

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего 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**

Специальность 01.04.08 – Физика плазмы

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
технических наук

Москва - 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»

Научный  
руководитель: Доктор технических наук, доцент,  
профессор департамента химии ФГАОУ ВО  
«Московский физико-технический институт  
(национальный исследовательский университет)»  
**Васильева Татьяна Михайловна**

Официальные  
оппоненты: доктор технических наук, профессор,  
профессор кафедры «Радиоэлектроника,  
телекоммуникации и нанотехнологии» ФГУБ ВО  
«Московский авиационный институт  
(национальный исследовательский университет)»  
**Елинсон Вера Матвеевна**

доктор физико-математических наук, ведущий  
научный сотрудник Отдела низкотемпературной  
плазмы акционерного общества «Государственный  
научный центр Российской Федерации Троицкий  
институт инновационных и термоядерных  
исследований (АО "ГНЦ РФ ТРИНИТИ")»  
**Трушкин Николай Иванович**

Ведущая  
организация: Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Ивановский государственный химико-  
технологический университет», (ФГБОУ ВО  
«ИГХТУ»), г. Иваново

Защита состоится «\_\_» 2019 года в \_\_\_\_ часов на заседании диссертационного  
совета Д 002.110.02 Федерального государственного бюджетного учреждения  
науки Объединенного института высоких температур Российской академии  
наук (ОИВТ РАН) по адресу: 125412, г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2,  
экспозал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИВТ РАН. Отзывы на  
автореферат просьба присылать по адресу: 125412, г. Москва, ул. Ижорская, д.  
13, стр. 2, ОИВТ РАН.

Автореферат разослан «    » \_\_\_\_\_ 2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 002.110.02  
доктор физико-математических наук



М.М. Васильев

## Общая характеристика работы

### 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. Появились и интенсивно развиваются совершенно новые научно-технологические направления, в частности плазменная медицина. По прогнозам, VDI Technologiezentrum GmbH, Evaluierung Plasmatechnik (г. Дюссельдорф, Германия) именно эта сфера будет одной из наиболее перспективных для разработки и внедрения плазменно-стимулированных процессов. 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 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 в 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.

### **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 гибридный электронно-пучковый плазмохимический реактор, 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.

### **Научная новизна**

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, челюстно-лицевой хирургии и сосудистой 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 ГП 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.

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.).

### **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, г. Долгопрудный, Россия, 2016.
2. XII конференция «Вакуумная техника, материалы и технология», КВЦ 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, г. Москва, 2017.
5. Юбилейная 60-я научная конференция, Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия, 2017.
6. VIII Международный симпозиум “Теоретическая и прикладная плазмохимия”, г. Иваново, Россия, 2018.
7. 61-я Всероссийская научная конференция, Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Россия, 2018.
8. Семинар “Получение, исследование и применение низкотемпературной плазмы” имени профессора Л. С. Полака. Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 25 февраля 2019 г.

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

По теме диссертации опубликовано 12 работ [1 – 12], в том числе 7 статей 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.

### **Личный 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.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели, задачи работы и выносимые на защиту положения, обоснована научная новизна.

В **главе 1** дается краткий обзор работ, посвященных плазмохимической обработке полимеров. В обзоре рассмотрены известные способы модификации и механизмы модификации и функционализации полимеров в НТП, в том числе

плазме газовых разрядов низкого и атмосферного давления, электронно-пучковой плазме, а также установки, реализующие эти способы. При этом основное внимание уделяется приложениям НТП для получения полимерных материалов с повышенной биосовместимостью и биоактивностью, которые представляют интерес для медицины и биологии. Также рассмотрены преимущества и недостатки применения газоразрядной плазмы для модификации полимеров. В отдельном разделе представлен обзор работ, в которых рассматриваются перспективы использования НТП в стоматологии. Результаты анализа литературных данных определили постановку задач, а также подтвердили актуальность и новизну данной диссертационной работы.

**В главе 2** обоснован выбор полимерных материалов для исследования их модификации в ГП, а также выбор плазмообразующих сред. Описаны методы исследования структуры, химического состава поверхности и биологической активности полимеров, подвергшихся такой обработке. В работе были использованы следующие органические полимеры:

1) Стоматологическая пластмасса «Villacryl H Plus» («Жермак», Италия) на основе полиметилметакрилата (ПММА), полученная путем горячей полимеризации;

2) Силиконовая резина (ГОСТ 17133-83) – материал, часто применяемый для изготовления дренажных трубок, имплантируемых дренажных систем и проводов, катетеров, зондов, имплантатов для глазной хирургии.

Структуру и свойства полимеров после модификации в ГП исследовали следующими методами:

1) Сканирующая электронная микроскопия (SEM);

2) Атомно-силовая микроскопия (AFM);

3) Рентгено-фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС);

4) Гидрофильно-гидрофобные свойства полимеров были охарактеризованы с помощью измерения контактного угла смачивания по воде ( $\theta_w$ ) и дийодметану ( $\theta_{DM}$ ) и определения свободной поверхностной энергии (SFE) после обработки низкотемпературной плазмы. Краевой угол измеряли методом падающей капли на оптическом приборе CAM101 (KSVInstrumentsLTD, Финляндия), поверхностную энергию вычисляли по методу *Owens* и *Wendt*. При этом полярной компонентой являлась вода, а неполярной – дийодометан.

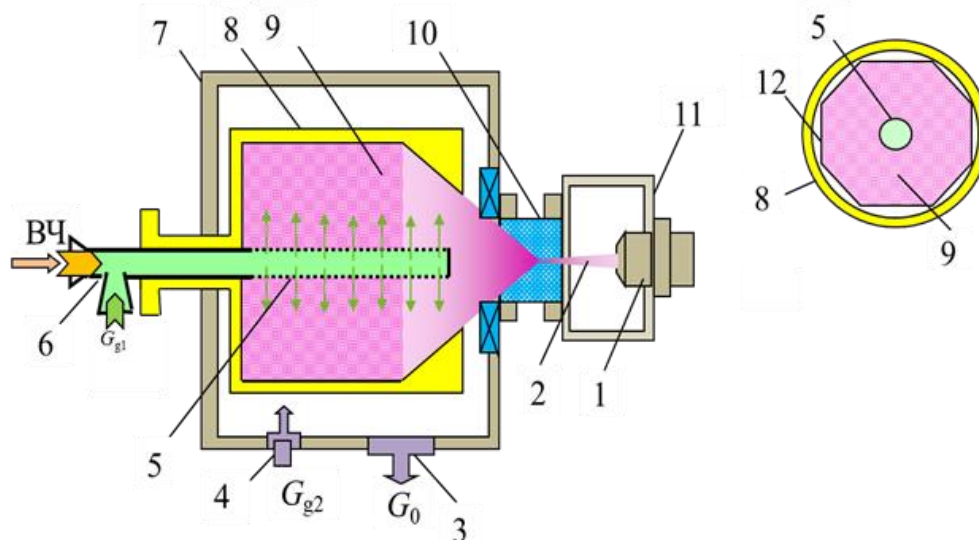
5) Биологические свойства обработанных в ГП полимеров оценивали исследуя пролиферативную активность фибробластов (МТТ-тест). Также проводили клинические эксперименты, в которых стоматологические ПММА протезы, модифицированные в ГП, устанавливали пациентам.

**В главе 3** рассмотрен принцип генерации ГП, а также подробно описан разработанный плазмохимический реактор гибридного типа.

Рис. 1 иллюстрирует общую схему плазмохимического реактора гибридного типа. 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 (ВУ) 10. Выводное устройство объединяется с электромагнитной системой отклонения, которая может отклонять ось ЭП в двух перпендикулярных направлениях и формировать растр. 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. 2.



**Рис. 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.

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:

- генератор электронно-пучковой плазмы, основными элементами которого являются электронная пушка, источник ее питания и ВУ.
- генератор ВЧ-плазмы;
- система подачи газа;
- вспомогательные системы, включая вакуумные насосы, защиту от рентгеновского излучения, систему охлаждения и некоторые другие.

Контроллер электронного пучка управляет работой электронной пушки и источника высокого напряжения. Он поддерживает ток пучка и ускоряющее напряжение в соответствии с заданными установками.

ВЧ-мощность подается на активный электрод газоразрядной системы от ВЧ-генератора через согласующий блок, который компенсирует изменение нагрузки, когда начинается инжекция электронного пучка или если ток пучка изменяется, когда этого требует технологический регламент.

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  $G_{g2}$ , а также давление в рабочей камере.



**Рис. 2.** Стабильный режим генерации гибридной плазмы в кварцевой трубке. Плазмообразующий газ – воздух.

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.

Интегральным параметром, отвечающим за кинетику процессов обработки материалов, является энергозатраты  $Q$  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. 1) непрерывно измерялись ИК-пирометром. При этом согласно [Т.М. Васильева, С.Л. Лысенко. 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] 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, характеристиками газового разряда (мощность  $N_{RF}$ ). Влияние перечисленных параметров следует учитывать самосогласованным образом, что требует проведения очень большого количества физических экспериментов.

С целью снижения трудоемкости экспериментальных исследований было проведено компьютерное моделирование генерации плазмы в объеме реакционной камеры.

**В главе 4** представлены результаты вычислительных экспериментов, в которых моделировались наиболее значимые процессы в ГП, генерируемой внутри цилиндрического кварцевого контейнера. Расчеты выполнялись с помощью разработанных С.Л. Лысенко [С.Л. Лысенко. Численное моделирование электронно-пучковой плазмы в объеме, ограниченном твердыми стенками: Дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.08 Москва, 2005. 118 с] программных продуктов «Doze» и «MolKin». При этом были:

- рассчитаны профили температуры стенки реакционной камеры;
- рассчитано пространственное распределение энерговыделения  $Q$  в реакционной зоне;
- рассчитаны концентрации и потоки частиц плазмы, подающих на поверхность образцов разных сечениях реакционной камеры;
- изучены возможности управления температурой образца и потоками частиц посредством регулирования параметров генерации плазмы.

Для расчета пространственного распределения энерговыделения  $Q(z, r)$  в реакционной зоне методом Монте-Карло моделировали движение электронов в совокупности с моделью непрерывного замедления. Использованный 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 кинетических схем плазмохимических реакций для кислорода, предложенных Н.Л. Александровым [N.L. Aleksandrov, M.N. Vasiliev, S.L. Lysenko, S.S. Negodaev. Electron-beam plasma technologies for simulation of environmental effects on satellite surface // 4<sup>th</sup> European Conference for Aerospace Sciences – 2011]. 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  $T_j$  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;  $a = 0,45; 0,03$  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  $v_{im}$ .

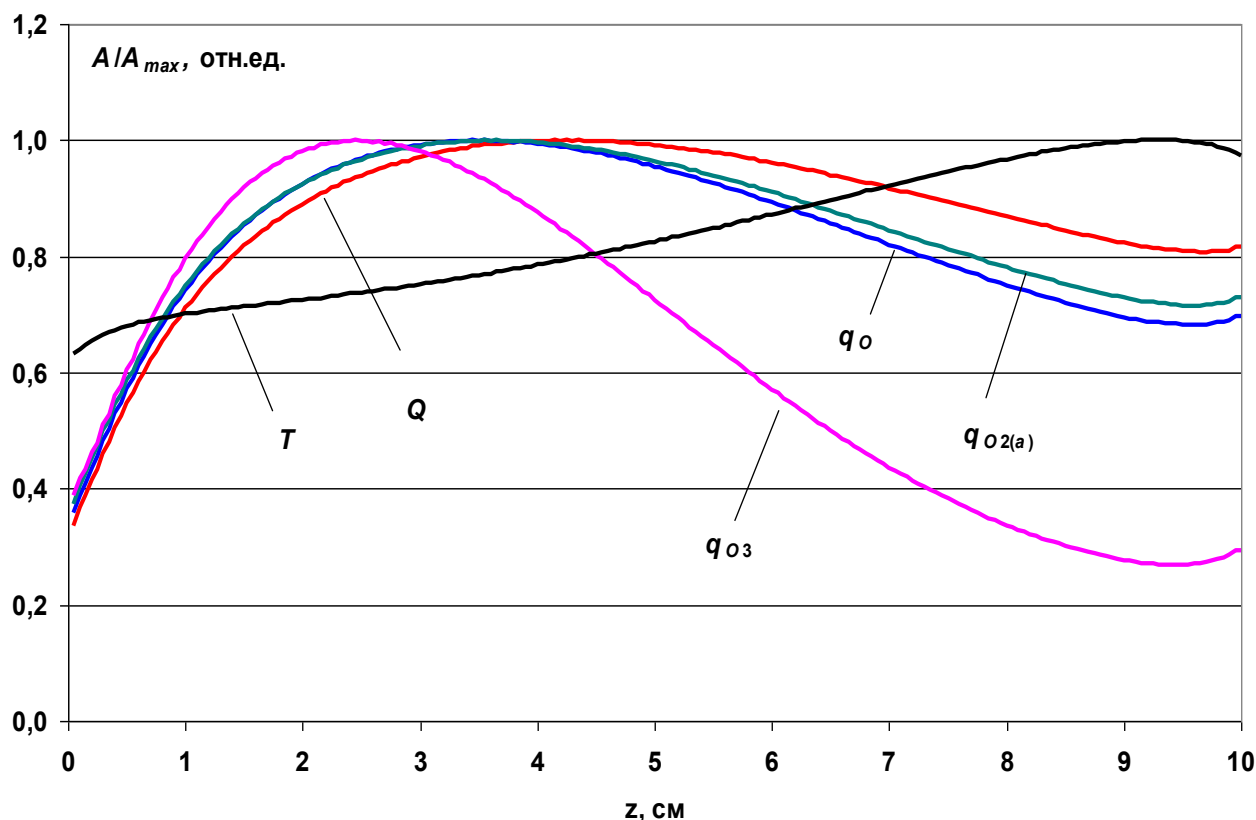
Расчеты показали (см. Рис. 3), что профиль энерговклада (скорости ионизации кислорода)  $Q$ , температура стенки трубы  $T_w$ , в которой происходит модификация образцов, и потоки частиц, падающих на стенку этой трубы, не постоянны вдоль оси  $z$ , и, следовательно, однородность обработки материалов не гарантируется. Положение максимумов потоков атомарного ( $q_0$ ) и синглетного кислорода ( $q_{O_2(a)}$ ), падающих на поверхность образца, не обязательно совпадает с положением максимума энерговыведения.

Одним из способов управления пространственным распределением энерговклада является варьирование давления плазмообразующего газа  $P_m$ . Для верификации метода и алгоритма метода компьютерного моделирования были

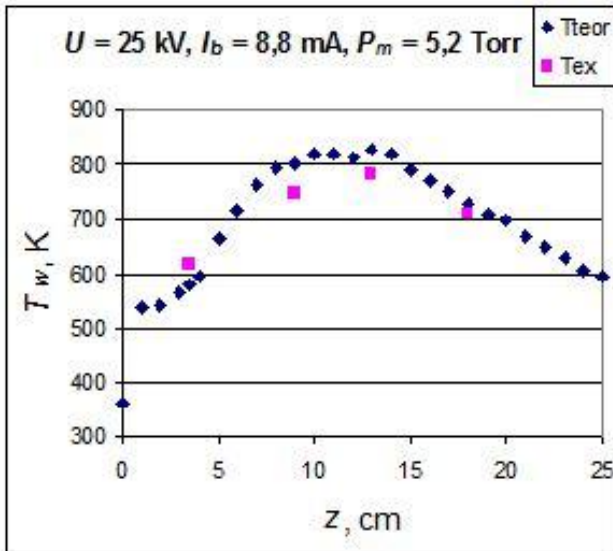
проведены прямые измерения температуры  $T_w$  модельной титановой трубы. Измерения показали, что профиль  $T_w(z)$  имеет максимум, и местоположение этого максимума зависит от  $P_m$  (Рис. 4). Таким образом, выбирая давление  $P_m$ , можно регулировать абсолютную температуру обработки материалов, но, как и в случае зависимости  $Q(z)$ , однородность условий обработки во всей зоне реакции при этом не достигается.

Другим способом управлять функцией  $Q(z)$  и плотностью потока частиц является изменение режима сканирования ЭП. При прочих равных условиях, чем больше начальный угол расходимости ЭП  $\theta_0$ , тем ближе к переднему концу трубы расположены максимумы функций  $Q(z)$  и  $T_w(z)$ . Варьированием  $\theta_0$  можно управлять величиной и профилями потоков частиц  $q_j$  (см. Рис. 5). Таким образом, задавая определенный алгоритм изменения угла начальной расходимости пучка, можно обеспечить равномерность обработки образцов. На практике для этого в гибридном пучково-плазменном реакторе предусмотрен программируемый контроллер системы сканирования ЭП.

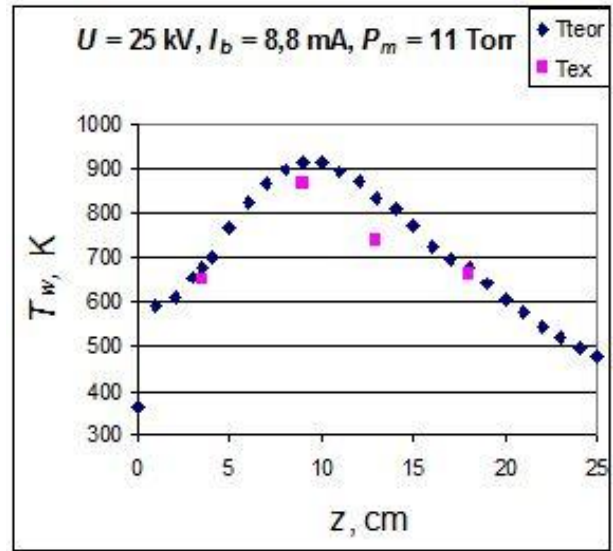
Оптическое излучение плазмы также может дать ценную качественную информацию о геометрии и пространственном распределении энерговыделения в реакционном объеме и о процессах, происходящих в нем.



**Рис. 3.** 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.

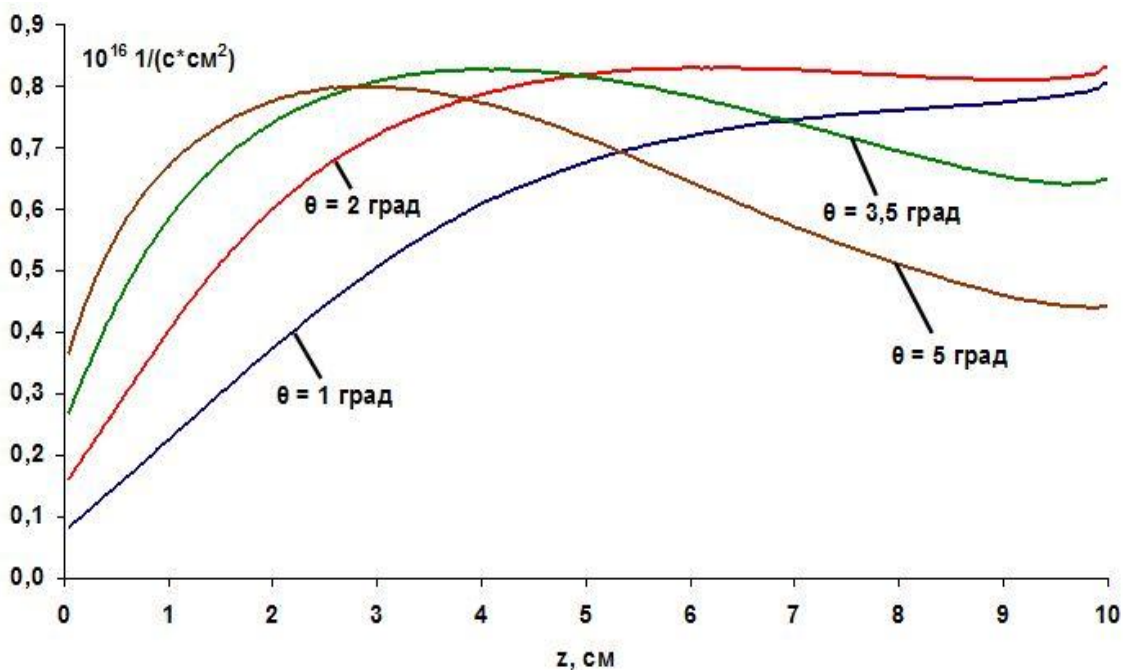


(a)



(б)

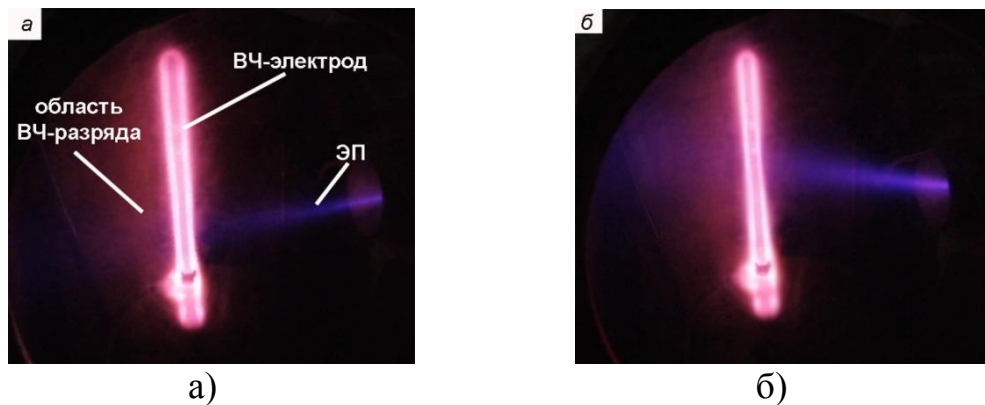
**Рис. 4.** Верификация результатов компьютерного моделирования: сравнение рассчитанных и измеренных значений температуры стенки реактора  $T_w$  для давлений плазмообразующего газа  $P_m = 5$  и  $11$  Торр. Плазма аргона генерируется внутри металлического (титановый сплав ВТ1-00) коаксиального реактора диаметром  $22$  мм электронным пучком с  $I_b = 9$  мА,  $U = 25$  кВ.



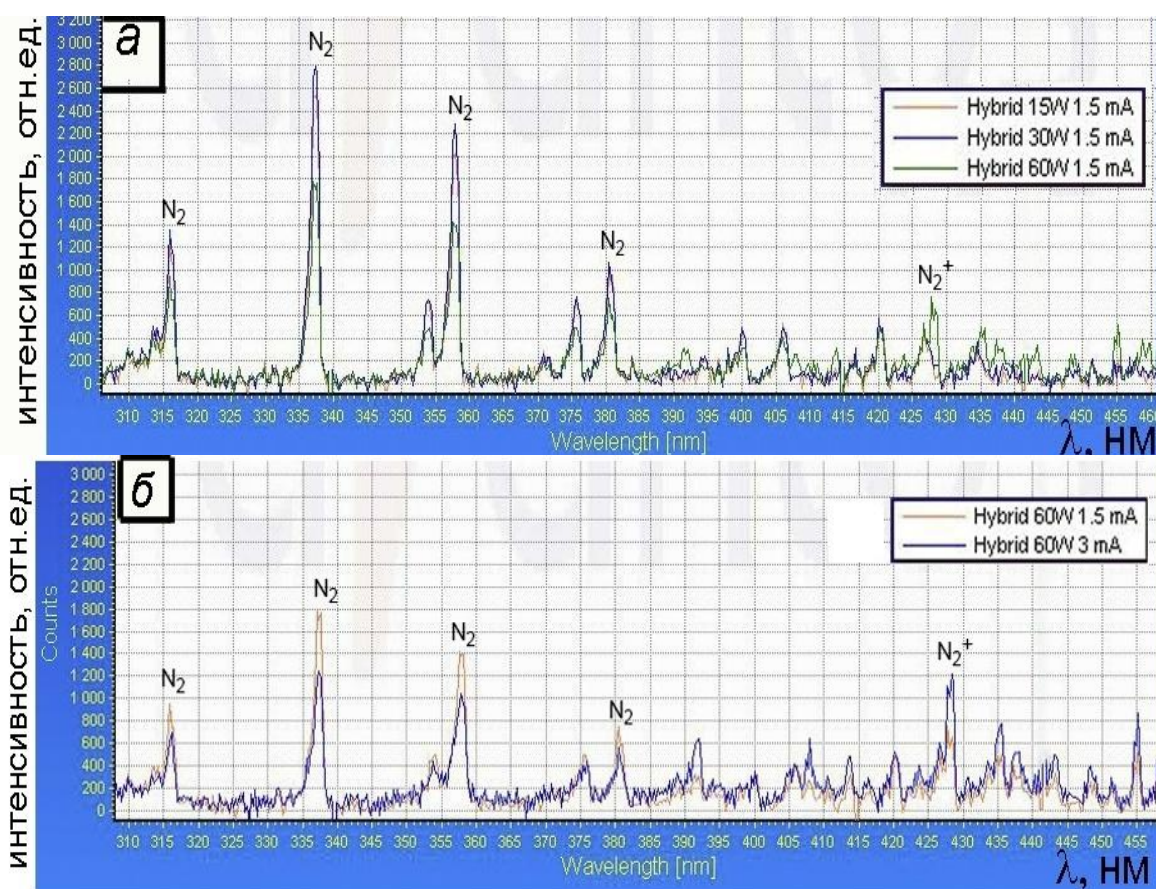
**Рис. 5.** Зависимость продольного распределения потоков атомарного кислорода на внутренней поверхности корпуса коаксиального реактора от угла начальной расходимости ЭП  $\theta_0$ . Плазмообразующий газ – кислород,  $P_m = 1$  Торр,  $I_b = 10$  мА,  $E_{b0} = 30$  кэВ.

**В главе 5** представлены результаты экспериментального исследования пространственного распределения интенсивности свечения различных зон ВЧ-разряда в реакторах различных конфигураций и спектрального состава излучения ГП, когда в разряд начинает инжектироваться ЭП.





**Рис. 6.** Воздействие ЭП на плазму ВЧ-разряда ( $N_{RF} = 60$  Вт) вблизи уединенного цилиндрического электрода: плазмообразующая среда – неподвижный воздух,  $P_m = 5$  Торр. Электронный пучок ( $U = 28$  кВ,  $I_b = 5$  мА) сканирует вдоль электрода: а) зона воздействия ЭП – нижняя часть электрода, б) зона воздействия ЭП – середина электрода.



**Рис. 7.** Спектры оптического излучения гибридной плазмы смеси  $N_2+O_2+Ag$  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  $N_{RF} = 60$  В и варьируемом токе ЭП (синий –  $I_b = 3.0$  мА, оранжевый –  $I_b = 1.5$  мА).

Было установлено, что локальное облучение цилиндрического активного ВЧ-электрода тонким ЭП сжимало светящуюся область к электроду, уменьшая ее диаметр в зоне воздействия пучка (Рис. 6), 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.

Спектры излучения ГП смеси  $O_2+N_2+Ar$  приведены на Рис. 7. 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. 7а). 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. 7б) показывают, что интенсивность характеристической линии излучения ионов  $N_2^+$  пропорциональна току ЭП, тогда как увеличение мощности ВЧ-разряда пропорционально увеличивает интенсивность полос возбужденного  $N_2$ .

**Глава 6** посвящена исследованию возможности использования ГП и гибридных плазмохимических реакторов для модификации поверхности полимерных материалов, применяемых в медицине, в т.ч. повышения их биосовместимости с тканями организма человека. **В первой части главы 6** на примере ПММА и силиконовой резины подробно описаны изменения морфологии, химического состава и гидрофильно-гидрофобных свойств полимеров под воздействием ГП. Краевой угол смачивания по воде ( $\theta_w$ ) модифицированного в ГП кислорода ПММА понижался по сравнению с исходными образцами (Таблица 1), что свидетельствует об улучшении гидрофильных свойств. Значительное уменьшение  $\theta_w$  отмечалось уже после 2 минут обработки. Полная свободная поверхностная энергия ( $\gamma_{tot}$ ) увеличивалась с длительностью плазмохимического воздействия. При этом значение полярной компоненты ( $\gamma_{pol}$ ) возрастало, что, по-видимому, связано с формированием на поверхности ПММА кислородсодержащих полярных групп ( $C=O$ ,  $-COOH$ ,  $-OH$  и др.), в то время как вклад дисперсионной компоненты ( $\gamma_{disp}$ ) уменьшался.

Также была исследована стабильность гидрофильных свойств модифицированного ПММА в процессе хранения. 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 и для полной поверхностной энергии.

Как и ожидалось, обработка в ГП в среде гексафторида серы увеличивала гидрофобность ПММА (Таблица 1), что выражалось в возрастании контактного угла смачивания по воде до  $125,8 \pm 1,5$  градусов и уменьшении  $\gamma_{tot}$  до 5,02



мДж/м<sup>2</sup>. Данный эффект сохранялся в по крайней мере в течение четырех недель после обработки гибридной плазмой и значение краевого угла оставалось стабильным.

**Таблица 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	$74,7 \pm 0,1$	$34,7 \pm 0,2$	3,05	41,36	44,41
ПММА ГП-O <sub>2</sub> $\tau = 2$ мин	$45,6 \pm 0,6$	$39,6 \pm 0,2$	17,4	41,88	59,28
ПММА ГП-O <sub>2</sub> $\tau = 5$ мин	$38,6 \pm 0,1$	$39 \pm 0,8$	21,53	42,61	64,14
ПММА ГП-O <sub>2</sub> $\tau = 10$ мин	$30,7 \pm 0,5$	$36,8 \pm 0,1$	27,14	41,52	68,66
ПММА ГП-SF <sub>6</sub> $\tau = 5$ мин	$125,8 \pm 1,5$	$85,7 \pm 0,3$	4,97	0,05	5,02

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

Экспериментальные данные, характеризующие эффект модификации силиконовой резины в ГП кислорода, приведены в Таблице 2. При увеличении времени обработки с 2 до 5 мин контактный угол по воде у данного полимера уменьшается с  $97^\circ$  до  $52^\circ$  по сравнению необработанным образцом, а свободная поверхностная энергия увеличивается (с 17 до 39 мДж/м<sup>2</sup>).

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

Время обработки	$\theta_w$ (градус)	$\theta_{DM}$ (градус)	$\gamma_{po}$ (мДж/м <sup>2</sup> )	$\gamma_{disp}$ (мДж/м <sup>2</sup> )	$\gamma_{tot}$ (мДж/м <sup>2</sup> )
Контроль образца	$97,9 \pm 0,2$	$87,2 \pm 0,5$	14,16	3,36	17,52
$\tau = 2$ мин	$86,8 \pm 0,2$	$72,3 \pm 0,1$	22,03	6,09	28,12
$\tau = 5$ мин	$52,5 \pm 0,1$	$68,8 \pm 0,3$	21,69	17,54	39,23

**Во второй части главы 6** дана характеристика биосовместимости модифицированных в ГП полимерных материалов в экспериментах на клеточных культурах и приводятся результаты применения съемных протетических конструкций, обработанных в ГП, в клинической стоматологии при курировании пациента (клинический случай).

При исследовании пролиферативной активности фибробластов, культивированных на образцах ПММА, обработанных в кислородной плазме ВЧ-разряда, ЭПП и ГП, было установлено, что наиболее интенсивный рост клеток происходит на поверхности ПММА, модифицированного в ГП. Таким образом, модификация полимера в ГП придает поверхности ПММА наибольшую биосовместимость, что вероятно связано, с большим количеством на ее поверхности полярных группировок и, как следствие, большей гидрофильностью.

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. Применение съемных протезов, изготовленных из ПММА и прошедших обработку в кислородной ГП, способствовало регрессии красного плоского лишая и воспаления на слизистой оболочке полости рта и предотвращало рецидивы этих патологических процессов. Таким образом, ГП является эффективным и перспективным инструментом для использования в практической стоматологии и челюстно-лицевой хирургии.

В **заключении** обобщены основные результаты, полученные в диссертационной работе и сформулированы выводы.

## **ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ**

- 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 плазмы 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.* Hydrolisis 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. (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 bio-polymers 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.

**Аунг Мьят Хеин**

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

Автореферат

---

Подписано в печать **.**.19		Формат 60x84 1/16
Печать офсетная	Уч. – изд.л. 2,0	Усл.-печ.л. 1,0
Тираж 100 экз.	Заказ № ***	Бесплатно

---

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Московский физико-технический институт  
(национальный исследовательский университет)»  
Отдел оперативной полиграфии «Физтех-полиграф»  
141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9