

ЗАЩИТА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТ БИОДЕСТРУКЦИИ С ПОМОЩЬЮ
ЭЛЕКТРЕТНЫХ СТРУКТУР

PROTECTION OF POLYMER MATERIALS FROM BIODEGRADATION USING ELECTRET STRUCTURES

В.А.Кочетов / dlav1997@mail.ru, В.М.Елинсон / vm_e@mail.ru, П.А.Щур / shur-pavel@mail.ru

V.A.Kochetov, V.M.Elinson, P.A.Shchur

МАИ (НИУ), г.Москва.

Рассматриваются результаты исследования стойкости к биодеструкции наноструктурированных барьерных слоев на основе полиэтилентерефталата, исследование параметров рельефа, оптических характеристик и грибостойкости наноструктурированных фторуглеродных покрытий, сформированных осаждением из газовой фазы с использованием различных газовых смесей на поверхности полиэтилентерефталата.

Ключевые слова: Наноструктурирование поверхности, полимерные материалы, ионно-плазменные технологии, фторуглеродные пленки, атомно-силовая микроскопия, интегральные оптические коэффициенты, область переходных процессов, грибостойкость.

The results of the study of the resistance to biodegradation of nanostructured barrier layers based on polyethylene terephthalate are shown. The study of relief parameters, optical characteristics and fungal resistance of nanostructured fluorocarbon coatings formed by deposition from the gas phase using various gas mixtures on the surface of polyethylene terephthalate are considered.

Key words: Surface nanostructuring, polymer materials, ion-plasma technologies, fluorocarbon films, atomic force microscopy, integral optical coefficients, transient domain, fungal resistance.

ВВЕДЕНИЕ

В наши дни одной из эксплуатационных характеристик, ограничивающих успешное применение полимерных материалов во всех областях науки и техники, является «биодеструкция». Данный термин подразумевает под собой совокупность физико-химических процессов, совершаемых живыми микроорганизмами на поверхности полимеров [1]. А их последующее влияние способно привести к разрушению данных материалов. В этой связи становится крайне затруднительно сохранять свойства продукции длительное время [2].

Проблема повреждения полимерных материалов под влиянием микроорганизмов становится более актуальной с ростом объемов их производства и разнообразием. Преждевременный выход оборудования из строя, отказ различных систем, повреждение и разрушение элементов конструкций и сооружений, безопасность экипажа в замкнутом пространстве - это только малая часть того, к чему может привести нежелательная деятельность микроорганизмов.

Биоповреждению подвержены натуральные и синтетические полимерные материалы, металлы, неорганические минералы. В процессе эксплуатации и хранения они подвергаются отрицательному воздействию со стороны различных микроорганизмов, среди которых наиболее агрессивными являются микроскопические грибы. Повреждение

полимеров плесневыми грибами происходит не только в результате механического разрушения разрастающимся мицелием, но также и от воздействия на полимеры продуктов метаболизма грибов [4,5].

Таким образом, возникает необходимость создания барьерных слоев на поверхности полимерного материала с целью управления его физико-химическими, оптическими, механическими и биологическими свойствами.

Одним из наиболее перспективных способов управления свойствами полимерных материалов является наноструктурирование поверхности методами ионно-плазменной технологии. Методы ионно-плазменной обработки позволяют формировать наноструктурированные барьерные слои (НБС) на поверхности полимерных материалов и изделий, не затрагивая основной материал, и совмещать целевые функциональные свойства изделий с приданием их поверхности необходимых новых свойств. НБС, сформированные на основе фторуглеродных пленок, могут придавать поверхности основные достоинства фторуглеродных материалов.

Плазмообразующая смесь CF_4 (тетрафторметан) + C_6H_{12} (циклогексан) представляет большой интерес при формировании НБС на основе фторуглеродных пленок при пониженном давлении, так как она содержит компоненты, которые могут обеспечить нанесение и травление пленок, также появляется возможность управления содержанием фтора в растущей фторуглеродной пленке при регулировании содержания CF_4 . При использовании указанной смеси наблюдается область переходных процессов, между процессами нанесения фторуглеродных пленок и процессами травления. Такое направление развития метода наноструктурирования поверхности основано на процессах самоорганизации. Наличие области переходных процессов ведет к появлению новых свойств поверхности: улучшению механических характеристик, увеличению диэлектрической проницаемости, дефициту формирования адгезии бактерий и преобладанию стойкости к плесневым грибам, что обеспечивает снижение биодеструкции полимерного материала.

Для определения первостепенных факторов, влияющих на увеличение антимикробной активности, целесообразно провести оценку рельефа фторуглеродных барьерных слоев с помощью методов АСМ, которая позволит расширить представление о расположении пиков, об их количестве, а также о шероховатости поверхности. А также, необходимо провести исследование поверхностного заряда и проанализировать ряд основных показателей, оказывающих влияние на антимикробные свойства полимерных материалов, таких как: толщина покрытия, энергия частиц, предварительная обработка поверхности полимеров. Все это крайне существенно влияет на изменение заряда поверхности полимеров.

Поэтому целью данной работы является исследование влияния наиболее важных факторов поверхности на антимикробную активность полимерных материалов с антиадгезионным фторуглеродным покрытием.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Формирование наноструктурированных поверхностей проводилось на вакуумной установке УВН-71ПЗ, оснащенной двумя источниками ионов (ИИ-4-0,15), работающими в скрещенных электрическом и магнитном полях. С помощью одного источника производилась обработка поверхности с помощью ионов CF_4 , с помощью второго – нанесение фторуглеродной пленки нанометровой толщины с различным содержанием C_6H_{12} в плазмообразующей смеси.

Нашим коллективом был изучен и обоснован наиболее оптимальный метод борьбы с адгезией колоний микроорганизмов на поверхности полимерных материалов, а именно: создание антиадгезионных антимикробных покрытий. Его принцип заключается в формировании антиадгезионных по отношению к вредоносным биологическим агентам барьерных слоев на поверхности полимерного материала.

В качестве модельного полимерного материала был выбран полиэтилентерефталат (ПЭТФ). При помощи данного полимера возможно осуществлять получение барьерных покрытий для устойчивой защиты упаковки пищевой продукции [6]. Также, стало возможным получение микро-суперконденсаторов, на полиэтилентерефталатной (ПЭТ) пленке с использованием капиллярности графеновых чернил в полученных микроканалах [7].

Для исследования антимикробной активности сформированных наноструктурированных фторуглеродных поверхностей на основе ПЭТФ были проведены исследования грибостойкости по ГОСТ 9.049 – 91. Электростатические свойства полимерных пленок в электрретном состоянии исследовали по ГОСТ 25209-82. На основе полученных результатов, стало возможным, изучить влияние технологии обработки и нанесения газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ на величину и стабильность заряда, а следовательно и на антимикробные и антиадгезионные свойства.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты оценки развития грибов на поверхности образцов обработанных потоком ионов CF_4 и модифицированных фторуглеродной пленкой с различным содержанием CF_4 в плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$, представлены в таблице 1.

Таблица 1
Грибостойкость ПЭТФ с нанесенным фторуглеродным покрытием из двухкомпонентной газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$

Образец	Оценка грибостойкости, балл
Исходный ПЭТФ	2
Обработка CF_4 , 30 мин	1
0% CF_4 + 100% C_6H_{12}	1
10% CF_4 + 90% C_6H_{12}	0
25% CF_4 + 75% C_6H_{12}	0-1
40% CF_4 + 60% C_6H_{12}	0
60% CF_4 + 40% C_6H_{12}	1
70% CF_4 + 30% C_6H_{12}	1
100% CF_4 + 0% C_6H_{12}	1

Из таблицы 1 видно, что ионная обработка поверхности приводит к увеличению стойкости к биодеструкции полимерного материала ПЭТФ. Обнаружено, что рост грибов на модифицированных образцах ПЭТФ прекращается в области переходных процессов от 40% до 60% фторсодержащего компонента в плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$.

Отличительной особенностью использования двухкомпонентной газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ является наличие области переходных процессов, которая проявляется при 30-60% CF_4 в газовой смеси. Данная область сочетает в себе ряд специфических характеристик [8-10], которые в совокупности приводят к появлению у поверхности антиадгезионных по отношению к микроорганизмам свойств, что в свою очередь приводит к увеличению грибостойкости. Данное явление представлено в табл. 1, на которой видно, что на образце ПЭТФ при формировании на его поверхности фторуглеродного покрытия, сформированного в области переходных процессов, отсутствует адгезия микробных клеток (0 баллов).

При использовании $CF_4 + C_6H_{12}$ можно достичь антифунгальных свойств (0 баллов). В таблице 2 приведены интегральные значения пропускания в диапазоне длин волн (315-2500 нм) фторуглеродных покрытий на ПЭТФ для газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$.

Таблица 2.

Интегральные коэффициент пропускания для ПЭТФ, модифицированного фторуглеродной плёнкой из смеси $CF_4 + C_6H_{12}$

Образец	T, %
Исходный ПЭТФ	89,7

Обработка CF ₄ , 30 мин	85,5
0% CF ₄ + 100% C ₆ H ₁₂	40,4
10% CF ₄ + 90% C ₆ H ₁₂	42
25% CF ₄ + 75% C ₆ H ₁₂	41,1
40% CF ₄ + 60% C ₆ H ₁₂	44,8
60% CF ₄ + 40% C ₆ H ₁₂	76
75% CF ₄ + 25% C ₆ H ₁₂	80
90% CF ₄ + 10% C ₆ H ₁₂	81,1

Предварительная обработка полимерных материалов также играет значительную роль. Данная обработка ионами CF₄, по-видимому, может изменить рельеф поверхности и сдвинуть область эффективных параметров (антифунгальной активности) у сформированных покрытий поверх наноструктурированной поверхности.

Значение показателя пропускания при формировании покрытия с малым содержанием тетрафторметана уменьшается практически в 2 раза по сравнению с показателем чистого ПЭТФ. При увеличении содержания CF₄ до 60% в газовой смеси значение пропускания соответствует 76%, при дальнейшем увеличении содержания – значения пропускания, модифицированного ПЭТФ практически приближаются к исходным значениям без покрытия.

При формировании фторуглеродных покрытий с содержанием CF₄ менее 40% интегральные коэффициенты пропускания в видимом диапазоне длин волн имеют значения менее 45%, что связано с ростом поглощения данных покрытий из-за большего весового содержания углерода в плазмообразующей смеси.

ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование антиадгезионных барьерных слоев возможно при условии проведения ионной обработки и последующего нанесения фторуглеродных пленок из плазмообразующей смеси CF₄ + C₆H₁₂ [2].

Одним из наиболее значимых факторов, влияющих на антиадгезионные и антимикробные свойства, является формирование электретных состояний на поверхности полимерного материала, так как известно [2], что микроорганизмы имеют заряд и, придавая определенный заряд поверхности, возможно добиться отталкивающего эффекта.

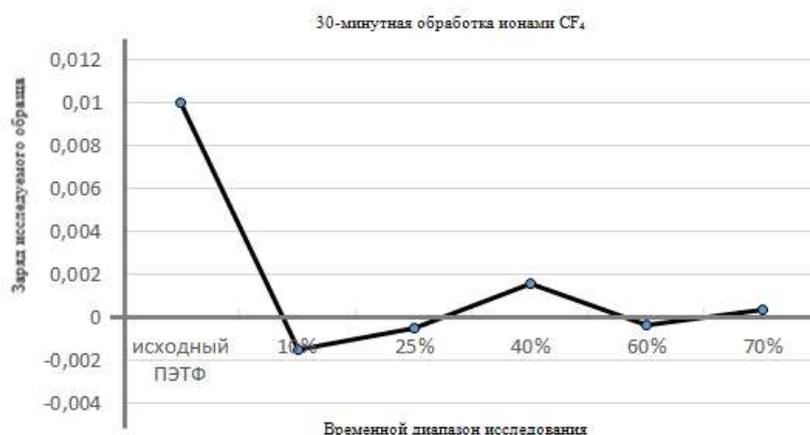


Рис. 1. Зависимость поверхностного заряда пленок ПЭТФ от содержания CF₄ в плазмообразующей смеси.

На рис. 1 показано, что предварительная обработка ПЭТФ ионами CF₄ в течение 30 минут приводит к уменьшению величины отрицательного поверхностного заряда. При нанесении фторуглеродной пленки при 10% содержании CF₄ в газовой смеси

поверхностный заряд изменяет знак на положительный. При 30% содержании CF_4 этот заряд несколько увеличивается. Затем в области «переходных» процессов (40-60 % CF_4) наблюдается спад поверхностного заряда до значений близких к нулю. При увеличении содержания CF_4 до 70% заряд несколько увеличивается, что связано с процессами травления поверхности.

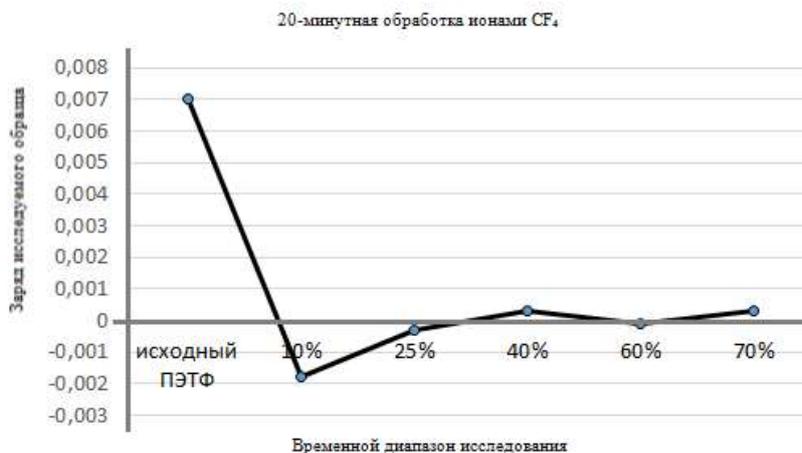


Рис. 2. Зависимость поверхностного заряда пленок ПЭТФ от содержания CF_4 в плазмообразующей смеси.

На рис.2 показано, что при обработке ПЭТФ ионами CF_4 в течение 10 минут и нанесении пленки в течение 10 минут общий вид графика сохраняется, но величины поверхностного заряда значительно меньше по величине. Область переходных процессов также выражена.

Измерения величины и знака поверхностного заряда показали слабое влияние на антиадгезионные в отношении клеток микроорганизмов свойства, поскольку антиадгезионные свойства наблюдались при всех величинах и знаках заряда на поверхности фторуглеродных наноструктур. Определяющее значение играет развитый специфический рельеф в области переходных процессов и содержание фтора в пленке.

Покрытие, нанесенное на ПЭТФ зачастую применяют в качестве упаковок для различных сфер производства. Оно способно эффективно подавлять развитие микроорганизмов и тем самым продлевать срок хранения продуктов без использования консервантов и других пищевых добавок. Антимикробные пленки следует наносить внутри упаковки для достижения наилучшего эффекта.

ВЫВОДЫ

На основе полученных данных были сделаны следующие выводы:

1. При обработке ПЭТФ ионами CF_4 и дальнейшем нанесении фторуглеродного покрытия 60% CF_4 + 40% C_6H_{12} рост плесневых грибов не был выявлен, что свидетельствует о формировании антиадгезионных покрытий по отношению к плесневым грибам, при этом поверхностный заряд имел отрицательный знак.

2. Обнаружено, что грибостойкость проявляется при 60% фторсодержащего компонента в плазмообразующих смесях CF_4 + C_6H_{12} , C_4F_8 + C_6H_{12} .

3. Покрытия, сформированные при содержании CF_4 от 60%, имеют значения интегральных коэффициентов пропускания более 75%, что позволяет использование данных покрытий в элементах политроники, а также в качестве защитных покрытий для лобовых стекол летательных аппаратов.

4. Заряд можно рассматривать как временный барьер, ограждающий материал от микробиологического воздействия, однако время, которое он будет эффективен – это вопрос, требующий последующего изучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lysander T. Ashlock, Harold Mukamal, William H. White // Transparent, abrasion resistant coating compositions. United States patent US4571365A, 1982.
2. Priyadarshini B. G., Sharma A. K. Design of multi-layer anti-reflection coating for terrestrial solar panel glass // Bulletin of Materials Science.-2016. – Т. 39. – №. 3. – с. 683-689.
3. Organics Electronics Materials, Processing, Device and Applications. Franky So 2010, Taylor & Francis Group, NW, – 296 p.;
4. Shah A.A., Hasan F., Hammed A., Ahmed S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. // Biotechnol. Adv., 2008, 26(3), – 246-265 pp.;
5. Donlan R.M. Biofilms: Microbial life on surface. Emerg. Infect. Dis., 2002, 8, –1-20 pp.;
6. Fei Li, Yang Li, Jiang Qu, Jinhui Wang, Vineeth Kumar Bandari, Feng Zhu, Oliver G. Schmidt, «Recent developments of stamped planar micro-supercapacitors: Materials, fabrication and perspectives», Nano Materials Science 3 (2021), pp. 154-169;
7. Preeti Tyagi, Khandoker Samaher Salem, Martin A. Hubbe, Lokendra Pal. «Advances in barrier coatings and film technologies for achieving sustainable packaging of food products», Trends in Food Science & Technology 115, (2021), pp. 461–485.
8. Elinson V.M., Didenko L.V., Shevlyagina N.V., Avtandilov G.A., Lyamin A.N., Silnitskaya O.A. 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.SolanoEds). ISBN-13:978-84-942134-8-9;
9. В.М. Елинсон, Н.В. Шевлягина, А.Н. Лямин и др. «Исследование параметров рельефа поверхности и антифунгальной активности фторуглеродных наноструктур, сформированных на поверхности полиэтилентерефталата и политетрафторэтилена методами ионно-плазменной технологии», Сборник научных трудов XXIV Научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника», Судак, 2017, – 282-287 с.;
10. V. M. Elinson, P. A. Shchur, D. V. Kirillov, A. N. Lyamin, O. A. Silnitskaya, 2018, Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, Vol. 12, No. 2, 357–360, DOI: 10.1134/S1027451018020246.