понять, как генерируются плазменные сгустки, почему они движутся с такими высокими скоростями и почему они останавливаются и гасятся в сантиметрах от сопла устройства [1.1.55-1.1.67].

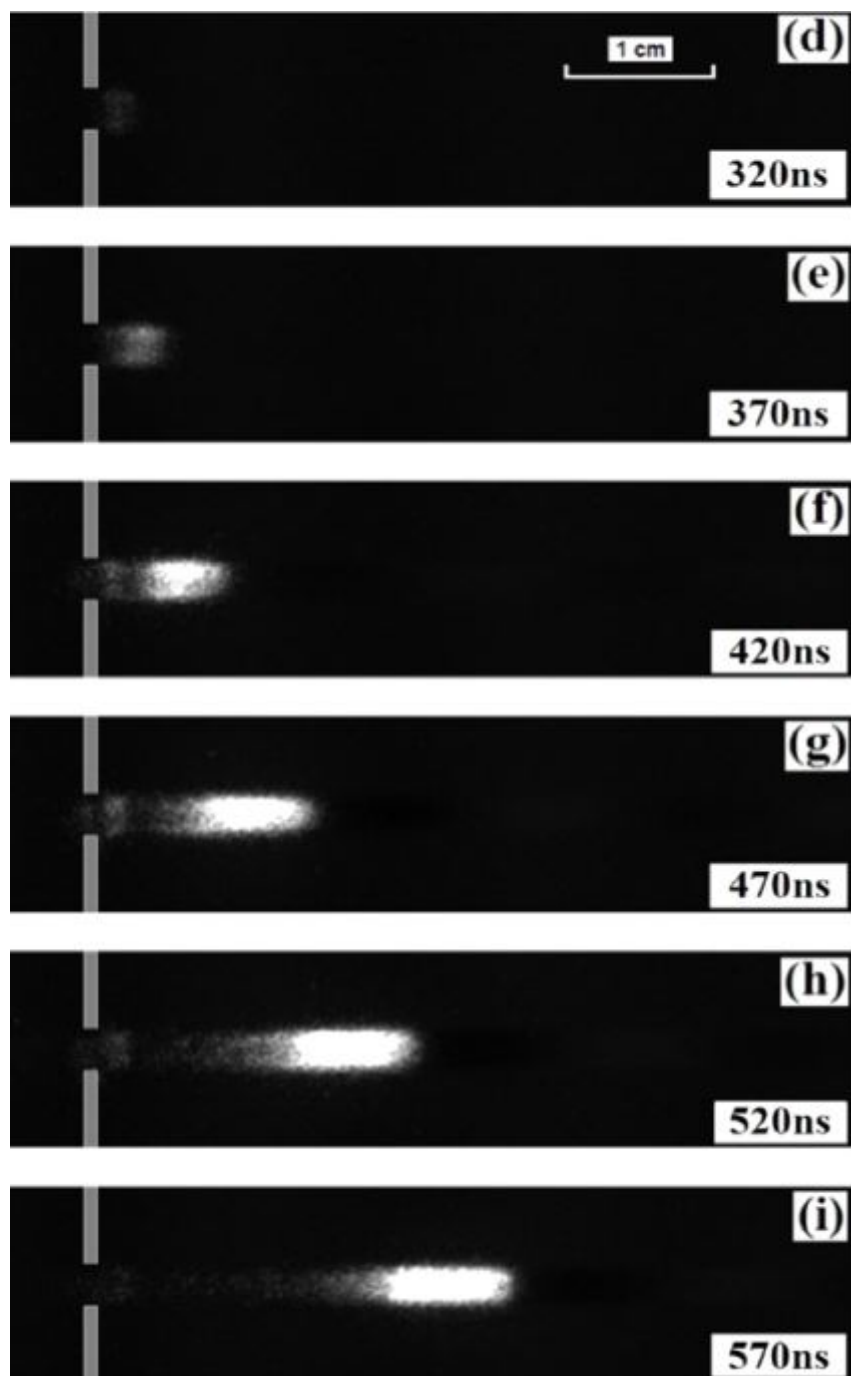


Рис. 1.1.7. Видеозапись распространения плазменной пули с временным интервалом 50 нс [1.1.54].

Дальнейшие исследования показали, что сильные электрические поля во главе сгустков играют решающую роль в их распространении. Напряженность этого электрического поля была измерена несколькими группами исследователей и оказалась лежащей в диапазоне 15-20 кВ / см [1.1.68-1.1.70]. Таким образом, плазменные сгустки представляют собой быстрые волны ионизации, распространяющиеся в соответствии с направлением в канале, образованном в

потоке газа. Здесь этот тип электрического пробоя широко известен как управляемые волны ионизации [1.1.71]. Обширное освещение физики волн управляемой ионизации можно найти [1.1.71].

Поскольку плазменные пули воспроизводятся с хорошей пространственной и временной повторяемостью и предсказуемостью, то они очень удобны для биомедицинских применений, где требуется высокая точность воздействия на биообъекты.

### 1.1.2 Электронно-пучковая плазма

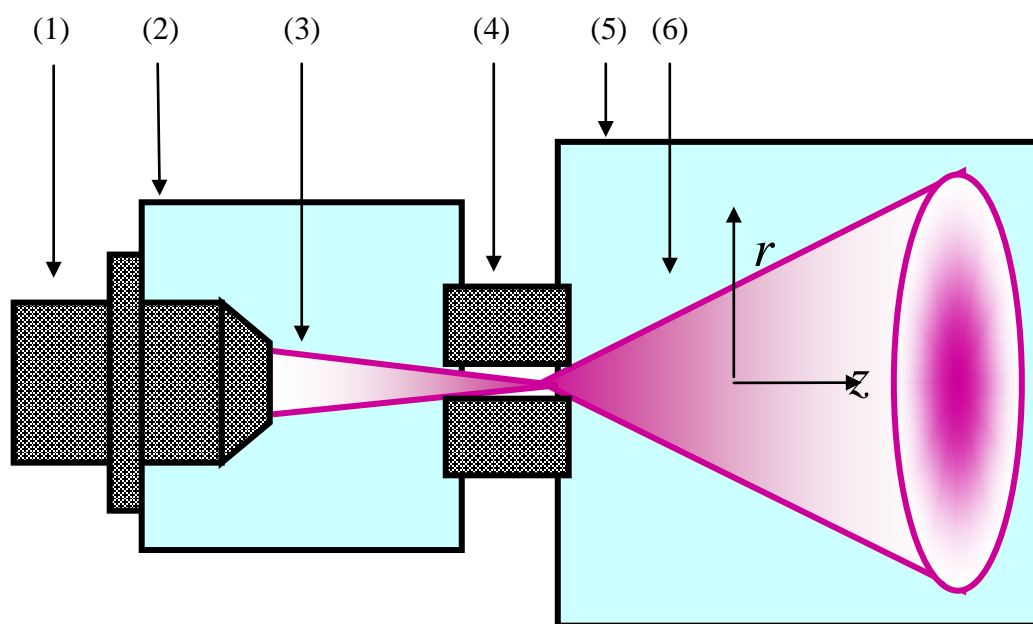


Рис. 1.1.8. Генерация электронно-пучковой плазмы: (1) электронная пушка, (2) высоковакуумная камера, (3) электронный пучок, (4) выводное окно, (5) рабочая камера, (6) облако электронно-пучковой плазмы

Рис.1.1.8 иллюстрирует принцип генерации электронно-пучковой плазмы (ЭПП) с помощью непрерывного концентрированного электронного пучка (ЭП). Электронная пушка 1 формирует в высоковакуумной камере 2 электронный пучок 3, который затем через выводное окно 4 выводится в заполненную плазмообразующим газом рабочую камеру 5. При этом создаётся облако электронно-пучковой плазмы 6. При прохождении через газ ЭП рассеивается в упругих столкновениях, а энергия быстрых электронов постепенно расходуется в различных неупругих процессах взаимодействия со средой - ионизации,



возбуждения атомов и молекул с возможной диссоциацией молекул и др. В качестве плазмообразующей среды могут использоваться газы и их смеси, пары неорганических и органических веществ, газы с мелкодисперсными добавками в твердой и жидкой фазах.

Состав ЭПП сложен: в общем случае в ней присутствуют молекулы, атомы, радикалы и ионы в основном и в возбужденном состояниях, а также плазменные электроны и электроны инжектируемого пучка. Функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) в ЭПП – немаксвелловская, а сама плазма является сильно неравновесной, то есть в ней могут быть получены очень высокие концентрации ионизированных и возбужденных частиц. В результате ЭПП оказывается химически активной даже при низкой температуре. В общем случае свойства генерируемой ЭПП и геометрия плазменного облака определяются параметрами инжектируемого ЭП (энергией электронов  $E_b$ , полным током пучка  $I_b$  и плотностью тока  $j_b$ ), свойствами плазмообразующей среды (химическим и фазовым составом, давлением  $P_m$ , температурой  $T_m$ ), продолжительностью инъекции  $t$ . Интенсивности свечения различных точек плазменного облака и другие его характеристики, являются функциями координат  $z$  и  $r$ , отсчитываемых соответственно вдоль и перпендикулярно оси инъекции ЭП [1.1.72].

В типичных условиях генерации ЭПП (среднее давление  $1 < P_m < 100$  Торр и умеренная мощность ЭП  $N_b < 1$  кВ) плазма сильно неравновесная и холодная. Что касается газоразрядной плазмы, то по сравнению с ней ЭПП имеет следующие преимущества [1.1.73 – 1.1.76]:

- Электронный пучок может быть инжектирован в газы, пары и парогазовые смеси любого химического состава.
- Давление газа может быть поднято до  $10^1$ - $10^2$  Торр и выше; при этом плазма не контрагирует, т.е. можно получить большой плазменный объем.
- Можно осуществлять пучково-плазменное воздействие не только поверхность твердого тела или пленку, но и обрабатывать порошки различных материалов, распределенные по плазменному объему.

- Процессом обработки легко управлять регулировками пучка и давления плазмообразующей среды. При этом удается обеспечить однородность обработки как пленочных, так и дисперсных образцов.
- Даже при низких температурах ( $\sim 300$  K) в реакционном объеме могут быть достигнуты весьма высокие концентрации химически активных частиц.

Интерес к электронно-пучковой плазме для обработки материалов может быть прослежен не менее чем за 4 десятилетия. В начале 1970-х годов *Bunshah* [1.1.77] описал систему осаждения из паровой фазы электронным пучком, которая использует электронный пучок для испарения металла и «активации» фонового газа. Также *Dugdale* [1.1.78] отметил, что высокоэнергетические электронно-пучковые системы, разработанные для сварки, могут быть использованы для «мягкого вакуумного осаждения из паровой фазы» способом, аналогичным *Bunshah*. В 1980-х годах *Collins* и сотрудники колорадского государственного университета разработали плазму с электронным пучком для плазменного химического осаждения из паровой фазы  $\text{SiO}_2$  [1.1.79, 1.1.80]. В этой системе использовался ленточный пучок электронов с энергией несколько кэВ, инжектируемый параллельно подложке для роста.

Аналогичная конфигурация была разработана в начале 1990-х годов в университете штата Иллинойс [1.1.81]. Система была применена к силиконовому травлению, объединив его с ВЧ-электродом для управления потока ионов на подложке [1.1.82, 1.1.83]. Примерно в то же время в Японии была разработана система с другой конфигурацией [1.1.84, 1.1.85] для травления, когда электронный пучок направлялся к подложке, а не параллельно ей. Интересно отметить, что эта система использовалась в некоторых ранних исследованиях процессов ионного слоя с травлением [1.1.86, 1.1.87].

Известно, что пучково-плазменные системы открывают большие перспективные способности для модификации поверхности органических и неорганических материалов. Для получения низкомолекулярных олигосахаридов было предложено несколько методов, включая химический и ферментативный

гидролиз и обработку лучевой терапией  $\gamma$  - облучением и высокоэнергетическими ионными и электронными пучками (с энергиями нескольких МэВ) [1.1.88 – 1.1.92].

S. G. Walton и соавторы изучил разработанные плазменные системы с электронным пучком, применяемые к различным технологическим применениям в Военно-морской исследовательской лаборатории США (МИЛ) за последние 18 лет [1.1.93]. Читатели, интересующиеся конкретными приложениями обработки, направляются на [1.1.94-1.1.100] и ссылки на них.

А российские учёные показали, что можно применять электронно-пучковую плазму для эффективного и контролируемого разрушения хитозана, а высокие выходы водорастворимого хитоолигосахаридов ХОС могут быть достигнуты путем оптимизации процедуры ЭПП-обработки [1.1.101, 1.1.102].

ЭПП активно применяется для осаждения слоев и обработки поверхностей, модификации полимеров, упрочнении поверхности, обработке целлюлозы, конверсии (переработке) природного газа в жидкие и газообразные продукты [1.1.103], получения наночастиц и др. В промышленности можно выделить успешное направление использования электронно-пучковой плазмы для очистки дымовых газов [1.1.104] с получением в качестве конечных продуктов минеральных удобрений.

*Константинов В .О* и его соавторы разработали конверсию попутного нефтяного газа в метанолосодержащую жидкость в ЭПП [1.1.105]. При этом увеличение подводимой мощности, полученная в холодной неравновесной ЭПП, приводит к увеличению коэффициента преобразования газа в жидкость. В однопроходном режиме достигнут коэффициент преобразования на уровне 4% при селективности по метанолу на уровне 80%. Полученная экстраполяция предсказывает возможность достижения коэффициента преобразования свыше 10% при относительно небольшом увеличении мощности. Эта работа направлена на создание технологии по переработке природного и попутного нефтяного газов в холодной электронно-пучковой плазме [1.1.106].

Также *V.V. Uvarin* и соавторы [1.1.107] исследовали плазмокаталитическую конверсию смеси  $\text{CH}_4 - \text{O}_2$  под воздействием наносекундного электронного пучка и

газового разряда. В результате этого исследования когда смесь обрабатывается электронным пучком, образуются этан и этилен. При использовании никелевого катализатора, конверсия метана составляет приблизительно 7%. Конверсия кислорода составляет примерно 20% в тех же состояниях. Техника генерации ЭПП, ее свойства и приложения подробно рассмотрены в работах [1.1.72, 1.1.73, 1.1.75].

### ***1.1.3 Гибридная плазма***

Гибридная плазма (ГП) генерируется при одновременном действии на плазмообразующую среду двух или большего числа ионизаторов. В настоящем диссертационном исследовании ЭП был основным ионизатором, а ВЧ-газовый разряд был дополнительным. В качестве базового варианта для решения поставленной задачи был выбран данный генератор, в котором гибридная плазма создается инъекцией непрерывного концентрированного ЭП в область ВЧ- разряда емкостного типа. О принципиальной схеме генератора ГП с такой комбинацией ионизаторов подробно рассказывается в главе 3. Другие разряды различных частот (от постоянного тока до СВЧ), УФ-излучение, рентгеновское излучение также могут быть использованы в качестве дополнительных ионизаторов.

Состав ГП сложен – он обычно содержит молекулы, атомы, радикалы и ионы в основном и возбужденном состояниях; а также в ней присутствуют плазменные электроны и электроны инжектируемого электронного пучка. Функция распределения электронов по энергиям в ГП не является максвелловской, как и в ЭПП, а химически активные частицы находятся в реакционном объеме в сильно неравновесных концентрациях, т.е. плазма сильно неравновесная. Оптимизация условий генерации ГП позволяет увеличить концентрации химически активных частиц в зоне реакции посредством:

- коррекции функции распределения энергии электронов;
- новых плазмохимических реакций для получения активных частиц;
- подавления процессов, провоцирующих потерю активных частиц как плазмохимическими явлениями, так и оптимизацией температуры плазмы.

В последние годы многие ученые работают над комбинацией нескольких методов модификации поверхности, таких как электронно-лучевая обработка, плазменное азотирование и т. д. [1.1.108-1.1.116]. Комбинация электронно-лучевой обработки и плазменного азотирования (ЭЛО + ПА) применяется на инструментах и компонентах в области машиностроения. Было обнаружено, что толщина слоя, образованного электронно-лучевой обработкой, в два раза больше толщины слоя, полученного плазменным азотированием [1.1.112]. Твердость нитрованного слоя глубиной 0,2 мм составляет 300 высокого напряжения (В), а на поверхности твердость достигает 680 В. После комбинации с электронно-лучевой обработкой твердость по глубине 0,4 мм составляет 350 В, а на поверхности твердость достигает 800 В соответственно. Комбинация электронно-лучевой обработки и плазменного азотирования приводит к увеличению твердости от 800 до 1200 В [1.1.112].

В другом исследовании [1.1.113] авторы использовали комбинированный метод, состоящий из плазменного азотирования и электронно-пучковой обработки (ЭЛО + ПА) для поверхностной модификации инструментальной стали. Применение этого метода приводит к увеличению твердости композита слой / матрица стали до 900 В, в то время как использование обоих этапов, включенных в метод, отдельно увеличивает твердость менее – до 800 В композита слой / матрица стали.

Для разработки ряда энергетических, аэрокосмических и промышленных технологий требуется анализ переноса электронного пучка в пыльных средах. Такие исследования, в том числе экспериментальные, описаны в работе [1.1.117].

В опубликованных ранее работах были описаны различные комбинации ионизаторов: газовые разряды DC - ВЧ [1.1.118]; DC - индуктивно-связанная плазма (ICP) [1.1.118], DC-дуговой - плазма ВЧ-разряда [1.1.119]; два высокочастотные плазменные факела [1.1.120]; электронный циклотронный резонанс (ECR) и магнетронные разряды [1.1.121], гибридный плазменный реактор постоянного тока [1.1.122]; ВЧ плазматрон и дуговой плазматрон [1.1.123]. Гибридные плазменные системы ВЧ-разряда используются в плазменном процессе осаждения [1.1.124], газоочистке [1.1.125], плазменной медицине [1.1.126]; гибридные плазменные

технологии предложены для применения в системах жизнеобеспечения длительных космических полетов [1.1.127].

Комбинация разряда (ЭП + газовой разряд) была детально изучена для мощных электроионизационных лазеров (см., например, фундаментальную книгу [1.1.128] и многие другие, касающиеся этой проблемы) как способ накачки активных в лазере газов и газовых смесей, таких как CO, CO<sub>2</sub>, Xe, N<sub>2</sub> и некоторые другие. Электронные пучки использовались для очистки газов в сочетании с плазмой СВЧ [1.1.129] и для разложения летучих органических соединений (VOC) [1.1.130].

В настоящей работе мы исследовали изменения поверхности биополимеров, под воздействием ГП с точки зрения их применения в области медицины. К сожалению, работ непосредственно касающихся этой проблемы найти не удалось, за исключением [1.1.131].

## ***1.2 Модификация синтетических и природных полимеров в низкотемпературной плазме***

Создание новых полимерных материалов, обладающих высокой биосовместимостью, является длительным процессом, требующим тщательных клинических испытаний и существенных экономических затрат. Большинство полимеров, применяющихся в медицинской практике в настоящее время (Таблица 1.2.1), имеют множество недостатков (склонность к коррозии, тромбогенность, провоцирование аллергических и иммунных реакций), которые могут быть устранены путем модификации их поверхности.

Одним из наиболее перспективных и современных методов активации, модификации и функционализации полимеров с целью повышения их поверхностной энергии, гидрофильности и биосовместимости является воздействие низкотемпературной газоразрядной плазмы низкого и атмосферного давления [1.2.1-1.2.5].

Таблица 1.2.1. Синтетические полимеры, наиболее часто используемые в биомедицинских приложениях

Полимеры	Биомедицинское применение	Химическая формула
Поли(этилен) (ПЭ)	Контейнеры, фармацевтическая упаковка, нетканый материал, дышащие пластыри, искусственные тазобедренные и коленные суставы, катетеры, протезы, сегменты пищевода, детали кардиостимуляторов и т. д.	$(\text{CH}_2)_n$
Поли (пропилен) (ПП)	Шовные материалы, сетки, протезы фаланговых сустава, одноразовые шприцы, нетканые материалы, искусственные сосудистые имплантаты, мембраны кислородного раствора крови, контейнеры, медицинские лотки и т. д.	$(\text{C}_3\text{H}_6)_n$
Поли (стирол) (ПС)	Диагностические устройства, компоненты матриц для клеточных культур, вакуумные канистры, фильтры, чашки Петри, пипетки и лабораторные принадлежности и т. д.	$(\text{C}_8\text{H}_8)_n$
Полиуретан (ПУ)	Материалы, контактирующие с кровью, сосудистые имплантаты, гемодиализные мембраны, стенты, искусственные сердечные	$(\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4)_n$

	клапаны, провода кардиостимуляторов и т. д.	
Поливинилхлорид (ПВХ)	Мешки для хранения крови, экстракорпоральные системы, катетеры, хирургическая упаковка, устройства для диализа, системы для парэнтерального питания и т. д.	$(C_2H_3Cl)_n$
Полиамид (ПА)	Шовные материалы, материалы для восстановления повреждений связок и сухожилий, баллоны катетеров и диализных мембран.	$([-NH-(CH_2)_5-CO-]_n)$
Поли(метилметакрилат) (ПММА)	Внутриглазные и контактные линзы, компоненты костных цементов, катетеры, урологические принадлежности, дренажные системы, стоматологические и челюстно-лицевые протезы и т. д.	$(C_5O_2H_8)_n$
Поли(тетрафторэтилен) (ПТФЭ)	Сосудистые имплантаты, катетеры, бандажи для лечения грыжи и хирургические шовные материалы.	$(C_2F_4)_n$
Поли(диметилсилоксаны) (ПДМС)	Сосудистые стенты, искусственные сердечные клапаны и суставы, диализные мембраны, катетеры,	$(C_2H_6OSi)_n$



	дренажные трубки, имплантаты подбородка и носа и т. д.	
Поликарбонат (ПК)	Шприцы высокого давления, артериальные канюли, системы для введения инсулина, глюкометры, шовные материалы, диализные мембраны и контейнеры и т. д.	$(-O-R-O-CO-)_n$
Поли (этилентерефталат) (ПЭТ)	Материалы для восстановления связок и сухожилий, шовные материалы, хирургические сетки и стенты, сосудистые имплантаты, клапаны сердца и т. д.	$(C_{10}H_8O_4)_n$
Полиэфирсульфон (ПЭС)	Диализные мембраны, муфты и фитинги для обработки жидкости, медицинские устройства, которые требуют повторной стерилизации.	$(C_3H_6SO_4)_n$
Полиэфирэфиркетон (ЭКПЭ)	Части ортопедических имплантатов, внутренняя оболочка катетеров, хирургические инструменты, одноразовые хирургические инструменты, шприцы для стоматологии и т. д.	$(CO_3(C_6H_6)_3)_n$

Плазмохимические способы модификации полимеров приобрели популярность, поскольку не требуют применения химических реагентов и являются экологически чистой технологией. Кроме того, плазмохимическая модификация затрагивает только саму поверхность полимерного материала, в то время как его

полезные объемные свойства остаются неизменными [1.2.6]. Преимущества и недостатки плазмохимических методов модификации полимеров суммированы в Таблице 1.2.2.

Таблица 1.2.2. Некоторые из преимуществ и недостатков плазменной обработки

<b>Преимущества</b>	<b>Недостатки</b>
<p>1) Экологичность (отсутствие агрессивных растворителей)</p> <p>2) Быстрота процесса (в секундах)</p> <p>3) Нанесение покрытий равномерных по толщине (пропорциональная времени)</p> <p>4) Однородность обработки</p> <p>5) Отсутствие нагревания и термического повреждения материала</p> <p>6) Влияние плазмы ограничено поверхностью, не влияет на объемные свойства</p> <p>7) Можно применять на любых полимерных поверхностях</p> <p>8) Предварительная подготовка образца не требуется</p>	<p>1) Высокая стоимость технологических установок, трудности их первичной настройки</p> <p>2) Механизмы плазмохимических взаимодействий, приводящих к модификации свойств полимеров и, особенно, биополимеров, недостаточно изучены</p> <p>3) Трудности управления процессом плазменной обработки, поскольку он быстрый</p>

### ***1.2.1 Физико-химические процессы, происходящие при плазмохимической модификации (био)полимерных материалов в низкотемпературной плазме***

При модификации полимеров в низкотемпературной плазме возможно протекание ряда физико-химических процессов:

- травление поверхности;
- окисление поверхностного слоя;
- сшивка и деструкция полимеров;
- прививка функциональных групп и слоев на поверхность полимера.

Химически активные частицы плазмы, нарабатываемые в значительных количествах в реакционном объеме, действуя на макромолекулы полимера, стимулируют формирование новых химических связей и различных полярных функциональных групп [1.2.6, 1.2.7, 1.2.8], в результате чего повышается ее смачиваемость [1.2.9-1.2.13], адгезионная способность [1.2.14-1.2.20] и связывание биоактивных молекул [1.2.21, 1.2.22]. Таким образом, улучшается биосовместимость полимерного материала и его интеграция с живыми тканями [1.2.23, 1.2.24]. Плазменные технологии применимы для получения различных со-, интер-, гетерополимеров и супрамолекулярных комплексов из целого ряда органических материалов, а также ассоциатов (био)органических соединений с неорганическими (например, с углеродом, кремнием и др.), т.е. для создания так называемых гибридных материалов. На рис. 1.2.1 схематически показаны возможности плазмохимических методов для модификации полимеров и создания новых материалов.

В процессе модификации полимеров в низкотемпературной плазме активными компонентами могут быть электроны, ионы, возбужденные атомы и молекулы, а также вакуумное ультрафиолетовое (ВУФ) излучение [1.2.25].

Наиболее часто для обработки полимерных материалов применяется плазма аммиака, кислорода, воздуха и водяного пара, что приводит к формированию на поверхности полимера функциональных групп, таких как  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{OH}$ , простых и сложных эфирных, лактонных и др. [1.2.26-1.2.28]. Окисление

поверхностного слоя полимеров и формирование других азотсодержащих полярных групп приводит к гидрофилизации и существенно изменяет энергетические свойства поверхности. А также применяют плазмообразующие газовые смеси для исследования рельева и покрытия поверхности полимерных материалов [1.2.22, 1.2.29-1.2.31].

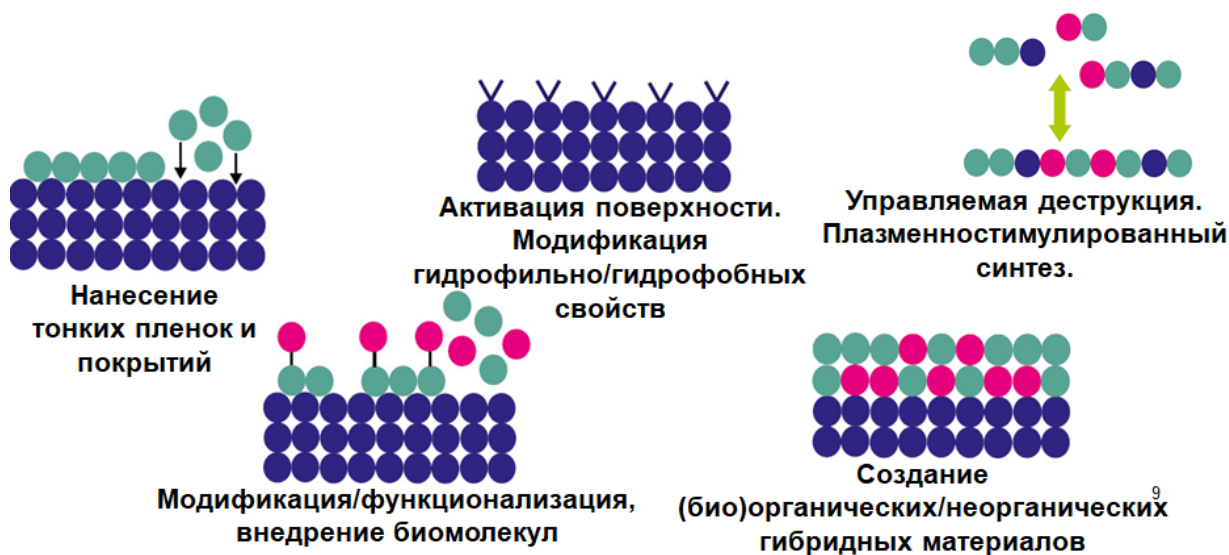


Рис. 1.2.1. Возможности плазмохимической модификации полимеров и создания новых материалов.

На сформированных в НТП активных функциональных группах могут быть иммобилизованы белки и пептиды [1.2.32, 1.2.33]. Например, обработка в плазме кислорода, гелия, углекислого газа или аммиака полимеров (политетрафторэтилена, полистирола, полиэтилентерефталата, полиуретана) способствовала адсорбции на модифицированных полимерных поверхностях различных белков - альбумина, ламинина, коллагена I типа, витронектина, фибронектина, фибриногена и тромбомодулина [1.2.34-1.2.36].

Разряд в атмосфере инертных газов и воздуха может приводить к сшиванию поверхностного слоя для ряда полимерных материалов (полиэтилен высокой плотности, поливинилхлорид, полидиметилсилоксан), изменяя его диффузионные характеристики [1.2.37], а также повышает микротвёрдость, износостойкость и гидрофильность полимера стимулирует адгезию и рост клеток на поверхности [1.2.38-1.2.41].

До недавнего времени воздействие плазмы на полимеры рассматривали как процесс, связанный с изменением только их поверхностных свойств. Однако известно, что ВУФ-излучение плазмы способно проникать в более глубокие слои полимера, причем глубина проникновения зависит от структуры и свойств материала [1.2.42]. Методом прививочной полимеризации моноакрилата полиэтиленоксида, инициированной ВУФ-излучением, модифицировали физико-химические свойства поверхности полиэтиленов низкой и высокой плотности. При этом на ВУФ-облученной поверхности полимера наблюдались разрыв химических связей С–С, С–Н и С–О и образование карбонильных групп, что приводило к уменьшению угла смачивания поверхности [1.2.43], снижению количества адсорбированного альбумина и ингибированию адгезии и активации тромбоцитов на поверхности [1.2.44].

### ***1.2.2 Получение гибридных материалов в низкотемпературной плазме***

В настоящее время одним из наиболее развивающихся в мире технологических направлений является создание гибридных материалов, объединяющих в своей молекулярной матрице компоненты как минимум двух индивидуальных составляющих неорганического, органического или биоорганического происхождения, характер химического взаимодействия между которыми варьируется от сильных ковалентных связей до слабых межмолекулярных ван-дер-ваальсовых взаимодействий. При этом формируется определенная пространственная структура, отличающаяся от структур исходных реагентов, но часто наследующая определенные мотивы и функции исходных структур или обладающая своими специфическими свойствами (повышенной прочностью, твердостью, термической стабильностью, устойчивостью к коррозии, био- и гемосовместимостью, способностью к дозированному высвобождению активного вещества в кровь и межклеточное пространство и т.д.) [1.2.45-1.2.49]. Основные типы гибридных материалов представлены на рис. 1.2.2.

Гибридные материалы приобретают все более широкое применение для решения различных медицинских, фармакологических и биотехнологических задач,

а также во многих других областях – нано- и микроэлектроника, создание различных сенсоров, триботехника и др. [1.2.50]. Традиционно для создания гибридных материалов используются химические (например, золь-гель) технологии [1.2.36, 1.2.46, 1.2.48, 1.2.51-1.2.56].

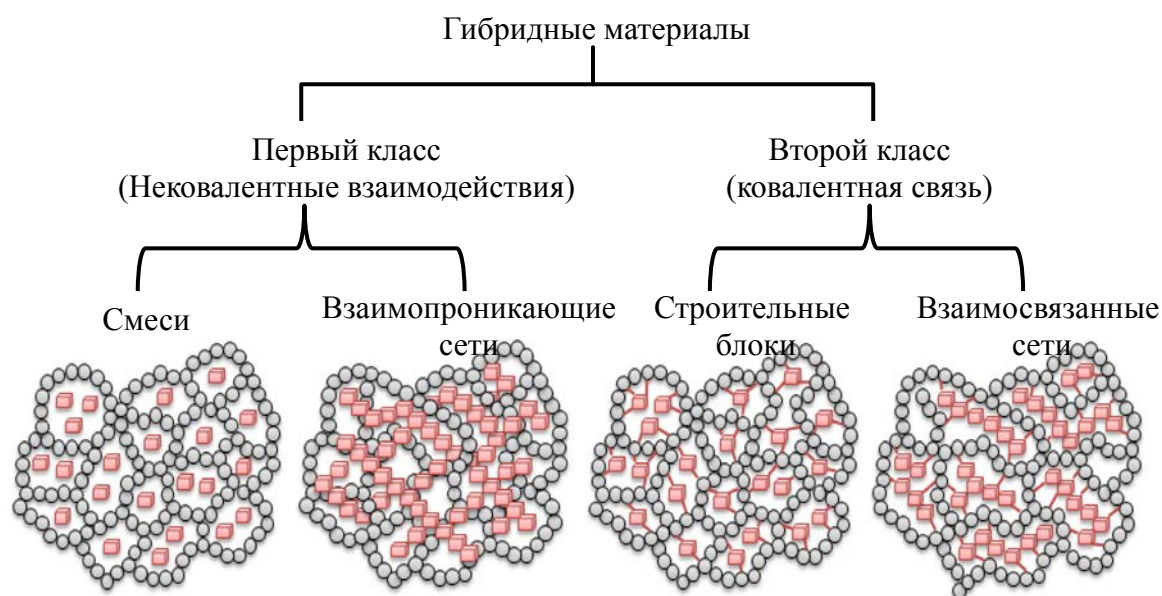


Рис. 1.2.2. Основные типы гибридных материалов

Плазменные технологии также могут быть использованы для получения гибридных материалов. Например, проведен ряд исследований, посвященных методу искрового плазменного спекания [1.2.57], который позволяет создавать керамические композиционные материалы с улучшенными физико-механическими характеристиками. Известны методы иммерсионной ионной имплантации под действием плазмы низкого давления и напыления покрытий под действием плазмы атмосферного давления, позволяющие создавать многокомпонентные материалы и покрытия, композиты «металл-гидроксиапатит», и получать полимерные материалы с внедренными в их структуру биоактивными молекулами (антибиотиками, антикоагулянтами и др.) [1.2.22, 1.2.29, 1.2.58-1.2.60].

### ***1.2.3 Приложения ЭПП к модификации полимеров***

Приложения ЭПП к биологическим и медицинским задачам посвящено лишь ограниченное количество исследований. Исследовалась функционализация пластиковых материалов из полистирола и полипропилена для культуральных работ

[1.2.61]. С помощью ЭПП кислорода на полимерных субстратах были получены медные и алюминиевые покрытия, обладающие высокой адгезией, а обработка полиэтилена в ЭПП смеси Ar/SF<sub>6</sub> приводила к образованию полимера с высокой степенью фторирования [1.2.62].

Возможность применения ЭПП для изменения строения и состава битумов и гуминовых веществ бурых углей, чистой целлюлозы целлюлозных материалов (фильтровальной и хроматографической целлюлозы, листов деловой целлюлозы), а также бумаги, древесины, торфа и льняных тканей исследовалась в работах [1.2.63-1.2.66].

В работах [1.2.67-1.2.69] были исследованы физико-химические механизмы деструкции и модификации глобулярных и фибриллярных белков и полисахаридов в ЭПП различных газов и разработаны подходы к контролированию этих процессов путем управления условиями плазмохимических реакций. Низкомолекулярные продукты, полученные при обработке в ЭПП различных газов, обладали биологической активностью. Пептиды, полученные при деструкции белка плазмы крови фибрин-мономера в ЭПП инертных газов и паров воды, ингибировали способность тромбоцитов к агрегации [1.2.68, 1.2.69], а низкомолекулярные водорастворимые продукты ЭПП-деструкции хитозана оказывали антимикробный эффект [1.2.69].

### ***1.3 Некоторые другие применения низкотемпературной плазмы в медицине***

Основными направлениями использования плазмохимических методов в медицине являются:

1) Стерилизация и деконтаминация медицинского оборудования (хирургических инструментов, катетеров, шовных и упаковочных материалов и т.д.), кожных покровов и раневых поверхностей. Например, APPJ был применен *Weltmann* и его соавторами с целью антимикробной обработки катетеров, используемых для малоинвазивных внутрисердечных электрофизиологических исследований. Они использовали ВЧ-управляемый APPJ, в котором в качестве рабочих газов использовались либо чистый аргон, либо аргон с небольшой

примесью кислорода. Авторами доказано эффективное бактерицидное действие плазменной обработки на Золотистый стафилококк [1.3.1]. Устройства, подобные плазменной игле, используются для терапии кожных офтальмологических заболеваний воспалительного характера: язвенного кератита, вызванного стафилококком, флегмоны верхнего века, протекавшей с некротическим поражением его тканей и стимулирования репаративных процессов при язвах различного происхождения и повреждении мягких тканей и слизистых оболочек [1.3.2-1.3.4]. *Mrad* с соавторами [1.3.5] было установлено, что импульсный коронный разряд, является хорошей альтернативой существующим процессам стерилизации. Высокая эффективность диэлектрического и резистивного барьерных разрядов показана в случае различных бактерий и их спор, дрожжей, жгутиковых и других микроорганизмов [1.3.6, 1.3.7-1.3.9].

2) Плазменная хирургия: разработка новых нетрадиционных способов воздействия на живые ткани организма (плазменный скальпель, плазменная игла), которые могут применяться при обработке ран и остановке кровотечения во время хирургического вмешательства, ускорения клеточной регенерации, тканевого инжиниринга. Исследования *in vivo* на мышцах и людях показали, что терапия на основе плазмы ВЧ-разряда усиливает фагоцитоз и ускоряет пролиферацию фибробластов. Эти и некоторые другие результаты, относящиеся к проблеме плазменного тканевого инжиниринга можно найти в [1.3.10-1.3.19]. Подобные исследования проводились и в России, где плазму использовали в качестве источника оксида азота (NO) для раневой терапии. Эти эксперименты стали известны как «Плазмодинамическая терапия» ран [1.3.20].

Активно изучаются возможности использования НТП для уничтожения раковых клеток, лечения злокачественных новообразований [1.3.21, 1.3.22], а также в терапии ВИЧ [1.3.23].

### 3) Плазменная стоматология

В стоматологии холодная плазма атмосферного давления предоставила новый эффективный безболезненный способ подготовки кариозных зубных полостей для лечения и восстановления дефектов, в основе которого лежит дезактивация



патогенных бактерий и обработка тканей зуба и слизистых [1.3.24]. Низкотемпературная плазма также использовалась при лечении кандидоза слизистых оболочек ротовой полости, линейной десневой эритемы и стоматита [1.3.25]. Показано, что эффективность плазменных устройств при уничтожении бактерий выше, чем при использовании для этих целей, например, УФ-стерилизации [1.3.26, 1.3.27].

Эффективность применения плазмы в стоматологической терапии и ортопедии показана при дезактивации бактерий, вызывающих кариес и стоматиты, дезинфекции корневых каналов и отбеливании зубов [1.3.28-1.3.30], а также модификации поверхностей дентальных имплантатов [1.3.31-1.3.33].

#### ***1.4 Плазмохимические механизмы модификации полимерных материалов под воздействием низкотемпературной плазмы***

Как правило, полимерные материалы характеризуются низкими значениями поверхностной энергии, плохо смачиваются растворителями, плохо склеиваются, имеют низкую адгезию к напыленным слоям металлов и т.п. Одним из наиболее перспективных и современных методов модификации поверхности полимеров является воздействие низкотемпературной плазмы, которое позволяет изменить свойства поверхностей этих материалов в широких пределах и значительно расширить области их использования. С помощью плазмохимических методов возможно получать тонкие покрытия толщиной от 100 Å до нескольких микрометров [1.2.6, 1.4.1].

Наиболее широко используется обработка полимерных биоматериалов в плазме DBD. Воздействие плазмы на поверхность полимера позволяет изменять, в основном, его контактные свойства (смачивание, адгезию к тонким слоям металла, наносимого как с помощью вакуумного распыления, так и другими методами, способность к склеиванию, адгезию используемых при печати красителей и т.п.), не влияя при этом на структуру и свойства его внутренних слоев.

Типичным примером низкотемпературной плазмы, которую использовали для травления полимеров, являющийся разряд во фторсодержащих газах, например,  $\text{CF}_4$

или в смеси  $O_2 + CF_4$ . Активными частицами, вызывающими травление полимера, являются атомы F, радикалы  $CF_3$  [1.4.2].

Окисление поверхностного слоя полимеров в плазме воздуха и кислорода, которое наблюдается для очень широкого круга полимерных материалов; оно приводит к гидрофилизации за счет образования полярных кислородсодержащих групп, существенно изменяющих энергетические свойства поверхности. Возникновение полярных групп под действием плазмы возможно и за счет разрыва связей в специфической структуре полимера, а также путем включения в его состав характерных групп или атомов из газовой фазы плазмы (например, вхождение атомов N и F в структуру полимера).

Окисление, которое может происходить также в результате обработки полимера в плазме инертных газов и последующего контакта с кислородом воздуха. В этом случае результатом вторичных реакций свободных радикалов, образующихся при действии плазмы, с кислородом воздуха являются кислородсодержащие группы [1.4.2].

Разряд в атмосфере инертных газов и воздуха может приводить к сшиванию поверхностного слоя для ряда полимерных материалов (полиэтилен высокой плотности, поливинилхлорид, полидиметилсилоксан), изменяя его диффузионные характеристики. Выход сшивок и предельная концентрация их в поверхностном слое зависят как от условий обработки так и, в большей степени, от структуры полимера [1.2.33]. Сшивание появляется созданием барьерного слоя, которое снижает диффузию на поверхности изделия токсичных низкомолекулярных продуктов, оно также увеличивает микротвёрдость и поверхностную износостойкость полимера [1.2.34] меняет мобильность полимерных цепей, что оказывает влияние на процессы адгезии и роста клеток на поверхности [1.2.35, 1.2.36, 1.4.3-1.4.6].

Изменение поверхностных характеристик материала-подложки позволяет полностью прививки очень тонких слоев полимеров различной химической природы [1.4.7-1.4.12] и получить композиты с новыми свойствами. Для обработки плазмой полимерных материалов наиболее часто используют аммиак, кислород, воздух и

водяной пар, что приводит к формированию на поверхности полимера функциональных групп, таких как  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{OH}$ , простых и сложных эфирных, лактонных и др. [1.2.25, 1.4.4, 1.4.13-1.4.15].

Образование активных свободных радикалов приводит при воздействии разряда в атмосфере инертных газов. Эти радикалы превращаются на воздухе в гидроперекисные и перекисные, а потом – в стабильные кислородсодержащие полярные группы [1.2.25].

В результате плазменная обработка сопровождается изменением свойств полимера, которые определяются состоянием его поверхности: гидрофильно-гидрофобных свойств, адгезионной и сорбционной активности, прочностных характеристик. В зависимости от условий обработки, в первую очередь - от состава плазмообразующего газа, плазменная обработка может привести как к повышению так и к снижению этих характеристик.

### ***1.5 Основные выводы по анализу современного состояния проблемы плазмохимической модификации полимеров***

Анализ доступных литературных источников, относящихся к проблематике диссертационного исследования, показал, что

- Медико-биологические приложения низкотемпературной плазмы являются интенсивно развивающейся областью исследований, причем одним из приоритетных направлений этих исследований является применение плазменных технологий для повышения биосовместимости полимерных материалов.
- Плазменная поверхностная модификация биоматериалов и изготовленных из них изделий медицинского назначения является эффективным и экономичным методом, позволяющим добиться высокой их биосовместимости и биофункциональности при сохранении ценных объемных характеристик материалов.

- Разработаны различные плазмотехнические устройства, в которых такая обработка может быть произведена. Большинство этих устройств использует холодную газоразрядную плазму различных частотных диапазонов.
- Гибридные плазмотехнические системы (плазмохимические реакторы гибридного типа), в которых газоразрядная плазма работает совместно с другими источниками ионизации (например – совместно с электронными пучками) практически не исследовались.
- Механизмы воздействия гибридной плазмы на полимерные материалы изучены недостаточно, объем доступных экспериментальных данных не позволяет построить адекватные модели такого воздействия.
- Имеется мало данных, характеризующих биологические свойства полимерных материалов, полученных в плазмохимических реакторах гибридного типа. Связь между условиями плазменной обработки (т.е. режимами работы плазмохимического реактора) со стимулированными этой обработкой эффектами повышения биосовместимости детально не исследовалась.
- Медицинские испытания *in-vitro*, *ex-vivo* и *in-vivo* материалов, полученных в плазмохимических реакторах гибридного типа, к моменту начала диссертационного исследования не проводились.

Сделанные выводы подтверждают актуальность диссертационного исследования, его целей и задач.

## ***ГЛАВА. 2 Материалы и методы исследования свойств плазменно-модифицированных полимеров***

Во второй главе представлено описание основных материалов и методов исследования свойств плазменно-модифицированных полимеров, которые использовали в настоящей диссертационной работе.

### ***2.1 Обоснование выбора полимерных материалов для модификации в ГП***

#### ***2.1.1 Полимеры, использованные для модификации в гибридной плазме***

В работе были использованы следующие органические полимеры:

1) Стоматологическая пластмасса «Villacryl H Plus» («Жермак», Италия) на основе полиметакрилата (ПММА), полученная путем горячей полимеризации. Размер модельных пластинок ПММА 2×2 см, также проводилась ГП-модификация съемных протетических конструкций, изготовленных из этого материала;

2) Силиконовая резина (силиконовый каучук), изготовленная в соответствии с ГОСТ 17133-83 («Евро Ке-микалс СПб», Россия). В работе были использованы силиконовые пластины толщиной 0,1 см, размером 2×2 см.

ПММА был выбран в качестве основного полимера для исследования, т.к. он является самым распространенным материалом для применения в клинической стоматологии, стоматологическом протезировании и челюстно-лицевой хирургии вследствие устойчивости к механическому и химическому повреждению, стабильности цветовых характеристик, апиrogenности, легкости обработки, низкой себестоимости производства, механической прочности в сочетании с хорошей эластичностью [2.1.1, 2.1.2], возможности точной подгонки протезов под анатомические особенности пациента [2.1.3, 2.1.4]. Многие другие области применения ПММА в медицине описаны в главе 1.2 (Таблица 1.2.1). Химическая формула ПММА показана на рис. 2.1.1.

Благодаря своим эксплуатационным качествам, хорошей эластичности, устойчивости к химическим воздействиям, силиконовая резина является наиболее часто используемым синтетическим полимером, применяемым в общей и сосудистой хирургии для изготовления дренажных трубок, имплантируемых

дренажных систем и стентов, катетеров, зондов, оборудования для систем искусственного или вспомогательного кровообращения. Химическая брутто-формула силиконовой резины –  $[R_2SiO]_n$ , структурная формула приведена на рис. 2.1.2.

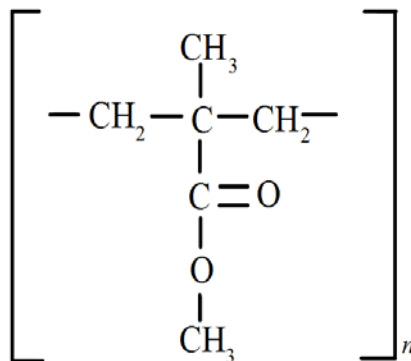


Рис. 2.1.1. Структурная формула полиметилметакрилата (ПММА)

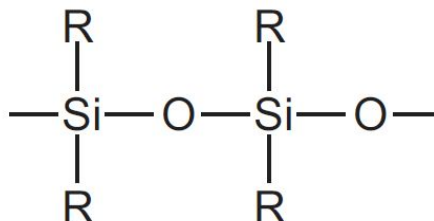


Рис. 2.1.2. Структурная формула силиконовой резины

Помимо механических характеристик полимерных материалов также крайне важна их хорошая биосовместимость со слизистой оболочкой ротовой полости (для ПММА) или гемосовместимость (для силиконовой резины). В этом случае, очень важной характеристикой являются гидрофильно-гидрофобные свойства поверхности данных материалов. Общепринято, что гидрофильные поверхности имеют контактный угол смачивания по воде менее  $90^\circ$ , а гидрофобные – более  $90^\circ$  [2.1.5]. В то же время ПММА и силиконовая резина характеризуются достаточно высокой гидрофобностью, что приводит к адсорбции на поверхности протетических конструкций белков и патогенных бактерий и снижает биосовместимость с тканями организма и кровью человека [2.1.6, 2.1.7]. Как было показано в обзоре литературы, одним из наиболее перспективных и современных методов активации, модификации и функционализации полимеров является воздействие низкотемпературной плазмы. В работе для этих целей применяли ГП.

### ***2.1.2 Характеристика поверхности полимеров, модифицированных в ГП***

Структуру поверхности полимеров после модификации в ГП исследовали следующими методами:

- Сканирующая электронная микроскопия (SEM);
- Атомно-силовая микроскопия (AFM);
- Рентгено-фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

#### *Сканирующая электронная микроскопия*

Сканирующая электронная микроскопия выполнялась с помощью микроскопа FEI Quanta 200 с системой микроанализа EDAX Trident XM4 (FEI Company, США). Исследуемые образцы помещались в камеру Quanta 200 без какой-либо предварительной подготовки. На образцах случайным образом выбирали три поля, которые фотографировали при увеличениях  $\times 300$ , 600, 2000, 3000, 6000 и 30 000. Все исследования проводили при ускоряющем напряжении 5 кВ.

#### *Атомно-силовая микроскопия*

AFM проводили с использованием атомно-силового микроскопа Solver PRO M, NT-MDT Co., Россия в контактом режиме. Сканирование осуществлялось с частотой 0.8–1.01 Гц, с разрешением  $256 \times 256$  и  $512 \times 512$  точек. Обработка изображений и статистическая обработка результатов осуществлялись в программе Nova.

#### *Рентгено-фотоэлектронная спектроскопия*

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия использовалась для элементного анализа поверхности полимера. Анализ поверхности проводился с использованием коммерческой системы РФЭС (Thermo VG scientific ESCa lab 220i-XL), оснащенной монохроматическим источником Al K $\alpha$  1486,6 эВ), полусферическим анализатором энергии электронов (угол между монохроматором и анализатором  $588^\circ$ ) и магнитной электронной линзой. Номинальный размер анализируемого поля был менее  $1 \text{ мм}^2$ . Источник рентгеновского излучения работал при мощности 150 Вт. Во всех измерениях угол рассеивания электронов от

поверхности образца составлял  $458^\circ$ . Давление в измерительной камере во время анализа составляло  $2 \times 10^{-9}$  Торр.

Обзорные сканы были получены при энергии прохода 100 эВ, в режиме большой площади линзы и разрешением по энергии 0,1 эВ, интервал сканирования - 100 мс. Спектры C1s и O1s были получены при энергии прохода 20 эВ. Выполняли от 6 до 20 сканирований с интервалом 100 мс. Анализ и обработку полученных пиков выполняли с использованием программного пакета Unifit, применяя преобразования Лоренца и Гаусса.

### ***2.1.3 Характеристика гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности полимеров, модифицированных в ГП***

#### *Измерения контактного угла смачивания*

Гидрофильность полимеров, модифицированных в ГП, была охарактеризована путем измерения статического краевого угла смачивания для дистиллированной воды ( $\theta_w$ ) методом падающей капли. Использовали оптический прибор CAM101 фирмы KSV Instruments LTD (Финляндия).

Измерения проводили при комнатной температуре и относительной влажности 45%. Каплю деионизированной воды объемом приблизительно 3 мкл помещали на образец с использованием резьбового плунжера микрошприца (Hamilton, США). Краевой угол капель на поверхности образца определяли на правой и левой стороне капли с помощью программы анализа изображений с точностью  $\pm 0,1^\circ$ . Независимые измерения проводились для 3 капель на каждой плоской подложке, а затем вычислялось среднее значения угла смачивания.

Измерения угла смачивания проводили сразу после ГП-обработки и через 24, 48 часов и 1, 2 и 3 недели, чтобы исследовать деградацию гидрофильности образцов с течением времени.

#### *Определение свободной поверхностной энергии (SFE)*

SFE вычисляли по методу Owens и Wendt [2.1.8]. В этом методе предполагается, что общая SFE ( $\gamma_{tot}$ ) формируется дисперсионной ( $\gamma_d$ ) и полярной компонентами ( $\gamma_p$ ) и может быть рассчитана как их сумма. Специальный



программный пакет, которым оснащен CAM101 позволяет рассчитать SFE, если известны краевые углы смачивания для обеих компонент. В наших исследованиях полярной компонентой являлась вода ( $\theta_w$ ), а неполярной – дийодометан ( $\theta_{DM}$ ).

#### ***2.1.4 Характеристика биологической активности поверхности полимеров, модифицированных в ГП***

Для исследования биологических свойств обработанных в гибридной плазме полимеров оценивали в МТТ-тесте пролиферативную активность фибробластов Вj-5ta, являющейся общепринятой стандартной культурой для тестирования биосовместимости материалов и препаратов (совместно с лабораторией биомедицинских материалов Института биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова).

Также совместно с кафедрой ортопедической стоматологии ФГБОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России были проведены клинические исследования биосовместимости ГП-модифицированных съемных протетических конструкций.

#### ***2.1.5 Статистический анализ***

Статистический анализ данных исследований проводили в соответствии с общепринятыми методами вариационной статистики с использованием t- критерия Стьюдента [2.1.9]. Различия между сравниваемыми величинами считались достоверными при уровнях значимости не менее 95%.

#### ***2.2 Обоснование выбора плазмообразующих сред***

В настоящей работе в качестве плазмообразующих газов использовались кислород и кислородосодержащие смеси (в большинстве экспериментов была использована смесь  $O_2/Ar$  с соотношением компонентов 1:1) (Производитель - ООО «НИИ КИМ», г. Москва, Россия), а также гексафторид серы  $SF_6$  (Производитель - ООО «Элегазовая Компания», г. Москва, Россия). Все плазмообразующие газы являлись спектрально чистыми.

Выбор данных плазмообразующих сред был обусловлен следующим:

- Известно (см. Главу 1), что модификация в плазме  $O_2$  является удобным способом для формирования на поверхности полимера разнообразных отрицательно заряженных кислородсодержащих функциональных групп путем взаимодействия активных форм кислорода с атомами углерода полимерной цепочки. Возможные пути формирования таких групп показаны на схеме (Рис. 1.2.1). Введение дополнительных группировок, несущих отрицательный заряд, приводит к повышению гидрофильности поверхности. Повышению гидрофильности поверхности в этом случае также способствует и развитие ее рельефа. Показано, что аргоновая плазма может эффективно модифицировать морфологию поверхности (т.е. осуществлять травление) за счет физического воздействия на нее тяжелых частиц аргона [2.2.1-2.2.6].
- Модификация полимеров во фторсодержащих средах, напротив, приводит к формированию новых химических групп, превращающих гидрофильный полимер в гидрофобный [2.2.7, 2.2.8].

Высокая гидрофильность полимерной поверхности обеспечивает хорошую адгезию к ней эукариотических клеток (фибробластов, эндотелиоцитов и др.) и таким образом повышает ее биосовместимость с тканями организма. В то же время, гидрофобные поверхности являются самоочищающимися и имеют пониженную адгезию к бактериальным клеткам, что снижает возникновение послеоперационного осложнения. Зачастую гидрофобные поверхности являются тромбогенными, т.к. к ним снижается адгезия белков-факторов свертывания крови и тромбоцитов. Внедренные на поверхность полимера кислородсодержащие группы сами являются реакционными центрами для связывания биологически активных органических и биоорганических соединений (лекарственных веществ, пептидов, олигосахаридов), что открывает дополнительные возможности для получения на основе плазменно-модифицированных полимеров многокомпонентных покрытий и функциональных слоев, обладающих улучшенной гемосовместимостью, антибактериальной активностью, способностью стимулировать клеточную регенерацию или целым комплексом других полезных биологических свойств.

В медицинской (в т.ч. стоматологической) практике в зависимости от клинической ситуации необходимы материалы и протезы, обладающие как гидрофильными, так и гидрофобными свойствами. Перспективными являются и материалы, имеющие «модульность» действия. Наличие в арсенале врача выбора модификации поверхности материала для изготовления будущей конструкции в зависимости от клинических требований, поддерживает концепцию персонализированной медицины, необходимость в которой более актуальной в современной медицинской практике.

Кроме того, как травление, так и окисление полимерной поверхности удаляют с нее химические и биологические загрязнения. Таким образом, в результате плазменной обработки получают чистые материалы, не нуждающиеся в дополнительной стерилизации и готовые к использованию в лабораторной практике и в клинике, что является еще одним преимуществом плазменных технологий.

## ГЛАВА. 3 Экспериментальная установка и методика проведения эксперимента

### 3.1 Конструкция гибридного плазмохимического реактора

Рис. 3.1.1 иллюстрирует общую схему плазмохимического реактора гибридного типа с коаксиальной конфигурацией электродной системы.

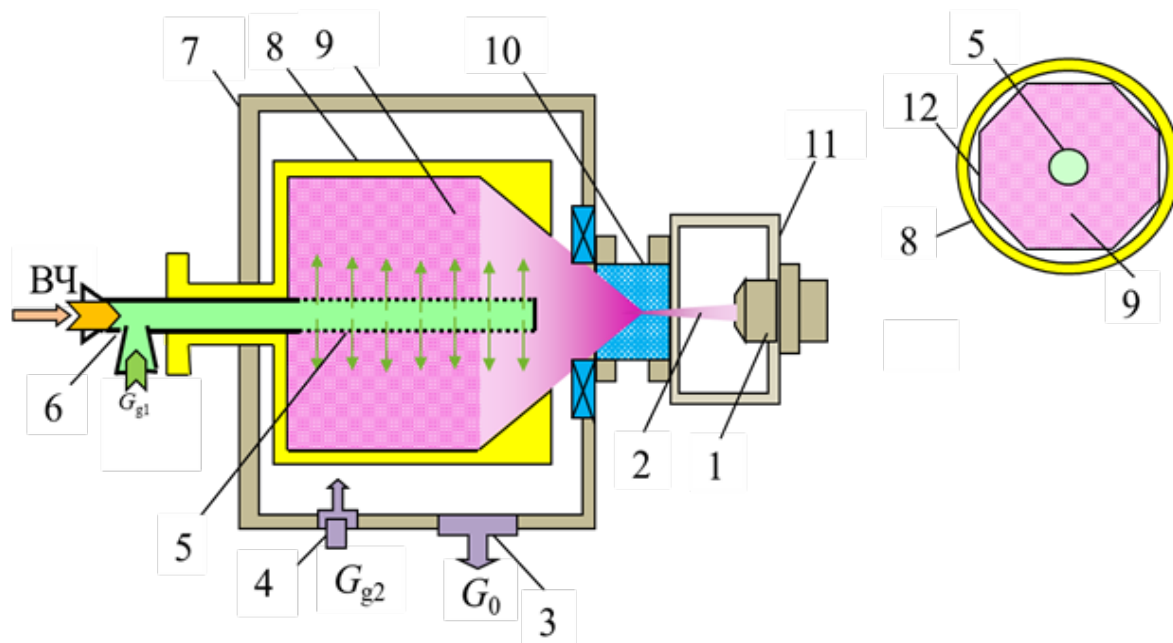


Рис. 3.1.1. Схема гибридного плазмохимического реактора (коаксиальная конфигурация): 1 – электронная пушка, 2 – ЭП, 3 – к вакуумному насосу, 4 – питатель основного газа (расход  $G_{g2}$ ), 5 – ВЧ-электрод, 6 – ВЧ-ввод совмещенный с питателем дополнительного газа (расход  $G_{g1}$ ), 7- рабочая камера, 8 – реакционная камера, 9 – ГП, 10 – выводное устройство, 11 – высоковакуумная камера, 12 – держатель образцов.

Облако гибридной плазмы 9 образуется в реакционной камере 8, размещенной внутри рабочей камеры 7. Рабочая камера имеет разъем 3 для вакуумирования и разъем 4 для подачи основного плазмообразующего газа с расходом  $G_{g2}$ . ВЧ-мощность подается на активный электрод 5 через герметичный ввод 6. Электрод 5 изготовлен из пористой металлической трубки, через которую может подаваться дополнительный газ с расходом  $G_{g1}$ , если это необходимо. Один конец реакционной камеры открыт, и через него вводится электронный пучок 2. ЭП генерируется электронной пушкой 1 внутри высоковакуумной камеры 11, а затем

транспортируется в рабочую камеру через специальное выводное устройство 10. Выводное устройство объединяется с электромагнитной системой отклонения, которая может отклонять ось ЭП в двух перпендикулярных направлениях и формировать растр. Отклоняющая система управляется программируемым контроллером (см. раздел 4.3.2, в котором описаны возможности этого контроллера).

Разработаны различные варианты гибридных реакторов с планарной конфигурацией электродной системы. Один из таких вариантов представлен на рис. 3.2.1. В нем активный ВЧ-электрод находится в торце цилиндрической реакционной камеры, а пассивный (заземленный) электрод установлен во входном сечении этой камеры, и сквозь него ЭП инжектруется в реакционный объем.

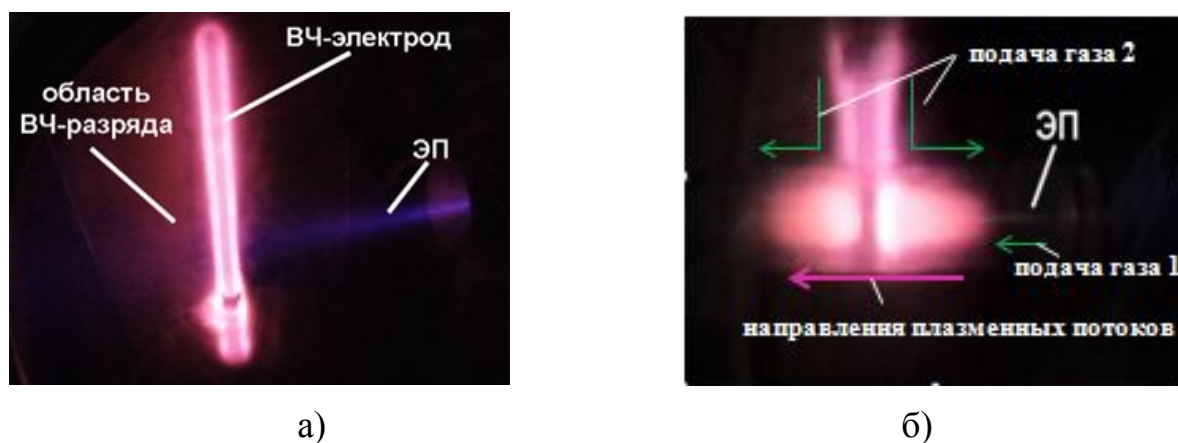


Рис. 3.1.2. Генерация ГП вблизи уединенного цилиндрического электрода: а) плазмообразующая среда – неподвижный воздух,  $P_m = 5.0$  Торр; электронный пучок –  $U = 28$  кВ,  $I_b = 5.0$  мА сканирует вдоль электрода; б) плазмообразующая среда – поток воздуха ( $P_m = 2.0$  Торр,  $w = 10$  м/с) в цилиндрическом канале диаметром 18 мм; электронный пучок –  $U = 28$  кВ,  $I_b = 5.0$  мА инжектруется вдоль оси канала.

В разработанных реакторах могут быть сформированы как неподвижные облака ГП (Рис. 3.1.2а), так и плазменные потоки (Рис. 3.1.2б), для создания которых применяются сопловые устройства различных типов. Для модификации компактных твердых образцов (например, пластинок полимеров, которые и использовались в работе) или полимерных изделий (стоматологических протезов) применяли специальные приспособления, представляющие собой кварцевые

цилиндрические контейнеры (трубки), снабженные держателями для образцов 12. Генерация ГП в такой конфигурации показана на рис. 3.1.3.



Рис. 3.1.3. Стабильный режим генерации гибридной плазмы в кварцевой трубке.  
Плазмообразующий газ – воздух.

### 3.2 Система управления плазмохимическим реактором

Гибридный пучково-плазменный реактор был разработан как автоматически управляемая система с диагностическим комплексом, отображающим данные о режимах работы реактора, основных свойствах плазмы и параметрах обработки материалов, прежде всего – о температуре в критически важных зонах реакционного объема. Реактор имеет несколько подсистем (рис. 3.2.1):

- генератор электронно-пучковой плазмы;
- генератор ВЧ-плазмы;
- система подачи газа;
- вспомогательные системы, включая вакуумные насосы, защиту от рентгеновского излучения, систему охлаждения и некоторые другие, которые на рис. 3.2.1 не показаны.

Контроллер ЭП управляет работой электронной пушки и источника высокого напряжения, поддерживая ток пучка и ускоряющее напряжение в соответствии с заданными установками. Он также поддерживает прерывистые режимы генерации ЭП с переменной длительностью импульса. Давление остаточного газа в камере высокого вакуума  $P_{hvch}$  постоянно контролируется измерителем давления, чтобы предотвратить повреждение пушки, когда это давление достигает максимально

допустимого значения (около  $10^{-5}$  Торр для используемой пушки). Давление  $P_{ВУ}$  зависит от  $G_{ВУ}$  расхода утечки газа из рабочей камеры в высоковакуумную камеру через выводное окно; эта утечка компенсируется вакуумным насосом.

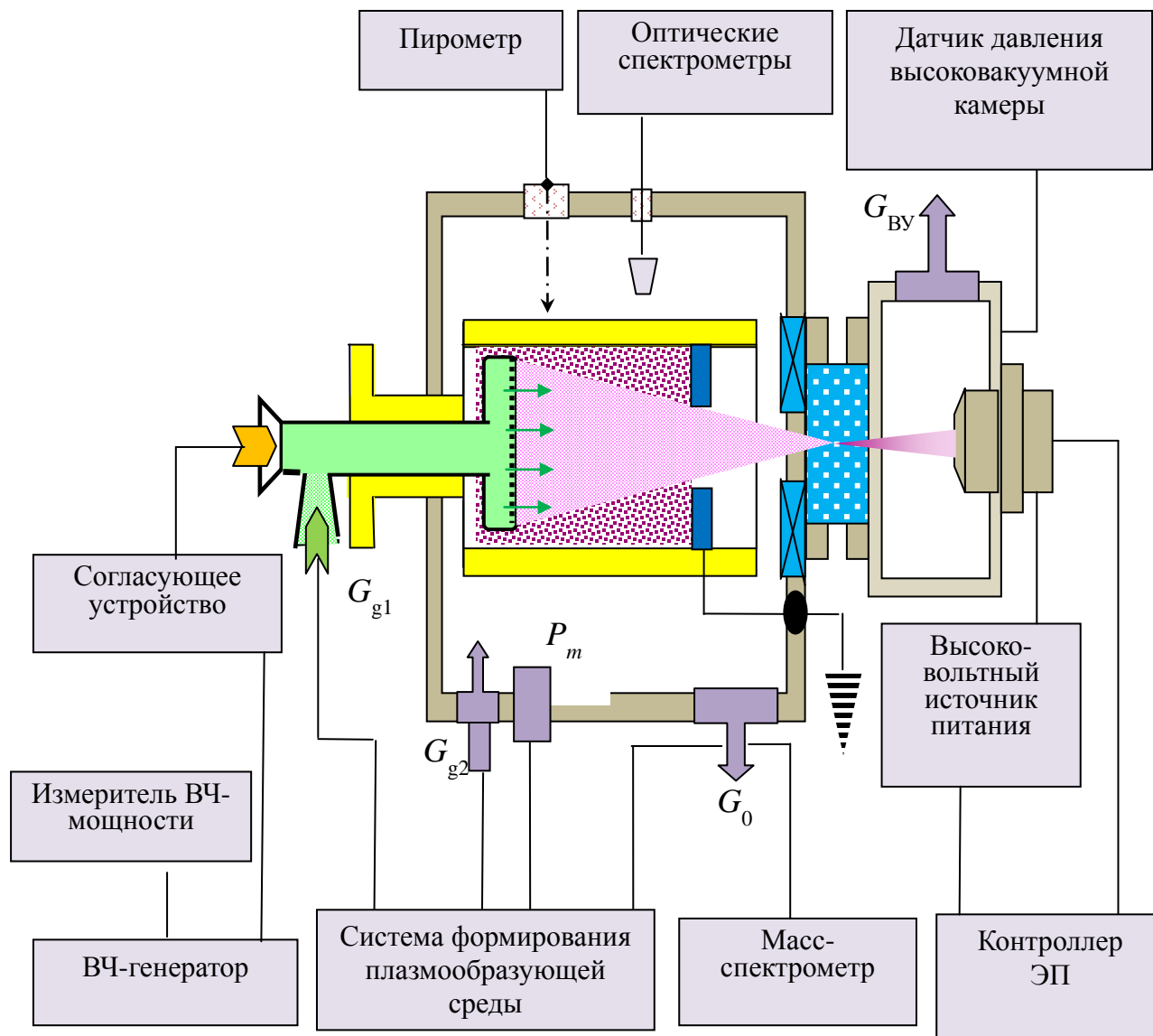


Рис. 3.2.1. Схема гибридного плазмохимического реактора (планарная конфигурация): система управления и диагностический комплекс.

ВЧ-мощность подается на активные электроды газоразрядной системы от ВЧ-генератора через согласующий блок, который минимизирует отражение мощности при любых условиях генерации плазмы, например, компенсирует изменение нагрузки, когда начинается инжекция ЭП или когда ток пучка изменяется во время эксперимента.

Основным элементом системы подачи газа является многоканальный контроллер, который управляет клапанами различных типов на вакуумных и подающих трубопроводах. Он сохраняет и отображает расходы плазмообразующих газов  $G_{g1}$  и  $G_{g2}$ , давление  $P_m$  и состояние клапана, который контролирует скорость откачки рабочей камеры  $G_0$ .

Интегральным параметром, отвечающим за кинетику процессов обработки материалов, является энерговыдел  $Q$  в газ и в материал образца, который не может быть измерен напрямую.

В проводившихся экспериментах с реакторами коаксиальной конфигурации температуры определенных точек стенки реакционной камеры (позиция 8 на рис. 3.1.1) непрерывно измерялись ИК-пирометром. При этом согласно [3.2.1] предполагалось, что, профиль установившейся температуры стенки этой камеры  $T_w(z)$  повторяет продольный профиль плотности энерговыделения  $Q(z)$ . Эксперименты показали, что пространственное распределение энерговыделения в реакционном объеме определяется комбинацией параметров, характеризующих ЭП ( $I_b$ ,  $U$ , режим сканирования) и плазмообразующую среду (полное давление  $P_m$  и ее химический состав), а также, в определенной мере, газовый разряд (мощность  $N_{RF}$ ). Влияние каждого из этих параметров следует учитывать самосогласованным образом, что требует проведения очень большого количества физических экспериментов.

С целью снижения трудоемкости экспериментальных исследований было проведено компьютерное моделирование процессов, происходящих в реакционном объеме (см. главу 4).

### **3.3 Диагностический комплекс**

Диагностический комплекс реактора обеспечивает непрерывный мониторинг температурного режима обработки. Для этого используется оптический ИК-пирометр Optris LS (Optris GmbH, Германия), включенный в систему управления установки как элемент обратной связи с контроллером электронного пучка.



Состав плазмообразующего газа (или смеси газов) контролируется масс-спектрометрической системой HALO 201-RC (Hiden Analytical, Великобритания), а при отработке технологических регламентов используются оптические спектрометры УФ-, видимого и ИК-диапазонов AvaSpec-2048-2 и AvaSpec-NIR256-1.7 (Avantes, Нидерланды). Коллимационная линза, которой снабжен оптоволоконный кабель оптических спектрометров, может быть сфокусирована в заданную точку реакционного объема, что позволяет получить информацию о процессах, протекающих в различных его зонах (см. таблицу 4.1.1).

### Оптическая спектроскопия

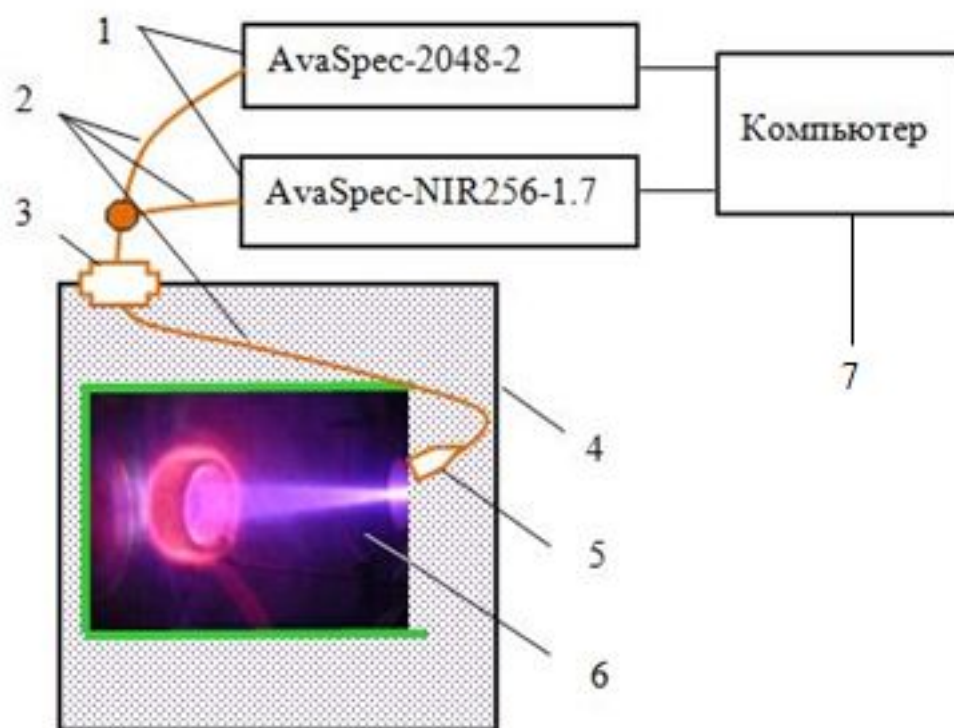


Рис.3.3.1. Система эмиссионной спектроскопии: 1 – спектрометры, 2 – оптоволоконные кабели, 3 – оптоволоконная шайба, 4 – рабочая камера, 5 – коллимационная линза, 6 – реакционная камера

Схема измерения интенсивности излучения с помощью спектрометра показана на рис. 3.3.1. При инъекции ЭП в реакционной камере 6 формируется область плазмы, излучение которой попадает в световод 3. Через световод излучение

плазменного объема попадает на вход спектрометра 1. Спектры излучения плазмы регистрируются и обрабатываются компьютером 7.

Для регистрирования спектров излучения и поглощения плазмы использовалась система эмиссионной спектроскопии, состоящая из двух спектрометров, а именно AvaSpec-2048-2 и AvaSpec-NIR256-1.7. С использованием этих двух спектрометров можем регистрировать спектры в диапазоне 350-1600 нм. Спектры дальнего ультрафиолетового и видимого диапазонов регистрировались спектрометром первого типа, второй спектрометр применялся для регистрации спектров ближнего инфракрасного диапазона.

Оптоволоконный кабель 2 FC-UV(IR)400-1(2)-ME и оптоволоконная шайба 3 UV(IR) 400 мкм обеспечивали вывод излучения из рабочей камеры для всего диапазона длин волн 350-1600 нм. Коллимационная линза 5 может быть ориентирована на различные зоны плазменного облака, собирая излучение плазмы на торце оптоволоконка.

#### Система масс-спектрометрии

Система контроля состава плазмообразующей среды предназначена для мониторинга компонентного состава газа в рабочей камере в реальном времени. Основным элементом этой системы является масс-спектрометр HALO 201-RC, который регистрирует элементы от 1 до 200 атомных единиц массы (а.е.м). Ее общий вид показан на рис. 3.3.2.

Давление, при котором может работать масс-спектрометр 1, не превышает  $1 \times 10^{-4}$  Торр. Оно обеспечивается вакуумным откачным постом 2 HiCube 80 Eco, в состав которого входят турбомолекулярный и механический насосы. Поскольку при проведении экспериментов давление в рабочей камере находится в диапазоне 0,1-20 Торр, требуется специальное дроссельное устройство 3, которое понижает это давление до величины, необходимой для работы масс-спектрометра 1. Для уменьшения количества водяного пара в анализируемой газовой среде в магистрали, соединяющей рабочую камеру с масс-спектрометром 1, установлен Пельтье-холодильник 5. Непрерывные измерения давления осуществляются баратроном 4 в откачном посту 2 с функцией обратной связи.

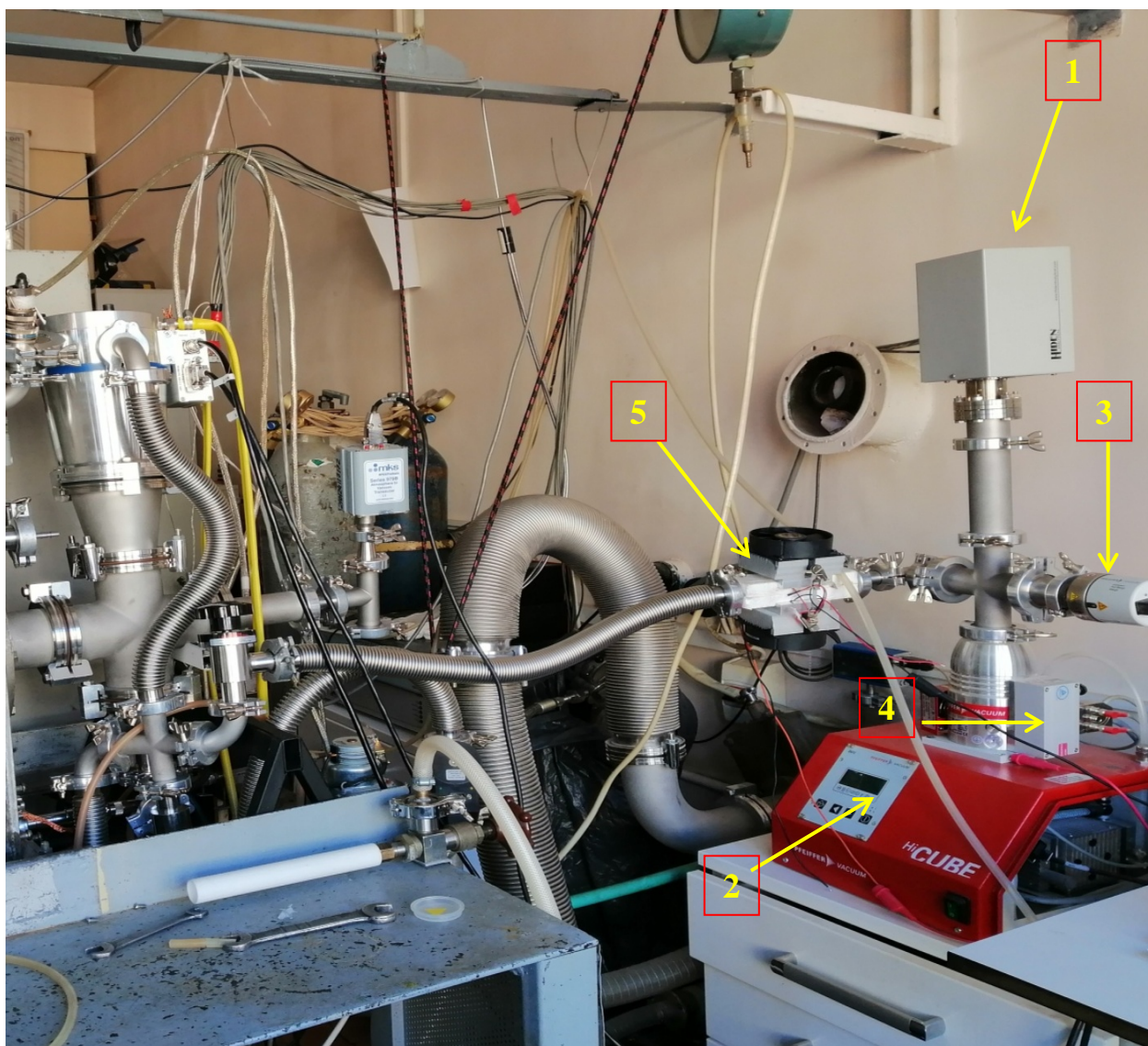


Рис. 3.3.2. Общий вид установки масс-спектрометрия: 1 – масс-спектрометр, 2 – откачной пост, 3 – дроссельное устройство, 4 – баратрон, 5 – холодильник

### ***3.4 Порядок проведения экспериментов***

#### ***3.4.1. Подготовка экспериментальной установки к работе***

1. Включается система охлаждения установки.
2. Включаются форвакуумные насосы. Производится предварительная откачка высоковакуумной камеры и рабочего объема масс-спектрометра.
3. По достижении требуемых давлений включаются высоковакуумные насосы высоковакуумной камеры и рабочего объема масс-спектрометра. Производится вакуумирование высоковакуумной камеры и рабочего объема масс-спектрометра до требуемых давлений.

4. Включается аппаратура системы регулирования и поддержания давления плазмообразующей среды в рабочей камере. Подается питание на электроклапаны этой системы.
5. Включается аппаратура диагностического комплекса.
6. Включается высоковольтный источник питания электронной пушки. Приводится в рабочее состояние компьютер блока управления электронным пучком.
7. Включается питание электромагнитных линз систем фокусировки и отклонения пучка электронной пушки.
8. Включается контроллер сканирования ЭП в рабочей камере, который в дальнейшем остается включенным.

### ***3.4.2. Включение установки***

1. Производится откачка рабочей камеры до давления  $10^{-2}$ Торр.
2. Включается блок управления электронным пучком. С помощью приборов, расположенных на сенсорной панели блока управления электронным пучком предустанавливается ускоряющее напряжение электронной пушки и ток накала катода пушки. Управляющее напряжение пушки устанавливается на значение, обеспечивающее полное запирающее напряжение пушки.
3. Открывается вакуумный затвор выводного окна.
4. Включается электронный пучок. Ток пучка устанавливается минимально возможным для устойчивой работы пушки.
5. С помощью систем фокусировки и отклонения ЭП электронной пушки добиваются максимального прохождения ЭП из высоковакуумной камеры в рабочую камеру установки.
6. Производится настройка контроллера электронного пучка для получения необходимого раstra.
7. Электронный пучок выключается. Вакуумный затвор выводного окна закрывается. Рабочая камера заполняется воздухом до атмосферного давления.

### ***3.4.3. Проведение эксперимента***

1. В рабочую камеру надлежащим образом устанавливается реакционная камера и необходимые дополнительные элементы внутренней оснастки.
2. В реакционную камеру загружаются образцы, подлежащие обработке.
3. Производится откачка рабочей камеры до давления  $10^{-2}$  Торр. С целью обезгаживания рабочая камера выдерживается под этим явлением в течение не менее 30 минут при непрерывной форвакуумной откачке.
4. С помощью системы регулирования и поддержания давления плазмообразующей среды рабочая камера заполняется плазмообразующей средой с требуемым компонентным составом и под требуемым давлением.
5. Открывается вакуумный затвор выводного окна.
6. Включается ВЧ-генератор и согласующее устройство. С помощью органов управления ВЧ-генератора устанавливается требуемая мощность, подаваемая на активный ВЧ-электрод.
7. С помощью сенсорной панели блока управления электронным пучком устанавливается требуемая величина тока пучка.
8. По форме и положению плазменного облака визуально контролируется правильность настроек электромагнитных линз электронной пушки, равномерность горения ВЧ-разряда, а также форма, размеры раstra и положение раstra, формируемого контроллером электронного пучка.
9. Включается таймер длительности обработки. В процессе обработки непрерывно измеряется температура стенки реакционной камеры, и осуществляется регулировка тока электронного пучка (в ручном режиме или автоматически), а также контролируется состав плазмообразующей среды. Снимаются спектры излучения плазменного объема (если это предусмотрено программой эксперимента).
10. По окончании обработки электронный пучок и ВЧ-генератор выключаются. Вакуумный затвор выводного окна закрывается.

#### ***3.4.4. Завершающие процедуры***

1. Рабочая камера выдерживается под рабочим давлением плазмообразующей среды до полного остывания реакционной камеры.
2. Рабочая камера заполняется воздухом, после чего открывается.
3. Обработанные образцы извлекаются из реакционной камеры и помещаются в специальные контейнеры для транспортировки и хранения.
4. Все системы экспериментальной установки отключаются. После остывания всех нагретых элементов и узлов экспериментальной установки (электронная пушка, высоковакуумный насос, выводное окно, ВЧ-генератор и др.) выключается система охлаждения.

## **ГЛАВА. 4 Компьютерное моделирование процессов, происходящих в реакционном объеме гибридного плазмохимического реактора**

В этой главе представлены результаты вычислительных экспериментов, в которых моделировались процессы, происходящие в ГП, генерируемой внутри цилиндрического контейнера. Вычислительные эксперименты позволили предварительно найти оптимальные режимы пучково-плазменной обработки изделий с учетом процессов, протекающих и в свободном плазменном объеме, и слое приповерхностной плазмы (Таблица 4.4.1).

### **4.1 Физико-химическая модель процессов, протекающих в реакционной зоне плазмохимического реактора**

Основная задача компьютерного моделирования обработки материалов состояла в том, чтобы рассчитать температурные распределения на поверхности образца во время обработки, определить состав плазмы вблизи поверхности образца и рассчитать потоки частиц, падающих на эту поверхность. Этих данных достаточно, чтобы описать возможные механизмы обработки материалов в плазме и предсказать ее результат. Входные параметры для моделирования:

- характеристики электронного пучка (начальная энергия электронов  $E_{b0}$ , ток пучка на входе в окно инъекции  $I_b$ , начальный угол расходимости пучка  $\theta_0$ );
- химический состав плазмообразующего газа, давление газа  $P_m$ , начальная температура газа  $T_{g0}$ ;
- характеристики обрабатываемого материала (плотность  $\rho$ , атомный номер  $Z$ , коэффициент теплопередачи  $\lambda$ );
- некоторые геометрические параметры (форма и размеры образца, характерное расстояние между окном впрыска и поверхностью образца).

Для моделирования ГП пространственное распределение электрического поля в газовом разряде должно быть предварительно рассчитано и использовано в качестве заданного условия.

Работа коаксиального плазмохимического реактора (рис. 3.3.1) была смоделирована при условии, что пространственное распределение электрического

поля в газовом разряде известно. Нагрев газа и образца из-за рассеивания ВЧ энергии не учитывался (см. таблицу 4.1.1).

Таблица 4.1.1. Физические и химические процессы в реакционной зоне плазмохимического реактора гибридного типа

Процессы, рассматриваемые в рамках использованной модели	Процессы, которые не учитывались
1. Упругое и неупругое рассеяние электронного пучка в газе	1. Поглощение оптического излучения плазмой
2. Элементарные процессы в плазме и плазмохимические реакции в соответствии с выбранной кинетической моделью	2. Истинно-вторичная электронная эмиссия с поверхности твердого тела
3. Нагрев газа	3. Реактивное распыление материала
4. Диффузия нейтральных частиц плазмы	4. Фазовые переходы в твердом теле
5. Амбиполярная диффузия заряженных частиц плазмы	5. Прямое модифицирующее действие тепловых электронов на материал
6. Упругое и неупругое отражение быстрых электронов от поверхности твердого тела	6. Генерация УФ-излучения
7. Поглощение электронов твердым телом	7. Зажигание пучково-плазменного разряда
8. Нагрев твердого тела	
9. Теплопередача в объеме твердого тела	
10. Теплообмен между твердым телом и окружающим его газом (плазмой)	
11. Генерация тормозного излучения	
12. Электростатическая зарядка твердого тела	
13. Плазменно-стимулированные химические реакции на поверхности твердого тела	

В таблице 4.1.1 перечислены физические и химические процессы в реакционной зоне плазмохимического реактора гибридного типа. В левом столбце таблицы сведены все процессы, которые рассматриваются в рамках предлагаемой



модели; в правом столбце этой таблицы перечислены процессы, которые в этой модели не учитываются, так как они не характерны для материалов, использовавшихся в настоящей работе, и для исследовавшихся режимов их обработки.

#### **4.2 Методика компьютерного моделирования**

Расчеты были выполнены с помощью программных продуктов «Doze» и «MolKin», которые разработаны С.Л. Лысенко [4.1.1]. При этом были:

- рассчитана температура образца;
- рассчитано пространственное распределение энергосвечения  $Q$  в реакционной зоне;
- рассчитаны концентрации и потоки частиц плазмы, подающих на поверхность образца;
- изучены возможности управления температурой образца и потоками частиц посредством регулирования параметров генерации плазмы.

Для расчета пространственного распределения энергосвечения  $Q(z,r)$  в реакционной зоне методом Монте-Карло моделировали движение электронов в совокупности с моделью непрерывного замедления. Используемый метод моделирования описывает торможение электронов и в газе, и в образце уравнением Бете-Блоха.

$$\frac{dE}{dl} = -\frac{2\pi N_A Zg}{AE} \ln \frac{bE}{\hat{I}}$$

где  $dE/dl$  – удельные потери энергии на длине пути  $l$ ,  $N_A$  – число Авогадро;  $Z$  – заряд ядра атомов тормозящей среды,  $A$  – атомный номер,  $\hat{I}$  – средняя энергия возбуждения атома; множитель  $b = 1,166$ .

Энергия пучка, выделяющаяся в плазмообразующем газе при неупругих столкновениях электронов с молекулами газа, расходуется на их ионизацию и возбуждение с возможной последующей диссоциацией (если молекулы состоят из более, чем одного атома) и может быть вычислена как:

$$Q = -\frac{dE}{dl} \frac{j_b}{eU_i},$$

где  $j_b$  – плотность тока пучка,  $dE/dl$  – эффективное торможение электронов, которое можно найти из соотношения Бете-Блоха, а  $U_i$  – энергия рождения электрон-ионной пары (эВ).  $U_i$  учитывает ионизацию и возбуждение молекул газа как первичными электронами ЭП, так и энергичными вторичными электронами, генерируемыми в плазме.

Концентрации и потоки химически активных частиц в реакционном объеме гибридной плазмы рассчитывались на основе выбранных кинетических схем плазмохимических реакций для кислорода, предложенных Н.Л. Александровым [4.1.2].

Таблица. 4.2.1. Простейшая кинетическая схема, использованная для расчета концентрации нейтральных компонент плазмы кислорода.

Реакция	Энергия (eV (*)) или Константа скорости ( $\text{см}^3 \times \text{с}^{-1}$ или $\text{см}^6 \times \text{с}^{-1}$ (**))
$e_b + O_2 \rightarrow e_b + O + O$	20.2 (*)
$e_b + O_2 \rightarrow e_b + O_2(a)$	23.1 (*)
$O + 2O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	$6.9 \times 10^{-34} (300/T_g)^{1.25}$ (**)
$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	$2 \times 10^{-11} \exp(-2300/T_g)$
$O + O + O_2 \rightarrow 2O_2$	$6.7 \times 10^{-33} (300/T_g)^{0.63}$ (**)
$O_3 + O_2 \rightarrow O + 2O_2$	$1.65 \times 10^{-9} \exp(-11400/T_g)$

Простейшая кинетическая схема плазмы кислорода, которая использовалась для количественной оценки потоков нейтральных частиц, падающих на поверхность образцов, приведена в таблице 4.2.1. Более сложные схемы с участием 12 компонентов плазмы ( $O_2$ ,  $O$ ,  $O_3$ ,  $O_2(a)$ ,  $O^+$ ,  $O_2^+$ ,  $O_4^+$ ,  $O^-$ ,  $O_2^-$ ,  $O_3^-$ ,  $O_4^-$ , а также электроны) с числом реакций 39 были также протестированы в предварительных вычислительных экспериментах. Оказалось, что результаты расчетов потоков частиц по полной кинетической модели отличаются от результатов расчетов по

упрощенной модели, не более чем на 20%, но сами расчеты требуют на порядок большего времени машинного счета.

Для расчета потоков  $q_j$  нейтральных частиц плазмы  $j$ -типа, падающих на поверхность образца, использовали следующее соотношение:

$$q_j = \frac{V_j \cdot n_j}{4}; V_j = \sqrt{\frac{8kT_j}{\pi \cdot m_j}},$$

где  $n_j$  – концентрации частиц плазмы вблизи поверхности образца,  $V_j$  – их тепловая скорость,  $m_j$  и  $T_j$  – масса и температура частиц соответственно,  $k$  – постоянная Больцмана. Таким образом, расчет  $q_j$  сводился к вычислению значений  $n_j$  и  $T_j$  – значений вблизи поверхности образца. Предполагалось, что  $T_j = T_w = T_m$ , где  $T_m$  – температура газа, а  $T_w$  – температура поверхности образца.

Коэффициент диффузии для нейтральных частиц кислородной ГП рассчитывался по следующему соотношению как функцию температуры газа  $T_m$  и давления  $P_m$ :

$$D = a \frac{T_m^{3/2}}{P_m}; a = \left[ \frac{cm^2 \cdot Torr}{s \cdot K^{3/2}} \right],$$

где  $a$  постоянная;  $a$  = равная 0,45; 0,03 и 0,025 для атомарного кислорода, молекулярного возбужденного кислорода и озона соответственно.

Диффузия заряженных частиц кислорода считалась амбиполярной и рассчитывалась по следующему соотношению:

$$D_A = \frac{1}{3} \frac{v_{Te}^2}{v_{im}}$$

Коэффициент амбиполярной диффузии  $D_A$  определяется температурой электронов  $v_{Te}^2$  и частотой столкновений ионов с атомами  $v_{im}$ .

### **4.3 Управление температурой поверхности образца и потоками активных частиц плазмы**

На рис. 4.3.1 представлены результаты компьютерного моделирования – функции  $T_w(z)$ , профиля энерговклада (скорости ионизации кислорода)  $Q$ , а также потоков атомарного ( $q_O$ ) и синглетного ( $q_{O2(a)}$ ) кислорода и озона ( $q_{O3}$ ), падающих на

внутреннюю поверхность кварцевой трубы. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что:

1. Температура стенки кварцевой трубы  $T_w$ , в которой происходит модификация полимерных образцов, и потоки частиц, падающие на стенку этой трубы, не постоянны вдоль оси  $z$ , и, следовательно, однородность обработки материалов не гарантируется.
2. Положение максимумов потоков атомарного и синглетного кислорода, падающих на поверхность образца, не обязательно совпадает с положением максимума функции температуры. Этот факт объясняется тем, что концентрации практически всех активных частиц плазмы зависят от температуры, однако эти температурные зависимости различны для разных частиц.

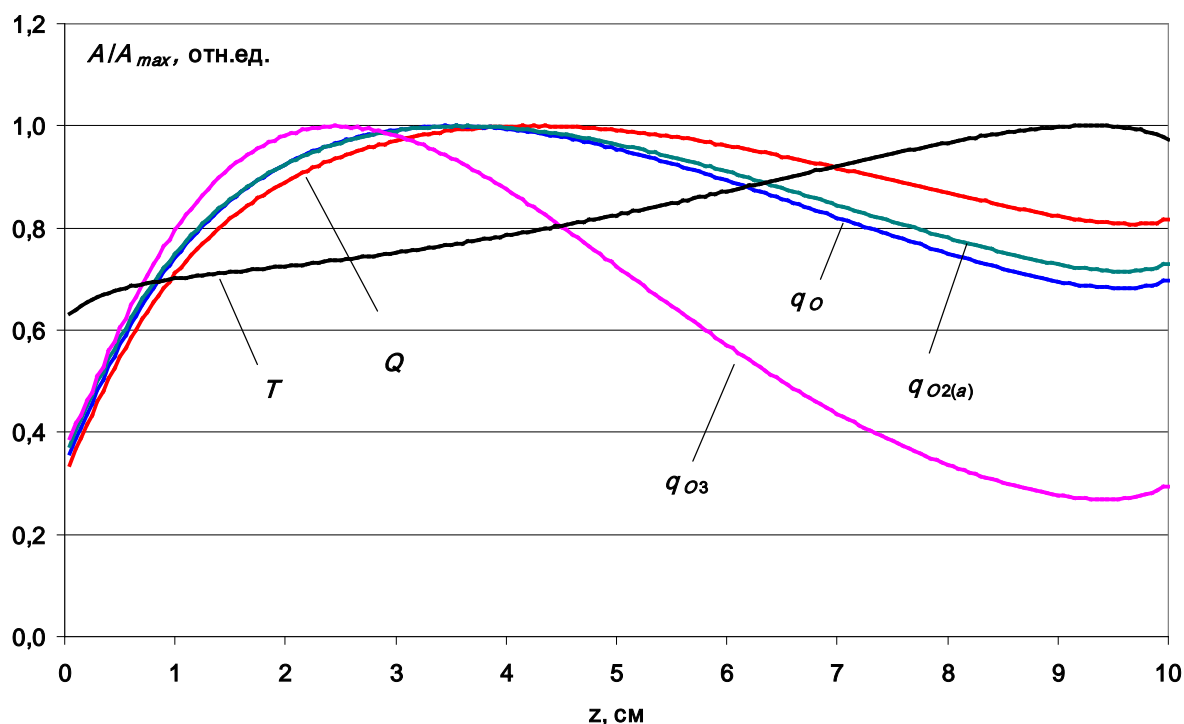


Рис. 4.3.1. Положения максимумов: энерговклада ( $Q$ ), потоков частиц атомарного кислорода  $q_O(z)$ , синглетного кислорода  $q_{O2(a)}(z)$ , озона  $q_{O3}$  и температуры  $T_w(z)$  внутренней поверхности трубы. Плазмообразующий газ –  $O_2$ ,  $P_m = 1$  Торр,  $I_b = 10$  мА,  $E_{b0} = 30$  кэВ.  $A_{max}$  – максимумы перечисленных величин.

Чтобы обеспечить однородность обработки поверхности образцов необходимо добиться того, чтобы температуры всех точек поверхности были одинаковыми. Потоки активных частиц плазмы также должны быть одинаковыми по всей поверхности. Для решения поставленных задач были предложены два способа, которые подробно рассмотрены в разделах 4.3.1 и 4.3.2.

#### **4.3.1. Управление посредством регулирования давления в реакционном объеме**

Рис. 4.3.2 показывает, что одним из способов управления пространственным распределением энерговклада является варьирование давления плазмообразующего газа  $P_m$ . Согласно расчетам таким способом можно выровнять профиль  $Q(z)$  лишь частично, и полной равномерности распределения  $Q(z)$  достичь не удастся. Моделирование показало, что продольные профили энерговклада и потоков частиц плазмы, падающих на стенку трубы, а также продольный профиль температуры стенки трубы  $T_w(z)$ , имеют максимумы, причем местоположение этого максимума на оси  $z$  зависит от  $P_m$ . Повышение давления сдвигает максимум в сторону малых  $z$ , т.е. в направлении выводного окна, а при уменьшении  $P_m$  максимум смещается к дальнему от ВУ концу трубы.

На Рис. 4.3.2 в качестве примера приведены результаты расчета относительной величины  $Q/Q_{\max}$  как функции  $P_m$  в различных сечениях трубы. Абсолютные значения энерговклада и всех перечисленных выше величин (и в максимуме, и в других сечениях) также зависят от давления. Влияние давления газа на режим работы плазмохимического реактора наиболее наглядно демонстрирует функция  $T_w(z)$ , рассчитанная для различных  $P_m$ . Поскольку температура стенки трубы, в отличие от энерговклада, может быть измерена экспериментально, именно функцию  $T_w(z)$ , можно использовать для верификации метода компьютерного моделирования (см. раздел 4.4. и Рис. 4.4.1).

Таким образом, выбирая давление  $P_m$ , можно регулировать абсолютную температуру обработки материалов, но, как и в случае зависимости  $Q(z)$ , однородность условий обработки во всей зоне реакции при этом не достигается. Кроме того, управлять давлением в рабочей камере получается достаточно медленно, так как система поддержания давления инерционна, а объем рабочей

камеры велик ( $\approx 0,1 \text{ м}^3$ ). Практически безинерционно можно управлять продольными профилями энерговыведения  $Q(z)$  и потоков частиц  $q_j(z)$  можно с помощью варьирования начального угла расходимости ЭП на выходе из ВУ. Этот способ рассматривается в следующем разделе.

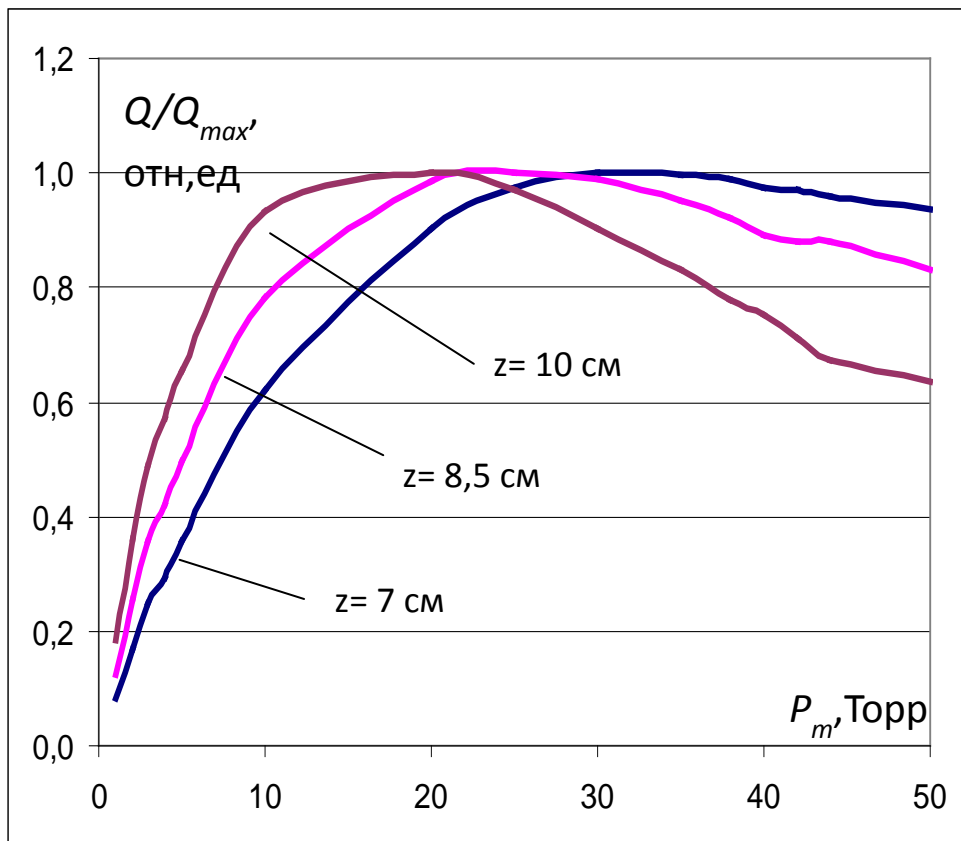


Рис. 4.3.2. Влияние давления газа  $P_m$  на аксиальное распределение энерговклада  $Q$  (а) и продольный профиль температуры стенки реактора  $T_w$  для разных давлений плазмообразующего газа  $P_m = 5$  Торр. Плазма генерируется внутри коаксиального реактора диаметром 22 мм с помощью ЭП ( $I_b = 9 \text{ мА}$ ,  $U = 25 \text{ кВ}$ ).

Плазмообразующий газ – аргон.

### 4.3.2. Управление регулированием начального угла расходимости электронного пучка

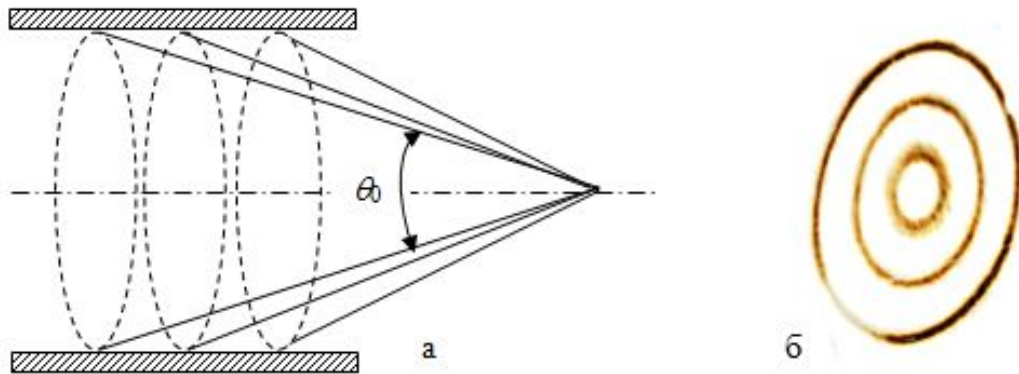


Рис. 4.3.3. Управление плотностью энерговыделения ЭП варьированием угла начальной расходимости ЭП  $\theta_0$ : а – принцип выравнивания плотности энерговыделения; б – растр в виде концентрических окружностей (фото).

Как упоминалось в разделе 3.1, выводное окно снабжено электромагнитной отклоняющей системой, которая отклоняет ось ЭП, инжектированного в рабочую камеру реактора, по двум взаимно перпендикулярным направлениям. Катушки этой системы питаются от программируемого контроллера Sycon EBS-530 (США). Контроллер обеспечивает формирование растров различной формы, например системы концентрических окружностей или эллипсов (см. Рис. 4.3.3). Это означает, что на выходе из ВУ пучок фактически становится коническим. Контроллер управляет углом при вершине этого конуса  $\theta_0$ , причем практически безинерционно.

Рис. 4.3.4 и рис. 4.3.5 показывают, что при прочих равных условиях, чем больше начальный угол расходимости ЭП  $\theta_0$ , тем ближе к переднему концу трубы расположены максимумы функций  $Q(z)$  и  $T_w(z)$ . Таким образом, задавая определенный алгоритм изменения угла начальной расходимости пучка, можно обеспечить равномерность обработки образцов. На практике для этого оказалось достаточным изменять  $\theta_0$  от нуля 10 градусов с частотой порядка 1 Гц, хотя контроллер обеспечивает значительно большие углы отклонения пучка и более высокие частоты регулировки  $\theta_0$ . Это открывает возможность применить рассматриваемый способ управления энерговыделением для реакционных камер различной геометрии и различных размеров.

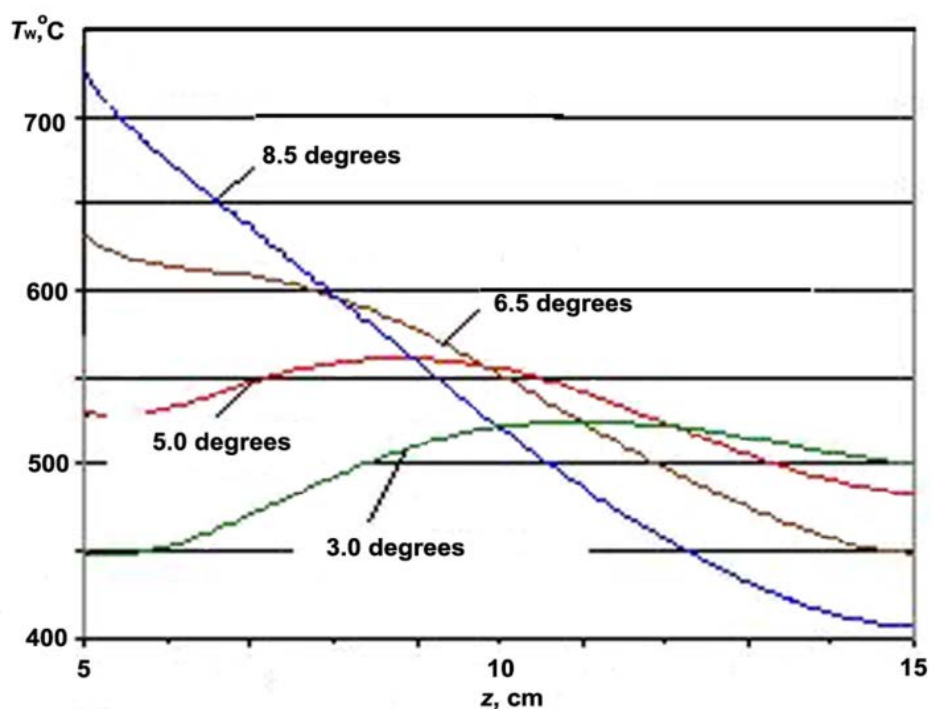


Рис. 4.3.4. Зависимость продольного распределения температуры внутренней поверхности корпуса коаксиального реактора от угла начальной расходимости ЭП  $\theta_0$ . Плазмообразующий газ – кислород,  $P_m = 5$  Торр,  $I_b = 10$  мА,  $E_{b0} = 30$  кэВ

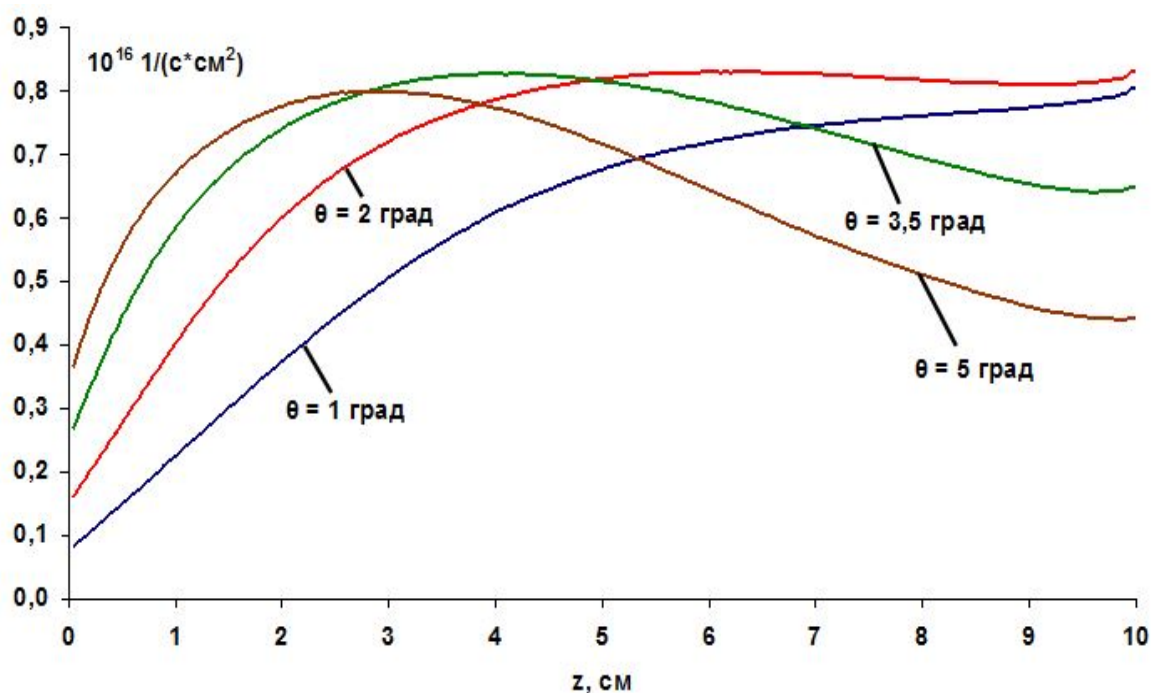


Рис. 4.3.5. Зависимость продольного распределения потоков атомарного кислорода на внутренней поверхности корпуса коаксиального реактора от угла начальной расходимости ЭП  $\theta_0$ . Плазмообразующий газ – кислород,  $P_m = 1$  Торр,  $I_b = 10$  мА,  $E_{b0} = 30$  кэВ



К сожалению, нам не удалось применить использованный нами метод компьютерного моделирования для режимов с изменяющимся во времени углом  $\theta_0$ . Для отработки таких режимов проводились физические эксперименты, в которых измерялись температуры различных точек стенки реакционной камеры, т.е. исследовались функция  $T_w(z)$  для реакторов коаксиальной конфигурации и функция  $T_w(r)$  для реакторов планарной конфигурации. Во втором случае измерялось радиальное распределение температуры на торце реакционной камеры. Такая камера изображена на Рис. 3.2.1.

#### **4.4 Верификация результатов компьютерного моделирования**

Физические эксперименты по измерению распределения температуры по поверхности реакционных камер проводились на их моделях, изготовленных из титанового сплава ВТ1-00, теплофизические свойства хорошо известны:

- Трубчатая камера, вдоль оси которой инжектируется ЭП;
- Диск, плоскость которого перпендикулярна оси инъекции ЭП.

Термопарами измерялись температуры вдоль образующей цилиндра (трубчатая камера) и по радиусу диска.

Измеренные значения установившихся температур сравнивались их расчетными значениями. Для расчета температуры совместно с программным пакетом MolSim использовался дополнительный модуль, который рассчитывал поле температуры в твердом теле, на поверхность которого падает тепловой поток из плазменного облака. Профиль этого теплового потока определяется профилем энерговыделения ЭП, падающего на поверхность цилиндра или диска.

Задача теплопроводности решалась в следующих предположениях:

- Толщина диска или стенки трубы много меньше их характерных размеров.
- Теплообмен между твердым телом и окружающим газом происходит только за счет теплопроводности газа. Лучистым теплообменом пренебрегали.
- Вся энергия электронов, выделяющаяся в неупругих процессах, превращается в тепло. Плазменные процессы, сопровождающиеся генерацией излучения, не рассматривались.

- Тепловой поток от ВЧ-поля мал по сравнению с тепловым потоком, создаваемым электронным пучком.

Некоторые результаты сравнения данных для функции  $T_w(z)$  для модельной цилиндрической камеры представлены на Рис. 4.4.1. Рисунок показывает, что метод моделирования, который мы использовали, качественно правильно описывает энерговыделение в реакционном объеме для случая фиксированного  $\theta_0$ . Удовлетворительное количественное совпадения экспериментальных и расчетных данных было достигнуто для:

- Цилиндрических реакционных камер с большим отношением длины к диаметру;
- Реакционных камер с плоским электродом в виде диска, если его диаметр много больше поперечного размера плазменного облака.

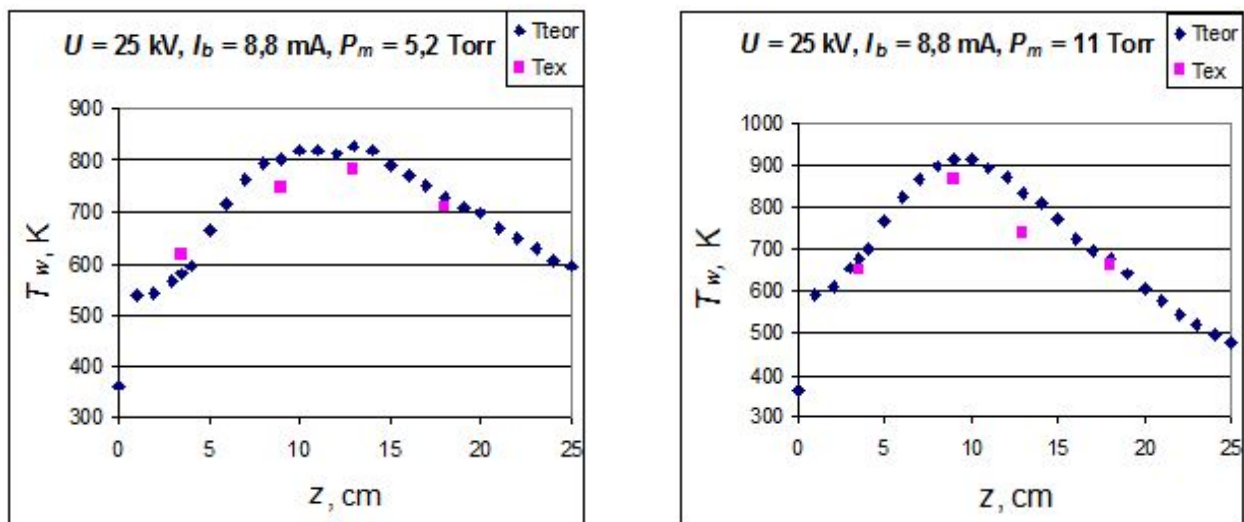


Рис. 4.4.1. Верификация результатов компьютерного моделирования: сравнение рассчитанных и измеренных значений температуры стенки реактора  $T_w$  для давлений плазмообразующего газа  $P_m = 5$  и 11 Торр. Плазма аргона генерируется внутри металлического (титановый сплав ВТ1-00) коаксиального реактора диаметром 22 мм электронным пучком с  $I_b = 9$  mA,  $U = 25$  кВ.

Расчет функции  $T_w(z)$  для режимов со сканированием ЭП за счет изменения  $\theta_0$  не проводился, так как он требует усложнения задачи теплопроводности и учета процессов распада плазмы. Для отработки таких режимов мы использовали

результаты физических экспериментов, которые подтвердили возможность получить достаточно равномерные профили  $T_w(z)$  и  $T_w(r)$ .

Оптическое излучение плазменного объема также дает полезную информацию об его геометрии и о пространственном распределении энерговыделения в реакционном объеме (см. главу 5).

## ГЛАВА. 5 Экспериментальное исследование процессов, протекающих в реакционном объеме плазмохимического реактора гибридного типа

### 5.1 Исследование компонентного состава гибридной плазмы

Цель экспериментов, результаты которых будут приведены в данном разделе – выяснить, насколько эффективно можно контролировать компонентный состав плазмы на всех стадиях процесса обработки, начиная с загрузки образца в реакционную камеру вплоть до выключения реактора.

Масс-спектр представляет собой график зависимости парциального давления газа от атомных единиц массы (а.е.м.), которые делились на заряд прилетевшего на детектор иона. На рис. 5.1.1 представлен масс-спектр влажного воздуха. На рисунке хорошо видно, что основные воздушные пики перекрываются с пиками водяного пара и присутствует остаточный азот. На рис. 5.1.2 и 5.1.3 представлены масс-спектры кислорода и аргона, атомная масса которых составляет 32 а.е.м.

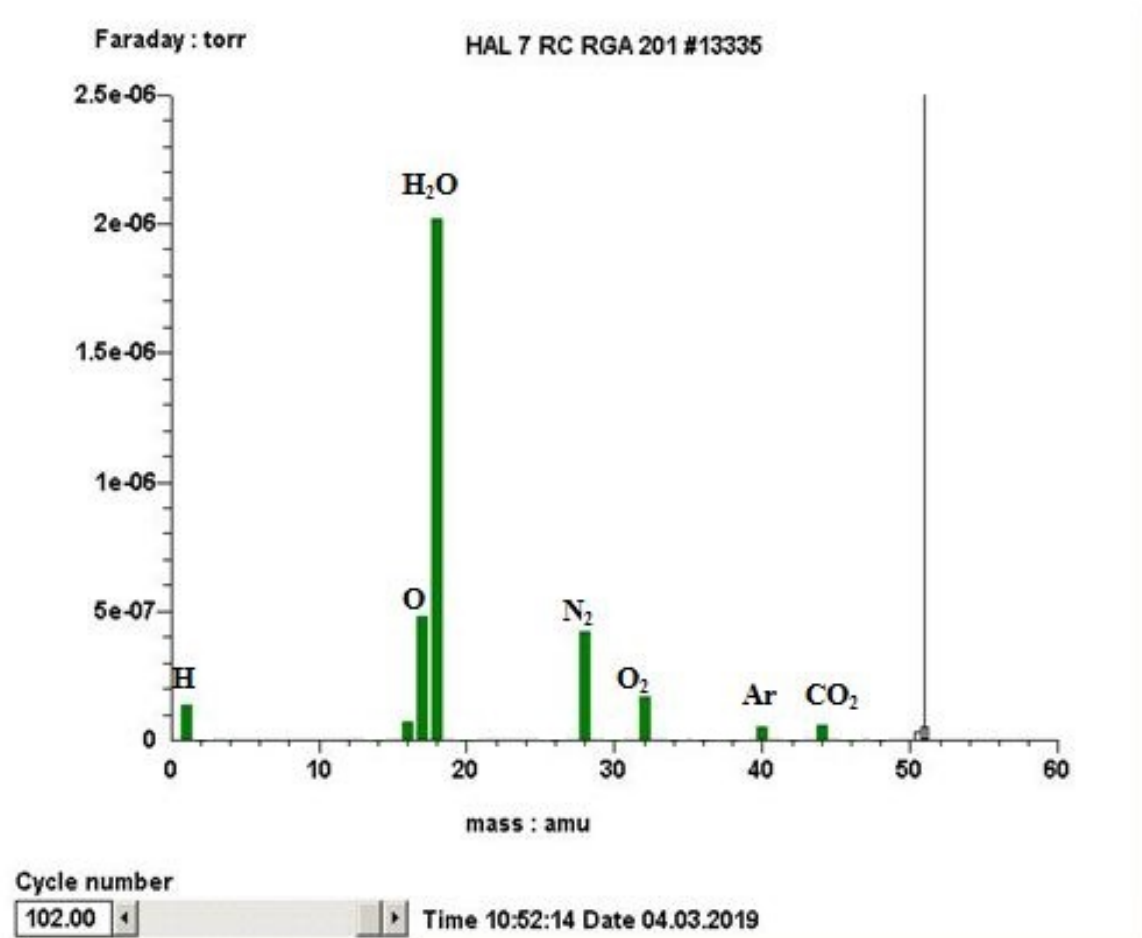


Рис. 5.1.1. Масс-спектр воздуха при давлении 10 Торр

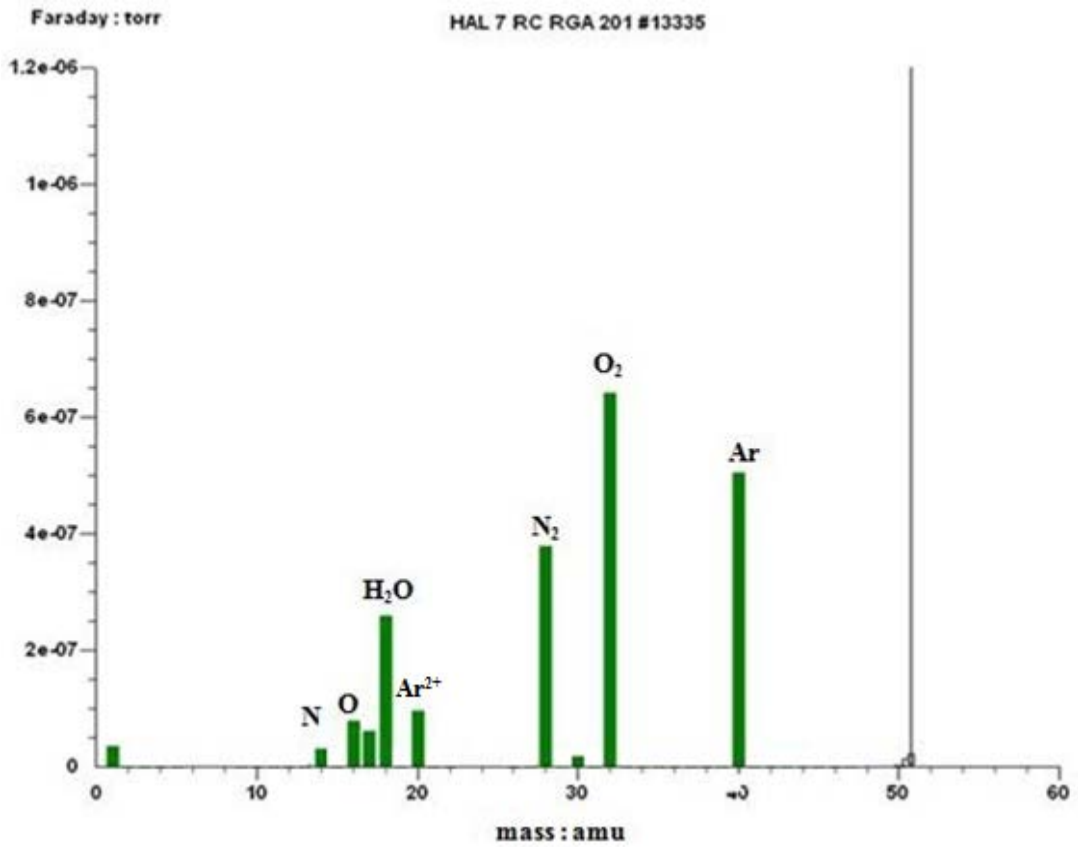


Рис .5.1.2. Масс-спектр кислорода при давлении 5 Торр

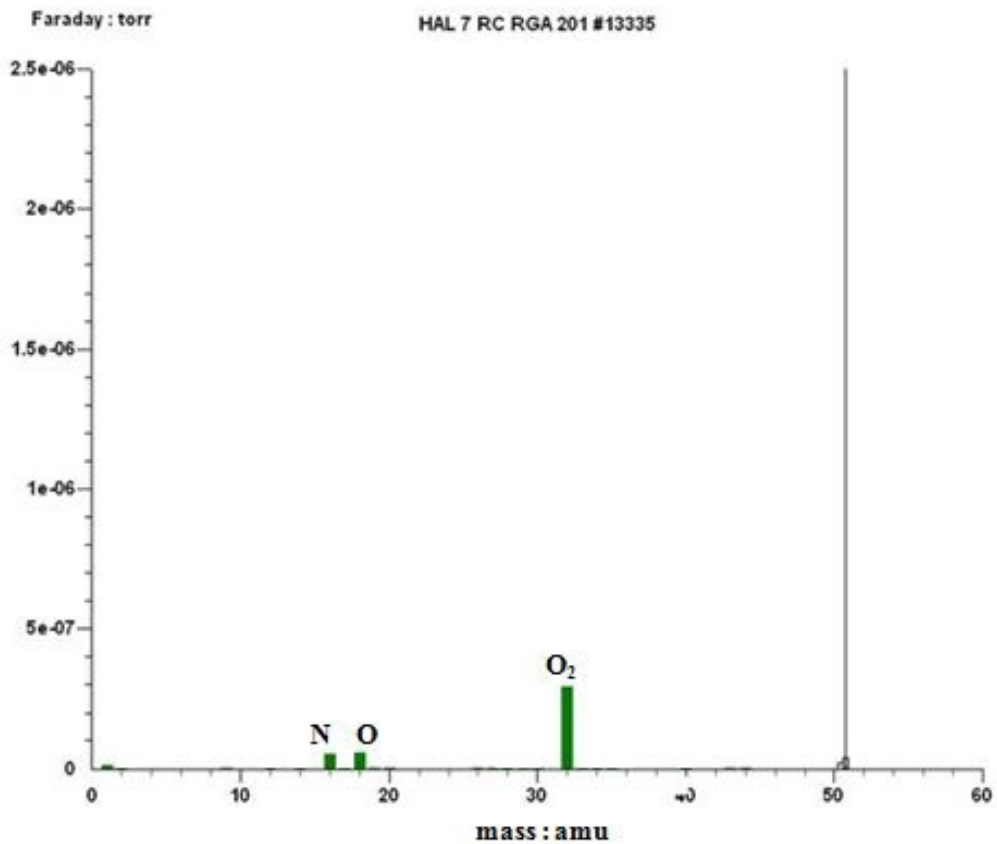


Рис .5.1.3. Масс-спектр аргона при давлении 5 Торр

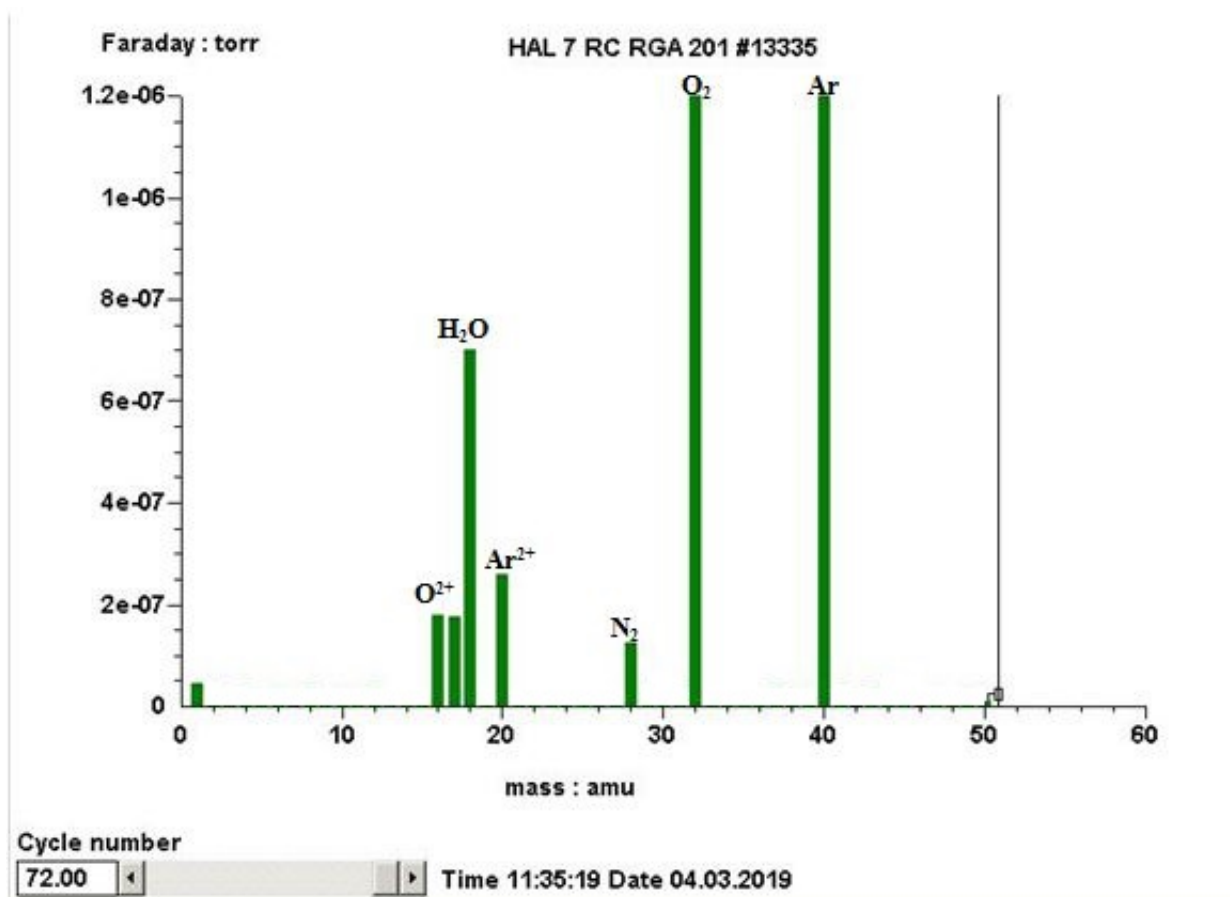


Рис. 5.1.4. Масс-спектр смеси аргона с кислородом при давлении 5 Торр

Как видно на рис.5.1.4 смесь газов аргона с кислородом ярко выражена. Пик атомной массы аргона вырабатывается на 40 а.е.м. Работа масс-спектрометра обусловлена особенностью на пике 20 а.е.м, который показывается также признаком наличия аргона. Процесс верификации, прилетающих на детектор спектрометра молекул предполагает ионизацию молекул. Таким образом, есть определенный шанс возникновения нестандартных ионов, таких как  $Ar^{2+}$ . Именно этим ионом обусловлен пик 20 а.е.м. (=40 а.е.м./2). На рис. 5.1.4 серией слабых пиков отображается наличие воды и водяных паров в вакуумной системе. Полностью избавиться от них в рабочей камере не представляется возможным. На рисунке виден кислород с характерным пиком 32 а.е.м. и вторичным пиком 16 а.е.м. ( $O_2^{2+}$ ).

Непрерывная регистрация масс-спектров с ходе эксперимента обеспечивала контроль состава плазмообразующей среды на всех его стадиях, начиная от предварительной откачки рбочей камеры и вплоть до формирования плазмообразующей среды требуемого состава.

Вторая цель экспериментов этой серии – попытаться обнаружить газообразные продукты, которые могут выделяться из образца в результате пучково-плазменного воздействия. Эти продукты могут изменить состав приповерхностной плазмы и повлиять на плазмохимические процессы как в плазме, так и в материале образца. Фактически, выделяющиеся из образца газообразные продукты являются «загрязнителями» плазмы.

Выводы, которые можно сделать на основании результатов данной серии экспериментов:

- При включении ионизаторов (ЭП, газовый разряд и их комбинация) химический состав плазмообразующей среды остается тем же, что и до включения ионизаторов.
- Загрязнение реакционного объема газообразными продуктами, выделяющимися из обрабатываемого плазмой полимерного материала, не происходит, по крайней мере, при достаточно низких температурах процесса.
- Возможность локального загрязнения плазмообразующей среды вблизи поверхности образца нельзя исключить, но это требует специального исследования, которое провести не удалось имевшимися в наличии диагностическими средствами.

Мы полагаем, что непрерывной подачей компонентов плазмообразующей среды (см. раздел 3.3) в реакционный объем можно в значительной мере снизить возможное влияние загрязнения плазмы продуктами дегазации и деструкции образца на эффект модификации его поверхности. Можно также рассчитывать, что обработка в потоке плазмы позволит радикально решить данную проблему.

## ***5.2 Исследование оптического излучения гибридной плазмы в реакционном объёме***

В данном разделе представлены результаты экспериментального исследования пространственного распределения интенсивности свечения и спектрального состава оптического излучения различных зон ВЧ-разряда в реакторах различных

конфигураций и спектрального состава излучения ГП, когда в разряд начинает инжектироваться ЭП.

Было установлено, что локальное облучение цилиндрического активного ВЧ-электрода тонким электронным пучком сжимало светящуюся область к электроду, уменьшая ее диаметр в зоне воздействия пучка (рис. 5.2.1), при этом интенсивность излучения плазмы в этой зоне возрастала. Когда электрод облучался сканирующим вдоль него пучком при достаточно высоком давлении плазмообразующего газа (для воздуха более 5 Торр), свечение на электроде наблюдалось только в зоне воздействия пучка. Тот же эффект наблюдался для планарной конфигурации электродной системы: облучение плоского активного ВЧ-электрода сканирующим электронным пучком локализовывало разряд в зоне воздействия пучка. Важно также и то, что инжекция электронного пучка значительно расширяет диапазон рабочих давлений реакторов гибридного типа: ВЧ-разряд в воздухе остается стабильным при повышении  $P_m$  до 10 Торр.

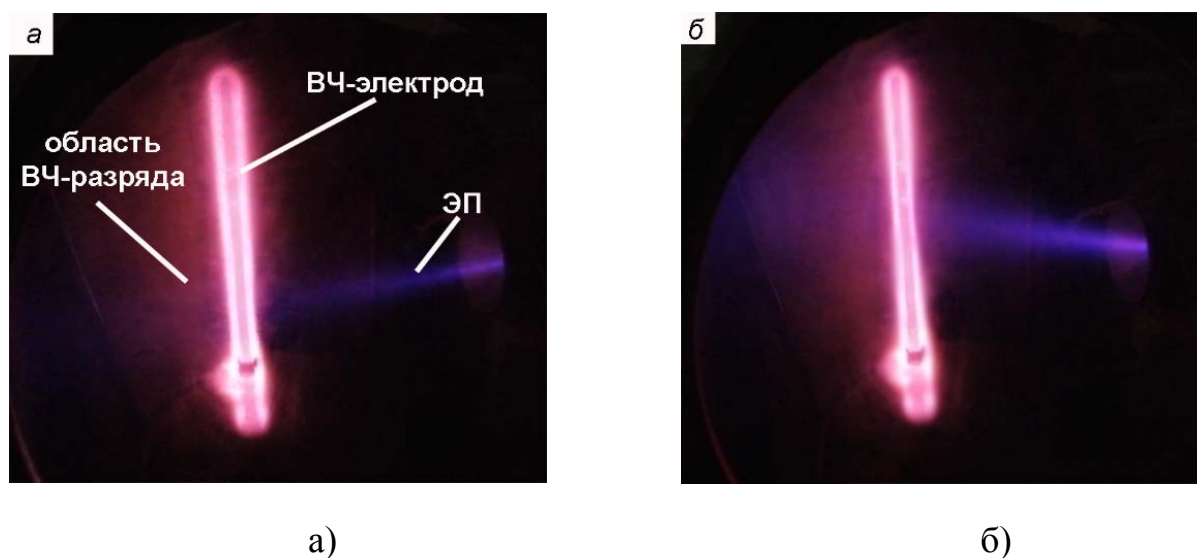


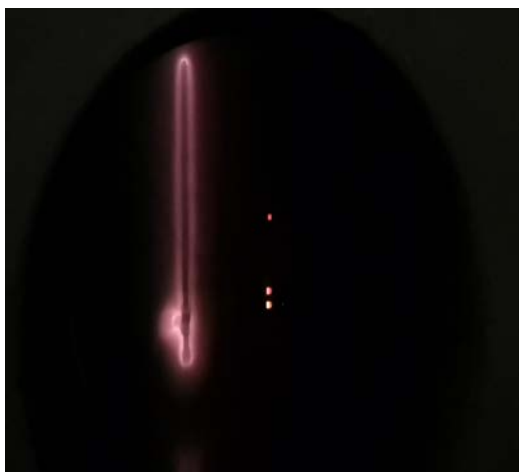
Рис. 5.2.1. Воздействие ЭП на плазму ВЧ-разряда ( $N_{RF} = 60$  Вт) вблизи уединенного цилиндрического электрода: а), б) – плазмообразующая среда: неподвижный воздух,  $P_m = 5.0$  Торр; электронный пучок:  $U = 28$  кВ,  $I_b = 5.0$  мА сканирует вдоль электрода

По оптическим спектрам можно попытаться обнаружить возможные изменения в кинетических схемах процессов, протекающих в плазме при совместном действии двух ионизаторов (синергия):



- Появление новых процессов;
- Изменение скоростей процессов

Спектроскопия дополнялась визуальными наблюдениями: видно, как меняется цвет ВЧ-разряда, когда в него начинал инжектироваться пучок (рис. 5.2.2).



а)



б)

Рис. 5.2.2. Изменение цвета плазмы ВЧ-разряда в смеси  $O_2$ -Ar- $N_2$  при инжекции в него электронного пучка

Оптическое излучение плазмы может дать ценную качественную информацию о процессах, происходящих в реакционном объеме. Спектры излучения ГП смеси  $O_2+N_2+Ar$  приведены на рис. 5.2.3. Анализ спектров показывает, что некоторые пики (например, Ar ( $\lambda = 750.38$  нм), Ar ( $\lambda = 763,51$  нм), Ar ( $\lambda = 810.36$  нм), O ( $\lambda = 777.19$  нм), O ( $\lambda = 844.62$  нм)) имеют большую интенсивность, чем сумма интенсивностей этих же пиков в ВЧ-разряде и электронно-пучковой плазме по отдельности (рис. 5.2.3а). Спектры также свидетельствуют о значительном увеличении количества возбужденных ионов  $N_2^+$  по сравнению с содержанием этих частиц в плазме газового разряда или электронно-пучковой плазмы. Графики интенсивности излучения плазмы как функции тока ЭП и мощности ВЧ-разряда (рис. 5.2.3б) показывают, что интенсивность характеристической линии излучения ионов  $N_2^+$  пропорциональна току ЭП, тогда как увеличение мощности ВЧ-разряда пропорционально увеличивает интенсивность линий возбужденного  $N_2$ .

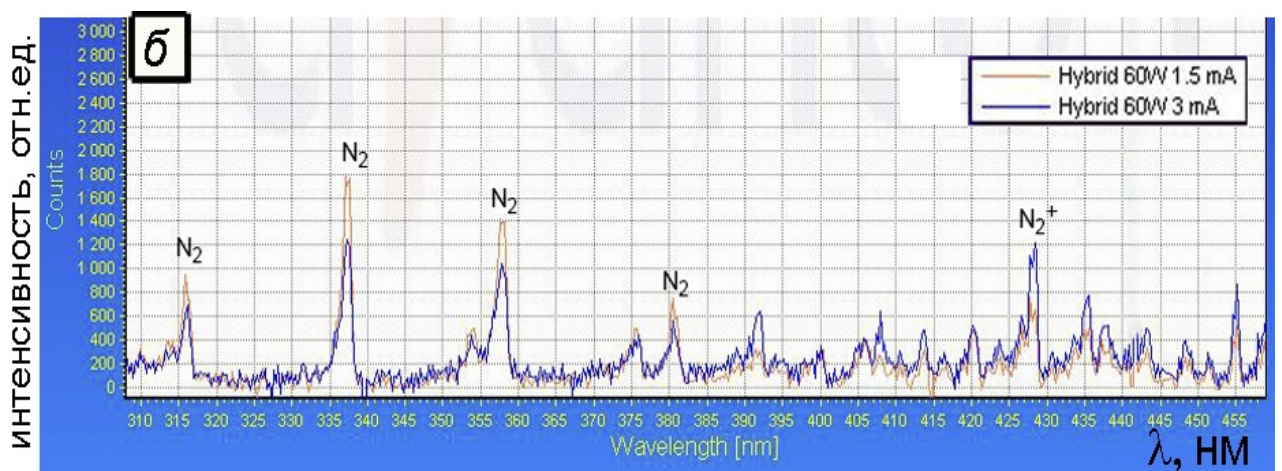
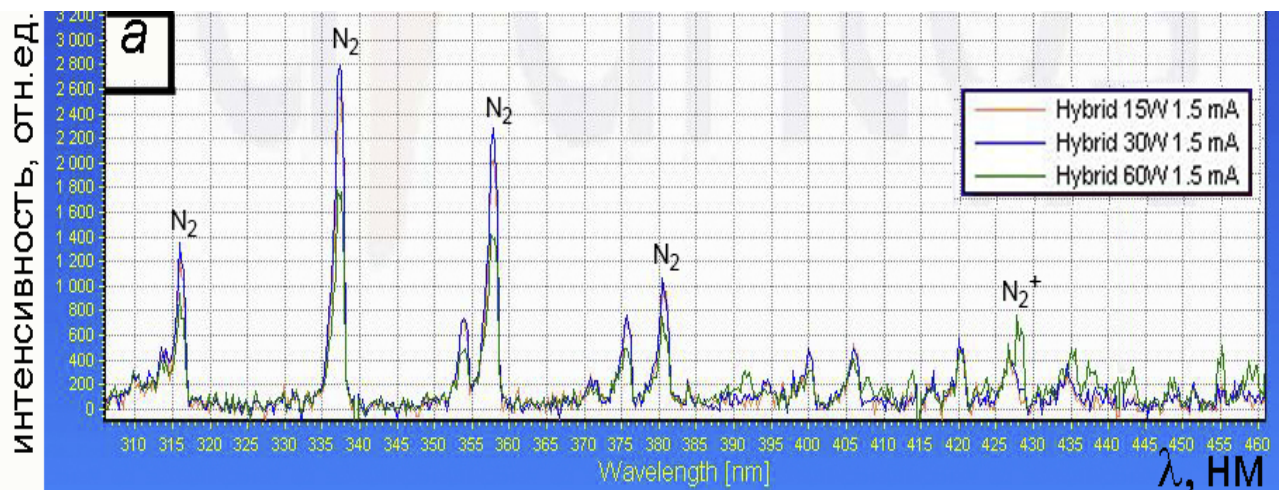


Рис. 5.2.3. Спектры оптического излучения гибридной плазмы смеси  $N_2+O_2+Ar$  при  $P_m = 2.5$  Торр (фрагмент): а) при постоянном токе ЭП  $I_b = 1.5$  мА и варьируемой мощности ВЧ-разряда (зеленый –  $N_{RF} = 60$  Вт, синий –  $N_{RF} = 30$  Вт, оранжевый –  $N_{RF} = 15$  Вт); б) при постоянной мощности ВЧ-разряда  $N_{RF} = 60$  Вт и варьируемом токе ЭП (синий –  $I_b = 3.0$  мА, оранжевый –  $I_b = 1.5$  мА)

## ***ГЛАВА 6 Характеристика гидрофильно-гидрофобных свойств и биологической активности поверхности полимерных материалов, модифицированных в гибридной плазме***

Глава 6 посвящена исследованию возможности использования ГП и гибридных плазмохимических реакторов для модификации поверхности полимерных материалов, применяемых в медицине, с целью повышения их биосовместимости с тканями организма человека.

### ***6.1 Характеристика гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности полимерных материалов, модифицированных в гибридной плазме***

Известно, что в приобретении материалами биосовместимости (под которой обычно понимают способность материала встраиваться в организм пациента, не вызывая побочных клинических проявлений и индуцировать клеточный или тканевой ответ, необходимый для достижения оптимального терапевтического эффекта) важнейшую роль играют их гидрофильно-гидрофобные свойства [6.1.1-6.1.3]. Данные свойства можно количественно охарактеризовать величиной свободной поверхностной энергии (SFE), которая в свою очередь определяется по углу смачивания поверхности полярными и неполярными жидкостями. С точки зрения биологических и медицинских применений полимерных материалов самой важной средой является вода.

Высокую степень биосовместимости имеют гидрофобные материалы с SFE  $2-3 \times 10^{-3}$  Н/см ( $\text{Дж}/\text{м}^2$ ) и гидрофильные материалы, имеющие значения выше  $6 \times 10^{-3}$  Н/см и даже приближающиеся к  $7 \times 10^{-3}$  Н/см. Материалы, находящиеся за пределами этих диапазонов, обладают повышенной тромбогенностью, раздражающим действием на окружающие ткани, вплоть до отторжения имплантируемого объекта.

Поэтому оценке гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности полимерных материалов, модифицированных в гибридной плазме, было уделено особое внимание.

Значения контактного угла смачивания по воде ( $\theta_w$ ) и диiodометану ( $\theta_{DM}$ ), а также значения полной поверхностной энергии  $\gamma_{tot}$  и ее полярной  $\gamma_{pol}$  (вода) и

дисперсионной  $\gamma_{disp}$  (дийодметан) компонент для ПММА, обработанного в ГП кислорода (при варьировании времени модификации) и ГП гексафторида серы приведены в таблице 6.1.1. Краевой угол смачивания по воде модифицированного в ГП кислорода ПММА понижался по сравнению с исходными образцами, что свидетельствует об улучшении гидрофильных свойств. Значительное уменьшение  $\theta_w$  отмечалось уже после 2 мин обработки. Свободная поверхностная энергия  $\gamma_{tot}$  увеличивалась с длительностью плазмохимического воздействия. При этом значение  $\gamma_{pol}$  возрастало, в то время как вклад  $\gamma_{disp}$  уменьшался, что, по-видимому, связано, с формированием на поверхности ПММА кислородсодержащих полярных групп (C=O, -COOH, -OH и т. д).

Увеличение содержания кислорода на поверхности ГП-модифицированного ПММА было прямо показано с помощью РФЭС (Рис. 6.1.1). На рис. 6.1.2 представлены изображения морфологии поверхности ПММА после ГП-модификации, полученные с помощью АФМ, на которых видно возрастание шероховатости.

Таблица 6.1.1. Изменения гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности образцов ПММА до и после плазменной модификации в ГП кислорода и гексафторида серы в зависимости от времени обработки ( $\tau$ ). Условия модификации:  $N_{RF} = 10$  Вт,  $I_b = 2$  мА,  $P_m = 0,5$  Торр.

Время обработки	$\theta_w$ (градус)	$\theta_{DM}$ (градус)	$\gamma_{pol}$ (мДж/м <sup>2</sup> )	$\gamma_{disp}$ (мДж/м <sup>2</sup> )	$\gamma_{tot}$ (мДж/м <sup>2</sup> )
Контроль ПММА необработанный	74,7 ± 0,1	34,7 ± 0,2	3,05	41,36	44,41
ПММА ГП-O <sub>2</sub> $\tau = 2$ мин	45,6 ± 0,6	39,6 ± 0,2	17,4	41,88	59,28
ПММА ГП-O <sub>2</sub> $\tau = 5$ мин	38,6 ± 0,1	39 ± 0,8	21,53	42,61	64,14
ПММА ГП-O <sub>2</sub> $\tau = 10$ мин	30,7 ± 0,5	36,8 ± 0,1	27,14	41,52	68,66
ПММА ГП-SF <sub>6</sub> $\tau = 5$ мин	125,8 ± 1,5	85,7 ± 0,3	4,97	0,05	5,02

Данные представлены в виде среднее значение ± стандартное отклонение. Все результаты достоверные по сравнению с контролем ПММА ( $p < 0,05$ ).

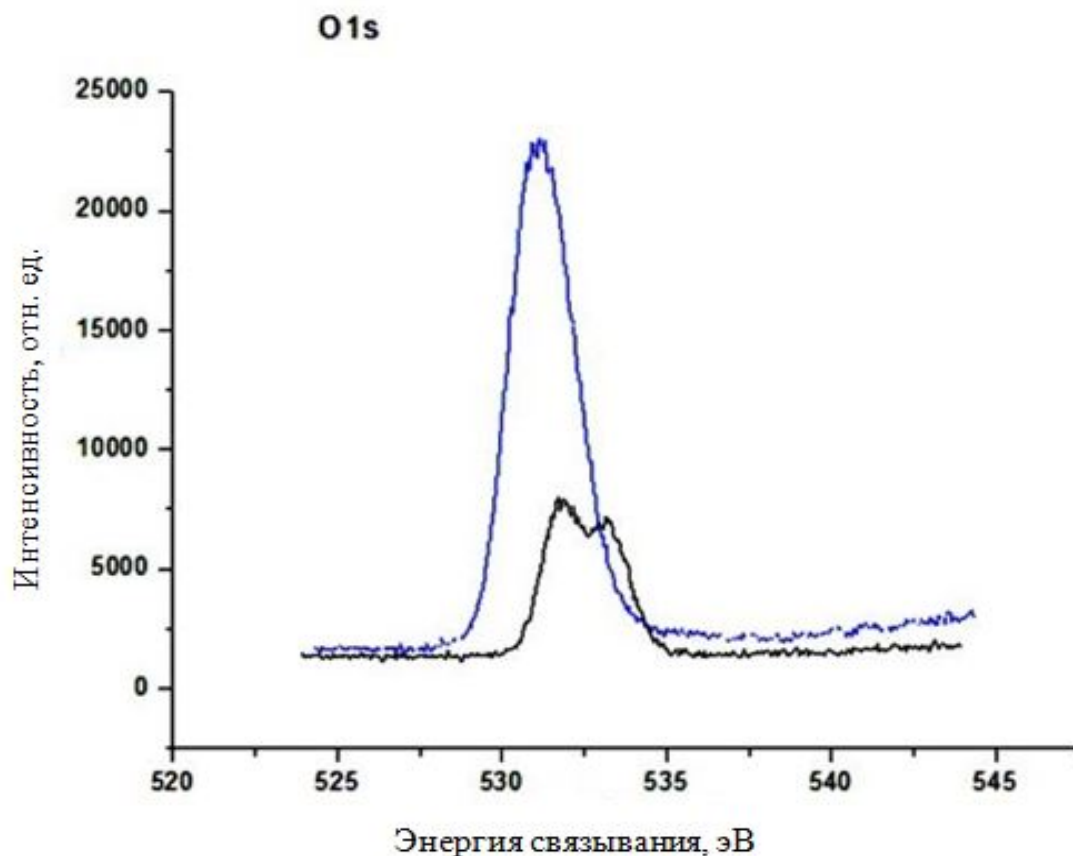


Рис. 6.1.1. РФЭС-спектры исходного ПММА (черная линия) и ПММА, обработанного в ГП кислорода в течение 2 мин.

Дальнейшее увеличение времени модификации до 10 мин приводило к дополнительному возрастанию  $\gamma_{tot}$  на 10% по сравнению с образцом, обработанным в течение 2 мин. Следует отметить, что SFE модифицированного в ГП кислорода ПММА оказывалась в диапазоне, соответствующем высокой степени биосовместимости.

Также была исследована стабильность гидрофильных свойств модифицированного ПММА в процессе хранения (Рис. 6.1.3). Наиболее значительные изменения  $\theta_w$  модифицированной поверхности ПММА произошли в течение первых 72 ч после обработки плазмой. Хотя небольшое снижение  $\theta_w$  при увеличении времени хранения до 7 дней продолжалось, его конечное значение не достигало значения  $\theta_w$  исходного, немодифицированного ПММА. Такая же зависимость от времени хранения образцов наблюдалась для полной поверхностной энергии (Рис. 6.1.3).

Как и ожидалось, обработка в ГП гексафторида серы увеличивала гидрофобность ПММА (Таблица 6.1.1, Рис. 6.1.4), что выражалось в возрастании контактного угла смачивания по воде до  $125,8 \pm 1,5$  градусов и уменьшении  $\gamma_{tot}$  до  $5,02 \text{ мДж/м}^2$ . Данный эффект сохранялся в по крайней мере в течение четырех недель после обработки гибридной плазмой и значение краевого угла оставалось стабильным.

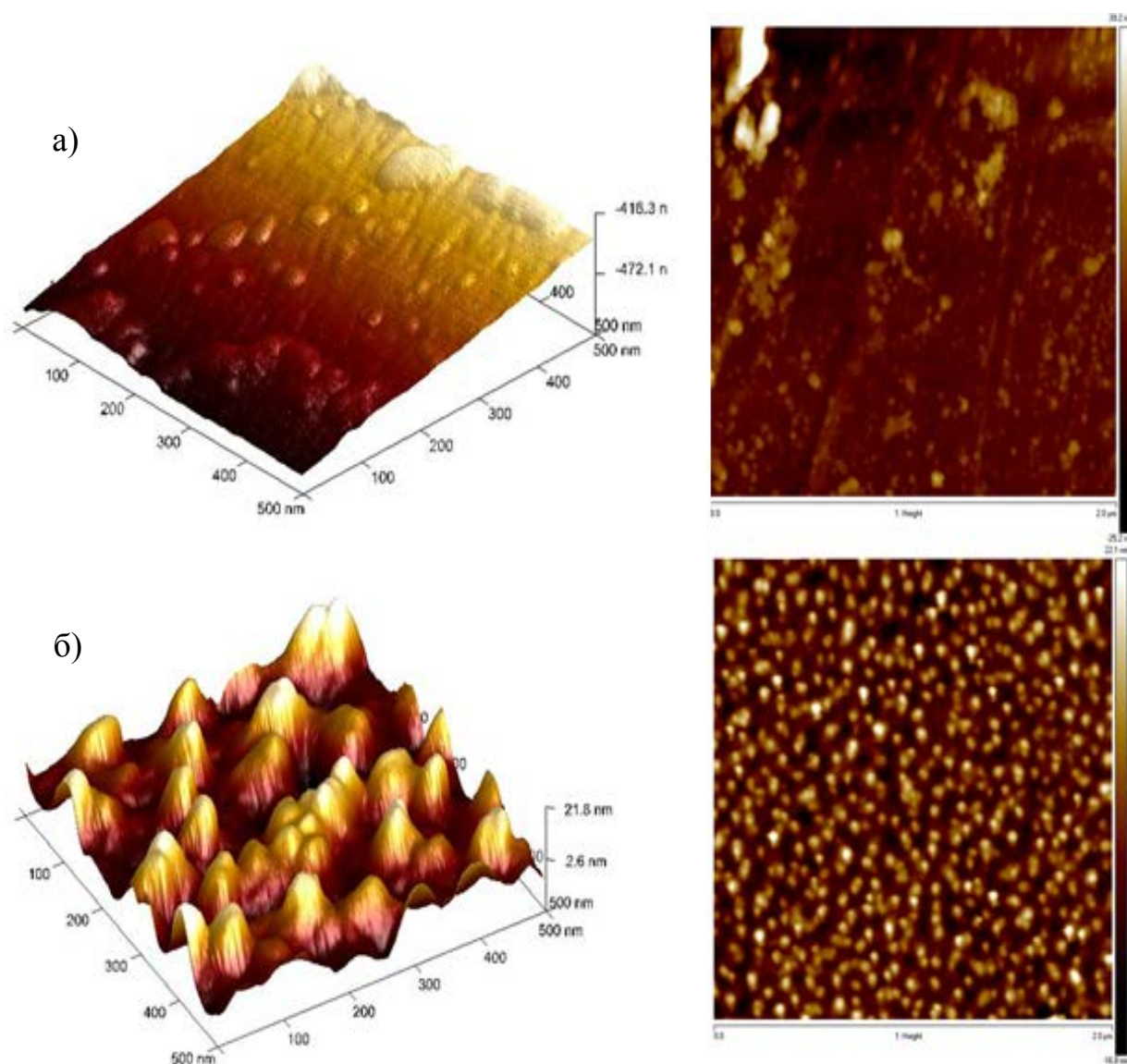


Рис. 6.1.2. AFM-изображения рельефа поверхности исходного ПММА (а) и ПММА, обработанного в ГП кислорода в течение 2 мин (б).

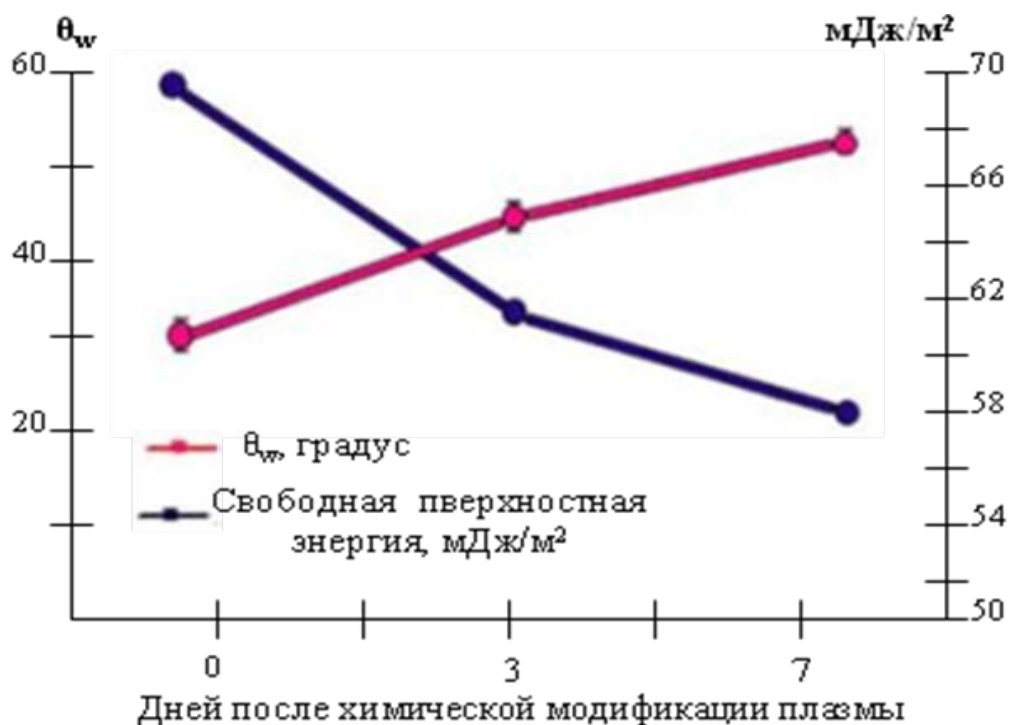


Рис. 6.1.3. Изменение гидрофильных свойств поверхности ПММА, модифицированного в ГП кислорода, с течением времени. Условия модификации:

$$N_{RF} = 10 \text{ Вт}, I_b = 2 \text{ мА}, P_m = 0,5 \text{ Торр}, \tau = 5 \text{ мин.}$$

Экспериментальные данные, характеризующие эффект модификации силиконовой резины в ГП кислорода, приведены в Таблице 6.1.2. При увеличении времени обработки с 2 до 5 мин контактный угол по воде у данного полимера увеличивается с  $97^\circ$  до  $52^\circ$  по сравнению необработанным образцом, а свободная поверхностная энергия увеличивается с 17 до 39 мДж/м<sup>2</sup>. Полученные данные говорят о формировании на поверхности силиконовой резины отрицательнозаряженных кислородсодержащих функциональных групп. Более длительная обработка не только не приводила к повышению гидрофильности образца, но напротив вызывала некоторое снижение  $\theta_w$ . Данный эффект может быть связан со старением полимера [6.1.4, 6.1.5], стимулированным активными формами кислорода, нарабатываемыми в плазмохимических реакциях в ГП.

Как показали дальнейшие исследования отрицательный заряд, возникший на поверхности ГП-модифицированной силиконовой резины за счет образования на ней С=О, -СООН, -ОН групп способствовал эффективному формированию на ней бислоя полиэлектролитов, который состоял из положительно заряженного монослоя

хитозана и верхнего монослоя гепарина. Полученный гибридный материал «ГП-модифицированная силиконовая резина-хитозан-гепарин» проявлял высокую тромборезистентность при контакте с кровью.

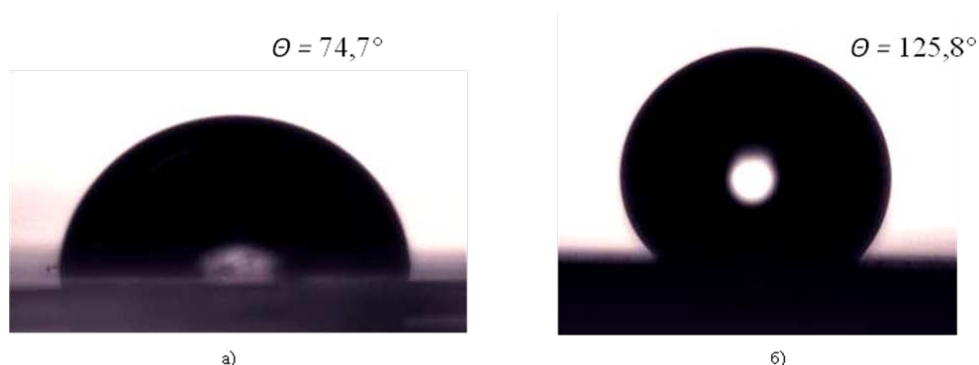


Рис. 6.1.4. Изменение гидрофобности поверхности образца ПММА при его модификации в ГП: а) – исходный образец; б) – образец, модифицированный в ГП SF<sub>6</sub>.

Таблица. 6.1.2. Изменения гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности силиконовой резины при ее модификации в гибридной плазме (ГП) кислорода в зависимости от времени обработки ( $\tau$ ). Условия модификации:  $N_{RF} = 50$  Вт,  $I_b = 2$  мА,  $P_m = 5$  Торр.

Время обработки	$\theta_w$ (градус)	$\theta_{DM}$ (градус)	$\gamma_{pol}$ (мДж/м <sup>2</sup> )	$\gamma_{disp}$ (мДж/м <sup>2</sup> )	$\gamma_{tot}$ (мДж/м <sup>2</sup> )
Контроль образца	97,9 ± 0,2	87,2 ± 0,5	14,16	3,36	17,52
$\tau = 2$ мин	86,8 ± 0,2	72,3 ± 0,1	22,03	60,9	28,12
$\tau = 5$ мин	52,5 ± 0,1	68,8 ± 0,3	21,69	17,54	39,23
$\tau = 15$ мин	61,8 ± 0,4	72,3 ± 0,2	23,8	12,26	36,06

Данные представлены в виде среднее значение ± стандартное отклонение. Все результаты достоверные по сравнению с контролем ПММА ( $p < 0,05$ ).



## 6.2 Биологическая активность стоматологических пластмасс, модифицированных в ГП кислорода

В этой части описаны результаты оценки биосовместимости модифицированных в кислородной ГП образцов стоматологической базисной пластмассы на основе ПММА.

### 6.2.1 Характеристика биосовместимости плазменно-модифицированных полимерных материалов в экспериментах на клеточных культурах

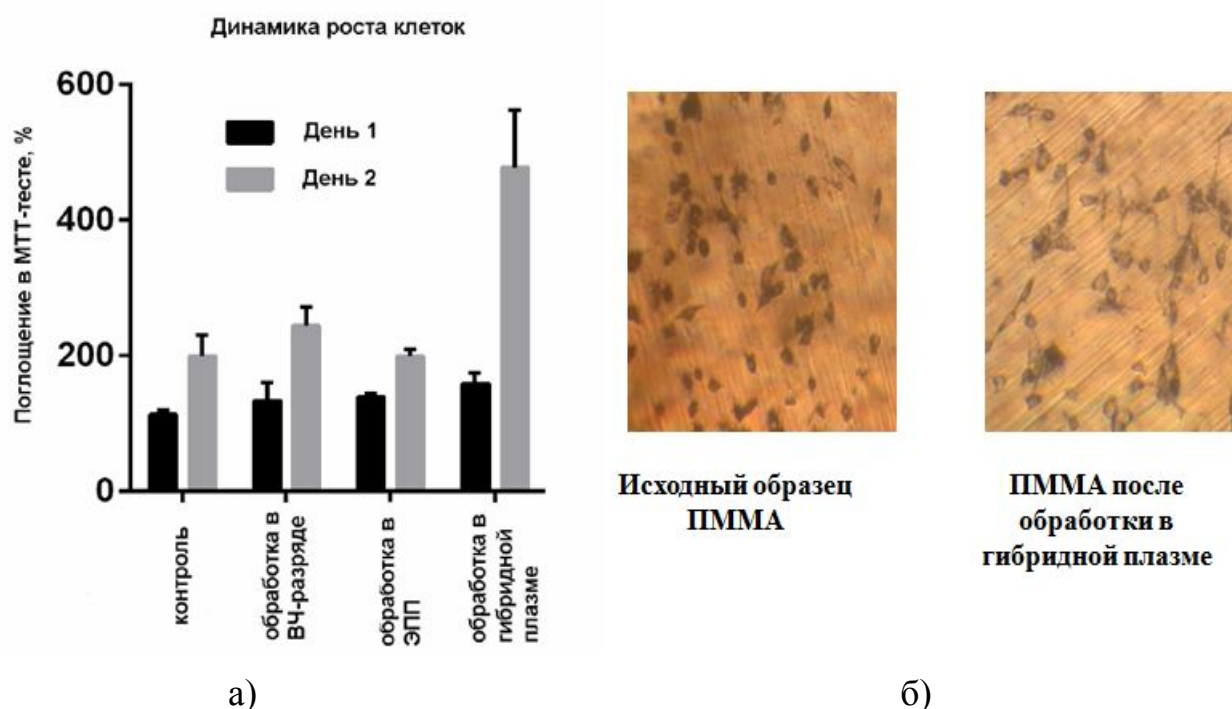


Рис. 6.2.1. Пролиферативная активность культуры фибробластов на поверхности ПММА, модифицированного в плазме ВЧ-разряда, электронно-пучковой плазме и ГП: а) динамика роста клеток, б) фотография культуры клеток на поверхности исходного ПММА и ПММА, обработанного в ГП.

На рис. 6.2.1а показаны результаты МТТ-теста пролиферативной активности культуры фибробластов, отражающего способность клеток к делению и росту на образцах ПММА, обработанных в кислородной ГП плазме, а также в ВЧ-разряде кислорода и кислородной ЭПП. Последние два типа образцов были использованы в качестве образцов сравнения. Было установлено, что наиболее интенсивный рост фибробластов происходит на поверхности ПММА, модифицированного в ГП

кислорода. Таким образом, модификация полимера в ГП придает полимерной поверхности наибольшую биосовместимость, что вероятно связано, с большим количеством на ее поверхности полярных группировок и как следствие большей гидрофильностью. Рис. 6.2.1б иллюстрирует морфологию клеток; наличие у фибробластов, культивируемых на ГП-модифицированном ПММА, псевдоподий также говорит об улучшенной биосовместимости полимера.

### **6.2.2 Применение плазменно-модифицированных съемных протетических конструкций, изготовленных из высокомолекулярных термопластических материалов, в практической клинической стоматологии (клинический случай)**

Перспективность разработанного способа модификации полимерных материалов для практической клинической стоматологии была продемонстрирована при курировании пациентки, прошедшей хирургическое лечение и гамма-терапию рака слизистой оболочки щеки.



Рис. 6.2.2. Вид слизистой оболочки щеки пациентки: гипертрофический красный плоский лишай, образовавшийся при слизистой оболочке полости рта после 3 дней использования протеза (а), протез, модифицированный в гибридной плазме, во рту пациента (б), слизистая оболочка щеки спустя 7 дней ношения протеза, модифицированного в гибридной плазме (в).

При ношении съемных протезов, изготовленных из ПММА, пациентка жаловалась на дискомфорт. Кроме того, на третий день после припасовки ортопедических конструкций в полость рта на слизистой пациентки развился гипертрофический красный плоский лишай и воспаление окружающих тканей (Рис.

6.2.2а). После частичной регрессии патологических элементов пациентке были наложены протезы, модифицированные в течение 30 мин в гибридной плазме кислорода (Рис. 6.2.2б). Через неделю после применения протетических конструкций, обработанных в гибридной плазме, у пациентки наблюдалась полная регрессия узелков лишая и воспалительного процесса (Рис. 6.2.2в). В течение полугода наблюдения за пациенткой на слизистой ротовой полости не возникало никаких патологических элементов и новых образований, а сама пациентка не предъявляла жалоб на дискомфорт при ношении протеза и отмечала повышение качества жизни. Наиболее вероятно, что результате воздействия ГП на поверхности протетической конструкции поверхности образуются полярные гидроксильные, карбонильные и карбоксильные группы, которые приводят к повышению смачиваемости полимера и улучшают его адгезию к тканям полости рта. Биосовместимая гидрофильная поверхность протеза, обработанного в ГП, оказывает меньшее раздражающее действие на слизистую оболочку рта, по сравнению с немодифицированным полимером, о чем свидетельствует положительная клиническая динамика.

Таким образом, результаты биологических исследований показывают, гибридная плазма является эффективным и перспективным инструментом для получения новых полимерных и композиционных материалов, обладающих повышенной биосовместимостью, для использования в различных областях фундаментальной и практической клинической медицины.

## **ВЫВОДЫ**

1) Создан гибридный плазмохимический реактор, предназначенный для проведения экспериментов по целенаправленному модифицированию свойств полимерных материалов и медицинских изделий, в том числе, съёмных ортопедических протезов и материалов, контактирующих с кровью.

2) Отработаны методики проведения экспериментов по плазмохимической модификации термолабильных полимерных материалов в гибридной стационарной плазме применительно к изделиям, упомянутым в п. 1. При этом разработаны:

- способы позиционирования зоны плазмохимического воздействия на поверхности изделий сложной формы;
- способы управления температурой поверхности в этой зоне.

3) Экспериментально доказана возможность контролируемой пучково-плазменной модификации гидрофильно-гидрофобных свойств высокомолекулярных термопластических материалов и повышения биосовместимости изделий, изготовленных из таких материалов, применительно к задачам сложного челюстно-лицевого протезирования. При этом:

- Найдены условия обработки современных высокомолекулярных термопластических материалов, применяемых в сложно-челюстном протезировании, в гибридной плазме, обеспечивающие существенное изменение их гидрофильно-гидрофобных свойств.
- Установлено, что под воздействием гибридной плазмы полимеры приобретают гидрофильно-гидрофобные свойства, причем данный эффект сохраняется в течение не менее одной недели после плазменной обработки.
- Выявлены зависимости, связывающие условия пучково-плазменной обработки материалов и изделий, применяемых в современной стоматологии, со свойствами, характеризующими их биосовместимость с тканями организма человека.
- Доказано, что увеличение гидрофильных свойств обработанной ГП поверхности ПММА было намного выше, чем у полимеров,

модифицированных в электронно-пучковой плазме. По-видимому, более высокая гидрофильность ПММА и ее более медленная деградация при хранении после модификации кислородсодержащей гибридной плазмой обусловлены увеличением количества полярных групп, образующихся на поверхности полимера вследствие воздействия активных форм кислорода, которые эффективно нарабатываются в гибридной плазме.

4) Экспериментально доказана эффективность предварительной пучково-плазменной обработки поверхности силиконовых резин при изготовлении медицинских изделий, обладающих повышенной тромборезистентностью, методом послойной сборки.

Таким образом, комбинация двух источников ионизации газа, реализованная в предлагаемом способе возбуждения гибридной плазмы, более эффективна для производства материалов с повышенной и стабильной во времени биосовместимостью, чем применение электронно-пучковой плазмы или газового разряда по отдельности.

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи

1. *T. Vasilieva, S. Lopatin, V. Varlamov, V. Miasnikov, Aung Myat Hein, M. Vasiliev.* Hydrolisys of chitin and chitosan in low temperature electron-beam plasma // **Pure and Applied Chemistry**. — 2016. — V.88, N. 9 — P. 873-879. (Статья)
2. *T.M. Vasilieva, D.G. Chuhchin, D.S. Kosyakov, N.V. Uluanovskii, A.A. Sigarev, M.N. Vasiliev, V.A. Miasnikov, Aung Myat Hein.* The modification of biopolymer films and porous materials by electron-beam plasma // **ОАНОСТ**. — 2016. — V. 1, N. 1. — Article. 2. <http://oahost.org/index.php/journal/article/view/15> Date accessed: 04 Dec. 2016. (Статья)
3. *T. Vasilieva, A. Sigarev, D. Kosyakov, N. Ul'yanovskii, E. Anikeenko, D. Chuhchin, A. Ladesov, Aung Myat Hein, V. Miasnikov.* Formation of low molecular weight oligomers from chitin and chitosan stimulated by plasma-assisted processes // **Carbohydrate Polymers**. — 2017. — V. 163. — P. 54-61. (Статья)
4. *Е. О. Кудасова, Е. В. Кочурова, Т. М. Васильева, М. В. Неклюдова, В. А. Мясников, Аунг Мьят Хеин.* Воздействие полимерной протетической конструкции, обработанной плазмой тлеющего разряда, на слизистую оболочку полости рта (клинический случай) // **Опухоли ГОЛОВЫ и ШЕИ**. — 2017. — Т. 7. — С. 115-120. (Статья)
5. *T. Vasilieva, Aung Myat Hein, A. Vargin, E. Kudasova, E. Kochurova, M. Nekludova.* The effect of polymeric denture modified in low-temperature glow discharge on human oral mucosa: Clinical case // **Clinical Plasma Medicine**. — 2018. — V. 9. — С. 1–5. (Статья)
6. *Аунг Мьят Хеин, А.Б. Варгин, Т.М. Васильева, М.Н. Васильев.* Модификация акриловых полимеров в плазме ВЧ-разряда в комбинации с УФ-излучением // **Труды МФТИ**. 2018. Том 10, № 1. С. 60-67. (Статья)
7. *M. Vasiliev, T. Vasilieva, Aung Myat Hein.* Hybrid plasma-chemical reactors for biopolymers processing // **Journal of Physics D: Applied Physics**. — 2019. — V. 52, N 33. — P. 335202. (Статья)

## Тезисы докладов

8. *Аунг Мьят Хеин, В.А.Мясников.* Пучково-плазменная обработка стоматологических пластмасс в низком вакууме // 12-я конференция «Вакуумная техника, материалы и технология». Москва. КВЦ Сокольники. 2017. С. 120-124.
9. *Аунг Мьят Хеин, А.Б. Варгин, Т.М. Васильева, В.А. Мясников, Е.О. Кудасова, Е.В. Кочурова, М. В. Неклюдова.* Модификация стоматологических протетических конструкций в низкотемпературной плазме низкого давления // XXIV научно-техническая конференция с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника». Судак. 2017. с. 260-263.
10. *Аунг Мьят Хеин, А.Б. Варгин, Т.М. Васильева, М.Н. Васильев.* Модификация гидрофильных свойств стоматологических акриловых полимеров пучково-плазменными методами и УФ-излучением // Юбилейная 15-ая Курчатовская междисциплинарная молодёжная научная школа. Москва. Россия. 2017. С. 173.
11. *Аунг Мьят Хеин, А.Б. Варгин, Т.М. Васильева, М.Н. Васильев.* Модификация акриловых полимеров в плазме ВЧ-разряда в комбинации с УФ-излучением // Труды 60-й Всероссийской научной конференции МФТИ. 2017. С. 222-224.
12. *Аунг Мьят Хеин, Т.М. Васильева, А.Б. Варгин.* Модификация стоматологических акриловых пластмасс в электронно-пучковой плазме и плазме ВЧ-разряда // VIII Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. Иваново. Россия. 2018. С. 76-79.

## ЛИТЕРАТУРА

### *Литература к главе 1*

- 1.1.0. Roth J.R. Industrial Plasma Engineering // Principles. Institute of Physics Publishing. – Volume 1. – Bristol, UK. – 1995.
- 1.1.1. Hippler R., Kersten H., Schmidt M., Schoenbach K.H. Low temperature plasma physics: Fundamental aspects and applications // Wiley-VCH. – Weinheim, Germany. – 2008.
- 1.1.2. Mathias Mews, Erhard Conrad, Simon Kirner, Nicola Mingirulli, Lars Korte. Hydrogen plasma treatments of amorphous/crystalline silicon heterojunctions // Energy Procedia. – 2014. – V. 55. – P. 827–833.
- 1.1.3. Eung-seok Lee, Choong-hyun Lee, Yoon-Soo Chun, Chang-ji Han, Dae-Soon Lim. Effect of hydrogen plasma-mediated surface modification of carbon fibers on the mechanical properties of carbon-fiber-reinforced polyetherimide composites // Composites Part B. – 2017. – V. 116. – P. 451–458.
- 1.1.4. Syed Z. Islam, Allen Reed, Suraj Nagpure, Namal Wanninayake, James F. Browning, Joseph Strzalka, Doo Young Kim, Stephen E. Rankin. Hydrogen incorporation by plasma treatment gives mesoporous black TiO<sub>2</sub> thin films with visible photoelectrochemical water oxidation activity // Microporous and Mesoporous Materials. – 2018. – V. 261. – P. 35–43.
- 1.1.5. Meichsner J., Schmidt M., Wagner H.E. Non-thermal Plasma Chemistry and Physics // Taylor & Francis. – London, UK. – 2011.
- 1.1.6. Rees J. Electrical breakdown in gases. 1973.
- 1.1.7. Eliasson B., Kogelschatz U. Nonequilibrium volume plasma chemical processing // IEEE Trans. Plasma Sci. – 1991. – V. 19. – P. 1063–1077.
- 1.1.8. Fridman A. Plasma chemistry.: 2008.
- 1.1.9. Fridman A., Kennedy L. Plasma physics and engineering.: 2004.
- 1.1.10. Chang J.S., Kelly A.J., Crowley J.M. Handbook of Electrostatic Processes // (CRC Press). – 1995.



- 1.1.11. Chang J. Corona discharge processes // IEEE Trans. Plasma Sci. – 1991. – V. 19. – P. 1152–1166.
- 1.1.12. Locke B. R., Republic C. Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment. – 2006. – P. 882–905.
- 1.1.13. Chang J. Physics and Chemistry of Plasma Pollution Control Technology // 28th ICPIG. 2007. – V. 15. – P. 8.
- 1.1.14. <http://m.iopscience.iop.org/0143-0807/33/6/1537> .
- 1.1.15. Winters H. F., Coburn J. W. Surface science aspects of etching reactions // Surf. Sci. Rep. – 1992. – V. 14. – P. 162–269.
- 1.1.16. Liston E. M., Martinu L., Wertheimer M. R. Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review // J. Adhes. Sci. Technol. – 1993. – V. 7. – P. 1091–127.
- 1.1.17. Němcová L. Brno University of Technology.: 2008.
- 1.1.18. Kogelschatz U., Eliasson B., Egli W. From ozone generators to flat television screens: history and future potential of dielectric-barrier discharges // Pure Appl. Chem. 1999.
- 1.1.19. Von Woedtke Th., Reuter S., Massur K., Weltmann K.D. Plasmas for medicine // Physics Reports. – 2013. – V. 530, N 4. – P. 291-320.
- 1.1.20. Wertheimer M. R., Coulombe S. Plasma medicine // La Physique au Canada. – 2012. – V. 68, N 4. – P. 189-192.
- 1.1.21. Fridman G, Brooks A. D., Balasubramanian M., Fridman A., Gutsol A., Vasilets V.N., Ayan H., Friedman G. Comparison of direct and indirect effects of non-thermal atmospheric pressure plasma on bacteria // Plasma Process. Polym. – 2007. – V. 4. – P. 370–375.
- 1.1.22. Kogelschatz U. Dielectric-barrier Discharges // Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. – 2003. – V. 23. – P. 1–46.
- 1.1.23. Холодков И.В. Физико-химические процессы в плазме воздуха // Дисс. на соискание уч. степени канд. физ.-мат. наук. Иваново, ИГХТУ. – 2003. – С. 145.
- 1.1.24. Engel V.A., Steenbeck R.S.M. About the glow discharge at high pressures // Z. Phys. – 1993. – V. 85. – P. 144–160.

- 1.1.25. Kanazawa S., Kogoma M., Moriwaki T., Okazaki S. Stable glow plasma at atmospheric pressure // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1988. – V. 21. – P. 838–840.
- 1.1.26. Massines F., Mayoux C., Messaoudi R., Rabehi A. Experimental study of an atmospheric pressure glow discharge application to polymers surface treatment // 1992. – P. 730–733.
- 1.1.27. Roth J.R., Laroussi M. Experimental generation of a steady-state glow discharge at atmospheric pressure // in: *IEEE Conf. Rec. - Abstr. IEEE Int. Conf. Plasma.* – 1992. – P. 170-171.
- 1.1.28. Mildren R.P., Carman R.J. Enhanced performance of a dielectric barrier discharge lamp using short-pulsed excitation // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2000. – V. 34. – P. 1–6.
- 1.1.29. Packan D., Yu L., Laux C.O., Kruger C.H. Repetitively-pulsed DC glow discharge in atmospheric pressure air: Modeling and experiments with a 12 Kv, 10 Ns, 100 Khz pulse generator // 2001. – P. 2–6.
- 1.1.30. Duten X., Packan D., Yu L., Laux C.O., Kruger C.H. // DC and pulsed glow discharges in atmospheric pressure air and nitrogen // *IEEE Trans. Plasma Sci.* – 2002. – V. 30. – P. 178–179.
- 1.1.31. Laroussi M., Lu X., Kolobov V., Arslanbekov R. // Power consideration in the pulsed dielectric barrier discharge at atmospheric pressure // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 96. – P. 3028–3030.
- 1.1.32. Laroussi M. Sterilization of contaminated matter with an atmospheric pressure plasma // *IEEE Trans. Plasma Sci.* – 1996. –V. 24. – P. 1188–1191.
- 1.1.33. Kelly-Wintenberg K., Montie T.C., Brickman C., Roth J.R., Carr A.K., Sorge K. Room temperature sterilization of surfaces and fabrics with a one atmosphere uniform glow discharge plasma // *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* – 1998. – V. 20. – P. 69–74.
- 1.1.34. Laroussi M., Akan T. Arc-Free atmospheric pressure cold plasma jets: A review // *Plasma Process. Polym.* – 2007. – V. 4. – P. 777–788.
- 1.1.35. Wu S., Lu X., Liu D., Yang Y., Pan Y., Ostrikov K. Photo-ionization and residual electron effects in guided streamers // *Phys. Plasmas.* – 2014. – V. 21. – P. 103508.
- 1.1.36. Laroussi M., Lu X. Room-temperature atmospheric pressure plasma plume for biomedical applications // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 87. – P. 113902.

- 1.1.37. Jarrige J., Laroussi M., Karakas E. Formation and dynamics of plasma bullets in a non-thermal plasma jet: influence of the high-voltage parameters on the plume characteristics // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2010. – V. 19. P. 065005.
- 1.1.38. Shashurin A., Shneider M.N., Dogariu A., Miles R.B., Keidar M. Temporal behavior of cold atmospheric plasma jet // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 94. – P. 1–4.
- 1.1.39. Kim H.C., Iza F., Yang S.S., Radmilović-Radjenović M., Lee J.K. Particle and fluid simulations of low-temperature plasma discharges: benchmarks and kinetic effects // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2005. – V. 38. – P. 283–301.
- 1.1.40. Douat C., Bauville G., Fleury M., Laroussi M., Puech V. Dynamics of colliding microplasma jets // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2012. – V. 21. P. 034010.
- 1.1.41. Xiong Q., Lu X.P., Ostrikov K., Xian Y., Zou C., Xiong Z., Pan Y. Pulsed dc-and sine-wave-excited cold atmospheric plasma plumes: a comparative analysis // *Phys. Plasmas.* – 2010. – V. 17. P. 043506.
- 1.1.42. Kramer A., Lademann J., Bender C., Sckell A., Hartmann B., Münch S., Hinz P., Ekkernkamp A., Matthes R., Koban I., Partecke I., Heidecke C.D., Masur K., Reuter S., Weltmann K.D., Koch S., Assadian O. Suitability of tissue tolerable plasmas (TTP) for the management of chronic wounds // *Clin. Plasma Med.* – 2013. – V. 1. P. 11–18.
- 1.1.43. Kalghatgi S., Kelly C.M., Cerchar E., Torabi B., Alekseev O., Fridman A. Effects of non-thermal plasma on mammalian cells // *PLoS One.* – 2011. – V. 6. – P. 16270.
- 1.1.44. Laroussi M., Lu X., Malott C.M. A non-equilibrium diffuse discharge in atmospheric pressure air // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2003. – V. 12. P. 53–56.
- 1.1.45. Leipold F., Stark R.H., El-Habachi A., Schoenbach K.H. Electron density measurements in an atmospheric pressure air plasma by means of infrared heterodyne interferometry // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2000. – V. 33. P. 2268–2273.
- 1.1.46. Kim M.C., Yang S.H., Boob J.H., Han J.G. Surface treatment of metals using an atmospheric pressure plasma jet and their surface characteristics // *Surf. Coat. Technol.* – 2003. – V. 174, N. 175. P. 839–844.
- 1.1.47. Kojima S., Funahashi T., Sakamoto T., Miyamoto S., Soejima H., Hokamaki J. The variation of plasma concentrations of a novel, adipocyte derived protein, adiponectin, in patients with acute myocardial infarction, *Heart.* – 2003. – V. 89. – P. 667.

- 1.1.48. Xian Y., Lu X., Wu S., Chu P.K., Pan Y. Are all atmospheric pressure cold plasma jets electrically driven // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – V. 100. – P. 123702.
- 1.1.49. Wu S., Lu X., Xiong Z., Pan Y. A touchable pulsed air plasma plume driven by DC power supply // *IEEE Trans. Plasma Sci.* – 2010. – V. 38. P. 3404–3408.
- 1.1.50. Leipold F., Kusano Y., Hansen F., Jacobsen T. Decontamination of a rotating cutting tool during operation by means of atmospheric pressure plasmas // *Food Control* – 2010. – V. 21. – P. 1194–1198.
- 1.1.51. Herrmann H.W., Henins I., Park J., Selwyn G.S. Decontamination of chemical and biological warfare (CBW) agents using an atmospheric pressure plasma jet (APPJ) // *Phys. Plasmas*. – 1999. – V. 6. – P. 2284–2289.
- 1.1.52. Lu X., Laroussi M., Puech V. On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2012. – V. 21. – P. 034005.
- 1.1.53. Teschke M., Kedzierski J., Finantu-Dinu E.G., Korzec D., Engemann J. High-speed photographs of a dielectric barrier atmospheric pressure plasma jet // *IEEE Trans. Plasma Sci.* – 2005. – V. 33. – P. 310–311.
- 1.1.54. Lu X., Laroussi M. Dynamics of an atmospheric pressure plasma plume generated by submicrosecond voltage pulses // *J. Appl. Phys.* – 2006. – V. 100. – P. 063302.
- 1.1.55. Mericam-Bourdet N., Laroussi M., Begum A., Karakas E. Experimental investigations of plasma bullets // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2009. – V. 42. – P. 055207.
- 1.1.56. Boeuf J.P., Yang L.L., Pitchford L.C. Dynamics of a guided streamer (“plasma bullet”) in a helium jet in air at atmospheric pressure // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2013. – V. 46. – P. 13.
- 1.1.57. Naidis G.V. Modelling of streamer propagation in atmospheric-pressure helium plasma jets // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2010. – V. 43. – P. 402001.
- 1.1.58. Yousfi M., Eichwald O., Merbahi N., Jomaa N. Analysis of ionization wave dynamics in low-temperature plasma jets from fluid modeling supported by experimental investigations // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2012. – V. 21. – P. 045003.
- 1.1.59. Breden D., Miki K., Raja L.L. Self-consistent two-dimensional modeling of cold atmospheric-pressure plasma jets/bullets // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2012. – V. 21. – P. 034011.

- 1.1.60. Xian Y., Lu X., Cao Y., Yang P., Xiong Q., Jiang Z. On plasma bullet behavior // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2009. – V. 37. – P. 2068–2073.
- 1.1.61. Van Gessel A.F.H., Carbone E.A.D., Bruggeman P.J., Van Der Mullen J.J.A.M. Simultaneous thomson and raman scattering on an atmospheric-pressure plasma jet // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2011. – V. 39. – P. 2382–2383.
- 1.1.62. Walsh J.L., Iza F., Janson N.B., Law V.J., Kong M.G. Three distinct modes in a cold atmospheric pressure plasma jet // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2010. – V. 43. – P. 075201.
- 1.1.63. Sands B.L., Ganguly B.N., Tachibana K. Time-resolved imaging of Plasma Bullets in a dielectric capillary atmospheric pressure discharge // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2008. – V. 36. – P. 956–957.
- 1.1.64. Wu S., Lu X., Pan Y. Effects of seed electrons on the plasma bullet propagation // Curr. Appl. Phys. – 2013. – V. 13. – P. 1–5.
- 1.1.65. Lu X., Jiang Z., Xiong Q., Tang Z., Xiong Z., Hu J. Effect of E-field on the length of a plasma jet // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2008. – V. 36. – P. 988–989.
- 1.1.66. Wu S., Huang Q., Wang Z., Lu X. The effect of nitrogen diffusion from surrounding air on plasma bullet behavior // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2011. – V. 39. – P. 2286–2287.
- 1.1.67. Xiong Q., Lu X., Ostrikov K., Xiong Z., Xian Y., Zhou F. Length control of He atmospheric plasma jet plumes: Effects of discharge parameters and ambient air // Phys. Plasmas. – 2009. – V. 16. – P. 1–6.
- 1.1.68. Begum A., Laroussi M., Pervez M.R. Atmospheric pressure He-air plasma jet: Breakdown process and propagation phenomenon // AIP Adv. – 2013. – V. 3. – P. 0–16.
- 1.1.69. Sretenović G.B., Krstić I.B., Kovačević V.V., Obradović B.M., Kuraica M.M. Spatio-temporally resolved electric field measurements in helium plasma jet // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2014. – V. 47. – P. 102001.
- 1.1.70. Sobota A., Guaitella O., Garcia-Caurel E. Experimentally obtained values of electric field of an atmospheric pressure plasma jet impinging on a dielectric surface // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2013. – V. 46. – P. 5.

- 1.1.71. Lu X., Naidis G.V., Laroussi M., Ostrikov K. Guided ionization waves: Theory and experiments // *Phys. Rep.* – 2014. – V. 540. – P. 123–166.
- 1.1.72. Бычков В. Л., Васильев М. Н., Кортеев А. С. Электронно-пучковая плазма. Генерация свойства, применение: Учебное пособие. – М.: Изд-во МГОУ А/О "Росвузнаука". 1993. – С. 168.
- 1.1.73. Vasiliev M., Vasilieva T. Materials production with beam plasmas // In J. L. Shohet (Ed.), *Encyclopedia of plasma technology*. Taylor & Francis Group, New York, USA. 2016.
- 1.1.74. Vasiliev M., Win A. T., Pobol I. New applications of beam-plasma systems for the materials production // *International Journal of Nanotechnology*. – 2014. – V. 11. – P. 660–668.
- 1.1.75. Vasiliev M. Applications of electron-beam plasma in plasma chemistry // In V. E. Fortov (Ed.), *Encyclopedia of low-temperature plasma*, Moscow: Nauka. – 2001. – V. IX. – P. 436–445.
- 1.1.76. Walton S. G., Muratore C., Leonhardt D., Fernsler R. F., Blackwell D. D., Meger R. A. Electron-beam-generated plasmas for materials processing // *Surface Coatings and Technology*. – 2004. – V. 186. – P. 40–46.
- 1.1.77. Bunshah R. F. High Rate Deposition of Carbides by Activated Reactive Evaporation // *U.S. Pat.* – 1974. – P. 3791852.
- 1.1.78. Dugdale R. A. Review: Soft vacuum processing of materials with electron beams // *Journal of Materials Science*. – 1975. – V. 10. – P. 896.
- 1.1.79. Thompson L. R., Rocca J. J., Emery K., Boyer P. K., Collins G. J. Electron beam assisted chemical vapor deposition of SiO<sub>2</sub> // *Appl. Phys. Lett.* – 1983. – V. 43. – P. 777.
- 1.1.80. Rocca J. J., Meyer J. D., Farrell M. R., Collins G. J. Glow discharge created electron beams: Cathode materials, electron gun // *J. Appl. Phys.* – 1984. – V. 56, – P. 790.
- 1.1.81. Schatz K. D. Investigation of an Electron-Beam Sustained Discharge in Helium // *PhD diss.*, University of Illinois at Urbana-Champaign. 1995.
- 1.1.82. Schatz K. D., Ruzic D. N. An electron-beam plasma source and geometry for plasma processing // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 1993. – V. 2, – P. 100.

- 1.1.83. Kushner M. J., Collison W. Z., Ruzic D. N. Electron beam controlled radio frequency discharges for plasma processing // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1996. – V. 14. – P. 2094.
- 1.1.84. T. Hara, M. Hamagaki, A. Sanda, Y. Aoyagi, and S. Namba, “New high current low energy ion source,” *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 1987. – V. 5. – P. 366.
- 1.1.85. Ryoji M., Hara T., Ohnishi K., Hamagaki M., Dake Y., Tohkai M., Aoyagi Y. New Etching System with a Large Diameter Using Electron Beam Excited Plasma // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1992. – V. 31. – P. 4357.
- 1.1.86. Meguro T., Hamagaki M., Modaressi S., Hara T., Aoyagi Y., Ishii M., Yamamoto Y. Digital etching of GaAs: New approach of dry etching to atomic ordered processing // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. – V. 56. – P. 1552.
- 1.1.87. Meguro T., Ishii M., Kodama K., Yamamoto Y., Gamo K., Aoyagi Y. Surface processes in digital etching of GaAs. // *Thin Solid Films.* – 1993. – V. 225, – P. 136.
- 1.1.88. Aranaz I., Mengibar M.M., Harris R., Panos I., Miralles B., Acosta N. Functional characterization of chitin and chitosan // *Current Chemical Biology.* – 2009. – V. 3. – P. 203–230.
- 1.1.89. Goycoolea F., Agullo E., Mato R. Sources and processes of obtaining // In A. P. de Abram (Ed.), *Chitin and chitosan: obtaining, characterization and applications*, Pontifical Catholic University of Peru. Editorial Fund. – 2004. – P. 105–156.
- 1.1.90. Inthanon K., Saranwong N., Wongkham W., Wanichapichart P., Prakrajang K., Suwannakachorn D., Yu L. D. PIII-induced enhancement and inhibition of human cell attachment on chitosan membranes // *Surface and Coatings Technology.* – 2013. – V. 229. – P. 112–119.
- 1.1.91. Saranwong N., Inthanon K., Wongkham W., Wanichapichart P., Suwannakachorn D., Yu L. D. Surface and protein analyses of normal human cell attachment on PIII-modified chitosan membranes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B.* – 2012. – V. 272. – P. 386–390.
- 1.1.92. Zargar V., Asghari M., Dashti A. A review on chitin and chitosan polymers: Structure, chemistry, solubility, derivatives and applications // *Chem. Bio Eng. Reviews.* – 2015. – V. 2, – P. 204–226.

- 1.1.93. Walton S. G., Boris D. R., Hernández S. C., Lock E. H., Petrova Tz. B., Petrov G. M., Fernsler R. F. Electron Beam Generated Plasmas for Ultra Low  $T_e$  Processing // ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2015. – V. 4, N. 6. – P. 5033–5040.
- 1.1.94. Leonhardt D., Muratore C., Walton S. G., Blackwell D. D., Fernsler R. F., Meger R. A. Generation of Electron-Beam Produced Plasmas and Applications to Surface Modification // Surf. Coat. Technol. – 2004. – V. 177, N. 178. – P. 682.
- 1.1.95. Leonhardt D., Muratore C., Walton S. G. Applications of Electron Beam-Generated Plasmas to Materials Processing // IEEE Trans Plasma Sci. – 2005. – V. 33, N. 2. – P. 783.
- 1.1.96. Orf B. J., Walton S. G., Leonhardt D., Oehrlein G. S. Study of Photoresist Etching and Roughness Formation in Electron Beam Generated Plasmas // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2007. – V. 25, N. 3. – P. 779.
- 1.1.97. North S. H., Lock E. H., Cooper C. J., Franek J. B., Taitt C. R., Walton S. G. Plasma-based surface modification of polystyrene microtitre plates for covalent immobilization of biomolecules // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2010. – V. 2, N. 10. – P. 2884.
- 1.1.98. Lock E. H., Baraket M., Laskoski M., Mulvaney S. P., Lee W., Sheehan P. E., Hines D. R., Robinson J. T., Tosado J., Fuhrer M. S., Hernández S. C., Walton S. G. High-quality uniform dry transfer of graphene to polymers // Nano Lett. – 2012. – V. 12. – P. 102.
- 1.1.99. Baraket M., Stine R., Lee W. K., Robinson J. T., Tamanaha C. R., Sheehan P. E., Walton S. G. Aminated graphene for DNA attachment produced *via* plasma functionalization // App. Phys. Lett. – 2012. – V. 100. – P. 233123.
- 1.1.100. S. C. Hernández, C. J. C. Bennett, C. E. Junkermeier, S. D. Tsoi, F. J. Bezares, R. Stine, J. T. Robinson, E. H. Lock, D. R. Boris, B. D. Pate, J. D. Caldwell, T. L. Reinecke, P. E. Sheehan, and S. G. Walton, “Chemical Gradients on Graphene to Drive Droplet Motion,” ACS Nano, – 2013. – V. 7, N. 6. – P. 4746.
- 1.1.101. Vasilieva T., Lopatin S., Varlamov V., Miasnikov V., Hein A.M., Vasiliev M. Hydrolysis of chitin and chitosan in low temperature electron-beam plasma // Pure Appl. Chem. – 2016. – V. 88. – P. 873–879.



- 1.1.102. Tatiana Vasilieva, Dmitry Chuhchin, Sergey Lopatin, Valery Varlamov, Andrey Sigarev, Michael Vasiliev. Chitin and Cellulose Processing in Low-Temperature Electron Beam Plasma // *Molecules*. – 2017. – V. 22. – P. 1908. doi:10.3390/molecules22111908.
- 1.1.103. Пушкарев А.И., Сазонов Р.В. Конверсия метана в низкотемпературной плазме // *Химия высоких энергий*. – 2009. – Т. 43, №. 3. – С. 202–208.
- 1.1.104. Erdal Tana, Suat Ünal, Alişan Doğanb, Eric Letournelc, Fabien Pellizzarid // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2016. – Vol. 119. – P. 109.
- 1.1.105. Константинов В.О., Шарафутдинов Р.Г., Щукин В.Г. Конверсия попутного нефтяного газа в метанолосодержащую жидкость в плазме электронного пучка // *Международная конференция «Химия нефти и газа»*. DOI: 10.17223/9785946217408/547
- 1.1.106. Шарафутдинов Р.Г., Константинов В.О., Федосеев В.И., Щукин В.Г. Конверсия природного и попутного нефтяного газов в холодной электронно-пучковой плазме // *Прикладная физика*. – 2017. – №. 2. – С. 13–18.
- 1.1.107. Uvarin V.V., Kuznetsov D.L., Filatov I.E. Plasma-Catalytic Conversion of Methane Promoted by Nanosecond Electron Beams and Gas Discharges // *Pulsed Power Technology*. – P. 556–558.
- 1.1.108. Grumbt G., Zenker R., Biermann H., Weigel K., Bewilogua K., Brauer G. Duplex surface treatment - physical vapor deposition (PVD) and subsequent electron beam hardening (EBH) // *Adv. Eng. Mater.* – 2014. – V. 16, N. 5. – P. 511–516.
- 1.1.109. Hao S., Wang H., Zhao L. Surface modification of 40CrNiMo7 steel with high current pulsed electron beam treatment // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. – 2016. – V. 368. – P. 81–85.
- 1.1.110. Matthews A., Leyland A. Hybrid technologies in surface engineering // *Surf. Coat. Technol.* – 1995. – V. 71. – P. 88–92.
- 1.1.111. Zenker R. Structure and properties as a result of electron beam surface treatment // *Adv. Eng. Mater.* – 2004. – V. 6, N. 7. – P. 581–588.
- 1.1.112. Zenker R. Electron meets nitrogen: combination of electron beam hardening and nitriding // *Int. Heat Treat. Surf. Eng.* – 2009. – V. 3, N. 4. – P. 141–146.

- 1.1.113. Sacher G., Zenker R., Spies H.J. Duplex treatment of tools and components: previous or subsequent electron beam hardening of thermochemically treated and PVD hard-coated steels for tools and components // *Mater. Manuf. Process.* – 2009. – V. 24. – P. 800–805.
- 1.1.114. Petrov P. Optimization of carbon steel electron-beam hardening // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2010. – P. 223. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/223/1/012029>.
- 1.1.115. Petrov P., Dimitrov D., Aprakova M., Valkanov S. Surface hardening of alloy steels using high intense electron beams // *Mater. Manuf. Process.* – 1998. – V. 13, N. 4. – P. 555–564.
- 1.1.116. Dimitrov D., Aprakova M., Valkanov S., Petrov P. Electron beam hardening of ion nitrided layers // *Vacuum.* – 1998. – V. 49, N. 3. – P. 239–246.
- 1.1.117. Vaislieva T., Lysenko S., Bayandina D., Vasiliev M. Electron beam transport in dusty plasma // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A.* – 2011. – V. 645. – P. 90–95.
- 1.1.118. d'Agostino R., Favia P., Oehr C., Wertheimer M.R. Plasma processes and polymers // 16<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry. – 2006. – P. 545.
- 1.1.119. Tamou Y., Yoshida T., Akashi K. The synthesis of ultrafine silicon carbide in a hybrid plasma // *J. Jpn I. Met.* – 1987. – V. 51 – P. 737.
- 1.1.120. d'Agostino I.R., Favia P., Kawai Y., Ikegami H., Sato N., Arefi-Khonsari F. // *Advanced Plasma Technology* (Weinheim: John Wiley & Sons). – 2008.
- 1.1.121. Fujiyama H., Kawasaki H. Sputter coating on high speed steel tube using a hybrid plasma produced by coaxial ECR and magnetron discharges in *Surface & Coatings Technology* // ed. B. D. Sartwell and A Matthews (Lausanne: Elsevier). – 2016. – P. 140.
- 1.1.122. Kong P.C. Modular hybrid plasma systems for low cost production of nanoparticles // CRADA final report 9-22-2009, (Idaho National Laboratory and PPG Industries, Inc.). – 2009.
- 1.1.123. Frolov V., Matveev I., Ivanov D., Zverev S., Ushin B., Petrov G. Experimental investigation of the hybrid plasma torch with reverse vortex stabilization // *Rom. Journ. Phys.* – 2011. – V. 56. – P. 36.

- 1.1.124. Aleksandrov A.F., Petrov A.K., Vavilin K.V., Kralkina E.A., Neklyudova P.A., Nikonov A.M., Pavlov V.B., Ayrapetov A.A., Odinkov V.V., Sologub V.A., Pavlov G. Ya. Investigation of the helicon discharge plasma parameters in a hybrid RF plasma system // *Plasma Phys. Rep.* – 2016. – V. 42. – P. 290.
- 1.1.125. Morent R, Dewulf J, Steenhaut N, Leys C and van Langenhove H. Hybrid plasma-catalyst system for the removal of trichloroethylene in air // *J. Adv. Oxid. Technol.* – 2006. – V. 9. – P. 53.
- 1.1.126. Comprehensive clinical plasma medicine: cold physical plasma for medical application // ed. H.R. Metelmann, T. von Woedtke, K.D. Weltmann (Heidelberg: Springer). – 2018.
- 1.1.127. Gruenwald J. A. Hybrid plasma technology life support system for the generation of oxygen on Mars: consideration on materials and geometry *Acta Astronaut.* 2016. P. 123-188.
- 1.1.128. Tarasov L. // *Laser Physics and Applications* (Moscow: Mir Publishers). – 2013.
- 1.1.129. Koch M. Design, construction and testing of hybrid plasma reactor for gas processing // *PhD Thesis Prospectus* (Massachusetts Institute of Technology). – 1991.
- 1.1.130. Hadidi K, Cohn D R, Vitale S and Bromberg L 1999 Economic study of the tunable electron beam plasma reactor for volatile organic compound treatment *J. Air Waste Manag. Assoc.* 49 225.
- 1.1.131. Michael Vasiliev, Tatiana Vasilieva, Aung Myat Hein. Hybrid plasma chemical reactors for bio-polymers processing // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2019. – V. 52, N. 335202. – P. 1–14.
- 1.2.1. Wertheimer M.R., Fozza A.C., Hollander A. Industrial processing of polymers by low-pressure plasmas: the role of VUV radiation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.* – 1999. – V. 151. – P. 65–75.
- 1.2.2. Hunke H., Soin N., Shah T.H., Kramer E., Pascual A., Karuna M.S.L., Siores E. Low-Pressure H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> Microwave Plasma Treatment of Polytetrafluoroethylene (PTFE) Powders: Chemical, Thermal and Wettability Analysis // *Materials* 2015. – V. 8. – P. 2258–2275.

- 1.2.3. Abourayana H.M., Dowling D.P. Plasma processing for tailoring the surface properties of polymers // In: M. Aliofkhazraei (Ed.), Surface Energy, InTech: Rijeka, Croatia. – 2015. – P. 152.
- 1.2.4. Foest R., Kindel E., Ohl A., Stieber M., Weltmann K.D. Non-thermal atmospheric pressure discharges for surface modification // Plasma Physics and Controlled Fusion. – 2005. – V. 47. – P. 525-536.
- 1.2.5. Bartis E.A.J., Knoll A.J., Luan P., Seog J., Oehrlein G.S. Oehrlein, On the interaction of cold atmospheric pressure plasma with surfaces of bio-molecules and model polymers, Plasma Process // Plasma Processes and Polymers – 2016. – V. 36. – P. 149.
- 1.2.6. Рыбкин В.В. Низкотемпературная плазма как инструмент модификации поверхности полимерных материалов // Соросовский образовательный журнал – 2000. – Т. 6, N 3. – С. 58–63.
- 1.2.7. Fricke K., Tresp H., Bussiahn R., Schröder K., Weltmann K.D., Woedtke von. Th. // In: Proceedings of 20th International Symposium on Plasma Chemistry Nr. – P. 184.
- 1.2.8. Fricke K., Tresp H., Bussiahn R., Schröder K., Woedtke von. Th., Weltmann K.D. On the use of atmospheric pressure plasma for the bio-decontamination of polymers and its impact on their chemical and morphological surface properties // Plasma Chemistry and Plasma Processing – 2012. – V. 32. – P. 816.
- 1.2.9. Gonzalez E., Barankin M.D., Guschl P.C., Hicks R.F. Surface activation of poly (methyl methacrylate) via remote atmospheric pressure plasma // Plasma Processes and Polymers – 2010. – V. 7. – P. 493.
- 1.2.10. Vasanthakumari P., Khosravi Z., Sai V.V.R., Klages C.P. PMMA surface functionalization using atmospheric pressure plasma for development of plasmonically active polymer optical fiber probes // Plasma Chemistry and Plasma Processing – 2016. – V. 36. – P. 1083.
- 1.2.11. Homola T., Matousekc J., Hergelova B., Kormunda M., Wu L.Y.L., Cernak M. Activation of poly(ethylene terephthalate) surfaces by atmospheric pressure plasma // Polymer Degradation and Stability – 2012. – V. 97. – P. 2249–2254.

- 1.2.12. Gilliam M., Farhat S., Zand A., Stubbs B., Magyar M., Garner G. Atmospheric plasma surface modification of PMMA and PP micro-particles // *Plasma Processes and Polymers* – 2014. – V. 11. – P. 1043.
- 1.2.13. Liu C., Brown N.M.D., Meenan B.J. // *Surface and Coatings Technology* – 2006. – V. 201. – P. 2350.
- 1.2.14. Dong X., Chen M., Wang Y., Yu Q. A mechanistic study of plasma treatment effects on demineralized dentin surfaces for improved adhesive/dentin interface bonding // *Clinical Plasma Medicine* – 2014. – V. 2. – P. 16.
- 1.2.15. Cho B.H., Han G.J., Oh K.H., Chung S.N., Chun B.H. The effect of plasma polymer coating using atmospheric-pressure glow discharge on the shear bond strength of composite resin to ceramic // *Journal of Materials Science* – 2011. – V. 46. – P. 2755–2763.
- 1.2.16. Kostov K.G., Nishimea T.M.C., Castroa A.H.R., Tothb A., Heina L.R.O. Surface modification of polymeric materials by cold atmospheric plasma jet // *Applied Surface Science* – 2014. – V. 413. – P. 375.
- 1.2.17. Geyter N., Dubruel P., Morent R., Leys C. Low Temperature Plasma Technology: Methods and Applications // In: P.K. Chu, X. Lu (Eds.), CRC Press, Florida – 2014. – P. 418.
- 1.2.18. Vesel A., Mozetic M. Surface modification and aging of PMMA polymer by oxygen plasma treatment // *Vacuum*. – 2012. – V. 86. – P. 637.
- 1.2.19. Teixeira H.S., Coelho P.G., Duarte S., Janal M.N., Silva N., Thompson V.P. Influence of atmospheric pressure plasma treatment on mechanical proprieties of enamel and sealant bond strength // *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* – 2015. – V. 103. – P. 1091.
- 1.2.20. Hirata R., Sampaio C., Machado L.S., Coelho P.G., Thompson V.P., Duarte S., Ayres A.P., Giannini M. Short- and long-term evaluation of dentin-resin interfaces formed by etch-and-rinse adhesives on plasma-treated dentin // *Journal of Adhesive Dentistry* – 2016. – V. 18. – P. 222.

1.2.21. Ozge O., Nesrin H. Modification of poly(methyl methacrylate) surfaces with oxygen, nitrogen and argon plasma // Journal of Biomaterials and Tissue Engineering – 2014. – V. 4. – P. 487.

1.2.22. Елинсон В.М., Шевлягина Н.В., Лямин А.Н., Кзькин В.И., Дешевая Е.А., Сильницкая О.А. Исследование параметров рельефов поверхности и антифунгальной активности фторуглеродных наноструктур, сформированных на поверхности полиэтилентерефталата и политетрафторэтилена методами ионно-плазменной технологии // XXIV научно-техническая конференция с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника». Судак. – 2017. – С. 282 – 287.

1.2.23. Koodaryan R., Hafezeqoran A. Surface modification of dental polymers by plasma treatment: a review, Biomed. // Biomedical Pharmacology Journal – 2016. – V. 9. – P. 321.

1.2.24. Rezaei F., Shokri B., Sharifian M. Atmospheric-pressure DBD plasma-assisted surface modification of polymethyl methacrylate: a study on cell growth/proliferation and antibacterial properties // Journal of Applied Surface Science – 2016. – V. 360. – P. 651.

1.2.25. Гильман А.Б. Плазмохимическая модификация поверхности полимерных материалов // Тезисы докл. электронной Школы по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ. Иваново, 15 апреля-30 октября 1999. – [main.isuct.ru/files/konf/plasma/LECTIONS/Gilman\\_lecture.html](http://main.isuct.ru/files/konf/plasma/LECTIONS/Gilman_lecture.html)

1.2.26. Favia P., d'Agostion R. Plasma treatment and plasma deposition of polymers for biomedical applications // Surf. Coat. Technol. – 1998. – V. 98, № 1-3. – P. 1102-1106.

1.2.27. Yang J., Shi G.X., Bei J., Wang S.G., Cao Y., Shang Q., Yang G., Wang W. Fabrication and surface modification of macroporous poly(L-lactic acid) and poly(L-lactic-co-glycolic acid) (70/30) cell scaffolds for human skin fibroblast cell culture // J. Biomed. Mater. Res. – 2002. – V. 62, № 3. – P. 438–446.

1.2.28. Bhoj A.N., Kushner M. Multi-scale simulation of fictionalization of rough polymer using atmospheric pressure plasmas // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2006. – V. 39, № 8. – P. 1594–1598.

1.2.29. Шведов А.В., Лямин А.Н., Елинсон В.М. Исследование процесса формирования и физико-химических характеристик углеродных покрытий,

полученных при помощи НЧ-плазматрона атмосферного давления // XXIV научно-техническая конференция с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника». Судак. – 2017. – С. 287 – 292.

1.2.30. Елинсон В.М., Щур П.А., Лямин А.Н. Параметры рельефа наноструктурированных фторуглеродных барьерных слоев, сформированных из газовой смеси  $C_4F_8 + C_6H_{12}$ , на поверхности ПЭТФ // Вестник РВО. – 2019. – № 1 (23.03.2019). <https://www.vestnik-rvo.ru/ru/issues/2019-01/187/>

1.2.31. Елинсон В.М., Кузькин В.И. Исследование параметров топологии поверхности полиэтилентерефталата (ПЭТФ), модифицированной в плазмообразующей смеси  $C_6H_{12} - CF_4$  // XXV Научно-техническая конференция с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника». Судак. – 2018. – С. 276–281.

1.2.32. Ho M.N., Hou L.T., Tu D.Y., Hsieh H.J., Lai J.Y., Chen W.J., Wang D.M. Morphology of elastic poly(L-lactide-co- $\epsilon$ -caprolactone) copolymers and in vitro and in vivo degradation behavior of their scaffolds // Macromol. Biosci. – 2006. – V. 6, № 1. – P. 90–98.

1.2.33. Hu Y.H., Winn S.R., Krajchich I., Hollinger J.O. Porous polymer scaffolds surface-modified with arginine-glycine-aspartic acid enhance bone cell attachment and differentiation in vitro // J. Biomed. Mater. Res. – 2003. – V. 64, № 4. – P. 583–590.

1.2.34. Ertel S.I., Ratner B.D., Horbett T.A. Radiofrequency plasma deposition of oxygen-containing films of polystyrene and poly(ethyleneterephthalate) substrates improved endothelial cell growth // J. Biomedical Mater. Res. – 1990. – V. 24, №. 12. – P. 1637–1659.

1.2.35. Chen M., Zamora P.O., Som P. Cell attachment and biocompatibility of polytetrafluoroethylene (PTFE) treated with glow-discharge plasma of mixed ammonia and oxygen // J. Biomater. Sci. Polymer Edn. – 2003. – V. 14, №. 9. – P. 917–935.

1.2.36. Pu F.R., Williams R.L., Markkula T.K., Hunt J.A. Expression of leukocyte-endothelial cell adhesion to human endothelial cells on plasma treated PET and PTFE in vitro // Biomaterials. – 2002. – V. 23, №. 24. – P. 4705–4718.

- 1.2.37. Vasilets V.N., Tikchomirov L.A., Ponomarev A.N. Evaluation of the contribution of the UV-irradiation of a plasma to the accumulation of stable products during plasma treatment of polyethylene // *High Energy Chem.* – 1981. – V. 15, № 2. – P. 115–119.
- 1.2.38. Vasilets V.N., Nakamura K., Uyama Y., Ogata S., Ikada Y. Improvement of the micro-wear resistance of silicone by vacuum ultraviolet radiation // *Polymer.* – 1998. – V. 39, № 13. – P. 2875–2881.
- 1.2.39. Yildirim E.D., Ayan H., Vasilets V., Fridman A., Guceri S., Sun W. Effect of plasma treatment on osteoblastic adhesion over poly ( $\epsilon$ -caprolactone) scaffolds // *Plasma Process. Polym.* – 2008. – V. 5, №1. – P. 58–66.
- 1.2.40. Yildirim E.D., Pappas D., Guceri S., Sun W. Enhanced cellular functions on polycaprolactone tissue scaffolds by O<sub>2</sub> plasma surface modification // *Plasma Process. Polym.* – 2011. – V. 8, №. 3. – P. 256–267.
- 1.2.41. Елинсон В.М., Петров В.А., Смирнов В.И., Кузнецова Т.С., Холоденков В.П. «Использование холодной плазмы атмосферного давления для инактивации вегетативных и споровых форм микроорганизмов» // XXIII Международная научно-техническая конференция «Высокие технологии в промышленности России. Материалы и устройства функциональной электроники и микрофотоники», М. – 2012. – С. 351–355.
- 1.2.42. Vasilets V.N., Hirata I., Iwata H., Ikada Y. Photolysis of a fluorinated film by vacuum ultraviolet radiation // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 1998. – V. 36, № 13. – P. 2215–2222.
- 1.2.43. Elsner C., Pender A., Hanhel M., Konieczny R., Kuhnel C., Buchmeiser M.R. Photoinitiator-free plasma UV-induced polymerization and structuring of acrylate-based coatings on 3-dimensional substrates // *Macromol. Mater. Eng.* – 2009. – V. 294, № 6-7. – P. 422–431.
- 1.2.44. Полухина О.С., Василец В.Н., Севастьянов В.И. Модифицирование физико-химических свойств поверхности полиэтиленов медицинского назначения методом прививочной полимеризации моноакрилата поли(этилен оксида), инициированной вакуумным ультрафиолетом // *Перспективные материалы.* – 2003. №. 5. – С. 58–65.



- 1.2.45. Drisko G. L., Sanchez C. Hybridization in materials science - Evolution, current state, and future aspirations // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2012. – V. 32. – P. 5097–5105.
- 1.2.46. Gómez-Romero P., Sanchez C. *Functional hybrid materials* // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim – 2004.
- 1.2.47. Chujo Y. *Organic – Inorganic Nano-Hybrid Materials* // *KONA* – 2007. – V. 25. – P. 255–260.
- 1.2.48. Kickelbick G. *Hybrid Materials // Synthesis, Characterization, and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim – 2007.
- 1.2.49. Bideau J. Le, Viau L., Vioux A. Ionogels, ionic liquid based hybrid materials // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – V. 40. – P. 907–925.
- 1.2.50. Kickelbick G. *Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications* // ed. Wiley-VCH, Weinheim – 2006.
- 1.2.51. Burkett S. L., Sims S. D., Mann S. Synthesis of hybrid inorganic-organic mesoporous silica by co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors // *Chem. Commun.* – 1996. – V. 11. – P. 1367–1368.
- 1.2.52. Kanamori K., Nakanishi K. Controlled pore formation in organotrialkoxysilane-derived hybrids: From aerogels to hierarchically porous monoliths // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – V. 40. – P. 754–770.
- 1.2.53. Schubert U., Husing N., Lorenz A. Hybrid inorganic-organic materials by sol-gel processing of organofunctional metal alkoxides // *Chem. Mater.* – 1995. – V. 7. – P. 2010–2027.
- 1.2.54. Schubert U. Cluster-based inorganic-organic hybrid materials // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – V. 40. – P. 575–582.
- 1.2.55. Sanchez C., Ribot F., Rozes L., Alonso B. Design of hybrid organic-inorganic nanocomposites synthesized via sol-gel chemistry // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2000. – V. 354. – P. 143–158.
- 1.2.56. *Functional Hybrid Materials* // ed. C. Sanchez Wiley-VCH. – 2003 – P. 605.
- 1.2.57. Григорьев Е.Г. Особенности процессов уплотнения порошковых материалов при электроимпульсной консолидации // В сб. тезисов докладов III научного

семинара «Перспективные технологии консолидации материалов с применением электромагнитных полей». М.: НИЯУ МИФИ. – 2014. – С. 8–9.

1.2.58. Paul K. Chu // IEEE Transac. Plasma Sci. – 2007. – V. 35, N2. – P. 181.

1.2.59. Ellinson Vera M., Yurovskaya Marina A., Lyamin Andrey N., Ovchinnikova Natalia S., Naumkin Alexander V. New Antimicrobial Materials Based on Polymers With Nanostructured Surface Modified by Organic Fullerene [60] Derivatives // Plasma Process. Polym. – 2009. – V. 6. – P. 585–591.

1.2.60. Елинсон В.М., Лямин А.Н., Хазиев Б.С., Щур П.А. Наноструктурирование поверхности полимеров ионно-плазменными технологиями для повышения антибактериальных свойств // Журнал "Наноматериалы и наноструктуры – XXI век" – 2014. – №. 4. – С. 23–28.

1.2.61. Lokk E.H., North S.H., Walton S.G., Taitt C.R. Electron beam-generated plasmas for biomaterial processing // Материалы семинара Drexel Plasma Institute. – 2011. – [www.plasmainstitute.org/2011/02/22](http://www.plasmainstitute.org/2011/02/22)

1.2.62. Leonhardt D., Muratore C., Walton S.G. Processing with LAPPS // In: Proceedings of 31<sup>st</sup> IEEE International conference of plasma science, Baltimore, USA, 28 June -1 July 2004. – P. 170.

1.2.63. Соколов О.М., Васильев М.Н., Чухчин Д.Г. Исследование изменения состава древесины при обработке низкоэнтальпийной электронно-пучковой плазмой // Изв. высш. учеб. заведений Лесной журнал. – 1999. – № 2-3. – С. 167–175.

1.2.64. Чухчин Д.Г., Казаков Я.В. Исследование возможности применения в производстве бумаги компонентов древесины, обработанных электронно-пучковой плазмой // Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов: сборник научных трудов. Архангельск. – 1997. – Вып. 3. – С. 82–84.

1.2.65. Ельцова Ю.В., Соколов О.М., Чухчин Д.Г. Плазмохимическая обработка верхового малоразложившегося торфа с получением субстрата для производства кормовых дрожжей // Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов: сб. науч. тр./ АГТУ. – 1999. – Вып. 6. – С. 34–38.

1.2.66. Чуркина Ю.В., Соколов О.М., Чухчин Д.Г. Экологически безопасная плазмохимическая переработка торфа // Поморье в Баренц регионе на рубеже веков:

экология, экономика, культура – 2000: Междунар. техн. конф.- Архангельск: Институт эколог. проблем Севера УрО РАН. – 2000. – С. 259–260.

1.2.67. Васильева Т.М., Чухчин Д.Г. Сравнительный анализ структуры продуктов плазмохимической модификации глобулярных и фибриллярных белков // Химия высоких энергий. – 2010. – Т. 44, № 5. – С. 468–475.

1.2.68. Vasilieva T.M., Mahir A.H., Vasiliev M.N. The Electron Beam Plasma treatment — the novel approach to the controllable modification of the proteins and polysaccharides bioactivity // Sensor Lett. – 2008. – V. 6, № 4. – P. 496–501.

1.2.69. Vasilieva T.M. The controllable production of peptides inhibiting the platelet aggregation by the electron-beam plasma technologies // In: Peptide Science 2007 / Ed. S. Aimoto, S. Ono. – The Japanese Peptide Society – 2008. – P. 35–38.

1.3.1. Weltmann K., Brandenburg R., von Woedtke T., Ehlbeck J., Foest R., Stieber M. Antimicrobial treatment of heat sensitive products by miniaturized atmospheric pressure plasma jets (APPJs) // J. Phys. D. Appl. Phys. – 2008. – V. 41. Available from: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/19/194008>. 194008-.

1.3.2. Мисюн Ф.А., Беседин Э.В., Гостев В.А., Образцова А.М. Влияние холодной плазмы на культуру патогенного стафилококка при экспериментальном язвенном кератите // [http://www.medicine.onego.ru/prakt/opht/o02\\_a.shtml](http://www.medicine.onego.ru/prakt/opht/o02_a.shtml)

1.3.3. Мисюн Ф.А., Беседин Э.В., Гостев В.А., Комкова О.П. Экспериментальное воздействие холодной плазмы на роговую оболочку // [http://www.medicine.onego.ru/prakt/opht/o03\\_a.shtml](http://www.medicine.onego.ru/prakt/opht/o03_a.shtml)

1.3.4. Мисюн Ф.А., Гостев В.А. Применение холодной плазмы для лечения флегмоны века // [http://www.medicine.onego.ru/prakt/opht/o05\\_a.shtml](http://www.medicine.onego.ru/prakt/opht/o05_a.shtml)

1.3.5. Mrad O., Saunier J., Aymes Chodur C., Rosilio V., Agnely F., Aubert P. A comparison of plasma and electron beam-sterilization of PU catheters // Radiat. Phys. Chem. – 2010. – V. 79. – P. 93103. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.08.038>.

1.3.6. Laroussi M. Nonthermal decontamination of biological media by atmospheric-pressure plasmas: review, analysis, and prospects // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2002. – V. 30, № 4. – P. 1409–1415.

- 1.3.7. Vleugels M., Shama G., Deng X.T., Greenacre E., Brocklehurst T., Kong M.G. Atmospheric plasma inactivation of biofilm-forming bacteria for food safety control // *IEEE Trans. Plasma Sci.* – 2005. – V. 33, № 2. – P. 824–828.
- 1.3.8. Jin Y., Ren C., Xiu Z., Wang D., Wang Y., Hong Y. Comparison of yeast inactivation treated in He, air, and N<sub>2</sub> DBD plasma // *Plasma Sci. Tech.* – 2006. – V. 8, № 6. – P. 720–723.
- 1.3.9. Thiyagarajan M., Alexeff I., Parameswaran S., Beebe S. Atmospheric pressure resistive barrier cold plasma for biological decontamination // *IEEE Trans. Plasma Sci.* – 2005. – V. 33, № 2. – P. 322–323.
- 1.3.10. Barezzi N., Laroussi M. Dose-dependent killing of leukemia cells by low-temperature plasma // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2012. – V. 45. – P. 422002.
- 1.3.11. Matthes R., Bender C., Schluter R., Koban I., Bussiahn R., Reuter S., Lademann J., Weltmann K.D., Kramer A. Antimicrobial efficacy of two surface barrier discharges with air plasma against in vitro biofilms // *PLoS One.* – 2013. – V. 8. – P. 70462.
- 1.3.12. Yousfi M., Merbahi N., Pathak A., Eichwald O. Low-temperature plasmas at atmospheric pressure: toward new pharmaceutical treatments in medicine // *Fundam. Clin. Pharmacol.* – 2014. – V. 28. – P. 123–135.
- 1.3.13. Ishaq M., Evans M.M., Ostrikov K.K. Effect of atmospheric gas plasmas on cancer cell signaling // *Int. J. Cancer.* – 2014. – V. 134. – P. 1517–1528.
- 1.3.14. Ishaq M., Kumar S., Varinli H., Han Z.J., Rider A.E., Evans M.D.M. Atmospheric gas plasma-induced ROS production activates TNF-ASK1 pathway for the induction of melanoma cancer cell apoptosis // *Mol. Biol. Cell* – 2014. – V. 25. – P. 1523–1531.
- 1.3.15. Tanaka H., Mizuno M., Ishikawa K., Takeda K., Nakamura K., Utsumi F. Plasma medical science for cancer therapy: Toward cancer therapy using nonthermal atmospheric pressure plasma // *IEEE Trans. Plasma Sci.* – 2014. – V. 42. – P. 3760–3764.
- 1.3.16. Plewa J.M., Yousfi M., Frongia C., Eichwald O., Ducommun B., Merbahi N. Low-temperature plasma-induced antiproliferative effects on multicellular tumor spheroids // *New J. Phys.* – 2014. – V. 16. – P. 043027.

- 1.3.17. Mohades S., Laroussi M., Sears J., Barezzi N., Razavi H. Evaluation of the effects of a plasma activated medium on cancer cells // *Phys. Plasmas* – 2015. – V. 22. – P. 122001.
- 1.3.18. Laroussi M., Mohades S., Barezzi N. Killing of adherent and nonadherent cancer cells by the plasma pencil // *Biointerphases* – 2015. – V. 10. – P. 029410.
- 1.3.19. Metelmann H., Nedrelov D., Seebauer C., Schuster M., Woedtke T., Weltmann K., Kindler S., Metelmann P., Finkelstein S., Hoff D. Head and neck cancer treatment and physical plasma // *Clin. Plasma Med.* – 2015. – V. 3. – P. 17–23.
- 1.3.20. Shekhter A.B., Kabisov R., Pekshev A., Kozlov N., Perov Y.L. Experimental and clinical validation of plasmadynamic therapy of wounds with nitric oxide // *Bull. Exp. Biol. Med.* – 1998. – V. 126. – P. 829–834.
- 1.3.21. Xu D., Luo X., Xu Y. The effects of cold atmospheric plasma on cell adhesion, differentiation, migration, apoptosis and drug sensitivity of multiple myeloma // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* – 2016. – V. 473, N. 4. – P. 1125–1132.
- 1.3.22. Duan J., Lu X., He G. The selective effect of plasma activated medium in an in vitro co-culture of liver cancer and normal cells // *J. Appl. Phys.* – 2017. – V. 121, N. 1. – P. 013302.
- 1.2.23. Volotskova O., Dubrovsky L., Keidar. M. Cold atmospheric plasma inhibits HIV-1 replication in macrophages by targeting both the virus and the cells // *PLoS One.* – 2016. – V. 11, N. 10. – P. 0165322.
- 1.3.24. Louroussi M. Low temperature plasma-based sterilization: overview and state of the art // *Plasma Process Polym* – 2005. – V. 2. – P. 391–400.
- 1.3.25. Arora V., Nikhil V., Suri N.K., Arora P. Cold Atmospheric Plasma (CAP) in Dentistry // *Dentistry* – 2014. – V. 4. – P. 189.
- 1.3.26. Mccullagh C., Robertson J., Bahnemann D.W., Robertson P. The application of TiO<sub>2</sub> photocatalysis for disinfection of water contaminated with pathogenic microorganisms: A review // *res. Chem. Intermed* – 2007. – V. 33. – P. 359–75.
- 1.3.27. Kim G.C., Kim G.J., Park S.R., Jeon S.M., Seo H.J., Iza F. Air plasma coupled with antibody-conjugated nanoparticles: A new weapon against cancer // *J. Phys. D Appl. Phys.* – 2009. – V. 42. – P. 032005.

1.3.28. Delben J.A., Zago C.E., Tyhovych. N. Effect of atmospheric-pressure cold plasma on pathogenic oral biofilms and in vitro reconstituted oral epithelium // PLoS One. – 2016. V. 11, N. 5. – P. 0155427.

1.3.29. Habib M., Hottel T.L., Hong L. Antimicrobial effects of non-thermal atmospheric plasma as a novel root canal disinfectant // Clin. Plasma Med. – 2014. – V. 2, N. 1. – P. 17–21.

1.3.30. Claiborne D., McCombs G., Lemaster M. Low-temperature atmospheric pressure plasma enhanced tooth whitening: the next-generation technology // Int. J. Dent. Hygiene. – 2014. – V. 12, N. 2. – P. 108–114.

1.3.31. Cha S., and Park Y.S. Plasma in dentistry // Clin. Plasma Med. – 2014. – V. 2, N. 1. – P. 4–10.

1.3.32. Zhang Y., Yu Q., Wang Y. Non-thermal atmospheric plasmas in dental restoration: improved resin adhesive penetration // J. Dent. – 2014. – V. 42. – P. 10331042. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2014.05.005>.

1.3.33. Chen M., Zhang Y., Sky Driver M., Caruso A., Yu Q., Wang Y. Surface modification of several dental substrates by non-thermal, atmospheric plasma brush // Dent. Mater. – 2013. – V. 29. – P. 871880. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.dental.2013.05.002>

1.4.1. Rybkin V., Bessarab A., Kuvaldina E., et al. Self-consistent analysis of low-temperature oxygen plasma and processes of its interaction with some polymer materials // Pure Appl. Chem. – 1996. – V. 68, N. 5. – P. 1041–1045.

1.4.2. Пономарев А.Н., Василец В.Н. Кинетика и механизм химического взаимодействия НТП с полимерами // Тезисы докл. электронной Школы по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ. Иваново, 15 апреля–30 октября 1999. – [main.isuct.ru/files/konf/plasma/LECTIONS/Ponomarev\\_Vasiletc.html](http://main.isuct.ru/files/konf/plasma/LECTIONS/Ponomarev_Vasiletc.html)

1.4.3. Василец В.Н., Севастьянов В.И. Регулирование биологических свойств полимерных материалов медицинского назначения с использованием плазмы газового разряда и вакуумного ультрафиолетового излучения // Тезисы докл. V

Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии, Иваново, 3-8 сентября 2008. – С. 20–23.

1.4.4. Sharma R., De S., Mazumder M.K. Surface modification of biomaterials using He glowdischarge plasma and NH<sub>3</sub> treatment for augmenting biocompatibility // In: Proceedings of Industry applications conference 2005, Kowloon, Hong Kong. – 02–06 October 2005. – V. 2. – P. 771–774.

1.4.5. Chen M., Zamora P.O., Som P., et al. Cell attachment and biocompatibility of polytetrafluoroethylene (PTFE) treated with glow-discharge plasma of mixed ammonia and oxygen // J. Biomater. Sci. Polymer Edn. – 2003. – V. 14, N. 9. – P. 917–935.

1.4.6. Pu F.R., Williams R.L., Markkula T.K., Hunt J.A. Expression of leukocyte-endothelial cell adhesion to human endothelial cells on plasma treated PET and PTFE *in vitro* // Biomaterials – 2002. – V. 23, N. 24. – P. 4705–4718.

1.4.7. Бирюкова Е. И., Амосова С. В., Живетьева С. А. и др. Модификация полимерных материалов дивинилсульфидом под воздействием низкотемпературной плазмы // Химия в интересах устойчивого развития – 2006. – Т. 13, N 3. – С. 325–326.

1.4.8. Пискарев М.С., Батуашвили М.Р., Гильман А.Б. и др. Модификация поверхности пленок сополимера винилиденфторида с гексафторопропиленом под действием разряда постоянного тока // Химия высоких энергий – 2010. – Т. 44, N. 6. – С. 570–573.

1.4.9. Яблоков М.Ю., Гильман А.Б., Кечекьян А.С., Кузнецов А.А. Многослойный композиционный материал на основе модифицированных в плазме пленок ПТФЭ // Химия высоких энергий – 2012. – Т. 46, N. 3. – С. 263–264.

1.4.10. Демина Т.С., Яблоков М.Ю., Гильман А.Б. и др. Влияние обработки в разряде постоянного тока на свойства поверхности композитных пленок хитозан/поли(L,L-лактид)/желатина // Химия высоких энергий – 2012. – Т. 46, N. 1. – С. 64–69.

1.4.11. Провоторова Д.А., Каблов В.Ф., Озерин А.Н. и др. Модификация непредельных каучуков в низкотемпературной плазме как способ улучшения их адгезионных свойств // Клеи, герметики, технологии – 2013. – N 2. – С. 34–36.

1.4.12. Пискарев М.С., Гильман А.Б., Щеголихин А.Н. и др. Изменение свойств поверхности пленок сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом под воздействием разряда постоянного тока // Химия высоких энергий – 2013. – Т. 47, N. 5. – С. 381–388.

1.4.13. Favia P., d'Agostion R. Plasma treatment and plasma deposition of polymers for biomedical applications // Surf. Coat. Technol. – 1998. – V. 98, N. 1-3. – P. 1102–1106.

1.4.14. Yang J., Shi G.X., Wang S.G. et al. Fabrication and surface modification of macroporous poly(L-lactic acid) and poly(L-lactic-co-glycolic acid) (70/30) cell scaffolds for human skin fibroblast cell culture // J. Biomed. Mater. Res. – 2002. – V. 62, N. 3. – P. 438–446.

1.4.15. Bhoj A.N., Kushner M. Multi-scale simulation of fictionalization of rough polymer using atmospheric pressure plasmas // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2006. – V. 39, N. 8. – P. 1594–1598.

### *Литература к главе 2*

2.1.1. Park J.H., Lee S.H., Choi K.H., Noh H.S., Lee J.W., Pearton S.J. Comparison of dry etching of PMMA and polycarbonate in diffusion pump-based O<sub>2</sub> capacitively coupled plasma and inductively coupled plasma // Thin Solid Films – 2010. – V. 518. – P. 6465–6468.

2.1.2. Bettencourt A., Almeida A.J. Poly(methyl methacrylate) particulate carriers in drug delivery // Journal of Microencapsulation – 2012. – V. 29. – P. 353–367.

2.1.3. Xu X., He L., Zhu B., Li J., Li J. Advances in polymeric materials for dental applications // Polymer Chemistry – 2017. – V. 8. – P. 807–823.

2.1.4. Jagger D.C., Harrison A., Jandt K. D. The reinforcement of dentures // Journal of Oral Rehabilitation – 1999. – V. 26. – P. 185–194.

2.1.5. Уразаев В. Гидрофильность и гидрофобность // Технологии в электронной промышленности. – 2006. – Т. 3. – С. 33–36.

2.1.6. Hoffman A.S. A general classification scheme for "hydrophilic" and "hydrophobic" biomaterial surfaces // J Biomed. Mater. Res. – 1986. – V. 20. – P. ix–xi.



- 2.1.7. Kaufman H.E., Katz J., Valenti J., Sheets J.W., Goldberg E.P. Corneal endothelium damage with intraocular lenses: contact adhesion between surgical materials and tissue // *Science* – 1977. – V. 198. – P. 525–527.
- 2.1.8. Owens D.K., Wendt R.C. Estimation of the surface free energy of polymers // *Journal of Applied Polymer Science* – 1969. – V. 13. – P. 1747.
- 2.1.9. Лакин Г.Ф. Биометрия: Учеб. пособие для биол. спец. вузов – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк. – 1990. – С. 352.
- 2.2.1. Adhimoorthy Saravanan, Bohr-Ran Huang, Deepa Kathiravan. Hierarchical morphology and hydrogen sensing properties of N<sub>2</sub>-based nanodiamond materials produced through CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar plasma treatment // *Applied Surface Science* – 2018. – V. 457. – P. 367–375.
- 2.2.2. Liu K., Lei J., Zheng Z., Zhu Z., Liu S. The hydrophilicity improvement of polytetrafluoroethylene by Ar plasma jet: The relationship of hydrophilicity, ambient humidity and plasma parameters // *Applied Surface Science* – 2018. – V. 458. – P. 183–190.
- 2.2.3. Slepí!ka P., Slepí!ková Kasá!ková N., Stránská E., Ba!áková L., "vor!ík V. Surface characterization of plasma treated polymers for applications as biocompatible carriers // *eXPRESS Polymer Letters* – 2013. – V. 7, N. 6. – P. 535–545.
- 2.2.4. Hideki Takagi, Ryutaro Maeda, Teak Ryong Chung, Tadatomo Suga. Low Temperature Direct Bonding of Silicon and Silicon Dioxide by the Surface Activation Method // 1997 International Conference on Solid-State Sensors and Actuators. Chicago – June 16-19, 1997.
- 2.2.5. Robert W. Bower., Frank Y.J. Chin. Low Temperature Direct Silicon Wafer Bonding Using Argon Activation // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1997. – V. 36. – P. 527–528.
- 2.2.6. Richard M. France, Robert D. Short. Plasma Treatment of Polymers: The Effects of Energy Transfer from an Argon Plasma on the Surface Chemistry of Polystyrene and Polypropylene // *A High-Energy Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy Study, Langmuir* – 1998. – V. 14. – P. 4827–4835.

2.2.7. Wei X., Zhao B., Li X.M., Wang Z., He B.Q., He T., Jiang B. CF<sub>4</sub> plasma surface modification of asymmetric hydrophilic polyethersulfone membranes for direct contact membrane distillation // J. Membr. Sci. – 2012. – V. 407–408. – P. 164–175.

2.2.8. Yang C., Li X.M., Gilron J., Kong D.F., Yin Y., Oren Y., Linder C., He T. CF<sub>4</sub> plasma-modified superhydrophobic PVDF membranes for direct contact membrane distillation // J. Membr. Sci. – 2014. – V. 456. – P. 155–161.

### *Литература к главе 3*

3.2.1. Васильева Т.М., Лысенко С.Л. Экспериментальное исследование и компьютерное моделирование формирования устойчивого реакционного объема в электронно-пучковых плазмохимических реакторах // Теоретические основы химической технологии. – 2016. – Т. 50, N. 1. – С. 100–108.

### *Литература к главе 4*

4.1.1. Лысенко С.Л. Численное моделирование электронно-пучковой плазмы в объеме, ограниченном твердыми стенками : Дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.08 Москва. – 2005. – С. 118.

4.1.2. Aleksandrov N.L., Vasiliev M.N., Lysenko S.L., Negodaev S.S. Electron-beam plasma technologies for simulation of environmental effects on satellite surface // 4<sup>th</sup> European Conference for Aerospace Sciences. – 2011.

### *Литература к главе 6*

6.1.1. Baier R.E. The organization of blood components near interfaces // Am. New York Acad. Sei. – 1977. – V. 283. – P. 17.

6.1.2. S.W. Kim and D.J. Lyman, The interface of polymers with blood Appl. Polym. Symp. – 1973. – V. 22. – P. 289.

6.1.3. Lyman D.J., Metcalf L.C., Albo D.Jr., Richards K.F., Lamb J. The effect of chemical structure and surface properties of synthetic polymers on the coagulation of blood // III. In *in vivo* adsorption of proteins on polymer surfaces, Trans Am Soc Artif Intern Organs. – 1974. – V. 20. – P. 474–478.

6.1.4. De Geyter N., Morent R. // In: Ghista DN (ed) Biomedical science, engineering and technology, InTech, Rijeka, Croatia. – 2012.

6.1.5. Slepicka P., Slepickova-Kasalkova N., Stranska E., Bacakova L., Svorcik V. Surface characterization of plasma treated polymers for applications as biocompatible carries // Express Polym Lett. – 2013. – V. 7. – P. 535-545.