

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУР С ПОВЕРХНОСТНО-РАСПРЕДЕЛЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ В ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННЫХ РЕАКТОРАХ

NON-STATIONARY PROCESSES OF FORMATION OF STRUCTURES WITH GRADIENT PROPERTIES IN POLYMER MATERIALS IN BEAM-PLASMA REACTORS

Хтет КоКо Зау¹ / htetkokozaw536@gmail.com(ORCID:0000-0002-8552-4633)

Т.М.Васильева¹/ tmvasilieva@gmail.com(ORCID: 0000-0001-6103-6195)

Е.Д.Никольская^{2,3} / elenanikolskaja@gmail.com (ORCID:0000-0002-1931-3117)

Н.Г.Яббаров^{2,3} / marvint@inbox.ru (ORCID: 0000-0003-3361-9136)

М.Б.Сокол^{2,3}

М.Р.Моллаева^{2,3} (RCID: 0000-0002-9999-4652)

М.В.Чиркина^{2,3}

Htet Ko Ko Zaw¹(ORCID:0000-0002-8552-4633), **T.M.Vasilieva**¹ (ORCID:0000-0001-6103-6195), **E.D.Nikolskaya**^{2,3}(ORCID: 0000-0002-1931-3117), **N.G.Yabbarov**^{2,3}(ORCID:0000-0003-3361-9136), **M.B.Sokol**^{2,3}, **M.R.Mollaeva**^{2,3}(ORCID:0000-0002-9999-4652), **M.V.Chirkina**²

¹Московский физико-технический институт

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

³Всероссийский научный центр молекулярной диагностики и лечения

Показана возможность получения в гибридной плазме, управляемой непрерывным и импульсно-периодическим электронным пучком, полимерных материалов с заданным распределением поверхностных свойств.

The possibility of obtaining polymer materials with a given distribution of surface properties in a hybrid plasma controlled by a continuous and repetitively pulsed electron beam is considered.

Ключевые слова: электронно-пучковая плазма; гибридная плазма, функционально-градиентные материалы.

Key words: electron-beam plasma, hybrid plasma, functional gradient materials.

ВВЕДЕНИЕ

Функционально-градиентные материалы (ФГМ) - это современные высокотехнологичные инженерные материалы, обладающие определенными специфическими характеристиками или функциями, в которых пространственное распределение микроструктурных компонентов и/или химического состава обеспечивает требуемые свойства. Интерес к ФГМ в последнее время сильно возрос т.к. они являются перспективными для множества наукоёмких отраслей, таких как аэрокосмическая, и ядерная промышленность, биоинженерия и биотехнология [1, 2].

Существует достаточно много физических и химических подходов к получению ФГМ: физическое и химическое осаждение из паровой фазы, ионная металлизация, плазменное напыление, фотолитография, обработка различными химическими растворами, микроконтактная печать и многие другие [3, 4].

Низкотемпературная плазма (НТП) низкого и атмосферного давлений уже достаточно давно используется как основа различных технологий обработки различных материалов, и особенно органических полимеров, поскольку совокупность физико-химических процессов, протекающих в НТП, делают ее уникальным инструментом

воздействия с целью модификации свойств поверхностей. НТП модифицирует полимерную подложку, бомбардируя ее поверхность высокоэнергетическими частицами, включая электроны, атомы, ионы, нейтральные молекулы и радикалы, приводя к изменению морфологии и химического состава и не влияя объемные свойства материала. В НТП на поверхность полимера могут быть введены различные функциональные группы, а также блоки, силана, тиола и макромолекул [5].

Преимущество НТП низкого давления, заключается в том, что условия обработки и модификации гораздо лучше контролируются и воспроизводимы по сравнению с плазмой атмосферного давления [6]. В НТП газовых разрядов низкого давления на поверхностях различных полимеров были получены градиенты смачиваемости [6-11]. Однако известны и недостатки газоразрядных реакторов, ограничивающие их использование: склонность к контракции, потеря устойчивости реакционного объема при интенсивной продувке газа через разряд, проблемы, связанные с химической стойкостью самих электродов [12, 13]. Кроме того, получение ФГМ в плазме газовых разрядов чаще всего требует применения специальных трафаретов, изготовленных заранее [7, 14-16].

Весьма важно, что для модификации полимеров удастся успешно применить электронно-лучевые технологии, причем перенос процесса модификации в область форвакуумных давлений позволяет реализовать несколько важных возможностей: перемещением электронного пучка (ЭП), выведенного в плотную газообразную среду с давлением 0,1-100 Торр, легко управлять с помощью простых электромагнитных отклоняющих систем, а энергии электронов можно снизить до десятков кэВ. При этом при транспортировке электронного пучка через газ образуется холодная, но обладающая высокой химической активностью, сильнонеравновесная электронно-пучковая плазма (ЭПП). Именно это обстоятельство позволяет задействовать плазмохимические механизмы управляемой модификации свойств полимерных материалов.

При комбинировании ЭП в и газового разряда (например, ВЧ-разряда) генерируется так называемая гибридная плазма (ГП). В наших предыдущих работах показано, что ЭП способен эффективно управлять размерами реакционного объема газоразрядной плазмы и его локализацией в пространстве, потоками активных частиц плазмы, падающими на поверхность обрабатываемого материала. При этом сохраняется, а в ряде случаев усиливается, реакционная способность газоразрядной плазмы, обусловленная присущими ей высокими концентрациями возбужденных частиц [12, 17].

Целью настоящего исследования явилась разработка алгоритмов управления процессом модификации полимерных материалов посредством локализации облака гибридной плазмы в заданной зоне реакционного объема сканирующими импульсно-периодическими электронными пучками и контроля локального энерговыделения в приповерхностной зоне обрабатываемого материала с учетом подбора интегральной продолжительности пребывания сканирующего пучка в каждом его положении.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Эксперименты выполняли на пленках полиэтилентерефталата (ПЭТ) и пластинках полиметилметакрилата (ПММА), также для обработки были использованы культуральные 24-луночные планшеты, изготовленные из полистирола, tissue culture treated (Corning, США). Состав и структура полимерных поверхностей были охарактеризованы с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Гидрофильно-гидрофобные свойства поверхности образцов характеризовали путем измерения краевого угла смачивания по дистиллированной воде θ методом падающей капли на оптическом приборе CAM101 (KSVInstrumentsLTD, Финляндия). Измерения проводили сразу после модификации полимера. Для характеристики биологических свойств полимерных материалов оценивали их цитотоксичность с помощью МТТ-теста.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

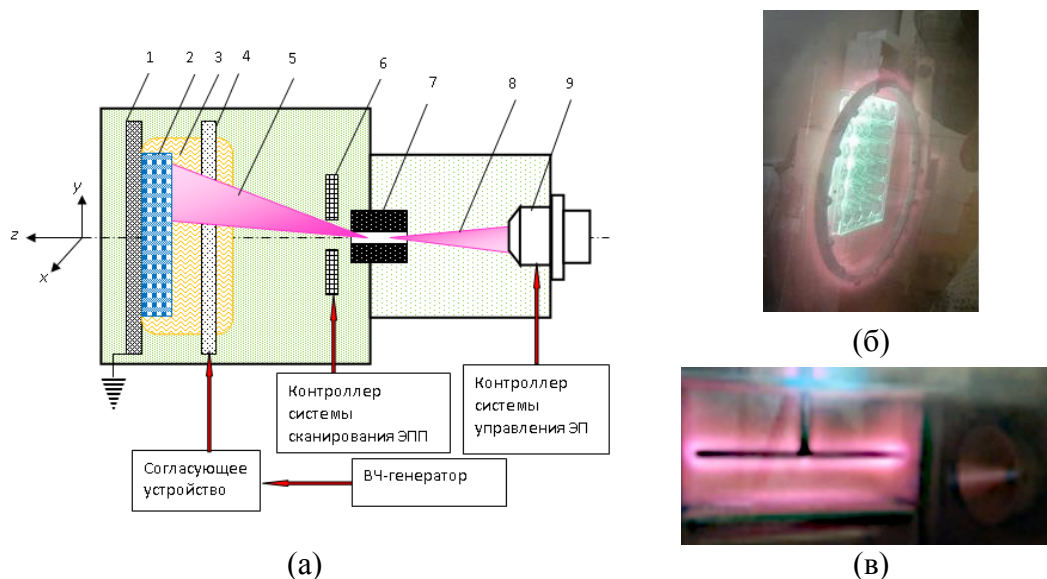


Рис. 1. Экспериментальная установка (а) и фотографии модификации культурального планшета (Corning, США) (б) и плоского образца ПММА (в) в гибридной плазме: 1 – пассивный ВЧ-электрод, 2 – обрабатываемое изделие, 3 – зона ВЧ-разряда, 4 – активный ВЧ-электрод, 5 – зона электронно-пучковой плазмы, 6 – система сканирования облаком ЭПП, 7 – выводное устройство, 8 – электронный пучок, 9 – электронно-лучевая пушка

Методика проведения эксперимента иллюстрируется Рис. 1а, на Рис. 1б и 1в показан процесс модификации полимерных объектов.

Электронная пушка 9 формировала концентрированный ЭП 8 в высоковакуумной камере, который затем через газодинамическое окно 7 вводился в форвакуумную рабочую камеру, заполненную плазмообразующим газом (в большинстве случаев кислородом), в направлении оси z . Образец 2 устанавливался в зазоре между сетчатым активным ВЧ-электродом 4 и плоским пассивным (заземленным) электродом 1. В пространстве между электродами 1 и 4 зажигался емкостной ВЧ-разряд 3. Сквозь сетку электрода 4 инжектировался сканирующий электронный пучок 5, сканирование которого в плоскости $\{x,y\}$ осуществлялось электромагнитной отклоняющей системой 6. Таким образом, обрабатываемый полимерный объект оказывался в гибридной плазме. В части экспериментов модификацию материала (пластина ПММА 2×32 см) проводили в планарной конфигурации ВЧ-электродов, при этом образец располагали на пассивном ВЧ-электроде.

В экспериментах было реализовано два варианта сканирования ЭП:

- непрерывным, но равномерно сканирующим, ЭП;
- импульсно-периодическим ЭП.

Для генерации импульсно-периодических пучков на управляющий электрод пушки подаются импульсы запирающего напряжения. Блок модуляции ЭП был встроен в источник питания электронной пушки и позволял непрерывно формировать меандр импульсов с частотой 1-300 Гц, длительностью импульсов от 0,5 до 1 мс, и скважностью импульсов в диапазоне 0,2-0,8. Примеры паттернов сканирования пучка в плоскости (x,y) для обоих алгоритмов сканирования представлены на рис. 2.



Рис. 2. Примеры паттернов сканирования ЭП в плоскости (x,y) при вращении оси его инъекции по концентрическим эллипсам: (а) – непрерывный ЭП, (б) - импульсно-периодический ЭП

РЕЗУЛЬТАТЫ

Ранее было показано, что накопление материалом некоторой экспозиционной дозы облучения химически активными частицами плазмы кислорода сопровождается изменением структуры поверхности и увеличением ее гидрофильности [12, 18].

В данной работе управление экспозиционными дозами облучения, накапливаемыми различными зонами образца, осуществлялось интегрированием числа импульсов, которые вырабатывались фотодиодом ВРХ-90, помещенным в реакционный объем, как отклик на каждый импульс ЭП. Зависимость интегральной интенсивности излучения V от давления в реакционной камере P_m показана на Рис. 3.

При изменении P_m максимум функции $V(P_m)$ смещается: с ростом P_m этот максимум сдвигается в сторону выводного устройства (Рис. 3). Это свидетельствует о том, что при изменении давления в реакционной камере изменяется продольный профиль плотности активных частиц плазмы. Это обстоятельство необходимо учитывать при расчете экспозиционной дозы облучения различных зон поверхности образца при варьировании P_m . Если давление в реакционной камере изменяется достаточно медленно, то в импульсно-периодическом режиме работы реактора эта доза пропорциональна количеству импульсов, регистрируемых фотоприемником, на малом интервале изменения P_m . Зная зависимость давления в реакционной камере от времени $P_m(t)$ и величину дозы, которую должна накопить каждая зона образца для формирования требуемого градиента свойств поверхности, можно построить алгоритм управления числом импульсов электронного пучка по времени.

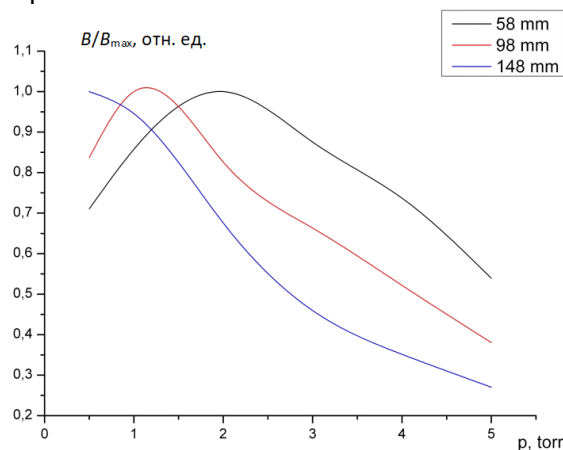


Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности излучения слоя ЭПП аргона от давления плазмообразующего газа (функция $V(P_m)$) на различных расстояниях z_0 от выводного устройства/

После отработки методики проведения эксперимента удалось получить образец ПММА с градиентно-изменяющейся шероховатостью поверхности и прозрачностью. В

режиме непрерывного ЭП были получены образцы ПММА, контактный угол по воде которого постепенно повышался с 25° до 55° по мере удаления от места инъекции ЭП в область ВЧ-разряда (Таблица 1).

Таблица 1.

Изменения краевого угла смачивания по дистиллированной воде (θ , °) образца ПММА, модифицированного в гибридной плазме, в зависимости от расстояния от места инъекции ЭП в область ВЧ-разряда (z , см)

z , см	2	4	6	8	10	12	20	22	24	26	28	30
θ , °	25	27	33	38	40	40	42	45	48	48	54	58

Необработанный ПММА: $\theta = 75^\circ$

При РФЭС-анализе ПЭТ и ПММА, модифицированных при непрерывном и импульсно-периодическом режимах сканирования ЭП, было выявлено, что в результате обработки в гибридной плазме на поверхности полимеров формируются кислородсодержащие карбонильные и карбоксильные функциональные группы.

При проведении биологических испытаний показан высокий уровень выживаемости клеток для всех образцов модифицированного в плазме ПЭТ, сопоставимый с контрольным образцом – необработанной пленкой. При сравнении ПЭТ, модифицированных в ВЧ-разряде, ЭПП и гибридной плазме, после 120 ч инкубации максимальный процент жизнеспособных клеток на полимере, обработанном именно в гибридной плазме.

Первые результаты показали, что полное время (т.е. продолжительность обработки), за которое достигается определенная степень модификации ПММА и ПЭТ, примерно одинаково как в непрерывном, так и в импульсно-периодическом режиме. Таким образом, обработка материалов в гибридной плазме при импульсно-периодическом режиме генерации ЭП может характеризоваться уменьшением энергопотребления за счет продолжающейся модификации поверхности в паузе между импульсами ЭП, что является определенным преимуществом.

ВЫВОДЫ

Показана возможность получения в гибридной плазме, управляемой непрерывным и импульсно-периодическим электронным пучком, полимерных материалов с заданным распределением поверхностных свойств. Таким способом были получены биосовместимые градиентные полимерные материалы для работы с клеточными культурами, в том числе изделия, имеющие сложную пространственную геометрию.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа поддержана грантом РФФИ 19-38-90009.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Kawasaki, R. Watanabe Concept and P/M fabrication of functionally gradient materials // *Ceram. Int.*, 1997, 23, 73–83.
2. M. Naebe, K. Shirvanimoghaddam Functionally graded materials: A review of fabrication and properties // *Applied materials today*, 2016, 5, 223-245.
3. M. Sasaki, T. Hirai Fabrication and properties of functionally gradient materials // *Ceram. Soc. Jpn.*, 1991, 99, 1002–1013.
4. P. Malik, R. Kadoli Nonlinear bending and free vibration response of SUS316-Al₂O₃ functionally graded plasma sprayed beams: theoretical and experimental study // *J. Vib. Control.*, 2016, 24, 1171-1184.
5. R.S. Tu, M. Tirrell Bottom-up design of biomimetic assemblies // *Adv. Drug Deliv.*, 2004, 56, 1537–1563.

6. J. Wu, Z. Mao, H. Tan, L. Han, T. Ren, C. Gao Gradient biomaterials and their influences on cell migration // *Interface Focus*, 2012, 2, 337–355.
7. D. Mangindaan, W.-H. Kuo, Y.-L. Wang, M.-J. Wang Experimental and numerical modeling of the controllable wettability gradient on poly(propylene) created by SF₆ plasma // *Plasma Process. Polym.*, 2010, 7, 754–765.
9. H.T. Spijker, R. Bos, W. van Oeveren, J. de Vries, H.J. Busscher Protein adsorption on gradient surfaces on polyethylene prepared in a shielded gas plasma // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 1999, 15, 89–97.
10. H.C. van der Mei, I. Stokroos, J.M. Schakenraad, H.J. Busscher Aging effects of repeatedly glow-discharged polyethylene: influence on contact angle, infrared absorption, elemental surface composition, and surface topography // *Journal of Adhesion Science and Technology // J. Adhesion Technol.*, 1991, 5, 757-769.
11. E.P. Everaert, H.C. van der Mei, J. de Vries, H.J. Busscher Hydrophobic recovery of repeatedly plasma-treated silicone rubber. Part 1. Storage in air // *Adhesion Sci. Technol.*, 1995, 9, 1263-1278.
12. M. Vasiliev, T. Vasilieva, Aung Miat Hein Hybrid plasma chemical reactors for biopolymers processing // *Journal of Physics D: Applied Physics.*, 2019, 52, 335202.
13. M. Vasiliev, T. Vasilieva Beam plasmas: materials production. In: *Encyclopedia of Plasma Technology*. Ed. by J. Leon Shohet // Taylor & Francis Inc., USA, 2016, 152-166.
14. M. Zelzer, R. Majani, J.W. Bradley, F.R.A.J. Rose, M.C. Davies, M.R. Alexander Investigation of cell–surface interactions using chemical gradients formed from plasma polymers // *Biomaterials*, 2008, 29, 172-184.
15. M. Zelzer, D. Scurr, B. Abdullah, A. J. Urquhart, N. Gadegaard, J. W. Bradley, M. R. Alexander Influence of the plasma sheath on plasma polymer deposition in advance of a mask and down pores// *J. Phys. Chem. B*, 2009, 113, 8487-8494.
16. J. D. Whittle, D. Barton, M.R. Alexander, R. D. Short A method for the deposition of controllable chemical gradients // *Chem. Commun.*, 2003, 1766–1767.
17. Аунг Мьят Хейн Гибридная плазма газовых смесей как инструмент комбинированного воздействия на полимерные материалы с целью повышения их биосовместимости: диссертация ... кандидата Технические наук: 01.04.08 / [Место защиты: ФГБУН Объединенный институт высоких температур Российской академии наук], Москва, 2019.
18. Хтет Ко Ко Зау, Т.М. Васильева, Аунг Чжо У, Йе Хлаинг Тун, М.Н. Васильев, М.И. Виноградов, И.С. Макаров Комбинированная плазма в процессах обработки волокон // *Наноиндустрия*, 2021, 14, 6S, 251-264.