

10. Coxa S.C., Jamshidib P., Groverb L.M., Mallicka K.K. Preparation and characterisation of nanophase Sr, Mg, and Zn substituted hydroxyapatite by aqueous precipitation // Materials Science and Engineering. 2014. Vol. 35. PP. 106-114.
11. Mishra V.K., Bhattacharjee B.N., Parkash O., Kumar D., Rai S.B. Mg -doped hydroxyapatite nanoplates for biomedical applications: A surfactant assisted microwave synthesis and spectroscopic investigations // Journal of Alloys and Compounds. 2014. Vol. 614. – PP. 283-288.
12. Suchanek W., Byrappa K., Shuk P., Riman R., Janas V., TenHuisen K.S. Mechanochemical hydrothermal synthesis of calcium phosphate powders with coupled magnesium and carbonate substitution. J. Sol. St. Chem. 2004, 177, 793-799.
13. Kannan S., Ferreira J. Synthesis and thermal stability of hydroxyapatite- β -tricalcium phosphate composites with cosubstituted sodium, magnesium, and fluorine // Chem. Mater., 18 (1) (2006), pp. 198-203.

Влияние поверхностного заряда на адгезионные свойства полимерных материалов, модифицированных фторуглеродными пленками, по отношению к микроорганизмам

В.М. Елинсон, А.Н. Лямин, П.А. Шур, Н.О. Наумова
Москва, «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», Волоколамское шоссе, 4
e-mail: shur-pavel@mail.ru

В работе приводятся результаты исследования влияния поверхностного заряда полимерных материалов, модифицированных фторуглеродными пленками, сформированных при различном содержании CF_4 в плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$, на адгезионные свойства по отношению к микроорганизмам. 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. Таким образом, определяющее значение играет развитый специфический рельеф в области переходных процессов и содержание фтора в пленке.

Effect of the surface charge on the adhesion properties of polymeric materials modified with fluorocarbon film. V.M. Elinson, A.N. Lyamin, P.A. Shchur, N.O. Naumova. The paper presents the research results of the effect of the surface charge of polymeric materials modified with fluorocarbon films being formed at different contents of CF_4 in the plasma-forming mixture $CF_4 + C_6H_{12}$, on the adhesion properties. Measurements of the value and sign of the surface charge showed a weak effect on the anti-adhesion properties since anti-adhesive properties were observed for all values and charge signs on the surface of fluorocarbon nanostructures. Thus the most significant role belongs to the developed specific relief in the area of transient processes and the content of fluorine in the film.

Одним из важнейших факторов, лимитирующим использование полимерных материалов в различных областях науки и техники, является низкая стойкость к биодеструкции, ущерб от которой превышает 5% от общего объема продукции. Характерными признаками биодеструкции полимеров являются: потускнение поверхности, изменение диэлектрических свойств, снижение механической прочности, набухание, изменение формы и растрескивание. Образование биопленок, например, на имплантируемом оборудовании (катетерах, искусственных клапанах сердца и других имплантатах, линзах и др.) к тому же приводит к развитию ряда тяжелых, трудно излечиваемых хронических заболеваний [1,2]. В

связи с этим важной задачей является поиск путей для модификации полимеров с целью увеличения стойкости к биологическим повреждениям и впоследствии к повышению сроков службы изделий из полимерных материалов.

В работах [2,3] было показано, что одним из наиболее рациональных и экономически оправданных методов борьбы с биопленками является формирование антиадгезионных по отношению к микроорганизмам барьерных слоев (БС) на поверхности полимеров с помощью ионной обработки и последующего нанесения фторуглеродных пленок из плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$, сформированных в области «переходных» процессов (переход от нанесения плёнок к их травлению), методами ионно-плазменной технологии.

В последние годы появились работы [1,4], свидетельствующие о том, что наличие фтора в газовой смеси, при использовании ионно-плазменной технологии, существенно уменьшает поверхностную энергию, что уменьшает адгезию и затрудняет образование биопленки, т.к. адгезия является начальной стадией колонизации поверхности микроорганизмами. В связи с этим появился интерес к изучению, параметров процесса, влияющих на антиадгезионные свойства фторуглеродных пленок.

Поэтому целью данной работы является исследование влияния поверхностного заряда фторуглеродных наноструктур на поверхности полимеров на их антиадгезионные свойства по отношению к микроорганизмам.

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 10, 20 и 30 минут. На втором этапе наносилась фторуглеродная пленка нанометровой толщины с различным соотношением CF_4 и C_6H_{12} в газовой смеси в течение 10 или 20 минут.

В качестве модельных полимеров были выбраны полиэтилентерефталат (ПЭТФ), политетрафторэтилен (ПТФЭ) и полистирол (ПС). Выбор данных материалов в качестве объектов исследований обусловлен их широким использованием в производстве изделий электронной техники, медицине, биотехнологии и т.д. [5-7].

Для исследования адгезивных свойств наноматериалов в качестве микроорганизма-биодеструктора использовали музейный штамм *S. aureus* ATCC 29213, который, как известно [8-10], обладает мощным деструктивным потенциалом в отношении некоторых полимерных материалов. Описание использованной методики определения антимикробной активности подробно приведено в [11].

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).

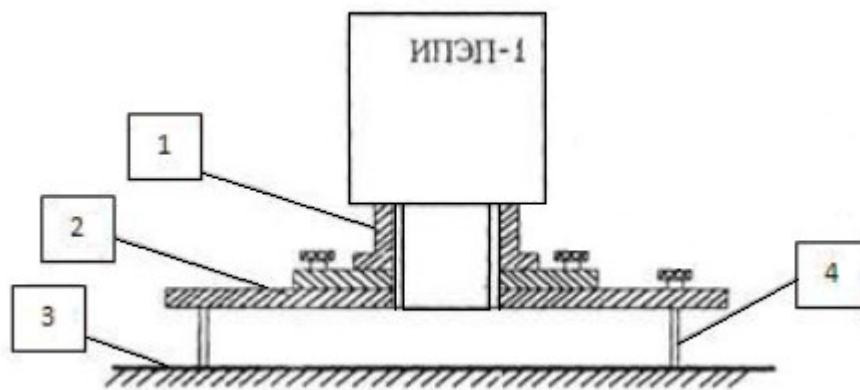


Рис.1. Схема прибора ИПЭП-1 с насадкой: 1- насадка; 2 – диск насадки (измерительная пластина); 3- поверхность измеряемого объекта; 4 – стойка.

Электростатические свойства полимерных пленок в электретном состоянии исследовали по ГОСТ 25209-82 «Пластмассы и пленки полимерные. Методы определения поверхностных зарядов электретов». Для этого был использован измеритель параметров электростатического поля ИПЭП-1 (рис. 1), предназначенный для бесконтактного измерения потенциала электростатически заряженных объектов (U , кВ), напряженности электростатического поля вблизи заряженных плоских поверхностей (E , кВ/м) и поверхностной плотности электрических зарядов (σ , мкКл/м²).

Принцип действия прибора ИПЭП-1 основан на методе периодического экранирования регистрирующего электрода. Для этого используется вращающийся заземленный экран (заслонка), который периодически закрывал регистрирующий электрод от электростатического поля. Напряжение на электроде периодически изменялось от нуля (когда электрод закрыт) до значения, пропорционального потенциалу данной точки (когда электрод открыт).

Измерение поверхностной плотности электрических зарядов (ПЗ) образцов проводили на расстоянии от передней плоскости датчика измерителя до измеряемой поверхности 2 см с использованием измерительной пластины (диска), предназначенной для образования равномерного электростатического поля в пространстве между поверхностью измеряемого объекта и измерителем. Образцы закрепляли на подложке из оргстекла, которую перед установкой образца протирали спиртом.

Для изучения влияния технологических режимов обработки и нанесения плазмообразующей смеси (CF₄+C₆H₁₂) на величину и стабильность заряда проводили измерение ПЗ пленок в трех точках. В каждой точке в течение 5 минут, через каждые 30 секунд, снимали показания, затем находили среднее значение ПЗ. Хранение образцов материалов осуществлялось в бумажных и полипропиленовых пакетах при комнатной температуре ($T=20$ °C).

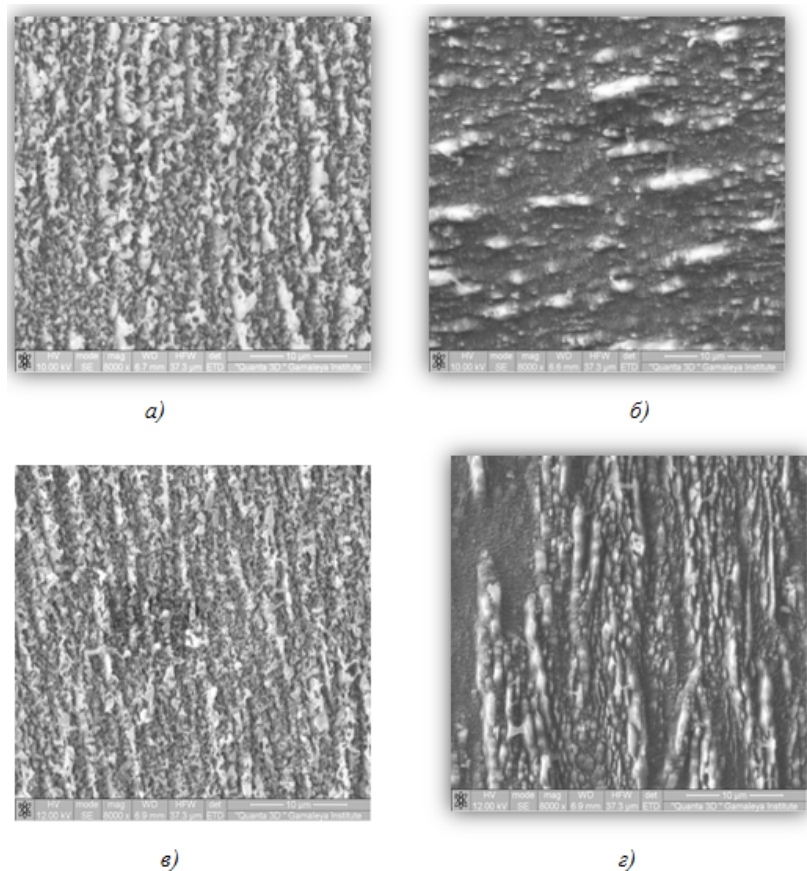


Рис.2. Адгезия микроорганизмов поверхности образцов ПТФЭ при времени первичной обработки 30 минут: а) 40% CF₄; б) 60% CF₄, а также при времени обработки 20 минут: в) 40% CF₄; г) 60% CF₄.

Микроорганизмы (*S. aureus* 29213 ATCC) в меньшей степени адгезировались к поверхностям, подвергшимся обработке CF_4 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_4 в газовой смеси не выявлены микроорганизмы на поверхности образцов, что свидетельствует об отсутствии адгезии микроорганизмов к поверхности) (рис. 2). При содержании CF_4 от 10 до 30% -на поверхности были обнаружены редкие единичные клетки, скоплений клеток и образования сплошной биоплёнки не обнаружено.

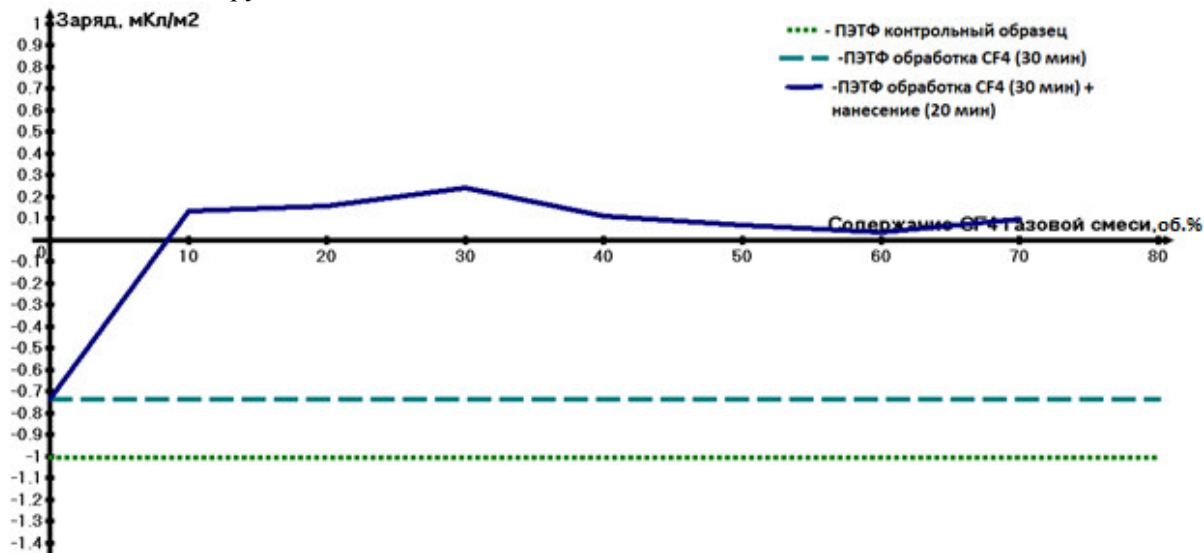


Рис.3. Зависимость поверхностного заряда пленок ПЭТФ от содержания CF_4 в плазмообразующей смеси.

На графике (рис.3) показано, что предварительная обработка ПЭТФ ионами CF_4 в течение 30 минут приводит к уменьшению величины отрицательного поверхностного заряда. При нанесении фторуглеродной пленки при 10% содержании CF_4 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.

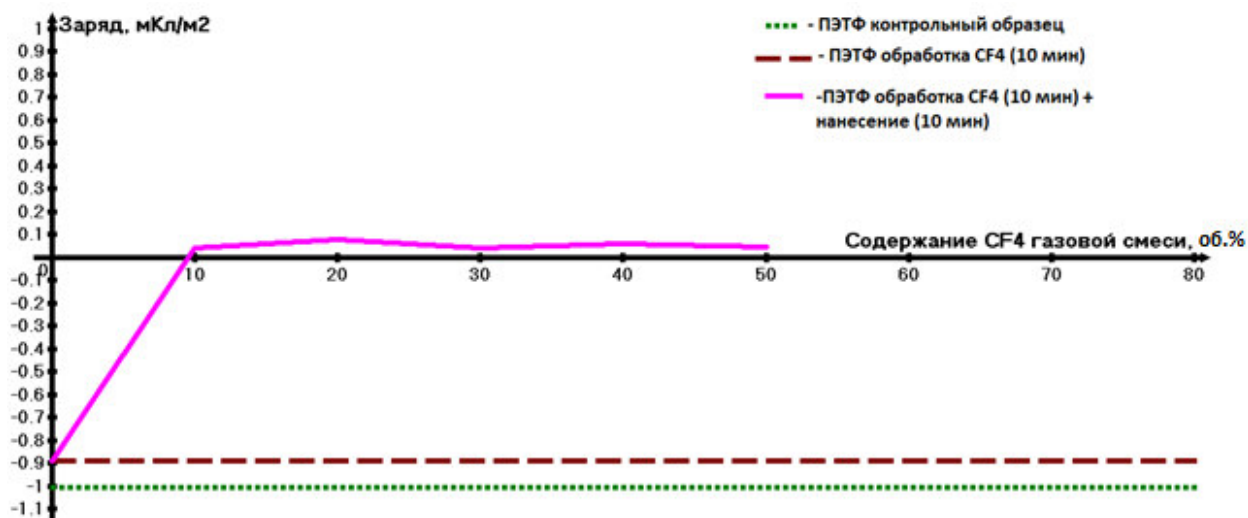


Рис.4. Зависимость поверхностного заряда пленок ПЭТФ от содержания CF_4 в плазмообразующей смеси.

При обработке ПЭТФ ионами CF₄ в течение 10 минут и нанесении пленки в течение 10 минут (рис.4) общий вид графика сохраняется, но величины поверхностного заряда значительно меньше по величине. Область переходных процессов также выражена.

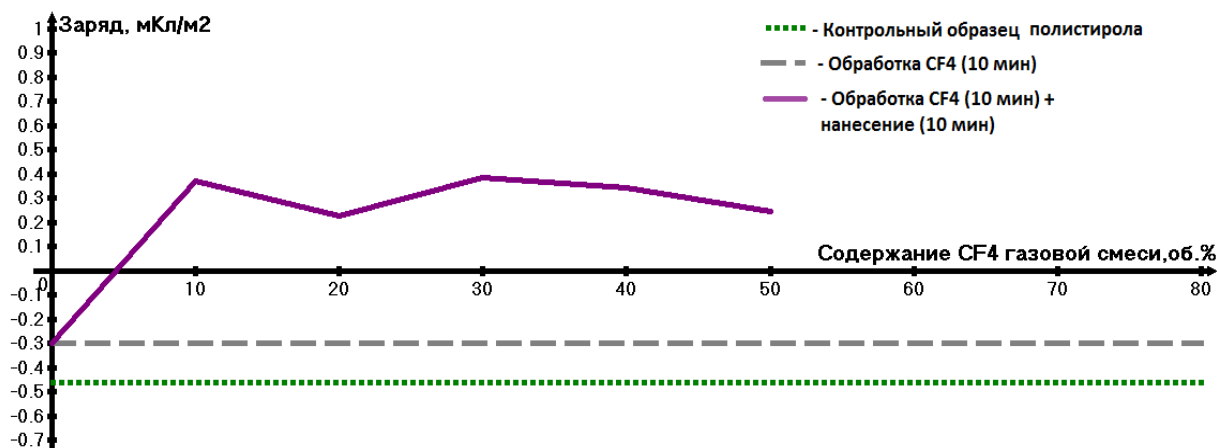


Рис.5. Зависимость поверхностного заряда пленок Полистирола от содержания CF₄ в плазмообразующей смеси.

На графике (рис. 5) показано, что предварительная обработка ПС 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 20% содержании CF₄ наблюдается небольшой спад. При 30% содержании CF₄ заряд увеличивается и в области «переходных» процессов (40-60% CF₄) плавно уменьшается, оставаясь положительным.

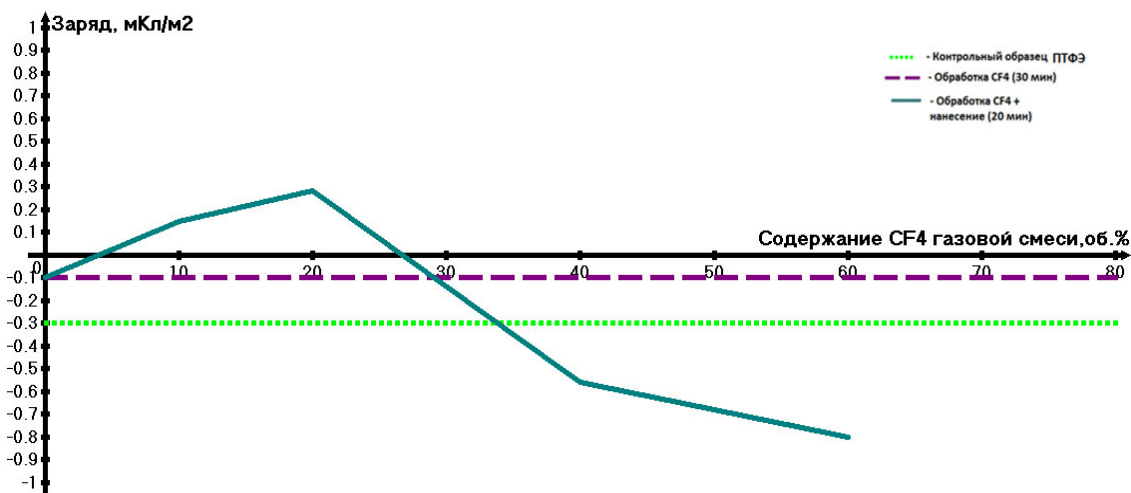


Рис.6. Зависимость поверхностного заряда пленок ПТФЭ от содержания CF₄ в плазмообразующей смеси.

На графике (рис. 6) показано, что предварительная обработка ПТФЭ 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 20% содержании CF₄ заряд несколько увеличивается. При 30% содержании CF₄ и в области «переходных» процессов (40-60% CF₄) ПЗ резко становится отрицательным. Отрицательный заряд, на поверхности ПТФЭ, может быть связан с влиянием статического электричества вследствие более развитого рельефа.

Заключение.

1. На основе измерений поверхностного заряда установлено, что наноструктурированные фторуглеродные пленки, сформированные на поверхности ПЭТФ и ПС, обладают положительным зарядом в области «переходных» процессов, а на поверхности ПТФЭ отрицательным, что, по-видимому, связано с различной топологией рельефа на поверхности указанных полимеров. Отрицательный заряд, на поверхности ПТФЭ, может быть связан с влиянием статического электричества вследствие более развитого рельефа. Указанные работы будут продолжены.

2. 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. В связи с этим фторуглеродные пленки можно использовать не только в узких областях, таких как медицина и пищевая промышленность, но и в электронике и на аэрокосмическом комплексе.

Литература

1. В.М. Елинсон, С.Г. Андреевская, П.А. Щур, Д.В. Кириллов, А.Н. Лямин// «Влияние условий предварительной ионной обработки полимерных материалов на адгезионные и механические свойства фторуглеродных наноструктур, сформированных на их поверхности», Сборник научных трудов «12-ая международная научно-техническая конференция «Вакуумная техника, материалы и технология»», Москва, 2017, с. 260-266
2. 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.
3. Елинсон В.М., Диденко Л.В., Шевлягина Н.В., Кравец Л.И., Щур П.А., Сильницкая О.А., Динеску Г., Яблоков М.Ю.// «Электронномикроскопическое исследование процессов колонизации различных фторсодержащих поверхностей при воздействии *Staphylococcus aureus*», Сборник научных трудов «XX Международная научно-техническая «Тонкие плёнки в электронике», 2015, с. 29-35
4. Vera Elinson, Svetlana Andreevskaya, Andrey Lyamin, Nataliya Shevlyagina, Vladimir Zhukhovitskiy, Pavel Schur // «Study of interaction of *Staphylococcus aureus* with nanostructured barrier layers based on fluorocarbon films», EC MICROBIOLOGY, 6.6 (2017), p.219-223
5. Драчев А.И. К вопросу об увеличении длительной электрической прочности композиционного электроизоляционного материала с полиэтилентерефталатной пленкой ПЭТ-Э / Драчев А.И., Пак В.М., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. // Электротехника. М. -2003. - № 4. - 35 – 39 с.
6. Слепцов В.В. Наноструктуры нового качества / Слепцов В.В. Данцигер М. // Ж.Наука в России. - 2005. - №2. - 55-59 с.
7. Бузник В.М. Фторполимеры: состояние отечественной химии фторполимеров, перспективы развития / Бузник В.М. // Рос.химич. журн. (Журн. Рос. химич. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. - Т. LII. - № 3. - с. 7 - 12.
8. Shah A.A., Hasan F., Hamed A., Ahmed S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. Biotechnol. Adv., 2008, 26(3), 246-265/
9. Pemraj R, Doble M. Biodegradation of polymers. J. Biotechnol., 2005, 4, 186-193.
10. 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
11. 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», 2014 г., МГТУ МИРЭА, Москва, с. 232-238.