



Kauno technologijos universitetas
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

**Amorfinių anglies dangu įtaka medžiagų, taikomų medicinoje,
paviršiaus savybėms**

Baigiamasis magistro projektas

Monika Balandytė

Projekto autorė

Doc. dr. Živilė Rutkūnienė

Vadovė

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

Amorfinių anglies dangu įtaka medžiagų, taikomų medicinoje, paviršiaus savybėms

Baigiamasis magistro projektas
Medžiagų mokslas (6211FX009)

Monika Balandytė

Projekto autorė

Doc. dr. Živilė Rutkūnienė

Vadovė

Vilius Dovydaitis

Recenzentas

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

Monika Balandytė

Amorfinių anglies dangų įtaka medžiagų, taikomų medicinoje, paviršiaus savybėms

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Monika Balandytė

Patvirtinta elektroniniu būdu

Balandytė, Monika. Amorfinių anglies dangų įtaka medžiagų, taikomų medicinoje, paviršiaus savybėms. Magistro baigiamasis projektas / vadovė doc. dr. Živilė Rutkūnienė; Kauno technologijos universitetas, Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų kryptių grupė): Technologijų mokslai (F), Medžiagų technologijos (F03).

Reikšminiai žodžiai: amorfinės anglies dangos, deimanto tipo anglis, biosuderinamumas, Ramano spektroskopija, paviršiaus energija.

Kaunas, 2021. 79 p.

Santrauka

Medicinoje naudojamų medžiagų paviršiams taikomi tam tikri reikalavimai: jie turi būti kieti, mechaniškai tvirti, atsparūs trinčiams, dilimui ir korozijai, hidrofiliškai, chemiškai inertiški, pasižymėti geru hemo- ir biosuderinamumu. Paviršiai turi būti atsparūs žalingų bakterijų adhezijai ir trombozę sukeliančiai trombocitų adhezijai, tačiau nedaryti neigiamos įtakos žmogaus audinių ląstelių adhezijai. Tai ypač svarbu medžiagoms, kurios naudojamos medicininiam implantams gaminti. Grynos medžiagos paprastai šiomis savybėmis nepasižymi, jų mechaninis patvarumas, hemo- ir biosuderinamumas yra nepakankami, todėl jų paviršiai yra modifikuojami. Vienas iš būdų suteikti medžiagų paviršiams reikiamas savybes – jų dengimas amorfinėmis anglies dangomis, daugiausia deimanto tipo anglies dangomis, kurios pasižymi geriausiomis mechaninėmis savybėmis. Šiame darbe buvo tiriama amorfinių anglies dangų įtaka medicinoje naudojamam nerūdijančio plieno, polieterio eterio ketono, polikaprolaktono, polietileno tereftalato ir stiklo paviršiaus savybėms. Tiriant plazma aktyvuoto cheminio nusodinimo iš garų fazės metodu ant silicio suformuotas amorfinės anglies dangas, buvo nustatyta, kad deimantiškiausios dangos buvo gautos, naudojant 11,7 cm³/min acetileno srautą. Tuo pačiu metodu dangos buvo suformuotos ant nerūdijančio plieno, polieterio eterio ketono, polikaprolaktono, polietileno tereftalato ir stiklo, naudojant 11,7 cm³/min acetileno srautą ir 100–400 W galią. Elipsometrijos ir Ramano spektroskopijos metodais buvo nustatyta, kad ant nerūdijančio plieno, polieterio eterio ketono, polietileno tereftalato ir stiklo buvo gautos kietos deimanto tipo anglies dangos su dideliais lūžio rodikliais ir mažais ekstinkcijos koeficientais bei I_D/I_G santykiais, o ant polikaprolaktono buvo gautos minkštos polimero tipo anglies dangos su mažais lūžio rodikliais ir dideliais ekstinkcijos koeficientais. Anglies dangos sumažino polietileno tereftalato ir stiklo pralaidumą ultravioletiniams spinduliams ir regimajai šviesai. 45 minutes ultravioletine šviesa švitintos anglies dangos grafitizavosi ir polietileno tereftalato bei stiklo pralaidumą sumažino dar labiau. Drėkinimo kampo tyrimas parodė, kad anglies dangos padidino visų medžiagų, išskyrus stiklo, paviršiaus energiją ir hidrofiliškumą. Stiklo paviršiaus energiją anglies dangos sumažino. Buvo pastebėta, kad grafitiškesnės dangos su mažesniais lūžio rodikliais, didesniais ekstinkcijos koeficientais ir I_D/I_G santykiais medžiagų paviršiaus energiją padidino labiau, nei deimantiškės dangos su daugiau sp³ anglies ryšių. Ultravioletine spinduliuote 45 minutes švitintos anglies dangos grafitizavosi, o jų hidrofiliškumas ir paviršiaus energija dar labiau padidėjo. Atlikti tyrimai įrodė, kad amorfinės anglies dangos efektyviai padidina nerūdijančio plieno ir polimerų paviršiaus energiją ir hidrofiliškumą, o tai lemia geresnį hemo- ir biosuderinamumą. Tuo tarpu stiklo paviršiaus energiją ir hidrofiliškumą amorfinės anglies dangos sumažina, o tai galėtų susilpninti nešvarumų adheziją ant stiklinių medicininių indų ir akinių lęšių bei palengvinti jų valymą.

Balandytė, Monika. Influence of Amorphous Carbon Coatings on the Surface Properties of Materials Used in Medicine. Master's Final Degree Project / supervisor assoc. prof. dr. Živilė Rutkūnienė; Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Technology sciences (F), Technology of materials (F03).

Keywords: amorphous carbon coatings, diamond-like carbon, biocompatibility, Raman spectroscopy, surface energy.

Kaunas, 2021. 79 p.

Summary

The surfaces of materials used in medicine have to meet certain requirements: they must be hard, mechanically sturdy, resistant to friction, wear, and corrosion, hydrophilic, chemically inert, and must exhibit good hemocompatibility and biocompatibility. Surfaces must be resistant to the adhesion of harmful bacteria and platelets that can cause thrombosis but should not adversely affect the adhesion of human tissue cells. This is especially important for materials that are used to make medical implants. Raw materials generally do not have these properties, their mechanical hardness, hemocompatibility and biocompatibility are insufficient, so their surfaces have to be modified. One of the ways to provide the required properties to materials is coating them with amorphous carbon coatings, especially diamond-like carbon coatings that exhibit the best mechanical properties. In this work, the influence of amorphous carbon coatings on the surface properties of stainless steel, polyether ether ketone, polycaprolactone, polyethylene terephthalate and glass was investigated. Analysis of amorphous carbon coatings deposited on silicon by plasma enhanced chemical vapor deposition revealed that the most diamond-like coatings were obtained using acetylene gas flow of 11.7 cm³/min. Amorphous carbon coatings were deposited on stainless steel, polyether ether ketone, polycaprolactone, polyethylene terephthalate and glass by the same method, using acetylene gas flow of 11.7 cm³/min and discharge power of 100–400 W. Ellipsometry and Raman spectroscopy revealed that hard diamond-like carbon coatings with high refractive indices and low extinction coefficients and I_D/I_G ratios were deposited on stainless steel, polyether ether ketone, polyethylene terephthalate, and glass, meanwhile softer polymer-like or graphite-like carbon coatings with low refractive indices and high extinction coefficients were deposited on polycaprolactone. Carbon coatings reduced the ultraviolet and visible light transmittance of polyethylene terephthalate and glass. Carbon coatings irradiated with ultraviolet light for 45 minutes graphitized and further reduced the transmittance of polyethylene terephthalate and glass. Contact angle measurements revealed that carbon coatings increased the surface energy and hydrophilicity of all materials except for glass. Coatings caused the decrease of the surface energy of glass. It was observed that more graphite-like carbon coatings with lower refractive indices, higher extinction coefficients and I_D/I_G ratios caused a higher increase of the surface energy of materials than more diamond-like carbon coatings with higher sp³ content. Coatings irradiated with ultraviolet light for 45 minutes graphitized and their hydrophilicity and surface energy further increased. The obtained results have proven that amorphous carbon coatings effectively increase the surface energy and hydrophilicity of stainless steel and polymers, leading to better hemocompatibility and biocompatibility. Amorphous carbon coatings reduced the surface energy and hydrophilicity of glass which could be used to reduce the adhesion of dirt on medical containers and eyeglass lenses made of glass and make cleaning them easier.

Turinys

| | |
|--|-----------|
| Lentelių sąrašas | 7 |
| Paveikslų sąrašas | 8 |
| Santrumpų sąrašas | 11 |
| Įvadas..... | 12 |
| 1. Literatūros apžvalga | 14 |
| 1.1. Amorfinės anglies dangos | 14 |
| 1.2. Amorfinių anglies dangu taikymas medicinoje | 17 |
| 1.3. Amorfinių anglies dangu įtaka medicinoje naudojamų medžiagų paviršiaus savybėms | 19 |
| 1.4. Amorfinių anglies dangu nusodinimas plazma aktyvuoto cheminio nusodinimo iš garų fazės metodu | 32 |
| 2. Naudotos medžiagos ir tyrimo metodai..... | 36 |
| 2.1. Bandiniams paruošti naudotos medžiagos..... | 36 |
| 2.2. Amorfinėms anglies dangoms nusodinti naudota įranga ir nusodinimo sąlygos | 38 |
| 2.3. Elipsometriniai matavimai..... | 40 |
| 2.4. Ramano spektroskopija | 42 |
| 2.5. Ultravioletinių spindulių ir regimosios šviesos spektroskopija..... | 45 |
| 2.6. Paviršiaus drėkinimo kampo matavimas ir paviršiaus energijos įvertinimas..... | 46 |
| 3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas..... | 48 |
| 3.1. Amorfinių anglies dangu ant silicio tyrimų elipsometrijos ir Ramano spektroskopijos metodais rezultatai | 48 |
| 3.2. Amorfinių anglies dangu ant polieterio eterio ketono tyrimų rezultatai | 51 |
| 3.3. Amorfinių anglies dangu ant polikaprolaktono tyrimų rezultatai | 55 |
| 3.4. Amorfinių anglies dangu ant polietileno tereftalato tyrimų rezultatai | 59 |
| 3.5. Amorfinių anglies dangu ant nerūdijančio plieno tyrimų rezultatai..... | 64 |
| 3.6. Amorfinių anglies dangu ant stiklo tyrimų rezultatai..... | 68 |
| Išvados | 72 |
| Literatūros sąrašas | 74 |

Lentelių sąrašas

| | |
|---|----|
| 1 lentelė. a-C:H dangų tipai [3]..... | 16 |
| 2 lentelė. Amorfinių anglies dangų ant silicio nusodinimo PECVD metodu sąlygos | 40 |
| 3 lentelė. Amorfinių anglies dangų ant nerūdijančio plieno (P), PEEK, PET, PCL ir stiklo (S) nusodinimo PECVD metodu sąlygos | 40 |
| 4 lentelė. Amorfinių anglies dangų lūžio rodiklio ir ekstinkcijos koeficiento vertės [54]..... | 42 |
| 5 lentelė. Amorfinių anglies dangų ant silicio storiai ir optiniai parametrai..... | 48 |
| 6 lentelė. Amorfinių anglies dangų ant silicio D ir G smailių parametrai | 49 |
| 7 lentelė. Amorfinių anglies dangų ant PEEK storiai ir optiniai parametrai | 52 |
| 8 lentelė. PEEK bandinių D ir G smailių parametrai | 53 |
| 9 lentelė. PEEK bandinių drėkinimo kampo matavimai | 54 |
| 10 lentelė. Amorfinių anglies dangų ant PCL storiai ir optiniai parametrai | 56 |
| 11 lentelė. PCL bandinių D ir G smailių parametrai..... | 57 |
| 12 lentelė. PCL bandinių drėkinimo kampo matavimai | 58 |
| 13 lentelė. PET bandinių D ir G smailių parametrai | 62 |
| 14 lentelė. PET bandinių drėkinimo kampo matavimai..... | 63 |
| 15 lentelė. Amorfinių anglies dangų ant nerūdijančio plieno storiai ir optiniai parametrai | 65 |
| 16 lentelė. Amorfinių anglies dangų ant nerūdijančio plieno D ir G smailių parametrai | 66 |
| 17 lentelė. Nerūdijančio plieno bandinių drėkinimo kampo matavimai | 67 |
| 18 lentelė. Amorfinių anglies dangų ant stiklo D ir G smailių parametrai | 70 |
| 19 lentelė. Stiklo bandinių drėkinimo kampo matavimai | 71 |

Paveikslų sąrašas

| | |
|---|----|
| 1 pav. Anglies hibridizacijos tipai [3] | 15 |
| 2 pav. Amorfinės anglies ir vandenilio darinių trikampė fazinė diagrama [3] | 15 |
| 3 pav. DLC dangos kietumo ir vidinių įtampių dangoje priklausomybė nuo sidabro priemaišų koncentracijos dangoje [16]..... | 19 |
| 4 pav. a) – ta-C dangos ant silicio Ramano spektras, b) – G smailės puspločio priklausomybė nuo G smailės padėties ta-C ir DLC dangų Ramano spektruose [22]..... | 21 |
| 5 pav. Tribologinio testo klubo sąnario simulatoriuje rezultatai | 22 |
| 6 pav. Plieno ir DLC dangų ant plieno paviršiaus drėkinimo kampo tyrimo rezultatai (H ₂ O – vanduo, CH ₂ I ₂ – diiodmetanas, C ₂ H ₆ O ₂ – etilenglikolis, Si.DLC – siliciu legiruota DLC danga, F.DLC – fluoru legiruota DLC danga) [12]..... | 23 |
| 7 pav. Korozijos testo rezultatai [27] | 24 |
| 8 pav. a) – Ringerio tirpalo lašas ant gryno titano, b) – Ringerio tirpalo lašas ant DLC danga padengto titano, c) – padengto DLC danga ir gryno titano paviršiaus trinties koeficiento matavimai [28] | 24 |
| 9 pav. Gryno titano ir cirkonio nitridu (ZrN) bei juo legiruotomis a-C dangomis padengto titano paviršiaus drėkinimo kampo vertės (Danga-10 – nusodinta, esant 10 cm ³ /min, Danga-20 – esant 20 cm ³ /min, Danga-50 – esant 50 cm ³ /min acetileno dujų srautui) [11]..... | 25 |
| 10 pav. a-C:H dangos ant titano Ramano spektras [29]..... | 26 |
| 11 pav. DLC danga padengto polieterio eterio ketono (PEEK) paviršiaus savybių tyrimo rezultatai: a) – DLC danga padengto PEEK Ramano spektras, b) – drėkinimo kampo matavimo rezultatai, c) – osteoblastinių ląstelių adsorbcijos koeficientas ant nedengto ir DLC danga padengto PEEK paviršiaus [31] | 27 |
| 12 pav. GLC danga su niobio (Nb) pasluoksniu padengto polieterio eterio ketono (PEEK) paviršiaus savybių tyrimo rezultatai: a) – GLC danga padengto PEEK Ramano spektras, b) – mechaninių savybių tyrimo rezultatai, c) – drėkinimo kampo tyrimo rezultatai, d) – fibroblastinių ląstelių adsorbcijos koeficientas ant padengto ir nedengto PEEK paviršiaus [32] | 28 |
| 13 pav. PLC danga padengto polietileno tereftalato (PET) paviršiaus savybių tyrimų rezultatai: a) – bandinių Ramano spektrai, b) – bakterijų adhezijos ant PLC danga padengto ir gryno PET paviršiaus tyrimo rezultatai po 15 val. trukmės inkubacijos (SA – <i>Staphylococcus aureus</i> , SE – <i>Staphylococcus epidermidis</i>) [33] | 29 |
| 14 pav. a-C:H dangų ant polietileno tereftalato (PET) tyrimų rezultatai: a) – dangų, nusodintų esant 0,5, 1 ir 2,1 Pa slėgiui, Ramano spektrai, b) – bakterijų adhezijos ant gryno PET ir a-C:H dangomis padengtų PET paviršių tyrimo rezultatai po 15 val. trukmės inkubacijos (Danga-1 – nusodinta 0,5 Pa, Danga-2 – 1 Pa, Danga-3 – 2,1 Pa slėgyje) [34] | 30 |
| 15 pav. DLC dangų ant polietileno tereftalato tyrimų rezultatai (A – grynas polimeras, B – esant –150 V priešįtampiui nusodinta DLC danga, C – esant –300 V priešįtampiui nusodinta DLC danga, D – esant –600 V priešįtampiui nusodinta DLC danga): a) – Ramano spektrai, b) – trombų susidarymas ant gryno ir DLC dangomis padengto polietileno tereftalato paviršiaus [35] | 31 |
| 16 pav. Sp ³ hibridizacijos anglies ryšių kiekio amorfinėje anglies dangoje priklausomybė nuo dangą formuojančių jonų energijos [7] | 33 |
| 17 pav. Amorfinių anglies dangų sintezės metu vykstantys procesai [7] | 34 |
| 18 pav. Bandinių švitinimas ultravioletinių spindulių lempa..... | 36 |
| 19 pav. Darbe naudotų polimerų cheminės struktūros: a) – PEEK [41], b) – PET [44], c) – PCL [45] | 38 |

| | |
|---|----|
| 20 pav. a) – amorfinių anglies dangu nusodinimui naudotas PECVD įrenginys, b) – įrenginio katodas su bandiniais | 39 |
| 21 pav. Amorfinių anglies dangu nusodinimui naudoto PECVD įrenginio principinė schema | 39 |
| 22 pav. a) – elipsometro principinė schema [53], b) – „Gaertner L117“ nulinio elipsometras | 41 |
| 23 pav. Šviesos sklaidos reiškiniai [56] | 43 |
| 24 pav. Ramano spektre randamos Reilėjaus, stoksinės ir antistoksinės linijos [57] | 43 |
| 25 pav. a) – įvairių anglies darinių Ramano spektrai [7], b) – įvairių tipų amorfinių anglies dangu Ramano spektrai [58]..... | 44 |
| 26 pav. Ramano spektroskopijos įranga: a) – „TRIAX 320“ spektrometras su „Symphony“ detektoriumi, b) – Ramano kamera | 44 |
| 27 pav. „USB4000“ spektrofotometras..... | 45 |
| 28 pav. a) – drėkinimo kampo matavimo principas [62], b) – drėkinimo kampo matavimams atlikti naudotas stendas | 47 |
| 29 pav. Amorfinių anglies dangu nusodinimo greičio ir lūžio rodiklio priklausomybė nuo galios (1 – 11,7 cm ³ /min C ₂ H ₂ srautas, 2 – 22,8 cm ³ /min C ₂ H ₂ srautas, 3 – 45,6 cm ³ /min C ₂ H ₂ srautas): a) – nusodinimo greičio priklausomybė nuo galios, b) – lūžio rodiklio priklausomybė nuo galios | 49 |
| 30 pav. Amorfinių anglies dangu ant silicio Ramano spektrų parametrų priklausomybė nuo galios (1 – 11,7 cm ³ /min C ₂ H ₂ srautas, 2 – 22,8 cm ³ /min C ₂ H ₂ srautas, 3 – 45,6 cm ³ /min C ₂ H ₂ srautas): a) – G smailės padėties priklausomybė nuo galios, b) – G smailės pusplėčio priklausomybė nuo galios, c) – I _D /I _G santykio priklausomybė nuo galios..... | 50 |
| 31 pav. Amorfinių anglies dangu ant silicio Ramano spektrai: a) – 2Si bandinio spektras, b) – 5Si bandinio spektras, c) – 8Si bandinio spektras..... | 51 |
| 32 pav. Gryno PEEK ir amorfinėmis anglies dangomis padengto PEEK bandiniai..... | 52 |
| 33 pav. Gryno PEEK Ramano spektras | 53 |
| 34 pav. Amorfinių anglies dangu ant PEEK Ramano spektrai: a) – 1PEEK bandinio spektras, b) – 2PEEK bandinio spektras, c) – 3PEEK bandinio spektras, d) – 4PEEK bandinio spektras | 54 |
| 35 pav. PEEK bandinių drėkinimo kampai (skystis – distiliuotas vanduo): a) – grynas PEEK, b) – 1PEEK, c) – 2PEEK, d) – grynas PEEK po apšvitinimo, e) – 1PEEK po apšvitinimo, f) – 2PEEK po apšvitinimo | 55 |
| 36 pav. Gryno PCL ir amorfinėmis anglies dangomis padengto PCL bandiniai..... | 56 |
| 37 pav. Gryno PCL ir amorfinių anglies dangu ant PCL Ramano spektrai: a) – gryno PCL spektras, b) – 1PCL bandinio spektras, c) – 7PCL bandinio spektras, d) – 8PCL bandinio spektras | 58 |
| 38 pav. PCL bandinių drėkinimo kampai (skystis – distiliuotas vanduo): a) – grynas PCL, b) – 2PCL, c) – 7PCL, d) – grynas PCL po apšvitinimo, e) – 2PCL po apšvitinimo, f) – 7PCL po apšvitinimo | 59 |
| 39 pav. Gryno PET ir amorfinėmis anglies dangomis padengto PET bandiniai | 60 |
| 40 pav. Gryno PET (1), 1PET (2), 2PET (3), 3PET (4) ir 4PET (5) bandinių optinio pralaidumo ir optinio tankio spektrai: a) – pralaidumo spektras, b) – optinio tankio spektras..... | 61 |
| 41 pav. Gryno PET (1), 5PET (2), 6PET (3), 7PET (4) ir 8PET (5) bandinių optinio pralaidumo ir optinio tankio spektrai: a) – pralaidumo spektras, b) – optinio tankio spektras..... | 61 |
| 42 pav. Apšvitintų PET bandinių optinio pralaidumo spektrai: a) – gryno PET (1), 1PET (2), 2PET (3), 3PET (4), 4PET (5) bandinių pralaidumo spektras, b) – gryno PET (1), 5PET (2), 6PET (3), 7PET (4), 8PET (5) bandinių pralaidumo spektras | 61 |
| 43 pav. Gryno PET ir amorfinių anglies dangu ant PET Ramano spektrai: a) – gryno PET spektras, b) – 2PET bandinio spektras, c) – 3PET bandinio spektras, d) – 5PET bandinio spektras..... | 63 |
| 44 pav. PET bandinių drėkinimo kampai (skystis – distiliuotas vanduo): a) – grynas PET, b) – 6PET, c) – 8PET, d) – grynas PET po apšvitinimo, e) – 6PET po apšvitinimo, f) – 8PET po apšvitinimo | 64 |

| | |
|--|----|
| 45 pav. Gryno nerūdijančio plieno ir amorfinėmis anglies dangomis padengto nerūdijančio plieno bandiniai | 65 |
| 46 pav. Amorfinių anglies dangų ant nerūdijančio plieno Ramano spektrai: a) – 5P bandinio spektras, b) – 6P bandinio spektras, c) – 7P bandinio spektras, d) – 8P bandinio spektras | 66 |
| 47 pav. Nerūdijančio plieno bandinių drėkinimo kampai (skystis – distiliuotas vanduo): a) – grynas plienas, b) – 5P, c) – 6P, d) – grynas plienas po apšvitinimo, e) – 5P po apšvitinimo, f) – 6P po apšvitinimo | 67 |
| 48 pav. Gryno stiklo ir amorfinėmis anglies dangomis padengto stiklo bandiniai..... | 68 |
| 49 pav. Gryno stiklo ir amorfinių anglies dangų ant stiklo bandinių optinio pralaidumo ir optinio tankio spektrai (1 – grynas stiklas, 2 – 1S, 3 – 2S, 4 – 3S, 5 – 4S): a) – pralaidumo spektras, b) – optinio tankio spektras..... | 69 |
| 50 pav. Apšvitintų stiklo bandinių optinio pralaidumo spektras (1 – grynas stiklas, 2 – 1S, 3 – 2S, 4 – 3S, 5 – 4S) | 69 |
| 51 pav. 4S bandinio Ramano spektras | 70 |
| 52 pav. Stiklo bandinių drėkinimo kampai (skystis – distiliuotas vanduo): a) – grynas stiklas, b) – 3S, c) – 4S, d) – 3S po apšvitinimo, e) – 4S po apšvitinimo | 71 |

Santrumpų sąrašas

Santrumpos:

- a-C – nehidrogenizuota amorfinė anglies danga;
- a-C:H – hidrogenizuota amorfinė anglies danga;
- CVD – cheminis nusodinimas iš garų fazės;
- DLC – deimanto tipo amorfinė anglies danga;
- GLC – grafito tipo amorfinė anglies danga;
- PCL – polikaprolaktonas;
- PECVD – plazma aktyvuotas cheminis nusodinimas iš garų fazės;
- PEEK – polieterio eterio ketonas;
- PET – polietileno tereftalatas;
- PIII – plazminė joninė implantacija;
- PLC – polimero tipo amorfinė anglies danga;
- PMMA – polimetilmetakrilatas;
- PVC – polivinilchloridas;
- SA – *Staphylococcus epidermidis* bakterijos;
- SE – *Staphylococcus aureus* bakterijos;
- ta-C – tetraedrinė amorfinė anglies danga;
- ta-C:H – hidrogenizuota tetraedrinė amorfinė anglies danga;
- UHMWPE – labai didelės molekulinės masės polietilenas;
- UV-RŠ – ultravioletiniai spinduliai ir regimoji šviesa.

Įvadas

Amorfinės anglies dangos dėl savo ypatingų savybių jau ilgą laiką traukia medžiagų mokslo, pramonės ir technologijų specialistų dėmesį. Šios dangos pirmą kartą buvo paminėtos 1953 metais vokiečių fiziko H. Schmellenmeier'io išleistoje mokslo publikacijoje apie anglies darinių sintezę iš acetileno, naudojant žerintįjį išlydį [1]. Nuo tada susidomėjimas amorfinėmis anglies dangomis ir jų praktinio taikymo galimybėmis sparčiai augo. Nors amorfinės anglies dangos tiriamos jau beveik 70 metų, mokslininkų dėmesys joms neslūgsta. Mokslo duomenų bazės „ScienceDirect“ duomenimis, 2018–2020 metais buvo išleista beveik 74 tūkstančiai mokslo publikacijų, susijusių su anglies dangomis, o 2021 metais jau išleista 18,5 tūkstančių tokių publikacijų [2]. Skirtingų amorfinių anglies dangų tipų ir savybių įvairovė leidžia jas praktiškai taikyti įvairiose srityse: metalurgijoje, mechanikoje, transporto ir aviacijos pramonėje, elektronikoje, optikoje, medicinoje ir kitose srityse [3].

Medicina – viena pažangiausių amorfinių anglies dangų praktinio taikymo sričių. Deimanto tipo anglies dangų taikymas medicinoje pirmą kartą buvo pasiūlytas praėjusio amžiaus dešimtajame dešimtmetyje. Nuo tada amorfinių anglies dangų taikymo medicinoje galimybės buvo aktyviai tyrinėjamos, ir dabar medicinoje siūloma naudoti įvairių tipų amorfinės anglies dangas [4]. Šių dangų puikios mechaninės ir tribologinės savybės (didelis kietumas, atsparumas trinčiam, dilimui, įbrėžimams ir korozijai), cheminis inertiškumas ir geras biosuderinamumas yra ypač vertingi bioinžinerijoje ir implantologijoje. Mokslininkų teigimu, amorfinės anglies dangos gali būti naudojamos iš įvairių medžiagų pagamintų biomedicininį implantų, protezų ir chirurginių įrankių paviršiaus mechaninėms savybėms, patvarumui ir biosuderinamumui gerinti. Tai padidina implantų ir medicininių įrankių kokybę bei ilgaamžiškumą, dėl ko sumažėja jiems gaminti reikalingų žaliavų ir energijos kiekiai, ir leidžia išvengti neigiamos įtakos pacientų sveikatai [4]. Dangoms nusodinti dažniausiai naudojama plazma aktyvuoto cheminio nusodinimo iš garų fazės technologija, kuri leidžia geros kokybės dangas auginti žemoje temperatūroje, taigi yra tinkama dangoms formuoti ant šilumai jautrių medžiagų, pavyzdžiui, polimerų [5].

Nors amorfinių anglies dangų įtaka medicinoje naudojamų medžiagų paviršiaus savybėms aktyviai tyrinėjama, šios dangos medicinoje masiškai dar nenaudojamos. Mokslininkų teigimu, dar nėra visiškai ištirta, kokių tipų ir kokiomis sąlygomis nusodintos dangos daro geriausią įtaką įvairių medicinoje naudojamų medžiagų paviršiaus savybėms [5]. Nėra atlikta daug amorfinių anglies dangų įtakos kai kurių medicinoje naudojamų medžiagų (pavyzdžiui, polimero polikaprolaktono) paviršiaus savybėms tyrimų. Taip pat nėra visiškai ištirtas amorfinių anglies dangų ilgalaikis poveikis medžiagų biosuderinamumui, todėl reikalingi tolimesni tyrimai [4].

Šio darbo tikslas – nusodinti amorfinės anglies dangas ant skirtingų medicinoje naudojamų medžiagų ir ištirti jų įtaką šių medžiagų paviršiaus savybėms.

Darbo uždaviniai:

1. remiantis literatūros šaltiniais nustatyti, kokiomis paviršiaus savybėmis turi pasižymėti medicinoje naudojamos medžiagos ir kokios amorfinės anglies dangos gali suteikti šias savybes;
2. ištirti išlydžio galios ir darbinių dujų srauto įtaką anglies dangų, nusodintų plazma aktyvuoto cheminio nusodinimo iš garų fazės metodu ant silicio, savybėms ir parinkti tinkamiausius nusodinimo parametrus, kurie gali būti naudojami formuojant dangas ant medicinoje taikomų medžiagų;

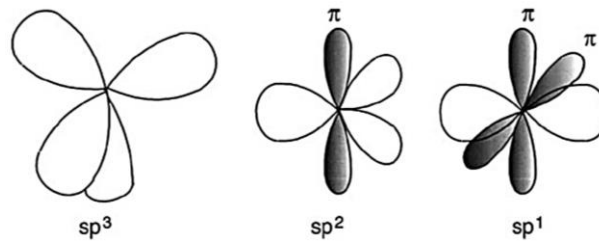
3. nusodinti amorfines anglies dangas ant nerūdijančio plieno, polieterio eterio ketono, polietileno tereftalato, polikaprolaktono, stiklo ir ištirti jose vyraujančių anglies ryšių įtaką medžiagų paviršiaus savybėms;
4. ištirti ultravioletinės spinduliuotės įtaką anglies dangų, nusodintų ant medicinoje naudojamų medžiagų, paviršiaus energijai ir optiniam pralaidumui.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Amorfinės anglies dangos

Anglis – vienas universaliausių ir labiausiai pasaulyje paplitusių cheminių elementų. Viena svarbiausių anglies ypatybių yra alotropija – cheminio elemento gebėjimas egzistuoti įvairių vieninių medžiagų, bendrai vadinamų alotropinėmis atmainomis, pavidalu [6]. Skirtingos alotropinės atmainos pasižymi skirtinga struktūra ir savybėmis. Geriausiai žinomos ir plačiausiai naudojamos anglies alotropinės atmainos yra deimantas ir grafitas. Taip pat išskiriamos ir kitos atmainos: amorfinė anglis, kristalinė anglis (dar vadinama karbinu), stikliškoji anglis, grafenas, fulerenai, lonsdaleitas, anglies nanovamzdeliai, nanosvogūnai ir nanokūgiai. Anglies alotropinių atmainų struktūrą ir savybes lemia anglies atomų orbitalių hibridizacija ir cheminiai ryšiai tarp gretimų atomų. Egzistuoja trys anglies atomų hibridizacijos tipai (grafiškai jie iliustruoti 1 pav.) [3, 7]:

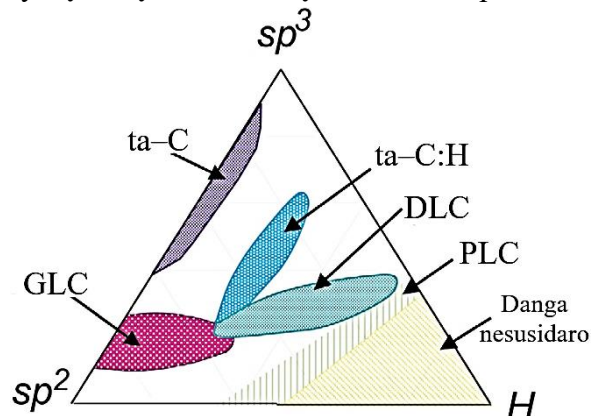
1. sp^3 hibridizacijoje keturi valentiniai anglies atomo elektronai pasiskirsto keturiuose identiškos sp^3 orbitalėse, išsidėsčiusiose tetraedriškai. Tokios hibridizacijos anglies atomai tarpusavyje jungiasi stipriais viengubais (C–C) kovalentiniais ryšiais, dar vadinamais σ ryšiais. Vienas atomas gali sudaryti ryšius su keturiais gretimais atomais, išsidėsčiusiais taisyklingo tetraedro viršūnėse. Visų ryšių ilgis yra vienodas – 0,154 nm. Tokia struktūra būdinga deimantui – visi anglies atomai yra susijungę viengubais sp^3 ryšiais kubinėje kristalinėje gardelėje. Tai lemia deimanto idealią struktūros simetriją ir jam būdingas savybes: labai didelį kietumą (tai kiečiausia žmonijai žinoma natūrali medžiaga), didelį Jungo (tampros) modulį ir mechaninį atsparumą, mažą dilimo greitį, terminio plėtimosi koeficientą ir elektrinį laidumą, gerą šiluminį laidumą, cheminį inertiškumą, optinį skaidrį plačiame bangų diapazone ir plačią draustinę juostą (apytiksliai 5,5 eV).
2. sp^2 hibridizacijoje trys valentiniai anglies atomo elektronai užima tris identiškas sp^2 orbitales, išsidėsčiusias trigonaliai vienoje plokštumoje. Šie elektronai gali sudaryti viengubus σ ryšius. Ketvirtasis valentinis elektronas randamas sp^2 orbitalių plokštumai statmenoje didesnės energijos π orbitalėje ir gali sudaryti už σ ryšį silpnesnį π ryšį. Taigi, sp^2 hibridizacijoje vienas anglies atomas su gretimais trimis atomais sudaro kovalentinius ryšius, iš kurių vienas yra dvigubas (C=C) – sudarytas iš vieno σ ryšio ir vieno π ryšio. Jungdamiesi tokiais ryšiais, atomai sudaro heksagoninius žiedus, kuriuose atstumas tarp gretimų atomų lygus 0,142 nm, ir išsidėsto sluoksniais. Atstumas tarp dviejų sluoksnių siekia 0,335 nm, o gretimų sluoksnių atomai tarpusavyje sąveikauja silpnomis Van der Valso jėgomis. Tokia struktūra būdinga grafitui ir lemia jo savybes: minkštumą, didelį dilimo greitį, mažą trinties koeficientą, gerą šiluminį ir elektrinį laidumą, šiluminį stabilumą, cheminį inertiškumą. Grafitas, priešingai nei deimantas, nėra skaidrus.
3. sp^1 hibridizacijoje du valentiniai anglies atomo elektronai randami dvejose sp^1 orbitalėse vienoje plokštumoje ir gali suformuoti du σ ryšius su gretimais atomais. Kiti du valentiniai elektronai užima dvi π orbitales ir gali formuoti silpnesnius π ryšius. sp^1 hibridizacijoje anglies atomai sudaro lygiagrečias linijines atomų grandines, kuriose vienas atomas su gretimais dviem atomais gali jungtis dvejopai: vienu trigubu (C≡C, sudarytas iš vieno σ ryšio ir dviejų π ryšių) ir vienu viengubu ((–C≡C–)_n) ryšiais, arba dviem dvigubais ((=C=C=)_n) ryšiais. sp^1 hibridizacija yra būdinga karbino struktūrai.



1 pav. Anglies hibridizacijos tipai [3]

Amorfinėje anglyje gali egzistuoti visų trijų hibridizacijos tipų ryšiai. Amorfinė anglis neturi tvarkingos kristalinės gardelės. Jos struktūrą sudaro netvarkingas, daugiausia sp^3 ir sp^2 hibridizacijos ryšiais susijungusių anglies atomų tinklas. Todėl amorfinę anglį galima laikyti tarpine anglies atmaina tarp deimanto ir grafito. Kartais struktūroje gali būti ir sp^1 hibridizacijos ryšių. Be anglies atomų, amorfinės anglies struktūroje dar gali būti iki 60 % vandenilio ir kitų elementų priemaišų. Pramonėje amorfinė anglis dažniausiai naudojama kelių mikrometrų ar mažesnio storio dangų pavidalu. Dangos optinės, elektrinės, mechaninės ir tribologinės savybės labiausiai priklauso nuo vandenilio priemaišų kiekio ir vyraujančių anglies ryšių dangoje. Jei dangos struktūroje vyrauja sp^3 ryšiai, dangos savybės panašios į deimanto, o jei vyrauja sp^2 ryšiai, savybės panašesnės į grafito. Didėjantis vandenilio priemaišų kiekis dangoje skatina sp^3 ryšių formavimąsi, tačiau esant labai dideliame vandenilio kiekiui, anglies atomai yra labiau linkę jungtis su vandenilio atomais ir sudaryti C–H ryšius vietoje C–C ryšių. Didelis C–H ryšių kiekis dangoje lemia dangos kietumo ir elektrinio laidumo sumažėjimą [3, 7]. Dangos su dideliu sp^2 ryšių kiekiu paprastai pasižymi mažesniu trinties koeficientu sausoje aplinkoje, tačiau joms būdingas didesnis dilimo greitis, nei daug sp^3 ryšių ir mažai vandenilio turinčioms dangoms [5]. Keičiant vandenilio priemaišų kiekį ir sp^3/sp^2 anglies ryšių santykį dangoje, galima suformuoti skirtingas savybes turinčias amorfines anglies dangas. Tai išplečia šių dangų praktinio taikymo galimybes [3].

Amorfinės anglies dangas galima klasifikuoti į keletą skirtingomis savybėmis pasižyminčių tipų pagal sp^3 hibridizacijos anglies ryšių ir vandenilio priemaišų kiekį dangos struktūroje. Grafiškai ši klasifikacija iliustruota 2 pav. Pagal vandenilio priemaišų koncentraciją amorfinės anglies dangos skirstomos į hidrogenizuotas (turinčias iki 60 % vandenilio priemaišų) ir nehidrogenizuotas (turinčias ne daugiau kaip 5 % vandenilio priemaišų) amorfines anglies dangas. Literatūroje hidrogenizuotos dangos dažnai žymimos a-C:H, o nehidrogenizuotos – a-C. Tetraedrinėmis anglies dangomis (ta-C) vadinamos a-C dangos, kurių struktūroje yra 70–90 % sp^3 anglies ryšių. Tai mechaniškai tvirčiausios, kietiausios (65–80 GPa) ir tankiausios amorfinės anglies dangos [3, 7]. a-C:H dangos pagal vandenilio priemaišų ir sp^3 ryšių kiekį skirstomos į dar keturis tipus, kurie yra pateikti 1 lentelėje.



2 pav. Amorfinės anglies ir vandenilio darinių trikampė fazinė diagrama [3]

1 lentelė. a-C:H dangų tipai [3]

| Dangos tipas | Sp ³ ryšių kiekis, % | Vandenilio priemaišų kiekis, % | Dangos savybės |
|------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--|
| Grafito tipo a-C:H (GLC) | Iki 20 | Iki 20 | Mažas kietumas (<10 GPa), mažas Jungo modulis, geras elektrinis laidumas, siaura draustinė juosta (<1 eV) |
| Deimanto tipo a-C:H (DLC) | 20–50 | 20–40 | Didelis kietumas (10–20 GPa), tankis ir Jungo modulis, didelis mechaninis tvirtumas ir atsparumas, mažas trinties koeficientas ir dilimo greitis, prastas elektrinis laidumas, geras šiluminis laidumas, optinis skaidris plačiame elektromagnetinių bangų diapazone, ganėtinai plati draustinė juosta (1–2 eV), cheminis inertiškumas |
| Hidrogenizuota ta-C (ta-C:H) | 50–70 | 25–30 | Panašios į DLC dangų; didelis kietumas (iki 50 GPa), plati draustinė juosta (2–2,5 eV) |
| Polimero tipo a-C:H (PLC) | Iki 70 | 40–60 | Minkštumas, mažas tankis, porėtumas, plati draustinė juosta (2–4 eV) |

Amorfinių anglies dangų praktinio naudojimo galimybes riboja jose susidarantys stiprūs vidiniai įtempiai, dėl kurių dangos adhezija ant dengiamos medžiagos paviršiaus dažnai būna prasta. Šį trūkumą bandoma pašalinti, į dangas įterpiant priemaišų. Tam dažniausiai naudojami lengvieji elementai (fluoras, deguonis, siera, azotas, silicis, boras) ir metalai (alavas, platina, niobis, geležis, auksas, nikelis, chromas, titanas, molibdenas, volframas). Metalų priemaišomis papildytos amorfinės anglies dangos vadinamos metalizuotomis anglies dangomis. Moksliniai tyrimai rodo, kad metalų priemaišos gali sustiprinti dangos adheziją su dengiamu pagrindu, susilpninti vidinius įtempius, sumažinti dangos trintį, sulėtinti mechaninį dėvėjimąsi, padidinti dangos elektrinį laidumą ir hidrofobiškumą [3, 7]. Azoto priemaišos gali sumažinti dangoje susidarančius vidinius įtempius, pernelyg nesumažindamos dangos kietumo. Tačiau yra žinoma, kad šios priemaišos sumažina sp³/sp² ryšių santykį ir padidina sp² ryšių kiekį dangoje [8]. Azoto, sieros ir fluoro priemaišos sumažina dangos trinties koeficientą [5]. Silicio priemaišos stabilizuoja sp³ ryšius ir padidina a-C:H dangų šiluminį stabilumą [8].

Amorfinėmis anglies dangomis galima dengti praktiškai bet kokias kietas medžiagas: metalus, puslaidininkius, polimerus, keramiką, stiklą. Dangų sintezei naudojami įvairūs fizikiniai ir cheminiai plazminių technologijų metodai: plazma aktyvuotas cheminis nusodinimas iš garų fazės (angl. *plasma enhanced chemical vapor deposition* – PECVD), plazminė joninė implantacija (angl. *plasma immersion ion implantation* – PIII), joninis ar magnetroninis dulkinimas, joninis spindulinis nusodinimas, impulsinis lazerinis nusodinimas (dar vadinamas lazerine abliacija), elektrolankinis nusodinimas. Gautos dangos struktūrą, tipą ir savybes lemia nusodinimui naudojamas anglies šaltinis ir procesiniai parametrai (šaltinio galia, jonų energija, bandinio prieštampis, darbinis slėgis, galios tankis, bandinio temperatūra, darbinių dujų srautas ir kiti). a-C:H dangų sintezei dažniausiai naudojami cheminiai nusodinimo metodai, o kaip anglies šaltinis naudojamos įvairios angliavandenilių dujos. Taip pat šių dangų sintezė gali būti atliekama fizikinio nusodinimo metodais vandenilio terpėje. Tuo tarpu a-C dangų sintezei naudojami tik fizikiniai nusodinimo metodai, o kaip anglies šaltinis naudojamas grafito taikiny [3, 7].

Geros mechaninės, tribologinės, optinės, šiluminės, elektrinės ir kitos amorfinių anglies dangų savybės leidžia šias dangas praktiškai taikyti įvairiose srityse. Metalurgijoje, aviacijoje, transporto pramonėje ir mechanikos inžinerijoje dažniausiai naudojamos GLC, DLC ir ta-C dangos. Jos gali padidinti įvairių detalių ir mechaninių komponentų tvirtumą, atsparumą trinčiai, dilimui, įbrėžimams, korozijai ir drėgmei. Tai padidina įrenginių ir detalių ilgaamžiškumą, kokybę, gamybos našumą, sumažina energijos ir kitų išteklių sunaudojimą. Dėl šių savybių amorfinės anglies dangos taikomos ir tekstilės, polimerų, kasdienio naudojimo prekių gamybos, farmacijos pramonėje. Geros mechaninės ir elektrinės savybės leidžia amorfinės anglies dangas naudoti elektronikoje tranzistorių, magnetinių atminties įrenginių, saulės elementų gamybai. Optikoje ta-C, DLC ir PLC dangos naudojamos kaip apsauginės ir antirefleksinės dangos stiklui, įvairiems optiniams ir elektrooptiniams prietaisams [3, 7]. Visgi pažangiausia amorfinių anglies dangų praktinio panaudojimo sritis yra medicina: odontologija, implantų pramonė ir bioinžinerija [4]. Plačiau apie tai – sekančiame poskyryje.

1.2. Amorfinių anglies dangų taikymas medicinoje

Amorfinių anglies dangų taikymo medicinoje, ypač biomedicininį implantų ir protezų gamybos pramonėje, galimybės aktyviai tyrinėjamos jau kelis dešimtmečius. Dabartinėje medicinoje naudojami įvairūs implantai: kaulų ir sąnarių protezai, lūžusių kaulų fiksavimo varžtai ir plokštės, dirbtinės kraujagyslės, širdies vožtuvai ir stentai, intraokuliniai lęšiai, odontologiniai implantai ir kiti. Implantų gamybai naudojamos įvairios biologiškai saugios ir netoksiškos medžiagos: metalai ir jų lydiniai (chirurginis nerūdijantis plienas, titanas, TiAlV, TiAlNb, CoCrMo, CoNiCrMo lydiniai), keramika (Al_2O_3 , ZrO_2) ir pastaruoju metu sparčiai implantologijoje populiarėjantys polimerai (labai didelės molekulinės masės polietilenas (UHMWPE), polistirenas, polieterio eterio ketonas, polietileno tereftalatas, polimetilmetakrilatas (PMMA), poliuretanai, polikaprolaktonas ir kiti). Implantų efektyvumą riboja jų sąveika su kūno ląstelėmis ir skysčiais. Kūno skysčiai laikomi chemiškai agresyviai terpe implantams, nes jų sudėtyje yra įvairių jonų, organinių ir biologinių molekulių, kurios gali reaguoti su implanto paviršiumi ir sukelti jo koroziją. Tai ypač svarbu iš metalų pagamintiems implantams, nes metalai yra chemiškai aktyvūs ir labiau linkę reaguoti su supančia aplinka, nei polimerai ar keramika. Judančius implantus, pavyzdžiui, klubo ir kelio sąnarių protezus, taip pat veikia trintis ir mechaninės apkrovos, kurios sukelia implanto dilimą. Veikiamas korozijos ir trinties, implantas dėvisi ir pradeda irti. Irimo metu susidaro atliekos – smulkios implanto medžiagos nuolaužos. Implanto sąveika su kūno ląstelėmis, korozijos ir mechaninio dėvėjimosi sukeltas implanto irimas ir jo metu susidarančios atliekos gali turėti rimtų neigiamų padarinių žmogaus organizmui ir pačiam implantui. Jei ant implanto paviršiaus kaupiasi trombocitai, tai gali sukelti nepageidaujamą kraujo krešėjimą, trombozę ir tromboemboliją. Trombocitų aktyvaciją ir kaupimąsi ant paviršiaus skatina metalų jonai, todėl tai yra tipinė metalinių implantų problema. Ant implanto besikaupiančios organinės plėvelės ir bakterijos gali sukelti uždegimą, infekciją ar alerginę reakciją. Aktyvus implanto irimas gali sukelti implanto lūžimą, skilimą, aseptinį atspalaidavimą ir priešlaikinį susidėvėjimą. Implanto irimo atliekos gali įsiskverbti į aplinkinius audinius ir juos pažeisti, sukelti infekciją, uždegimą, anafilaksiją ir kitas alergines reakcijas, citotoksiškumą, kancerogenezę (vėžinių ląstelių atsiradimą), osteolizę (kaulinio audinio nykimą). Tai ypač svarbu iš metalų ir jų lydinių pagamintiems implantams, kurie dėvėdamiesi sukelia metalozę – smulkių metalo dalelių ir jonų kaupimąsi aplinkiniuose audiniuose. Metalozės išvengti leidžia polimeriniai implantai, kurie paprastai būna chemiškai inertiški ir atsparūs korozijai. Tačiau polimeriniai implantai vis tiek gali irti dėl trinties ir išskirti kenksmingas smulkias atliekas. Taip pat jie turi kitą svarbų trūkumą – daugumos

polimerų biosuderinamumas yra nepakankamas, nes jų paviršiai yra hidrofobiniai. Sėkmingai implanto osteointegracijai (kaulo suaugimui su implantu) ir osteoblastinių ląstelių (kaulinio audinio ląstelių) proliferacijai (ląstelių dauginimuisi aplink implantą) užtikrinti būtinas hidrofilinis paviršius [4, 5, 9].

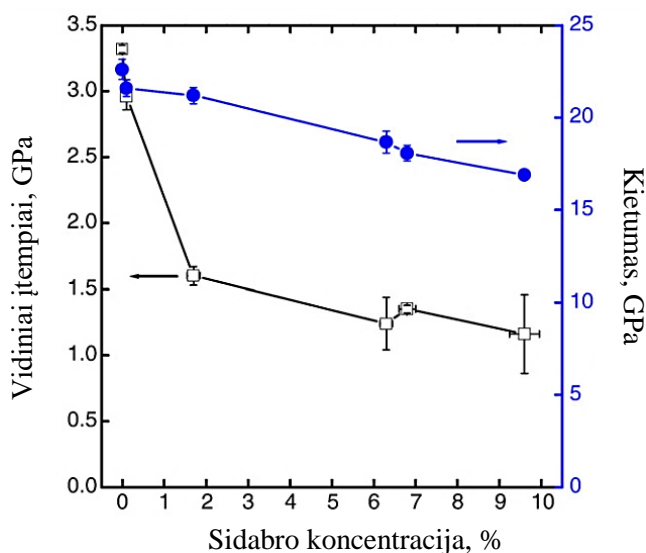
Taigi, implantams gaminti naudojamos medžiagos turi pasižymėti tam tikromis paviršiaus savybėmis: jų paviršius turi būti hidrofilinis, mechaniškai kietas ir tvirtas, chemiškai inertiškas, atsparus trinčiams, korozijai, žalingų bakterijų ir trombocitų adhezijai. Grynos implantams gaminti naudojamos medžiagos paprastai tokiomis savybėmis nepasižymi, todėl jų paviršiai turi būti modifikuojami. Implantų dengimas apsauginėmis, koroziją, dilimą, trombocitų ir žalingų bakterijų adheziją silpninančiomis, paviršiaus hidrofiliškumą ir osteoblastinių ląstelių adheziją didinančiomis dangomis gali suteikti implantams gaminti naudojamoms medžiagoms reikiamas paviršiaus savybes, pagerinti implantų kokybę ir užtikrinti ilgalaikį jų tarnavimą. Tai taip pat leidžia sutaupyti implantams gaminti reikalingų žaliavų ir energijos, nes dėl ilgesnio tarnavimo laiko implantus keisti reikia rečiau. Dėl cheminio inertiškumo, gerų mechaninių savybių, atsparumo korozijai ir trinčiams, gero biosuderinamumo, hemosuderinamumo (suderinamumo su krauju) ir antibakterinių savybių amorfinės anglies dangos, ypač DLC dangos, gali būti laikomos idealia medžiaga implantų dengimui [4, 5, 9]. 100–400 nm storio DLC dangos yra 3–4 kartus kietesnės už plieną, todėl gali efektyviai apsaugoti įvairių medžiagų paviršius nuo įbrėžimų ir kitų mechaninių pažeidimų [10]. Amorfinių anglies dangų antibakterines savybes lemia jų cheminis inertiškumas – bakterijų adhezija ant tokių dangų susilpnėja, nes jos negali stipriais cheminiais ryšiais prisitvirtinti prie inertiško paviršiaus. Be to, anglies klasteriai dangos paviršiuje gali fiziškai pažeisti bakterijų membranas ir sukelti jų žūtį [11, 12]. Moksliniai tyrimai rodo, kad amorfinės anglies dangos nėra toksiškos ar kancerogeninės, todėl yra saugios žmogaus organizmui. Manoma, kad gerą amorfinių anglies dangų biosuderinamumą lemia ganėtinai didelis anglies kiekis (18,5 % kūno masės) žmogaus organizme. Be implanto paviršių nuo mechaninių pažeidimų, korozijos, trombocitų ir žalingų bakterijų adhezijos apsaugančių funkcijų, šios dangos taip pat geba padidinti polimerinių implantų paviršiaus hidrofiliškumą, osteoblastinių ląstelių adheziją ir proliferaciją. Tai padidina implanto paviršiaus biosuderinamumą ir lemia geresnę implanto osteointegraciją [4, 5, 9].

Amorfinės anglies dangos gali būti naudojamos ne tik implantų ir protezų, bet ir kitų medicininių produktų (chirurginių įrankių, medicininių adatų, zondu, kateterių, kontaktinių lęšių) paviršiaus savybėms gerinti. DLC dangos gali padidinti metalinių medicininių įrankių ir adatų patvarumą, aštrumą, apsaugoti jų paviršių nuo įbrėžimų ir korozijos, o tai padidina jų ilgaamžiškumą ir palengvina jų valymą [5]. Kateteriai, zondai ir kontaktiniai lęšiai dažniausiai gaminami iš polimerų. Tyrimai rodo, kad DLC dangos padidina polimerinių produktų tvirtumą, atlieka antibakterinę funkciją (neleidžia ant paviršiaus daugintis žalingiems mikroorganizmams ir formuoti bioplėvelėms). Polimerinių kontaktinių lęšių padengimas DLC danga gali padidinti jų lūžio rodiklį ir sumažinti pralaidumą ultravioletiniams spinduliams, o tai leidžia geriau apsaugoti akis nuo šių spindulių daromos žalos ir sumažinti lęšių storį [4]. Taip pat DLC danga gali būti naudojama polimerinių akinių lęšių paviršiui apsaugoti nuo įbrėžimų [13].

Moksliniai tyrimai rodo, kad DLC dangos pagerina ir stiklo paviršiaus mechanines savybes: padidina paviršiaus kietumą ir Jungo modulį, sumažina trinties koeficientą. Tai padeda apsaugoti stiklo paviršių nuo įbrėžimų ir palengvina jo valymą. Plonos DLC dangos ganėtinai stipriai sumažina stiklo pralaidumą ultravioletiniams spinduliams ir nedaug sumažina pralaidumą regimajai šviesai, taigi išlaikomas stiklo skaidrumas [10, 14, 15]. Todėl šios dangos gali būti naudojamos stiklinių akinių

lęšių ir medicininių indų paviršiams apsaugoti nuo įbrėžimų ir juose kauptis linkusių nešvarumų ir bakterijų.

Kaip jau buvo minėta, dažniausiai medicinoje siūloma taikyti DLC tipo dangas, nes jos pasižymi geriausia įtaka medžiagų paviršiaus savybėms. Tačiau yra tiriamos ir kitų a-C:H bei a-C tipų dangų taikymo medicinoje galimybės. Nehidrogenizuotos ta-C tipo dangos pasižymi didžiausiu kietumu ir atsparumu trinčiai bei korozijai, tačiau joms nusodinti reikalingi brangesni ir sudėtingesni įrenginiai, o nusodinimo metu dangoje susidarantys stiprūs vidiniai įtempiai (kurie gali siekti net 10 GPa) dangos storį riboja iki labai plonų sluoksnių (iki 100 nm). Storesnėms ta-C dangoms būdinga silpna adhezija ir didelė delaminacijos rizika. Tyrimai rodo, kad a-C:H dangoms paprastai būdinga mažesnė delaminacijos tikimybė ir stipresnė adhezija. Mažiausi vidiniai įtempiai (<1 GPa) susidaro dangoje, turinčiose daug vandenilio ir sp^2 ryšių. Todėl a-C:H dangos medicinoje taikomos dažniau. Tačiau kai kuriais atvejais ir a-C:H dangoje vidiniai įtempiai būna per stiprūs, kad būtų užtikrinta gera dangos adhezija ir kokybė. Šią problemą mėginama spręsti, į dangas įterpiant priemaišų (dažniausiai azoto, fluoro, sidabro, titano ar silicio) arba nusodinant jas ant adheziją stiprinančių pasluoksnių (dažniausiai plonų chromo, molibdeno, titano, nikelio, volframo, chromo karbido, titano karbido arba nitrido, amorfinio silicio ar silicio nitrido sluoksnių) [4, 5, 9]. Tyrimai rodo, kad priemaišos gali efektyviai sumažinti vidinius įtempius amorfinėse anglies dangoje, nedaug paveikdamos dangų vertingąsias savybes. Pavyzdžiui, yra ištirta, kad sidabro priemaišos stipriai sumažina vidinius įtempius DLC dangoje, tačiau nedaug paveikia dangos kietumą (žr. 3 pav.) [16]. Dažnai priemaišos ir pasluoksniai amorfinių anglies dangų vertingąsias savybes gali netgi sustiprinti. Pavyzdžiui, yra ištirta, kad pasluoksniai gali dar labiau apsaugoti paviršių nuo korozijos, o sidabro ir titano priemaišos dar labiau padidina amorfinių anglies dangų antibakterinį poveikį. Gerą plonų DLC dangų adheziją gauti galima ir keičiant dangos nusodinimo parametrus [4, 5].



3 pav. DLC dangos kietumo ir vidinių įtampų dangoje priklausomybė nuo sidabro priemaišų koncentracijos dangoje [16]

1.3. Amorfinių anglies dangų įtaka medicinoje naudojamų medžiagų paviršiaus savybėms

Tiriant amorfinių anglies dangų įtaką medicinoje naudojamų medžiagų paviršiaus savybėms, didžiausias dėmesys skiriamas dangų mikrostruktūros, biosuderinamumo, hemosuderinamumo, mechaninių ir tribologinių savybių tyrimams. Svarbu žinoti nusodintos dangos tipą ir joje

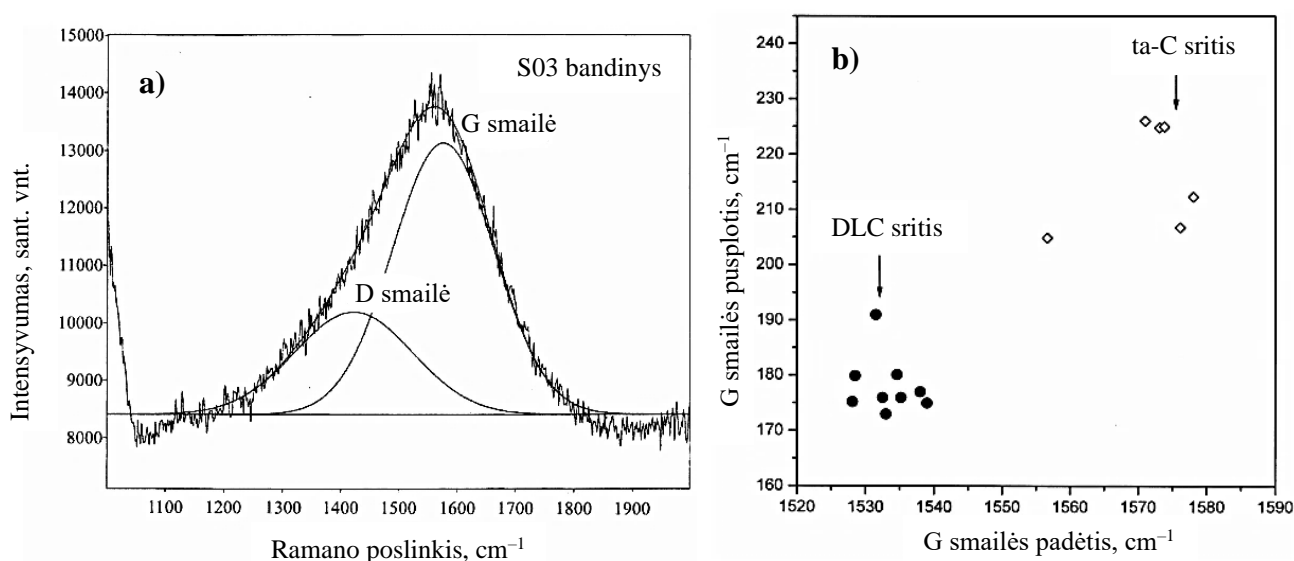
vyraujančius anglies ryšius, nes nuo to priklauso dangos savybės ir įtaka dengiamos medžiagos paviršiaus savybėms. Dažniausiai dangos mikrostruktūrai analizuoti naudojama Ramano spektroskopija, kuri leidžia įvertinti sp^3 ir sp^2 ryšių santykį dangoje. Taip pat informacijos apie dangos tipą teikia dangos optiniai parametrai – lūžio rodiklis ir ekstinkcijos (sugerties) koeficientas. Juos galima nustatyti elipsometrijos metodu. Biosuderinamumo tyrimai apima paviršiaus drėkinimo, ląstelių ir bakterijų adhezijos analizę. Dauguma amorfinių anglies danguų biosuderinamumo tyrimų atliekama *in vitro* metodais, tiriant dangomis padengtų medžiagų paviršiaus savybes įvairiose terpėse, simuliuojančiose gyvą organizmą. Dangos veikiamos ląstelėmis, kurių randama implantus supančiuose audiniuose: makrofagais (baltaisiais kraujo kūneliais), fibroblastais (jungiamojo audinio ląstelėmis) ir osteoblastais. Amorfinių anglies danguų biosuderinamumo *in vivo* tyrimų su gyvais organizmais yra atlikta kur kas mažiau. Dažniausiai *in vivo* tyrimai atliekami su gyvūnais, tačiau yra atlikta ir DLC dangomis padengtų implantų įtakos žmogaus organizmui tyrimų. Jei nėra tinkamų sąlygų atlikti *in vitro* ar *in vivo* tyrimus, amorfinių anglies danguų įtaką medžiagų paviršiaus biosuderinamumui galima tirti atliekant paviršiaus drėkinimo ir paviršiaus energijos matavimus. Kuo didesnė paviršiaus energija ir hidrofiliškumas, tuo didesnis paviršiaus biosuderinamumas. Amorfinių anglies danguų įtaka medžiagų paviršiaus mechaninėms savybėms dažniausiai analizuojama, atliekant įvairius tribologinius testus, matuojant paviršiaus kietumą, Jungo modulį, trinties koeficientą, dilimo ir korozijos greitį, paviršiui dėvintis išskiriamų metalo jonų kiekį. Dažnai dangomis padengti implantai testuojami gyvo organizmo terpę simuliuojančiuose skysčiuose [4, 5].

DLC danguų biologinis inertiškumas ir geras biosuderinamumas jau yra patvirtinti įvairiose mokslo publikacijose. L. A. Thomson'o ir kitų [9] atlikti *in vitro* DLC danguų ant polistireno plokštelių sąveikos su makrofagais tyrimai parodė, kad DLC dangos nesukėlė ląstelių uždegiminių reakcijų, nepažeidė ląstelių ir nesumažino jų adhezijos ant paviršiaus. M. Allen'o ir kitų [17] atliktų DLC danguų ant stiklo, 316L klasės nerūdijančio plieno ir polistireno įtakos makrofagams, fibroblastinėms ir osteoblastinėms ląstelėms tyrimų metu buvo nustatyta, kad DLC dangos nepažeidė ląstelių, padidino jų adheziją ant visų trijų medžiagų paviršiaus ir nesukėlė citotoksiškumo. S. Linder'io ir kitų [18] atlikti tyrimai parodė, kad DLC pasižymi geru biosuderinamumu su kraujo monocitais, o tai yra svarbu, nes monocitai kontroliuoja uždegimines reakcijas ir gali paveikti implanto osteointegraciją. M. Allen'as ir kiti [19] nustatė, kad joninio spindulinio nusodinimo metodu užaugintos DLC dangos ant polistireno neturėjo jokios neigiamos įtakos osteoblastinių ląstelių metabolizmui. C. Du ir kiti [20] ištyrė, kad fibroblastinės ir osteoblastinės ląstelės gerai prisitvirtina ir išplinta ant DLC danguų, o tai rodo sėkmingos DLC danga padengto implanto osteointegracijos potencialą.

Vainikinių širdies arterijų stentai, kurie yra naudojami arterijų susiaurėjimo prevencijai, kontaktuodami su krauju gali sukelti trombocitų aktyvaciją, o tai kelia trombozės riziką. DLC danguų ant tokių stentų įtaką trombocitų aktyvacijos silpninimui *in vitro* tyrimais analizavo K. Gutensohn'as ir kiti [21]. Mokslininkai lygino DLC danga padengtus ir grynus 316L klasės nerūdijančio plieno stentus. Jų tyrimai parodė, kad DLC danga neturėjo neigiamos įtakos raumeninio audinio ir endotelinių ląstelių proliferacijos greičiui, nesukėlė citotoksiškumo. Taip pat tyrimai parodė, kad DLC danga padengti stentai ganėtinai stipriai sumažino trombocitų aktyvaciją, lyginant su grynais stentais, o tai įrodo, kad DLC danga padidino stentų hemosuderinamumą. Atominė absorbcinė spektrinė analizė parodė, kad grynai stentai žmogaus plazmoje per 96 valandas išskiria ganėtinai daug nikelio ir chromo jonų, o DLC dangomis padengti stentai – nedideli, iki 20 kartų mažesnius jonų

kiekius. Tai įrodo, kad DLC danga ant metalinių implantų gali efektyviai apsaugoti organizmą nuo jų išskiriamų žalingų metalų jonų.

L.J. Yu ir kiti [22] tyrė ant silicio elektrolankinio nusodinimu būdu užaugintų ta-C dangų ir PECVD būdu užaugintų DLC dangų hemosuderinamumą. Dangų Ramano spektruose buvo matomos anglies dangoms būdingos D ir G smailės (žr. 4 pav. a). Mokslininkai nustatė, vandenilio neturinčioms ta-C dangoms būdingas didesnis G smailės pusplotis ir G smailės padėties pasislinkimas į didesnių Ramano poslinkio verčių pusę. Tuo tarpu DLC dangų G smailės randamos mažesnių Ramano poslinkio verčių srityje ir jų pusplotis yra mažesnis (žr. 4 pav. b). ta-C dangų hemosuderinamumas buvo tiriamas analizuojant trombocitų adheziją ant paviršiaus. Mokslininkai nustatė, kad ta-C danga kraujo krešėjimą susilpnino labiau, nei pirolizinė anglis (į grafitą panašus anglies darinys), kuri yra tradiciškai naudojama dirbtiniams širdies vožtuvams dengti.

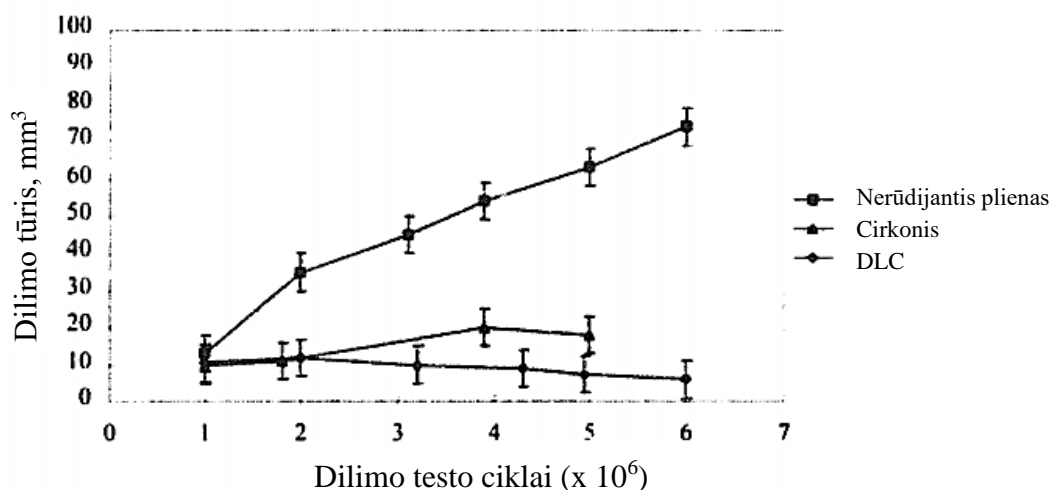


4 pav. a) – ta-C dangos ant silicio Ramano spektras, b) – G smailės pusplotio priklausomybė nuo G smailės padėties ta-C ir DLC dangų Ramano spektruose [22]

F. Z. Cui ir D. J. Li [23] tyrė joniniu spinduliniu nusodinimu suformuotų DLC dangų ant PMMA (kuris naudojamas intraokuliniams implantams gaminti) hemosuderinamumą. Buvo matuojamas kraujo baltymų albumino ir fibrinogeno adhezijos ant paviršiaus santykis, kurio didėjimas reiškia trombocitų adhezijos ant paviršiaus susilpnėjimą, taigi ir mažesnę trombozės riziką. Mokslininkai nustatė, kad albumino ir fibrinogeno adhezijos santykis ant DLC danga padengto PMMA buvo beveik tris kartus didesnis, nei ant nedengto PMMA. Taigi DLC danga padidino PMMA paviršiaus hemosuderinamumą. Tai įrodo, kad DLC dangos gali būti naudojamos su krauju kontaktuojančių implantų (dirbtinių širdies stiprintuvų, vožtuvų, stentų, dirbtinių kraujagyslių) paviršiaus sukeltoms trombocitų aktyvacijos, kraujo krešėjimo ir trombozės silpninimui.

D. P. Dowling'as ir kiti [24] tyrė iš acetileno, naudojant žerintįjį išlydį, nusodintas DLC dangas ant plieninių šlaunikaulio implantų su iš UHMWPE pagamintais acetabuliniais komponentais. Mokslininkai nustatė, kad nusodintų dangų storis siekė 150–250 nm, o jų lūžio rodiklis 615 nm bangos ilgio šviesai buvo 2,4. Dangose sp^3 ryšių kiekis siekė 40–50 %. Gautų dangų įtaką plieno mechaninėms savybėms mokslininkai tyrė įvairiais tribologiniais testais. Jie nustatė, kad DLC danga dvigubai sumažino implanto paviršiaus vidutinį šiurkštumą. Tiriant implanto paviršiaus koroziją Ringerio tirpale, buvo nustatyta, kad DLC danga implantų paviršiaus atsparumą korozijai padidino

iki 12 kartų. Tribologinis plieninio implanto sąveikos su acetabuliniu komponentu testas klubo sąnario simulatoriuje, distiliuoto vandens terpėje parodė, kad DLC danga padengtas implantas po 6 milijonų testavimo ciklų UHMWPE komponento paviršių pažeidė iki 7 kartų mažiau, nei grynas implantas. Vandenyje buvo rastos tik UHMWPE komponento dilimo liekanos, o plieninio implanto ir ant jo nusodintos DLC dangos dilimo liekanos nebuvo aptiktos. Mokslininkų teigimu, implanto dėvėjimasis sulėtėjo dėl DLC dangos sumažinto paviršiaus šiurkštumo ir trinties koeficiento. Palyginimui, mokslininkai tą patį testą atliko su iš cirkonio keramikos pagamintu implantu ir nustatė, kad DLC danga padengtas plienas acetabulinį komponentą pažeidė mažiau (žr. 5 pav.). Mokslininkai taip pat tyrė DLC dangų įtaką implantų paviršiaus biosuderinamumui *in vitro* ir *in vivo* metodais. DLC dangų ant nerūdijančio plieno *in vitro* tyrimai su fibroblastinėmis ląstelėmis parodė, kad DLC dangos nesukelia citotoksiškumo ir veikia kaip apsauginis barjeras tarp metalo ir fibroblastinių ląstelių. Mokslininkų teigimu, DLC danga apsaugojo fibroblastus nuo pažeidimų, kuriuos sukelia grynas plienas. Taip pat tyrimai parodė gerą fibroblastinių ląstelių adheziją ir išplitimą ant DLC paviršiaus. *In vivo* tyrimai buvo atlikti, DLC dangomis padengtus 12 mm ilgio ir 4 mm skersmens nerūdijančio plieno cilindrus implantavus į avių kaulinį ir raumeninį audinius. Implantų įtaka audiniams buvo įvertinta po 4 ir 12 savaičių. Mokslininkai nustatė, kad DLC danga nesukėlė jokių aiškiai matomų neigiamų padarinių gyvūnų audiniams.



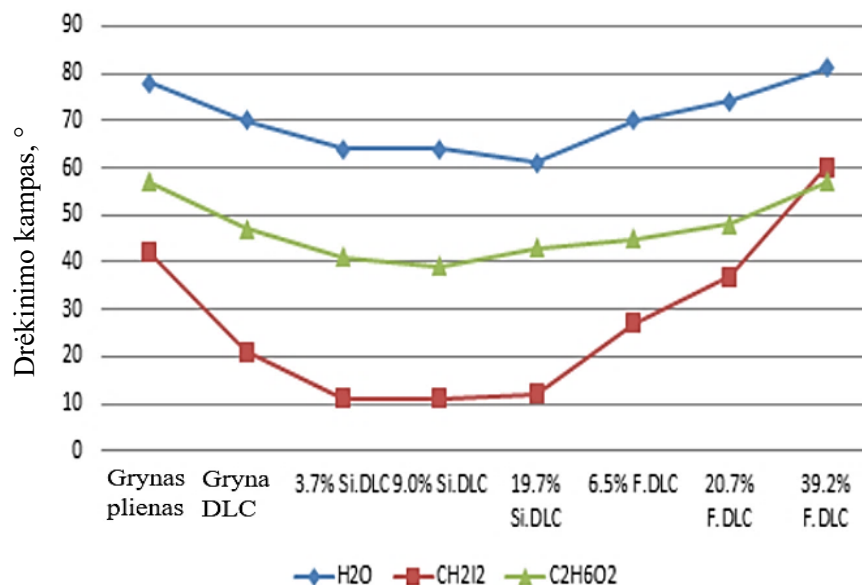
5 pav. Tribologinio testo klubo sąnario simulatoriuje rezultatai

Panašius rezultatus gavo ir M. Allen'as ir kiti [19], kurie tyrė DLC dangomis padengtų CoCr implantų įtaką žiurkių ir avių audiniams. Dangų įtaka buvo analizuojama, po implantavimo praėjus 90 dienų, ir buvo nustatyta, kad DLC dangomis padengti implantai nesukėlė jokio neigiamo poveikio gyvūnų gyviesiems audiniams.

K. Zolynski'is ir kiti [25] tyrė DLC dangomis padengtų nerūdijančio plieno strypų poveikį žmogaus audiniams. Strypais buvo sutvirtintas lūžęs kaulas. Išėmę strypus po 7 mėnesių, mokslininkai nustatė, kad DLC danga sėkmingai užkirto kelią strypų korozijai, metalozei ir žalingų ląstelių adhezijai. Strypai nesukėlė infekcijos ir padėjo kaului sėkmingai sugyti.

E. H. Mirza ir kiti [12] tyrė PECVD būdu suformuotų fluoru legiruotų DLC dangų ir magnetroninio dulkinimo būdu suformuotų siliciu legiruotų DLC dangų įtaką 316L klasės nerūdijančio plieno paviršiaus savybėms. Drėkinimo kampo tyrimas (žr. 6 pav.) parodė, kad gryna DLC danga, siliciu legiruotos DLC dangos ir nedideliu fluoro kiekiu legiruotos DLC dangos sumažino plieno paviršiaus drėkinimo kampą (žr. 6 pav.) ir padidino paviršiaus energiją. Labiausiai drėkinimo kampą sumažino

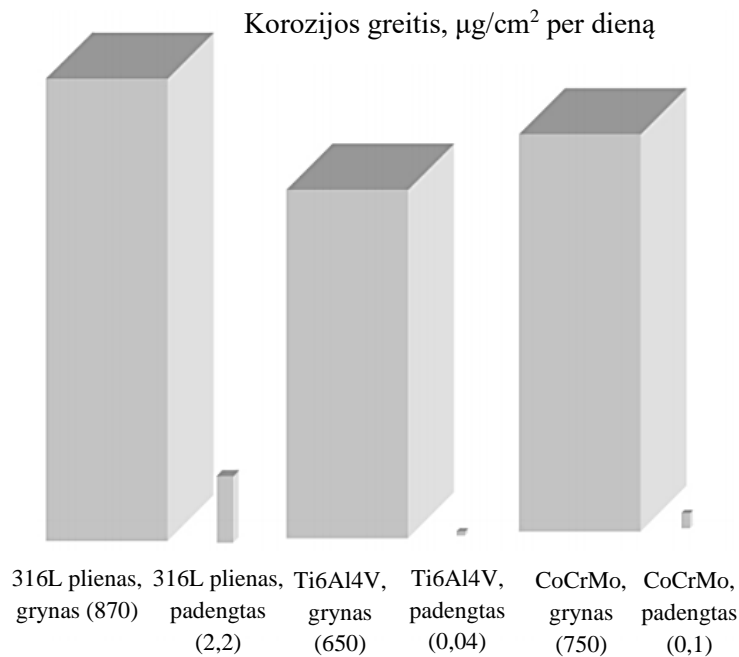
siliciu legiruotos dangos. Tuo tarpu DLC danga su 39,2 % fluoro priemaišų plieno paviršiaus drėkinimo kampą padidino, o paviršiaus energiją sumažino. Taip pat buvo atliktas paviršiaus korozijos tyrimas. Mokslininkai nustatė, kad labiausiai plieno atsparumą korozijai padidino fluoru legiruota DLC danga, turinti 20,7 % fluoro. Kitos dangos plieno atsparumą korozijai padidino mažiau.



6 pav. Plieno ir DLC dangų ant plieno paviršiaus drėkinimo kampo tyrimo rezultatai (H₂O – vanduo, CH₂I₂ – diodmetanas, C₂H₆O₂ – etilenglikolis, Si.DLC – siliciu legiruota DLC danga, F.DLC – fluoru legiruota DLC danga) [12]

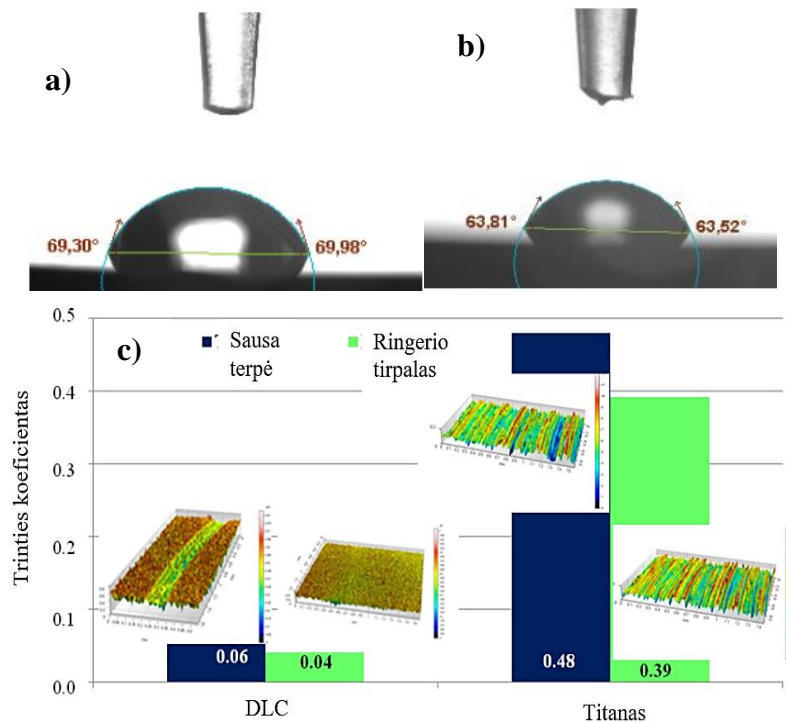
Kalifornijos universiteto mokslininkai T. Xu ir L. Pruitt'as [26] tyrė elektrolankinio nusodinimo metodu užauginta DLC danga padengto Ti6Al4V lydinio paviršiaus tribologinę sąveiką su UHMWPE paviršiumi. Tyrimo metu DLC danga padengti ir grynai Ti6Al4V diskai buvo trinami iš UHMWPE pagamintais strypais. Mokslininkai nustatė, kad DLC danga apsaugojo titano lydinio paviršių nuo oksidacijos procesų ir trinties sukkelto dilimo, o UHMWPE paviršiaus dilimo greitį keliskart sumažino. Mokslininkų teigimu, dilimo greičio sumažėjimą lėmė tai, kad UHMWPE paviršiaus trintis, jam sąveikaujant su DLC danga, yra silpnesnė, nei sąveikaujant su grynu metalo lydiniu.

Panašius tyrimus atliko V. Tiainen'as [27], kuris tyrė 1 μm storio ta-C dangų įtaką iš 316L klasės nerūdijančio plieno, Ti6Al4V ir CoCrMo lydinių pagamintų sąnario implantų paviršiaus mechaninėms savybėms. Dangos buvo nusodintos elektrolankinio nusodinimo metodu. Tribologiniai testai parodė, kad ta-C dangomis padengtų metalinių sąnario implantų dilimo greitis buvo net 10⁵–10⁶ kartų mažesnis, nei grynų implantų. ta-C danga padengtų metalinių implantų tribologinės sąveikos su iš UHMWPE pagamintu acetabuliniu komponentu tyrimai parodė, kad UHMWPE komponento paviršiaus dilimo greitį ta-C danga sumažino mažiausiai 10 kartų. Taip pat buvo atlikti ta-C dangomis padengtų ir grynų metalų lydinių paviršiaus korozijos testai, bandinius 45 dienas veikiant 10 % koncentracijos druskos rūgšties tirpalu. Testai parodė, kad ta-C danga 316L klasės nerūdijančio plieno, Ti6Al4V ir CoCrMo lydinių paviršiaus korozijos greitį labai stipriai sumažino (žr. 7 pav.).



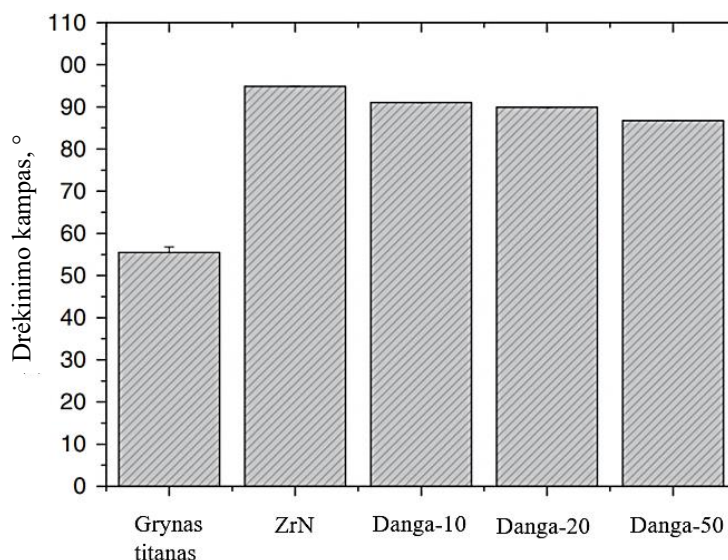
7 pav. Korozijos testo rezultatai [27]

A. Granek'as ir kiti [28] tyrė ant titano PECVD metodu nusodintos DLC dangos įtaką titano paviršiaus savybėms. Prieš DLC dangos nusodinimą ant titano bandinio buvo užaugintas plonas chromo pasluoksnis, skirtas DLC dangos adhezijai pagerinti. Mokslininkai nustatė, kad buvo gauta lygi, homogeniška danga, kuri titano paviršiaus drėkinimo kampą, naudojant Ringerio tirpalą, sumažino maždaug 6° (žr. 8 pav. a ir b) ir šiek tiek padidino paviršiaus energiją. Taip pat buvo nustatyta, kad danga titano paviršiaus kietumą padidino daugiau kaip 3,5 kartus, o trinties koeficientą Ringerio tirpalo terpėje ir sausoje aplinkoje stipriai sumažino (žr. 8 pav. c). Mokslininkų teigimu, tai įrodo, kad DLC danga gali pagerinti titano paviršiaus tribologines savybes.



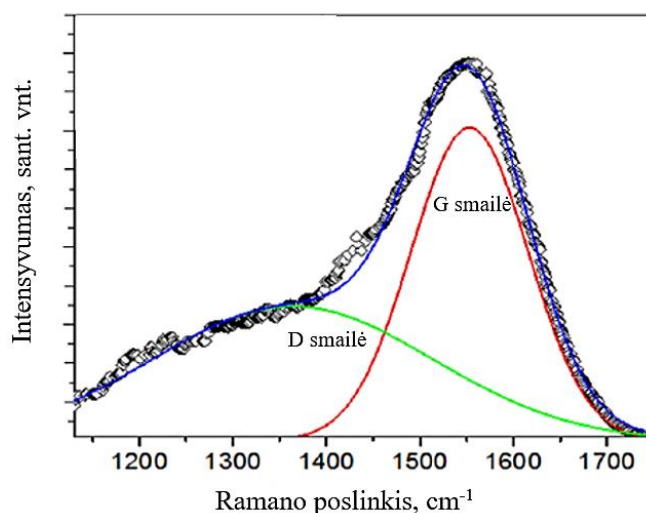
8 pav. a) – Ringerio tirpalo lašas ant gyno titano, b) – Ringerio tirpalo lašas ant DLC danga padengto titano, c) – padengto DLC danga ir gyno titano paviršiaus trinties koeficiento matavimai [28]

C. H. Lai ir kiti [11] tyrė elektrolankinio nusodinimo metodu gautų cirkonio nitridu legiruotų a-C dangų antibakterinę įtaką titano implantų paviršiui. Dangos buvo nusodintos, esant 10, 20 ir 50 cm³/min acetileno srautui. Palyginimui, ant titano dar buvo nusodinta cirkonio nitrido danga be anglies. Mokslininkai ištyrė, kad didėjant acetileno srautui, anglies kiekis dangoje didėjo. Buvo nustatyta, kad tiek cirkonio nitridas, tiek juo legiruotos a-C dangos padidino titano paviršiaus hidrofobiškumą (žr. 9 pav.). Drėkinimo kampas didėjo, mažėjant anglies kiekiui dangoje. Mokslininkai taip pat nustatė, kad 20–50 cm³/min acetileno sraute užaugintos dangos maždaug perpus susilpnino *A. actinomycetemcomitans* bakterijų adheziją ant implantų paviršiaus. Dangų sąveikos su natūraliais žmogaus hepatocitais tyrimas parodė, kad dangos šiek tiek sustiprino ląstelių proliferaciją ir adheziją ant titano paviršiaus. Atlikti tyrimai įrodė, kad cirkonio nitridu legiruotos a-C dangos gali susilpninti žalingų bakterijų adheziją ant titano paviršiaus, tačiau nedaro neigiamo poveikio žmogaus ląstelių adhezijai ir proliferacijai.



9 pav. Gryno titano ir cirkonio nitridu (ZrN) bei juo legiruotomis a-C dangomis padengto titano paviršiaus drėkinimo kampo vertės (Danga-10 – nusodinta, esant 10 cm³/min, Danga-20 – esant 20 cm³/min, Danga-50 – esant 50 cm³/min acetileno dujų srautui) [11]

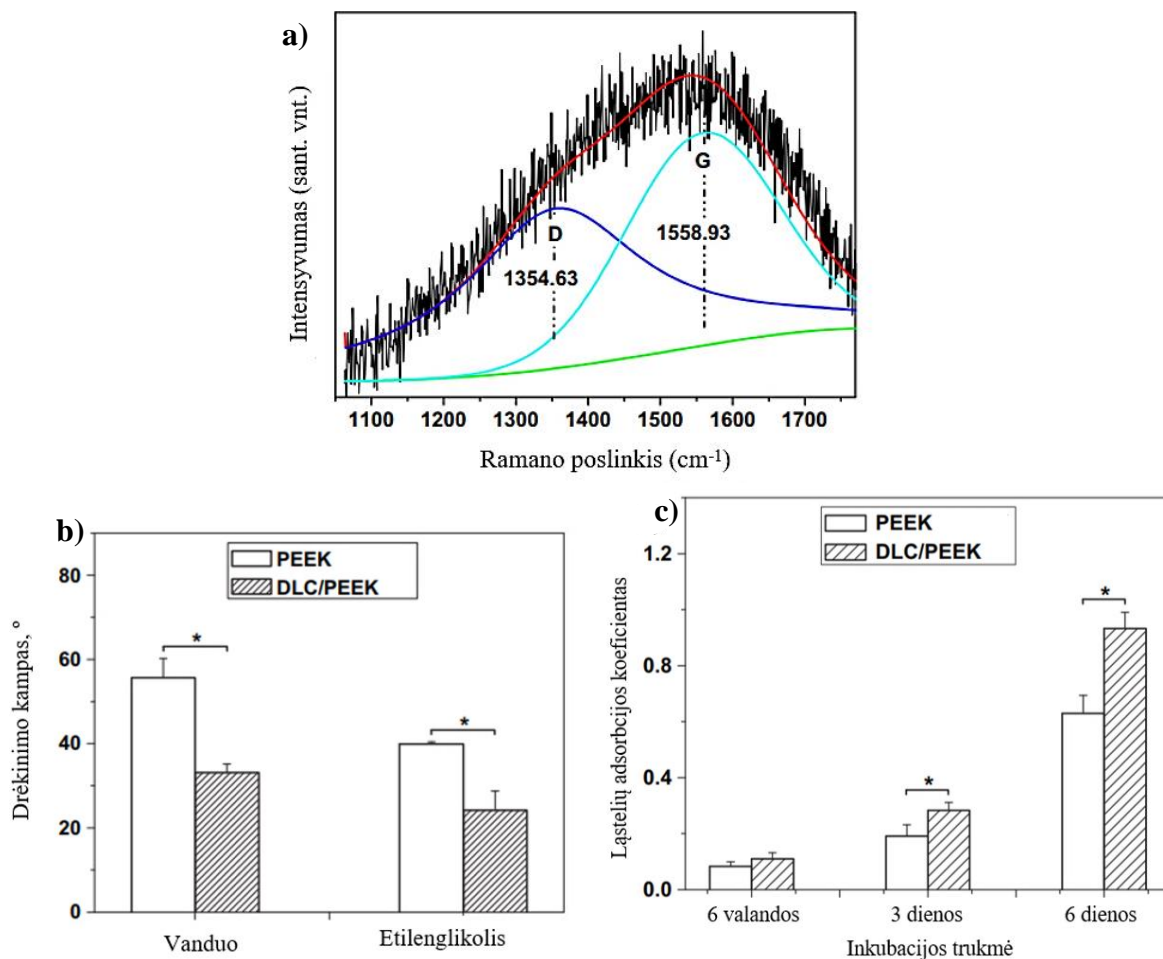
K. Kapnisis ir kiti [29] analizavo PECVD būdu iš metano nusodintų a-C:H dangų įtaką nerūdijančio plieno, titano ir niobio paviršiaus tribologinėms savybėms. Mokslininkai nustatė, kad buvo gautos 40 nm storio ir 1,7 g/cm³ tankio dangos. Bandiniai buvo ištirti atominės jėgos mikroskopijos metodu ir buvo nustatyta, kad anglies dangos maždaug 2 kartus sumažino titano ir plieno paviršiaus vidutinį šiurkštumą ir šiek tiek sumažino niobio paviršiaus šiurkštumą. Dangos ant titano Ramano spektre buvo matomos amorfinėms anglies dangoms būdingos D ir G smailės (žr. 10 pav.). Smailių intensyvumų santykis I_D/I_G buvo lygus 0,32. Mokslininkai taip pat nustatė, kad gautos dangos niobio paviršiaus kietumą padidino 6 kartus, o titano – maždaug 3 kartus. Plieno paviršiaus kietumą danga šiek tiek sumažino. Taip pat danga sumažino plieno ir titano paviršiaus Jungo modulį, o niobio – šiek tiek padidino. Tribologiniai testai parodė, kad anglies dangos sumažino visų trijų metalų paviršiaus įbrėžimo gylį: nerūdijančio plieno – 28 %, titano – 12 %, niobio – 35 %. Atlikti tyrimai įrodė, kad net ir labai plonos amorfinės anglies dangos gali pagerinti metalų paviršiaus tribologines savybes.



10 pav. a-C:H dangos ant titano Ramano spektras [29]

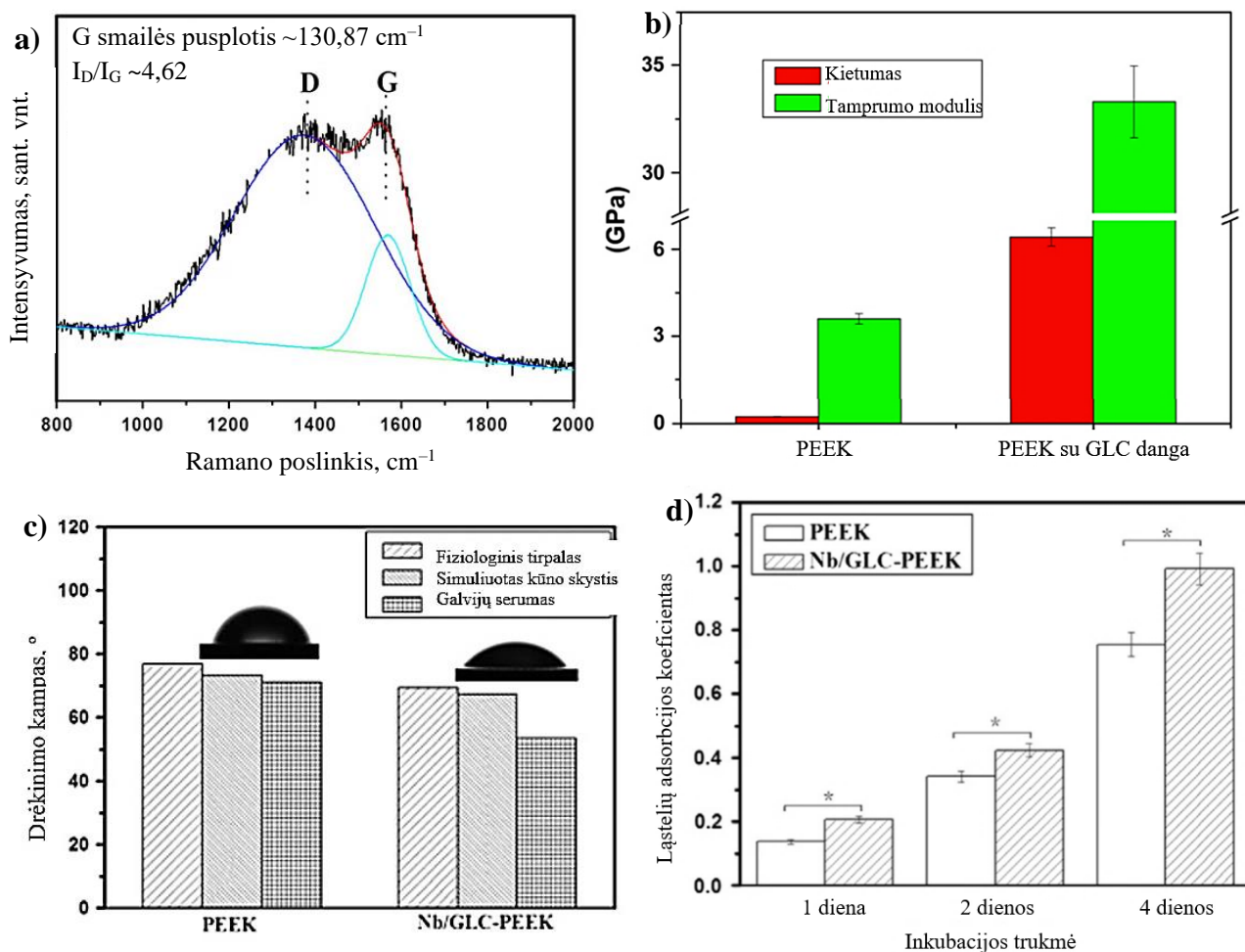
V. M. Elinson'as ir kiti [30] tyrė PIII metodu ant iš PMMA ir polivinilchlorido (PVC) pagamintų zondų ir kontaktinių lęšių nusodintas DLC dangas. *In vivo* tyrimai su žiurkėmis parodė, kad dangos nesukėlė infekcijos ir neigiamo poveikio gyvūnų organams. Mokslininkai nustatė, kad DLC danga padidino PVC zondų cheminį atsparumą. Dvi savaites veikiant zondus skrandžio rūgštimi, DLC dangomis padengti zondai nesuiro, tuo tarpu grynų zondų paviršius buvo smarkiai pažeistas. Taip pat mokslininkai ištyrė, kad DLC dangos padidino PMMA zondų paviršiaus kietumą, o bandinius dezinfekavus radioaktyviaja spinduliuote, kietumas dar šiek tiek padidėjo. Mokslininkų teigimu, kietumo padidėjimas po dezinfekavimo gali būti susijęs su trigubų ryšių anglies struktūroje vartimu į viengubus ir dvigubus ryšius, kurie padidina dangos kietumą. DLC dangų ant polimerinių kontaktinių lęšių tyrimai parodė, kad dangos lęšių paviršiaus drėkinimo kampą sumažino 30–40°, taip pat sumažino paviršiaus šiurkštumą ir įvairių mikroorganizmų adheziją. Optinio pralaidumo tyrimais buvo nustatyta, kad danga lęšių pralaidumą ultravioletiniams spinduliams sumažino 40–50 %. Taigi, tokie DLC dangomis padengti lęšiai galėtų efektyviau apsaugoti akis nuo žalingo šių spindulių poveikio, nei nepadengti lęšiai. Lęšių cheminio atsparumo tyrimai, veikiant juos $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalu, parodė, kad DLC danga veiksmingai apsaugojo lęšius nuo suirimo.

H. Wang'as ir kiti [31] analizavo PIII būdu iš acetileno suformuotų DLC dangų poveikį polieterio eterio ketono paviršiaus biosuderinamumui ir mechaninėms savybėms. Mokslininkai nustatė, kad suformuotos DLC dangos buvo maždaug 99,7 % grynumo ir sudėtyje turėjo nedidelį kiekį deguonies priemaišų. Buvo pastebėta, kad anglies kiekis dangoje didėjo ir deguonies priemaišų kiekis mažėjo, kai dangos nusodinimo trukmė mažėjo. Tiriant dangų struktūrą Ramano spektroskopijos metodu, buvo gautas tipinis DLC dangoms būdingas spektras (žr. 11 pav. a) su charakteringomis D ir G smailėmis. D ir G smailių plotų intensyvumų santykis I_D/I_G siekė 1,2. Mokslininkai nustatė, kad gauta DLC danga polimero paviršiaus vidutinį šiurkštumą padidino 1,6 karto, paviršiaus kietumą – apie 9,5 karto, o Jungo modulį – maždaug 3 kartus. Mokslininkų teigimu, DLC danga padengto polieterio eterio ketono mechaninės savybės (1,9 GPa kietumas ir 16 GPa Jungo modulis) yra labai artimos natūralaus kaulinio audinio savybėms. Mokslininkai ištyrė, kad DLC danga padengto polimero paviršiaus hidrofiliškumas, taigi ir biosuderinamumas, padidėjo – danga ganėtinai stipriai sumažino vandens ir etilenglikolio drėkinimo kampą ant polimero (žr. 11 pav. b). Tirdami DLC dangos sąveiką su osteoblastinėmis ląstelėmis, mokslininkai nustatė, kad DLC danga ląstelių proliferaciją ir adsorbciją ant polimero paviršiaus šiek tiek pagerino (žr. 11 pav. c).



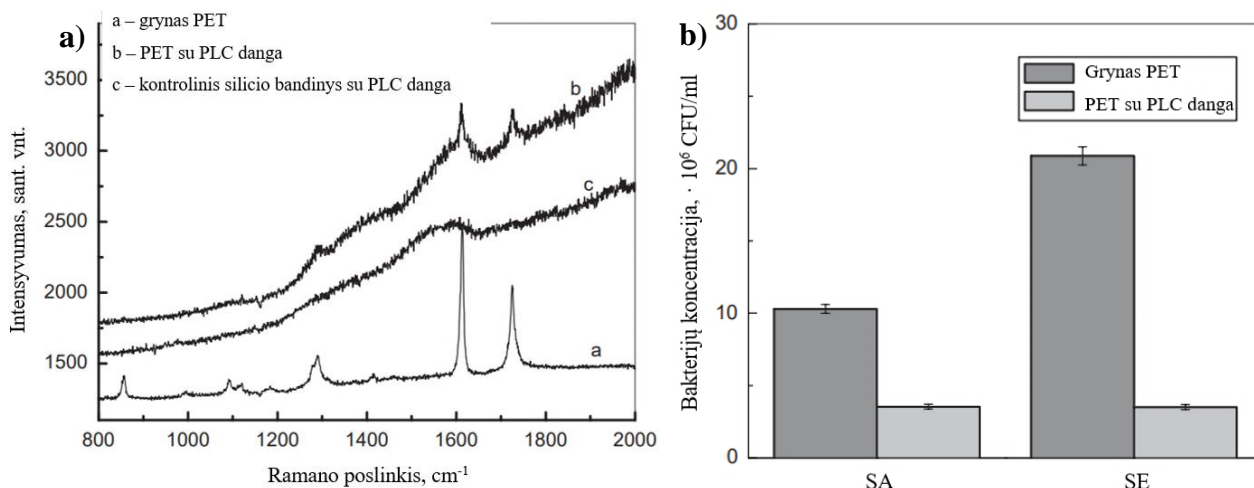
11 pav. DLC danga padengto polieterio eterio ketono (PEEK) paviršiaus savybių tyrimo rezultatai: a) – DLC danga padengto PEEK Ramano spektras, b) – drėkinimo kampo matavimo rezultatai, c) – osteoblastinių ląstelių adsorbcijos koeficientas ant nedengto ir DLC danga padengto PEEK paviršiaus [31]

J. Huang'as ir kiti [32] analizavo, kokią įtaką polieterio eterio ketono paviršiaus biosuderinamumui ir tribologinėms savybėms daro magnetroninio dulkinimo būdu nusodinta GLC tipo danga su 275 nm storio adheziją pagerinančiu niobio pasluoksniu. Mokslininkai nustatė, kad gautos 1,4 μm storio GLC dangos sudėtyje buvo 82,68 % anglies, 2,51 % niobio ir 14,81 % deguonies priemaišų. Dangos Ramano spektre (žr. 12 pav. a) buvo matoma charakteringa D smailė ties 1350 cm⁻¹ ir G smailė ties 1550 cm⁻¹, o jų plotų intensyvumų santykis I_D/I_G siekė 4,62. Mokslininkai nustatė, kad gauta GLC danga labai padidino polimero paviršiaus kietumą ir Jungo modulį (žr. 12 pav. b), taip pat sumažino paviršiaus trinties koeficientą apie 2 kartus ore ir apie 3,5 kartus fiziologinio skysčio aplinkoje. Taip pat mokslininkai atliko paviršiaus drėkinimo kampo matavimus ir nustatė, kad GLC danga šiek tiek padidino polimero paviršiaus hidrofiliškumą (žr. 12 pav. c). Atlikę GLC dangos sąveikos su fibroblastinėmis ląstelėmis tyrimus, mokslininkai nustatė, kad GLC danga ląstelių proliferaciją ir adsorbciją ant polimero paviršiaus šiek tiek padidino (žr. 12 pav. d), o tai rodo pagerėjusį polieterio eterio ketono paviršiaus biosuderinamumą.



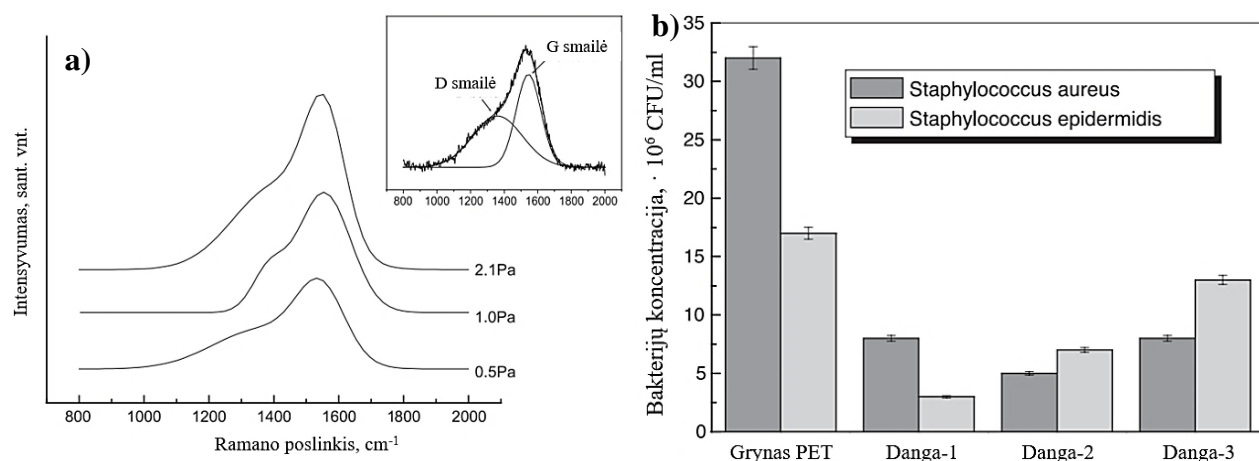
12 pav. GLC danga su niobio (Nb) pasluoksniu padengto polieterio eterio ketono (PEEK) paviršiaus savybių tyrimo rezultatai: a) – GLC danga padengto PEEK Ramano spektras, b) – mechaninių savybių tyrimo rezultatai, c) – drėkinimo kampo tyrimo rezultatai, d) – fibroblastinių ląstelių adsorbcijos koeficientas ant padengto ir nedengto PEEK paviršiaus [32]

J. Wang'as ir kiti [33] tyrė PIII būdu iš acetileno nusodintų PLC dangų įtaką polietileno tereftalato paviršiaus savybėms. Mokslininkai nustatė, kad gautose dangose vyravo C–H ir sp^2 anglies ryšiai. Ramano spektre buvo matomas PLC dangoms būdingas spektro kilimas (žr. 13 pav. a). Gryno polimero spektre buvo matomos polietileno tereftalato būdingos smailės ties 1292 , 1616 ir 1727 cm^{-1} . Mokslininkų teigimu, smailė ties 1292 cm^{-1} žymi aromatinis žiedus ir C=O ryšius, o smailės ties 1616 ir 1727 cm^{-1} – C=C ryšius aromatinuose žieduose ir karbonilo ryšius polimero struktūroje. Drėkinimo kampo matavimai su distiliuotu vandeniu, formamidu ir dijudmetanu parodė, kad PLC danga vandens drėkinimo kampą ant polimero paviršiaus sumažino beveik 20° , o formamido ir dijudmetano drėkinimo kampus šiek tiek padidino. Polimero paviršiaus energiją danga nuo $45,6 \text{ mJ/m}^2$ padidino iki $59,7 \text{ mJ/m}^2$. Taip pat mokslininkai atliko *Staphylococcus epidermidis* (SE) ir *Staphylococcus aureus* (SA) bakterijų adhezijos ant polimero paviršiaus tyrimus (žr. 13 pav. b), kurie parodė, kad bakterijų adhezija ant PLC danga padengto polimero paviršiaus buvo gerokai silpnesnė, nei ant nedengto polimero. SE bakterijų adheziją danga susilpnino 86%, o SA bakterijų adheziją – 65%.



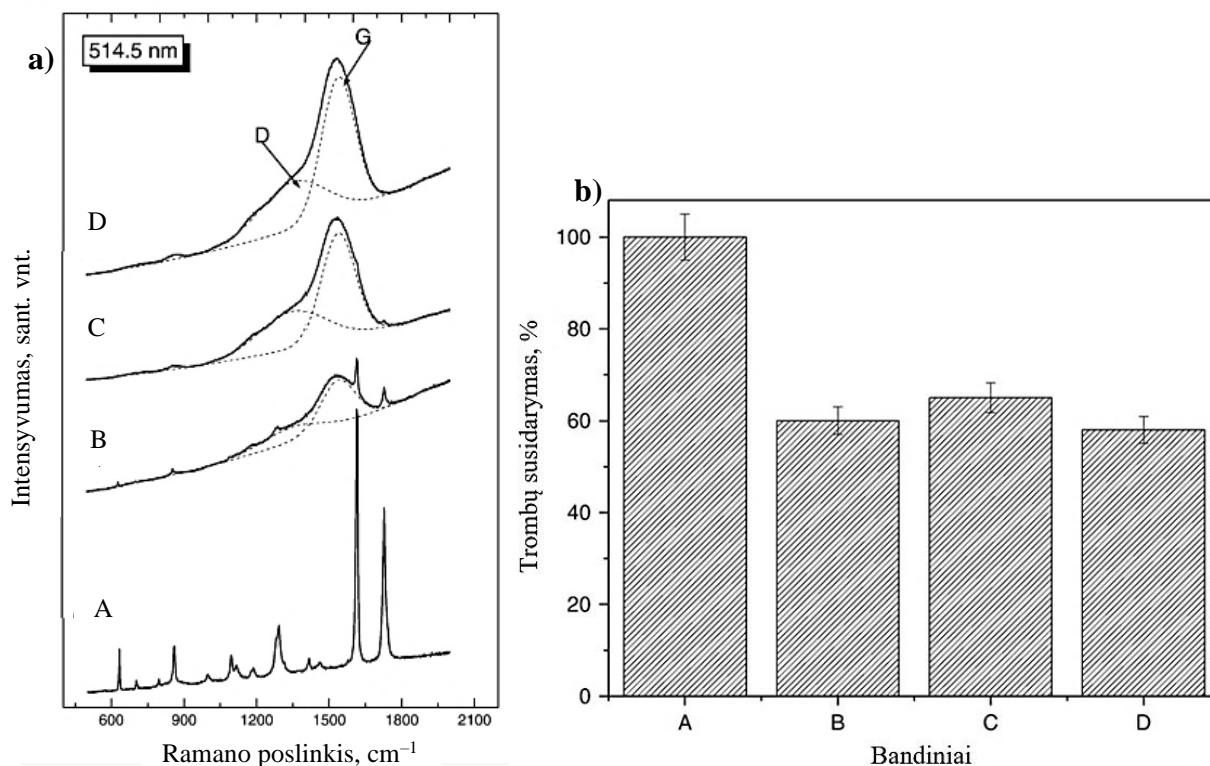
13 pav. PLC danga padengto polietileno tereftalato (PET) paviršiaus savybių tyrimų rezultatai: a) – bandinių Ramano spektrai, b) – bakterijų adhezijos ant PLC danga padengto ir gryno PET paviršiaus tyrimo rezultatai po 15 val. trukmės inkubacijos (SA – *Staphylococcus aureus*, SE – *Staphylococcus epidermidis*) [33]

J. Wang'as ir kiti [34] tęsė amorfinių anglies dangų įtakos polietileno tereftalato paviršiaus savybėms tyrimus, analizuodami PIII būdu iš acetileno skirtinguose slėgiuose ant minėtojo polimero užaugintas a-C:H dangas. Mokslininkai nustatė, kad buvo gautos 102–245 nm storio dangos, o dangos storis didėjo, kylant slėgiui. Ramano spektroskopija parodė, kad buvo gautos a-C:H dangos, kurios grafitiškos, mažėjant nusodinimo slėgiui. Dangų Ramano spektruose (žr. 14 pav. a) buvo rastos charakteringos D ir G smailės. Mokslininkai pastebėjo, kad mažinant dangos nusodinimo slėgį, G smailė slinkosi į mažesnių Ramano poslinkio verčių pusę, o D smailė ties 1350 cm⁻¹ tapo dominuojančia. Taip pat buvo pastebėta, kad slėgiui didėjant, augo smailių intensyvumų santykis I_D/I_G ir D smailės plotis. Mokslininkų teigimu, didėjant nusodinimo slėgiui, dangos struktūra tampa netvarkingesne, o I_D/I_G santykio didėjimą, D smailės plėtimą ir G smailės siaurėjimą sukelia sp² ryšių kiekio didėjimas dangoje. Ištyrę gautas dangas Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopijos metodu, mokslininkai nustatė, kad deimantiškiausia danga su 52,1 % sp³ ryšių buvo gauta 2,1 Pa slėgyje, o grafitiškiausia su 39,4 % sp³ ryšių – 0,5 Pa slėgyje. Taigi, didėjant nusodinimo slėgiui, sp³ ryšių skaičius dangoje augo. Taip pat mokslininkai nustatė, kad polimero paviršiaus vidutinį šiurkštumą gautos dangos sumažino beveik 11 kartų, o SE ir SA bakterijų adheziją stipriai susilpnino (žr. 14 pav. b). SE bakterijų adheziją labiausiai susilpnino 1 Pa slėgyje nusodinta danga (83 %), o SA bakterijų – 0,5 Pa slėgyje nusodinta danga (86 %). Mokslininkų teigimu, geriausiu antibakteriniu poveikiu polietileno tereftalato paviršiumi pasižymėjo 0,5 ir 1 Pa slėgiuose nusodintos a-C:H dangos. Dangų įtakos polimero paviršiaus drėkinimui tyrimas parodė, kad visos trys tirtos dangos padidino polimero paviršiaus energiją ir hidrofiliškumą. Vandens drėkinimo kampą dangos sumažino nuo 83,5° iki 49,3–68,5° laipsnių, o paviršiaus energiją nuo 45,6 mJ/m² padidino iki 52,3–58,2 mJ/m². Labiausiai polimero paviršiaus energiją padidino danga su mažiausiai sp³ ryšių, kuri buvo nusodinta 0,5 Pa slėgyje. Mokslininkų teigimu, atlikti tyrimai parodė, kad bakterijų adhezija ant dangos paviršiaus priklauso nuo sp³/sp² ryšių santykio dangoje – jam mažėjant, bakterijų adhezija silpnėja. Tai rodo, kad grafitiškesnės dangos bakterijų adheziją silpnina efektyviau.



14 pav. a-C:H dangų ant polietileno tereftalato (PET) tyrimų rezultatai: a) – dangų, nusodintų esant 0,5, 1 ir 2,1 Pa slėgiui, Ramano spektrai, b) – bakterijų adhezijos ant gryno PET ir a-C:H dangomis padengtų PET paviršių tyrimo rezultatai po 15 val. trukmės inkubacijos (Danga-1 – nusodinta 0,5 Pa, Danga-2 – 1 Pa, Danga-3 – 2,1 Pa slėgyje) [34]

Amorfinių anglies dangų įtaką polietileno tereftalato paviršiaus savybėms taip pat analizavo K. N. Pandiyaraj'as ir kiti [35]. Jie tyrė PECVD būdu ant polietileno tereftalato užaugintas DLC dangas ir jų įtaką polimero paviršiaus hemosuderinamumui. Buvo paruošti trys bandiniai, nusodinimo metu bandiniams suteikiant skirtingas priešįtamčio vertes (–150 V, –300 V, –600 V). Bandiniai buvo ištirti Ramano spektroskopijos metodu (žr. 15 pav. a). Mokslininkai nustatė, kad danga, nusodinta esant –300 V priešįtampiui, turėjo daugiausia sp^3 ryšių – jos sp^3/sp^2 ryšių santykis siekė 1,065, o iš Ramano spektro gautas I_D/I_G santykis – 0,32. Kitose dangose sp^3 ryšių buvo mažiau. Esant –150 V priešįtampiui nusodintos dangos sp^3/sp^2 ryšių santykis buvo 0,906 (I_D/I_G – 0,33), o nusodintos esant –600 V priešįtampiui – 0,905 (I_D/I_G – 0,38). Taigi danga, kuri buvo nusodinta esant –600V priešįtampiui, turėjo mažiausiai sp^3 ryšių. Mokslininkai taip pat nustatė, kad didėjant sp^3 ryšių kiekiui dangoje, dangos paviršiaus šiurkštumas mažėjo, o kietumas – didėjo. Buvo nustatyta, kad esant –300 V priešįtampiui nusodintos dangos kietumas siekė 17,96 GPa. Kitų dangų kietumas buvo mažesnis. Atlikus drėkinimo kampo matavimus, buvo nustatyta, kad visos trys dangos sumažino polimero paviršiaus drėkinimo kampą. Vandens drėkinimo kampą dangos sumažino 45,25–54,07°, o glicerolio – 41,68–48,34°. Polimero paviršiaus energiją dangos nuo 11,93 mN/m padidino iki 35,62–41,64 mN/m. Efektyviausiai paviršiaus energiją ir hidrofiliškumą padidino danga, nusodinta esant –600 V priešįtampiui. Esant –300 V priešįtampiui nusodinta danga, kuri turėjo daugiausiai sp^3 ryšių ir buvo lygiausia, PET paviršiaus energiją padidino mažiausiai. Mokslininkai taip pat atliko dangų įtakos polimero hemosuderinamumui *in vitro* analizę, tirdami paviršiaus sąveiką su natūraliais žmogaus trombocitais (žr. 15 pav. b). Jie nustatė, kad trombo susidarymą ir kraujo krešėjimą visos trys dangos susilpnino apie 40 %. Efektyviausiai trombo susidarymą susilpnino labiausiai polimero paviršiaus energiją padidinusi a-C:H danga, kuri buvo nusodinta esant –600 V priešįtampiui ir turėjo mažiausiai sp^3 ryšių. Remdamiesi gautais rezultatais, mokslininkai nusprendė, kad mažėjant sp^3 ryšių kiekiui dangoje (dangai grafitiškejant), dangos šiurkštumas ir paviršiaus energija didėja, o trombo susidarymas ant dangos silpnėja.



15 pav. DLC dangų ant polietileno tereftalato tyrimų rezultatai (A – grynas polimeras, B – esant –150 V priešįtampiui nusodinta DLC danga, C – esant –300 V priešįtampiui nusodinta DLC danga, D – esant –600 V priešįtampiui nusodinta DLC danga): a) – Ramano spektrai, b) – trombų susidarymas ant gyno ir DLC dangomis padengto polietileno tereftalato paviršiaus [35]

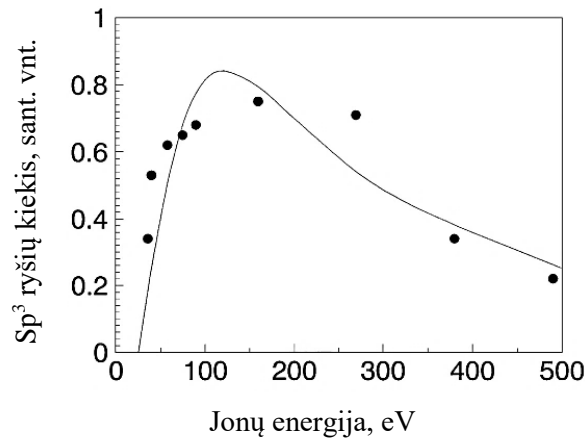
Aptartų mokslinių tyrimų rezultatai įrodo, kad įvairių tipų amorfinės anglies dangos, ypač DLC, daro didelę teigiamą įtaką medicinoje naudojamų medžiagų paviršiaus savybėms. Jos gali pagerinti įvairių implantams, chirurginiams įrankiams ir kitiems medicininiams produktams gaminti naudojamų medžiagų paviršiaus mechanines ir tribologines savybes (padidinti kietumą, sumažinti trinties koeficientą, dilimo greitį), apsaugoti paviršių nuo korozijos, įbrėžimų ir kitų mechaninių pažeidimų, sumažinti žalingų bakterijų adheziją ant paviršiaus ir trombų susidarymo tikimybę, padidinti hemo- ir biosuderinamumą, pagerinti audinių ląstelių proliferaciją ir adheziją. DLC dangos su daug sp^3 ryšių efektyviai pagerina įvairių medžiagų paviršiaus mechanines savybes [24, 28, 31], taigi implantams gaminti naudojamų medžiagų paviršių dengimui mokslininkai labiausiai rekomenduoja būtent jas. Tačiau J. Wang'o ir kitų [34] bei K. N. Pandiyaraj'o ir kitų [35] atlikti tyrimai rodo, kad trombų susidarymas ir žalingų bakterijų adhezija ant dangos silpnėja, dangoje mažėjant sp^3 ryšių. Mokslininkų [4, 5] teigimu, dar nėra visiškai iširta, kokiomis sąlygomis nusodintos ir kokią sp^3/sp^2 ryšių koncentraciją turinčios DLC dangos daro geriausią įtaką tiek medicinoje naudojamų medžiagų paviršiaus mechaninėms savybėms, tiek jų paviršiaus energijai. Skirtingi autoriai dangas nusodino ir jų įtaką medžiagų paviršiams tyrė skirtingomis sąlygomis ir metodais, todėl sudėtinga įvertinti tyrimų rezultatų atsikartojamumą. Nėra atlikta amorfinių anglies dangų įtakos kai kurių medicinoje naudojamų medžiagų, pavyzdžiui, polikaprolaktono, paviršiaus savybėms. Todėl reikalingi tolimesni tyrimai.

1.4. Amorfinių anglies dangų nusodinimas plazma aktyvuoto cheminio nusodinimo iš garų fazės metodu

Kaip jau buvo minėta, amorfinėms anglies dangoms nusodinti naudojami įvairūs fizikiniai ir cheminiai nusodinimo metodai. Nusodinimo metodas ir sąlygos lemia susidarančios dangos tipą, mikrostruktūrą ir savybes. Kadangi medicinoje dažniau naudojamos a-C:H dangos, kurioms būdingi silpnesni vidiniai įtempiai ir mažesnė delaminacijos rizika, jų nusodinimui paprastai naudojami cheminio nusodinimo iš garų fazės (angl. *chemical vapor deposition* – CVD) metodai, kurie leidžia nusodinti anglies dangas su vandenilio priemaišomis. Dauguma CVD procesų atliekami aukštoje temperatūroje (800–900 °C). Tačiau kai kurios medicinoje naudojamos medžiagos, pavyzdžiui, dauguma polimerų, yra jautrios temperatūrai ir gali būti dengiamos amorfinėmis anglies dangomis tik žemose temperatūrose. Be to, yra žinoma, kad aukštoje temperatūroje (>200 °C) DLC dangų mechaninės savybės yra linkusios prastėti (didėja trinties koeficientas ir dilimo greitis) [5].

Vienas iš metodų, leidžiančių nusodinti amorfinės anglies dangas žemoje temperatūroje (<200 °C), yra PECVD. Tai dažniausiai naudojamas laboratorinis amorfinių anglies dangų nusodinimo metodas. PECVD metodo veikimo principas pagrįstas darbinių dujų, kurių sudėtyje yra norimos nusodinti medžiagos, cheminėmis reakcijomis su dengiamu paviršiumi. Chemines reakcijas aktyvuoja elektriniu plazmos generatoriumi įžiebiamas žerintysis išlydis. Jo metu dujų molekulės skyla ir jonizuojasi, sudarydamos įvairias daleles (elektronus, jonus, laisvuosius radikalus, neutralias molekules ir atomus), kurios gali adsorbuotis ant dengiamo paviršiaus, jungtis tarpusavyje ir taip suformuoti vientisą dangą. Nusodinimas paprastai atliekamas žemame slėgyje (<100 Pa), o plazmai įžiebti dažniausiai naudojamas aukšto radijo bangų dažnio (13,56 MHz) generatorius. Amorfinių anglies dangų nusodinimui PECVD metodu naudojamos angliavandenilių dujos: metanas, etanas, etilenas, acetilenas, heksanas, propanas, butanas, pentanas, cikloheksanas, benzenas. Dažniausiai naudojamas acetilenas, nes dangos nusodinimo greitis, naudojant acetilena, yra didesnis, nei naudojant kitas dujas. Dangos augimo procese daugiausiai dalyvauja jonai ir laisvieji radikalai, kurie gali būti įvairių tipų ir priklauso nuo darbinių dujų sudėties. Metano plazmoje dažniausiai susidaro CH_4^+ , CH_3^+ , H^+ jonai ir CH_3 , CH_2 , CH , H radikalai, o acetileno plazmoje dar randama C_2H_5 , C_2H , C_2H_4 radikalų ir įvairių C_2H_n^+ (n – sveikas skaičius) jonų [7].

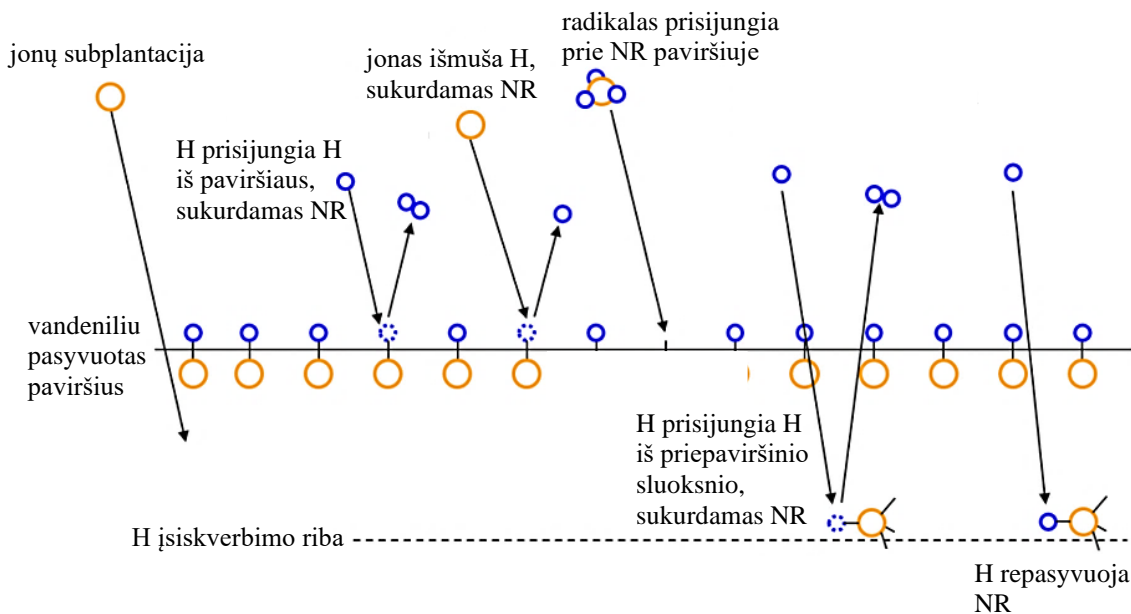
Didžiausią įtaką nusodintos amorfinės anglies dangos tipui ir joje vyraujančių sp^3/sp^2 ryšių santykiui daro nusodinimo metu dangą formuojančių jonų ir radikalų energija. Intensyvus besiformuojančios dangos bombardavimas energingomis dalelėmis skatina sp^3 ryšių formavimąsi. Energiją lemia bandinio priešitampis – jam didėjant, jonų ir radikalų energija auga. Yra žinoma, kad daugiausiai sp^3 ryšių dangoje gaunama, kai dangą formuoja maždaug 100 eV energijos anglies jonai (žr. 16 pav.). Esant tokiai energijai, yra linkusios formotis DLC dangos su nedideliu vandenilio kiekiu ir daug sp^3 ryšių. Esant mažesnėms energijos vėrtėms, formuojasi minkštos PLC tipo dangos. Esant didelei jonų ir radikalų energijai, susidaro daug netvarkingų anglies ryšių ir formuojasi GLC tipo dangos su dideliu sp^2 ryšių kiekiu [5, 7].



16 pav. Sp^3 hibridizacijos anglies ryšių kiekio amorfinėje anglies dangoje priklausomybė nuo dangą formuojančių jonų energijos [7]

Amorfinių anglies dangų nusodinimo PECVD metodu mechanizmui aiškinti naudojamas subplantacijos (paviršinės implantacijos) modelis, schematiškai pavaizduotas 17 pav. Šis modelis teigia, kad amorfinių dangų augimo mechanizmas yra susijęs su procesais, vykstančiais dangos paviršiuje ir jos priepaviršiniuose sluoksniuose kelių nanometrų gylyje. Formuojantis amorfinėms anglies dangoms, vyksta tokie procesai [7]:

1. Radikalų ir jonų subplantacija. Jonai ir radikalai, kurių energija didesnė už stūmos jėgai tarp atomų nugalėti reikalingą slenkstinę įsiskverbimo energiją, bombarduoja augančios anglies dangos paviršių ir gali įsiskverbti į dangos priepaviršinius sluoksnius bei sudaryti ryšius su ten jau esančiais anglies atomais. Amorfinių anglies dangų slenkstinė įsiskverbimo energija siekia apie 32 eV. Šis procesas skatina sp^3 ryšių susidarymą ir dangos tankio bei kietumo didėjimą. Tai yra svarbiausias DLC tipo dangų formavimosi procesas. Tačiau, jei jonų ar radikalų energija yra labai didelė, įsiskverbimo į dangos paviršių metu nesunaudotas energijos perteklius virsta šilumine energija, kuri sp^3 ryšius skatina persitvarkyti į mažesnės energijos sp^2 ryšius. Todėl sp^3 ryšių koncentracija dangoje sumažėja.
2. Vandenilio atomų ištraukimas iš dangos paviršiaus. Formuojantis amorfinei anglies dangai, jos paviršius proceso metu pasyvuojamas vandenilio atomais. Šie atomai gali būti ištraukti iš dangos paviršiaus vienu iš šių būdų: 1) ant dangos paviršiaus adsorbuotas aktyvus angliavandenilio ar vandenilio laisvasis radikalas gali prisijungti dangos paviršiuje esantį vandenilio atomą ir ištraukti jį iš dangos; 2) didelės energijos radikalas ar jonas gali išmušti vandenilio atomą iš dangos paviršiaus. Ištraukto vandenilio atomo vietoje lieka labai aktyvus nutrauktasis ryšys (angl. *dangling bond*), prie kurio gali prisijungti ant paviršiaus adsorbuotas laisvasis angliavandenilio arba vandenilio radikalas.
3. Vandenilio atomų ištraukimas iš priepaviršinių dangos sluoksnių. Nedidelio dydžio vandenilio radikalai arba jonai gali įsiskverbti į priepaviršinius dangos sluoksnius ir prisijungti ten esančius vandenilio atomus, suformuodami dujines H_2 molekules, kurios desorbuojasi nuo dangos. Ištraukto vandenilio atomo vietoje lieka nutrauktasis ryšys, prie kurio gali prisijungti didelės energijos, pakankamos įsiskverbti į dangą, jonas arba radikalas. Jei tai – vandenilio jonas ar radikalas, nutrauktasis ryšys repasyvuojamas.



17 pav. Amorfinių anglies dangų sintezės metu vykstantys procesai [7]

Taigi, jonų ir radikalų energija yra labai svarbus veiksnys, lemiantis formuojamos amorfinės anglies dangos struktūrą, tipą, vyraujančius anglies ryšius ir savybes. Priešįtampis, nuo kurio ji priklauso, yra susijęs su kitais PECVD proceso parametrais. Jis priklauso nuo išlydžio galios, proceso slėgio (kuris priklauso nuo darbinių dujų srauto, PECVD įrenginio darbinės kameros matmenų ir vakuuminės sistemos pajėgumo) ir sistemos elektrodų dydžio. Šių parametrų kitimo ribos skirtingose PECVD sistemose yra nevienodos, todėl vienareikšmiškai vertinti jų įtaką priešįtampiui, jo lemiamai jonų energijai ir nuo jos priklausančiai susidarančios amorfinės anglies dangos struktūrai yra sudėtinga [7].

sp^3 ir sp^2 anglies ryšių kiekis dangoje taip pat priklauso nuo temperatūros. Didėjanti temperatūra atomams augančios dangos struktūroje suteikia šiluminės energijos, kuri leidžia jiems migruoti dangoje. Dėl to dangoje gali prasidėti įvairūs šiluminiai procesai: dangos kristalizacija, šiluminė molekulių desorbcija nuo paviršiaus, šiluminis plėtimasis, vidinių įtempių dangoje sumažėjimas ar padidėjimas, dangos nusodinimo greičio padidėjimas ar sumažėjimas, atomų migracija dangos viduje ir paviršiuje. Temperatūros kilimas skatina vandenilio desorbciją iš dangos ir sp^3 ryšių kiekio mažėjimą. Kai vandenilis desorbuoja iš C–H ryšių dangoje, likę anglies atomai su nutrauktais ryšiais jungiasi tarpusavyje, daugiausia sp^2 ryšiais. Taip yra todėl, kad sp^2 hibridizacijos ryšiams susidaryti reikia mažiau energijos, todėl jie yra energetiškai palankesni. Taigi, didėjant nusodinimo temperatūrai, amorfinės anglies dangos yra linkusios grafitiškėti [7]. Tačiau, kaip jau buvo minėta, kai kurios medicinoje naudojamos medžiagos yra jautrios aukštai temperatūrai, todėl amorfinių anglies dangų nusodinimas ant tokių medžiagų atliekamas kambario temperatūroje.

Apibendrinant skirtingų autorių publikacijose pateikiamą informaciją apie amorfinių anglies dangų įtaką medicinoje naudojamų medžiagų paviršiaus savybėms, galima teigti, kad šios dangos gali būti labai vertingos medicinoje. Medicininiam implantams, įrankiams, indams ir kitiems produktams gaminti naudojamas medžiagas dengiant amorfinėmis anglies dangomis, galima stipriai pagerinti jų mechanines ir tribologines savybes, hemo- ir biosuderinamumą, suteikti jų paviršiui antibakterinį poveikį. Tai leistų išplėsti įvairių medžiagų taikymo medicinoje galimybes, padidinti medicininių produktų ilgaamžiškumą, sutaupyti jiems gaminti naudojamų žaliavų ir energijos išteklių, sustiprinti

jų teigiamą poveikį pacientams. Kita vertus, mokslininkai sutaria, kad prieš pradėdant masiškai naudoti amorfines anglies dangas medicinoje, jų įtaką medžiagų paviršiams dar reikia detaliau iširti. Mokslininkai medicinoje labiausiai rekomenduoja naudoti DLC tipo anglies dangas, kurių mechaninės savybės jau yra plačiai iširtos ir yra įrodyta, kad jos efektyviai padidina įvairių medžiagų paviršiaus kietumą ir atsparumą trinčiai bei korozijai. Tačiau skirtingi autoriai naudoja skirtingas dangų nusodinimo sistemas ir sąlygas, todėl nėra vieningų išvadų, kokios konkrečios nusodinimo sąlygos leidžia suformuoti geriausią įtaką įvairių medžiagų paviršiaus energijai ir nuo jos priklausančiam biosuderinamumui darančias dangas. Todėl reikalingi tolimesni tyrimai.

2. Naudotos medžiagos ir tyrimo metodai

Tyrimas buvo sudarytas iš dviejų etapų. Pirmiausia amorfinės anglies dangos buvo PECVD metodu nusodintos ant silicio plokštelių, esant skirtingoms išlydžio galios ir acetileno dujų srauto vertėms. Gauti bandiniai buvo ištirti elipsometrijos ir Ramano spektroskopijos metodais. Remiantis gautais rezultatais, buvo pasirinkti optimalūs nusodinimo parametrai amorfinėms anglies dangoms nusodinti ant medicinoje naudojamų medžiagų. Kaip jau buvo minėta, medicinoje dažniausiai taikomos DLC tipo anglies dangos su daug sp^3 hibridizacijos anglies ryšių, nes tokios dangos pasižymi geriausiomis mechaninėmis savybėmis. Taigi buvo pasirinktos nusodinimo sąlygos, kurioms esant ant silicio buvo gautos deimantiškiausios dangos. Tuomet amorfinės anglies dangos tuo pačiu metodu buvo nusodintos ant pasirinktų medicinoje naudojamų medžiagų: nerūdijančio plieno, polieterio eterio ketono, polietileno tereftalato, polikaprolaktono ir stiklo. Paruošti bandiniai buvo ištirti elipsometrijos, ultravioletinių spindulių ir regimosios šviesos spektroskopijos, Ramano spektroskopijos ir drėkinimo kampo matavimo metodais. Po to bandiniai buvo 45 minutes švitinami 254 nm bangos ilgio, 81 mW/cm² galios ultravioletinių spindulių lempa (žr. 18 pav.). Apšvitinimo dozė buvo 218,7 J/cm². Apšvitinti bandiniai buvo dar kartą ištirti ultravioletinių spindulių ir regimosios šviesos spektroskopijos bei drėkinimo kampo matavimo metodais. Švitinimas ultravioletiniais spinduliais medicinoje naudojamas naikinti žalingiems mikroorganizmams (virusams, bakterijoms) ant implantų, medicininių įrankių ir kitų paviršių [36]. Be to, moksliniais tyrimais yra įrodyta, kad švitinimas ultravioletiniais spinduliais gali padidinti įvairių paviršių, ypač polimerų, paviršiaus energiją [37], taigi ir paviršių hemo- ir biosuderinamumą.



18 pav. Bandinių švitinimas ultravioletinių spindulių lempa

Toliau bus plačiau apžvelgtos bandiniams paruošti naudotos medžiagos, įranga ir jiems tirti taikyti metodai.

2.1. Bandiniams paruošti naudotos medžiagos

Optimaliems PECVD proceso parametrams, leidžiantiems nusodinti kuo deimantiškesnes dangas, parinkti amorfinės anglies dangos buvo nusodintos ant silicio. Bandiniams paruošti buvo naudojamos nedidelio dydžio n tipo, (100) kristalinės orientacijos silicio plokštelės.

Amorfinių anglies dangų įtakos medicinoje naudojamų medžiagų paviršiaus savybėms tyrimui dangos buvo nusodintos ant penkių skirtingų medžiagų: nerūdijančio plieno, polieterio eterio ketono, polietileno tereftalato, polikaprolaktono ir stiklo.

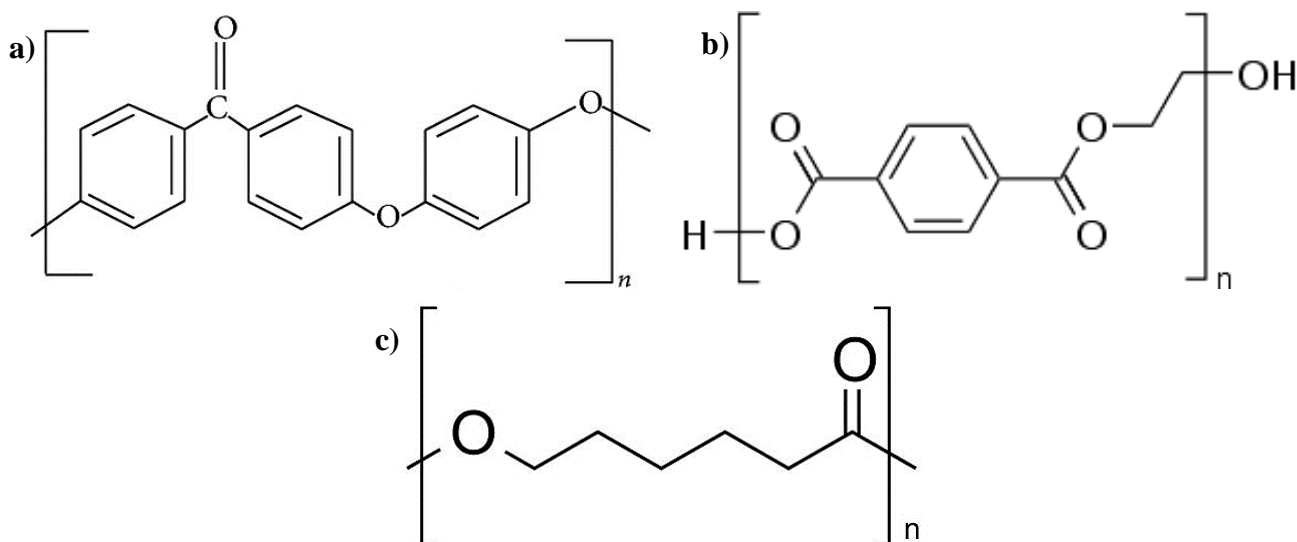
Anglies dangų ant nerūdijančio plieno bandiniams paruošti buvo naudojamos 0,1 mm storio, apytiksliai 15x20 mm dydžio nerūdijančio plieno skardos plokštelės. Nerūdijantis plienas – viena anksčiausiai medicinoje pradėtų naudoti medžiagų. Iš nerūdijančio plieno gaminami įvairūs implantai (daugiausia kaulų tvirtinimo plokštės ir varžtai) ir medicininiai įrankiai (skalpeliai, adatos, žirkklės, pincetai ir kiti). Dažniausiai medicinoje naudojamas 316L klasės nerūdijantis plienas, dar vadinamas chirurginiu nerūdijančiu plienu. Tai geležies pagrindu pagamintas lydinys, kurio sudėtyje yra 17–19 % chromo, 13–15 % nikelio, 2,25–3 % molibdeno, iki 2 % mangano ir iki 0,03 % anglies [38]. Toks plienas pasižymi ganėtinai dideliu tvirtumu (260–896 MPa), dideliu Jungo moduliu (maždaug 200 GPa), geru atsparumu korozijai, yra ganėtinai pigus [39]. Pagrindinės problemos, ribojančios nerūdijančio plieno implantų naudojimą, yra didelė neigiamos žmogaus imuninės sistemos reakcijos į jo sudėtyje esantį nikelį tikimybė ir implantui dėvintis susidaranti atliekų keliama metalozės rizika [38].

Anglies dangų ant polieterio eterio ketono bandiniams paruošti buvo naudojamas firmos „Dental Direkt“ gaminamas K 3.04.14 modelio „gingiva“ spalvos polieterio eterio ketonas. Gamintojų teigimu, šio polimero tankis siekia 1,5 g/cm³ ir jis yra sudarytas iš daugiau kaip 90 % polieterio eterio ketono, mažiau nei 5 % titano dioksido ir mažiau nei 1 % kitų priemaišų [40]. Dangos buvo nusodintos ant 14 mm storio įvairaus dydžio polimero gabalėlių. Polieterio eterio ketonas (PEEK) (kurio cheminė struktūra pateikta 19 pav. a) yra geromis mechaninėmis savybėmis pasižymintis pusiau kristalinis, poliarileterketonų šeimai priklausantis termoplastinis polimeras. Jam būdingas didelis kietumas, tvirtumas, atsparumas trinčiams, įbrėžimams, smūgiams, cheminis inertiškumas, didelis šiluminis stabilumas ir ganėtinai geras biosuderinamumas. Gryno PEEK Jungo modulis siekia maždaug 3,6 GPa, o anglimi sustiprinto PEEK – apie 18 GPa. Tai natūralaus kaulinio audinio Jungo moduliui artima vertė [41]. PEEK medicinoje naudojamas įvairiems implantams gaminti. Iš jo gaminami odontologiniai, kaukolės implantai, sąnarių protezai, kaulų lūžių fiksavimo ir tvirtinimo komponentai. Pagrindinė gryno PEEK taikymą implantų gamybai ribojanti problema yra paviršiaus hidrofobiškumas ir jo lemiamą nepakankama implanto osteointegracija [31, 32].

Anglies dangų ant polietileno tereftalato bandiniams paruošti buvo naudojamos 0,1 mm storio, maždaug 30x15 mm dydžio pakavimui naudojamo polietileno tereftalato plokštelės. Polietileno tereftalatas (PET) (kurio cheminė struktūra pateikta 19 pav. b) yra poliesterių šeimai priklausantis pusiau kristalinis termoplastinis polimeras. Jam būdingas lengvumas, ganėtinai didelis tvirtumas, atsparumas smūgiams, cheminis inertiškumas, ganėtinai geras biosuderinamumas. Be to, PET yra pigus ir lengvai apdirbamas. Šis polimeras geriausiai žinomas kaip maisto produktų ir gėrimų pakuotėms gaminti naudojama žaliava, tačiau dėl ganėtinai gerų mechaninių savybių ir biosuderinamumo jis naudojamas ir medicinoje įvairiems implantams (daugiausia kardiovaskuliariniams) gaminti. Iš PET gaminami arterijų stentai, dirbtiniai širdies vožtuvai, dirbtinės kraujagyslės, odontologinių implantų komponentai. Pagrindinės PET taikymą medicinoje ribojančios problemos yra žalingų bakterijų adhezija ir trombozės riziką kelianti trombocitų ir kraujo plazmos baltymų adsorbcija ant gryno PET paviršiaus (nepakankamas hemosuderinamumas) [33, 35, 42].

Anglies dangų ant polikaprolaktono bandiniams paruošti buvo naudojamos 2,5 mm storio, maždaug 30x20 mm dydžio polikaprolaktono plokštelės. Polikaprolaktonas (PCL) (kurio cheminė struktūra

pateikta 19 pav. c), yra poliesterių šeimai priklausantis pusiau kristalinis alifatinis termoplastinis polimeras. Jis yra biologiškai skaidus, pasižymi žema lydymosi temperatūra (59–64 °C), geromis reologinėmis ir viskoelastinėmis savybėmis, yra lengvai apdirbamas ir pigus, gerai tirpsta įvairiuose organiniuose tirpikliuose, gali būti maišomas su kitais polimerais. Medicinoje PCL naudojamas ortopedinių įtvarų gamybai, taip pat natūraliai žmogaus organizme suyrančių vaistų pernešimo prietaisų, dantų šaknų kanalų užpildų, pažeistiems audiniams regeneruotis padedančių porėtų implantų gamybai. PCL organizme natūraliai suyra per 2–4 metus. Pagrindinė PCL taikymą medicinoje ribojanti problema yra paviršiaus hidrofobiškumas ir nepakankamas biosuderinamumas [43].



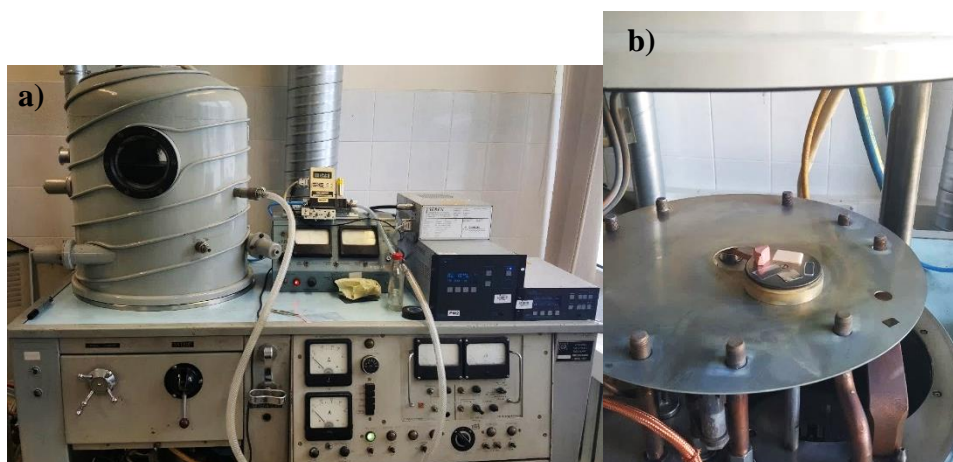
19 pav. Darbe naudotų polimerų cheminės struktūros: a) – PEEK [41], b) – PET [44], c) – PCL [45]

Amorfinių anglies dangų ant stiklo bandiniams paruošti buvo naudojamos 1 mm storio, maždaug 10x25 mm dydžio stiklo plokštelės. Stiklas – trapi, optiškai skaidri, kieta amorfinė medžiaga. Medicinoje stiklas naudojamas akinių lęšiams, medicininiams ir farmaciniams indams gaminti. Biologiškai aktyvus stiklas, sudarytas iš silicio dioksido su įvairiomis priemaišomis (kalcio oksidu, natrio oksidu, fosforo oksidu, variu, cinku ir kitomis), naudojamas įvairių biomedicininų implantų ir protezų (daugiausia odontologinių ir ortopedinių) gamybai [46].

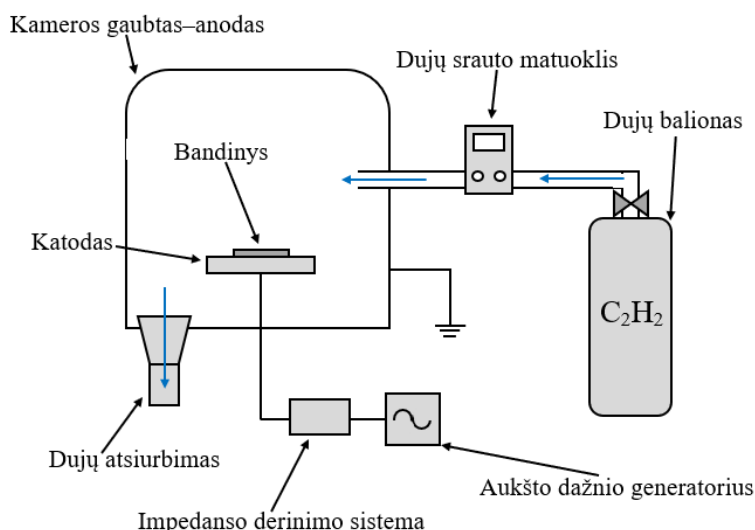
2.2. Amorfinėms anglies dangoms nusodinti naudota įranga ir nusodinimo sąlygos

Amorfinės anglies dangos ant visų bandinių buvo nusodintos PECVD metodu iš acetileno (C_2H_2) dujų plazmos. Nusodinimui buvo naudojamas vakuuminis PECVD įrenginys (žr. 20 pav. a). Jo principinė schema pateikta 21 pav. Nusodinimas atliekamas darbinėje kameroje, kurioje įtaisytas apvalus 7,9 cm skersmens katodas (žr. 20 pav. b), prijungtas prie „Seren“ firmos AT10M modelio 13,56 MHz dažnio kintamos galios plazmos generatoriaus. Generatoriaus galią galima keisti 0–1000 W ribose. Bandiniai dedami ant katodo, o įžemintas plieninis darbinės kameros gaubtas veikia kaip anodas, taigi elektrodų sistema yra asimetrinė. Oras iš darbinės kameros siurbiamas mechaniniu vakuuminiu siurbliu. Acetileno dujos į darbinę kamerą leidžiamos per „Sierra Instruments“ firmos „Mass-Trak“ modelio dujų srauto matuoklį-reguliatorių. Slėgis darbinėje kameroje matuojamas termoporiniu slėgio matuokliu. Visi bandiniai, išskyrus silicio, prieš nusodinimą buvo nuvalyti spiritu ir išdžiovinti ore. Nusodinimo metu bandiniai nebuvo kaitinami, nusodinimas buvo atliekamas kambario temperatūroje (20 °C). Kiekvieno nusodinimo metu darbinė kamera pirmiausia buvo

atsiurbiamo iki 3,33 Pa slėgio. Nustačius norimą acetileno dujų srautą, dujos buvo paleidžiamos į kamerą, ir palaukus, kol pakitęs slėgis kameroje nusistovės, buvo įžiebiamas nustatytos galios plazmos išlydis. Baigus nusodinimo procesą ir bandinius nuėmus nuo katodo, katodas buvo valomas spiritu.



20 pav. a) – amorfinių anglies dangų nusodinimui naudotas PECVD įrenginys, b) – įrenginio katodas su bandiniais



21 pav. Amorfinių anglies dangų nusodinimui naudoto PECVD įrenginio principinė schema

Siekiant nustatyti optimalias nusodinimo sąlygas kuo deimantiškesnių anglies dangų gavimui, dangos pirmiausia buvo nusodintos ant silicio bandinių, esant skirtingoms išlydžio galios ir acetileno dujų srauto vertėms. Taip pat skyrėsi dangų nusodinimo trukmė. Amorfinių anglies dangų ant silicio nusodinimo sąlygos pateiktos 2 lentelėje. Paruošti silicio bandiniai buvo ištirti elipsometrijos ir Ramano spektroskopijos metodais. Remiantis jų rezultatais, buvo nuspręsta amorfinių anglies dangų nusodinimui ant nerūdijančio plieno, PEEK, PET, PCL ir stiklo naudoti 11,7 cm³/min acetileno srautą ir 100–400 W galią. Amorfinių anglies dangų ant medicinoje naudojamų medžiagų nusodinimo sąlygos pateiktos 3 lentelėje. Pirmiausia dangos ant visų penkių medžiagų buvo nusodinamos 30 sekundžių. Gautų dangų adhezija ant nerūdijančio plieno buvo labai prasta – dangos iškart pradėjo luptis nuo paviršiaus. Naudojant 300 W ir 400 W galią nusodintos dangos ant PCL taip pat buvo prastos kokybės. PET bandiniai nusodinimo metu susirietė. Todėl dangos ant nerūdijančio plieno, PCL ir PET buvo nusodintos pakartotinai, naudojant trumpesnę nusodinimo laiką.

2 lentelė. Amorfinių anglies dangų ant silicio nusodinimo PECVD metodu sąlygos

| Bandinio nr. | Galia, W | Nusodinimo trukmė, s | C ₂ H ₂ srautas, cm ³ /min | Slėgis, Pa |
|--------------|----------|----------------------|---|------------|
| 1Si | 100 | 30 | 11,7 | 8 |
| 2Si | 200 | | | |
| 3Si | 300 | | | |
| 4Si | 100 | 15 | 22,8 | 12 |
| 5Si | 200 | | | |
| 6Si | 300 | | | |
| 7Si | 100 | 15 | 45,6 | 20 |
| 8Si | 200 | | | |
| 9Si | 300 | | | |
| 10Si | 400 | | | |

3 lentelė. Amorfinių anglies dangų ant nerūdijančio plieno (P), PEEK, PET, PCL ir stiklo (S) nusodinimo PECVD metodu sąlygos

| Bandinio nr. | Galia, W | Nusodinimo trukmė, s | C ₂ H ₂ srautas, cm ³ /min | Slėgis, Pa |
|---------------------------|----------|----------------------|---|------------|
| 1P, 1PEEK, 1PET, 1PCL, 1S | 100 | 30 | 11,7 | 8 |
| 2P, 2PEEK, 2PET, 2PCL, 2S | 200 | | | |
| 3P, 3PEEK, 3PET, 3PCL, 3S | 300 | | | |
| 4P, 4PEEK, 4PET, 4PCL, 4S | 400 | | | |
| 5P, 5PET | 100 | 5 | 11,7 | 8 |
| 6P, 6PET | 200 | | | |
| 7P, 7PET, 7PCL | 300 | 3 | 11,7 | 8 |
| 8P, 8PET, 8PCL | 400 | | | |

2.3. Elipsometriniai matavimai

Elipsometrija – optinis plonų dangų struktūros ir savybių tyrimo metodas, paremtas šviesos, atspindėtos arba praėjusios pro dangą, poliarizacijos pokyčio matavimu. Tai nedestruktyvus tyrimo metodas, daugiausia naudojamas plonų dangų storiui ir optiniams parametrams (lūžio rodikliui ir ekstinkcijos (sugerties) koeficientui) nustatyti. Dar elipsometrija gali būti naudojama dangų sudėties, kristalinės struktūros, šiurkštumo, priemaišų koncentracijos ir kitų savybių analizei. 22 pav. a) pateikta elipsometro principinė schema. Elektromagnetinės bangos, išspinduliuotos iš šviesos šaltinio (dažniausiai lazerio) ir tiesiškai poliarizuotos poliarizatoriumi, krenta į tiriamo bandinio paviršių. Už poliarizatoriaus dar gali būti įtaisyta kompensatorius, tačiau jis nėra būtinas. Šviesos bangoms atsispindint nuo paviršiaus, pakinta jų amplitudė ir fazė. Atspindėtos bangos praeina pro antrąjį poliarizatorių, vadinamą analizatoriumi, ir patenka į detektorius. Prieš analizatorių taip pat gali būti įtaisyta kompensatorius. Lyginant pradinės šviesos poliarizaciją su nuo plona danga padengto bandinio atspindėtos šviesos poliarizacija, galima gauti informacijos apie dangos savybes. Poliarizacijos pokytį apibūdina du parametrai: pradinės ir atspindėtos šviesos bangų amplitudės santykis ψ ir jų fazių skirtumas Δ . Jie priklauso nuo tiriamos medžiagos lūžio rodiklio, ekstinkcijos koeficiento ir šviesos spindulio kritimo į bandinį kampo [47]. Šių parametru tiesiogiai išmatuoti

negalima, tačiau juos galima apskaičiuoti, nustačius poliarizatoriaus ir analizatoriaus būgnų reikšmes P_1 , P_2 , A_1 ir A_2 . Detali šių reikšmių nustatymo instrukcija pateikta šiame darbe naudoto elipsometro naudojimo apraše [48]. Nustačius reikšmes, ψ ir Δ vertės apskaičiuojamos pagal (1) ir (2) formules:

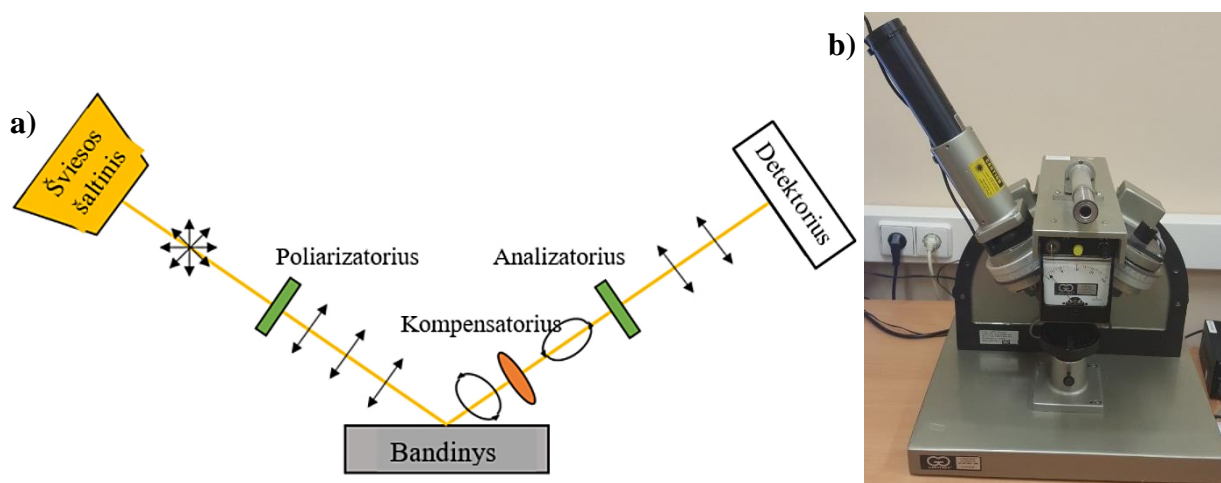
$$\psi = \frac{180 - (A_2 - A_1)}{2} \quad (1)$$

$$\Delta = 360 - (P_1 - P_2) \quad (2)$$

Apskaičiavus ψ ir Δ vertes, kai elipsometro lazerio spindulys į bandinį krenta 30° , 50° ir 70° kampais, kompiuterine programa „Film Ellipse“ apskaičiuojamas tirtos dangos storis, lūžio rodiklis ir ekstinkcijos koeficientas. Dangos storį programa skaičiuoja 0,3–1 nm tikslumu, lūžio rodiklį ir ekstinkcijos koeficientą – 0,01 tikslumu. Skaičiuojant naudojamos teorinės tiriamo bandinio medžiagos lūžio rodiklio ir ekstinkcijos koeficiento vertės.

Elipsometriniams matavimams atlikti šiame darbe buvo naudojamas lazerinis nulio elipsometras „Gaertner L117“ (žr. 22 pav. b), kuriame įtaisytas 632,8 nm bangos ilgio He-Ne lazeris. Elipsometru buvo tiriami amorfinių anglies dangų ant silicio, nerūdijančio plieno, PEEK ir PCL bandiniai. PET ir stiklo bandiniai nebuvo tiriami šiuo metodu, nes dėl šių medžiagų skaidrumo jų paviršiuje elipsometro lazerio šviesa interferavo. Visi bandiniai buvo tiriami tris kartus, elipsometro lazerio spinduliui į bandinį krentant 30° , 50° ir 70° kampais. Nustačius ψ ir Δ vertes, „Film Ellipse“ programa buvo apskaičiuotos gautų anglies dangų storio, lūžio rodiklio ir ekstinkcijos koeficiento vertės. Rezultatuose pateikiami kiekvieno bandinio trijų matavimų vidurkiai. Skaičiavimams buvo naudojamos šios teorinės medžiagų optinių parametrų vertės:

1. Silicis: lūžio rodiklis – 3,882, ekstinkcijos koeficientas – 0,019 [49].
2. Nerūdijantis plienas: lūžio rodiklis – 2,757, ekstinkcijos koeficientas – 3,792 [50].
3. PCL: lūžio rodiklis – 1,46, ekstinkcijos koeficientas – 0,05 [51].
4. PEEK: lūžio rodiklis – 1,67, ekstinkcijos koeficientas – 0 [52].



22 pav. a) – elipsometro principinė schema [53], b) – „Gaertner L117“ nulio elipsometras

Moksliniais tyrimais yra nustatyta, kad amorfinių anglies dangų lūžio rodiklis ir ekstinkcijos koeficientas gali suteikti informacijos apie dangoje vyraujančius anglies ryšius. Yra žinoma, kad lūžio rodiklis didėja, o ekstinkcijos koeficientas mažėja, didėjant sp^3 ryšių kiekiui dangoje. Taigi, kuo didesnis dangos lūžio rodiklis ir kuo mažesnis ekstinkcijos koeficientas, tuo danga yra deimantiškesnė

[54]. Literatūroje randamos skirtingų tipų amorfinėms anglies dangoms būdingos optinių parametru vertės yra pateiktos 4 lentelėje.

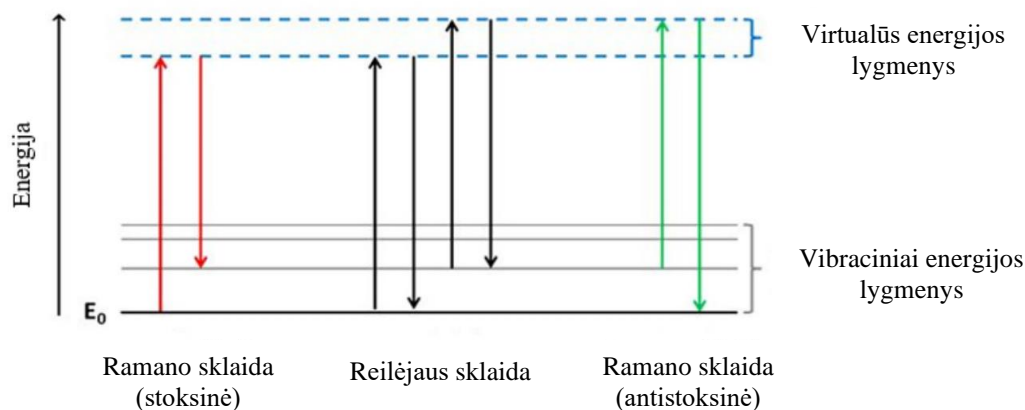
4 lentelė. Amorfinių anglies dangų lūžio rodiklio ir ekstinkcijos koeficiento vertės [54]

| Dangos tipas | Lūžio rodiklis | Ekstinkcijos koeficientas |
|--------------|----------------|---------------------------|
| ta-C | 2,56–2,74 | 0,04–0,41 |
| ta-C:H | 2,15–2,44 | 0,3–0,62 |
| DLC | 2,12–2,31 | 0,09–0,25 |
| GLC | 1,82–2,05 | 0,66–0,77 |
| PCL | <1,8 | Tiksliai nenustatyta |

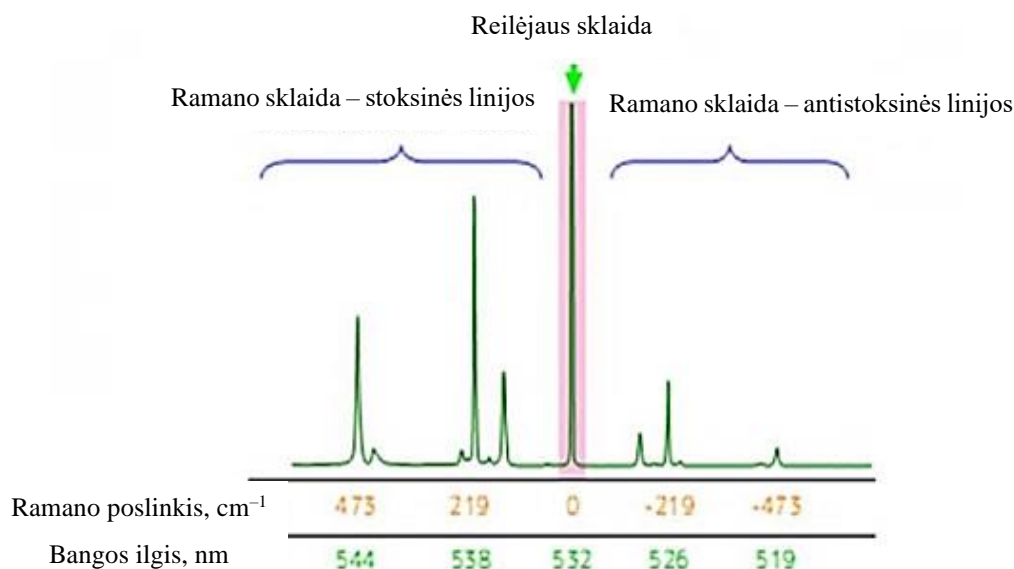
2.4. Ramano spektroskopija

Ramano spektroskopija yra spektroskopinis medžiagų tyrimo metodas, naudojamas medžiagų molekulėms identifikuoti pagal jų vibracines ir rotacines būsenas. Tai nedestruktyvus tyrimo metodas, suteikiantis informacijos apie medžiagos sudėtį, cheminę ir kristalinę struktūrą, cheminius ryšius tarp atomų. Apšvietus tiriamą bandinį monochromatine šviesa (pavyzdžiui, lazerio spinduliu), bandinio paviršius šviesą išsklaido. Išsklaidymo metu šviesos dažnis pakinta. Šis pokytis suteikia informacijos apie tiriamos medžiagos sudėtį ir struktūrą, nes molekulės ir cheminiai ryšiai pasižymi specifiniais vibraciniais dažniais. Ramano spektroskopijos veikimo principas paremtas Ramano sklaidos reiškiniu. Sąveikaudami su tiriamos medžiagos atomais, šviesos fotonai gali jiems suteikti energijos ir juos sužadinti. Sužadavimo metu medžiagos atomas pereina į didesnės energijos lygmenį, o grįždamas į nesužadintą būseną išspinduliuoja fotoną. Fotonų sąveika su medžiaga gali būti tampri ir netampri. Tampri sąveika pasireiškia tada, kai atomo išspinduliuoto fotono dažnis ir energija yra nepakitę, lyginant su pradinio atomo sužadinusio fotono. Tokio pobūdžio šviesos sklaida yra vadinama Reilėjaus sklaida. Medžiagos Ramano spektre ji pasireiškia kaip intensyvi Reilėjaus linija ir nesuteikia informacijos apie tiriamą medžiagą. Informacija apie medžiagos struktūrą gaunama iš Ramano sklaidos, kuri pasireiškia, kai fotonai su medžiaga sąveikauja netampriai. Tokiu atveju medžiagos atomo išspinduliuoto fotono dažnis ir energija skiriasi nuo pradinio atomo sužadinusio fotono. Dėl šios sklaidos išsklaidytos šviesos dažnis pakinta. Ramano sklaida skirstoma į stoksinę (atomo išspinduliuoto fotono energija ir dažnis yra mažesni, nei pradinio fotono) ir antistoksinę (atomo išspinduliuoto fotono energija ir dažnis yra didesni, nei pradinio fotono). Medžiagos Ramano spektre aptinkamos stoksinės ir antistoksinės linijos suteikia informacijos apie medžiagos struktūrą ir vyraujančius cheminius ryšius tarp atomų. Stoksinės linijos paprastai yra intensyvesnės už antistoksinės, todėl dažniausiai analizei naudojamos tik jos [55]. Šviesos sklaidos reiškiniai schematiškai iliustruoti 23 pav., o Ramano spektruose matomos Reilėjaus, stoksinės ir antistoksinės linijos – 24 pav.

Tiriant medžiagą Ramano spektroskopu, bandinys apšviečiamas lazerio spinduliu, o jo išsklaidyta šviesa sufokusuojama optiniais lęšiais ir nukreipiama į spektrometrą. Jame specialiais filtrais nufiltruojama Reilėjaus sklaidos šviesa, o likusi Ramano sklaidos šviesa išskleidžiama per difrakcinę gardelę ir nukreipiama į detektorių. Lazerio spindulio dažnio pokyčiai perskaiciuojami į Ramano poslinkį (banginio skaičiaus vertes), matuojamą cm^{-1} . Taip gaunamas Ramano spektras, kuriame matomos specifinius molekulių ryšius žyminčios smailės, iš kurių padėčių, intensyvumo, formos ir puspločio gaunama informacijos apie tiriamos medžiagos sudėtį ir struktūrą [55].



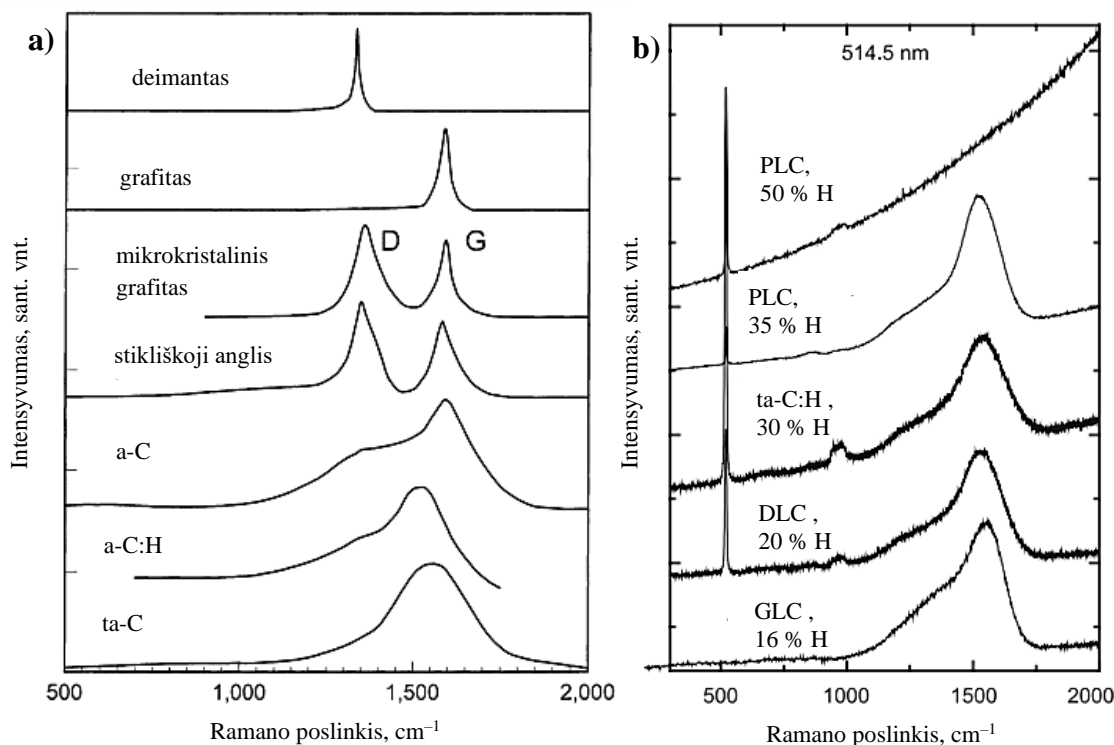
23 pav. Šviesos sklaidos reiškiniai [56]



24 pav. Ramano spektre randamos Reilėjaus, stoksinės ir antistoksinės linijos [57]

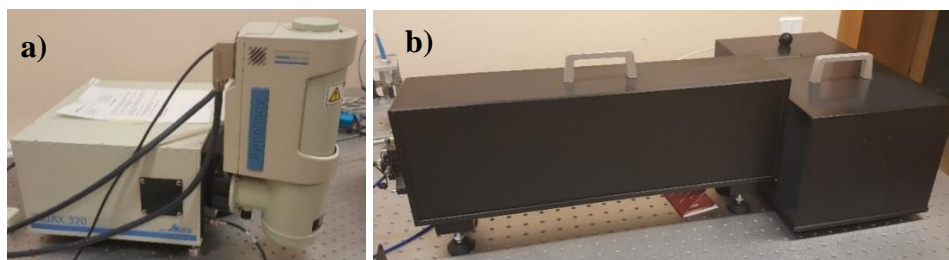
Ramano spektroskopija yra vienas svarbiausių amorfinių anglies dangų tyrimo metodų, leidžiančių įvertinti sp^3 ir sp^2 ryšių santykį dangoje. Įvairių anglies darinių tipiniai Ramano spektrai pateikti 25 pav. Deimanto Ramano spektre randama specifinė smailė ties 1332 cm^{-1} . Tuo tarpu kristalinio grafito spektre matoma charakteringa smailė ties 1580 cm^{-1} , vadinama G smaile. Ji atsiranda dėl sp^2 ryšių vibracijų aromatiniuose žieduose ir anglies grandinėse. Netvarkingos struktūros mikrokristaliniam grafitui dar būdinga charakteringa smailė ties 1350 cm^{-1} , vadinama D smaile. Ji atsiranda dėl sp^2 ryšiais sujungtų anglies atomų deformacinių virpesių aromatiniuose žieduose ir charakterizuoja grafito struktūrinius defektus. Taigi, G smailė charakterizuoja grafitinę anglį, o D smailė – jos struktūros netvarkingumą. Amorfinėse anglies dangose randamos abi šios smailės. Jų padėtys, pusplėčiai ir plotų intensyvumų santykis I_D/I_G leidžia įvertinti, kokie anglies ryšiai dominuoja dangoje. Dažniausiai amorfinių anglies dangų Ramano spektroskopija atliekama, naudojant žalios spalvos 532 nm bangos ilgio lazerį, o spektrai analizuojami $1000\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$ ribose, tačiau ribos gali būti keičiamos. Spektro smailės aproksimuojamos Gauso arba Lorencio gaubtinėmis. Yra žinoma, kad I_D/I_G santykis mažėja, didėjant sp^3/sp^2 ryšių santykiui dangoje. Taigi, kuo I_D/I_G santykis yra didesnis, tuo grafitiškesnė anglies danga. I_D/I_G santykis didėja, kai dangoje didėja sp^2 ryšiais susijungusios anglies klasteriai, jei klasterio dydis mažesnis už 2 nm . Tačiau jei klasterio dydis didesnis už 2 nm , didėjant sp^2 tipo anglies klasteriams, I_D/I_G santykis mažėja. G smailės padėtis slenkasi į mažesnių Ramano poslinkio verčių pusę, kai sp^3/sp^2 ryšių santykis ir sp^2 tipo anglies klasteriai didėja. G smailės

pusplotis didėja, didėjant sp^3 ryšių kiekiui dangoje, kai sp^3 ryšių dangoje yra mažai. Kai dangoje sp^3 ryšių daug, didėjant jų kiekiui, G smailė siaureja. Taip pat G ir D smailių plėtėjimas rodo, kad dangos struktūra tampa netvarkingesne [7].



25 pav. a) – įvairių anglies darinių Ramano spektrai [7], b) – įvairių tipų amorfinių anglies dangų Ramano spektrai [58]

Šiame darbe amorfinėms anglies dangoms ant silicio ir medicinoje naudojamų medžiagų paviršių tirti buvo naudojamas „Horiba Jobin Yvon“ firmos „TRIAX 320“ modelio spektrometras su azotu aušinamu „Symphony“ detektoriumi (žr. 26 pav. a). Ramano sklaidos sužadinimas buvo atliekamas Ramano kameroje (žr. 26 pav. b), naudojant „Spectra Physics“ firmos 532 nm bangos ilgio (žalios šviesos) Nd:YAG lazerį, kurio spindulio skersmuo siekia 0,15 nm. Naudotos sistemos matavimo tikslumas siekia 10^{-5} cm^{-1} . Prieš pradėdant matavimus, sistema buvo sukalibruota, naudojant gryno silicio bandinį. Buvo tiriami visi amorfinių anglies dangų bandiniai ir grynos medžiagos palyginimui. Matavimo metu spektrometro plyšio plotis buvo 0,15 nm, o išlaikymo laikas buvo parinktas individualiai kiekvienai medžiagai. Išlaikymo laikas tiriant silicio, stiklo, nerūdijančio plieno ir PET bandinius buvo 120 s, PEEK – 10 s, PCL – 2 s. Visi matavimai buvo atliekami 100–2000 cm^{-1} Ramano poslinkio intervale. Gauti Ramano spektrai buvo analizuojami kompiuterine programa „OriginPro 8.5“. Smailių aproksimacijai buvo naudojamos Gauso gaubtinės.



26 pav. Ramano spektroskopijos įranga: a) – „TRIAX 320“ spektrometras su „Symphony“ detektoriumi, b) – Ramano kamera

2.5. Ultravioletinių spindulių ir regimosios šviesos spektroskopija

Ultravioletinių spindulių ir regimosios šviesos (UV-RŠ) spektroskopija – spektroskopinis medžiagų analizės metodas, paremtas medžiagos sąveikos su elektromagnetinių bangų spinduliuote analize. Tyrimo metu matuojama medžiagos optinė sugertis, pralaidumas ar atspindys UV-RŠ bangos ilgių (200–800 nm) intervale. Optinė sugertis ir pralaidumas priklauso nuo medžiagos atominės ir molekulinės sudėties. Medžiaga yra labiau linkusi sugerti šviesos bangas, kurių energija sutampa su energija, reikalinga medžiagos molekulių elektronams sužadinti. Skirtingoms medžiagoms būdingos skirtingos sužadavimo energijos, todėl optinės sugerties ir pralaidumo spektrai leidžia identifikuoti tiriamą medžiagą [47].

UV-RŠ spektrofotometras sudarytas iš šviesos šaltinio, kurio spinduliuojama šviesa nukreipiama pro kiuvetę ar bandinio laikiklį, difrakcinės gardelės ar prizmės, kuri atskiria skirtingų bangos ilgių šviesą, ir detektoriaus. Spektrofotometras matuoja optinį pralaidumą T , kuris lygus pro tiriamą bandinį praėjusios šviesos intensyvumo (I) ir pradinės į bandinį kritusios šviesos intensyvumo (I_0) santykiui (I/I_0). Pralaidumas paprastai matuojamas procentais ir pateikiamas kaip šviesos bangos ilgio funkcija. Optinis tankis A (kuris dažnai vadinamas optine sugertimi) yra optiniam pralaidumui atvirkščias parametras, nusakantis, kaip stipriai medžiaga sugeria skirtingų bangos ilgių šviesą. Optinį tankį galima apskaičiuoti iš pralaidumo pagal (3) formulę [47]:

$$A = -\log (\%T/100\%) \quad (3)$$

čia T – optinis pralaidumas.

Šiame darbe buvo naudojamas „Ocean Optics“ firmos „USB4000“ modelio spektrofotometras su volframinio šviesos šaltiniu (žr. 27 pav.), galintis matuoti optinę sugertį ir pralaidumą 200–1100 nm bangos ilgių intervale. Spektrofotometro optinė skiriamoji geba siekia 0,1–10 nm. Tiksli spektrofotometro naudojimo instrukcija yra pateikta internete [59]. Spektrofotometras buvo valdomas kompiuterine programa „SpectraSuite“. Matavimo metu integravimo laikas buvo 13 ms. Šiuo metodu buvo tiriami amorfinių anglies dangų ant PET ir stiklo bandiniai. Kiti bandiniai tiriami nebuvo, nes jie yra neskaidrūs. Buvo matuojami optinio pralaidumo spektrai, o optinio tankio spektrai vėliau buvo apskaičiuoti, naudojant (3) formulę. Taip pat buvo išmatuoti nedengto PET ir stiklo pralaidumo spektrai. Apšvitinus bandinius ultravioletinių spindulių lempa, jų pralaidumo spektrai buvo pakartotinai išmatuoti.



27 pav. „USB4000“ spektrofotometras

2.6. Paviršiaus drėkinimo kampo matavimas ir paviršiaus energijos įvertinimas

Medžiagos paviršiaus hidrofiliškumą ar hidrofobiškumą ir paviršiaus energiją įvertinti galima, atliekant drėkinimo kampo matavimus. Vienas dažniausiai naudojamų drėkinimo kampo įvertinimo metodų yra statinio skysčio lašo drėkinimo kampo matavimas. Matavimo principas iliustruotas 28 pav. a). Matavimui naudojami skysčiai, kurių paviršiaus įtempio vertės yra žinomos. Paviršiaus įtempis ir paviršiaus energija yra ekvivalentūs dydžiai, matuojami mN/m arba mJ/m². Vertikaliai užlašinus nedidelį skysčio lašą ant tiriamos medžiagos paviršiaus, lašas fotografuojamas, o drėkinimo kampas išmatuojamas kompiuterine programa arba goniometru. Kuo mažesnis drėkinimo kampas, tuo geriau drėkinamas paviršius ir tuo jis hidrofiliškesnis. Paviršius laikomas hidrofobiniu, kai jo drėkinimo kampas didesnis už 90°, o hidrofiliiniu – kai drėkinimo kampas mažesnis už 90°. Didėjant paviršiaus hidrofiliškumui, didėja jo energija. Žinant drėkinimo kampą ir matavimui naudoto skysčio paviršiaus įtempį, galima apskaičiuoti tiriamos kietos medžiagos paviršiaus energiją [47]. Yra įvairių paviršiaus energijos skaičiavimo modelių. Vienas dažniausiai naudojamų modelių yra paremtas dviejų komponentų Owens'o ir Wendt'o teorija. Jos pagrindas yra Jungo (*Young*) lygtis, pateikiama (4) formulėje [60]:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad (4)$$

čia γ_{SG} – kietos medžiagos-oro sąlyčio paviršiaus energija; γ_{SL} – kietos medžiagos-skysčio sąlyčio paviršiaus energija; γ_{LG} – skysčio-oro sąlyčio paviršiaus energija; θ – drėkinimo kampas.

Owens'as ir Wendt'as pasiūlė paviršiaus energiją skaičiuoti, skysčio ir kietos medžiagos paviršiaus energiją dalinant į dvi dedamąsias: polinę (P) ir dispersinę (D). Polinė dedamoji yra polinės, vandenilinės, induktyviosios ir rūgštinės-bazinės sąveikų suma, o dispersinė dedamoji susijusi su Van der Valso ir kitomis sąveikomis. Skysčio paviršiaus energija skaičiuojama pagal (5) formulę [60]:

$$\gamma_L = \gamma_L^P + \gamma_L^D \quad (5)$$

čia γ_L – skysčio paviršiaus energija; γ_L^P – skysčio paviršiaus energijos polinė dedamoji; γ_L^D – skysčio paviršiaus energijos dispersinė dedamoji.

Kietos medžiagos paviršiaus energija skaičiuojama pagal (6) formulę [60]:

$$\gamma_S = \gamma_S^P + \gamma_S^D \quad (6)$$

čia γ_S – kietos medžiagos paviršiaus energija; γ_S^P – kietos medžiagos paviršiaus energijos polinė dedamoji; γ_S^D – kietos medžiagos paviršiaus energijos dispersinė dedamoji.

Sujungę šią teoriją ir Jungo lygtį, Owens'as ir Wendt'as kietos medžiagos paviršiaus energijai skaičiuoti pasiūlė (7) lygtį [60]:

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^D} \sqrt{\gamma_L^D} + 2\sqrt{\gamma_S^P} \sqrt{\gamma_L^P} \quad (7)$$

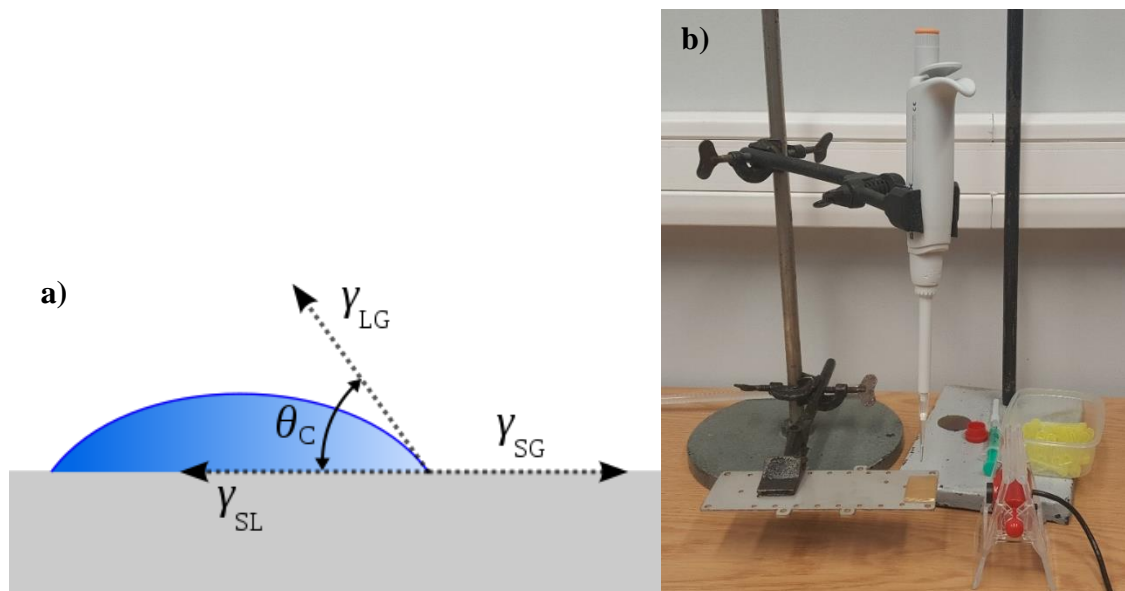
čia γ_L – skysčio paviršiaus energija; θ – drėkinimo kampas; γ_S^D – kietos medžiagos paviršiaus energijos dispersinė dedamoji; γ_L^D – skysčio paviršiaus energijos dispersinė dedamoji; γ_L^P – skysčio paviršiaus energijos polinė dedamoji; γ_S^P – kietos medžiagos paviršiaus energijos polinė dedamoji.

Skaičiavimo patogumui lygtį galima perrašyti tiesine forma ($y = ax + b$). Tokiu atveju naudojama (8) formulė [60]:

$$\frac{\gamma_L(1+\cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_L^D}} = \sqrt{\gamma_S^P} \sqrt{\frac{\gamma_L^P}{\gamma_L^D}} + \sqrt{\gamma_S^D} \quad (8)$$

Naudojantis (8) formule, galima apskaičiuoti kietos medžiagos paviršiaus energijos polinę dedamąją γ_S^P ir dispersinę dedamąją γ_S^D . Jas sudėjus pagal (6) formulę, gaunama pilnoji paviršiaus energija γ_S . Skaičiuojant paviršiaus energiją pagal šį modelį, drėkinimo kampo matavimai turi būti atliekami, naudojant du skirtingus skysčius – polinį ir nepolinį. Turi būti žinomos abiejų skysčių γ_L , γ_L^P ir γ_L^D vertės [60].

Šiame darbe drėkinimo kampo matavimai buvo atliekami, naudojant 28 pav. b) pateiktą matavimo standą. Matavimai buvo atliekami kambario temperatūroje (20 °C). Matavimams atlikti buvo naudojamas distiliuotas vanduo ir alyvuogių aliejus. Distiliuoto vandens paviršiaus energijos vertės: $\gamma_L - 72,8$ mN/m, $\gamma_L^P - 51,0$ mN/m, $\gamma_L^D - 21,8$ mN/m [60]. Alyvuogių aliejaus paviršiaus energijos vertės: $\gamma_L - 33,0$ mN/m, $\gamma_L^P - 0,1$ mN/m, $\gamma_L^D - 32,9$ mN/m [61]. Buvo tiriami amorfinių anglies dangų ant nerūdijančio plieno, PEEK, PET, PCL ir stiklo bandiniai. 4PCL, 1P, 2P, 3P ir 4P bandiniai tiriami nebuvo, nes dangos ant jų paviršių buvo sutrūkinėjusios arba nusilupusios. Bandiniai buvo dedami ant padėklo, įtvirtinto prieš USB mikrokamerą, sujungta su kompiuteriu. Virš bandinio įtvirtinta pipetė su reguliuojamu lašo tūriu skysčiai buvo lašinami ant bandinių paviršiaus. Lašo tūris buvo 50 μ l. Užlašinti lašai buvo fotografuojami mikrokamera, o drėkinimo kampas buvo matuojamas kompiuterine programa „ImageJ“, kuri kampą matuoja 0,001 tikslumu. Kiekvienas bandinys buvo tiriamas penkis kartus. Rezultatuose pateikiami penkių matavimų vidurkiai su standartiniais nuokrypiais. Apšvitinus bandinius ultravioletinių spindulių lempa, matavimai buvo pakartoti. Bandinių paviršiaus energijos vertės buvo skaičiuojamos pagal anksčiau aprašytą modelį.



28 pav. a) – drėkinimo kampo matavimo principas [62], b) – drėkinimo kampo matavimams atlikti naudotas standas

3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

3.1. Amorfinių anglies dangų ant silicio tyrimų elipsometrijos ir Ramano spektroskopijos metodais rezultatai

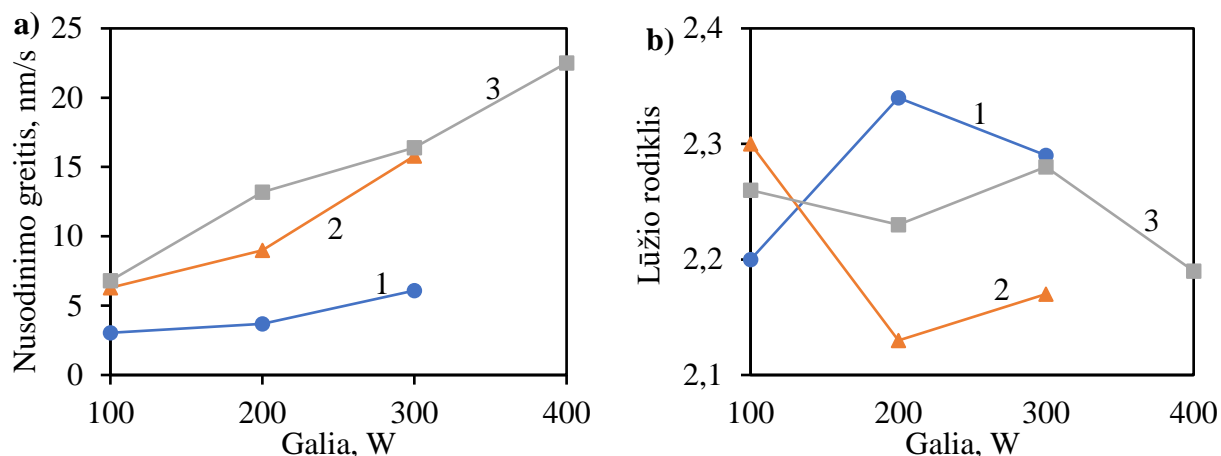
Ant visų silicio bandinių buvo gautos vientisos, lygios, rudos-juodos spalvos amorfinės anglies dangos be aiškiai matomų defektų. Pabandžius įbrėžti dangas adata, jos nesusibraižė ir nepradėjo luptis nuo paviršiaus. Tai leido manyti, kad buvo gautos dideliu kietumu pasižyminčios DLC dangos. 5 lentelėje pateikti elipsometru išmatuoti gautų dangų storiai ir optiniai parametrai.

5 lentelė. Amorfinių anglies dangų ant silicio storiai ir optiniai parametrai

| Bandinio nr. | Dangos storis, nm | Lūžio rodiklis | Ekstinkcijos koeficientas |
|--------------|-------------------|----------------|---------------------------|
| 1Si | 92 | 2,20 | 0,310 |
| 2Si | 111 | 2,34 | 0,018 |
| 3Si | 183 | 2,29 | 0,143 |
| 4Si | 95 | 2,30 | 0,012 |
| 5Si | 135 | 2,13 | 0,387 |
| 6Si | 158 | 2,17 | 0,228 |
| 7Si | 102 | 2,26 | 0,062 |
| 8Si | 171 | 2,23 | 0,121 |
| 9Si | 246 | 2,28 | 0,083 |
| 10Si | 338 | 2,19 | 0,213 |

Iš 5 lentelės duomenų matyti, kad ant visų bandinių buvo gautos ganėtinai plonos anglies dangos. Dangų storis didėjo, didėjant acetileno dujų srautui ir išlydžio galiai. Tai rodo, kad didėjant galiai ir darbinių dujų srautui, dangų nusodinimo greitis didėja (žr. 29 pav. a). Tokias tendencijas nustatė ir kiti autoriai [63, 64]. Dangų nusodinimo greitis didėja, nes esant didesnei galiai ir darbinių dujų srautui, dujų molekulių darbinėje kameroje yra daugiau ir joms suteikiama didesnė energija, todėl jos greičiau skyla ir jonizuojasi. Dėl to susidaro daugiau jonų ir laisvųjų radikalų, kurie gali formuoti dangą, ir dangos augimo greitis padidėja.

Visų gautų dangų lūžio rodiklis buvo didesnis už 2,1, o ekstinkcijos koeficientas – mažesnis už 0,4. Literatūroje pateikta informacija (žr. 4 lentelę) teigia, kad tokios lūžio rodiklio vertės būdingos DLC ir ta-C:H dangoms. Tačiau ta-C:H dangoms būdingos už 0,3 didesnės ekstinkcijos koeficiento vertės, todėl labiau tikėtina, kad buvo gautos DLC dangos. Iš 5 lentelės duomenų matyti, kad dangų ekstinkcijos koeficientai mažėjo, didėjant jų lūžio rodikliams. M. Hiratsuka'os ir kitų [54] teigimu, tai rodo sp^3 ryšių kiekio dangoje didėjimą. Danga su didžiausiu lūžio rodikliu (2,34) buvo gauta, esant 200 W galiai ir 11,7 cm^3/min srautui. Tuo tarpu mažiausiu lūžio rodikliu (2,13) pasižymėjo danga, kuri buvo nusodinta, esant 200 W galiai ir 22,8 cm^3/min srautui. Iš 29 pav. b) matyti, kad nėra aiškios priklausomybės tarp dangos lūžio rodiklio ir išlydžio galios bei acetileno srauto. Dangų, gautų naudojant 22,8 cm^3/min acetileno srautą, lūžio rodikliai vidutiniškai buvo mažesni, nei dangų, gautų naudojant 11,7 cm^3/min ir 45,6 cm^3/min srautus. Vidutiniškai didžiausiomis lūžio rodiklio vertėmis pasižymėjo dangos, kurio buvo nusodintos, naudojant 11,7 cm^3/min acetileno srautą. Tai leidžia matyti, kad šios dangos buvo deimantiškiausios.



29 pav. Amorfinių anglies dangų nusodinimo greičio ir lūžio rodiklio priklausomybė nuo galios (1 – 11,7 cm³/min C₂H₂ srautas, 2 – 22,8 cm³/min C₂H₂ srautas, 3 – 45,6 cm³/min C₂H₂ srautas): a) – nusodinimo greičio priklausomybė nuo galios, b) – lūžio rodiklio priklausomybė nuo galios

Amorfinių anglies dangų Ramano spektrai buvo analizuojami 1000–1800 cm⁻¹ Ramano poslinkio verčių intervale. Visų bandinių spektruose buvo matomos siliciui būdingos smailės ties 518–520 cm⁻¹. Tai rodo, kad tyrimo metu buvo gautas signalas iš silicio padėklų, taigi nusodintos dangos buvo ganėtinai plonos. Visų amorfinių anglies dangų ant silicio Ramano spektruose buvo matomos charakteringos D ir G smailės. Visų dangų spektro profiliai buvo labai panašūs į 25 pav. a) pateikto a-C:H dangos Ramano spektro profilį ir 25 pav. b) pateikto DLC dangos Ramano spektro profilį. D ir G smailių padėtys, pusplotis (ΔD ir ΔG) ir plotų intensyvumų santykiai I_D/I_G pateikti 6 lentelėje. 30 pav. pateiktos G smailės padėtys, pusplotis ir I_D/I_G santykio priklausomybės nuo išlydžio galios. Visų bandinių Ramano spektrai buvo panašūs ir buvo analizuojami analogiškai, todėl 31 pav. pateikti tik keli iš jų. 31 pav. matyti, kad dangų profiliai tarpusavyje labai panašūs, todėl tikėtina, kad dangos ant visų bandinių buvo to paties tipo.

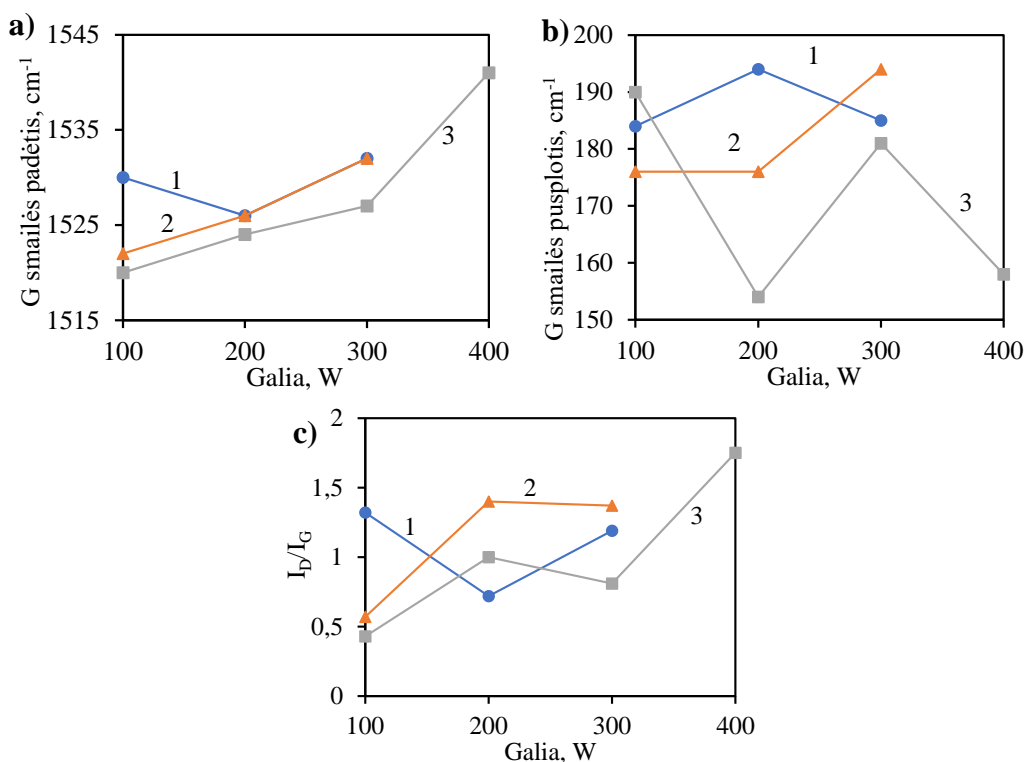
6 lentelė. Amorfinių anglies dangų ant silicio D ir G smailių parametrai

| Bandinio nr. | D, cm ⁻¹ | ΔD , cm ⁻¹ | G, cm ⁻¹ | ΔG , cm ⁻¹ | I_D/I_G |
|--------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------------------|-----------|
| 1Si | 1374 | 418 | 1530 | 184 | 1,32 |
| 2Si | 1307 | 333 | 1526 | 194 | 0,72 |
| 3Si | 1356 | 377 | 1532 | 185 | 1,19 |
| 4Si | 1325 | 262 | 1522 | 176 | 0,57 |
| 5Si | 1336 | 460 | 1526 | 176 | 1,40 |
| 6Si | 1353 | 382 | 1532 | 194 | 1,37 |
| 7Si | 1305 | 261 | 1520 | 190 | 0,43 |
| 8Si | 1329 | 390 | 1524 | 154 | 1,00 |
| 9Si | 1341 | 339 | 1527 | 181 | 0,81 |
| 10Si | 1384 | 372 | 1541 | 158 | 1,75 |

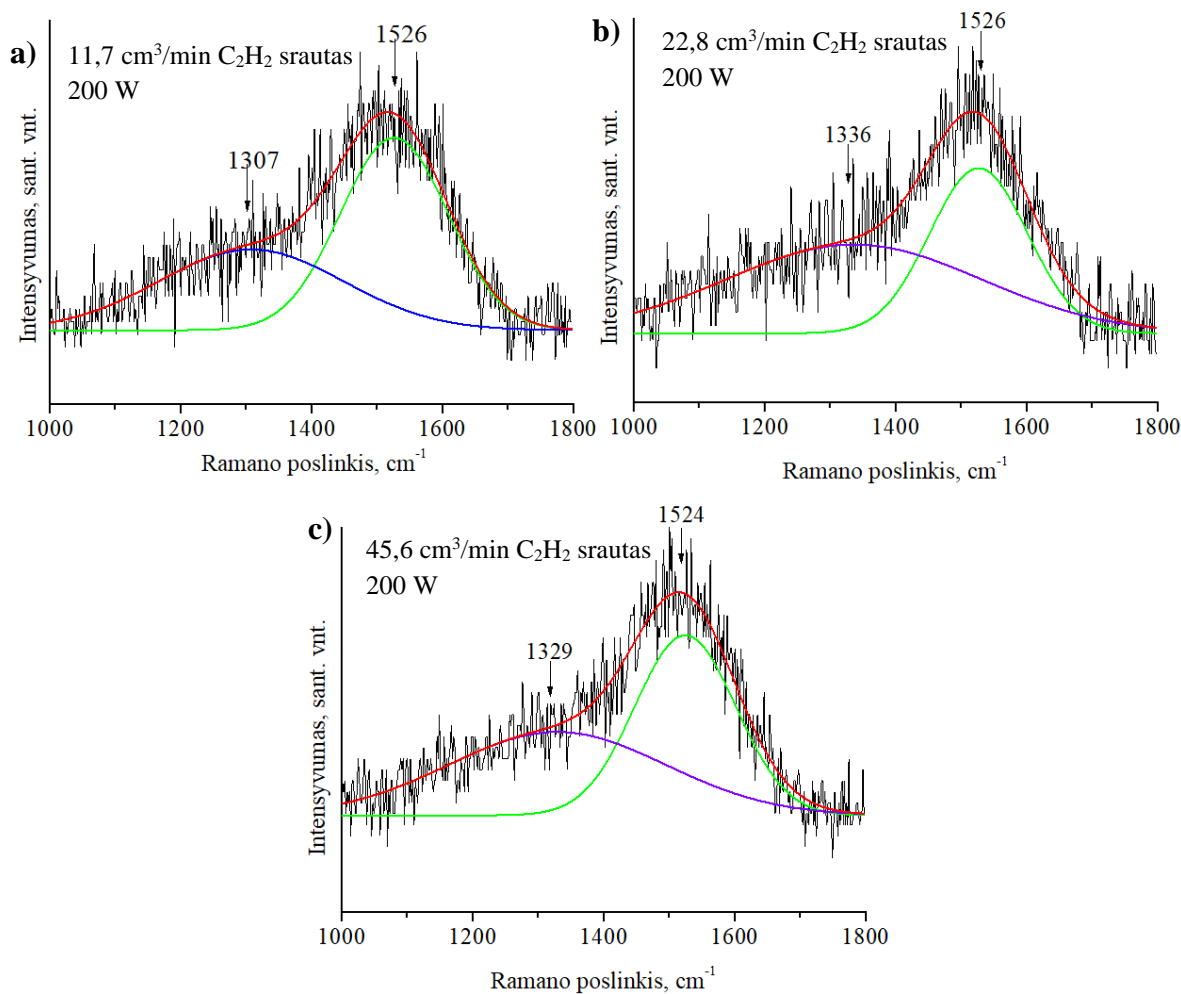
Iš 6 lentelės duomenų matyti, kad visų bandinių spektruose buvo aptiktos plačios D smailės. Tai rodo kad dangų struktūra buvo ganėtinai netvarkinga. Visų bandinių G smailės buvo stipriai (per 39–60 cm⁻¹) pasislinkusios į mažesnių verčių pusę (1520–1541 cm⁻¹), lyginant su grafitui būdinga G smaile ties 1580 cm⁻¹. Tai rodo, kad dangose buvo daug sp³ ryšių. Didelį sp³ ryšių kiekį rodo ir ganėtinai maži I_D/I_G santykiai (0,43–1,75). Visų bandinių G smailės pusplotis buvo nedidelis – 154–194 cm⁻¹.

L. J. Yu ir kitų [22] teigimu, nedidelis G smailės pusplotis ($170\text{--}180\text{ cm}^{-1}$) ir jos padėties pasislinkimas į mažesnių verčių pusę ($1525\text{--}1540\text{ cm}^{-1}$) būdingas DLC dangoms (žr. 4 pav. b). Tai leidžia manyti, kad ant visų bandinių buvo gautos DLC tipo dangos.

Iš 30 pav. a) matyti, kad didėjant išlydžio galiai nusodinimo metu, dangų G smailė slinkosi į didesnių Ramano poslinkio verčių pusę. Tai leidžia manyti, kad dangoje mažėjo sp^3 ryšių ir didėjo sp^2 ryšiais sujungtos anglies kiekis. Panašią tendenciją pastebėjo ir kiti autoriai [65]. G smailės padėtis taip pat slinkosi į didesnių verčių pusę, mažėjant acetileno dujų slėgiui, tačiau ganėtinai nežymiai. Iš 30 pav. b) matyti, kad nėra aiškios priklausomybės tarp G smailės pusplotio ir išlydžio galios bei acetileno srauto. Vidutiniškai plačiausios G smailės būdingos dangoms, nusodintoms esant $11,7\text{ cm}^3/\text{min}$ srautui, o siauriausios – dangoms, nusodintoms esant $45,6\text{ cm}^3/\text{min}$ srautui. G smailės pusplotio didėjimas rodo, kad dangos struktūra tampa netvarkingesne, mažėja tvarkingų sp^2 ryšių kiekis joje [7]. Iš 30 pav. c) matyti, kad nėra aiškios priklausomybės tarp I_D/I_G santykio ir išlydžio galios bei acetileno srauto. Dangų, nusodintų esant $11,7\text{ cm}^3/\text{min}$ acetileno srautui, I_D/I_G santykis mažiausias, kai išlydžio galia lygi 200 W . Tai leidžia manyti, kad tokia danga turi daugiausiai sp^3 ryšių. Galiai kylant, I_D/I_G santykis šiek tiek padidėja, taigi sp^3 ryšių kiekis dangoje sumažėja. Tuo tarpu dangų, nusodintų esant $22,8\text{ cm}^3/\text{min}$ ir $45,6\text{ cm}^3/\text{min}$ acetileno srautui, I_D/I_G santykiai yra linkę augti, didėjant galiai, tačiau esant 300 W galiai, šiek tiek sumažėja. Vidutiniškai mažiausiais I_D/I_G santykiais pasižymi dangos, nusodintos esant $11,7\text{ cm}^3/\text{min}$ ir $45,6\text{ cm}^3/\text{min}$ acetileno srautui. Tai leidžia manyti, kad šiose dangose daugiau sp^3 ryšių ir jos yra deimantiškesnės.



30 pav. Amorfinių anglies dangų ant silicio Ramano spektrų parametrų priklausomybė nuo galios (1 – $11,7\text{ cm}^3/\text{min}$ C_2H_2 srautas, 2 – $22,8\text{ cm}^3/\text{min}$ C_2H_2 srautas, 3 – $45,6\text{ cm}^3/\text{min}$ C_2H_2 srautas): a) – G smailės padėties priklausomybė nuo galios, b) – G smailės pusplotio priklausomybė nuo galios, c) – I_D/I_G santykio priklausomybė nuo galios

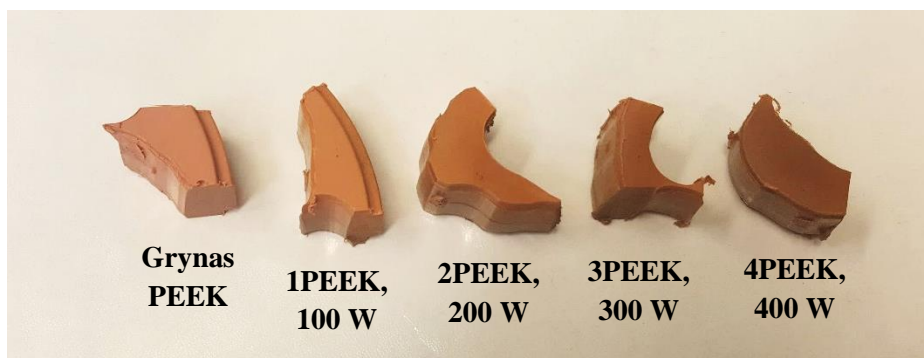


31 pav. Amorfinių anglies dangų ant silicio Ramano spektrai: a) – 2Si bandinio spektras, b) – 5Si bandinio spektras, c) – 8Si bandinio spektras

Nedideli I_D/I_G santykiai ir G smailių pasislinkimas į mažesnių Ramano poslinkio verčių pusę leidžia manyti, kad ant visų silicio bandinių buvo nusodintos DLC tipo dangos su daug sp^3 ryšių ir nedideliais tvarkingos struktūros grafitinės anglies kiekiais. Tai sutampa su elipsometrinių matavimų rezultatais. Palyginus elipsometrinių matavimų ir Ramano spektrų analizės metu pastebėtas tendencijas, galima teigti, kad labiausiai tikėtina, jog deimantiškiausios dangos buvo gautos, nusodinimą atliekant $11,7 \text{ cm}^3/\text{min}$ acetileno dujų sraute. Todėl amorfinės anglies dangas ant medicinoje naudojamų medžiagų paviršių buvo nuspręsta nusodinti, naudojant $11,7 \text{ cm}^3/\text{min}$ acetileno dujų srautą ir 100–400 W išlydžio galią.

3.2. Amorfinių anglies dangų ant polieterio eterio ketono tyrimų rezultatai

32 pav. pateikta PEEK bandinių nuotrauka. Ant visų bandinių buvo gautos kietos, lygios, rudos spalvos amorfinės anglies dangos be aiškiai matomų struktūrinių defektų. Didėjant išlydžio galiai, dangos spalva tamsėjo. Iš to galima daryti prielaidą, kad didėjant galiai, dangų storis didėjo. Pabandžius dangas įbrėžti adata, jos nesusibraižė ir neatšoko nuo paviršiaus. Tai leidžia manyti, kad buvo gautos kietos DLC dangos.



32 pav. Gryno PEEK ir amorfinėmis anglies dangomis padengto PEEK bandiniai

7 lentelėje pateikti dangų ant PEEK elipsometriniai matavimai. Iš gautų duomenų matyti, kad buvo gautos ganėtinai plonos dangos ir jų storis didėjo, didėjant išlydžio galiai. Visų dangų lūžio rodiklis buvo didesnis už 2,2, o ekstinkcijos koeficiento vertės buvo nedidelės. Remiantis literatūroje pateikta informacija (žr. 4 lentelę), galima teigti, kad visos keturios dangos buvo DLC tipo. 2PEEK bandinio danga taip pat galėjo būti ta-C:H tipo. Didžiausiu lūžio rodikliu (2,38) ir mažiausiu ekstinkcijos koeficientu (0,055) pasižymėjo danga, kuri buvo nusodinta, esant 100 W galiai. Tuo tarpu mažiausias lūžio rodiklis (2,21) ir didžiausias ekstinkcijos koeficientas (0,345) buvo būdingas dangai, kuri buvo nusodinta, esant 200 W galiai.

7 lentelė. Amorfinių anglies dangų ant PEEK storiai ir optiniai parametrai

| Bandinio nr. | Dangos storis, nm | Lūžio rodiklis | Ekstinkcijos koeficientas |
|--------------|-------------------|----------------|---------------------------|
| 1PEEK | 109 | 2,38 | 0,055 |
| 2PEEK | 168 | 2,21 | 0,345 |
| 3PEEK | 238 | 2,33 | 0,108 |
| 4PEEK | 344 | 2,26 | 0,170 |

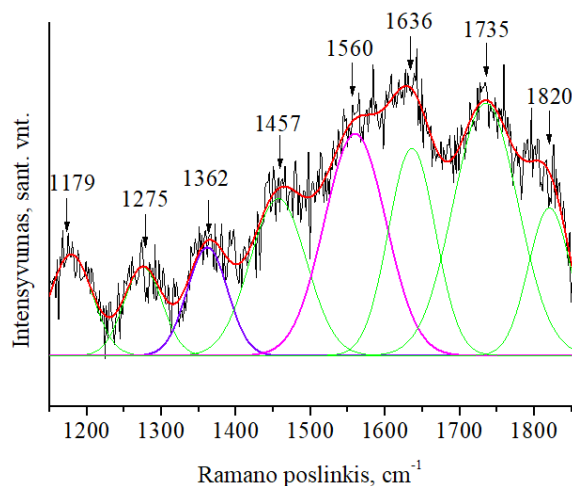
PEEK bandinių Ramano spektrai buvo analizuojami 1150–1850 cm^{-1} Ramano poslinkio verčių intervale. Buvo pastebėta, kad visų bandinių, taip pat ir gryno PEEK, Ramano spektrai kilo aukštyn. B. Marchon'o ir kitų [66] teigimu, Ramano spektro kilimas aukštyn būdingas polimerinėms medžiagoms, kuriose yra daugiau nei 34 % vandenilio. Jį sukelia dėl vandenilio ryšių atsirandantis fotoluminescencinis fonas. Kuo daugiau medžiagoje vandenilio, tuo didesnis spektro kilimo kampas. Analizuojant spektrus, buvo pastebėta, kad anglies dangomis padengtų PEEK bandinių spektrų kilimas buvo ne toks intensyvus, kaip gryno PEEK, taigi anglies dangos sumažino vandenilio kiekį bandinių paviršiuje. Tačiau spektrų kilimas vis tiek buvo matomas, ir labiausiai tikėtina, kad jį sukėlė iš paties polimero gautas signalas, nes nusodintos dangos buvo ganėtinai plonos. Analizuojant spektrus, jie buvo išlyginti, naudojant programos „OriginPro 8.5“ funkcijas. Gryno PEEK Ramano spektras pateiktas 33 pav., o amorfinių anglies dangų ant PEEK Ramano spektrai – 34 pav. Bandinių D ir G smaيليų parametrai pateikti 8 lentelėje. Gryno PEEK Ramano spektre buvo matomos D ir G smailės ties atitinkamai 1362 cm^{-1} ir 1560 cm^{-1} . Be šių smaيليų, dar buvo aptiktos smailės ties 1179, 1275, 1457, 1636, 1735 ir 1820 cm^{-1} . Šios smailės tikriausiai atsiranda dėl PEEK struktūroje esančių įvairių anglies ryšių (pavyzdžiui, smailės ties 1735 ir 1820 cm^{-1} gali būti priskiriamos C=O ryšių vibracijoms, smailė ties 1636 cm^{-1} – C=C ryšių vibracijoms, smailė ties 1457 cm^{-1} – transpoliacetileno grupės ryšių vibracijoms, smailė ties 1275 cm^{-1} – alifatinių anglies grandinių ryšių vibracijoms, smailė ties 1179 cm^{-1} – C–O–C ryšių vibracijoms). Daugiausiai informacijos apie

amorfinių anglies dangų struktūrą suteikia D ir G smailės, todėl tik jos buvo nagrinėjamos plačiau. Visi spektrai buvo analizuojami analogiškai, todėl galima lyginti, kaip amorfinės anglies dangos pakeitė PEEK Ramano spektro D ir G smailes.

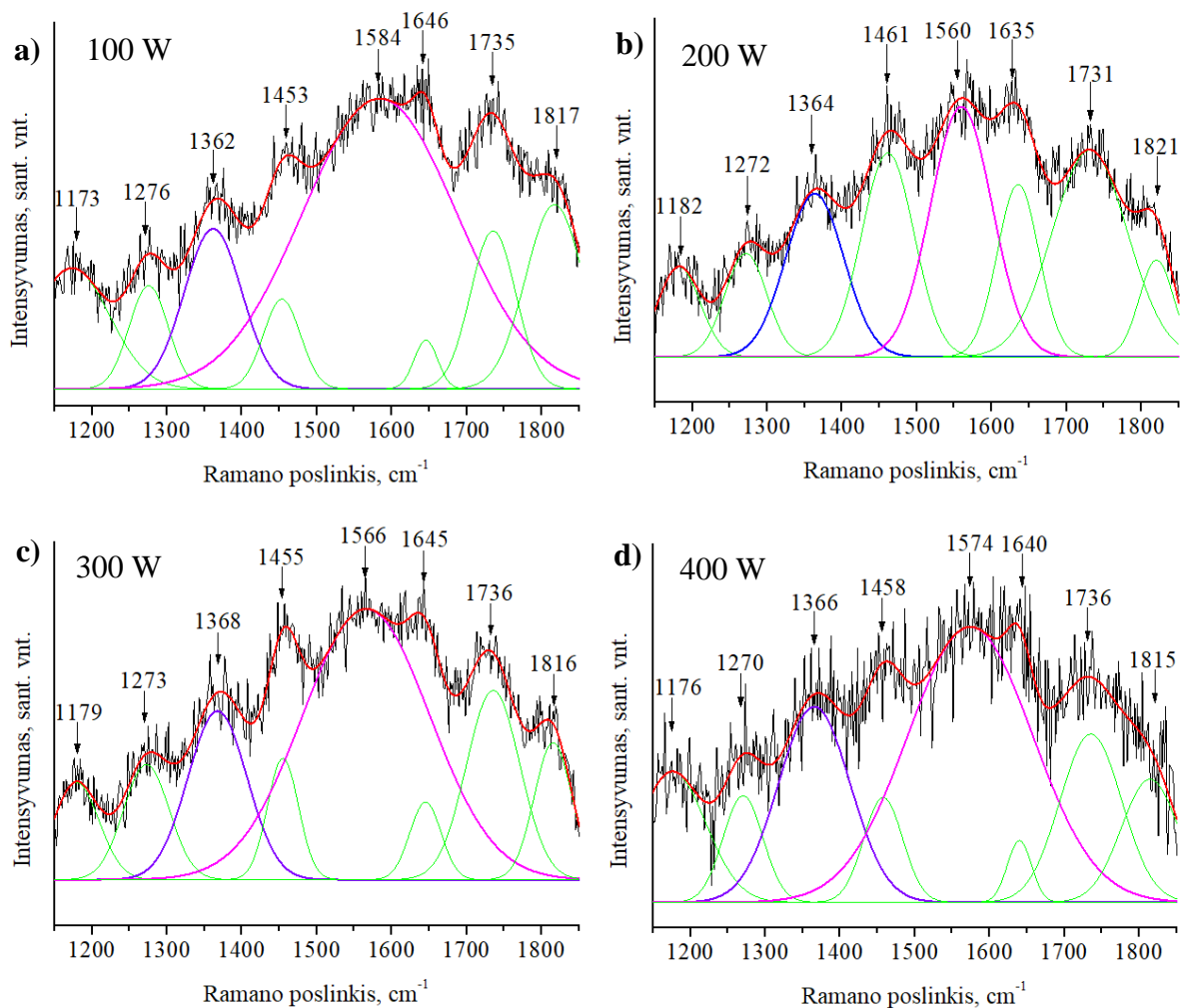
8 lentelė. PEEK bandinių D ir G smailių parametrai

| Bandinio nr. | D, cm^{-1} | ΔD , cm^{-1} | G, cm^{-1} | ΔG , cm^{-1} | I_D/I_G |
|--------------|---------------------|-------------------------------------|---------------------|-------------------------------------|-----------|
| Grynas PEEK | 1362 | 64 | 1560 | 97 | 0,32 |
| 1PEEK | 1362 | 91 | 1584 | 242 | 0,21 |
| 2PEEK | 1364 | 92 | 1560 | 97 | 0,62 |
| 3PEEK | 1368 | 93 | 1566 | 200 | 0,29 |
| 4PEEK | 1366 | 113 | 1574 | 197 | 0,41 |

Iš 8 lentelėje pateiktų duomenų ir 33 pav. bei 34 pav. pateiktų spektrų matyti, kad ant PEEK nusodintos amorfinės anglies dangos sukelia ryškų D ir G smailių intensyvumo (lyginant su kitomis smailėmis) ir pusplotių padidėjimą. Tai rodo, kad polimero paviršiuje susiformavo netvarkingos amorfinės anglies struktūros. Didėjant išlydzio galiai, D smailė šiek tiek pasislenka į didesnių verčių pusę, o jos pusplotis padidėja 27–49 cm^{-1} . Visos dangos, išskyrus 2PEEK bandinio (kuris buvo dengiamas, esant 200 W galiai), stipriai padidina G smailės pusplotį ir perstumia ją į didesnių Ramano poslinkio verčių pusę. G smailės pasislinkimas į didesnių verčių pusę rodo, kad paviršiuje mažėja sp^3 ryšių. Ryškiausią G smailės padėties ir pusplotio pokytį sukėlė 1PEEK bandinio danga, kuri buvo nusodinta, esant 100 W galiai. Ji taip pat labiausiai sumažino I_D/I_G santykį. Taip pat I_D/I_G santykį šiek tiek sumažino 3PEEK bandinio danga, o 2PEEK ir 4PEEK bandinių dangos, nusodintos esant atitinkamai 200 W ir 400 W galiai, I_D/I_G santykį padidino. Tačiau visų dangų I_D/I_G santykis buvo mažesnis už 1, o tai rodo, kad dangose buvo daug sp^3 anglies ryšių. Nedidelės I_D/I_G santykio vertės ir padidėję D ir G smailių pusplotiai leidžia manyti, kad PEEK paviršiuje buvo suformuotos netvarkingos struktūros anglies dangos su vyraujančiais sp^3 ryšiais. Šie rezultatai sutampa su elipsometrinių matavimų rezultatais – visoms dangoms buvo būdingas didelis lūžio rodiklis ir mažas ekstinkcijos koeficientas, o tokie optiniai parametrai būdingi dangoms, kuriose dominuoja sp^3 ryšiai. Tikėtina, kad deimantiškiausia danga buvo esant 100 W galiai nusodinta 1PEEK bandinio danga, nes jos I_D/I_G santykis ir ekstinkcijos koeficientas buvo mažiausi, o lūžio rodiklis – didžiausias. Tuo tarpu 2PEEK bandinio dangoje sp^3 ryšių tikriausiai buvo mažiausiai, nes jos I_D/I_G santykis ir ekstinkcijos koeficientas buvo didžiausi, o lūžio rodiklis – mažiausias.



33 pav. Gryno PEEK Ramano spektras

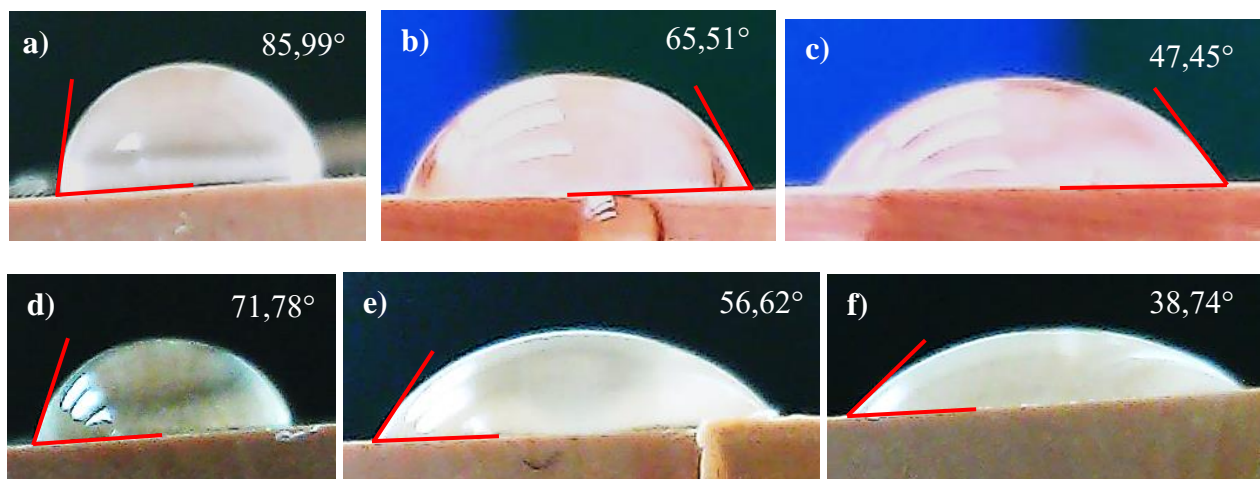


34 pav. Amorfinių anglies dangų ant PEEK Ramano spektrai: a) – 1PEEK bandinio spektras, b) – 2PEEK bandinio spektras, c) – 3PEEK bandinio spektras, d) – 4PEEK bandinio spektras

PEEK bandinių drėkinimo kampo matavimų rezultatai pateikti 9 lentelėje. Visi matavimai buvo atliekami analogiškai, todėl 35 pav. pateikiamos tik kelių bandinių drėkinimo kampo nuotraukos.

9 lentelė. PEEK bandinių drėkinimo kampo matavimai

| Bandinio nr. | Prieš apšvitinimą UV lempa | | | Po apšvitinimo UV lempa | | |
|--------------|-----------------------------|------------------------------|--|-----------------------------|------------------------------|--|
| | Vandens drėkinimo kampas, ° | Aliejaus drėkinimo kampas, ° | Paviršiaus energija, mJ/m ² | Vandens drėkinimo kampas, ° | Aliejaus drėkinimo kampas, ° | Paviršiaus energija, mJ/m ² |
| Grynas PEEK | 85,68 ± 3,25 | 22,57 ± 1,56 | 33,18 | 71,52 ± 2,43 | 20,46 ± 1,79 | 39,26 |
| 1PEEK | 65,71 ± 2,94 | 18,35 ± 1,52 | 42,61 | 56,43 ± 1,91 | 17,99 ± 1,93 | 48,24 |
| 2PEEK | 47,72 ± 2,16 | 10,37 ± 2,04 | 54,25 | 38,54 ± 3,02 | 9,12 ± 2,07 | 60,04 |
| 3PEEK | 58,36 ± 3,01 | 17,63 ± 1,87 | 47,06 | 52,57 ± 2,46 | 15,49 ± 1,72 | 50,88 |
| 4PEEK | 50,46 ± 2,25 | 13,59 ± 2,16 | 52,34 | 44,48 ± 2,58 | 11,78 ± 1,43 | 56,26 |



35 pav. PEEK bandinių drėkinimo kampai (skystis – distiliuotas vanduo): a) – grynas PEEK, b) – 1PEEK, c) – 2PEEK, d) – grynas PEEK po apšvitinimo, e) – 1PEEK po apšvitinimo, f) – 2PEEK po apšvitinimo

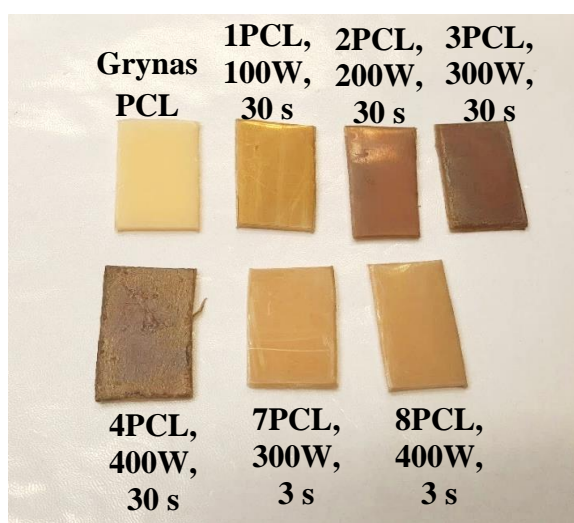
Iš 9 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad grynam PEEK būdingas ganėtinai didelis drėkinimo kampas ir maža paviršiaus energija. Visos nusodintos amorfinės anglies dangos ganėtinai efektyviai sumažino tiek vandens, tiek aliejaus drėkinimo kampą ant PEEK paviršiaus – vandens drėkinimo kampas sumažėjo 19,97–37,96°, o aliejaus – 4,22–12,2°. Panašius rezultatus gavo H. Wang’as ir kiti [31]. PEEK paviršiaus energiją dangos padidino 9,43–21,07 mJ/m². Labiausiai paviršiaus hidrofiliškumą ir energiją padidino 2PEEK danga, kuri buvo nusodinta, esant 200 W galiai, o mažiausiai – 1PEEK danga, kuri buvo nusodinta, esant 100 W galiai. Atsižvelgus į elipsometrijos ir Ramano spektroskopijos metodais gautus rezultatus, galima pastebėti, kad grafitiškesnės dangos su mažesniais lūžio rodikliais, didesniais I_D/I_G santykiais ir ekstreminiais koeficientais (2PEEK ir 4PEEK) PEEK paviršiaus energiją padidino labiau, nei deimantiškesnės 1PEEK ir 3PEEK bandinių dangos. Tokią tendenciją nustatė ir kiti autoriai [34, 35]. Po apšvitinimo ultravioletiniais spinduliais, tiek gryno PEEK, tiek amorfinėmis anglies dangomis padengto PEEK drėkinimo kampai dar labiau sumažėjo, o paviršiaus energija – padidėjo. Didžiausia paviršiaus energija pasižymėjo 2PEEK bandinys. Mokslininkų teigimu [37], apšvitinimas ultravioletiniais spinduliais medžiagos paviršiuje sukuria aktyvius deguonies ryšius, dėl kurių padidėja paviršiaus hidrofiliškumas ir energija. Be to, yra nustatyta, kad veikiant amorfinės anglies dangas ultravioletiniais spinduliais, anglies atomai įgyja energijos ir dalis jų persigrupuoja iš sp³ ryšių į mažesnės energijos, energetiškai stabilesnius sp² ryšius. Taigi, vyksta dangos grafitizacija [67, 68]. Dangai grafitizuojantis ir mažėjant sp³ ryšių kiekiui joje, dangos paviršiaus energija yra linkusi didėti [34, 35]. Tai paaiškina, kodėl apšvitinus amorfinėmis anglies dangomis padengtus PEEK bandinius ultravioletine spiduliuote, jų paviršiaus energija padidėjo. Atliktų drėkinimo kampo matavimų rezultatai įrodo, kad amorfinės anglies dangos efektyviai padidina PEEK paviršiaus hidrofiliškumą ir energiją. H. Wang’as ir kiti [31] bei J. Huang’as ir kiti [32] teigia, kad toks amorfinių anglies dangų poveikis stipriai padidina PEEK paviršiaus biosuderinamumą.

3.3. Amorfinių anglies dangų ant polikaprolaktono tyrimų rezultatai

36 pav. pateikta PCL bandinių nuotrauka. Ant 1PCL, 2PCL, 7PCL ir 8PCL bandinių buvo gautos lygios, gelsvos-šviesiai rudos spalvos dangos. Ant 3PCL ir 4PCL bandinių buvo gautos tamsiai rudos dangos. 3PCL bandinio kraštuose danga buvo pradėjusi luptis ir skilinėti, o 4PCL bandinio danga buvo suskilinėjusi ant viso bandinio paviršiaus. Tai rodo, kad dangoje buvo stiprių vidinių įtempių.

Pabandžius įbrėžti dangas adata, visų bandinių dangos lengvai įsibrėžė. Tai leidžia manyti, kad, priešingai nei ant PEEK paviršiaus, ant PCL bandinių buvo nusodintos minkštos, nedeimantiškos dangos.

10 lentelėje pateikti dangų ant PCL elipsometrinių matavimai. Iš gautų duomenų matyti, kad nusodinant dangas 30 s, buvo gautos ganėtinai plonos (113–424 nm) dangos, kurių storis didėjo, didėjant išlydžio galiai. Nusodinant dangas 3 s, buvo gautos dar plonesnės (31–103 nm) dangos. Dangos ant PCL bandinių buvo šiek tiek storesnės, nei dangos ant PEEK bandinių. Visų dangų lūžio rodiklis buvo žymiai mažesnis, nei dangų, kurios buvo nusodintos ant PEEK. Iš dangų, nusodintų per 30 s, didžiausiu lūžio rodikliu ir mažiausiu ekstinkcijos koeficientu pasižymėjo 1PCL danga, kuri buvo nusodinta, esant mažiausiai galiai (100 W). Dangų, nusodintų naudojant didesnę galią, lūžio rodiklis buvo gerokai mažesnis, o ekstinkcijos koeficientas – didesnis. Nusodinant dangas 3 s, buvo gautos dangos su šiek tiek didesniu lūžio rodikliu ir mažesniu ekstinkcijos koeficientu. Remiantis literatūroje pateikta informacija apie anglies dangų optinius parametrus [54] ir tuo, kad dangos buvo minkštos ir lengvai braižėsi, galima daryti prielaidą, kad buvo gautos PLC arba GLC tipo dangos. DLC dangos ant PCL bandinių nesusidarė. Tai tikriausiai lėmė šio polimero minkštumas, lengvas irimas dėl alifatinės cheminės struktūros, žema lydymosi temperatūra ir didelis vandenilio kiekis jo sudėtyje. Gali būti, kad nusodinimo metu jonams intensyviai bombarduojant PCL paviršių, jis pradėjo kaisti, irti ir reaguoti su augančia danga. Tai galėjo lemti ir didesnę dangų ant PCL storį, lyginant su dangomis ant PEEK. Nusodinant dangas trumpesnę laiką ir esant mažai galiai (100 W), PCL paviršiaus bombardavimas jonais ir irimas tikriausiai nebuvo toks intensyvus, todėl buvo gautos deimantiškesnės dangos su didesniais lūžio rodikliais ir mažesniais ekstinkcijos koeficientais.



36 pav. Gryno PCL ir amorfinėmis anglies dangomis padengto PCL bandiniai

10 lentelė. Amorfinių anglies dangų ant PCL storiai ir optiniai parametrai

| Bandinio nr. | Dangos storis, nm | Lūžio rodiklis | Ekstinkcijos koeficientas |
|--------------|-------------------|----------------|---------------------------|
| 1PCL | 113 | 1,99 | 0,154 |
| 2PCL | 247 | 1,77 | 0,534 |
| 3PCL | 320 | 1,79 | 0,449 |
| 4PCL | 424 | 1,68 | 0,483 |
| 7PCL | 31 | 2,00 | 0,125 |
| 8PCL | 103 | 2,11 | 0,118 |

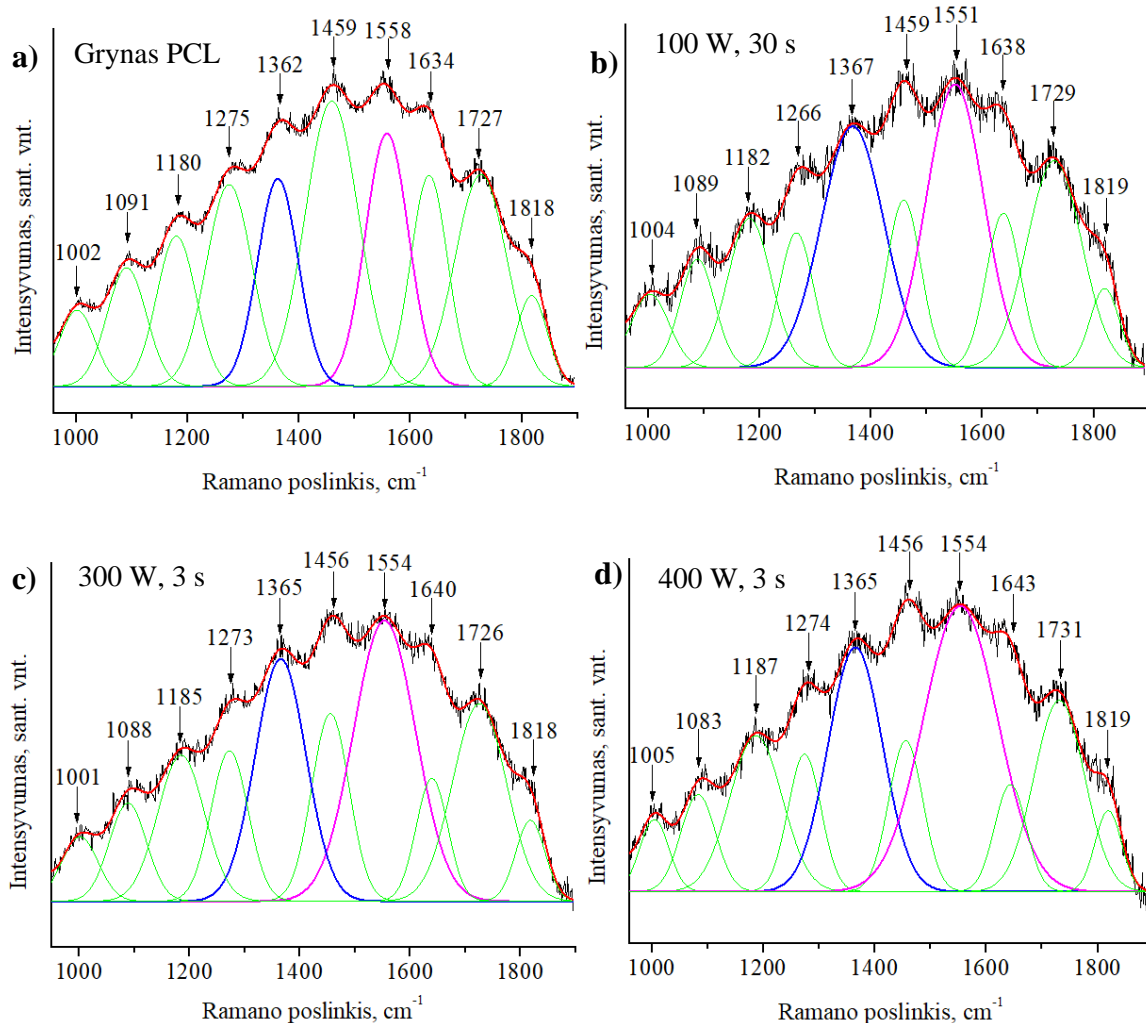
PCL bandinių Ramano spektrai buvo analizuojami $950\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$ Ramano poslinkio verčių intervale. Atliekant Ramano spektroskopiją, buvo pastebėta, kad 2PCL, 3PCL ir 4PCL bandinių danga iškart pradėjo degti ir lydėtis, įdėjus juos į Ramano kamerą ir nukreipus į juos lazerio spindulį. Tai rodo, kad ant šių bandinių buvo gautos energiją ir šilumą sugeriančios dangos. Mokslininkų [69] teigimu, PLC ir GLC dangoms būdingas prastas šiluminis laidumas. Tai leidžia daryti prielaidą, kad ant šių bandinių susidarė PLC arba GLC tipo dangos, kurios yra linkusios sugerti energiją ir šilumą. Tokia prielaida sutampa su elipsometrinių matavimų metu gautomis išvadomis.

Kitų bandinių ir gryno PCL Ramano spektruose, kaip ir PEEK bandinių spektruose, buvo matomas spektro kilimas, sukeltas didelio vandenilio kiekio PCL sudėtyje. Amorfinės dangos spektro kilimo kampą šiek tiek sumažino, o tai leidžia manyti, kad polimero paviršiuje sumažėjo vandenilio. Išlyginti spektrai pateikti 37 pav., o D ir G smailių parametrai – 11 lentelėje. Kaip ir PEEK Ramano spektre, gryno PCL spektre buvo aptiktos D ir G smailės. Gryno PCL sudėtyje (žr. 19 pav. c) sp^2 anglies ryšių nėra, tačiau reikia pastebėti, kad tiksli šiame darbe naudoto PCL sudėtis nebuvo žinoma, todėl jame galėjo būti priemaišų, dėl kurių Ramano spektre galėjo atsirasti D ir G smailės. Taip pat buvo matomos smailės ties $1002, 1091, 1180, 1275, 1459, 1634, 1727$ ir 1818 cm^{-1} , kurios, kaip ir PEEK atveju, galėjo atsirasti dėl įvairių anglies ryšių (C=O, C–O–C, alifatinių anglies grandinių) PCL struktūroje. Kadangi daugiausiai informacijos apie amorfinės anglies dangas suteikia D ir G smailės, plačiau nagrinėjamos buvo tik jos. Visi spektrai buvo apdorojami ir analizuojami analogiškai.

Iš 11 lentelėje pateikiamų duomenų ir 37 pav. pateiktų spektrų matyti, kad amorfinės anglies dangos stipriai padidino D ir G smailių intensyvumus (lyginant su kitomis smailėmis) bei puspločius. Tai leidžia daryti prielaidą, kad bandinių paviršiuje buvo netvarkingų amorfinės anglies struktūrų. Dangomis padengtų bandinių D smailė per kelis cm^{-1} pasislinko į didesnių verčių pusę, o G smailė – į mažesnių verčių pusę. 1PCL bandinio dangos šiek tiek padidino I_D/I_G santykį, taigi sp^3 ryšių kiekis sumažėjo, o 7PCL ir 8PCL bandinių dangos santykį šiek tiek sumažino, taigi sp^3 ryšių kiekis padidėjo. Tokios tendencijos buvo pastebėtos ir elipsometrinių matavimų rezultatuose. Visų trijų dangų I_D/I_G santykiai buvo mažesni už 1, o tai rodo, kad dangose buvo nemažai sp^3 ryšių. Visgi negalima teigti, kad buvo gautos DLC tipo dangos, nes dangos buvo minkštos ir lengvai įsibrėžė, o DLC dangoms būdingas didelis kietumas. Todėl labiausiai tikėtina, kad ant 1PCL, 7PCL ir 8PCL bandinių buvo gautos PLC tipo dangos su daug sp^3 ryšių ir vandenilio.

11 lentelė. PCL bandinių D ir G smailių parametrai

| Bandinio nr. | D, cm^{-1} | ΔD , cm^{-1} | G, cm^{-1} | ΔG , cm^{-1} | I_D/I_G |
|--------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------------------|-----------|
| Grynas PCL | 1362 | 73 | 1558 | 77 | 0,77 |
| 1PCL | 1367 | 112 | 1551 | 102 | 0,94 |
| 7PCL | 1365 | 92 | 1554 | 113 | 0,70 |
| 8PCL | 1365 | 97 | 1554 | 133 | 0,63 |

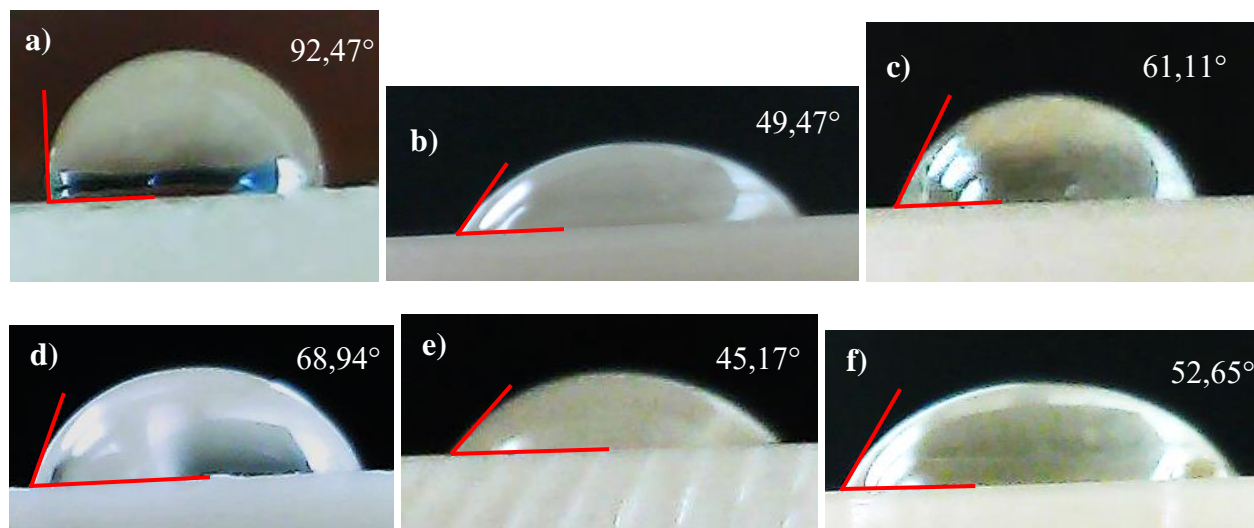


37 pav. Gryno PCL ir amorfinių anglies dangų ant PCL Ramano spektrai: a) – gryno PCL spektras, b) – 1PCL bandinio spektras, c) – 7PCL bandinio spektras, d) – 8PCL bandinio spektras

PCL bandinių drėkinimo kampo matavimų rezultatai pateikti 12 lentelėje. 4PCL bandinio drėkinimo kampai matuojami nebuvo, nes danga buvo per daug suskilinėjusi. Visi matavimai buvo atliekami analogiškai, todėl 38 pav. pateikiamos tik kelių bandinių drėkinimo kampo nuotraukos.

12 lentelė. PCL bandinių drėkinimo kampo matavimai

| Bandinio nr. | Prieš apšvitinimą UV lempa | | | Po apšvitinimo UV lempa | | |
|--------------|-----------------------------|------------------------------|--|-----------------------------|------------------------------|--|
| | Vandens drėkinimo kampas, ° | Aliejaus drėkinimo kampas, ° | Paviršiaus energija, mJ/m ² | Vandens drėkinimo kampas, ° | Aliejaus drėkinimo kampas, ° | Paviršiaus energija, mJ/m ² |
| Grynas PCL | 92,26 ± 2,65 | 57,34 ± 3,04 | 22,92 | 68,45 ± 3,05 | 48,25 ± 2,48 | 36,75 |
| 1PCL | 53,38 ± 3,06 | 21,18 ± 2,71 | 49,93 | 43,62 ± 2,87 | 12,58 ± 2,55 | 56,77 |
| 2PCL | 49,13 ± 2,79 | 26,28 ± 2,23 | 54,28 | 45,46 ± 2,42 | 17,75 ± 2,34 | 55,32 |
| 3PCL | 51,67 ± 1,67 | 28,76 ± 1,98 | 50,36 | 47,25 ± 1,93 | 20,31 ± 3,01 | 53,99 |
| 7PCL | 61,54 ± 3,02 | 25,68 ± 2,48 | 44,28 | 52,23 ± 2,78 | 15,56 ± 1,66 | 51,09 |
| 8PCL | 58,63 ± 2,72 | 17,49 ± 2,09 | 46,90 | 53,43 ± 2,37 | 14,03 ± 2,43 | 50,42 |

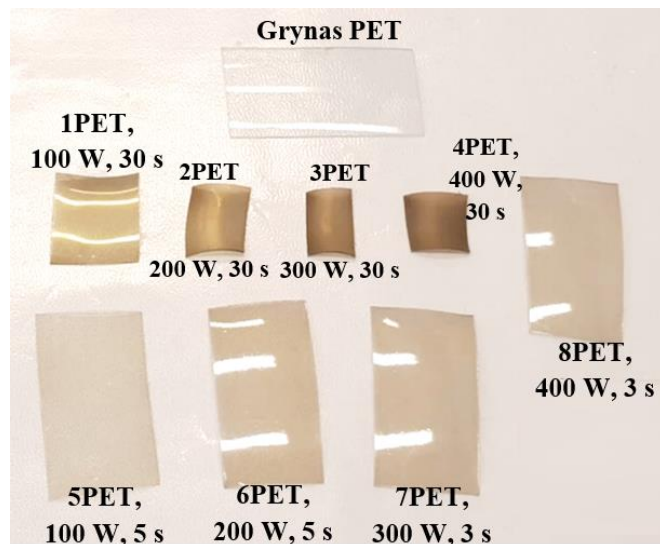


38 pav. PCL bandinių drėkinimo kampai (skystis – distiliuotas vanduo): a) – grynas PCL, b) – 2PCL, c) – 7PCL, d) – grynas PCL po apšvitinimo, e) – 2PCL po apšvitinimo, f) – 7PCL po apšvitinimo

Iš 12 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad grynam PCL būdingas didelis drėkinimo kampas (tiek vandens, tiek aliejaus) ir maža paviršiaus energija. Visos amorfinės anglies dangos efektyviai sumažino vandens ir aliejaus drėkinimo kampą ant PCL paviršiaus – vandens drėkinimo kampas sumažėjo 30,72–43,13°, o aliejaus – 28,58–39,85°. PCL paviršiaus energiją dangos padidino 21,36–31,36 mJ/m². Labiausiai paviršiaus hidrofiliškumą ir energiją padidino 2PCL bandinio danga, nusodinta per 30 s ir esant 200 W galiai, o mažiausiai – 7PCL bandinio danga, nusodinta per 3 s ir esant 100 W galiai. Net ir labai plona, vos 31 nm storio 7PCL bandinio danga PCL paviršiaus energiją padidino beveik dvigubai. Galima pastebėti tendenciją, kad 2PCL ir 3PCL bandinių dangos su mažesniais lūžio rodikliais ir didesniais ekstinkcijos koeficientais (taigi ir mažiau sp³ ryšių) PCL paviršiaus hidrofiliškumą ir energiją padidino labiau, nei kitos, deimantiškesnės dangos. Panašią tendenciją pastebėjo kiti autoriai [34, 35], kurie tyrė anglies dangų įtaką PET paviršiaus energijai. Po apšvitinimo ultravioletiniais spinduliais, tiek gryno PCL, tiek amorfinėmis anglies dangomis padengto PCL drėkinimo kampai dar labiau sumažėjo, o paviršiaus energija – padidėjo. Kaip ir PEEK bandinių atveju, anglies dangų paviršiaus energijos padidėjimą po apšvitinimo tikriausiai lėmė įvykusi dangų grafitizacija. Didžiausia paviršiaus energija po apšvitinimo pasižymėjo 1PCL bandinys. Nėra atlikta amorfinių anglies dangų įtakos PCL paviršiaus drėkinimui ir energijai tyrimų, tačiau J. Wang'o ir kitų [33] atlikti PLC tipo dangų įtakos PET paviršiaus energijai tyrimai rodo, kad PLC dangos padidina PET paviršiaus energiją ir sumažina žalingų bakterijų adheziją ant paviršiaus, taigi tikėtina, kad panašų poveikį tokios dangos galėtų daryti ir PCL paviršiaus savybėms.

3.4. Amorfinių anglies dangų ant polietileno tereftalato tyrimų rezultatai

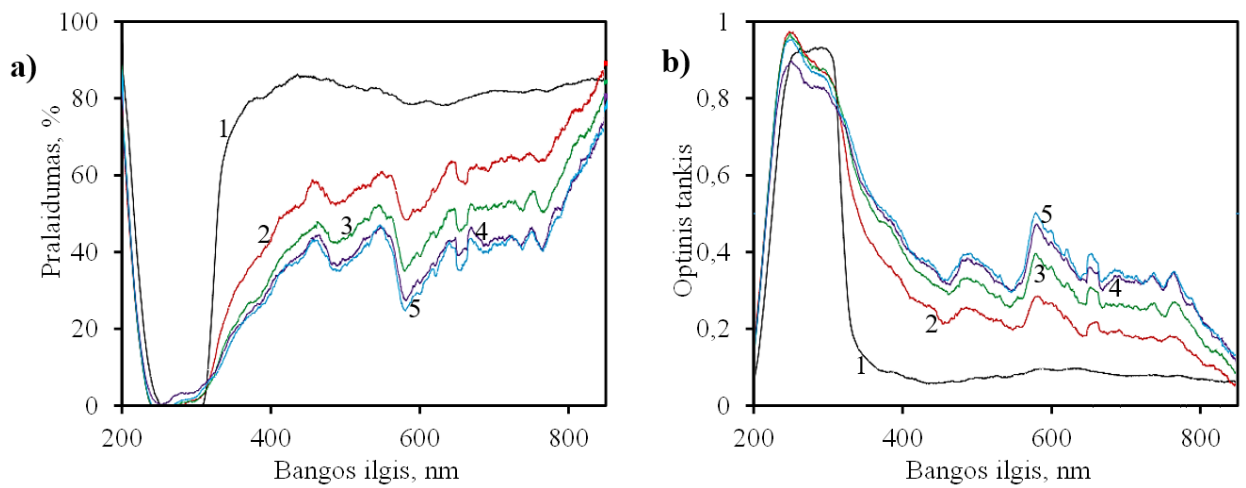
39 pav. pateikta PET bandinių nuotrauka. Dengiant bandinius 30 s, visi keturi bandiniai (1PET, 2PET, 3PET ir 4PET) susirietė. Tai rodo, kad dangose buvo stiprių vidinių įtempių. Ant visų keturių bandinių buvo gautos kietos, vientisos, rudos spalvos anglies dangos. Jų spalva tamsėjo, o skaidrumas mažėjo, didėjant išlydžio galiai. Iš to galima spręsti, kad dangų storis taip pat didėjo, didėjant išlydžio galiai. Bandiniai, ant kurių dangos buvo nusodintos per 5 s (5PET, 6PET) ir 3 s (7PET, 8PET), išliko lygūs. Ant jų taip pat buvo gautos kietos ir vientisos dangos, tačiau jų spalva buvo šviesesnė, o skaidrumas – didesnis, nei dangų, nusodintų per 30 s. Tai leidžia manyti, kad dangų storis buvo mažesnis. Pabandžius dangas įbrėžti adata, nei viena danga nesusibraižė ir neatšoko nuo paviršiaus. Tai leidžia daryti prielaidą, kad buvo gautos kietos DLC dangos.



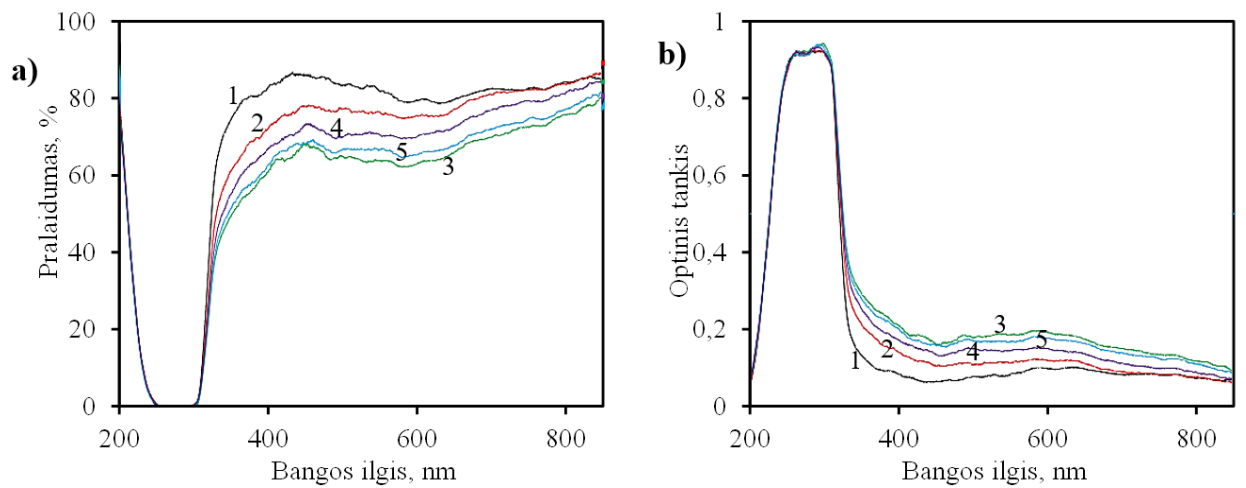
39 pav. Gryno PET ir amorfinėmis anglies dangomis padengto PET bandiniai

40–41 pav. pateikti PET bandinių optinio pralaidumo ir optinio tankio spektrai. Iš jų matyti, kad grynas, nedengtas PET sugeria šviesą ultravioletinių spindulių srityje, o jo pralaidumas regimajai šviesai siekia maždaug 80 %. Panašų gryno PET pralaidumo spektrą gavo ir kiti autoriai [70]. Iš bandinių su nusodintomis amorfinėmis anglies dangomis spektrų matyti, kad per 30 s nusodintos dangos PET pralaidumą ultravioletiniams spinduliams 300–400 nm bangos ilgio ribose sumažina iki maždaug 10–40 %, o pralaidumą regimajai šviesai sumažina iki maždaug 30–60 % (žr. 40 pav. a). Taip pat iš spektro matyti, kad didėjant išlydžio galiui, dangos pralaidumas ultravioletiniams spinduliams ir regimajai šviesai mažėja. Panašias tendencijas nustatė ir kiti autoriai [10]. Dangų, nusodintų esant 300 W ir 400 W galiui, spektrai ganėtinai panašūs, nors esant 400 W galiui nusodinta danga pralaidumą sumažina šiek tiek labiau. Dangos, kurios buvo nusodintos per trumpesnę laiką, taip pat sumažino PET pralaidumą ultravioletiniams spinduliams 300–400 nm bangos ilgio ribose ir regimajai šviesai, tačiau gerokai mažiau, nei per 30 s nusodintos dangos (žr. 41 pav. a). Šios dangos PET pralaidumą ultravioletiniams spinduliams sumažino iki maždaug 40–70 %, o pralaidumą regimajai šviesai – iki maždaug 60–75 %. Mažiausiai pralaidumą sumažino 5PET bandinio danga, nusodinta per 5 s ir naudojant 100 W galią, o daugiausiai – 6PET bandinio danga, kuri buvo nusodinta, esant 200 W galiui. Dangos, kurios buvo nusodintos per 3 s (7PET ir 8PET), pralaidumą sumažino šiek tiek mažiau, nei 6PET bandinio danga. Tai leidžia manyti, kad jos dėl trumpesnio nusodinimo laiko buvo plonesnės. V. M. Elinson'o ir kitų [30] teigimu, amorfinių anglies dangų įtaka skaidrių polimerų ultravioletinių spindulių sugerčiai gali būti naudinga, gaminant geriau akis nuo šių spindulių apsaugančius kontaktinius lęšius. Dėl tos paties priežasties anglies dangos galėtų būti naudojamos ir polimeriniams akinių lęšiams dengti.

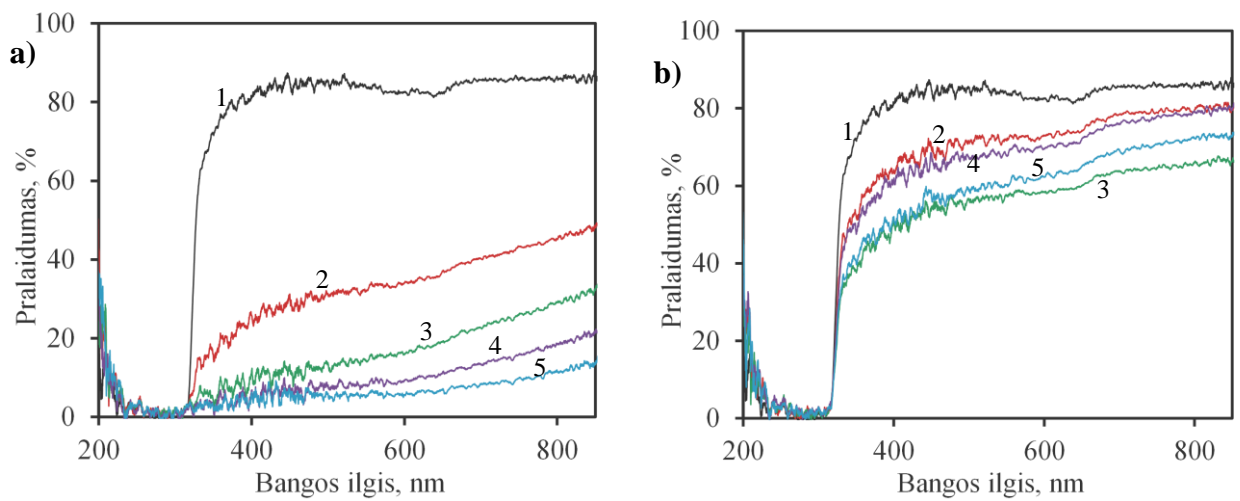
Apšvitintų ultravioletiniais spinduliais bandinių optinio pralaidumo spektrai pateikti 42 pav. Iš jų matyti, kad apšvitinimas turėjo nedaug įtakos gryno, nedengto PET pralaidumui, tik šiek tiek sumažino pralaidumą ultravioletiniams spinduliams 200–300 nm bangos ilgio ribose. Tuo tarpu anglies dangų, nusodintų per 30 s, pralaidumą apšvitinimas stipriai sumažino iki maždaug 5–20 % ultravioletiniams spinduliams 300–400 nm bangos ilgio srityje ir maždaug 5–40 % regimajai šviesai (žr. 42 pav. a). Vėlgi, didėjant dangų nusodinimui naudotai galiui, mažėjo dangos pralaidumas. Per trumpesnę laiką nusodintų dangų pralaidumą apšvitinimas taip pat sumažino, bet ne taip stipriai (žr. 42 pav. b). Dangų pralaidumo pokyčius tikriausiai sukėlė apšvitinimo ultravioletiniais spinduliais metu įvykusi dangų grafitizacija [67, 68].



40 pav. Gryno PET (1), 1PET (2), 2PET (3), 3PET (4) ir 4PET (5) bandinių optinio pralaidumo ir optinio tankio spektrai: a) – pralaidumo spektras, b) – optinio tankio spektras



41 pav. Gryno PET (1), 5PET (2), 6PET (3), 7PET (4) ir 8PET (5) bandinių optinio pralaidumo ir optinio tankio spektrai: a) – pralaidumo spektras, b) – optinio tankio spektras



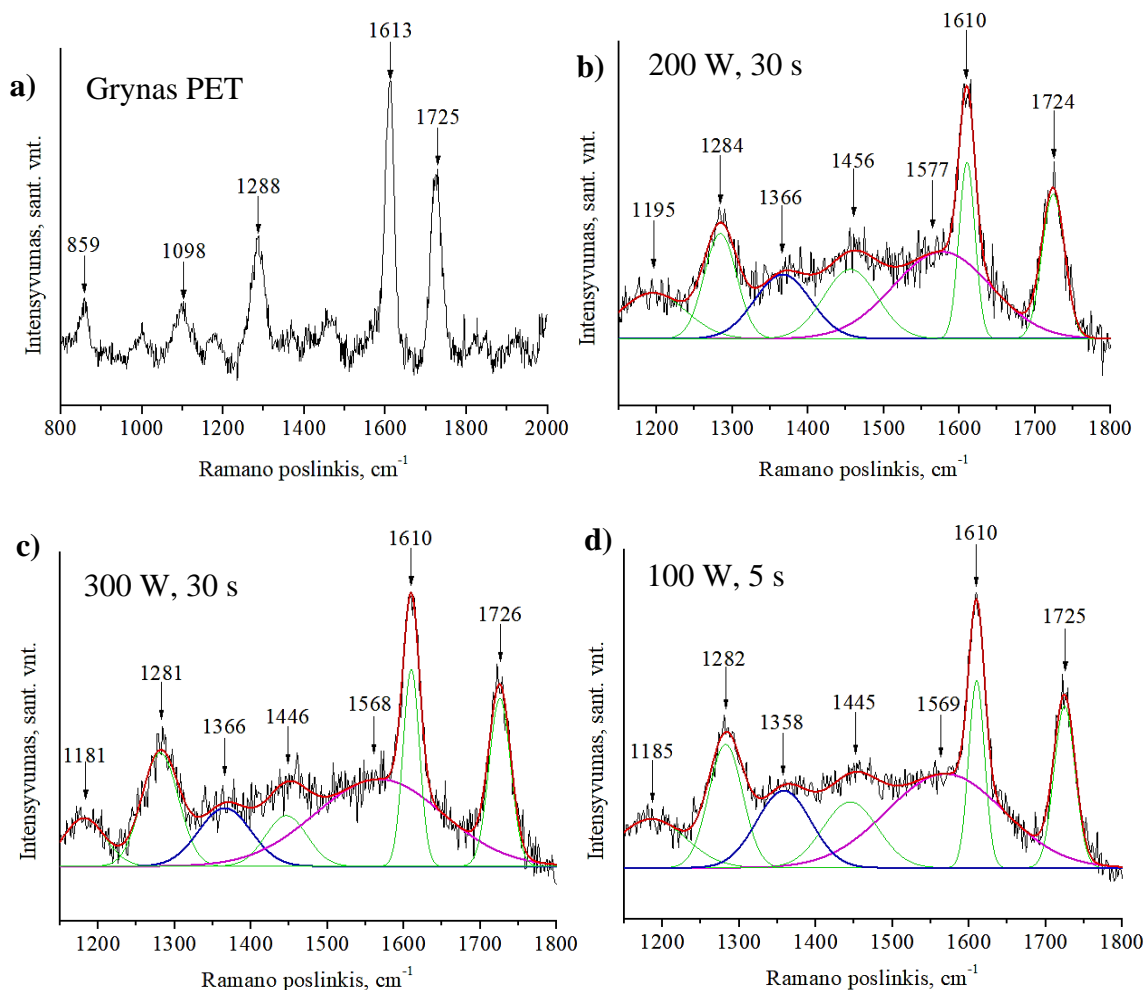
42 pav. Apšvitintų PET bandinių optinio pralaidumo spektrai: a) – gryno PET (1), 1PET (2), 2PET (3), 3PET (4), 4PET (5) bandinių pralaidumo spektras, b) – gryno PET (1), 5PET (2), 6PET (3), 7PET (4), 8PET (5) bandinių pralaidumo spektras

PET bandinių Ramano spektrai buvo analizuojami 1150–1800 cm^{-1} Ramano poslinkio verčių intervale. Kaip ir PEEK bei PCL bandinių spektruose, PET bandinių spektruose buvo pastebimas didelio vandenilio kiekio PET sudėtyje sukeltas spektro kilimas aukštyn. Visų amorfinėmis anglies dangomis padengtų PET bandinių spektrų kilimo kampas buvo mažesnis, nei gryno PET, taigi galima manyti, kad dangos sumažino vandenilio kiekį PET paviršiuje. Gryno PET ir kelių amorfinių anglies dangų ant PET bandinių išlyginti Ramano spektrai pateikti 43 pav. Visi anglies dangų ant PET spektrai buvo ganėtinai panašūs, todėl pateikiami tik keli iš jų. Spektrų D ir G smailių parametrai pateikti 13 lentelėje.

Gryno PET Ramano spektre buvo aiškiai matomos charakteringos PET smailės ties 859, 1098, 1288, 1613 ir 1725 cm^{-1} , kurios atitinkamai žymi C–O–C ryšių, antisimetrines C–O–C ryšių, aromatinių žiedų ir C=O ryšių, aromatinių žiedų C=C ir karbonilo ryšių vibracijas [71]. Gautas gryno PET spektras buvo labai panašus į kitų autorių gautus spektrus [72, 73]. Visų amorfinių anglies dangų ant PET spektruose buvo matomos gryno PET spektrui būdingos smailės, o tai rodo, kad buvo gautas signalas iš paties polimero ir dangų storiai buvo ganėtinai nedideli. Iš lentelės duomenų matyti, kad didėjant dangų išlydžio galiai, D smailė slinkosi į didesnių verčių pusę, o G smailės padėtis svyravo 1568–1581 cm^{-1} intervale. 7PET bandinio spektre D smailės aptikti nepavyko, nes ji buvo užgožta PET smailių ties 1283 cm^{-1} (kuri priskiriama aromatinių žiedų ir C=O ryšių virpesiams) ir 1465 cm^{-1} (kuri priskiriama transpoliacetileno grupės ryšių virpesiams). D smailės pusplotis visų dangų spektruose buvo nedidelis ir mažėjo, didėjant išlydžio galiai. Aiškios priklausomybės tarp per 30 s nusodintų dangų (1PET, 2PET, 3PET, 4PET) G smailės padėties bei pusplotio ir išlydžio galios nebuvo, tuo tarpu trumpiau nusodintų dangų (5PET, 6PET, 7PET, 8PET) G smailės pusplotis mažėjo ir G smailė slinkosi į didesnių verčių pusę, didėjant išlydžio galiai. Tai rodo, kad didėjant galiai, formavosi daugiau tvarkingų grafitinės anglies struktūrų ir sp^2 ryšių kiekis dangoje didėjo. Todėl gali būti, kad didėjant išlydžio galiai, dangų optinis pralaidumas mažėjo ne tik dėl didėjančio dangų storio, bet ir dėl didėjančio sp^2 ryšių kiekio dangoje. Tai paaiškintų, kodėl dangų optinis pralaidumas sumažėjo, apšvitinus jas ultravioletine spinduliuote. Aiškios priklausomybės tarp dangų I_D/I_G santykio ir išlydžio galios nebuvo. Visų bandinių I_D/I_G santykis buvo nedidelis, o tai leidžia manyti, kad visose dangose vyravo sp^3 ryšiai ir jos tikriausiai buvo DLC tipo. G. Stan'o ir kitų [74] teigimu, DLC dangoms būdingas kietumas ir ruda spalva, o tokios dangos ir buvo gautos ant visų bandinių. Tai patvirtina, kad ant PET bandinių buvo gautos DLC dangos. Didžiausiu G smailės poslinkiu į mažesnių verčių pusę pasižymėjo 3PET bandinio danga, kurios I_D/I_G santykis taip pat buvo mažiausias. Šie požymiai leidžia manyti, kad šioje dangoje buvo daugiausia sp^3 ryšių ir ji buvo deimantiškiausia.

13 lentelė. PET bandinių D ir G smailių parametrai

| Bandinio nr. | D, cm^{-1} | ΔD , cm^{-1} | G, cm^{-1} | ΔG , cm^{-1} | I_D/I_G |
|--------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------------------|-----------|
| 1PET | 1357 | 83 | 1575 | 165 | 0,30 |
| 2PET | 1366 | 87 | 1577 | 152 | 0,42 |
| 3PET | 1366 | 81 | 1568 | 196 | 0,28 |
| 4PET | 1367 | 78 | 1579 | 138 | 0,43 |
| 5PET | 1358 | 83 | 1569 | 180 | 0,38 |
| 6PET | 1365 | 73 | 1573 | 174 | 0,36 |
| 7PET | – | – | 1581 | 156 | – |
| 8PET | 1361 | 76 | 1588 | 133 | 0,43 |

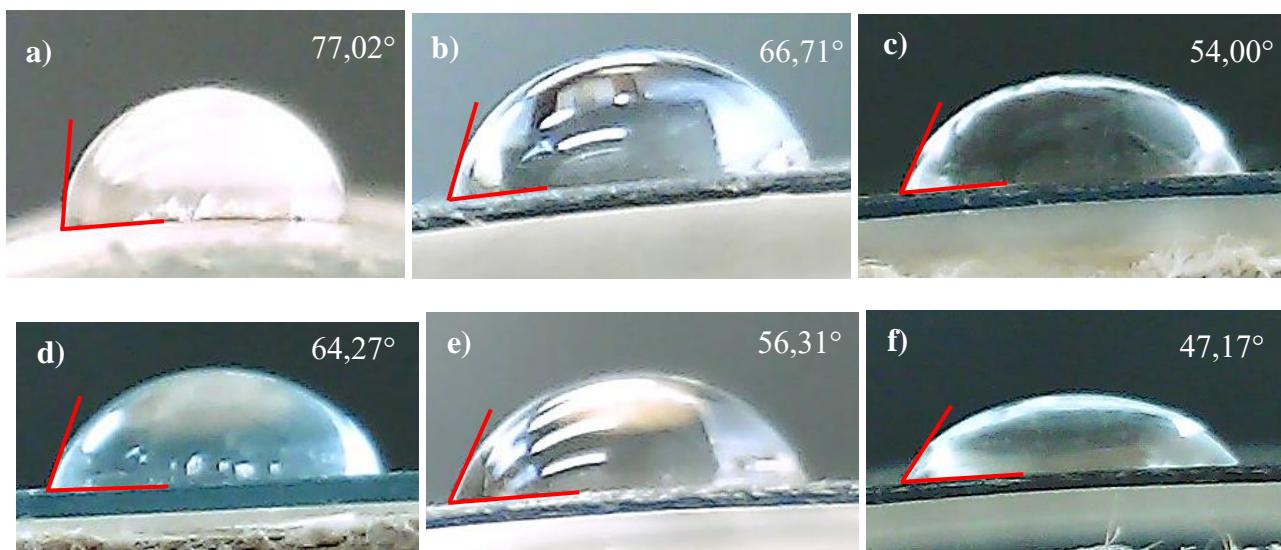


43 pav. Gryno PET ir amorfinių anglies dangų ant PET Ramano spektrai: a) – gryno PET spektras, b) – 2PET bandinio spektras, c) – 3PET bandinio spektras, d) – 5PET bandinio spektras

PET bandinių drėkinimo kampo matavimų rezultatai pateikti 14 lentelėje. Visi matavimai buvo atliekami analogiškai, todėl 44 pav. pateikiamos tik kelių bandinių drėkinimo kampo nuotraukos.

14 lentelė. PET bandinių drėkinimo kampo matavimai

| Bandinio nr. | Prieš apšvitinimą UV lempa | | | Po apšvitinimo UV lempa | | |
|--------------|-----------------------------|------------------------------|--|-----------------------------|------------------------------|--|
| | Vandens drėkinimo kampas, ° | Aliejaus drėkinimo kampas, ° | Paviršiaus energija, mJ/m ² | Vandens drėkinimo kampas, ° | Aliejaus drėkinimo kampas, ° | Paviršiaus energija, mJ/m ² |
| Grynas PET | 77,42 ± 3,08 | 29,46 ± 3,42 | 35,11 | 64,58 ± 3,52 | 22,58 ± 4,01 | 42,81 |
| 1PET | 67,26 ± 2,76 | 19,45 ± 2,44 | 41,63 | 60,46 ± 2,78 | 12,63 ± 2,42 | 46,14 |
| 2PET | 58,75 ± 2,04 | 17,39 ± 2,38 | 46,83 | 50,42 ± 2,92 | 11,02 ± 2,76 | 52,50 |
| 3PET | 69,42 ± 3,21 | 21,53 ± 3,03 | 40,22 | 62,51 ± 3,55 | 16,85 ± 2,92 | 44,60 |
| 4PET | 55,87 ± 3,14 | 14,21 ± 3,42 | 48,86 | 48,47 ± 3,82 | 8,72 ± 3,59 | 53,84 |
| 5PET | 63,27 ± 2,06 | 17,98 ± 2,15 | 44,05 | 54,13 ± 2,01 | 11,72 ± 2,85 | 50,11 |
| 6PET | 66,45 ± 1,49 | 18,52 ± 1,78 | 42,18 | 56,73 ± 1,32 | 12,06 ± 2,54 | 48,46 |
| 7PET | 56,53 ± 1,93 | 16,30 ± 2,06 | 48,30 | 50,91 ± 1,24 | 10,18 ± 1,87 | 52,22 |
| 8PET | 54,23 ± 2,31 | 13,83 ± 1,89 | 49,92 | 47,39 ± 1,96 | 8,16 ± 1,94 | 54,55 |



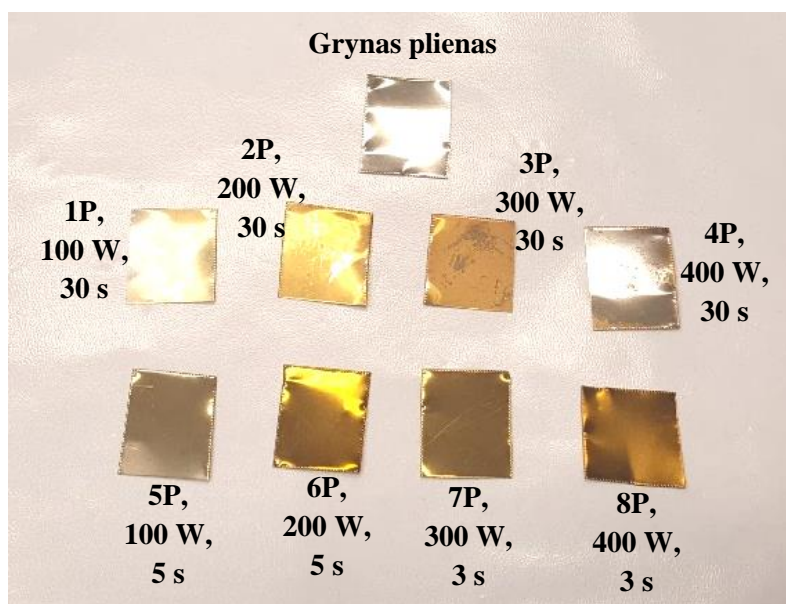
44 pav. PET bandinių drėkinimo kampai (skystis – distiliuotas vanduo): a) – grynas PET, b) – 6PET, c) – 8PET, d) – grynas PET po apšvitinimo, e) – 6PET po apšvitinimo, f) – 8PET po apšvitinimo

Iš 14 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad grynam PET būdingas didelis vandens drėkinimo kampas ir maža paviršiaus energija. Visos amorfinės anglies dangos ganėtinai efektyviai sumažino vandens ir aliejaus drėkinimo kampą ant PET paviršiaus – vandens drėkinimo kampas buvo sumažintas 8–23,19°, o aliejaus – 7,93–15,53°. PET paviršiaus energiją dangos padidino 5,11–14,81 mJ/m². Panašius rezultatus gavo ir kiti autoriai [34, 35]. Tiek per 30 s, tiek per trumpesnę laiką nusodintos dangos padidino PET paviršiaus energiją. Labiausiai PET paviršiaus hidrofilumą ir energiją padidino 8PET ir 4PET bandinių dangos, kurios abi buvo nusodintos esant 400 W galiai ir pasižymėjo didžiausiu I_D/I_G santykiu (0,43) bei G smailės poslinkiu į didesnių verčių sritį (1588 ir 1579 cm⁻¹), taigi tikriausiai turėjo daugiausiai sp² ryšių. Kitos dangos, kurių I_D/I_G santykiai buvo mažesni (taigi sp² ryšių jose buvo mažiau), o G smailės buvo labiau pasislinkusios į mažesnių verčių pusę, PET paviršiaus energiją padidino mažiau. Tokią tendenciją pastebėjo ir kiti autoriai [34, 35]. Po apšvitinimo ultravioletiniais spinduliais, gryno PET ir visų amorfinėmis anglies dangomis padengtų PET bandinių drėkinimo kampai dar labiau sumažėjo, o paviršiaus energijos – padidėjo. Didžiausiomis paviršiaus energijomis po apšvitinimo pasižymėjo 8PET ir 4PET bandiniai. Kaip ir PEEK bei PCL bandinių atveju, paviršiaus energijos padidėjimą po apšvitinimo tikriausiai sukėlė apšvitinimo metu įvykusi anglies dangų grafitizacija ir padidėjęs sp² ryšių kiekis. J. Wang'as ir kiti [34] bei K. N. Pandiyaraj'as ir kiti [35] teigia, kad PET paviršiaus energijos padidinimas amorfinėmis anglies dangomis efektyviai sumažina žalingų bakterijų adheziją ant paviršiaus ir susilpnina trombu susidarymą, taigi padidina PET paviršiaus hemo- ir biosuderinamumą.

3.5. Amorfinių anglies dangų ant nerūdijančio plieno tyrimų rezultatai

45 pav. pateikta nerūdijančio plieno bandinių nuotrauka. Visų keturių amorfinių anglies dangų, nusodintų per 30 s, adhezija ant plieno buvo labai prasta, dangos buvo sutrūkinėjusios ir atšokusios nuo paviršiaus. Tai rodo, kad dangose buvo labai stiprių vidinių įtempių. Todėl nusodinimas buvo pakartotas, naudojant trumpesnę nusodinimo trukmę, o prastos kokybės dangų bandiniai (1P, 2P, 3P ir 4P) toliau tiriama nebuvo. Nusodinant dangas 5 s (5P ir 6P bandiniai) ir 3 s (7P ir 8P bandiniai), buvo gautos žymiai geresnės kokybės, kietos, lygios, blizgios dangos be aiškiai matomų defektų. Dangos buvo geltonos-auksinės spalvos ir tamsėjo, didėjant išlydžio galiai. Tai leidžia daryti prielaidą, kad didėjant galiai, dangų storis didėjo. Pabandžius dangas įbrėžti adata, jos nesusibraižė ir

nepradėjo luptis nuo paviršiaus. Tai leidžia daryti prielaidą, kad buvo suformuotos kietos ir tvirtos DLC tipo dangos.



45 pav. Gryno nerūdijančio plieno ir amorfinėmis anglies dangomis padengto nerūdijančio plieno bandiniai

15 lentelėje pateikti elipsometru išmatuoti anglies dangų ant nerūdijančio plieno storiai ir optiniai parametrai. Iš gautų duomenų matyti, kad buvo gautos ganėtinai plonos dangos, kurių storis didėjo, didėjant išlydžio galiai. Visų dangų lūžio rodiklis buvo didesnis už 2,3, o ekstinkcijos koeficiento vertės buvo labai mažos. Didelės lūžio rodiklio vertės leidžia manyti, kad buvo gautos DLC arba ta-C:H tipo dangos, tačiau ta-C:H dangoms būdingas didesnis ekstinkcijos koeficientas [54], todėl labiausiai tikėtina, kad buvo gautos DLC dangos su vyraujančiais sp^3 ryšiais. Didžiausiais lūžio rodikliais (2,41–2,42) ir mažiausiais ekstinkcijos koeficientais pasižymėjo esant 200 W ir 300 W galiai nusodintos dangos. D. P. Dowling’ui ir kitiems [24] ant nerūdijančio plieno taip pat pavyko nusodinti panašaus storio dangas su 2,4 vertės lūžio rodikliu. Jų teigimu, tokios dangos stipriai pagerino nerūdijančio plieno paviršiaus mechanines savybes ir padidino biosuderinamumą.

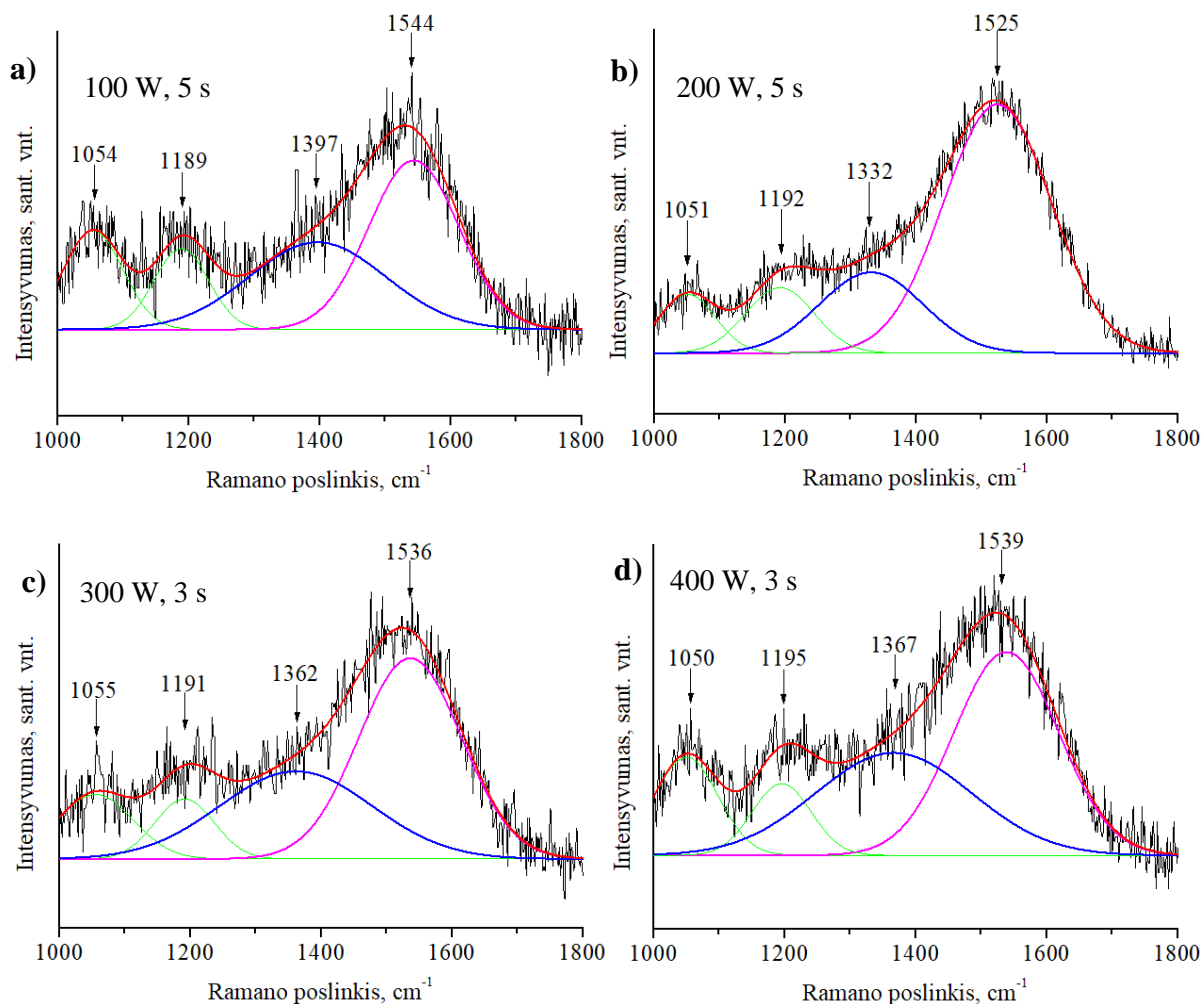
15 lentelė. Amorfinių anglies dangų ant nerūdijančio plieno storiai ir optiniai parametrai

| Bandinio nr. | Dangos storis, nm | Lūžio rodiklis | Ekstinkcijos koeficientas |
|--------------|-------------------|----------------|---------------------------|
| 5P | 75 | 2,32 | 0,071 |
| 6P | 168 | 2,42 | 0,003 |
| 7P | 166 | 2,41 | 0,005 |
| 8P | 261 | 2,33 | 0,058 |

Amorfinių anglies dangų ant nerūdijančio plieno Ramano spektrai buvo analizuojami $1000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ Ramano poslinkio verčių intervale. Spektrai pateikti 46 pav. Visų bandinių spektruose buvo matomos charakteringos amorfinių anglies dangų D ir G smailės, taip pat nedidelės smailės ties $1050\text{--}1055\text{ cm}^{-1}$ ir $1189\text{--}1195\text{ cm}^{-1}$, siejamos su FeO(OH) ryšių virpesiais [75]. Jos taip pat buvo matomos gryno plieno Ramano spektre. Šių smailių pasireiškimas amorfinių anglies dangų spektruose rodo, kad buvo gautas signalas iš plieno padėklų, o tai rodo, kad dangų storis buvo nedidelis. Dangų D ir G smailių parametrai pateikti 16 lentelėje.

16 lentelė. Amorfinių anglies dangų ant nerūdijančio plieno D ir G smailių parametrai

| Bandinio nr. | D, cm^{-1} | ΔD , cm^{-1} | G, cm^{-1} | ΔG , cm^{-1} | I_D/I_G |
|--------------|---------------------|-------------------------------------|---------------------|-------------------------------------|-----------|
| 5P | 1397 | 245 | 1544 | 162 | 0,78 |
| 6P | 1332 | 186 | 1525 | 194 | 0,31 |
| 7P | 1362 | 273 | 1536 | 185 | 0,65 |
| 8P | 1367 | 281 | 1539 | 188 | 0,75 |



46 pav. Amorfinių anglies dangų ant nerūdijančio plieno Ramano spektrai: a) – 5P bandinio spektras, b) – 6P bandinio spektras, c) – 7P bandinio spektras, d) – 8P bandinio spektras

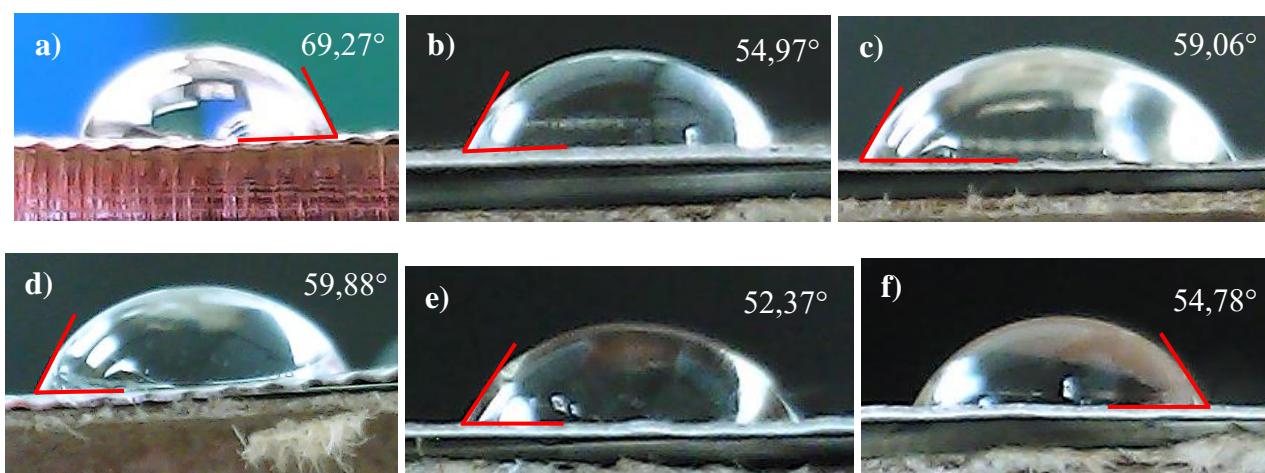
Visų amorfinių anglies dangų ant nerūdijančio plieno Ramano spektrai (žr. 46 pav.) savo profiliais buvo panašūs į 25 pav. a) pateiktą a-C:H dangos Ramano spektrą ir 25 pav. b) pateiktą DLC dangos Ramano spektrą. Iš 16 lentelės duomenų matyti, kad visų bandinių G smailės buvo stipriai pasislinkusios į mažesnių verčių pusę ($1525\text{--}1544\text{ cm}^{-1}$), lyginant su grafitui būdinga G smaile ties 1580 cm^{-1} . Tai rodo, kad dangose buvo daug sp^3 ryšių. Didelį sp^3 ryšių kiekį dangose rodo ir maži I_D/I_G santykiai (0,31–0,78). Bandinių G smailės puspločiai siekė $162\text{--}194\text{ cm}^{-1}$. L. J. Yu ir kitų [22] teigimu, panašūs G smailės puspločiai ir jų pasislinkimas į mažesnių verčių pusę ($1525\text{--}1540\text{ cm}^{-1}$) būdingi DLC dangoms (žr. 4 pav. b). Tai ir nedideli visų dangų I_D/I_G santykiai leidžia manyti, kad ant visų plieno bandinių buvo gautos DLC tipo dangos su daug sp^3 ryšių. Tokia išvada sutampa su elipsometrinių matavimų rezultatais. Didžiausias G smailės pasislinkimas į mažesnių verčių pusę ir mažiausias I_D/I_G santykis buvo būdingas 6P bandinio dangai, nusodintai per 5 s, esant 200 W galiai.

Tai leidžia manyti, kad ši danga turėjo daugiausiai sp^3 ryšių ir buvo deimantiškiausia. Jos lūžio rodiklis taip pat buvo didžiausias, o ekstinkcijos koeficientas – mažiausias.

Nerūdijančio plieno bandinių drėkinimo kampo matavimų rezultatai pateikti 17 lentelėje. Visi matavimai buvo atliekami analogiškai, todėl 47 pav. pateikiamos tik kelių bandinių drėkinimo kampo nuotraukos.

17 lentelė. Nerūdijančio plieno bandinių drėkinimo kampo matavimai

| Bandinio nr. | Prieš apšvitinimą UV lempa | | | Po apšvitinimo UV lempa | | |
|----------------|-----------------------------|------------------------------|--|-----------------------------|------------------------------|--|
| | Vandens drėkinimo kampas, ° | Aliejaus drėkinimo kampas, ° | Paviršiaus energija, mJ/m ² | Vandens drėkinimo kampas, ° | Aliejaus drėkinimo kampas, ° | Paviršiaus energija, mJ/m ² |
| Grynas plienas | 69,48 ± 3,42 | 24,42 ± 2,75 | 39,82 | 59,54 ± 3,79 | 19,91 ± 2,25 | 46,12 |
| 5P | 54,74 ± 2,65 | 16,34 ± 2,08 | 49,43 | 52,56 ± 2,46 | 10,65 ± 2,02 | 51,15 |
| 6P | 59,26 ± 1,95 | 21,27 ± 1,52 | 46,17 | 54,51 ± 1,85 | 18,86 ± 2,22 | 49,39 |
| 7P | 58,53 ± 1,86 | 19,02 ± 2,07 | 46,83 | 53,29 ± 1,62 | 12,50 ± 1,95 | 50,60 |
| 8P | 55,49 ± 2,46 | 17,23 ± 2,55 | 48,89 | 51,62 ± 1,86 | 12,60 ± 2,39 | 51,66 |



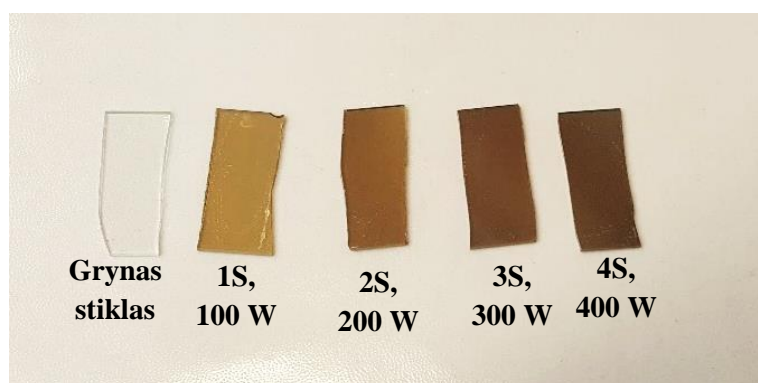
47 pav. Nerūdijančio plieno bandinių drėkinimo kampai (skystis – distiliuotas vanduo): a) – grynas plienas, b) – 5P, c) – 6P, d) – grynas plienas po apšvitinimo, e) – 5P po apšvitinimo, f) – 6P po apšvitinimo

Iš 17 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad grynam nerūdijančiam plienui būdingas ganėtinai didelis vandens drėkinimo kampas ir maža paviršiaus energija. Visos amorfinės anglies dangos šiek tiek sumažino vandens ir aliejaus drėkinimo kampą ant plieno paviršiaus – vandens drėkinimo kampas sumažėjo 10,22–14,74°, o aliejaus – 3,15–8,08°. E. H. Mirza ir kiti [12] taip pat nustatė, kad DLC danga vandens drėkinimo kampą ant nerūdijančio plieno sumažino maždaug 10°. Plieno paviršiaus energiją dangos padidino 6,35–9,61 mJ/m², taigi ne taip stipriai, kaip polimerų. Labiausiai plieno paviršiaus hidrofiliškumą ir energiją padidino 5P ir 8P bandinių dangos, kurios buvo nusodintos, esant 100 W ir 400 W galiai. Šios dangos taip pat pasižymėjo mažiausiais lūžio rodikliais, didžiausiais ekstinkcijos koeficientais ir I_D/I_G santykiais, taigi turėjo daugiau sp^2 ryšių, nei 6P ir 7P bandinių dangos. Mažiausiai plieno hidrofiliškumą ir paviršiaus energiją padidino 6P bandinio danga, kuri buvo deimantiškiausia. Taigi, didėjant sp^2 ryšių kiekiui dangose, didėjo jų paviršiaus energija. Tokią tendenciją nustatė ir kiti autoriai [34, 35]. Po apšvitinimo ultravioletiniais spinduliais, gryno plieno ir visų amorfinėmis anglies dangomis padengtų plieno bandinių drėkinimo kampai dar šiek tiek

sumažėjo, o paviršiaus energijos – padidėjo. Didžiausia paviršiaus energija po apšvitinimo pasižymėjo 8P bandinys. Kaip ir polimerinių bandinių atveju, anglies dangų paviršiaus energijos padidėjimą po apšvitinimo tikriausiai lėmė apšvitinimo sukelta dangų grafitizacija ir sp^2 ryšių kiekio dangose padidėjimas.

3.6. Amorfinių anglies dangų ant stiklo tyrimų rezultatai

48 pav. pateikta amorfinių anglies dangų ant stiklo ir gryno stiklo bandinių nuotrauka. Ant visų bandinių buvo gautos kietos, lygios, rudos spalvos amorfinės anglies dangos be aiškiai matomų struktūrinių defektų. Didėjant išlydžio galiai, dangos spalva tamsėjo. Iš to galima daryti prielaidą, kad didėjant galiai, dangų storis didėjo. Visos dangos buvo skaidrios. Pabandžius dangas įbrėžti adata, jos nesusibraižė ir nenusilupo nuo paviršiaus. Tai leidžia manyti, kad buvo gautos kietos DLC dangos.

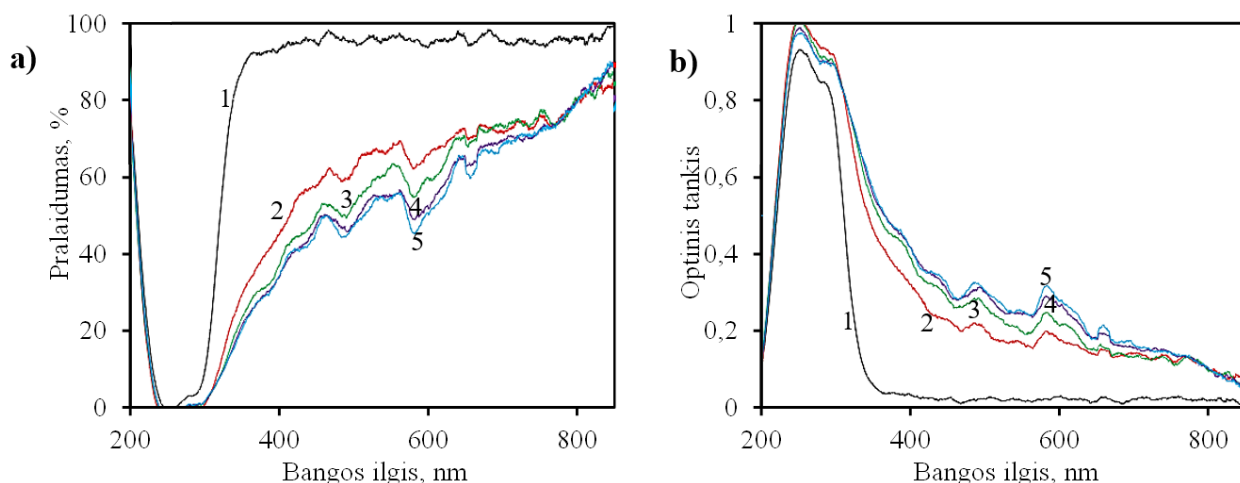


48 pav. Gryno stiklo ir amorfinėmis anglies dangomis padengto stiklo bandiniai

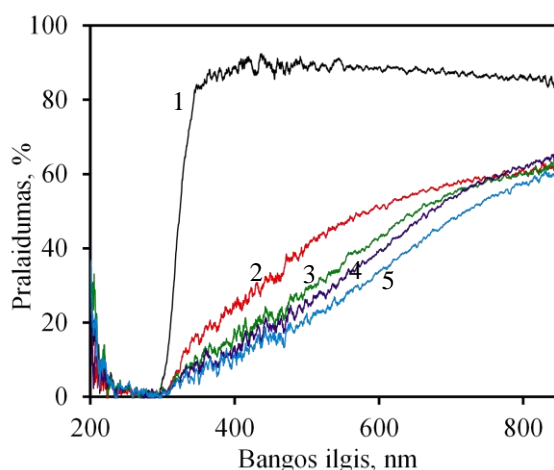
49 pav. pateikti stiklo bandinių optinio pralaidumo ir optinio tankio spektrai. Iš jų matyti, kad grynas, nedengtas stiklas sugeria šviesą ultravioletinių spindulių srityje, o jo pralaidumas regimajai šviesai siekia daugiau kaip 90 %. Panašų gryno stiklo pralaidumo spektrą gavo ir kiti autoriai [10]. Iš bandinių su nusodintomis amorfinėmis anglies dangomis spektrų matyti, kad dangos stiklo pralaidumą ultravioletiniams spinduliams 300–400 nm bangos ilgio ribose stipriai sumažino iki maždaug 0–40 % (žr. 48 pav. a). Stiklo pralaidumą regimajai šviesai dangos taip pat sumažino iki maždaug 40–80 %. Taip pat iš spektro matyti, kad didėjant išlydžio galiai, dangų pralaidumas ultravioletiniams spinduliams ir regimajai šviesai mažėjo. Tai leidžia manyti, kad didėjant galiai, buvo nusodintos storesnės dangos. Panašias tendencijas nustatė ir kiti autoriai [10]. Dangų, nusodintų esant 300 W ir 400 W galiai, spektrai ganėtinai panašūs, nors esant 400 W galiai nusodinta danga pralaidumą sumažina šiek tiek labiau. Tokia pati tendencija buvo pastebėta ir tiriant PET bandinius. Tai leidžia manyti, kad ant PET ir stiklo nusodintos amorfinės anglies dangos buvo panašios. Amorfinių anglies dangų įtaka stiklo pralaidumui ultravioletiniams spinduliams galėtų būti praktiškai taikoma, dengiant stiklinius akinių lęšius. Tai garantuotų geresnę akių apsaugą nuo ultravioletinių spindulių.

Apšvitintų ultravioletiniais spinduliais bandinių optinio pralaidumo spektras pateiktas 50 pav. Iš jo matyti, kad apšvitinimas turėjo nedaug įtakos gryno, nedengto stiklo pralaidumui – tik šiek tiek sumažino pralaidumą regimajai šviesai ir ultravioletiniams spinduliams 200–300 nm bangos ilgio ribose. Tuo tarpu anglies dangų pralaidumą apšvitinimas stipriai sumažino iki maždaug 0–20 % ultravioletinei šviesai 300–400 nm bangos ilgio srityje ir maždaug 10–60 % regimajai šviesai. Didėjant dangų nusodinimui naudotai galiai, mažėjo dangos pralaidumas. Panašios tendencijos buvo pastebėtos ir PET bandinių spektruose. Kaip jau ir buvo minėta, dangų pralaidumo sumažėjimą,

apšvitinus jas ultravioletiniais spinduliais, tikriausiai sukelia dėl spindulių dangos atomams perduodamos energijos vykstanti dangos grafitizacija [67, 68].



49 pav. Gryno stiklo ir amorfinių anglies dangų ant stiklo bandinių optinio pralaidumo ir optinio tankio spektrai (1 – grynas stiklas, 2 – 1S, 3 – 2S, 4 – 3S, 5 – 4S): a) – pralaidumo spektras, b) – optinio tankio spektras



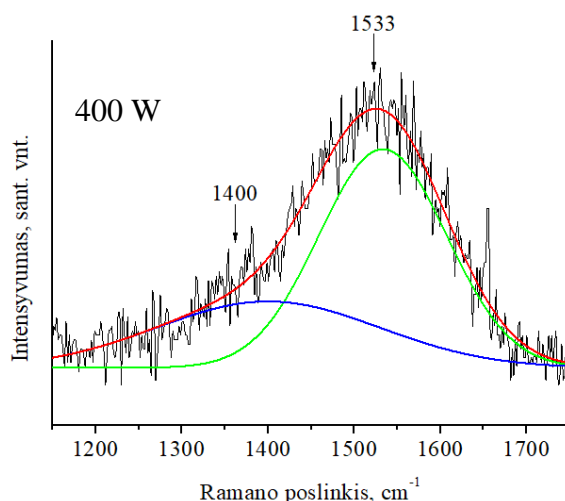
50 pav. Apšvitintų stiklo bandinių optinio pralaidumo spektras (1 – grynas stiklas, 2 – 1S, 3 – 2S, 4 – 3S, 5 – 4S)

Amorfinių anglies dangų ant stiklo Ramano spektrai buvo analizuojami $1000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ Ramano poslinkio verčių intervale. Visuose spektruose buvo matoma intensyvi smailė ties 1092 cm^{-1} , priskiriama stiklo Si–O ryšių vibracijoms. Taigi, visų dangų spektruose buvo gautas signalas iš stiklo padėklų, o iš to galima spręsti, kad dangos buvo ganėtinai plonos. Ši smailė užgožė ir trukdė identifikuoti D smailę. D smailę identifikuoti pavyko tik 4S bandinio spektre, analizuojant jį siauresniame intervale ($1150\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$). Kitų bandinių spektruose identifikuoti pavyko tik G smailę. 4S bandinio spektras pateiktas 51 pav., o 18 lentelėje pateikti dangų smailių parametrai. Iš 51 pav. matyti, kad 4S bandinio spektro profilis buvo panašus į 25 pav. a) pateiktą a-C:H dangos Ramano spektro profilį ir 25 pav. b) pateiktą DLC dangos Ramano spektro profilį. D smailė buvo plati ir stipriai pasislinkusi į didesnių verčių pusę. Tuo tarpu G smailė buvo stipriai pasislinkusi į mažesnių verčių pusę, lyginant su grafitui būdinga G smailė ties 1580 cm^{-1} . Iš to galima spręsti, kad dangoje buvo daug sp^3 ryšių. Didelį sp^3 ryšių kiekį 4S dangoje rodo ir mažas I_D/I_G santykis. Nors kitų bandinių D smailių identifikuoti nepavyko, jų G smailėms būdingi panašūs parametrai, kaip ir 4S bandinio:

visų bandinių G smailės stipriai pasislinkusios į mažesnių verčių pusę, o jų puspločiai ganėtinai nedideli. L. J. Yu ir kitų [22] teigimu, tokie G smailės parametrai būdingi DLC dangoms (žr. 4 pav. b). Atsižvelgiant į tai, kad visos gautos dangos buvo kietos, nesibraižė, o jų optinio pralaidumo spektrai buvo panašūs į PET bandinių, ant kurių tomis pačiomis sąlygomis buvo gautos DLC dangos, galima daryti prielaidą, kad ant stiklo bandinių taip pat buvo gautos DLC dangos. Labiausiai į mažesnių verčių pusę pasislinkusios G smailės buvo rastos 2P ir 3P bandinių spektruose, o tai leidžia manyti, kad šiose dangose sp^3 ryšių buvo daugiausiai. Mažiausias G smailės pasislinkimas į mažesnių verčių pusę buvo pastebėtas 4P bandinio spektre, taigi tikėtina, kad šioje dangoje buvo daugiausiai sp^2 ryšių. Ši danga labiausiai sumažino stiklo optinį pralaidumą. Tomis pačiomis sąlygomis nusodinta danga ant PET (4PET) taip pat turėjo daugiausiai sp^2 ryšių ir labiausiai sumažino PET optinį pralaidumą.

18 lentelė. Amorfinių anglies dangų ant stiklo D ir G smailių parametrai

| Bandinio nr. | D, cm^{-1} | ΔD , cm^{-1} | G, cm^{-1} | ΔG , cm^{-1} | I_D/I_G |
|--------------|--------------|------------------------|--------------|------------------------|-----------|
| 1S | – | – | 1524 | 169 | – |
| 2S | – | – | 1520 | 180 | – |
| 3S | – | – | 1520 | 166 | – |
| 4S | 1400 | 305 | 1533 | 174 | 0,53 |



51 pav. 4S bandinio Ramano spektras

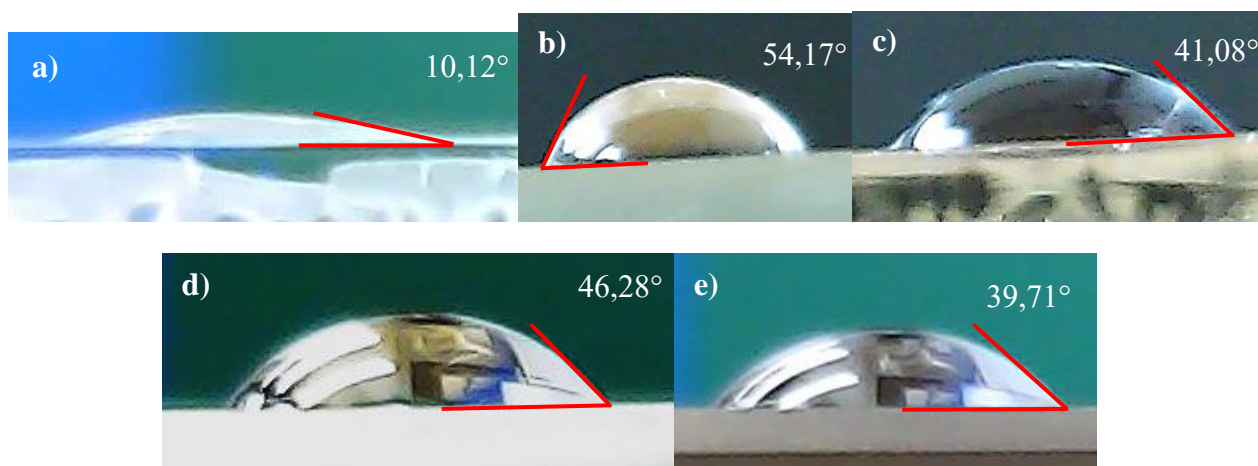
Stiklo bandinių drėkinimo kampo matavimų rezultatai pateikti 19 lentelėje. Visi matavimai buvo atliekami analogiškai, todėl 52 pav. pateikiamos tik kelių bandinių drėkinimo kampo nuotraukos.

Iš 19 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad stiklo paviršius yra hidrofilinis, jį gerai drėkina ir vanduo, ir aliejus. Priešingai, nei amorfinių anglies dangų ant polimerų ir nerūdijančio plieno atveju, stiklo paviršiaus vandens drėkinimo kampą visų bandinių dangos padidino. Vandens drėkinimo kampas buvo padidintas $31,08\text{--}44,02^\circ$. Aliejaus drėkinimo kampą visos dangos šiek tiek sumažino ($13,6\text{--}19,08^\circ$). Stiklo paviršiaus energiją dangos sumažino $13,55\text{--}22,04\text{ mJ/m}^2$. Tai rodo, kad amorfinės anglies dangos padidino stiklo paviršiaus hidrofobiškumą. Labiausiai stiklo paviršiaus energiją sumažino 3S bandinio danga, kuri buvo nusodinta, esant 300 W galiai. Kaip ir PET bandinių atveju, didžiausia paviršiaus energija pasižymėjo esant 400 W galiai nusodinta 4S bandinio danga. Jos Ramano spektro G smailė buvo labiausiai pasislinkusi į didesnių verčių pusę (1533 cm^{-1}), taigi joje buvo daugiausiai sp^2 ryšių. Po apšvitinimo ultravioletiniais spinduliais, gryno stiklo ir visų

amorfniemis anglies dangomis padengtų stiklo bandinių drėkinimo kampai šiek tiek sumažėjo, o paviršiaus energijos – padidėjo. Tokius pokyčius tikriausiai lėmė apšvitinimo metu įvykusi anglies dangų grafitizacija ir padidėjęs sp^2 ryšių kiekis. Mažiausia paviršiaus energija po apšvitinimo pasižymėjo 3S bandinys. Amorfinių anglies dangų sukiamas stiklo paviršiaus energijos sumažėjimas leidžia manyti, kad stiklinių medicininių indų ir akinių lęšių dengimas tokiomis dangomis galėtų palengvinti jų valymą ir susilpninti nešvarumų adheziją ant jų paviršių.

19 lentelė. Stiklo bandinių drėkinimo kampo matavimai

| Bandinio nr. | Prieš apšvitinimą UV lempa | | | Po apšvitinimo UV lempa | | |
|----------------|-----------------------------|------------------------------|--|-----------------------------|------------------------------|--|
| | Vandens drėkinimo kampas, ° | Aliejaus drėkinimo kampas, ° | Paviršiaus energija, mJ/m ² | Vandens drėkinimo kampas, ° | Aliejaus drėkinimo kampas, ° | Paviršiaus energija, mJ/m ² |
| Grynas stiklas | 10,26 ± 2,15 | 28,36 ± 1,72 | 71,87 | 0 | 15,38 ± 3,01 | 73,33 |
| 1S | 44,47 ± 2,02 | 11,34 ± 1,47 | 56,58 | 42,59 ± 1,35 | 9,53 ± 2,76 | 57,53 |
| 2S | 47,26 ± 1,75 | 13,48 ± 2,21 | 54,40 | 41,38 ± 2,22 | 11,42 ± 1,53 | 58,22 |
| 3S | 54,28 ± 2,34 | 14,76 ± 1,88 | 49,83 | 46,13 ± 1,65 | 11,59 ± 1,96 | 55,22 |
| 4S | 41,34 ± 1,73 | 9,28 ± 1,64 | 58,32 | 39,49 ± 2,09 | 9,15 ± 2,01 | 59,46 |



52 pav. Stiklo bandinių drėkinimo kampai (skystis – distiliuotas vanduo): a) – grynas stiklas, b) – 3S, c) – 4S, d) – 3S po apšvitinimo, e) – 4S po apšvitinimo

Išvados

1. Medicinoje naudojamų medžiagų paviršiams taikomi tam tikri reikalavimai: jie turi būti kieti, mechaniškai tvirti, hidrofiliniai, chemiškai inertiški, atsparūs trinčiams, dilimui, korozijai, bakterijų ir trombocitų adhezijai, turi pasižymėti geru hemo- ir biosuderinamumu. Deimanto tipo amorfinės anglies dangos, pasižyminčios geru biosuderinamumu ir mechaninėmis savybėmis, gali būti naudojamos iš nerūdijančio plieno, stiklo ir įvairių polimerų pagamintų medicininių produktų paviršiaus savybėms gerinti.
2. Ištyrus anglies dangas ant silicio, nusodintas esant skirtingiems acetileno dujų srautams (11,7 cm³/min, 22,8 cm³/min ir 45,6 cm³/min), buvo nustatyta, kad mažiausias dujų srautas (11,7 cm³/min) užtikrina deimantiškiausių dangų formavimąsi ant silicio, o dangų nusodinimo greitis tiesiogiai priklauso nuo išlydžio galios. Suformuotų dangų lūžio rodiklis kito nuo 2,13 iki 2,34, ekstinkcijos koeficientas – nuo 0,012 iki 0,387, I_D/I_G santykis – nuo 0,43 iki 1,75, G smailės buvo pasislinkusios į mažesnių Ramano poslinkio verčių pusę (1520–1541 cm⁻¹).
3. Nusodinant amorfinės anglies dangas ant polieterio eterio ketono, esant 11,7 cm³/min acetileno srautui ir 100–400 W išlydžio galiai, buvo gautos 109–344 nm storio deimanto tipo anglies dangos, kurių lūžio rodikliai buvo didesni už 2,2, ekstinkcijos koeficientai – 0,055–0,345, o I_D/I_G santykiai – mažesni už 1. Ant polikaprolaktono tomis pačiomis sąlygomis nusodintos anglies dangos buvo labiau polimero ir / ar grafito tipo: jų lūžio rodikliai siekė 1,68–2,11, o ekstinkcijos koeficientai – 0,118–0,534, taigi jose buvo daugiau sp² anglies ryšių. Didžiausią paviršiaus energijos padidėjimą (21,07 mJ/m² polieterio eterio ketono atveju ir 31,36 mJ/m² polikaprolaktono atveju) lėmė dangos, suformuotos esant 200 W išlydžio galiai, kurios pasižymėjo mažiausiais lūžio rodikliais ir didžiausiais ekstinkcijos koeficientais (atitinkamai 2,21 ir 0,345 polieterio eterio ketono atveju ir 1,77 bei 0,534 polikaprolaktono atveju) bei didžiausiu sp² ryšių kiekiu (I_D/I_G santykis polieterio eterio ketono atveju – 0,62).
4. Nusodinant amorfinės anglies dangas, esant 11,7 cm³/min acetileno srautui ir 100–400 W išlydžio galiai, ant nerūdijančio plieno buvo gautos didžiausiais lūžio rodikliais (2,32–2,42) ir mažiausiais ekstinkcijos koeficientais (0,003–0,071) pasižyminčios deimanto tipo dangos. Plieno paviršiaus energiją jos padidino nežymiai (6,35–9,61 mJ/m²). Paviršiaus energija didėjo, didėjant sp² anglies ryšių kiekiui dangoje (mažėjant dangos lūžio rodikliui, didėjant ekstinkcijos koeficientui ir I_D/I_G santykiui).
5. Ant polietileno tereftalato per 3 ir 5 s nusodintos anglies dangos polimero paviršiaus energiją padidino labiau, nei per 30 s nusodintos dangos. Labiausiai paviršiaus energiją padidino dangos, nusodintos esant 400 W galiai, kurių I_D/I_G santykis buvo didžiausias (0,43), o G smailės buvo labiausiai pasislinkusios į didesnių Ramano poslinkio verčių pusę (1579 ir 1588 cm⁻¹). Taigi paviršiaus energijos didėjimą lėmė sp² ryšių kiekio dangoje padidėjimas. Paviršiaus energijos priklausomybę nuo sp² ryšių kiekio patvirtino ir anglies dangų ant stiklo savybės: didžiausia paviršiaus energija pasižymėjo danga, nusodinta esant 400 W galiai, kurios G smailė buvo labiausiai pasislinkusi į didesnių Ramano poslinkio verčių pusę (1533 cm⁻¹).
6. Tiriant anglies dangų įtaką optiškai skaidrių medžiagų (polietileno tereftalato ir stiklo) optiniam pralaidumui, buvo nustatyta, kad dangos polietileno tereftalato pralaidumą ultravioletiniams spinduliams sumažino iki maždaug 10–70 %, o regimajai šviesai – iki maždaug 30–75 %. Stiklo pralaidumą ultravioletiniams spinduliams dangos sumažino iki maždaug 0–40 %, o regimajai šviesai – iki maždaug 40–80 %. Pralaidumas priklausė nuo dangos storio (taigi ir nuo nusodinimo trukmės bei išlydžio galios) ir sp² ryšių kiekio: dangų su daugiausiai sp² ryšių, kurių G smailės buvo didesnių Ramano poslinkio verčių pusėje, pralaidumas buvo mažesnis.

7. Sp^2 ryšių įtaką anglies dangų paviršiaus energijai ir optiniam pralaidumui patvirtino ultravioletinės spinduliuotės (254 nm bangos ilgio ir 81 mW/cm^2 galios) sukelta dangų grafitizacija. Apšvitinus bandinius ultravioletiniais spinduliais, anglies dangų ant visų medžiagų paviršiaus energija padidėjo, o dangų ant polietileno tereftalato ir stiklo pralaidumas ultravioletiniams spinduliams ir regimajai šviesai sumažėjo.

Literatūros sąrašas

1. ZAHID, R., et al. Influence of intrinsic and extrinsic conditions on the tribological characteristics of diamond-like carbon coatings: A review. *Journal of Materials Research* [interaktyvus]. FirstView, 2016, 1–23 [žiūrėta 2021-04-02]. doi: 10.1557/jmr.2016.31.
2. Science Direct [interaktyvus]. 2021 [žiūrėta 2021-04-29]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/search?qs=carbon%20coatings>
3. YEO, R. J. (2017) Overview of Amorphous Carbon Films. *Ultrathin Carbon-Based Overcoats for Extremely High Density Magnetic Recording* [interaktyvus]. Springer, 2017 [žiūrėta 2021-04-03]. doi: 10.1007/978-981-10-4882-1_2
4. GRILL, A. Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials—an overview. *Diamond and Related Materials* [interaktyvus]. 2003, 12(2), 166–170 [žiūrėta 2021-04-03]. doi: 10.1016/s0925-9635(03)00018-9
5. LOVE, C. A., et al. Diamond like carbon coatings for potential application in biological implants – a review. *Tribology International* [interaktyvus]. 2013, 63, 141–150 [žiūrėta 2021-04-04]. doi: 10.1016/j.triboint.2012.09.006
6. Visuotinė lietuvių enciklopedija [interaktyvus]. 2021 [žiūrėta 2021-04-04]. Prieiga per: <https://www.vle.lt/straipsnis/alotropija/>
7. ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering R-Reports* [interaktyvus]. 2002, 37(4–6), 129–281 [žiūrėta 2021-04-04]. doi: 10.1016/s0927-796x(02)00005-0
8. FREIRE, F. L., et al. Film growth and relationship between microstructure and mechanical properties of a-C:H:F films deposited by PECVD. *Diamond and Related Materials* [interaktyvus]. 2001, 10(2), 125–131 [žiūrėta 2021-04-06]. doi: 10.1016/s0925-9635(00)00458-1
9. THOMSON, L. A., et al. Biocompatibility of diamond-like carbon coating. *Biomaterials* [interaktyvus]. 1991, 12(1), 37–40 [žiūrėta 2021-04-06]. doi: 10.1016/0142-9612(91)90129-x
10. Los Alamos National Security LLC. Optically transparent, scratch-resistant, diamond-like carbon coatings. Inventors: Xiao-Ming HE, Deok-Hyung LEE, Michael A. NASTASI, Kevin. C. WALTER, Michael G. TUSZEWSKI. IPC: US09/428,269. US patent US 6572935B1. 1999-10-27. United States Patent and Trademark Office [žiūrėta 2021-04-06]. Prieiga per: <https://patents.google.com/patent/US6572935B1/en>
11. LAI, C. H., Y. Y. CHANG, H. L. HUANG, H. Y. KAO. Characterization and antibacterial performance of ZrCN/amorphous carbon coatings deposited on titanium implants. *Thin Solid Films* [interaktyvus]. 2011, 520(5), 1525–1531 [žiūrėta 2021-04-07]. doi: 10.1016/j.tsf.2011.06.043
12. MIRZA, E. H., et al. Evaluation of anti-corrosion properties of DLC coatings for medical devices. In *International Conference on Biomedical Engineering (ICoBE)*, 2012, 18, pp. 117–122. doi: 10.1109/ICoBE.2012.6178967
13. SU, B. H., et al. Preparation of DLC Scratch-Resistant Coating on PC Glass Lenses. *Key Engineering Materials* [interaktyvus]. 2007, 336–338, 1737–1739 [žiūrėta 2021-04-07]. doi: 10.4028/www.scientific.net/kem.336-338.1737
14. El Du Pont de Nemours and Co. Diamond-like carbon coating on glass for added hardness and abrasion resistance. Inventor: Jerrel ANDERSON. IPC: US09/747,673. US patent US

- 20010044027A1. 2000-12-22. United States Patent and Trademark Office [žiūrėta 2021-04-07].
Prieiga per: <https://patents.google.com/patent/US20010044027A1/en>
15. CROMBEZ, R., J. MCMINIS, V. S. VEERASAMY, W. SHEN. Experimental study of mechanical properties and scratch resistance of ultra-thin diamond-like-carbon (DLC) coatings deposited on glass. *Tribology International* [interaktyvus]. 2011, 44(1), 55–62 [žiūrėta 2021-04-08]. doi: 10.1016/j.triboint.2010.08.004
 16. CHOI, H. W., et al. Structure and mechanical properties of Ag-incorporated DLC films prepared by a hybrid ion beam deposition system. *Thin Solid Films* [interaktyvus]. 2007, 516(2–4), 248–251 [žiūrėta 2021-04-08]. doi: 10.1016/j.tsf.2007.06.154
 17. ALLEN, M., F. LAW, N. RUSHTON. The effects of diamond-like carbon coatings on macrophages, fibroblasts and osteoblast-like cells in vitro. *Clinical Materials* [interaktyvus]. 1994, 17(1), 1–10 [žiūrėta 2021-04-08]. doi: 10.1016/0267-6605(94)90041-8
 18. LINDER, S., W. PINKOWSKI, M. AEPFELBACHER. Adhesion, cytoskeletal architecture and activation status of primary human macrophages on a diamond-like carbon coated surface. *Biomaterials* [interaktyvus]. 2002, 23(3), 767–773 [žiūrėta 2021-04-08]. doi: 10.1016/s0142-9612(01)00182-x
 19. ALLEN, M., B. MYER, N. RUSHTON. In vitro and in vivo investigations into the biocompatibility of diamond-like carbon (DLC) coatings for orthopedic applications. *Journal of Biomedical Materials Research* [interaktyvus]. 2001, 58(3), 319–328 [žiūrėta 2021-04-09]. doi: 10.1002/1097-4636(2001)58:33.3.CO;2-6
 20. DU, C., X. W. SU, F. Z. CUI, X. D. ZHU. Morphological behaviour of osteoblasts on diamond-like carbon coating and amorphous C–N film in organ culture. *Biomaterials* [interaktyvus]. 1998, 19(7–9), 651–658 [žiūrėta 2021-04-09]. doi: 10.1016/s0142-9612(97)00159-2
 21. GUTENSOHN, K., et al. In Vitro Analyses of Diamond-like Carbon Coated Stents. *Thrombosis Research* [interaktyvus]. 2000, 99(6), 577–585 [žiūrėta 2021-04-10]. doi: 10.1016/s0049-3848(00)00295-4
 22. YU, L. J., X. WANG, X. H. WANG, X. H. LIU. Haemocompatibility of tetrahedral amorphous carbon films. *Surface and Coatings Technology* [interaktyvus]. 2000, 128–129, 484–488 [žiūrėta 2021-04-10]. doi: 10.1016/s0257-8972(00)00626-5
 23. CUI, F. Z., and D. LI. A review of investigations on biocompatibility of diamond-like carbon and carbon nitride films. *Surface and Coatings Technology* [interaktyvus]. 2000, 131(1–3), 481–487 [žiūrėta 2021-04-10]. doi: 10.1016/s0257-8972(00)00809-4
 24. DOWLING, D. P., et al. Evaluation of diamond-like carbon-coated orthopaedic implants. *Diamond and Related Materials* [interaktyvus]. 1997, 6(2–4), 390–393 [žiūrėta 2021-04-11]. doi: 10.1016/s0925-9635(96)00687-5
 25. ZOLYNSKI, K., et al. Implants with hard carbon layers for application in: Pseudoarthrosis femoris sin. Ostitis post fracturam apertam olim factam. *Journal of Wide Bandgap Materials* [interaktyvus]. 1996, 4, 232–239 [žiūrėta 2021-04-11]. Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/279541165_Implants_with_hard_carbon_layers_for_a_pplication_in_Pseudoarthrosis_femoris_sin_Ostitis_post_fracturam_apertam_olim_factam
 26. XU, T., and L. PRUITT. Diamond-like carbon coatings for orthopaedic applications: an evaluation of tribological performance. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* [interaktyvus]. 1999, 10, 83–90 [žiūrėta 2021-04-12]. doi: 10.1023/A:1008916903171

27. TIAINEN, V. Amorphous carbon as a bio-mechanical coating – mechanical properties and biological applications. *Diamond and Related Materials* [interaktyvus]. 2001, 10(2), 153–160 [žiūrėta 2021-04-12]. doi: 10.1016/s0925-9635(00)00462-3
28. GRANEK, A., M. MONIKA, D. OZIMINA. Diamond-like carbon films for use in medical implants. *AIP Conference Proceedings* [interaktyvus]. 2017, 020006 [žiūrėta 2021-04-13]. doi: 10.1063/1.5056269
29. KAPNISIS, K., et al. Nanotribological response of a-C:H coated metallic biomaterials: the cases of stainless steel, titanium, and niobium. *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials* [interaktyvus]. 2018, 16(4), 230–240 [žiūrėta 2021-04-15]. doi: 10.1177/2280800018782840
30. ELINSON, V. M., et al. Barrier properties of carbon films deposited on polymer-based devices in aggressive environments. *Diamond and Related Materials* [interaktyvus]. 1999, 8(12), 2103–2109 [žiūrėta 2021-04-15]. doi: 10.1016/s0925-9635(99)00177-6
31. WANG, H., et al. Mechanical and biological characteristics of diamond-like carbon coated poly aryl-ether-ether-ketone. *Biomaterials* [interaktyvus]. 2010, 31(32), 8181–8187 [žiūrėta 2021-04-15]. doi: 10.1016/j.biomaterials.2010.07.054
32. HUANG, J., S. WAN, B. LIU, Q. XUE. Improved adaptability of PEEK by Nb doped graphite-like carbon composite coatings for bio-tribological applications. *Surface and Coatings Technology* [interaktyvus]. 2014, 247, 20–29 [žiūrėta 2021-04-15]. doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.03.016
33. WANG, J., et al. The effects of amorphous carbon films deposited on polyethylene terephthalate on bacterial adhesion. *Biomaterials* [interaktyvus]. 2004, 25(16), 3163–3170 [žiūrėta 2021-04-15]. doi: 10.1016/j.biomaterials.2003.10.010
34. WANG, J., et al. Bacterial repellence from polyethylene terephthalate surface modified by acetylene plasma immersion ion implantation-deposition. *Surface and Coatings Technology* [interaktyvus]. 2004, 186(1–2), 299–304 [žiūrėta 2021-04-16]. doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.02.046
35. PANDIYARAJ, K. N., et al. Influence of bias voltage on diamond like carbon (DLC) film deposited on polyethylene terephthalate (PET) film surfaces using PECVD and its blood compatibility. *Diamond and Related Materials* [interaktyvus]. 2010, 19(7–9), 1085–1092 [žiūrėta 2021-04-16]. doi: 10.1016/j.diamond.2010.03.016
36. DAI, T., M. S. VRAHAS, C. K. MURRAY, M. R. HAMBLIN. Ultraviolet C irradiation: an alternative antimicrobial approach to localized infections? *Expert Review of Anti-Infective Therapy* [interaktyvus]. 2012, 10(2), 185–195 [žiūrėta 2021-04-16]. doi: 10.1586/eri.11.166
37. KUANG, P., and K. CONSTANT. Increased Wettability and Surface Free Energy of Polyurethane by Ultraviolet Ozone Treatment. *Materials Science and Engineering Publications* [interaktyvus]. 2015, 222 [žiūrėta 2021-04-17]. doi: 10.5772/60798
38. NOURI, A., and C. WEN. Stainless steels in orthopedics. [interaktyvus]. 2021 [žiūrėta 2021-04-21]. doi: 10.1016/B978-0-12-818831-6.00008-2
39. TANNOURY, C., et al. Biomaterials in Spinal Arthroplasty. *Spinal Arthroplasty* [interaktyvus]. W. B. Saunders, 2007, 95–104 [žiūrėta 2021-04-21]. doi: 10.1016/B978-1-4160-3125-3.50015-4
40. Dental Direkt: DD peek MED blanks of polyether ether ketone [interaktyvus]. 2021 [žiūrėta 2021-04-22]. Prieiga per: <https://www.dentaldirekt.de/en/products/materials/polymers/dd-peek-med>

41. NAJEEB, S., et al. Nanomodified Peek Dental Implants: Bioactive Composites and Surface Modification – A Review. *International Journal of Dentistry* [interaktyvus]. 2015, 1–7 [žiūrėta 2021-04-22]. doi: 10.1155/2015/381759
42. SILVA, G. G., M. L. VALENTE, L. BACHMANN, A. C. DOS REIS. Use of polyethylene terephthalate as a prosthetic component in the prosthesis on an overdenture implant. *Materials Science and Engineering* [interaktyvus]. 2019, 99, 1341–1349 [žiūrėta 2021-04-22]. doi: 10.1016/j.msec.2019.01.136
43. WOODRUFF, M. A., and D. W. HUTMACHER. The return of a forgotten polymer – Polycaprolactone in the 21st century. *Progress in Polymer Science* [interaktyvus]. 2010, 35(10), 1217–1256 [žiūrėta 2021-04-22]. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002
44. LU, G., et al. Degradation of Microcellular PET reflective materials used in LED-based products. *Optical Materials* [interaktyvus]. 2015, 49, 79–84 [žiūrėta 2021-04-22]. doi: 10.1016/j.optmat.2015.07.026
45. Polysciences: Polycaprolactone [interaktyvus]. 2021 [žiūrėta 2021-04-22]. Prieiga per: <https://www.polysciences.com/german/polycaprolactone-powdered-40895>
46. EL-MELIEGY, E., R. NOORT. Glasses and Glass Ceramics for Medical Applications. [interaktyvus]. 2012 [žiūrėta 2021-04-22]. doi: 10.1007/978-1-4614-1228-1
47. WANG, H., and P. K. CHU. Surface Characterization of Biomaterials. *Characterization of Biomaterials* [interaktyvus]. 2013, 105–174 [žiūrėta 2021-04-22]. doi: 10.1016/b978-0-12-415800-9.00004-8
48. Gaertner L117 Null Ellipsometer [interaktyvus]. 2021 [žiūrėta 2021-04-23]. Prieiga per: <https://gato-docs.its.txstate.edu/jcr:f0bcf715-ef22-4ff5-8468-5e7d1418bca5/ellipsometermanual.pdf>
49. Filmetrics: Refractive Index of Si, Silicon [interaktyvus]. 2021 [žiūrėta 2021-04-23]. Prieiga per: <https://www.filmetrics.com/refractive-index-database/Si/Silicon>
50. Filmetrics: Refractive Index of Stainless Steel [interaktyvus]. 2021 [žiūrėta 2021-04-23]. Prieiga per: <https://www.filmetrics.com/refractive-index-database/Stainless-Steel>
51. Polymer Database: Poly(caprolactone) [interaktyvus]. 2021 [žiūrėta 2021-04-23]. Prieiga per: <https://polymerdatabase.com/polymers/polycaprolactone.html>
52. Polymer Database: Poly(ether ether ketone) [interaktyvus]. 2021 [žiūrėta 2021-04-23]. Prieiga per: <http://polymerdatabase.com/polymers/polyetheretherketone.html>
53. ROSENBERG, A., et al. Tracking the defects and the band gap of ultra-thin HfO₂ using a multi-oscillator Cody Lorentz model. *Conference: Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XXXII* [interaktyvus]. 2018, 102 [žiūrėta 2021-04-23]. doi: 10.1117/12.2296980.
54. HIRATSUKA, M., et al. Correlation between Optical Properties and Hardness of Diamond-Like Carbon Films. *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering* [interaktyvus]. 2013, 7, 187–198 [žiūrėta 2021-04-23]. doi: 10.1299/jmmp.7.187.
55. JOHN, N., and S. GEORGE. Raman Spectroscopy. *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization* [interaktyvus]. 2017, 95–127 [žiūrėta 2021-04-23]. doi: 10.1016/b978-0-323-46140-5.00005-4
56. EMBER, K. J. I., et al. Raman spectroscopy and regenerative medicine: a review. *Regenerative Medicine* [interaktyvus]. 2017, 2, 12 [žiūrėta 2021-04-23]. doi: 10.1038/s41536-017-0014-3

57. Jasco: What is Raman Spectroscopy [interaktyvus]. 2021 [žiūrėta 2021-04-23]. Prieiga per: <https://jascoinc.com/products/spectroscopy/raman-imaging-microscope/what-is-raman-spectroscopy/>
58. CASIRAGHI, C., et al. Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy. *Diamond and Related Materials* [interaktyvus]. 2005, 14(3–7), 1098–1102 [žiūrėta 2021-04-23]. doi: 10.1016/j.diamond.2004.10.030
59. USB4000 Fiber Optic Spectrometer Installation and Operation Manual [interaktyvus]. 2021 [žiūrėta 2021-04-23]. Prieiga per: <https://www.oceaninsight.com/globalassets/catalog-blocks-and-images/manuals--instruction-old-logo/spectrometer/usb4000operatinginstructions.pdf>
60. PARREIDT, T. S., M. SCHMID, C. HAUSER. Validation of a Novel Technique and Evaluation of the Surface Free Energy of Food. *Foods* [interaktyvus]. 2017, 6, 31 [žiūrėta 2021-04-23]. doi: 10.3390/foods6040031
61. BINKS, B., and A. TYOWUA. Oil-in-oil emulsions stabilised solely by solid particles. *Soft matter* [interaktyvus]. 2015, 12 [žiūrėta 2021-04-23]. doi: 10.1039/c5sm02438b
62. DEITS, T., K. JEAN, D. NEWBERRY. Superhydrophobicity: A Balance Between Forces. *Nano-Link Center for Nanotechnology Education* [interaktyvus]. 2020 [žiūrėta 2021-04-23]. Prieiga per: https://nanohub.org/resources/33176/download/Superhydrophobicity-Module_-_Nano-Link.pdf
63. OLIVEIRA, É. C., S. A. CRUZ, P. H. L. AGUIAR. Effect of PECVD deposition parameters on the DLC/PLC composition of a-C:H thin films. *Journal of the Brazilian Chemical Society* [interaktyvus]. 2012, 23(9), 1657–1662 [žiūrėta 2021-04-28]. doi: 10.1590/s0103-50532012005000027
64. CAPOTE, G., et al. Amorphous hydrogenated carbon films deposited by PECVD: influence of the substrate temperature on film growth and microstructure. *Journal of Non-Crystalline Solids* [interaktyvus]. 2004, 338–340, 503–508 [žiūrėta 2021-04-28]. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2004.03.029
65. CAPOTE, G., et al. Adherent diamond-like carbon coatings on metals via PECVD and IBAD. *Brazilian Journal of Physics* [interaktyvus]. 2006, 36 [žiūrėta 2021-04-28]. doi: 10.1590/S0103-97332006000600050
66. MARCHON, B., et al. Photoluminescence and Raman spectroscopy in hydrogenated carbon films. *Magnetics, IEEE Transactions* [interaktyvus]. 1997, 33. 3148–3150 [žiūrėta 2021-04-28]. doi: 10.1109/20.617873.
67. TOKOROYAMA, T., T. HANATO, N. UMEHARA, Y. FUWA. The effect of ultraviolet light irradiation on tribological properties of hydrogenated DLC. *2010 International Symposium on Micro-NanoMechatronics and Human Science* [interaktyvus]. 2010 [žiūrėta 2021-04-28]. doi: 10.1109/mhs.2010.5669551
68. LAURIKAITIENĖ, J., et al. Electrical properties of the diamond like carbon films irradiated with high energy photons. *Journal of Physics: Conference Series* [interaktyvus]. 2008, 100, 072036 [žiūrėta 2021-04-28]. doi: 10.1088/1742-6596/100/7/072036.
69. SHAMSA, M., et al. Thermal conductivity of diamond-like carbon films. *Applied Physics Letters* [interaktyvus]. 2006, 89(16), 161921 [žiūrėta 2021-04-28]. doi: 10.1063/1.2362601
70. KINNER, L., et al. Polymer interlayers on flexible PET substrates enabling ultra-high performance, ITO-free dielectric/metal/dielectric transparent electrode. *Materials & Design* [interaktyvus]. 2019, 168, 107663 [žiūrėta 2021-04-28]. doi: 10.1016/j.matdes.2019.107663

71. REBOLLAR, E., et al. Physicochemical modifications accompanying UV laser induced surface structures on poly(ethylene terephthalate) and their effect on adhesion of mesenchymal cells. *Physical chemistry chemical physics* [interaktyvus]. 2014, 16 [žiūrėta 2021-04-28]. doi: 10.1039/c4cp02434f
72. ZHU, C., N. TONG, L. SONG, G. ZHANG. Investigation of Raman spectra of polyethylene terephthalate. *International Symposium on Photonics and Optoelectronics 2015* [interaktyvus]. 2015 [žiūrėta 2021-04-28]. doi: 10.1117/12.2205157
73. ALEXIOU, V. F., et al. Poly(ethylene Terephthalate) Carbon-Based Nanocomposites: A Crystallization and Molecular Orientation Study. *Polymers* [interaktyvus]. 2020, 12, 2626 [žiūrėta 2021-04-28]. doi: 10.3390/polym12112626
74. STAN, G., D. MARCOV, A. POPA, M. A. HUSANU. Polymer-like and diamond-like carbon coatings prepared by RF-PECVD for biomedical applications. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* [interaktyvus]. 2010, 5 [žiūrėta 2021-04-28]. Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/265990227_Polymer-like_and_diamond-like_carbon_coatings_prepared_by_RF-PECVD_for_biomedical_applications
75. PUHAN, D., and J. WONG. Properties of Polyetheretherketone (PEEK) transferred materials in a PEEK-steel contact. *Tribology International* [interaktyvus]. 2019, 135 [žiūrėta 2021-04-28]. doi: 10.1016/j.triboint.2019.02.028.