

## **Влияние условий предварительной ионной обработки полимерных материалов на адгезионные и механические свойства фторуглеродных наноструктур, сформированных на их поверхности**

**В.М. Елинсон, \*С.Г. Андреевская, П.А. Шур, \*\*Д.В. Кириллов, А.Н. Лямин**  
**Москва, «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», Волоколамское шоссе, 4**  
**\*Москва, ФНИЦЭМ им Н.Ф. Гамалеи, ул. Гамалеи, 18**  
**\*\*Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2-ая Бауманская ул., д. 5, стр.1**  
**E-mail: shur-pavel@mail.ru**

*В работе приводятся результаты исследования влияния предварительной ионной обработки поверхности полистирола и тефлона на адгезионные и механические свойства фторуглеродных наноструктур, сформированных в области переходных процессов на их поверхности. Микроорганизмы *S. Aureus* не адгезировались к поверхностям, подвергшимся более длительной обработке ионами  $CF_4$ . На исследуемых образцах при различной обработке и последующем нанесении фторуглеродной плёнки не обнаружены структуры, идентичные биоплёнке. Все значения модуля Юнга после предварительной обработки и дальнейшего нанесения фторуглеродного покрытия значительно превышают значения для необработанной поверхности полистирола, а значения нанотвердости практически не отличаются от значений для необработанного полистирола.*

***Effect of preliminary ion treatment on adhesion and mechanical properties of fluorocarbon nanostructures formed on polymeric materials surfaces. V.M. Elinson, S.G. Andreevskaya, P.A.Schur, D.V. Kirillov, A.N. Lyamin. The paper presents the research results of effect of preliminary ionic treatment of polystyrene and teflon surfaces on the adhesion and mechanical properties of fluorocarbon nanostructures formed in transient areas on their surfaces. Microorganisms *S. aureus* do not adhere to the surfaces subjected to a prolonged  $CF_4$  ionic treatment. Structures that are identical to the biofilm are not found on the studied materials. All the values of Young's modulus after pretreatment and further deposition of a fluorocarbon coating are significantly higher than values for untreated polystyrene surface. Nanohardness values do not differ from those for untreated polystyrene.***

В настоящее время чрезвычайно важной задачей является поиск путей модификации поверхности полимерных материалов, которые могут обеспечить стабильность поверхности к микробной колонизации. Адгезия микроорганизмов является ключевым этапом, определяющим перспективу последующих процессов биодеструкции и биокоррозии полимерных материалов [1-3]. Одним из наиболее перспективных способов борьбы с указанными эффектами является создание барьерных слоев на их поверхности. С этой точки зрения большой интерес привлекают фторуглеродные материалы, широко используемые в последние годы в различных областях науки и техники [3-8], а также фторуглеродные пленки, сформированные методами ионно-плазменной технологии [6,7], которые могут являться основой барьерных слоев. В работах [6,7] было показано, что при использовании плазмообразующей смеси  $CF_4+C_6H_{12}$  при ионно-стимулированном осаждении пленок из газовой фазы наблюдалась область переходных процессов (переход от нанесения пленок к их травлению). Наноструктурированные фторуглеродные пленки, сформированные в условиях переходных процессов, обладают антиадгезионными в отношении *S. aureus* свойствами. Однако для понимания механизма указанного явления и дальнейшего развития предложенного технологического подхода формирования наноструктурированных фторуглеродных пленок необходимо расширить технологический диапазон и исследовать антиадгезионные свойства полученных наноструктур, уделяя особенное внимание тем параметрам процесса, которые влияют на характер изменения рельефа. Кроме того, следует отметить необходимость исследования потребительских

характеристик сформированных наноматериалов, наиболее существенными из которых являются механические свойства. Таким образом, целью настоящей работы является исследование взаимодействия между *Staphylococcus aureus* и наноструктурированными барьерными слоями на основе фторуглеродных пленок, сформированными методами ионно-плазменной технологии в различных условиях, а также исследование механических характеристик полученных структур.

Формирование наноструктурированных поверхностей проводилось на вакуумной установке, оснащенной двумя источниками ионов, работающими в скрещенных электрическом и магнитном полях. На первом этапе производилась обработка направленными ионно-плазменными потоками частиц с целью формирования наноструктурированной поверхности с помощью тетрафторметана ( $CF_4$ ) в течение 30 и 20 минут. На втором этапе наносилась фторуглеродная пленка нанометровой толщины с различным соотношением  $CF_4$  и  $C_6H_{12}$  в газовой смеси в течение 20 минут.

В качестве модельных полимеров были выбраны полистирол (ПС) и тефлон (ПТФЭ), как одни из широко используемых полимерных материалов в различных областях науки и техники [6,9].

Для исследования адгезивных свойств наноматериалов в качестве микроорганизма-биодеструктора использовали музейный штамм *S. aureus* ATCC 29213, который, как известно [1-4], обладает мощным деструктивным потенциалом в отношении некоторых полимерных материалов. Описание использованной методики определения антимикробной активности подробно приведено в [10].

Таблица 1. Список образцов для исследования адгезионных свойств ПТФЭ

№ п/п	Условия формирования образца
0	Стекло покровное (контроль 1)
1	ПТФЭ (контроль 2)
2	ПТФЭ, обработка $CF_4$ , 30 мин
3	ПТФЭ, обработка $CF_4$ , 30 мин Нанесение ( $C_6H_{12} + CF_4$ ) (90% + 10%), 20 мин
4	ПТФЭ, обработка $CF_4$ , 30 мин Нанесение ( $C_6H_{12} + CF_4$ ) (60% + 40%), 20 мин
5	ПТФЭ, обработка $CF_4$ , 30 мин Нанесение ( $C_6H_{12} + CF_4$ ) (40% + 60%), 20 мин
6	ПТФЭ, обработка $CF_4$ , 20 мин
7	ПТФЭ, обработка $CF_4$ , 20 мин Нанесение ( $C_6H_{12} + CF_4$ ) (90% + 10%), 20 мин
8	ПТФЭ, обработка $CF_4$ , 20 мин Нанесение ( $C_6H_{12} + CF_4$ ) (60% + 40%), 20 мин
9	ПТФЭ, обработка $CF_4$ , 20 мин Нанесение ( $C_6H_{12} + CF_4$ ) (40% + 60%), 20 мин

Оценка структуры поверхности образцов проводилась в двухлучевом ионно-электронном сканирующем микроскопе Quanta2003D (FEI Company, USA) в режиме высокого вакуума при ускоряющем напряжении 5 и 10 кВ после напыления на их поверхность тонкой (5 нм) плёнки золота (999) в установке SPI-Module Sputter/Carbon Coater System (SPI Inc., USA).

Нанотвёрдость и модуль Юнга измерялись с помощью нанотвердомера Nanovea («MicroPhotonics Inc.», США) по методике Оливера-Фарра. Описание использованной методики описано в работе [11].

В качестве индентора использовался индентор Берковича. Индентирование проводилось при нагрузке на индентор 2,5 мН, время выдержки индентора при максимальной нагрузке 20 секунд. Для каждого образца было проведено не менее 12 испытаний. В процессе измерения строится диаграмма нагрузки-разгрузки, как функция величины силы, приложенной

к индентору, от глубины его вдавливания. Нанотвёрдость вычислялась, как отношение максимальной нагрузки к площади вдавливания  $H=P_{\max}/A$ . Все вычисления с некоторыми уточняющими коэффициентами делались автоматически с помощью программного обеспечения прибора.

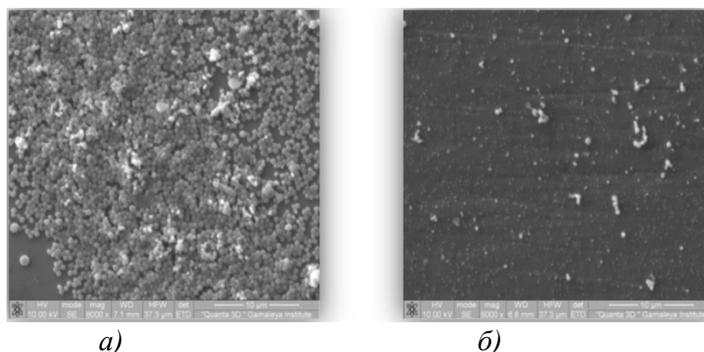


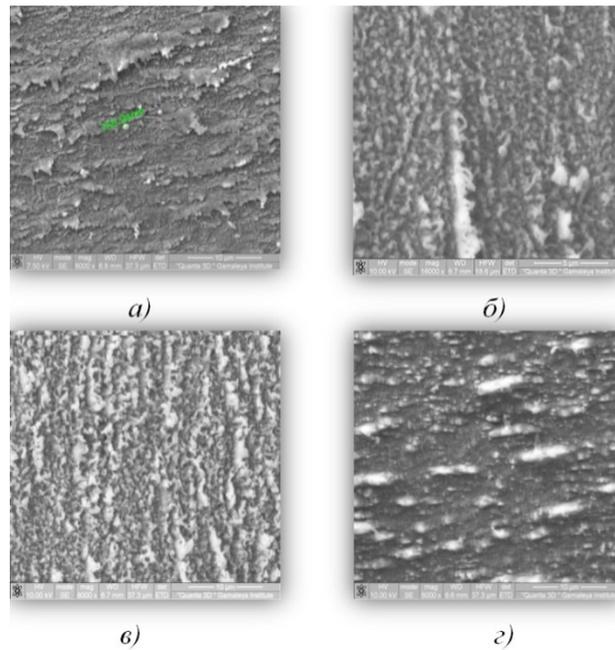
Рис.1. Адгезия микроорганизмов на контрольных поверхностях материалов:  
а) покрывное стекло (образец №0); б) ПТФЭ (образец №1).

Выбор образцов для исследования адгезионных свойств произведен на основе данных работ [6,7,12], в которых показано, что при содержании  $CF_4$  в плазмообразующей смеси от 40 до 60% наблюдается область переходных процессов (от нанесения пленки к ее травлению). Образцы, сформированные в области переходных процессов обладают антиадгезионными в отношении *S. aureus* свойствами. В данной работе были расширены условия формирования образцов. Список образцов представлен в таблице 1.

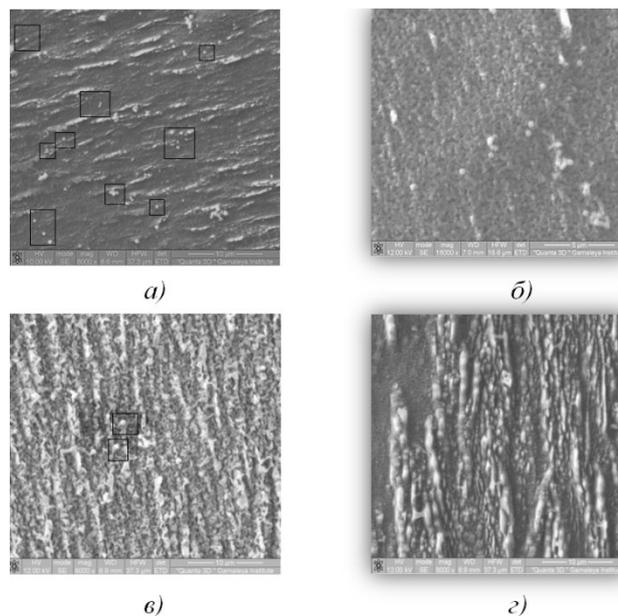
На поверхности стекла были образованы массивные скопления микроорганизмов, местами многослойные, частично покрытые экзоматриксом (рис. 1а). На поверхности контрольного образца ПТФЭ не обнаружено плотных скоплений бактериальных клеток (рис. 1б). Они располагались на расстоянии друг от друга, иногда формируя цепочку делящихся клеток.

На поверхности образца № 2 (только обработка  $CF_4$ , 30 мин) (рис. 2а) и №3 (обработка+нанесение фторуглеродной плёнки (10%  $CF_4$ ) (рис. 2б) обнаружены единичные микробные клетки, отдельно расположенные, но признаков формирования биопленки и деления клеток выявлено не было. При этом на поверхности образцов №4 (рис.2в) и №5 (рис. 2г) бактериальных клеток выявлено не было, что свидетельствует о наличии у поверхности модифицированного полимера антиадгезионных свойств.

При времени первичной обработки поверхности ПТФЭ в течение 20 минут и всех фторуглеродных покрытий, сформированных на основе данной обработки характерны признаки деления бактериальных клеток и небольшие их скопления. Так при использовании только обработки поверхности (образец №6) (рис. 3а) в каждом поле зрения зафиксировано по 8-15 бактериальных клеток, биопленки не обнаружено, но есть пары делящихся клеток и небольшие скопления от 3 до 5 клеток. Для образца №7 (рис. 3б) в каждом поле зрения были зафиксированы по несколько клеток микроорганизмов, но явных признаков деления и формирования биопленки не выявлено. Для образцов № 8 и 9 в редких полях зрения зафиксированы единичные бактерии, что свидетельствует о важности времени первичной обработки полимера (рельефа поверхности) и слабых антиадгезионных свойств образцов полимера вне зависимости от условий формирования фторуглеродной плёнки.



*Рис.2. Адгезия микроорганизмов поверхности образцов ПТФЭ при времени первичной обработки 30 минут: а) образец №2; б) образец №3; в) образец №4; г) образец №5.*



*Рис. 3. Адгезия микроорганизмов поверхности образцов ПТФЭ при времени первичной обработки 20 минут: а) образец №6; б) образец № 7; в) образец №8; г) образец №9*

Данные о средних значениях нанотвердости и модуля Юнга образцов приведены в таблице 2. Приведенные данные показывают, что образцы с обработкой ионами  $CF_4$  в течение 10 минут имеют самое малое значение нанотвердости и модуля упругости Юнга. Все значения модуля Юнга после нанесения фторуглеродной пленки значительно превышают значения для необработанной поверхности полистирола (в 3 раза) и для поверхности после обработки ионами  $CF_4$  (в 200 раз). Значения нанотвердости после обработки  $CF_4$  в течение 10 минут также резко уменьшаются, но после дальнейшего нанесения фторуглеродной пленки практически не отличаются от значений необработанного полистирола.

Таблица 2. Значения нанотвёрдости и модуля упругости Юнга нанесённых покрытий на полистироле.

Параметры образца	Нанотвёрдость H, ГПа	Модуль упругости Юнга E, ГПа
Чистый ПС	0,68±0,06	1,34±0,06
CF <sub>4</sub> -10 мин	0,01±0,001	0,02±0,001
CF <sub>4</sub> -20 мин	0,322±0,09	4,53±0,16
CF <sub>4</sub> -30 мин	0,287±0,04	3,43±0,13
CF <sub>4</sub> -10 мин+CF <sub>4</sub> (10%)/C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (90%)	0,27±0,03	1,58±0,08
CF <sub>4</sub> -10 мин+CF <sub>4</sub> (20%)/C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (80%)	0,58±0,05	3,98±0,12
CF <sub>4</sub> -10 мин+CF <sub>4</sub> (30%)/C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (70%)	0,61±0,04	4,09±0,17
CF <sub>4</sub> -10 мин+CF <sub>4</sub> (40%)/C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (60%)	0,58±0,03	3,85±0,12
CF <sub>4</sub> -10 мин+CF <sub>4</sub> (50%)/C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (50%)	0,56±0,05	3,35±0,15

Образцы с обработкой ионами CF<sub>4</sub> в течение 10 минут имеют самое малое значение твердости и модуля упругости Юнга. После нанесения фторуглеродной пленки нанотвёрдость образцов значительно возрастает от 0,01 ГПа (образец 0) и достигает максимума 0,61 ГПа при нанесении фторуглеродной пленки с 30% содержанием CF<sub>4</sub> (образец 3). Значения модуля упругости Юнга так же изменяются от 0,02 ГПа (образец 0) до 4,09 ГПа (образец 3).

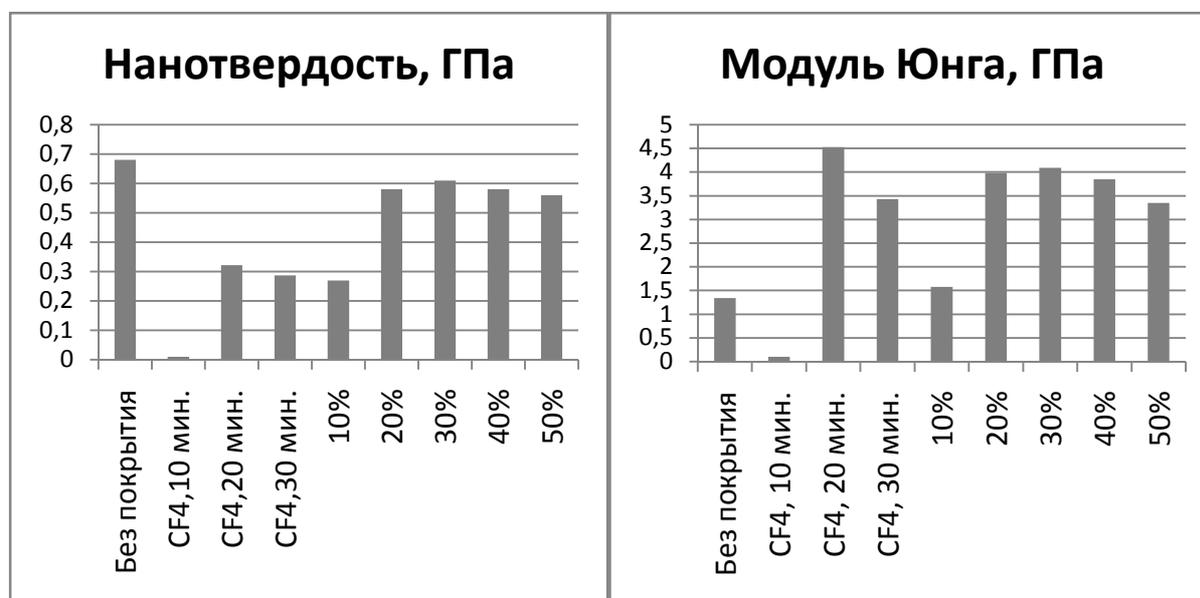


Рис. 4. Гистограммы зависимости механических характеристик фторуглеродных покрытий от содержания CF<sub>4</sub> в плазмообразующей смеси CF<sub>4</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> и от времени предварительной обработки: а) нанотвердость; б) модуль упругости Юнга.

Было выявлено, что предварительная обработка с помощью ионов CF<sub>4</sub> играет значительную роль при формировании барьерных слоев. На ПС была произведена обработка в течение 10, 20 и 30 минут. Наибольшие значения механических характеристик достигаются при 20 минутах предварительной обработки, что возможно связано с максимальными значениями среднеквадратического отклонения шероховатости Rq для данного рельефа (Нанотвердость- 0.32 ГПа, Модуль Юнга – 4.53ГПа) (Рис. 4).

#### Заключение.

1. Микроорганизмы (*S. aureus* 29213 ATCC) в меньшей степени адгезировались к поверхностям, подвергшимся обработке CF<sub>4</sub> в течение 30 мин, чем к образцам, которые были обработаны в течение 20 мин., где были обнаружены признаки деления бактериальных клеток и небольшие их скопления. При дальнейшем нанесении на образец с 30 минутной обработкой фторуглеродной пленки с 40% и 60% содержанием CF<sub>4</sub> в газовой смеси не выявлены

микроорганизмы на поверхности образцов, что свидетельствует об отсутствии адгезии микроорганизмов к поверхности.

2. На исследуемых образцах при различной обработке и последующем нанесении фторуглеродной плёнки не выявлено образования сплошной биопленки.

3. При оптимизации структуры с целью улучшения механических характеристик, а также уменьшения адгезии целесообразно использовать предварительную обработку. Наибольшие значения механических характеристик достигаются при 20 минутах предварительной обработки. При дальнейшем нанесении фторуглеродного покрытия с различным содержанием  $CF_4$  в газовой смеси возможно добиться больших значений механических характеристик, чем при другом времени обработки.

4. Все значения модуля Юнга после предварительной обработки ионами  $CF_4$  и нанесения фторуглеродного покрытия значительно превышают значения для необработанной поверхности полистирола. Значения нанотвердости после обработки  $CF_4$  в течение 10 минут резко уменьшаются, но после дальнейшего нанесения фторуглеродной пленки практически не отличаются от значений необработанного полистирола. Наибольшие значения механических характеристик достигаются при 20 минутах предварительной обработки, что возможно связано с максимальными значениями среднеквадратического отклонения шероховатости  $R_q$  для данного рельефа

#### Литература

1. Shah A.A., Hasan F., Hammed A., Ahmed S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnol. Adv.*, 2008, 26(3), 246-265.
2. Pemraj R, Doble M. Biodegradation of polymers. *J. Biotechnol.*, 2005, 4, 186-193.
3. Donlan R.M. Biofilms: Microbial life on surface. *Emerg. Infect. Dis.*, 2002, 8, 1-20.
4. L.V. Didenko, G.A. Avtandilov, T.A. Smirnova, N.V. Shevlyagina, V.N. Tsarev, I. Yu. Lebedenko, V.M. Elinson, I.G. Tiganova, Yu.M. Romanova. Study of the processes for colonization and persistence of microorganisms on artificial materials of medical appointment. *Russian J. of Microbiology, epidemiology and immunobiology*, 2015, 5, с. 64-69.
5. Zaichenko O. Yu., Ilin V.K., Vologin A.I., Novikova N.D., Lebedenko I. Yu., Deshevaya E.A. Testing of acrylic plastics for resistance to artificial biodestruction in imitation model with the use of microbial association. *Russian Stomatologicheskii Journal*, 2002, 3, 19-24.
6. Elinson V.M., Didenko L.V., Shevlyagina N.V., Avtandilov G.A., Ghaidarova and Lyamin A.N. Colonization by *Staphylococcus aureus* of Nano-Structured Fluorinated surfaces, Formed by Different Methods of Ion-Plasma Technology. *Bulletin of Experimental Biology and Medicine*, vol. 162, #1, November, Microbiology and Immunology.
7. Elinson V.M., Didenko L.V., Shevlyagina N.V., Avtandilov G.A., Lyamin A.N., O.A. Silnitskaya. The chapter "Nanostructured fluorine-containing surfaces: physicochemical properties and resistance to biodestruction" in the book "Polymer science: research advances, practical applications and educational aspects", Formatex Research Center, Madrid, Spain, 2016, pp. 342-347 (A. Mendez-Vilas, A. Solano Eds). ISBN-13: 978-84-942134-8-9.
8. Yanglood J.P., Andruzzi I., Senaratne W., Ober C.k., Callow M.E., Callow J.A., Finlay J.A. New materials for marine biofouling resistance and release: semi-fluorinated and pegylated block copolymer bilayer coating. *Polym Mater. Sci. Eng.*, 2003, 88, pp. 608-609.
9. Е.В. Русанова, В.М. Елинсон, П.А. Щур, Э.Э. Умпиерре. Исследование токсичности наноструктурированных фторуглеродных покрытий полимеров в отношении клеточных элементов крови, Материалы 11-ой международной конференции «Вакуумная техника, материалы и технология», Москва, 2016, с. 220-224.
10. Елинсон В.М., Лямин А.Н., Щур П.А., Хазиев Б.С. Повышение стойкости к биодеструкции полимерных материалов и изделий при наноструктурировании их поверхности ионно-плазменными методами // Материалы Международной научно-технической конф. «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения», "INTERMATIC-2014", 1-5 декабря 2014 г., МГТУ МИРЭА, Москва, с. 232-238.

11. W.C. Oliver, G.M. Pharr // Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, Journal of Material Research, Vol.19, No.1. 2004, pp. 2-20.
12. Е.В. Русанова, В.М. Елинсон, П.А. Щур, Э.Э. Умпиерре. Исследование токсичности наноструктурированных фторуглеродных покрытий полимеров в отношении клеточных элементов крови, Материалы 11-ой международной конференции «Вакуумная техника, материалы и технология», Москва, 2016, с. 220-224.

## **Исследование состава и механических характеристик углеродных и фторуглеродных покрытий, сформированных ионно-плазменными методами при атмосферном давлении**

*А.Н. Лямин, А.В. Шведов, В.М. Елинсон*

*Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),  
125993, Российская федерация, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4  
E-mail: [seriousash@yandex.ru](mailto:seriousash@yandex.ru)*

*В настоящей работе представлены результаты исследований параметров углеродных и фторуглеродных покрытий, полученных при помощи низкотемпературного низкочастотного плазматрона при атмосферном давлении. Исследованы основные зависимости формирования углеродных и фторуглеродных покрытий. Определен химический состав полученных покрытий при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследована нанотвёрдость углеродных покрытий методом индентирования. Показана возможность локального формирования покрытий с заданными параметрами.*

*Study of composition and mechanical characteristics of carbon and fluorocarbon coatings formed by ion-plasma methods at atmospheric pressure. A.N. Lyamin, A.V. Shvedov, V.M. Elinson. The study of carbon and fluorocarbon coatings produced by low temperature and low frequency plasma arc at atmospheric pressure is made. The basic relations of carbon and fluorocarbon coatings forming are studied. The chemical composition of obtained coatings is revealed by X-ray photoelectron spectroscopy. The nano-hardness of carbon coatings is considered. The possibility of local forming of coatings with controlled parameters is shown.*

Сегодня, когда всё больше внимания уделяется таким передовым направлениям, как аддитивные технологии и модификация поверхностей, особое внимание уделяется применению ионно-плазменных методов при атмосферном давлении. Данный кластер методов имеет ряд отличительных преимуществ по сравнению с вакуумными ионно-плазменными методами: отсутствует необходимость в создании и поддержании вакуума, имеется возможность локальной обработки поверхности, а так же доступность необходимого оборудования и простая интеграция в уже существующие технологические процессы, например, в системы фильтрации и стерилизации [1–3]. В настоящее время наибольшее распространение получили диэлектрический барьерный газовый разряд (ДБР) и дуговой газовый разряд при атмосферном давлении. В виду ряда недостатков ДБР (значительной зависимости характеристик газового разряда от параметров окружающей среды, высокой степени деструкции диэлектрических материалов электродов), и дугового газового разряда (высокая степень термической деструкции, высокие напряжения), целесообразно исследовать тип газового разряда, который совмещал бы высокую воспроизводимость результатов без термодеструкции обрабатываемой поверхности. Особенно это важно для термолабильных материалов, в том числе и полимеров.

Низкотемпературный низкочастотный (НЧ) газовый разряд плазматрона соответствует этим требованиям, в то же время остаётся недостаточно изученным. Поэтому рассмотрение механизмов осаждения различных материалов из газовой фазы при помощи