

Параметры рельефа антиадгезионных антимикробных покрытий на основе фторуглеродных плёнок на полимерных материалах

В.М. Елинсон, П.А. Шур, В.И. Кузькин, Е.Д. Кравчук, А.Е. Филина
Москва, «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», Волоколамское шоссе, 4
E-mail: shur-pavel@mail.ru

В работе приводится анализ параметров рельефа (R_q, R_p, R_{Sm}) наноструктурированных антиадгезионных антимикробных фторуглеродных поверхностей, сформированных на поверхности ПЭТФ из плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$. Измерение параметров рельефа проводилось с помощью сканирующего зондового микроскопа SolverNext (NT MDT) с АСМ головкой. Обработка поверхности полимера ионами CF_4 увеличивает высоту пиков неоднородности и уменьшает расстояние между ними, что положительно сказывается на антифунгальных свойствах поверхности. С нанесением фторуглеродной пленки из газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ увеличивается расстояние между пиками неоднородности, их высота снижается, антифунгальные свойства поверхности улучшаются, что может быть связано также с химическим воздействием фтора.

Relief parameters of anti-adhesive antimicrobial coatings based on fluorocarbon films on polymeric materials. V.M. Elinson, P.A. Shchur, V.I. Kuzkin, E.D. Kravchuk, A.E. Filina. The paper presents an analysis of the relief parameters (R_q, R_p, R_{Sm}) of nanostructured anti-adhesive antimicrobial fluorocarbon surfaces formed on the PET surface from the plasma-forming mixture $CF_4 + C_6H_{12}$. The relief parameters were measured using a Solver Next (NT MDT) scanning probe microscope with an AFM head. The treatment of the polymer surface with CF_4 ions increases the height of the peaks of heterogeneity and reduces the distance between them. This has a positive effect on the antifungal properties of the surface. After deposition of the fluorocarbon film from the gas mixture $CF_4 + C_6H_{12}$, the distance between the peaks of heterogeneity increases, their height decreases, the antifungal properties of the surface improve, which may also be due to the chemical action of fluorine.

Полимерные материалы широко применяются в аэрокосмическом комплексе, электронике, пищевой промышленности, медицине и др. Однако в результате воздействия окружающей среды на полимерах образуется биопленка, следствием чего является биодеструкция, что существенно ограничивает сферу применения полимеров и сокращает их сроки службы.

Использование двухкомпонентной газовой смеси, содержащей компонент для травления (CF_4) и компонент для нанесения пленки (C_6H_{12}), позволяет создавать на поверхности полимеров наноструктурированные барьерные слои на основе фторуглеродных пленок, обладающие специфическим рельефом, препятствующим совместно с химическим воздействием образованию биопленок. Увеличение стойкости поверхности полимеров к биодеструкции увеличивает сроки службы изделий из полимерных материалов [1-5].

В результате исследований было установлено наличие области переходных процессов (переход от нанесения пленки к травлению с увеличением содержания CF_4 в газовой смеси), которая сопровождалась образованием специфического рельефа (рис. 1). Переход от травления к нанесению происходит при содержании тетрафторметана в плазмообразующей смеси 40-60%. Результаты были получены с помощью электронной микроскопии (в двухлучевом ионно-электронном сканирующем микроскопе Quanta 2003D (FEI Company, USA)), которая показала, что особенностью данного рельефа является расстояние между пиками, которое не превышало 1 мкм [6-8].

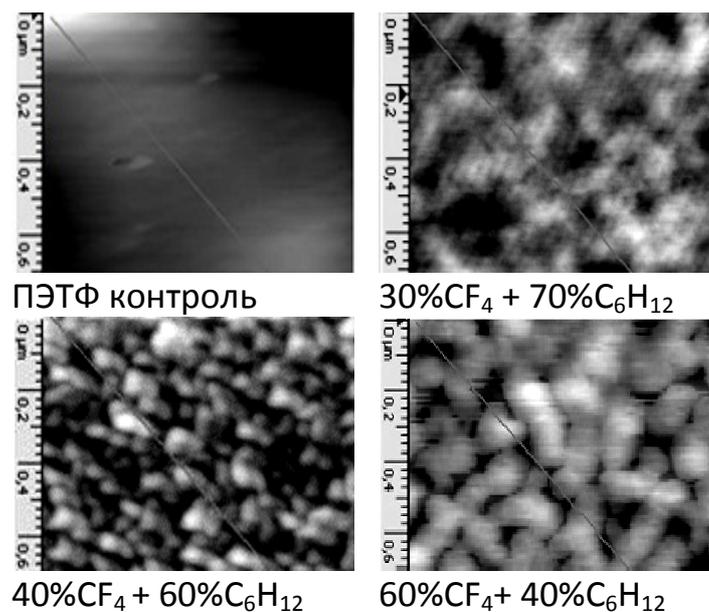


Рис. 1. Снимки рельефа со СЭМ наноструктурированного фторуглеродного покрытия, сформированного на полиэтилентерефталате (обработка 10 мин.) при различном содержании CF_4 в плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$.

Для точной оценки рельефа, а также получения дополнительной информации для прогноза антифунгальных свойств представляется необходимым оценка параметров рельефа с помощью АСМ. Для оценки произошедшей модификации поверхности целесообразно применять помимо анализа изменения среднеквадратического отклонения шероховатости, которое в значительной степени отражает изменения рельефа поверхности, также среднюю высоту пиков неоднородности и расстояния между пиками [9,10]. С целью унификации данных целесообразно использовать отношение расстояния между пиками к их высоте R_{Sm}/R_p . Исследование рельефа поверхности методами АСМ позволяет расширить представление о расположении пиков, об их количестве, а также влиянии этих параметров рельефа на стойкость к образованию грибов.

Известно, что наличие фтора в приповерхностном слое материала ведет к уменьшению поверхностной энергии, что в свою очередь уменьшает адгезию микроорганизмов к поверхности [6,11].

Таким образом, целью данной работы является исследование методами АСМ рельефа наноструктурированных фторуглеродных поверхностей, сформированных на полиэтилентерефталате с использованием плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ и выявление зависимости грибостойкости от параметров рельефа.

Формирование барьерных слоев проводилось на вакуумной установке УВН71-ПЗ, оснащенной двумя источниками ионов ИИ-4-0.15. На первом этапе с помощью одного ИИ производилась ионная обработка с помощью тетрафторметана (CF_4) в течение 30 минут с целью очистки поверхности, а также улучшения адгезии фторуглеродной пленки [8]. На втором этапе с помощью второго ИИ наносилась фторуглеродная плёнка с различным соотношением тетрафторметана (CF_4) и циклогексана (C_6H_{12}) в газовой смеси в течение 20 минут.

В качестве модельного полимера был выбран полиэтилентерефталат (ПЭТФ), как наиболее широко используемый полимер в авиации, космонавтике и электронике [12].

Измерение параметров поверхности проводилось с помощью сканирующего зондового микроскопа NTMDTSolverNextc АСМ головкой (Россия) в полуконтактном режиме для получения наиболее четкой картины поверхности. Сканы размером 10×10 мкм и 5×5 мкм были обработаны в программе NovaPX. Для каждого образца было проведено не менее 5 измерений в различных областях поверхности.

Исследование грибостойкости были проведены по ГОСТ 9.049-91 совместно с ГНЦ РФ ИМБП РАН. В качестве микроорганизмов - биодеструкторов были использованы плесневые

грибы (*Aspergillusnigervan Tieghem* -ВКМ F – 1119, *Paecilomycesvariotti Bainier* ВКМ F-378 и др.). По окончании испытаний образцы материала извлекали из эксикатора и осматривали в рассеянном свете при увеличении с помощью стереомикроскопа Stemi 2000.

На рис. 2 представлены зависимости средней высоты пиков неоднородностей (R_p) и среднего расстояния между пиками (R_{Sm}) от содержания CF_4 в пленке, сформированной на ПЭТФ с помощью плазмообразующей смеси $CF_4+C_6H_{12}$ и 30 минутной предварительной обработкой ионами CF_4 . При предварительной 30 минутной обработке с последующим нанесением пленки с помощью плазмообразующей смеси $CF_4+C_6H_{12}$ также прослеживается область переходных процессов (от 25% до 60% CF_4), что выражается в изменении высот пиков и расстоянии между ними. После обработки ионами CF_4 высоты пиков увеличиваются, а расстояние между ними сокращается, что свидетельствует о значительном развитии поверхности исходного полиэтилентерефталата. Дальнейшее нанесение фторуглеродного покрытия увеличивает высоту пиков при малом содержании CF_4 в газовой смеси и значительно увеличивает расстояние между ними (до 360 нм). Затем происходит дальнейшее увеличение высот пиков (от 10% до 25% CF_4) и резко уменьшение расстояния между ними. От 25% до 60% CF_4 прослеживается монотонное уменьшение высоты с ростом расстояния, что свидетельствует о сглаживании рельефа. При содержании CF_4 больше 60% кривая зависимости высоты пика достигает насыщения, что связано с максимальным развитием рельефа для данной поверхности, а расстояние между пиками стремится к значениям при первоначальной обработке.

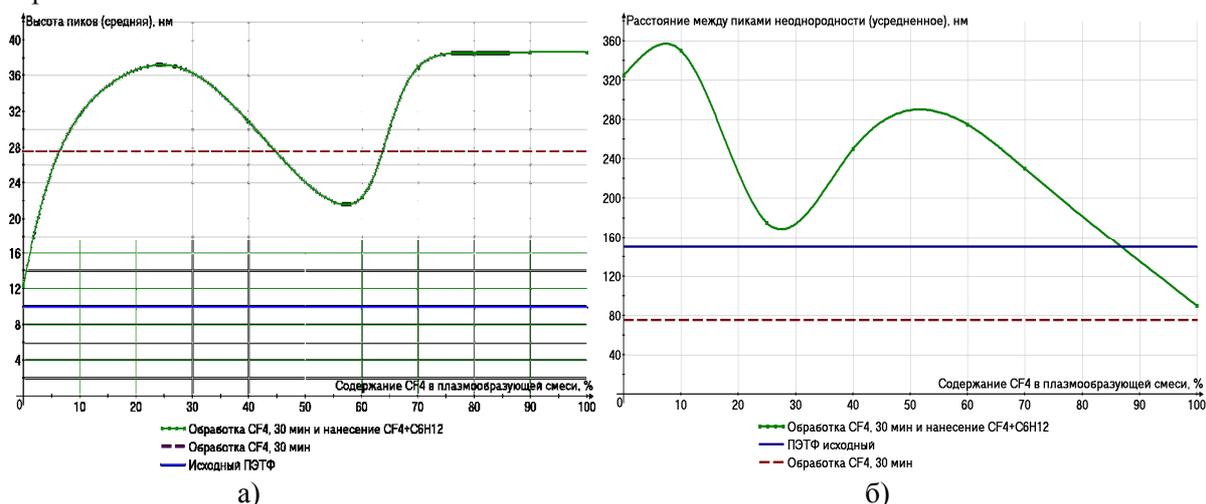


Рис. 2. Зависимость а) средней высоты пиков (R_p); б) среднего расстояния между пиками неоднородности (R_{Sm}) от содержания CF_4 в пленке, сформированной на ПЭТФ с помощью плазмообразующей смеси $CF_4+C_6H_{12}$ и 30 минутной предварительной обработкой ионами CF_4 .

Таблица 1. Параметры модифицированной поверхности ПЭТФ.

Образец	R_p , нм (средняя высота пиков)	R_{Sm} , нм (среднее расстояние между пиками)	R_{Sm}/R_p	Грибостойкость, балл
Исходный ПЭТФ	9,9	150	15,15	3
Обработка CF_4 , 30 мин	27,5	75	2,72	1
0% CF_4 + 100% C_6H_{12}	12,3	325	26,42	1
10% CF_4 + 90% C_6H_{12}	31,6	350	11,07	0
25% CF_4 + 75% C_6H_{12}	37,9	175	4,61	1
40% CF_4 + 60% C_6H_{12}	30,8	250	8,11	0
60% CF_4 + 40% C_6H_{12}	22,3	275	12,33	1
70% CF_4 + 30% C_6H_{12}	36,9	230	6,23	1
100% CF_4 + 0% C_6H_{12}	38,5	90	2,33	1

Из таблицы 1 видно, что обработка поверхности полимера ионами CF_4 увеличивает высоту пиков неоднородности и уменьшает расстояние между ними, что положительно сказывается на антифунгальных свойствах поверхности и уменьшает значение грибостойкости с 3 баллов до одного.

Исходные образцы материалов ПЭТФ, не подвергшиеся обработке, содержат достаточное количество питательных веществ, благоприятствующих развитию грибов. Однако ПЭТФ при 30-минутной обработке ионами CF_4 и нанесении фторуглеродного покрытия 10% CF_4 + 90% C_6H_{12} и 40% CF_4 + 60% C_6H_{12} не является питательной средой, следовательно, не был выявлен рост грибов. Значения RSm/ Rp для данных образцов было 11,07 и 12,33 соответственно.

Заключение.

1. Обработка поверхности полимера ионами CF_4 увеличивает высоту пиков неоднородности и уменьшает расстояние между ними, что положительно сказывается на антифунгальных свойствах поверхности.

2. С нанесением фторуглеродной пленки из газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ увеличивается расстояние между пиками неоднородности, их высота снижается, антифунгальные свойства поверхности улучшаются, вероятно, это связано также с химическим воздействием фтора.

3. Исходные образцы материалов ПЭТФ, не подвергшиеся обработке, содержат достаточное количество питательных веществ, благоприятствующих развитию грибов. Однако ПЭТФ при 30-минутной обработке ионами CF_4 и нанесении фторуглеродного покрытия 10% CF_4 + 90% C_6H_{12} и 40% CF_4 + 60% C_6H_{12} не является питательной средой, следовательно, не был выявлен рост грибов.

Литература

1. Shah A.A., Hasan F., Hammed A., Ahmed S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnol. Adv.*, 2008, 26(3), pp. 246-265
2. Pemraj R, Doble M. Biodegradation of polymers. *J. Biotechnol.*, 2005, 4, pp. 186-193.
3. Donlan R.M. Biofilms: Microbial life on surface. *Emerg. Infect. Dis.*, 2002, 8, pp. 1-20.
4. V. M. Elinson, P. A. Shchur, D. V. Kirillov, A. N. Lyamin, and O. A. Silnitskaya // «Study of the Mechanical Characteristics of Single-Layer and Multilayer Nanostructures Based on Carbon and Fluorocarbon Coatings», Pleiades Publishing, *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2018, Vol. 12, No. 2, pp. 342–345 DOI: 10.1134/S1027451018020246
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, pp. 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. V M Elinson, P A Shchur and O A Silnitskaya. «Multifunctional polymer materials with antifungal activity, modified by fluorocarbon films by methods of ion-plasma technology», Published under licence by IOP Publishing Ltd
9. *Journal of Physics: Conference Series*, Volume 1121, conference 1, pp 1-3. doi :10.1088/1742-6596/1121/1/012012

10. «Полимеры. УФ покрытие (I часть): адгезия» // Аналитический портал химической промышленности. http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=1628. Дата обращения: 22.02.2019
11. Елинсон В.М., Щур П.А., Лямин А.Н. // «Параметры рельефа наноструктурированных поверхностей на основе полиэтилентерефталата», Сборник научных трудов «XXII научно-техническая конференция с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника», 2015, с. 187-191
12. Презентация PROTECTGUARD FT / <http://germostroy.ru/looktext/protectguard-ft-test>. Дата обращения: 22.02.2019
13. Энциклопедия полимеров Том 2 Издательство: Советская энциклопедия, Москва, 1974.

Исследование диэлектрических свойств слоистых углеродных структур

В.И.Кузькин, В.М. Елинсон, Ю.А. Якушкин

*Московский Авиационный Институт (Национальный Исследовательский Университет),
Волоколамское ш.,4, г. Москва, 125993, yakushkin927@gmail.com*

В данной работе содержатся исследования диэлектрических свойств пленок на основе полиэтилентерефталата с наноструктурированной поверхностью. Также описаны результаты исследований и произведена корреляция с физико-химическими характеристиками.

Studies on dielectrical properties of laminated PET fibers. V.I.Kuzkin, V.M.Elinson, A.N.Lyamin, U.A.Yakushkin. The study includes research of the dielectric properties of films based on PET with a nanostructured surface. The results of these studies are described and the correlation with the physical and chemical characteristics are made.

В последнее время, благодаря своим ценным качествам, углеродные материалы, а в частности, полимеры и композиты на их основе, нашли широкое применение в электронике, машиностроении, медицине, авиастроении и других отраслях промышленности. Хорошие диэлектрические свойства позволяют использовать их в качестве изоляционных материалов в электротехнических и электронных приборах, а также при изготовлении конденсаторов, несущих элементов, корпусов и т. д.

Широкий диапазон их применения возможен благодаря наличию определенных свойств:

- наличию оптимальных диэлектрических качеств;
- повышенной стойкости к механическим и химическим воздействиям;
- повышенной влагостойкости;
- антибактериальных свойств;
- барьерных свойств.

Для обеспечения необходимых свойств используются методы модификации поверхности материала, сопровождающейся изменением его характеристик.

Одним из таких способов является нанесение тонких наноразмерных покрытий. Покрытия различного состава, нанесенные разными методами, позволяют совершенствовать параметры исходного материала.

Цель работы – исследование влияния модифицирующих фторуглеродных покрытий на диэлектрические свойства углеродных структур.

Для формирования НСП полимерных материалов был выбран полиэтилентерефталат (ПЭТФ, лавсан, PET). Выбор данного материала в качестве объекта