

Антиадгезионные фторуглеродные покрытия на полимерных материалах с наведенным поверхностным зарядом.

ANTI-ADHESIVE FLUOROCARBON COATINGS ON POLYMER MATERIALS WITH INDUCED SURFACE CHARGE.

В.М.Елинсон¹ / vm_e@mail.ru, Е.В.Русанова² / rusanova.microbiolog@yandex.ru,
П.А.Шур¹ / shur-pavel@mail.ru, В.В.Щелкова² / victoria.shchelkova@yandex.ru,
Т.В.Ходырев¹ / xtimur7@gmail.com, И.А.Коваленко¹ / igor24315@gmail.com

V.M.Elinson, E.V.Rusanova, P.A.Shchur, V.V.Shchelkova, T.V.Khodyrev, I.A.Kovalenko,

¹ МАИ (НИУ), г.Москва.

² ГБУЗ МО МОНИКИ им. М.Ф. Владимирского, г.Москва

В данной работе анализируются результаты исследования антимикробных свойств наноструктурированных фторуглеродных плёнок, нанесенных на полимеры методами ионно-плазменной технологии. Впервые была установлена зависимость поверхностного заряда и антимикробных свойств во времени. По мере стекания отрицательного заряда, количество колоний исследуемых бактерий и грибов увеличивается. Фторуглеродные плёнки были сформированы с помощью двухкомпонентной газовой смеси (CF₄ + C₆H₁₂) с различным соотношением компонентов.

Ключевые слова: антимикробные покрытия, антимикотические покрытия, ионно-плазменные технологии, фторуглеродные плёнки, полимерные материалы.

This paper analyzes the results of studying the antimicrobial properties of nanostructured fluorocarbon films deposited on polymers by ion-plasma technology. For the first time, the dependence of the surface charge and antimicrobial properties over time was established. As the negative charge drains, the number of colonies of the studied bacteria and fungi increases. Fluorocarbon films were formed using a two-component gas mixture (CF₄ + C₆H₁₂) with different ratios of components.

Keywords: antimicrobial coatings, antimycotic coatings, ion-plasma technologies, fluorocarbon coatings, polymer materials.

ВВЕДЕНИЕ

Воздействие природных факторов в процессе производства, хранения, транспортировки и эксплуатации, отрицательно влияет на полимерные материалы. Одним из наиболее существенных факторов является биодеструкция, на неё приходится более 20% всех повреждений [1,2]. Биодеструкция представляет собой процесс разложения микроорганизмами органического материала. Основными биологическими агентами, осуществляющими биодеструкцию являются микроорганизмы: плесневые грибы и бактерии. Поэтому для увеличения сроков службы полимеров необходимо сформировать на них антимикробную и антимикотическую защиту [3].

Основными признаками биодеструкции полимеров являются: потускнение поверхности, изменение диэлектрических свойств, снижение механической прочности, набухание, изменение формы и другие [3,4].

Уже более 30 лет известно, что в естественных условиях все микроорганизмы существуют не изолированно, а в составе биопленок [5]. Биопленка – это микробное сообщество, характеризующееся клетками, прикрепленными к поверхности и друг к другу, окружены синтезированным ими же матриксом из внеклеточных полимерных

веществ. Биопленки проходят пять этапов развития: 1- первичное прикрепление к поверхности (адгезия), 2 – окончательное прикрепление (необратимое), 3 – созревание, 4 – рост и 5 – дисперсия (выброс бактерий).

Для предупреждения формирования биопленки целесообразно воздействовать на механизм первоначальной адгезии бактерий к поверхности. Антиадгезионные покрытия являются более перспективным способом борьбы с микроорганизмами, чем удаление образовавшейся биоплёнки, поскольку во многих областях, где применяются полимеры, нет возможности произвести очистку поверхности материала от биоплёнки. Формирование антиадгезионных покрытий на поверхности материала происходит с помощью ионной обработки и последующего нанесения двухкомпонентной газовой смеси, содержащей углеводородный компонент C_6H_{12} (циклогексан - компонент для нанесения пленок) и фторуглеродный компонент CF_4 (тетрафторметан - компонент для травления). Ионно-плазменная обработка поверхности совмещает целевые функциональные свойства материала с приданием его поверхности новых защитных свойств, а также позволяет модифицировать только поверхностный слой материала, не затрагивая основной объем [6-8].

Целью работы является анализ влияния поверхностного заряда антимикробных фторуглеродных покрытий на антиадгезионные свойства по отношению к микроорганизмам, таким как *S. aureus*, *E. coli* и *C. albicans*.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исследуемых образцов были выбраны полиэтилентерефталат (ПЭТФ) и политетрафторэтилен (ПТФЭ), поскольку эти полимеры являются одними из самых используемых в авиации, электронике, медицине, космонавтике, биотехнологиях и др.

Антибактериальный слой был сформирован в два этапа с помощью вакуумной установки УВН71-ПЗ, оснащенной двумя источниками ионов ИИ-4-0,15. На первом этапе проводится обработка исследуемых образцов и производилась обработка поверхности полимеров ионами тетрафторметана (CF_4) в течение 30 минут. Данный этап необходим для улучшения адгезии фторуглеродной пленки, очистки поверхности, а также создания предварительного нанорельефа. На следующем этапе с помощью второго источника ионов происходит нанесение фторуглеродной плёнки с использованием двухкомпонентной газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ при различных соотношениях компонентов.

Сформированные образцы были исследованы на бактериальную обсемененность в соответствии с МУК 4.2.2942-11, а также на изменение поверхностного заряда с помощью ИПЭП-1 (измеритель параметров электростатического поля) по ГОСТ 25209-82.

Измерения поверхностного заряда проводились в пяти точках сразу после обработки в течение 56-и дней. Далее для каждого материала рассчитывали среднее арифметическое значение поверхностного заряда и соотносили их с результатами микробиологических исследований. Исходя из полученных данных были построены графики зависимости заряда на поверхности и количества бактериальных колоний в зависимости от времени для различных содержаний CF_4 в плазмообразующей газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$.

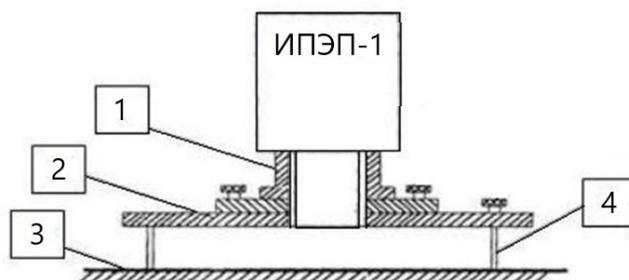


Рис. 1. Схема прибора ИПЭП-1: 1 - сопло, 2 - сопловой диск (измерительная пластина), 3 - поверхность измеряемого объекта, 4 - стойка.

Микробиологические методы исследования: в качестве тест-культур использовались музейные штаммы микроорганизмов: *Staphylococcus aureus* ATCC®29737, *Escherichia coli* ATCC® 25922, *Candida albicans* ATCC®2091. Для культивирования и выделения изолированных штаммов использовались плотные питательные среды производства ФБУН ГНЦ ПМБ (Оболенск, Россия), выбор питательной среды проводился с учетом метаболизма применяемых микроорганизмов. Для исследования антибактериальных и антимикотических свойств применялся рутинный в бактериологии метод смыва. Образцы пленок S=10мм обрабатывали суспензией микроорганизмов с избыточной концентрацией 10^3 КОЕ/мл в количестве 10 мкл, выдерживали экспозицию 30 и 60 минут. Стерильным тампоном делали смыв с пленки с суспензией микроорганизмов через 30 минут, а затем через 60 минут проводили высеивание на чашки Петри с агаром Мюллера-Хинтона. Микробная обсемененность покрытия пленки исследовалась подсчетом выросших колоний микроорганизмов через 24 часа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Впервые была получена зависимость поверхностного заряда и антимикробной активности от времени экспонирования. На рис. 2 можно наблюдать, что с уменьшением модуля поверхностного заряда, увеличивается количество колоний. У образцов, которые были обработаны только CF_4 и при 40% содержании CF_4 в газовой смеси при дальнейшем нанесении покрытия, первые три дня не наблюдается роста колоний.

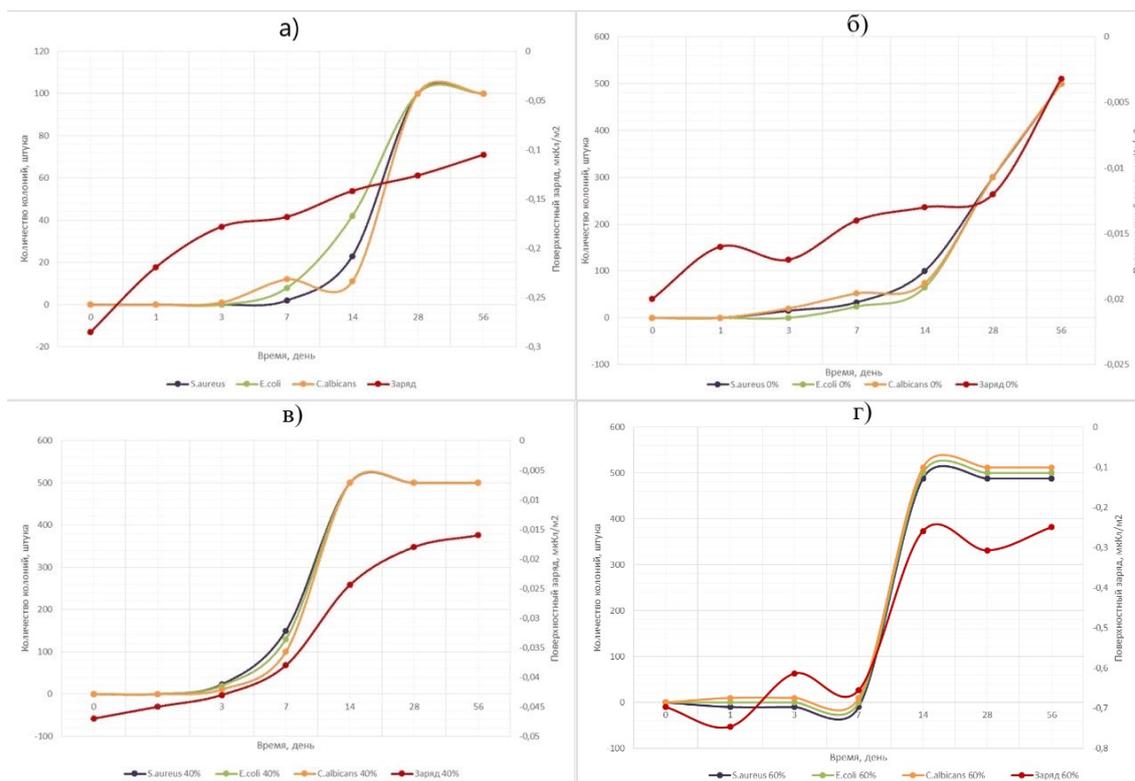


Рис.2 Зависимость поверхностного заряда и количества колоний микроорганизмов от времени экспонирования для ПТФЭ: а) при обработке ионами CF_4 , б) при нанесении углеродной плёнки (C_6H_{12}), в) при нанесении фторуглеродной плёнки с помощью газовой смеси CF_4 (40%) + C_6H_{12} (60%), г) при нанесении фторуглеродной плёнки с помощью газовой смеси CF_4 (60%) + C_6H_{12} (40%).

На образце, который был обработан только CF_4 , замечен медленный рост колоний не более 100 за 14 дней, но после 14 дней наблюдается сплошной рост колоний. На образце с содержанием 60% CF_4 , замечен самый большой электротрицательный заряд (-0.8 мкКл/м²), а также отсутствие роста колоний в течение 7 дней, но после этого наблюдается резкий скачек уменьшения заряда по модулю, а также сплошной рост колоний.

На рис. 3 можно заметить, что на образце, который был только обработан CF_4 , первые 3 дня роста колоний не наблюдается, но далее 14 день их количество колеблется от 12 до 20 колоний. После 28 дня зафиксирован сплошной рост. Образец с 100% содержания C_6H_{12} в плазмообразующей смеси (углеродное покрытие) показал самый длительный результат по микробному подавлению, следует сделать вывод, что в данной среде колонии развивались, но с определёнными трудностями. Сплошной рост зафиксирован только на 56 день исследований. У образцов с содержанием 60% CF_4 так же, как и ПТФЭ с содержанием 60% CF_4 , в течении 7 дней не наблюдалось увеличение количества колоний, но на 14 день уже наблюдался сплошной рост.

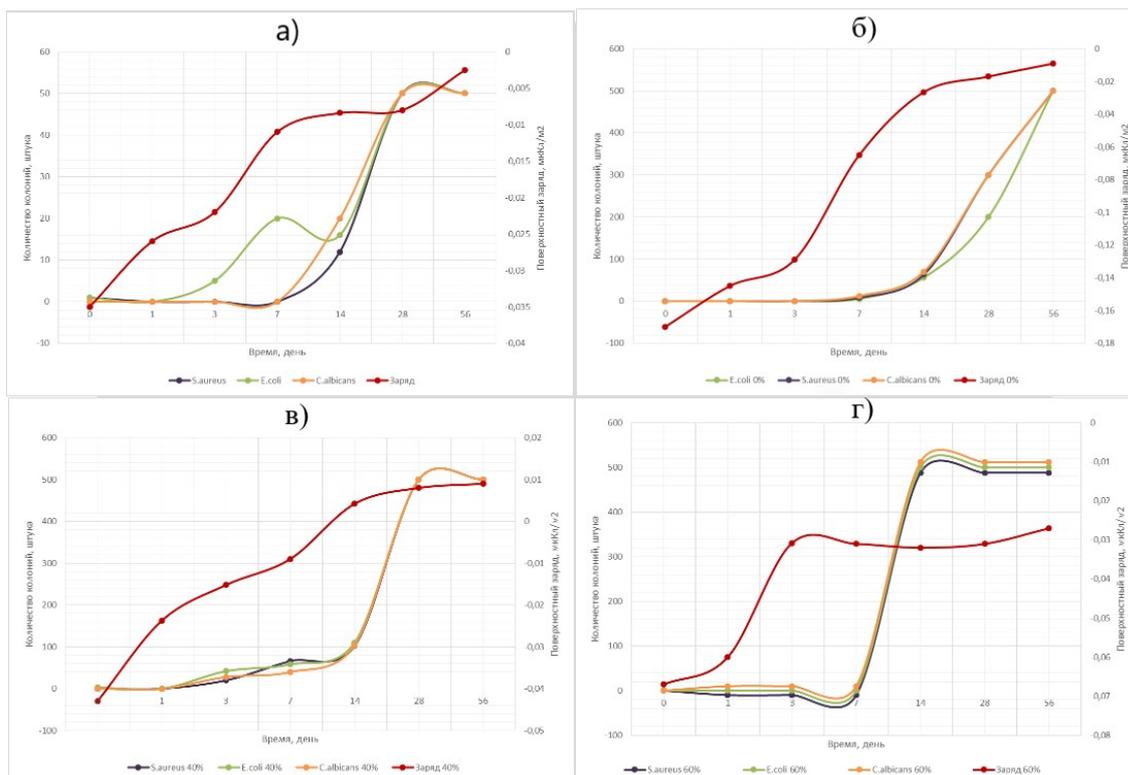


Рис.3 Зависимость поверхностного заряда и количества колоний микроорганизмов от времени экспонирования для ПЭТФ: а) при обработке ионами CF_4 , б) при нанесении углеродной плёнки (C_6H_{12}), в) при нанесении фторуглеродной плёнки с помощью газовой смеси CF_4 (40%) + C_6H_{12} (60%), г) при нанесении фторуглеродной плёнки с помощью газовой смеси CF_4 (60%) + C_6H_{12} (40%).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые выявлена зависимость поверхностного заряда и антимикробных свойств во времени.
2. После нанесения на поверхности ПЭТФ и ПТФЭ фторуглеродной плёнки появляется отрицательный поверхностный заряд, который способствует появлению на поверхности антимикробных свойств.
3. Отрицательный поверхностный заряд в течение 56 дней стекает почти до 0 мкКл/м^2 на модельных полимерных материалах.
4. У ПЭТФ и ПТФЭ при уменьшении по модулю поверхностного заряда (при стекании заряда) увеличивается количество колоний бактерий и плесневелых грибов.
5. У ПЭТФ и ПТФЭ при обработке ионами CF_4 и дальнейшем нанесении покрытия с 60% содержанием CF_4 в газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ наблюдается наилучшая антибактериальная защита (до 28 дней).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90092.

ЛИТЕРАТУРА

1. V. M. Elinson, P. A. Shchur., A.N. Lyamin Nanostructuring of the Polyethyleneterephthalate Surface Using Ion-Plasma Technology with the Help of Fluorine-Containing Gas Mixtures //High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2020. – Т. 24. – №. 3. – P. 173–182.
DOI: 10.1615/HighTempMatProc.2020035843

<http://www.dl.begellhouse.com/journals/57d172397126f956,0f306e7d56785074,0046eba364e72a50.html>

2. Сахно О. Н., Селиванов О. Г., Чухланов В. Ю. Биостойкость полимерных материалов и методы ее оценки: учебное пособие. – 2018.

3. V. M. Elinson, P. A Shchur., D. Y. Kukushkin Surface charge of polymer materials modified by nanostructured fluorocarbon coatings //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2020. – Т. 1713. – №. 1. – С. 012016.

<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1713/1/012016>

4. Organics Electronics Materials, Processing, Device and Applications. Franky So 2010, Taylor & Francis Group, NW, p.296

5. Хрянин А. А. Биоплёнки микроорганизмов: современные представления //Антибиотики и химиотерапия. – 2020. – Т. 65. – №. 5-6. – С. 70-77.

6. В. М Елинсон., П. А. Щур Технология формирования антимикробных фторуглеродных покрытий с углеродным подслоем на поверхности полимеров // Наноиндустрия . – 2021. – Т. 14. – №. S6. – С. 211-220.

DOI: 10.22184/1993-8578.2021.14.6s.211.220

<https://elibrary.ru/item.asp?id=44842513>

7. V. M. Elinson, P. A Shchur., S. I. Uvarov FORMATION OF ANTIMICROBIAL CARBON AND FLUOROCARBON COATINGS USING PREDICTIVE MODELING OF THEIR PROPERTIES //High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2021. – Т. 4. – С. 17-23.

DOI: 10.1615/HighTempMatProc.2021041784

<https://www.dl.begellhouse.com/ru/journals/57d172397126f956,345789984047ac41,3f36681718add870.html>

8. 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, Microbiology and Immunology, pp 71-74