

На правах рукописи



Чудинов Вячеслав Сергеевич

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

Специальность

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Пермь – 2026

Работа выполнена в Институте механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук – филиале Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук (ИМСС УрО РАН)

Научный руководитель: **Шардаков Игорь Николаевич**, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории механики функциональных материалов ИМСС УрО РАН

Официальные оппоненты: **Васильева Татьяна Михайловна**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры физической химии ФГАОУ ВО Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), г. Москва

Козлов Андрей Андреевич, кандидат физико-математических наук, начальник лаборатории фотонных сенсоров и компонентов НИИ радиофотоники и оптоэлектроники ПАО Пермская научно-производственная приборостроительная компания, г. Пермь

Ведущая организация: ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения им. В.Е. Панина Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН), г. Томск

Защита состоится «17» декабря 2026 г. в 15 ч 15 мин на заседании диссертационного совета 24.2.358.03, созданного на базе ФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», по адресу: г. Пермь, ул. Букирева, д. 15, зал заседаний ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет» и на сайте www.psu.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук



Петухов Максим Иванович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

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

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

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

Степень разработанности темы исследования

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

выстроить связь этих свойств между собой и установить зависимость их от режимов ионно-плазменной обработки.

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

Целью данной работы является установление зависимостей молекулярно-структурных параметров и физических макросвойств углеродного слоя на поверхности полимерных материалов от режимов ионно-плазменной обработки.

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

1. Разработать оборудование для обработки поверхности полимерных материалов ионами азота высокой энергии из плазмы тлеющего разряда с целью создания на них углеродного покрытия при различных режимах обработки.
2. Разработать подход, позволяющий осуществлять ионно-плазменную обработку внутренних поверхностей полых полимерных образцов.
3. Осуществить ионно-плазменную обработку поверхности образцов из различных полимерных материалов при различных режимах.
4. Исследовать взаимосвязь и зависимости молекулярно-структурных параметров и физических макросвойств углеродного слоя на поверхности полимерных материалов от режимов ионно-плазменной обработки.
5. Установить влияние режимов ионно-плазменной обработки на взаимодействие молекул белков с обработанной поверхностью полимера.

Научная новизна работы

- 1) По результатам КРС, РФЭС, ЭПР и ИК МНПВО* спектроскопии установлено, что сформированный карбонизованный слой состоит из аморфного углерода с включениями графитовых кластеров и содержит активные свободные радикалы, стабилизированные π -электронами, способные взаимодействовать с адсорбируемыми молекулами.
- 2) Из анализа результатов ИК спектроскопии модифицированного поверхностного слоя полимерных материалов установлено появление в нем различных углерод-, кислород- и азотсодержащих соединений, не присутствующих в молекулярной структуре исходного полимерного материала.
- 3) Получены экспериментальные зависимости смачиваемости и поверхностной энергии углеродного слоя от режима ионно-плазменной обработки поверхности для различных полимерных материалов. Установлено, что ионно-плазменная обработка обеспечивает существенное снижение угла смачиваемости и значимое увеличение поверхностной энергии, которые сохраняются в течение длительного времени.
- 4) По результатам численного моделирования осуществлена оценка толщины углеродного слоя, которая подтверждена результатами спектральной эллипсометрии. В среднем его толщина составила 60-70 нм.

* КРС - спектроскопия комбинационного рассеянного света; РФЭС - рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; ЭПР - спектроскопия электронного парамагнитного резонанса; ИК МНПВО - инфракрасная спектроскопия многократного нарушенного полного внутреннего отражения.

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

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

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

Теоретическая и практическая значимость

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

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

Методология и методы исследования

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

Физические методы:

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

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

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

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

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

Математические методы:

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

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

Обоснованность и достоверность результатов работы

Достоверность результатов исследований обосновывается:

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

Научные положения, выносимые на защиту работы

1. Экспериментально установленный факт наличия неспаренных электронов в карбонизованном слое, содержащем полиароматические конденсированные структуры, сформированном в результате ионно-плазменной обработки. Эти электроны находятся на границах графитоподобных кластеров, стабилизированы π -электронным облаком и обеспечивают появление уникальных физических свойств структуры карбонизованного слоя.
2. Установленные зависимости концентраций нитрильных, алкиновых, карбонильных, карбоксильных, гидроксильных и непредельных углерод-углеродных групп от дозы ионов. Эти группы являются структурными элементами поверхностного слоя, сформированного ионно-плазменной обработкой.
3. Установленные зависимости параметров морфологии поверхности углеродного покрытия (периодичность и амплитуды волнообразований, распределение трещин), смачиваемости и поверхностной энергии от флюенса обработки, энергии ионов, механических свойств и структуры полимеров.
4. Экспериментально обоснованный факт образования ковалентной связи адсорбированных белков с гидрофильной карбонизованной поверхностью полимеров после ионно-плазменной обработки.
5. Созданная оригинальная ионно-плазменная установка, позволяющая реализовать разработанный подход формирования углеродистого слоя на внутренних поверхностях полых полимерных изделий.

Личный вклад автора

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

Апробация работы

Основные положения работы обсуждались на следующих конференциях:

Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Наукоемкие биомедицинские технологии: от фундаментальных исследований до внедрения» (г. Пермь, Россия, 2016 г.);

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Публикации

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

Структура и объем диссертации

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

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объект и предмет исследований

Объектом исследования являются полимерные материалы, которые модифицируются ионами азота высокой энергии из плазмы тлеющего разряда. Исследуются физические свойства углеродного нанослоя, формируемого в результате ионно-плазменной обработки и включающего полиароматические конденсированные структуры с неспаренными электронами на границах графитоподобных кластеров, стабилизированными π -электронами.

Исследуемые материалы

Для исследований использовались полиуретаны, полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) и сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ).

Полиуретаны SKU-ПФЛ синтезировались из уретанового форполимера ЭП SKU ПТ-74 на основе простого полиэфира компании Mitsubishi Chemical Corporation и 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) производства Bayer International S.A. Для отверждения форполимера использовались комбинации смесей отвердителей МОКА, полифурита и Воранола (Лапромол) RA640.

Для синтеза полиуретана ППГ-ТДИ-ПТГФ использовались компоненты фирмы Sigma-Aldrich. Полиуретан синтезировался из форполимера на основе полипропиленгликоля с концевыми гидроксильными группами, терминированными 2,4-толуилен диизоцианатом. Для отверждения форполимер смешивался с политетрагидрофураном. Удаление низкомолекулярных продуктов реакции отверждения из полиуретанов проводилось с помощью гептана и толуола (растворители, сертифицированные для медицинского применения).

В работе также рассматривался полиэтилен, который был использован в основном как контрольный материал, обрабатываемый и исследуемый одновременно с полиуретаном. Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) получен от компании ООО «Компания Полимер» (Пермь), сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) – от компании Goodfellow Cambridge Ltd.

Введение

Во введении описываются актуальность и степень разработанности темы исследования, ставится цель и определяются задачи исследования. В рамках данного раздела формулируются пункты научной новизны и научных положений, выносимых на защиту. Описываются теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, излагаются обоснованность и достоверность результатов работы, озвучивается личный вклад автора. В конце приводится список публикаций и конференций в качестве доказательств апробации работы.

Первая глава

Данный раздел посвящен обзору по темам: имплантация ионов в полимерную подложку; реакция организма на внедрение инородного тела; современные полимерные материалы, применяемые в медицинской практике для замещения мягких тканей; биосовместимость углеродного нанослоя; ионно-плазменные установки для карбонизации поверхности полимерных материалов.

Вторая глава

В главе описывается разработанная и созданная установка «ВСИО-20КВ-100НС», фотография которой представлена на Рисунке 1. Она включает в себя вакуумную систему с цилиндрическим реактором объемом 70 литров, измерители вакуума на основе датчика Пирани, а также сухие безмасляные насосы, обеспечивающие высокий вакуум $1.3 \cdot 10^{-5}$ мбар. К вакуумной системе смонтирована магистраль подачи технологического газа через игольчатый прецизионный натекатель, в данной работе используется азот особой чистоты 99.996 %. Для создания плазмы и вытягивания положительных ионов из плазмы в поверхность образца в реакторе предусмотрен металлический электрод, изолированный от стенки реактора и соединенный с высоковольтным генератором импульсов. Высоковольтный генератор подает на электрод отрицательные прямоугольные импульсы с амплитудой напряжения от 1 до 20 кВ, частотой от 10 до 500 Гц, длительностью импульсов от 10 до 100 микросекунд и нарастанием их фронта не более 1 микросекунды.

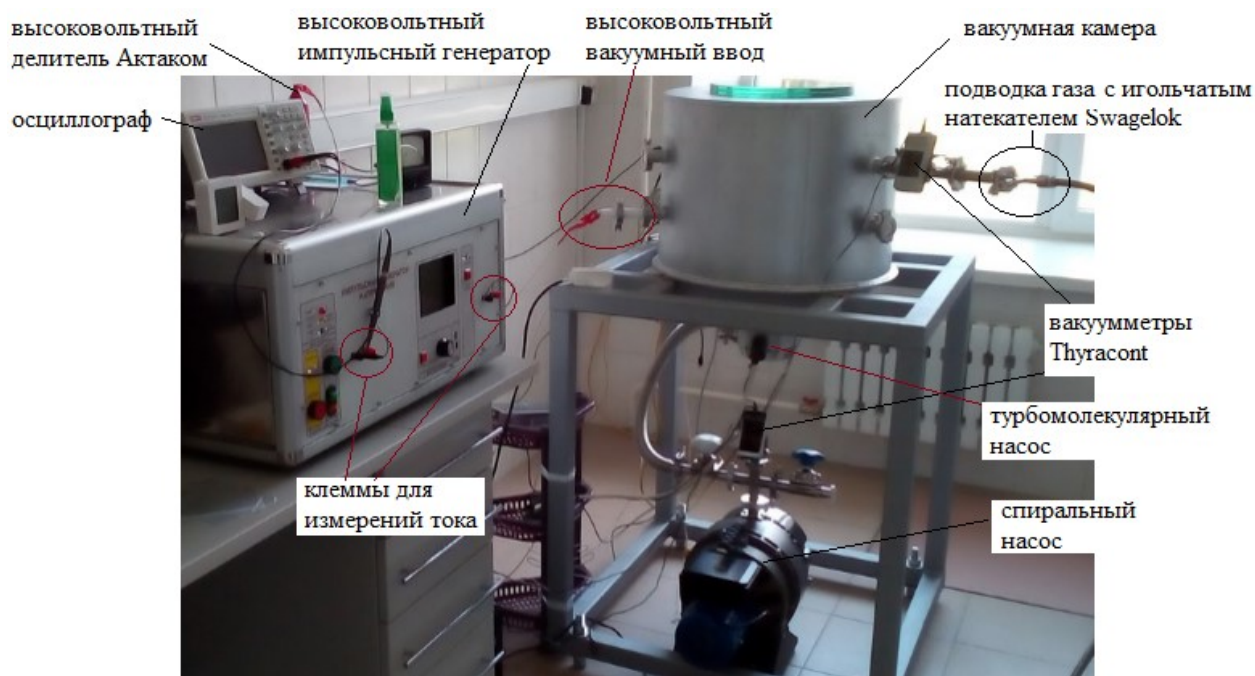


Рисунок 1. Фотография ионно-плазменной установки «ВСИО-20КВ-100НС»: вакуумный реактор с датчиками и генератор высоковольтных импульсов с осциллографом

На установке отработаны методика обработки полимерных материалов и некоторые представляющие интерес режимы ионно-плазменной обработки с энергией ионов 20 кэВ и флюенсами от 10^{14} до 10^{16} ионов/см².

Реализованная в установке концептуальная идея об удобстве использования её для ионно-плазменной модификации поверхности полимерных материалов позволила осуществлять обработку образцов исследуемых медицинских материалов при различных режимах. Установка построена по блочной схеме и может быть расположена в стерильном помещении. Ее отличительная особенность – возможность реализации разработанного в данной диссертации нового подхода для ионно-плазменной обработки внутренней поверхности полых полимерных изделий.

Третья глава

В главе описан синтез полиуретановых образцов, их очистка от низкомолекулярных продуктов. Химическая формула полиуретана СКУ-ПФЛ приведена на Рисунке 2. Особое внимание уделено исследованию структуры, получаемой на поверхности полиуретанов и других полимерных материалов после ионно-плазменной обработки на установках плазменно-иммерсионной ионной имплантации (ПИИИ) в университете г. Сиднея и ионном имплантере «ВСИО-20КВ-100НС» в г. Перми.

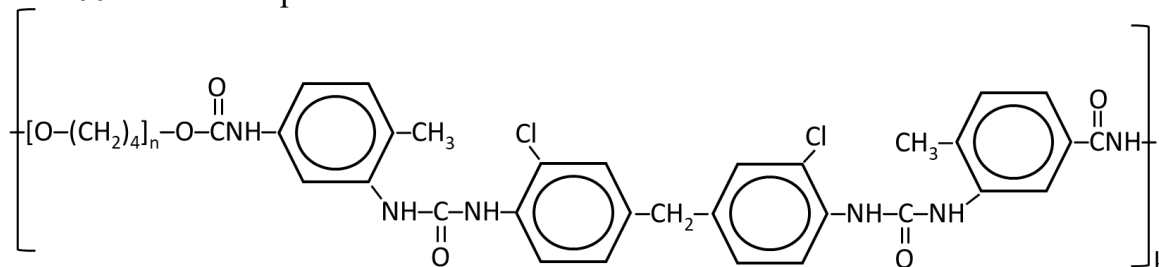


Рисунок 2. Химическая формула полиуретана СКУ-ПФЛ

По данным КРС спектроскопии было установлено, что на полимерных материалах после ионно-плазменной обработки наблюдаются новые линии с двумя максимумами в области $1300\text{--}1650\text{ см}^{-1}$. Например, для полиуретана, обработанного ионами азота энергией 20 кэВ флюенсом 10^{16} ион/см² на установки ПИИИ, данные максимумы находятся при волновых числах, соответствующих значениям 1347 см^{-1} и 1602 см^{-1} . Эти два пика соответствуют A_{1g} и E_{2g} колебаниям графитоподобных структур с дефектами. Это так называемые D и G пики, используемые для анализа графитовых кластеров. Согласно модели Феррари и Робертсона обработка ионами поверхности полимеров при высоком флюенсе приводит к формированию графитоподобных кластеров с характерным размером графитовой области 1-2 нм для классической плазменно-иммерсионной ионной имплантации, 6 нм – для ионно-плазменной обработки на ионном имплантере «ВСИО-20КВ-100НС», в котором образование тлеющего разряда и ускорение ионов обеспечивается разностью потенциалов между высоковольтным электродом и стенками вакуумного реактора. Впервые с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света удалось определить структурные особенности карбонизованного слоя, сформированного новым подходом ионно-плазменной обработки внутренней поверхности полых полимерных изделий. На образце полиэтилена данный слой представляет собой графитоподобные структуры без sp^3 -гибридизации с размером углеродных нанокластеров 20 нм. На Рисунке 3 представлены результаты КРС спектроскопии образцов полиэтилена, обработанных ионно-плазменным методом. D пик представлен зеленой кривой, G пик – синей, красная линия является результирующей их суммирования.

Толщина углеродного слоя по результатам применения модели Коши (1) к эллипсометрическим спектрам обработанного плазмой полиэтилена составляет 60-70 нм, что согласуется глубиной проникновения ионов азота энергией 20 кэВ в полиэтилен, рассчитанной в программе TRIM (J.P. Biersack, J.F. Ziegler).

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}, \quad (1)$$

где $n(\lambda)$ – показатель преломления, зависящий от длины волны λ , A, B и C – некоторые неизвестные константы.

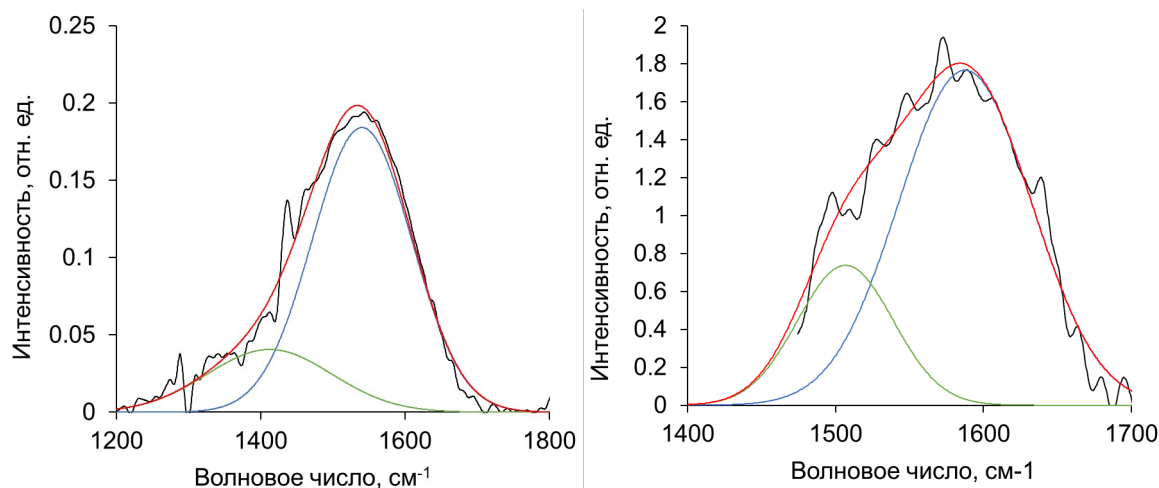


Рисунок 3. Область разностного спектра комбинационного рассеяния света, относящаяся к D и G пикам, для полиэтилена, обработанного на установке «ВСИО-20КВ-100НС» с флюенсом 10^{16} ионов/см² по стандартной технологии с планарной геометрией электрода (слева) и обработанного новым подходом для модификации внутренней поверхности полых полимерных изделий в течение 100 минут при высоковольтных импульсах амплитудой 20 кВ, частоте 100 Гц и ширине 20 мкс (справа)

В диссертационной работе методом РФЭС спектроскопии оценены концентрации атомов в поверхностном углеродном слое на глубине 10-15 нм. По сдвигам линий спектров РФЭС определены соединения атомов. Описан эффект появления в получаемой углеродной структуре свободных радикалов (неспаренных электронов) в достаточно большой концентрации, замороженных по типу «эффекта клетки» (Рэнби, Рабек). Наличие свободных радикалов подтверждается спектрами ЭПР, как показано на Рисунке 4.

G-фактор (2.0028) сигнала ЭПР обработанного полиэтилена близок к g-фактору свободных электронов (2.0025) и соответствует g-фактору неспаренных свободных электронов, делокализованных на графитовых структурах (R. J. Gambino, J. A. Thompson, K. Fabisiak, S. Orzeszko, F. Rozpoch, J. Szatkowski, G. Fusco, A. Tagliaferro, W. I. Milne, J. Robertson, R.C.Barklie, G. A. Viana, R. G. Lacerda, F. L. Freire, F. C. Marques, A. Kosobrodova, A.V. Kondyurin, K. Fisher, W. Moeller, D.R. McKenzie, M.M.M. Bilek). Наличие достаточно больших конденсированных ароматических структур способствует стабилизации свободных радикалов при атомах на краях таких кластеров за счет объединения неспаренного электрона при атоме углерода на краю кластера с π -электронами ароматической структуры.

ИК спектроскопия поверхностного слоя полимерных материалов после ионно-плазменной обработки также демонстрирует появление различных углерод- и азотсодержащих соединений, ранее не присутствовавших в молекулярной структуре исходного полимерного материала. При этом с ростом времени экспозиции обработанного полимера на воздухе возрастает интенсивность кислородсодержащих групп: гидроксильной и карбонильной. После ионно-плазменной обработки поверхность полимеров становится гидрофильной и обладает высокой поверхностной энергией, причем гидрофильность сохраняется при хранении.

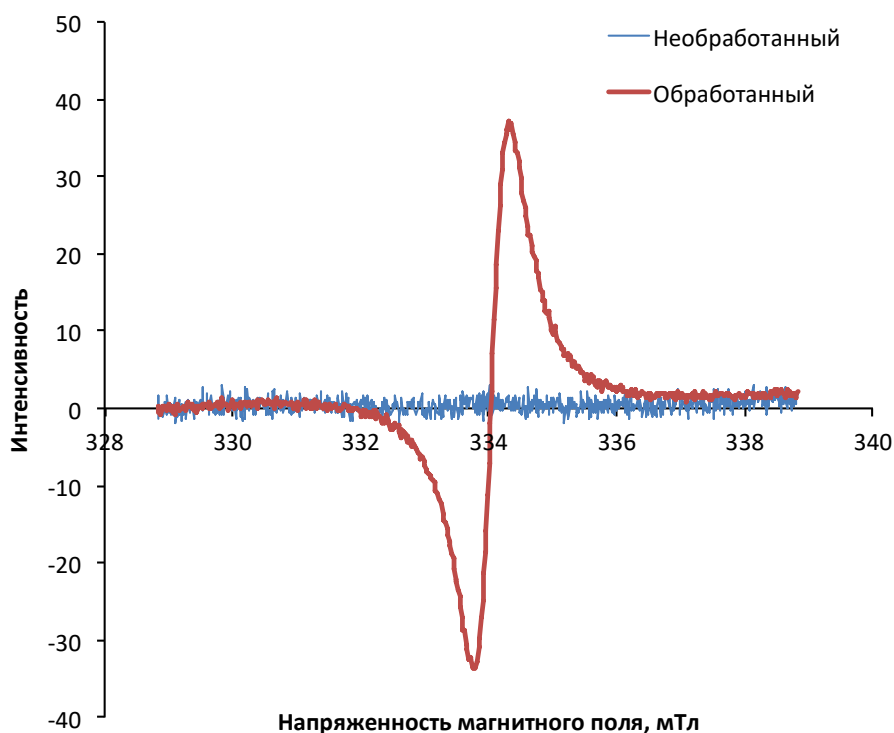


Рисунок 4. Спектры ЭПР пленки полиэтилена (ПЭНП)

Исследование топологии поверхностной структуры обработанных ионно-плазменным методом полиуретановых образцов показывает наличие дефектов поверхности: волн и трещин. Увеличение флюенса и энергии ионов вызывает рост перепада высот и размеров волн. Волнообразная поверхность обработанного полиуретана связана с возникновением сжимающих напряжений в поверхностном слое при его сшивке и карбонизации и последующей потере его устойчивости.

Четвертая глава

В главе представлены результаты исследования адсорбционной активности карбонизированного слоя к белку. Для количественного анализа адсорбированных молекул белка на поверхности применялся метод ИК-спектроскопии МНПВО с преобразованием Фурье. Анализировались линии Амид 1, Амид 2 и Амид А колебаний атомов в пептидной связи белков фибриногена, бычьего сывороточного альбумина и фермента пероксидазы хрена. К спектрам применялась операция вычитания спектра полимерного материала без нанесенного белка, что позволяло анализировать белковый монослой на поверхности исследуемого материала. В работе высказывается гипотеза о ковалентной адсорбции белка на карбонизированной поверхности из-за наличия в ней неспаренных электронов при атоме углерода на краю кластера, стабилизированных π -электронами ароматической структуры. В этой главе данная гипотеза подтверждается экспериментами по количественному исследованию адсорбированных белков на поверхности углеродного слоя после отмытки детергентами додецилсульфат натрия (ДСН) и Тритон 100, которые широко используются для удаления белков и жиров с поверхности материалов. Результаты представлены на Рисунках 5-7.

В главе приводятся результаты исследования ферментативной активности пероксидазы хрена, адсорбированной на углеродной поверхности обработанных плазмой полимеров. Также приводится анализ конформации молекул пептида поли-L-лизина, адсорбированных на обработанном плазмой полиэтилене, в сравнении с адсорбированными на необработанном. Косвенная информация о

конформации получена по спектрам ИК при анализе линии Амид I, с применением методов разложения спектра на отдельные контуры (Jilie Kong, Y.U. Shaoning N.A. Besley).

В результате формулируется вывод, что гидрофильность обработанной поверхности способствует сохранению вторичной структуры адсорбированного белка и не изменяет его каталитическую активность.

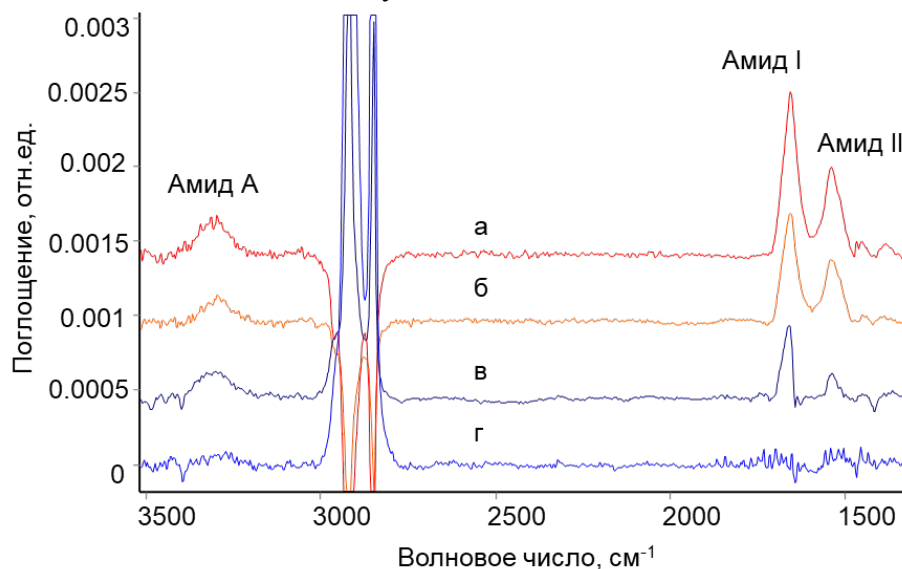


Рисунок 5. Спектры Фурье-ИК МНПВО альбумина на поверхности: а – обработанного полиэтилена, б – обработанного полиэтилена и отмытого в детергенте, в – необработанного полиэтилена, г – необработанного полиэтилена и отмытого в ДСН. Ионно-плазменная обработка полиэтилена проведена на ионном имплантере «ВСИО-20КВ-100НС»

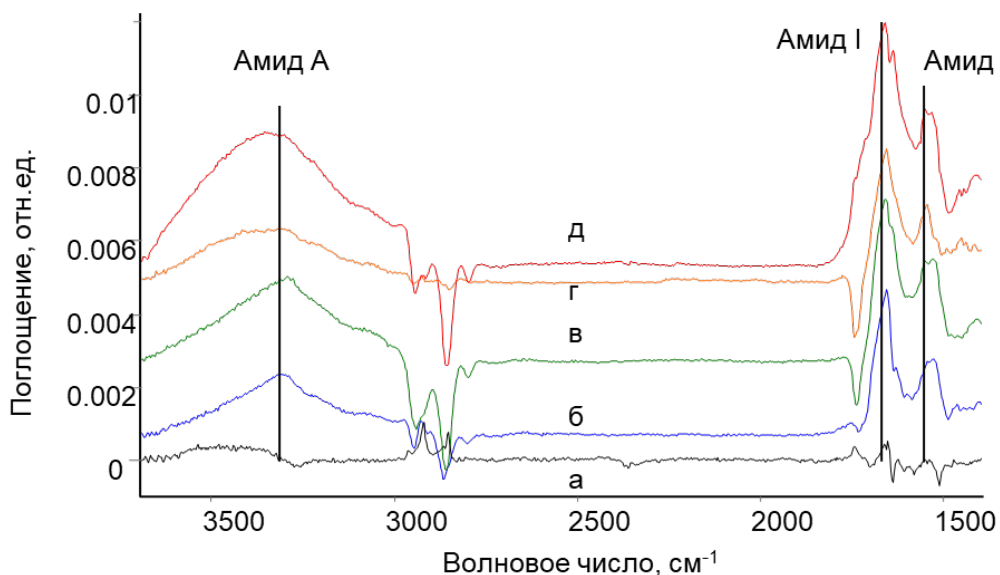


Рисунок 6. Спектры Фурье-ИК МНПВО фибриногена, адсорбированного на поверхности полиуретана СКУ-ПФЛ: необработанного (а) и с разной дозой обработки ПИИИ – $5 \cdot 10^{14}$ ионов/см² (б), 10^{15} ионов/см² (в), $5 \cdot 10^{15}$ ионов/см² (г) и 10^{16} ионов/см² (д). Образцы после отмывки в детергенте ДСН

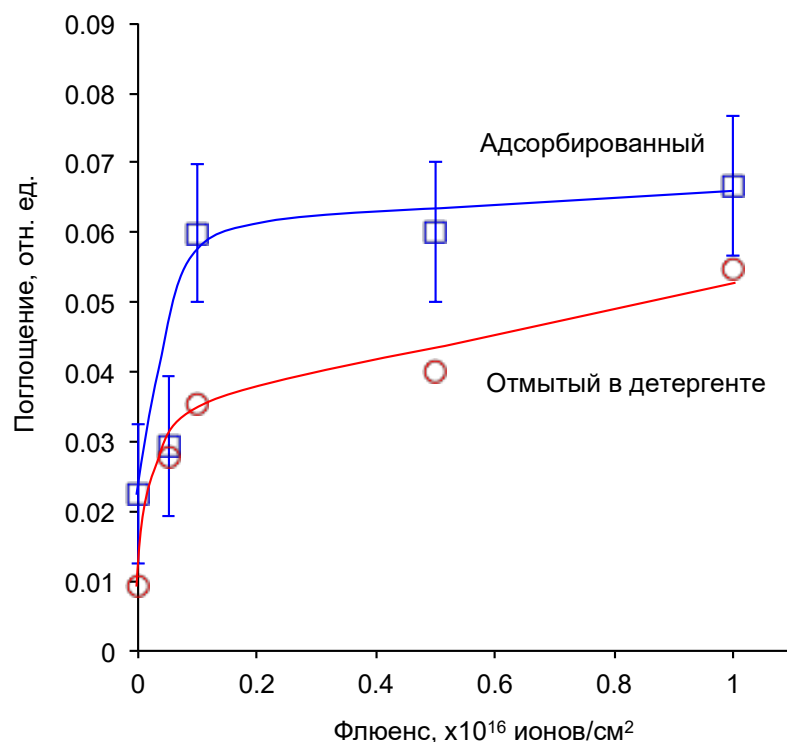


Рисунок 7. Поглощение в области колебаний Амид 1 спектра Фурье-ИК МНПВО альбумина, нанесенного на полиуретан СКУ-ПФЛ, в зависимости от флюенса обработки ПИИИ ионами азота

Основные результаты и выводы

1. Разработана и создана оригинальная ионно-плазменная установка, которая позволяет формировать карбонизованный слой на поверхности полимеров за счет направленного к электроду потока ионов азота высокой энергии. Установка позволяет при различных режимах обрабатывать образцы широкого диапазона размеров и форм, включая внутреннюю поверхность полых полимерных изделий.
2. Для синтезированных полиуретанов, подвергнутых ионно-плазменной обработке, впервые определена зависимость полной поверхностной энергии и её составляющих от режимов обработки.
3. По результатам КРС, РФЭС ЭПР и ИК-спектроскопии установлено, что сформированный карбонизованный слой состоит из аморфного углерода с включениями графитовых кластеров и содержит активные свободные радикалы, стабилизированные π -электронами, способные взаимодействовать с адсорбируемыми молекулами.
4. Впервые показано, что структура карбонизованного слоя, сформированного новым подходом ионно-плазменной обработки внутренней поверхности полых полимерных изделий, отличается от структуры карбонизованного слоя, сформированного стандартной обработкой поверхности полимеров ионами с высокой энергией при планарной геометрии электрода.
5. Анализ данных АСМ микроскопии и эллипсометрии показал, что толщина карбонизованного слоя составляет 60-70 нм, и поверхность характеризуется наличием складок и трещин, морфология и частота которых зависит от энергии ионов, флюенса, механических свойств и структуры полимера.
6. По результатам экспериментов по отмывке детергентами молекул белков, адсорбированных на поверхности полимеров, подтверждена гипотеза о

ковалентной связи белков с углеродным нанослоем, содержащим стабилизированные неспаренные электроны.

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

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

Перспектива дальнейшей разработки темы

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

Список основных работ, опубликованных автором, по теме диссертации

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

2. Кондюрина И.В., Чудинов В.С., Терпугов В.Н., Кондюрин А.В. Химическая пришивка альбумина на поверхность полиуретанового имплантата, модифицированного ионным пучком // Медицинская техника. – 2018. – № 4. – С. 19-21. == Kondyurina I. V., Chudinov V. S., Terpugov V. N., Kondyurin A. V. Chemical Linking of Albumin to the Surface of Ion Beam-Modified Polyurethane Implants // Biomedical Engineering. – 2018. – V. 52, № 4, P. 243-246. (BAK, Scopus)

3. Chudinov V., Kondyurina I., Terpugov V., Kondyurin A. Weakened foreign body response to medical polyurethane treated by plasma immersion ion implantation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2019. – V. 440. – P. 163-174. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.12.026> (WoS, Scopus)

4. Chudinov V.S., Shardakov I.N., Svistkov A.L., Kondyurin A.V. Polyurethane modified by plasma ion implantation // Proceedings of 10th Anniversary international conference on nanomaterials - research & application, Brno, Czech Republic (Nanocon 2018). – 2019. – P. 295-299 (WoS, Scopus)

5. Chudinov V., Shardakov I., Ivanov D., Elkin A., Ivanov Y., Chudinova E., Kondyurin A. Creation of functional cover for immobilization of biomolecules on

polymer material // AIP Conference Proceedings. 2280. 040012 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0018044> (WoS, Scopus)

6. Chudinov V.S. and Shardakov I.N. Carbon Coating on Surface of PVC Blood Bags // J. Phys.: Conf. Ser. 1945 012068 (2021). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1945/1/012068> (WoS, Scopus)

7. Чудинов В.С., Шардаков И.Н., Кондюрина И.В., Маккензи Д. Ковалентная иммобилизация альбумина на поверхности медицинского поливинилхлорида, модифицированного плазменно-иммерсионной ионной имплантацией // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. – 2023. – № 1. – С. 17-24. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2023.1.2> (РИНЦ)

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

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

Патенты:

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

Подписано в печать 13.10.2026. Формат 60х84/16.

Гарнитура Times New Roman. Усл. печ. л. 2,15

Тираж 100 экз. Заказ № __.

Отпечатано в типографии ПГНИУ
614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15
