

УДК 541.64+621.384.5

ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

© 2022 г. А. Б. Гильман^{а, *, **}, А. В. Зиновьев^{а, ***}, А. А. Кузнецов^а

^аИнститут Синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук, ул. Профсоюзная, 70, Москва, 117393 Россия

*E-mail: gilmanab@gmail.com

**E-mail: plasma@ispm.ru

***E-mail: zinovev.97@inbox.ru

Поступила в редакцию 08.06.2022 г.

После доработки 12.07.2022 г.

Принята к публикации 13.07.2022 г.

Проведен анализ литературных данных по воздействию низкотемпературной плазмы на полидиметилсилоксан. Представлены результаты изменения контактных свойств, химической структуры и морфологии модифицированной поверхности полимера, полученные с помощью современных методов исследования (измерение контактных углов смачивания, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, Фурье-ИК-спектроскопия, атомно-силовая и сканирующая электронная микроскопия). Показано, что в результате модифицирования в плазме образуется гибридный материал, поверхностный слой которого состоит, в основном, из оксида кремния. Рассмотрены PECVD процессы полимеризации гексаметилдисилоксана на различных подложках и показано образование подобных гибридных материалов с содержанием значительного количества оксида кремния. Приведены данные по использованию таких материалов в биологии, медицине, мембранах, датчиках влажности и других областях науки и техники.

Ключевые слова: полидиметилсилоксан, модифицирование поверхности, низкотемпературная плазма, гидрофильность, химическая структура, морфология поверхности пленок, гексаметилдисилоксан, полимеризация в плазме, оксид кремния, гибридные материалы

DOI: 10.31857/S0023119322060079

Так называемые “гибридные” органико-неорганические материалы нашли широкое применение в различных областях, в том числе в медицине, биологии, в процессах мембранного разделения и т.д. [1–6]. Интересной их разновидностью являются гибридные материалы (ГМ), состоящие из кремнийсодержащей полимерной основы и тонких поверхностных градиентных слоев типа SiO₂, SiOC, SiOCN и т.п., полученных путем модифицирования кремнийорганических полимеров под воздействием различного рода разрядов или методом химического осаждения из газовой фазы кремнийорганических прекурсоров в низкотемпературной плазме на подложку (PECVD). Такие материалы в настоящее время перспективны для использования в различных областях медицины. В частности, изучается их цитотоксичность, адсорбция и пролиферация на них клеток и т.п. [7–9]. Среди кремнийорганических поли-

меров, используемых для получения ГМ, особый интерес представляет полидиметилсилоксан, обладающий ценным комплексом свойств и уже нашедший применение в медицине [10–12]. В качестве прекурсоров для создания ГМ в процессах плазмохимической полимеризации используют различные силаны, например, триметилсилан, диметилсилан, винилтриметоксисилан и др. [13–15], а также особенно активно гексаметилдисилоксан [16–18]. Применяют различные виды разрядов пониженного и атмосферного давления – тлеющий низкочастотный разряд (НЧ), высокочастотный разряд (ВЧ, 13.56 МГц), микроволновый разряд (СВЧ, 2.45 ГГц) и диэлектрический барьерный разряд (БР) [10–18]. В данной работе будет проведен анализ литературных данных по получению указанных выше гибридных материалов и покрытий на основе плазмохимических методов моди-

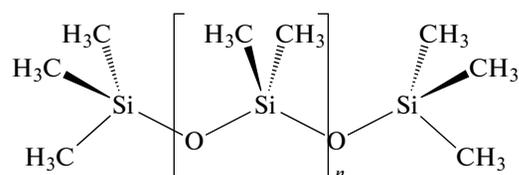
Таблица 1. Изменение величины краевого угла смачивания по воде (θ_v , град) для ПДМС после модифицирования и хранения на воздухе при комнатных условиях

| Образец, толщина, мм | θ_v , град | | | Условия обработки в плазме | Ссылка |
|-------------------------|-------------------|-------------|---------------|---|--------|
| | исходный | обработан | хранение 24 ч | | |
| M3090, 0.4 | 110 | 32 | 94 | O ₂ , 13.56 МГц, 50 Вт, 50 Па, 3 мин | [20] |
| Sylgard 184, 2.0 | 111 | 41.3 ± 0.99 | 70 | O ₂ , 13.56 МГц, 600 Вт, 15 Па, 5 мин | [21] |
| Sylgard 184, 1.3 | 113 ± 4 | 9 ± 3 | 23 | O ₂ , 13.56 МГц, 150 Вт, 67 Па, 30 мин | [24] |
| Si-302060, 3.0 | 115 ± 4.8 | 84 ± 3.9 | — | Воздух, 13.56 МГц, 80 Вт, 12 Па, 2 мин | [22] |
| M3090, 2.0 | 118 | 35 | — | O ₂ , 13.56 МГц, 400 Вт, 5 мин | [10] |

фицирования полидиметилсилоксана и полимеризации в плазме гексаметилдисилоксана.

ОБРАЗОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССАХ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

Полидиметилсилоксан (ПДМС) — один из наиболее известных кремнийорганических полимеров, имеющий обширную область использования от фармакологии и медицины до диэлектрического материала при производстве различных радиотехнических устройств, бытовой химии, лакокрасочного производства и косметических средств. Структурная формула полимера приведена ниже.



Для модифицирования ПДМС под воздействием низкотемпературной плазмы используют, в основном, ВЧ-разряд в атмосфере кислорода, воздуха или аргона [10, 12, 19–25], а также БР [26]. Следует отметить, что, несмотря на широкое применение модифицированного ПДМС, экспериментальных работ по изучению воздействия плазмы на этот полимер в научной литературе сравнительно немного, хотя во всех обзорных работах полимер упомянут.

Контактные свойства ПДМС

Поверхность ПДМС является гидрофобной, а величина краевого угла смачивания по воде (бидистилляту) согласно разным источникам составляет 111°–118°. Как правило, обработку образцов полимера в плазме проводили с использованием ВЧ-разряда (13.56 МГц) в атмосфере кислорода, воздуха, аргона или его смеси с кислородом [10, 19–24], а также в разряде пониженного давления

при частоте 40 кГц [12] и с помощью БР [25]. Следует отметить, что в работах далеко не всегда приводятся полностью условия воздействия плазмы, в том числе один из определяющих параметров — величина давления рабочего газа.

Важнейшей характеристикой поверхности, которая существенно изменяется под воздействием плазмы, является величина краевого угла смачивания (θ_v), характеризующая контактные свойства поверхности — ее гидрофильность или гидрофобность. В табл. 1 приведены данные для образцов ПДМС различных фирм и разной толщины, исходная поверхность является гидрофобной, θ_v составляет 110°–118°. Представленные результаты измерений величины θ_v для модифицированных образцов свидетельствуют об увеличении гидрофильности поверхности, однако полученные значения θ_v сильно различаются и в значительной степени зависят от времени воздействия плазмы — при увеличении времени обработки величина угла, как правило, становится значительно меньше.

Хранение модифицированных образцов на воздухе при комнатных условиях приводит к заметному увеличению θ_v , однако такие экспериментальные данные присутствуют далеко не во всех работах.

Исследование модифицированных пленок ПДМС методом рентгенофотозлектронной спектроскопии

Для изучения химического состава и структуры поверхности ПДМС до и после модифицирования в плазме используют метод рентгенофотозлектронной спектроскопии (РФЭС) [12, 21, 23]. В табл. 2 представлены данные по содержанию основных элементов (С, О, Si) на поверхности исходных и модифицированных образцов. Видно, что воздействие плазмы в атмосфере кислорода, аргона и смеси аргона с кислородом приводит к увеличению содержания кислорода в модифицированных образцах. Этот эффект более выражен при воздействии плазмы в кислородсодержащей атмосфере. Наибольшие изменения во всех случаях

Таблица 2. Содержание основных элементов на поверхности исходных и модифицированных в плазме образцов ПДМС

| Образец ПДМС | Обработка | Содержание элементов, ат. % | | | | Отношения | | Ссылка |
|--------------|--|-----------------------------|-------|-------|------|-----------|------|--------|
| | | O1s | C1s | Si2p | N1s | C/Si | O/Si | |
| Исходный | – | 26.03 | 43.74 | 30.23 | – | 1.45 | 0.86 | [21] |
| Обработан | 13.56 МГц, O ₂ , 15 Па, 500 Вт, 5 мин | 42.50 | 35.20 | 21.40 | 0.90 | 1.64 | 1.99 | |
| Исходный | – | 25 | 51 | 22 | – | 2.3 | 1.1 | [23] |
| Обработан | 13.56 МГц, Ag, 100 Вт, 1 мин | 33 | 48 | 17 | 1 | 2.8 | 1.9 | |
| | 13.56 МГц, Ag + O ₂ , 100 Вт, 1 мин | 48 | 24 | 27 | – | 0.9 | 1.8 | |
| Исходный | – | 27.5 | 48.5 | 24 | – | 2.0 | 1.13 | [12] |
| Обработан | 40 кГц, Ag, 80 Вт, 20 Па, 3 мин | 39.9 | 35.1 | 25 | – | 1.4 | 1.6 | |

характерны для отношения O/Si. По-видимому, под воздействием как ВЧ, так и более низкочастотного разрядов (40 кГц), происходят химические реакции окисления углеродсодержащих фрагментов, преимущественно с образованием газообразных продуктов, и конденсация кремнийорганических фрагментов с образованием связей Si–O–Si, входящих в состав соединений, близких к оксиду кремния. Образуется гибридный материал, основу которого составляет ПДМС, а поверхностный слой подобен оксиду кремния.

Разложение спектров Si2p и C1s обработанного в ВЧ-разряде образца демонстрирует явный сдвиг в сторону обогащения кислородом (SiO₃C, SiO₄ и CO) [23]. Установлено, что по атомному составу окружение Si для исходного образца ПДМС можно описать формулой – SiO₂C₂, в то время как в спектрах модифицированных образцов формулами – SiO₃C и SiO₄. Разложение C1s спектров показывает постепенный переход химического состава от исходного Si–CH₃ к C–O и C=O. Состав Si(–O)₃ и Si(–O)₄ на этой поверхности образцов составляет около 70%, таким образом, модифицированный в плазме ПДМС представляет собой, по-видимому, гибридный материал, включающий поверхностный слой оксидов кремния и частично сшитого ПДМС.

Изучение химической структуры поверхности методом ИК-спектроскопии

Для изучения химической структуры поверхности модифицированных в плазме образцов ПДМС используют также метод ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (ИК МНПВО) [20, 24]. В указанных работах проводили обработку поверхности в ВЧ-разряде и наблюдали уменьшение количества метильных групп и одновременное значительное увеличение содержания гидроксильных групп. Следует отметить, что информация, которую получают с ис-

пользованием метода ИК МНПВО, не относится только к тонкому поверхностному слою, но отражает усредненную концентрацию в слое толщины образца порядка нескольких микрон. Авторы полагают, что глубина этой области связана с глубиной проникновения инфракрасного излучения в ПДМС. При этом глубина, анализируемая при использовании в экспериментах германиевых отражающих элементов МНПВО, составляет ~0.5–1 мкм. Поэтому метод ИК-спектроскопии МНПВО не является в данном случае в такой же степени информативным, как метод РФЭС. Кроме того, следует заметить, что изменения на указанной глубине ПДМС могут быть связаны, с нашей точки зрения, с воздействием не основных активных компонентов плазмы, а “хвоста” высокоэнергетических электронов, которые всегда присутствуют в качестве активных частиц в ВЧ-разрядах.

Исследование изменения морфологии поверхности ПДМС методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии

Для изучения морфологии модифицированной в плазме поверхности ПДМС используют метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) [5, 10, 21]. Было показано, что воздействие плазмы в зависимости от условий модифицирования может приводить к существенному росту шероховатости поверхности. Например, при обработке образца ПДМС Sylgard 184 толщиной 2.0 мм в ВЧ-разряде (13.56 МГц, 600 Вт) в атмосфере кислорода (15 Па) в течение 5 мин величина средней шероховатости R_a возросла от 2.62 ± 1.64 нм до 39.10 ± 6.81 нм, а значение среднеквадратичной шероховатости R_{ms} увеличивалось от 5.42 ± 4.12 нм до 47.30 ± 8.65 нм [21].

Для изучения морфологии модифицированной в плазме поверхности ПДМС используют также метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) [10, 20]. В работе [20] было показано,

что первоначально поверхность образцов ПДМС (М3090, 0,4 мм) достаточно гладкая и однородная, а воздействие ВЧ-разряда (13,56 МГц, 50 Вт, 3 мин) в атмосфере кислорода (50 Па) приводит к увеличению шероховатости и возникновению трещин. Авторы полагают, что это связано с хрупкостью тонкого верхнего слоя, образующегося под действием кислородной плазмы и состоящего из SiO_2 . Последующая прививка акриламида закрывает трещины, а верхний слой, возникший за счет полимеризации акриламида, обладает значительно большей шероховатостью, чем исходный и обработанный в плазме образцы.

Использование ПДМС в биологии и медицине

Возможность использования ПДМС в медицине и биологии отмечена во многих обзорных работах, однако, конкретных исследований представлено немного. ПДМС обладает хорошими механическими свойствами для биомедицинских применений, но высокая гидрофобность ограничивает его использование. В работе [20] модифицировали поверхность ПДМС (М3090) с помощью ВЧ-разряда в атмосфере кислорода (50 Вт, 60 Па) и затем проводили прививку акриламида в растворе. Изучали прикрепление и рост клеток фибробластов мыши L929 на исходной и модифицированной поверхностях. Методом оптической микрофотографии было показано, что на исходной поверхности ПДМС способность к прикреплению и росту клеток незначительна, тогда как после модифицирования в плазме и после прививки она существенно возрастает вплоть до образования однородного покрытия. Легкость, с которой можно формовать ПДМС, и доступность разработки микрофлюидных устройств делают этот полимер предпочтительным материалом для многих исследований. Авторы обнаружили, что ПДМС можно использовать в качестве материала для изготовления проточных ячеек для экспериментов с подвижностью, если его поверхность сначала окислить до SiO_x для предотвращения диффузии кислорода.

Одним из важных направлений в медицине является развитие методологии трансплантации клеток пигментного эпителия сетчатки (ПЭС) — это возможное лечение возрастной макулярной дегенерации, представляющей собой повреждение центральной части сетчатки и приводящее к необратимому снижению зрительных функций, в первую очередь, остроты зрения. Поскольку доставка изолированных клеток ПЭС может вызвать серьезные осложнения, необходим подходящий мембранный трансплантат, который мог бы поддерживать неповрежденный функционирующий монослой ПЭС. ПДМС обладает физическими свойствами, необходимыми для использования при трансплантации и применяется в клинической практике. В работе [22] исследовали

использование ПДМС в качестве потенциальной поверхности для роста здоровых монослоев ПЭС. Диски ПДМС (Si303060, Goodfellows) диаметром 3 мм, модифицировали в ВЧ-разряде в атмосфере рабочего газа воздуха (80 Вт, 2 мин, поток газа 12 мл/мин), а затем проводили обработку в ВЧ-плазме аммиака (80 Вт, 2 мин, 1,2 Па). Непосредственно перед использованием для культивирования клеток образцы стерилизовали с помощью УФ-излучения в течение 3 мин. На исходные и модифицированные гидрофильные поверхности ПДМС высевали клетки ПЭС человека. Оценка количества клеток, образование монослоя и цитотоксичность показали существенный рост клеток, достигающий слияния в однородный слой в течение 7 сут. С помощью иммунофлуоресценции было выявлено четкое образование монослоя и показана высокая жизнеспособность клеток на обработанной в плазме поверхности, а также продемонстрирована важнейшая функция клеток ПЭС *in vivo*.

Следует также отметить использование ПДМС в качестве перспективного хладоносителя, разрешенного для применения в медицине — низкомолекулярный полидиметилсилоксан с концевыми триметилсилильными группами. ПДМС разной вязкости и модификаций широко применяют в тканевой инженерии для покрытия скаффолдов природного и синтетического происхождения с целью улучшения адгезии клеток в медицине и фармакологии. ПДМС является также перспективным для потенциального использования в качестве протекторного вещества во время криоконсервации, так как он выдерживает радиационную стерилизацию в дозах до 30 кГр без образования поперечных сшивок и может быть использован для стерилизации аллогraftов [26].

Выводы

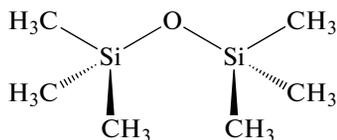
Резюмируя изложенное выше, можно заключить, что обработка ПДМС в низкотемпературной плазме позволяет получить гибридные материалы, включающие органическую основу ПДМС и верхний модифицированный слой, представляющий собой преимущественно оксиды кремния. Такие материалы могут найти широкое применение в медицине и биологии.

ОБРАЗОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССАХ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛОКСАНА

Гибридные материалы, в составе которых присутствует оксид кремния, могут быть получены с помощью метода плазмохимической полимеризации (PECVD) ряда кремнийорганических соедине-

ний. К таким соединениям относятся, например, диметилсилан, триметилсилан, винилтриметоксисилан, тетраметилсилоксан, этилсилан, гексаметилдисилазан, тетраэтилортосиликат и др. [28–31].

Однако, особый интерес представляет использование в качестве прекурсора гексаметилдисилосана (ГМДСО), химическая структура которого приведена ниже.



При полимеризации этого соединения в плазме в зависимости от условий проведения процесса может быть получен широкий спектр составов, в том числе как структуры, близкие к полидиметилсилоксану, так и близкие к оксиду кремния [6]. Процесс осаждения таких покрытий с высокой адгезией к полимерным, металлическим, тканевым и мембранным подложкам приводит к созданию новых, в том числе гибридных, материалов с широким спектром поверхностно-термодинамических, антикоррозионных, барьерных, механических, оптических и других свойств. Процесс PECVD в плазме является эффективным, экономичным и экологически чистым методом нанесения пленок и покрытий, он открывает широкие возможности для разработки новых материалов с интересными свойствами для применения в биомедицинских, разделительных, оптических, сенсорных и других системах [7, 32, 33].

Нанесение пленок и покрытий из гексаметилдисилоксана с использованием низкотемпературной плазмы

Для нанесения тонких покрытий из гексаметилдисилоксана (ГМДСО) плазмохимическими методами используют процессы осаждения из плазмы (PECVD), генерированной в электрических разрядах различных типов и различной частоты. В основном, это разряды пониженного давления – высокочастотный разряд (ВЧ, 13.56 МГц) [34–48], разряд постоянного тока (РПТ) [49], разряды средней (кГц) [50, 51] и промышленной частоты (50 Гц) [53], микроволновый разряд (СВЧ, 2.45 ГГц) [53], а также диэлектрический барьерный разряд при атмосферном давлении (БР) [54–57]. В качестве материала подложки, на котором проводится осаждение и который является частью образующегося гибридного материала, используют полиэтилентерефталат, полиэтилен, полиимид Картона, полиамид, поливинилхлорид, полиэфир, амилон, кремний, сталь, алюминий, стекло и др. Процесс PECVD осуществляют, как правило, из смеси паров ГМДСО с газами O_2 и Ar. В зависимости от количества газов в значительной степени зависит

химический состав осаждаемого слоя, который изменяется от полимерного до SiO_x .

Для характеристики образующегося слоя используют комплекс физико-химических методов исследования, в том числе, определение гидрофильности или гидрофобности поверхности методом измерения краевого угла смачивания, методы ИК-спектроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии для изучения химического состава и строения, методики сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии для исследования морфологии покрытий. Изучают также барьерные свойства образующихся материалов, в том числе газопроницаемость, проницаемость по воде, твердость и другие механические свойства, диэлектрические характеристики. Проводятся исследования по адсорбции и пролиферации клеток и возможности использования такого рода материалов в биологии и медицине.

Исследования показали, что в зависимости от используемой методики PECVD, условий и состава газовой фазы, можно получить покрытия различного состава и свойств.

В работе [46] изучали процесс полимеризации ГМДСО в ВЧ-разряде на золотых электродах в широком интервале условий: давление прекурсора от 50 до 200 Па, мощность разряда от 50 до 150 Вт и время процесса от 300 до 1800 с (с интервалом 300 с). Было установлено, что оптимальными условиями для получения пленки, состав которой наиболее близок к ПДМС, были $W = 150$ Вт и $p = 100$ Па. Полученные в таких условиях пленки характеризовались величиной краевого угла смачивания по воде $\theta_b = 104.5^\circ$, а их ИК-спектры были близки к спектрам ПДМС.

Супергидрофобная пленка с $\theta_b = \sim 158^\circ$ была получена путем полимеризации ГМДСО в ВЧ-разряде (45 Па, 70 Вт, 30 мин) на подложке из оксида алюминия [34]. Исследование ее химического состава методом РФЭС показало присутствие атомов кремния, углерода и кислорода в количестве 14, 21 и 52 ат. %, соответственно, то есть состав, близкий к SiO_x .

В табл. 3 приведены данные по содержанию элементов и предполагаемой формуле полученных из ГМДСО покрытий с использованием ВЧ-разряда [42, 47]. Видно, что при проведении процесса, в котором в качестве газа-носителя используется O_2 , образуются пленки с очень малым содержанием углерода, которые по своему химическому составу близки к SiO_x [42]. По-видимому, это связано с отрывом метильных групп и процессами травления ионами кислорода с последующим окислением и удалением продуктов из зоны плазмы.

Роль кислорода как газовой среды особенно заметна при сравнении с процессом, в котором в качестве газа-носителя использовали азот [47]. В

Таблица 3. Состав пленок, полученных методом PECVD из ГМДСО в смесях с O₂ и N₂ в ВЧ-разряде

| Условия PECVD | Содержание элементов, ат. % | | | | Формула | Ссылка |
|---|--------------------------------|-------|------|------|---|--------|
| | Si | O | C | N | | |
| 13.56 МГц, ГМДСО + O ₂ , 30 Вт, 10 мин, 13 Па | 27.49 | 69.36 | 3.19 | 0.40 | Близка к SiO _x | [42] |
| 13.56 МГц, ГМДСО + N ₂ , 200 Вт, 10 мин, 0.13 Па | 31.4 | 47.9 | 19.7 | 1.0 | SiO _{1.5} C _{0.6} N _{0.03} | [47] |
| 13.56 МГц, ГМДСО, 200 Вт, 10 мин, 0.13 Па | 18.7 | 28.5 | 52.8 | – | SiO _{1.5} C _{2.8} | [47] |

табл. 3 приведены результаты, полученные в процессе PECVD в парах ГМДСО и в смеси ГМДСО с N₂. При полимеризации паров прекурсора образуется полимер, близкий по составу к ПДМС, тогда как присутствие в плазме ионов азота приводит к удалению метильных групп, однако столь же активного окисления и удаления продуктов, как в случае смеси с O₂, не наблюдается, а азот входит в состав образующегося покрытия.

Осажденные на подложке методом PECVD покрытия являются частью гибридного материала и для изучения их состава с успехом используют метод Фурье-ИК-спектроскопии. Такое исследование состава образующегося покрытия на пленке из поливинилхлорида (90 мкм) в разряде пониженного давления частотой 40 кГц в смеси ГМДСО с O₂ и Ag (в качестве газа-разбавителя) было проведено в [50]. Пленки осаждали при мощности разряда 50 Вт и общем давлении в системе 20 Па, отношение давления O₂ и паров ГМДСО изменяли в пределах от 0.5 до 8, толщина слоя составляла ~100 нм. Состав полученного покрытия определяли методом деконволюции полосы поглощения, характерной для Si–O–Si. Полоса поглощения при 1135 см⁻¹ отвечает связи Si–O–Si в структуре мономера, поглощение при 1063 см⁻¹ относится к аналогичной связи в сшитой структуре, тогда как полоса при 1023 см⁻¹ характерна для оксида кремния. Проведенные расчеты спектров показывают, что количество оксида возрастает с увеличением участвующего в процесса O₂, а при малом содержании кислорода в реакционной смеси образуется покрытие, состав которого близок к ПДМС.

Проведенное нами изучение представленных в литературе данных показывает, что трудно проводить сравнение результатов, полученных разными исследователями, поскольку практически никогда авторами полностью не приводятся условия осаждения покрытий.

Для исследования морфологии поверхности осажденного слоя используют, как правило, метод АСМ. Так как формирование гибридного материала осуществляют на подложках различной природы (органической, например, полиэтилен, полиимид, поливинилхлорид, полиэтилентерефталат и т.п., и неорганической – сталь, алюминий

кремний, стекло и т.п.), можно ожидать существенно различный характер образующейся поверхности, зависящий, возможно, от морфологии поверхности, на которой проводили осаждение.

Исследования методом АСМ показали, что морфология поверхности осажденных пленок зависит как от состава газовой фазы в процессе PECVD, так и от условий проведения процесса.

Различие в характере поверхности осажденных пленок было отмечено в [53]. В процессе PECVD в СВЧ-разряде (2.46 ГГц, 15 Па) на подложке из полиэтилентерефталата из ГМДСО и смеси ГМДСО + O₂ были синтезированы пленки, которые различались как по морфологии, так и по химическому составу. Гладкой и однородной поверхностью с $R_{ms} = 0.7 \pm 0.1$ нм характеризовалось покрытие, химический состав которого близок к SiO_x. Такое покрытие осаждали из смеси паров прекурсора с кислородом. Пленка, полученная без добавления кислорода, имела состав SiOCH и более грубую и зернистую топографию поверхности с $R_{ms} = 8.7 \pm 0.7$ нм.

В работе [42] осаждение покрытия проводили на пленке полилактида в ВЧ-разряде в атмосфере смеси ГМДСО с Ag или O₂ при мощности 10 и 50 Вт. Исходная пленка полилактида имела достаточно гладкую поверхность, величина R_{ms} составляла 2.99 нм и мало изменялась после осаждения пленки из смеси ГМДСО с Ag при мощности разряда 10 Вт. Следует отметить, что в химический состав осажденной пленки SiO_xC_yH_z входило значительное количество углерода и водорода. Существенные изменения наблюдались при увеличении мощности до 50 Вт – поверхность становилась шероховатой с крупнозернистой текстурой и трещинами, величина R_{ms} возрастала до 37.70 нм. Такая структура могла быть, по-видимому, связана с бомбардировкой ионами Ag во время роста пленки, что может способствовать высокой шероховатости поверхности и большому количеству дефектов – точечных отверстий, пустот и микротрещин. У пленки из смеси O₂/ГМДСО, полученной при мощности разряда 10 Вт, поверхность была гладкой с незначительным количеством случайных выступов, а увеличение мощности до 50 Вт приводило к обра-

зованию химической структуры близкой к SiO_x и гладкой практически бездефектной поверхности.

Морфологию покрытий, осажденных на медной фольге в БР (11.5 кГц, 10 кВ, время 15–75 с) изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и АСМ [56]. Результаты АСМ и СЭМ хорошо согласуются между собой. При осаждении образца в течение 15 с морфология поверхности покрытия по данным СЭМ была регулярной с некоторым количеством зерен агломерата. Увеличение времени осаждения приводило к укрупнению агломератов, которые становились преобладающими при формировании микро-наноструктурированной поверхности с высокой шероховатостью. Средняя шероховатость R_a возрастала с увеличением времени осаждения. При увеличении времени осаждения от 15 до 45 с R_a резко возрастала от 52.7 до 125.4 нм, что связано, по-видимому, с эволюцией осаждающихся мелких частиц, образовавшихся в газовой фазе, до агломератов размером в несколько сотен нанометров. По мере увеличения времени осаждения до 75 с увеличение шероховатости замедлилось, и величина R_a достиг значения 153.2 нм. Такое покрытие было супергидрофобным, величина θ_w составляла $\sim 168^\circ$.

Изучение морфологии пленок, полученных на подложке из полилактида в ВЧ-разряде из смеси $\text{Ag}/\text{ГМДСО}$, показало, что их поверхность была гладкой и, по-видимому, эпитаксиально повторяла поверхность подложки [42]. Напротив, в пленках, полученных из смеси $\text{O}_2/\text{ГМДСО}$, было много трещин, а также наблюдалось их частичное отслоение. По-видимому, эти процессы связаны с несоответствием между механическими свойствами пленки и подложки и возникающими внутренними напряжениями во время роста и микро-структурирования покрытия. Пленка, полученная из смеси $\text{O}_2/\text{ГМДСО}$ имеет состав близкий к SiO_x и, вероятно, несоответствие между механическими свойствами приводит к разрыву и образованию трещин.

Применение гибридных материалов, полученных в плазме с использованием гексаметилдисилоксана

Как правило, тонкие слои SiO_x , полученные в процессах PECVD в разрядах различной частоты на подложках различной природы, имели толщину в пределах от ~ 30 до ~ 740 нм, но обладали высокими барьерными свойствами.

Изучение свойств гибридных материалов, полученных путем осаждения в процессе PECVD ГМДСО тонких пленок типа SiO_x на основах из поликарбоната, полипропилена и поливинилхлорида показало существенное улучшение их барьерных свойств [39, 50].

Тонкие пленки (~ 100 нм) были нанесены на поликарбонатную (ПК) подложку из смеси $\text{ГМДСО}/\text{O}_2$ в трехступенчатом плазмохимическом процессе при комбинировании СВЧ-разряда с поверхностной волной (2.45 ГГц) с дополнительным ВЧ смещением (13.56 МГц) [39]. Изучали барьерные свойства такого материала по отношению к проникновению кислорода в зависимости от условий получения слоя SiO_x . Было установлено, что коэффициент улучшения барьерных свойств (препятствие проникновению кислорода) увеличивался от ~ 30 для исходного ПК до 337 для материала с оптимальным покрытием. На основании полученных результатов авторы предлагают использовать такого рода материалы для применения в упаковке пищевых продуктов.

В работе [50] изучали барьерные свойства покрытий из SiO_x , нанесенных методом PECVD в разряде частотой 40 кГц из смесей $\text{ГМДСО}/\text{O}_2$ на подложки из полипропилена и поливинилхлорида. Исследовали миграцию пластификатора диэтилгексилфталата из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами. Было установлено, что при оптимальных условиях осаждения слоя SiO_x (~ 100 нм, 50 Вт, $\text{ГМДСО}/\text{O}_2 = 1/4$) полученные ГД материалы эффективно блокировали 71.2% пластификатора.

Осажденные пленки характеризуются высокой адгезией к поверхности субстрата. Например, для пленок, полученных в ВЧ-разряде на подложке из нержавеющей стали 316LSS, критическая нагрузка, необходимая для ее полного расслаивания составляла 28.5–29.6 Н [47]. Пленки имели гладкую поверхность без точечных отверстий, высокую коррозионную стойкость и хорошую биосовместимость. Для исследования биосовместимости была использована линия клеток остеосаркомы человека (MG-63) и показано, что покрытие типа SiO_x является перспективным кандидатом в качестве пермиссивного поверхностного слоя на стали 316LSS для биомедицинского применения.

В работе [55] были проведены исследования устойчивости пленок типа SiO_x , полученных в плазме из ГМДСО, к многократному кипячению для использования в качестве покрытий хирургических инструментов. Покрытия на медных подложках были получены в БР атмосферного давления (20.5 кГц) из смеси ГМДСО с O_2 и Ag . Методами РФЭС и Фурье-ИК-спектроскопии было показано, что покрытия, полученные в оптимальных условиях, по химическому составу близки к SiO_x . Исследования показали, что в процессе первого цикла (кипячение/охлаждение), часть верхнего олигомерного слоя быстро удаляется. Остальная пленка стабильна даже после четырех циклов кипячения/охлаждения — не происходит ни изменения состава, ни изменения морфологии по

сравнению с образцом после первого цикла воздействия.

Была изучена возможность получения газоразделительных мембран методом PECVD из ГМДСО в ВЧ-разряде с емкостным зажиганием [43]. В качестве подложек были выбраны ультрафильтрационная мембрана из ацетата целлюлозы и микрофильтрационная мембрана из полиамида. Оптимальная толщина покрытия из ГМДСО составляла 500 нм, а химическая структура близка к SiO_x . Морфология полученной после осаждения покрытия поверхности в значительной степени зависела от морфологии исходной мембраны. В случае полиамида она была более гладкой, а поры закрыты полусферическими образованиями. Газопроницаемость полученных мембран была достаточно высокой, а селективность в лучшем случае (ГМДСО на полиамиде, 10 Па, 60 Вт) достигала 3.8 по паре He/N_2 .

Данные, полученные при изучении адсорбции воды пленками, синтезированными из ГМДСО в плазме, показали возможность их использования для создания датчиков влажности [27, 51, 52]. В работе [27] были исследованы датчики резистивного типа на основе тонких слоев ГМДСО на относительную влажность (ОВ). Слой ГМДСО осаждали в процессе PECVD при следующих условиях: частота 19 кГц, мощность 6–16 Вт, давление 40 Па, толщина пленки изменялась от 150 до 740 нм. Рабочий слой наносили на стеклянную подложку с гребенчатыми алюминиевыми электродами (встречно-штыревая структура). Осажденные пленки демонстрировали отклик на ОВ в диапазоне от 30 до 95% с низким гистерезисом, хорошей воспроизводимостью и стабильностью при длительном использовании. Пленки большей толщины демонстрировали значительное снижение чувствительности к влажности. Увеличение адсорбционных характеристик слоев ГМДСО, полученных в плазме, по отношению к молекулам воды, наблюдали при полимеризации паров прекурсора с добавлением аммиака. Это привело к лучшей производительности датчиков влажности [51].

Выводы

Приведенные данные показывают широкие возможности использования гибридных материалов, полученных с помощью метода PECVD на основе гексаметилдисилоксана. В значительной степени такие материалы обладают свойствами, близкими к модифицированному в плазме полидиметилдисилоксану. Однако в случае ГМДСО существует возможность осаждения покрытий состава SiO_x с хорошей адгезией, высокими механическими, барьерными и газоселективными свойствами на различных подложках, что значительно расширяет области их использования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании вышеизложенного можно заключить, что кремнийорганические соединения могут быть с успехом использованы для получения на их основе гибридных материалов, верхний слой которых по своему химическому составу близок к SiO_x . Такие материалы можно получить с помощью двух видов процессов в низкотемпературной плазме – модифицирования кремнийсодержащих полимеров, например, ПДМС, и PECVD кремнийорганических прекурсоров, например, ГМДСО, в кислородсодержащей плазме. Особенности плазмохимических процессов дают возможность создания верхнего слоя гибридного материала необходимой толщины с высокими адгезионными и хорошими барьерными свойствами. Полученные гибридные материалы могут найти широкое применение в биологии и медицине.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны академику РАН А.М. Музафарову за идею написания данной работы.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ номер темы FFSM-2021-0006 и гранта РФФИ (№ 20-08-00655).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Faustini M., Nicole L., Ruiz-Hitzky E., Sanchez C. // Adv. Funct. Mater. 2018, V. 28. № 27. 1704158.
2. De Freitas A.S.M., Maciel C.C., Rodrigues J.S., Ribeiro R.P., Delgado-Silva A.O., Rangel E.C. // Vacuum. 2021. V. 194. 110556.
3. Гильман А.Б. // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 1. P. 20. [Gilman A. // High Energy Chem. 2003. V. 37. № 1. P. 17.]
4. Wang G., Li A., Zhao W., Xu Z., Ma Y., Zhang F., Zhang Y., Zhou J., He Q. // Adv. Mater. Interf. 2021. V. 8. № 1. 2001460.
5. Biomaterials Surface Science / Eds. by Taubert A., Mano J.F., Rodriguez-Cabello J.C. // Guney A., Kara F., Ozgen O., Aksoy E.A., Hasirci V., Hasirci N. Ch.5. Surface Modification of Polymeric Biomaterials: 2013, Wiley-VCH. 581 p.
6. Mercuri L.G. // Brit. J. Oral Maxillofacial Surg. 2013. V. 51. P. 584.
7. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 2013 / Ed. by Mark H.S. // Mera G., Ionescu E. Silicon-containing preceramic polymers. P. 1–33, John Wiley & Sons. Inc. 12344 p.
8. Ibrahim J. Al-Bataineh S.A., Michelmoro A., Whittle J.J.D. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2021. V. 41. № 1. P. 47.
9. Mandracci P., Ceruti P., Ricciardi C., Mussano F., Carossa S. // Chem. Vap. Depos. 2010. V. 6. P. 29.
10. Amerian M., Amerian Mah., Sameti M., Seyedjafari E. // J. Biomed. Mater. Res. 2019. V. 107A. P. 2806.

11. Jofre-Reche J.A., Pulpytel J., Fakhouri H., Arefi-Khonsari F., Martin-Martinez J.M. // Plasma Proc. Polym. 2016. V. 13. P. 459.
12. Wang Z., Luo Y., Zheng F., Zhang N., Yin C., Li J., He C., Peng X., Huang Z., Fang P. // Surf. Interf. Anal. 2018. V. 50. № 8. P. 819.
13. Zambov L., Shamamian V., Weidner K., Loboda M. // Chem. Vapor Depos. 2011. V. 17. P. 253.
14. Wrobel A.M., Walkiewicz-Pietrzykowska A., Uznanski P., Glebocki B. // Chem. Vapor Depos. 2013. V. 19. P. 1.
15. Wrobel A.M., Uznanski P., Walkiewicz-Pietrzykowska A., Glebocki B., Bryszewska E. // Chem. Vapor Depos. 2015. V. 21. P. 88.
16. Supiot P., Vivien C., Blary K., Rouessac V. // Chem. Vapor Depos. 2011. V. 17. P. 321.
17. Supiot P., Vivien C., Granier A., Bousquet A., Mackova A., Escaich D., Clergereaux R., Raynaud P., Stryhal Z., Pavlik J. // Plasma Proc. Polym. 2006. V. 3. P. 100.
18. Topka K.C., Diallo B., Samelot D., Lalloo R., Sadowski D., Genevois C., Sauvage T., Senocq F., Vergnes H., Turq V., Pellerin N., Caussat B., Vahlas C. // Surf. Coat. Techn. 2021. V. 407. 126762.
19. Lycans R.M., Higgins C.B., Tanner M.S., Blough E.R., Day B.S. // Colloid. Surf. B: Biointerfaces. 2014. V. 116. P. 687.
20. Parvin A., Mirzadeh H., Khorasani M.T. // Appl. Polym. Sci. 2008. V. 107. № 4. P. 2343.
21. Kaczorowski W., Szymanski W., Batory D., Niedzielski P. // J. Appl. Polym. Sci. 2015. V. 132. № 11. 41635.
22. Krishna Y., Sheridan C.M., Kent D.L., Grierson I., Williams R.L. // J. Biomed. Mater. Res. 2007. V. 80 A. № 3. P. 669.
23. Aerts S., Vanhulsel A., Buekenhoudt A., Weyten H., Kuypers S., Chen H., Bryjak M., Gevers L.E.M., Vankelecom I.F.J., Jacobs P.A. // J. Membr. Sci. 2006. V. 275. P. 212.
24. Chen I.-J., Lindner E. // Langmuir. 2007. V. 23. № 6. P. 3118.
25. Jofre-Reche J.A., Pulpytel J., Fakhouri H., Arefi-Khonsari F., Martin-Martinez J.M. // Plasma Proc. Polym. 2016. V. 13. № 4. P. 459.
26. Лаук-Дубицкий С.Е., Астрелина Т.А., Брумберг В.А., Федюнин А.А., Камышников О.Ю., Вострухин С.В., Гордеев А.В., Паклина О.В., Кобзева И.В., Никитина В.А., Сучкова Ю.Б., Усупжанова Д.Ю., Брунчуков В.А., Карасева Т.В., Бушманов А.Ю., Самойлов А.С. // Саратовский научно-медиц. журн. 2016. Т. 12. № 4. С. 662.
27. Múgica-Vidal R., Mercadal-Guillén J., Alba-Elías F., Sainz-García E. // Plasma Proc. Polym. 2021. V. 18. № 9. 2100046.
28. Wrobel A.M., Uznanski P., Walkiewicz-Pietrzykowska A., Glebocki B., Bryszewska E. // Chem. Vapor Depos. 2015. V. 21. P. 88.
29. Wrobel A.M., Uznanski P., Walkiewicz-Pietrzykowska A. // Chem. Vapor Depos. 2015. V. 21. P. 307.
30. Wrobel A.M., Walkiewicz-Pietrzykowska A., Uznanski P., Glebocki B. // Chem. Vapor Depos. 2013. V. 19. P. 1.
31. Supiot P., Vivien C., Blary K., Rouessac V. // Chem. Vapor Depos. 2011. V. 17. P. 321.
32. De Freitas A.S.M., Maciel C.C., Rodrigues J.S., Ribeiro R.P., Delgado-Silva A.O., Rangel E.C. // Vacuum. 2021. V. 194. 110556.
33. Ibrahim J., Al-Bataineh S.A., Michelmor A., Whittle J.D. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2021. V. 41. № 1. P. 47.
34. Mobarakeh L.F., Jafari R., Farzaneh M. // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 284. P. 459.
35. Wróbel A.M., Wickramanayaka S., Kitamura K., Nakanishi Y., Hatanaka Y. // Chem. Vapor Depos. 2000. V. 6. № 6. P. 315.
36. Sifuentes-Nieves I., Hernández-Hernández E., Neira-Velázquez G., Morales-Sánchez E., Mendez-Montealvo G., Velázquez G. // Int. J. Biol. Macromol. 2019. V. 124. P. 651.
37. Wang Y., Zhang J., Shen X. // Mater. Chem. Phys. 2006. V. 96. P. 498.
38. Gosar Ž., Kovač J., Mozetič M., Primc G., Vesel A., Zaplotnik R. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2020. V. 40. № 1. P. 25.
39. Shafaei S., Yang L., Rudolph M., Awakowicz P. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2020. V. 40. P. 607.
40. Supiot P., Vivien C., Granier A., Bousquet A., Mackova A., Escaich D., Clergereaux R., Raynaud P., Stryhal Z., Pavlik J. // Plasma Proc. Polym. 2006. V. 3. P. 100.
41. Hegemann D., Bülbül E., Hanselmann B., Schütz U., Amberg M., Gaiser S. // Plasma Proc. Polym. 2020. V. 18. № 2. 2000176.
42. Chaiwong C., Rachtanapun P., Sarapirom S., Boonyawan D. // Surf. Coat. Techn. 2013. V. 229. P. 12.
43. Li K., Meichsner J. // Surf. Coat. Techn. 1999. V. 116–119. P. 841.
44. Liao W.-B., Chang Y.-C., Lin Y.-A., Chen H.-L., Chen H.-P., Wei H.-S., Kuo C.-C. // Thin Solid Films. 2018. V. 660. P. 678.
45. Lee S.H., Lee D.C. // Thin Solid Films. 1998. V. 325. P. 83.
46. Kurosawa S., Choi B.-G., Park J.-W., Aizawa H., Shim K.-B., Yamamoto K. // Thin Solid Films. 2006. V. 506–507. P. 176.
47. Lou B.-S., Wang S.-B., Hung S.-B., Wang C.-J., Lee J.-W. // Thin Solid Films. 2018. V. 660. P. 637.
48. Mu H., Wang X., Li Z., Xie Y., Gao Y., Liu H. // Vacuum. 2019. V. 165. P. 7.
49. Van Ooij W.I., Eufinger S., Guo S. // Plasma Chem. Plasma Proc. 1997. V. 17. № 2. P. 123.
50. Fei F., Qiang C., Zhongwei L., Fuping L., Solodovnyk A. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2012. V. 32. P. 755.
51. Guermat N., Bellel A., Sahli S., Segui Y., Raynaud P. // Thin Solid Films. 2009. V. 517. P. 4455.
52. Tsankov D., Radev E., Hinrichs K., Rfseler A., Korte E.-H. // Thin Solid Films. 2005. V. 476. P. 174.
53. Jaritz M., Alizadeh P., Wilski S., Kleines L., Dahlmann R. // Plasma Proc. Polym. 2021. V. 18. № 8. 2100018.
54. Malekzad H., Galligani T., Barletta F., Gherardi M., Colombo V., Duday D. // Plasma Proc. Polym. 2021. V. 18. № 2. 2000044.
55. Mohammadi H.R., Taghvaei H., Rabiee A. // Plasma Proc. Polym. 2021. V. 18. № 2. 2000209.
56. Trinh Q.H., Nguyen D.B., Hossain M.M., Mok Y.S. // Surf. Coat. Techn. 2019. V. 361. P. 377.
57. Asadollahi S., Profili J., Farzaneh M., Stafford L. // Thin Solid Film., 2020, V. 714. 138369.