

ОЧИСТКА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРОВ ОТ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ В УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНОГО ГАЗОВОГО РАЗРЯДА В ВОЗДУХЕ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

В.М. Елинсон¹, А.Н. Лямин¹, Е.А. Немец²

¹ – «МАТИ» - *Российский государственный технологический университет
им. К.Э. Циолковского, 121552, г. Москва, Оршанская ул., д. 3, vt_e@mail.ru*

² – *Государственный центр по исследованию биоматериалов ГУ НИИ
трансплантологии и искусственных органов МЗ РФ, г. Москва*

Практически во всех областях современной науки и техники (микроэлектронике, микросистемной технике, приборо- и машиностроении, строительстве, биотехнологии, экологии, медицине и др.) существует проблема очистки поверхности материалов от микробиологических объектов, связанные с конкретным применением изделий. Полимеры являются одним из самых перспективных и обширных классов материалов, используемых в самых различных областях народного хозяйства. Это объясняется доступностью их получения, легкостью обработки, хорошими весовыми и диэлектрическими характеристиками, химической стойкостью, и, не в последнюю очередь, дешевизной. Поэтому проблема микробиологической очистки полимеров имеет большое фундаментальное и прикладное значение.

Если в медицине это стерилизация, причем основные требования связаны с низкой температурой стерилизации, малой длительностью процесса и высокой экологической чистотой продуктов, то для изделий электронной и микроэлектронной техники одна из важнейших проблем состоит в борьбе с биокоррозией и влиянием дефектов на наноуровне (микроорганизмы, бактерии, вирусы, споры, грибки,...)

Существенным отличием микробиологических загрязнений как класса загрязняющих частиц являются свойственные им две характерные черты:

- очень малые размеры, от 0,01 до нескольких единиц мкм.
- способность размножаться в широком диапазоне климатических условий.

Одним из путей решения указанной проблемы является создание методов низкотемпературной плазменной обработки поверхности изделий для микробиологической очистки и оборудования для их реализации. С этой точки зрения для решения поставленной задачи наиболее привлекательны вакуумные ионно-плазменные

методы обработки поверхности в силу их высокой разрешающей способности, четкого контроля параметров процессов и возможностью обработки практически любых материалов: проводников (металлов и сплавов), полупроводников (кремния,...) и диэлектриков (полимеров, керамики, окислов и т.д.). Однако их основным недостатком, с позиции экономической эффективности, является необходимость создания пониженного давления, вплоть до $\sim 10^{-6}$ Тор. Средства получения и поддержания вакуума составляют значительную часть стоимости современного производства и значительных производственных площадей [1]. Именно эти обстоятельства обусловили возникновение интереса к разработке ионно-плазменных методов обработки материалов при атмосферном давлении.

В настоящее время существует большое число публикаций в области исследования воздействия газовых разрядов атмосферного давления (дугового, тлеющего, барьерного и т.д.) на поверхность различных материалов, причем число публикаций непрерывно возрастает. В этих работах приводятся результаты по влиянию плазменной обработки атмосферного давления на механические, физико-химические и медико-биологические свойства материалов, в том числе и полимеров. В то же время в литературе отсутствуют данные о влиянии обработки материалов импульсным искровым разрядом (ИИР) атмосферного давления или продуктами плазмохимических реакций, протекающих при данном разряде. Целесообразность использования ИИР для обработки и модификации поверхности материалов, как плоских, так и объемных конструкций, подтверждается: низкой температурой рабочего газа и стабильностью генерации разряда, высокой селективностью возбуждения O_2 по сравнению с N_2 , что резко снижает скорость образование окислов азота, достаточно высокой скоростью генерации продуктов плазмохимических реакций, т.к. при импульсной генерации разряда с наносекундным фронтом и малой длительностью импульса, в разряд вкладывается большая энергия, что позволяет обрабатывать объекты на расстоянии нескольких сантиметров от зоны разряда.

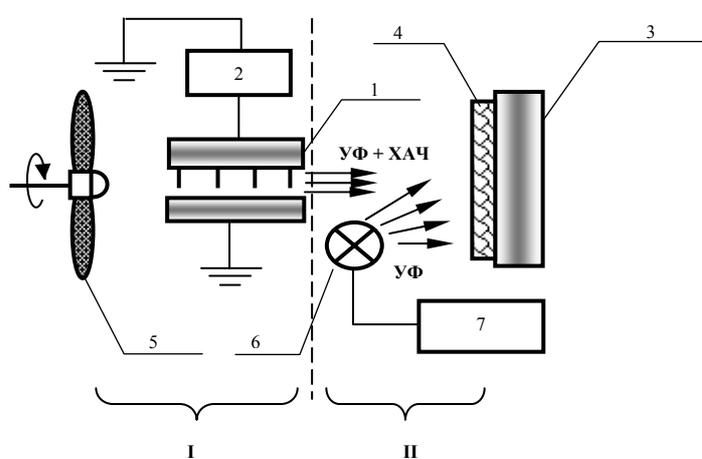
Целью настоящей работы является исследование возможности очистки поверхности полимерных материалов от микробиологических объектов химически активными частицами (ХАЧ) воздушной плазмы импульсного искрового разряда при атмосферном давлении и её влияние на свойства обрабатываемой поверхности.

В качестве исследуемых материалов были выбраны как полярные полимеры (биodeградируемый полиоксибутират / полиэтиленгликоль (ПОБ/ПЭГ), полиимид и полиэтилентерефталат (ПЭТФ), так и неполярные (например, полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), полипропилен и ПТФЭ – политетрафторэтилен).

Экспериментальная установка (рис. 1) представляет собой герметически закрывающуюся камеру, внутри которой находится электродная система (ЭС) типа “матрица игл – поверхность” с расстоянием между электродами ~ 3 мм. Она соединена с импульсным блоком, генерирующим высоковольтные импульсы с наносекундным фронтом (частота импульсов от 10 до 100 Гц). В результате прохождения искрового канала между электродами в ЭС происходит образование ХАЧ (в основном озона). Рабочая камера дополнительно подвергается воздействию медицинского УФ излучения (четыре лампы типа ДРБ-8) для ускорения процесса разложения озона с получением чрезвычайно активного атомарного кислорода ($O(^3P)$ и $O(^1D)$).



а



б

Рис. 1. Экспериментальная установка: а – внешний вид, б – внутренняя схема
 1 – ЭС, 2 – блок питания ЭС, 3 – подложкодержатель, 4 – обрабатываемая подложка,
 5 – вентилятор, 6 – источники УФ излучения, 7 – блоки питания источников УФ;
 I – зона генерации ХАЧ плазмы, II – зона фотохимических реакций.

Контроль процесса стерилизации проводился с помощью стандартных биологических индикаторов, рекомендованных Министерством здравоохранения РФ: 1 – *Bacillus licheniformis* (контроль воздушной стерилизации, находящийся в стеклянной открытой ампуле) и 2 – *Bacillus ltearothermophilus* (контроль паровой стерилизации, находящийся в пластиковой открытой ампуле). Результаты экспериментов приведены в таблице 1, где $r_{к-а}$ – расстояние между электродами, "+" – наличие эффекта стерилизации, а "-" – отсутствие эффекта стерилизации. Температура в рабочей камере во всех случаях не превышала 50°C , при температуре окружающей среды 25°C .

На основе данных таблицы 1 были выбраны оптимальные режимы для проведения микробиологической очистки полимерных материалов: расстояние между электродами – 3мм, частота следования импульсов – 20 Гц или 50 Гц, время одного цикла обработки – 20 минут.

Таблица 1. Наличие эффекта стерилизации в зависимости от параметров системы и времени воздействия при мощности источника УФ излучения 32 Вт

№ п/п	Куль- тура	ГК-А, мм	Частота следования импульсов, Гц	τ, мин	Стерилизация культур	
					1	2
1	1 / 2	1	40	5	–	+
2	1 / 2	1	100	5	–	+
3	1 / 2	1	20	15	+	+
4	1 / 2	3	10	15	+	–
5	1 / 2	3	10	25	+	+
6	1 / 2	3	20	10	+	+
7	1 / 2	3	50	10	–	+
8	1 / 2	3	100	10	–	–
9	1 / 2	3	20	15	+	+
10	1 / 2	3	50	15	+	+
11	1 / 2	3	100	15	+	–
12	1 / 2	3	20	20	+	+
13	1 / 2	6	20	15	+	+
14	1 / 2	9	20	15	–	–

В результате работы также были проведены работы по стерилизации образцов биodeградируемого полимерного материала полиоксибутират / полиэтиленгликоль ПОБ/ПЭГ, упакованных в полимерный контейнер с газопроницаемой мембраной. Обработка не стерильных образцов биополимера проводилась в экспериментальной установки на расстоянии около 20 см от электродной системы в двух режимах «А» (20 Гц, постоянный УФ) и «Б» (50 Гц, постоянный УФ) при нескольких циклах обработки. Из таблицы 2 видно, что возможна стерилизация объектов, упакованных в полимерный контейнер с газопроницаемой мембраной не более, чем за 40 минут обработки: «+» – означает факт эффективности стерилизации (нет последующего роста микроорганизмов в культуре); «–» – означает отсутствие стерилизующего эффекта (последующий рост в культуре).

Известно, что плазменная обработка, как правило, приводит к улучшению адгезионных свойств полимеров [2]. Это связано с очисткой поверхности от различных загрязнений и с образованием гидрофильных групп различной химической природы, обеспечивающих высокие адгезионные свойства модифицированных поверхностей. Состав, структура и свойства таких полярных групп зависят от природы полимера, свойств плазмы и природы плазмообразующего газа. Причем обработка поверхности может проходить и без непосредственного помещения объекта в плазму, примерно за то же время, что и при прямом контакте с плазмой [3, 4]. Т.е. при использовании в качестве рабочей среды кислорода или воздуха УФ, плазма, являясь один из генераторов ХАЧ (в данном случае озона и др. [5]), не является монопольным определяющим фактором очистки поверхности полимерных материалов от микробиологических объектов.

Таблица 2. Исследование эффекта стерилизации образцов ПОБ/ПЭГ, упакованных в полимерный контейнер с газопроницаемой мембраной

№ образца	Режимы работы		Количество циклов	Стерильность
	А	Б		
контроль	–	–	–	–
21	+	+	2 + 2	+
22	+	+	2 + 2	+
23	+	+	2 + 2	+
24	+	+	1 + 1	+
25	+	+	1 + 1	+
26	+	+	1 + 1	+

Воздействия на поверхность полимерных материалов, т.е. наличие повреждения (гидрофилизации) поверхности проверялось по изменению краевого угла смачивания по воде. Образцы полимеров помещали в рабочую камеру на расстоянии около 20 см от электродной системы и проводили несколько циклов обработки.

Из рисунка 2 видно, что при использовании экспериментальной установки в течение одного цикла стерилизации (20 минут) изменение краевого угла смачивания (КУС) полимеров не превышает 5 - 10 %, что свидетельствует о незначительном повреждении (гидрофилизации) поверхности. При увеличении времени воздействия до 100 минут (до 5 циклов стерилизации) изменение краевого угла смачивания составляет

15 - 20 %, что свидетельствует о возможности применения данного метода для модификации поверхности полимерных изделий.

Результаты этих исследований позволяют сделать вывод об эффективности использования экологически чистой импульсной плазменной очистки от микробиологических объектов поверхности полимерных материалов. Отсутствие значительных повреждений поверхности полимеров – важный аспект применения данной очистки, позволяющей использовать данный метод как в медицине и биотехнологии, так и в производстве изделий электронной техники.

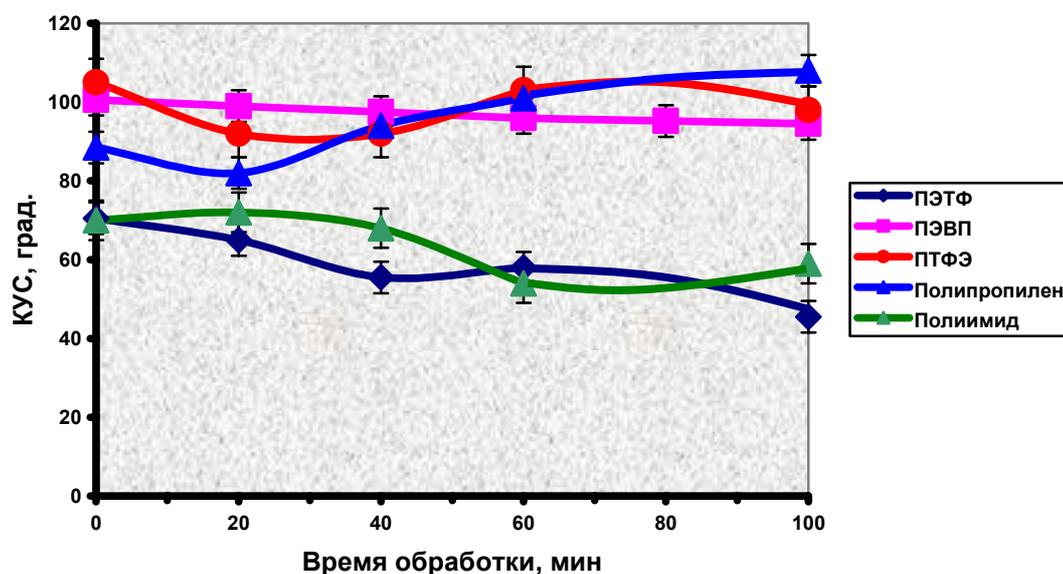


Рис. 2. Зависимость КУС различных материалов от времени обработки

Литература

1. К. Валиев, А. Орликовский. Технологии СБИС. Основные тенденции развития // Электроника: наука, технология, бизнес, №5-6, 1996, стр. 3.

А.Б. Гильман. Плазмохимическая модификация поверхности полимерных материалов // ГНЦ РФ “Научно-исследовательский физико-химический институт им.Л.Я. Карпова”, 1999, 10 с. / <http://silicon3.narod.ru/Plazm/lec0/Povplasm.htm>

3. I.A. Soloshenko, V.V. Tsiolko, V.A. Khomich, A.I. Schedrin, A.V. Ryabsev, V.Yu. Bazhenov, I.L. Mikhno // Вопросы атомной науки и техники. 2000. №1.

4. Thomas C. Montie, Kimberly Kelly-Wintenberg, and J. Reece Roth. An Overview of Research Using the One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma (OAUGDP) for

Sterilization of Surfaces and Materials // Fellow, IEE. IEE transaction on plasma science, vol. 28, № 1, February 2000, p. 41-50.

5. В.В. Лунин, М.П. Попович, С.Н. Ткаченко. Физическая химия озона // Издательство московского университета, 1998.