

Исследование параметров рельефа поверхности и антифунгальной активности фторуглеродных наноструктур, сформированных на поверхности полиэтилентерефталата и политетрафторэтилена методами ионно-плазменной технологии

*В.М. Елинсон, *Н.В. Шевлягина, А.Н. Лямин, В.И. Кузькин, **Е.А. Дешева, О.А. Сильницкая*
МАИ (НИУ), 125993, Волоколамское шоссе, д. 4, Москва,
e-mail: ym_e@mail.ru

* *Федеральный научно-исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии им. Н.Ф. Гамалеи, 122098, ул. Гамалеи, 18, Москва*

***Институт медико-биологических исследований РАН, 123007, Хорошевское шоссе, 76а, Москва*

Полученные результаты показали возможность создания области переходных процессов, препятствующих адгезии клеток микроорганизмов на поверхности полимеров различной химической природы. Указанная область переходных процессов является результатом оптимального содержания фтора в пленке и сформированного рельефа, которые совместно обеспечивают отсутствие адгезии микробных клеток. Показано также, что рельеф, характерный для области переходных процессов и обеспечивающий отсутствие адгезии клеток микроорганизмов, различен для полимеров различной химической природы. Исследование антифунгальной активности показало, что области переходных процессов, обеспечивающих отсутствие адгезии клеток микроорганизмов и грибов, практически совпадают.

Study of relief parameters and antifungal activity of fluorocarbon nanostructure formed on polyethyleneterephthalate and polytetrafluorethylene surface by ion-plasma technology. V.M.Elinson, N.V.Shevlaygina, A.N.Lyamin, V.L.Kuzkin, E.A.Deshevaya, O.A.Silnitskaya. Obtained results have demonstrated the possibility to create a transient processes area preventing adhesion of microbial cells on the surface for polymers of different chemical nature. Such area of transient processes presents the result of optimal content of fluorine and obtained relief which in combination provides the absence of microbial cell adhesion. It is shown that relief providing the absence of adhesion for microbial cells is also different for polymers of different chemical nature. Study of antifungal activity has demonstrated that the areas of transient processes established for microbial cells and fungi are very much alike.

Длительность эффективной эксплуатации полимерных материалов и изделий из них определяется скоростью их деструкции. Особую роль в этих процессах играет деструкция под воздействием микроорганизмов (биодеструкция). Хорошо известно, что биодеструкция является результатом образования и развития биопленок [1-5]. На рис. 1 представлены стадии формирования биопленок [5]. Первой стадией образования биопленки является образование безмикробной белковой пленки (рис. 1а). Затем происходит адгезия единичных клеток *S.aureus* (рис. 1б). На рис. 1в представлено формирование микроколоний (после 24- и 48-часовой инкубации), на рис. 1г – начало формирования экзоматрикса, а на рис. 1д – формирование зрелой биопленки *S.aureus* с номадами. Для сравнения на рис. 1е показана зрелая биопленка *Ps. Aeruginosa*.

Если мы каким-то способом исключим стадию адгезии, которая играет ключевую роль в формировании биопленок, то мы тем самым исключим формирование биопленки и последующую биодеструкцию изделий из полимерных материалов. Таким образом, одним из наиболее перспективных подходов к борьбе с биодеструкцией является создание на поверхности полимеров и изделий из них барьерных слоев, препятствующих адгезии микроорганизмов на поверхность, что, в свою очередь, препятствует образованию биопленок и последующей биодеструкции. Наиболее активные в этом плане слои могут быть сформированы на основе фторуглеродных пленок [6-8].

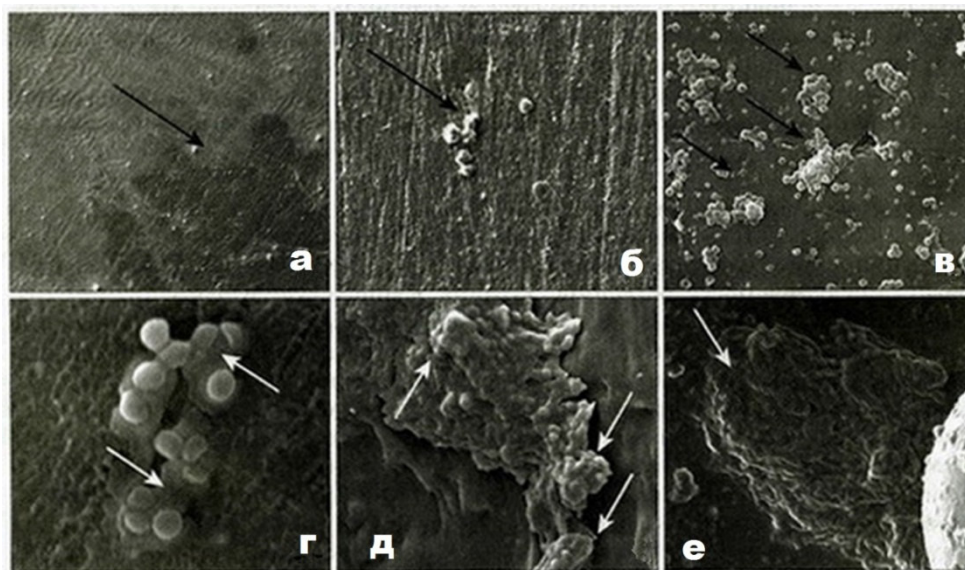


Рис. 1. Стадии формирования биоплёнки *A. Staphylococcus*:

- а) формирование безмикробной пленки; б) адгезия единичных клеток; в) формирование микроколоний (после 24- и 48-часовой инкубации); г) начало формирования экзоматрикса; д) зрелая биопленка с номами; е) зрелая биопленка *Ps. Aeruginosa* (для сравнения).

На рис. 2 показаны этапы формирования наноструктурированных барьерных слоёв [6,7], сформированных методами ионно-плазменной технологии с использованием с использованием двухкомпонентной плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$, содержащей компонент для нанесения пленки (C_6H_{12}) и компонент для ее травления (CF_4). Указанная смесь позволяет не только в одно и то же время наносить пленки, травить их, но и регулировать рельеф пленки и содержание фтора в ней. Все эти процессы, протекающие одновременно, позволяют сформировать область переходных процессов, которая будет показана далее.

Формирование наноструктурированных барьерных слоёв содержит 2 этапа. На первом этапе исходный полимер обрабатывается потоком частиц CF_4 с образованием наноструктурированной поверхности (НСП). На втором этапе сформированная НСП подвергается воздействию газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$. При этом происходит нанесение пленок, их травление и выделение продуктов ионно-химического травления. На поверхности полимера формируется наноструктурированные барьерные слои (НБС).

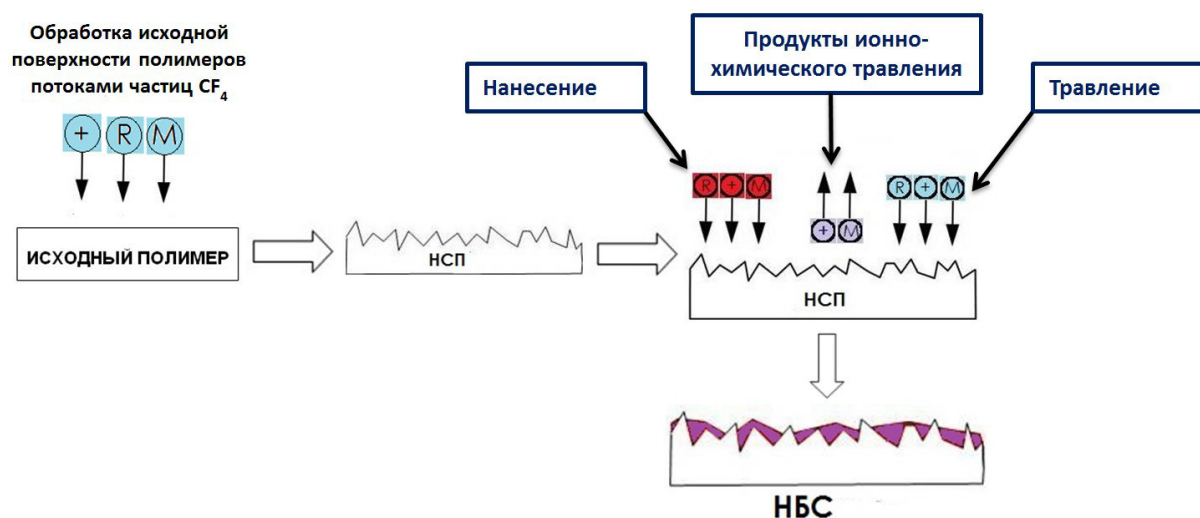


Рис. 2. Этапы формирования наноструктурированных барьерных слоёв.

На рис. 3 представлены результаты исследования структуры и состава НБС, сформированного на поверхности политетрафторэтилена (ПТФЭ) [6,7]. Исследование структуры проводилось с помощью двухлучевого ионно-электронного сканирующего микроскопа Quanta 200 3D (FEI Company, USA) в режиме высокого вакуума, а исследование состава – с помощью приставки Genesis XM 2 (EDAX, USA) к сканирующему электронному микроскопу.

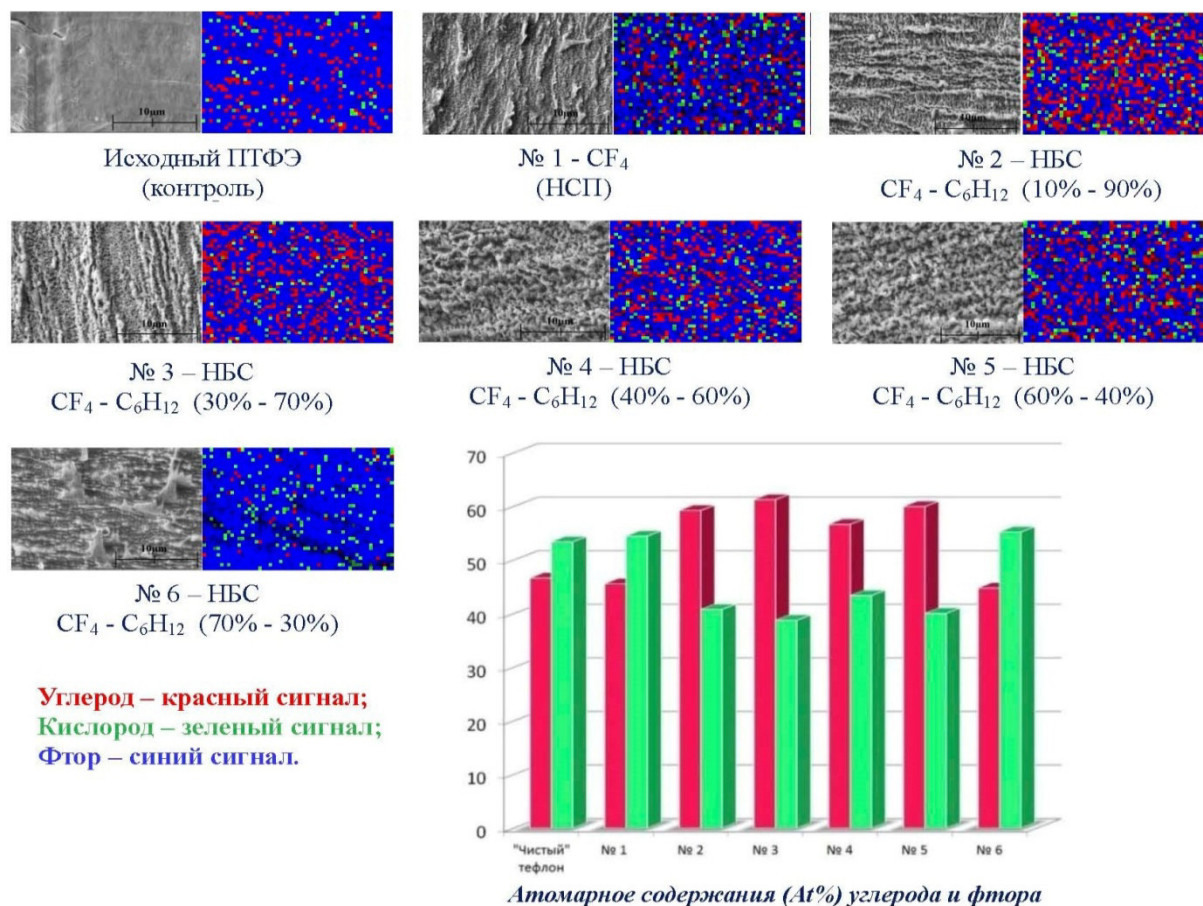


Рис. 3. Электронно-микроскопическое исследование структуры и состава поверхности образцов ПТФЭ.

Величина содержания фтора, углерода и кислорода, а также рельеф поверхности резко изменяются при варьировании соотношения CF₄ и C₆H₁₂ в газовой смеси (рис. 3). Атомное соотношение (в ат%) углерода и фтора при различных соотношениях CF₄ и C₆H₁₂ в газовой смеси показывает, что максимальное содержание фтора наблюдается для исходного образца, образца с наноструктурированной поверхностью (без НБС) и при нанесении НБС из газовой смеси с 70%-ым содержанием CF₄. Для образцов, содержащих 10, 30, 40 и 60% CF₄ в газовой смеси, увеличивается содержание углерода при уменьшении содержания фтора. Особое внимание привлекает образцы, содержащие 40 и 60% CF₄ в газовой смеси. Они имеют похожий рельеф и очень близкий состав.

Те же образцы представлены на рис. 4 до инкубации и после 5-дневной инкубации *A. Staphylococcus* [4]. На данном рисунке отчетливо видно, что именно образцы № 4 и №5 демонстрируют отсутствие адгезии микроорганизмов на поверхности НБС, а остальные образцы – формирование биопленок на различных стадиях. Область отсутствия адгезии, которая определяется содержанием фтора в пленке и специфическим рельефом поверхности, и есть «область переходных процессов».

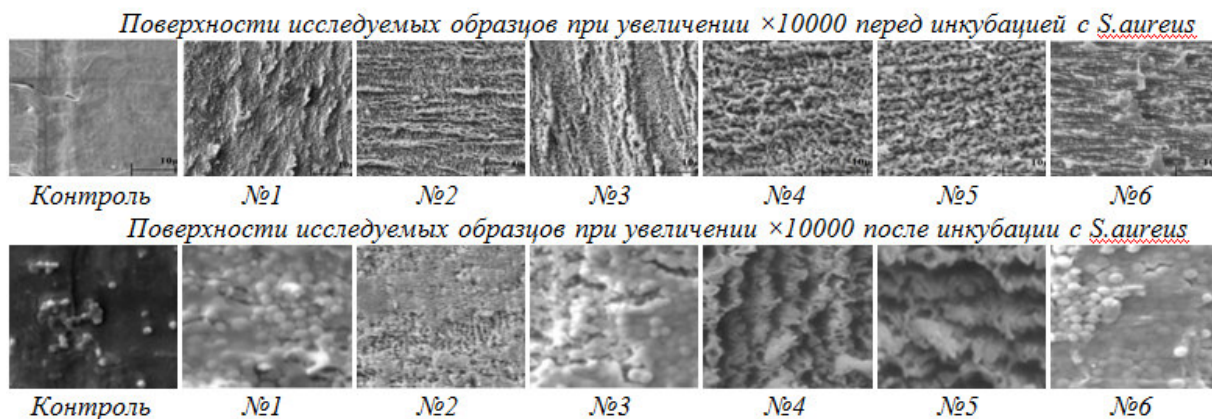


Рис. 4. Взаимодействие *Staphylococcus aureus* с НБС, сформированных на поверхности ПТФЭ при различном содержании CF_4 в плазмообразующей смеси.

Результаты, представленные на рис. 5, показывают наличие пика среднеквадратичной шероховатости поверхности (R_q) и образование выраженного рельефа (Рис.6) на поверхности полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с нанесенными НБС при содержании CF_4 в газовой смеси от 40 до 60%. Полученные результаты свидетельствуют о том, что области переходных процессов на полимерах различной химической природы практически совпадают.

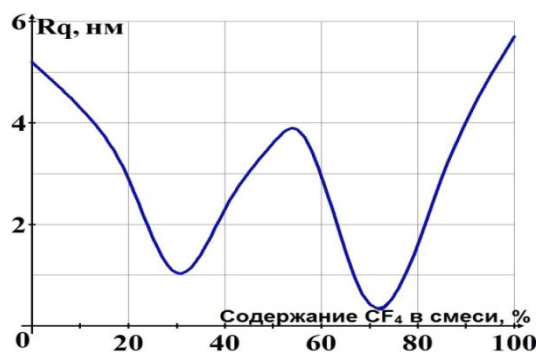


Рис. 5. Зависимость среднеквадратичной шероховатости поверхности (R_q) для ПЭТФ от содержания CF_4 в плазмообразующей смеси (метод АСМ).

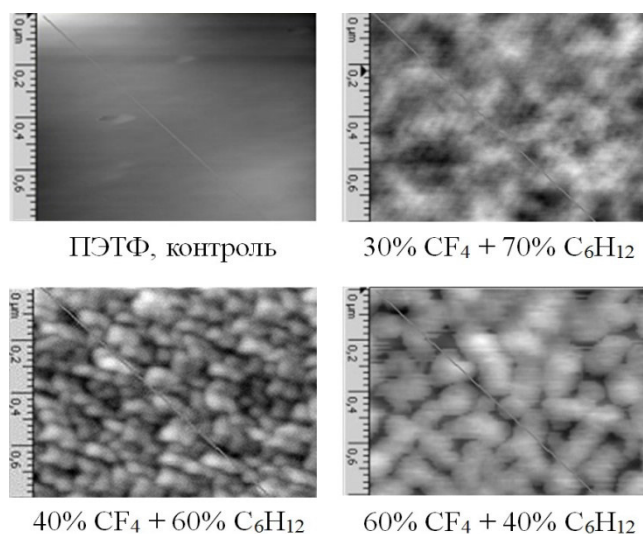


Рис. 6. Исследование структуры поверхности образцов ПЭТФ с помощью атомно-силового микроскопа Veeco Dimension Icon 3100 (Veeco Instruments, США).

В таблице 2 приведены результаты исследования антифунгальной активности в соответствии с государственным стандартом ГОСТ 9.049-91 в баллах, характеристика которых приведена в таблице 1, при использовании суспензии, содержащей *Pennicilium expansum*, *Pennicillium aurantiogrizeum*, *Aspergillus versicolor*, *Aspergillus sydowii* и *Cladosporium cladosporioides*.

Исследование антифунгальной активности показали, что области переходных процессов, демонстрирующих отсутствие адгезии грибов, практически совпадают для полимеров различной химической природы.

Таблица 1. Интенсивность развития грибов по ГОСТ 9.049-91

Балл	Характеристика балла
0	Под микроскопом прорастание спор и конидий не обнаружено
1	Под микроскопом видны проросшие споры и незначительно развитый мицелий
2	Под микроскопом виден развитый мицелий, возможно спороношение
3	Невооруженным глазом мицелий или спороношение едва видны, но отчетливо видны под микроскопом
4	Невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих менее 25% испытываемой поверхности
5	Невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих более 25% испытываемой поверхности

Таблица 2. Результаты исследования антифунгальной активности НБС различных полимерных материалов

№ образца	Характеристика исследуемых образцов	Оценка
1	ПТФЭ, контроль	2-3
2	ПТФЭ, НБС (40% CF ₄ + 60% C ₆ H ₁₂)	0
3	ПТФЭ, НБС (60% CF ₄ + 40% C ₆ H ₁₂)	0
4	ПЭТФ, контроль	2
5	ПЭТФ, НБС (40% CF ₄ + 60% C ₆ H ₁₂)	0
6	ПЭТФ, НБС (60% CF ₄ + 40% C ₆ H ₁₂)	0
7	ПЭТФ, НБС (30% CF ₄ + 70% C ₆ H ₁₂)	1-2

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Полученные результаты показали возможность создания области процессов, препятствующих адгезии клеток микроорганизмов на поверхности полимеров различной химической природы.

2. Указанная область переходных процессов является результатом оптимального содержания фтора в пленке и сформированного рельефа, которые совместно обеспечивают отсутствие адгезии микробных клеток.

3. Показано также, что рельеф, характерный для области переходных процессов и обеспечивающий отсутствие адгезии клеток микроорганизмов, различен для полимеров различной химической природы.

4. Исследование антифунгальной активности показало, что области переходных процессов, обеспечивающих отсутствие адгезии клеток микроорганизмов и грибов, практически совпадают.

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. Зайченко О.Ю., Илин В.К., Воложин А.И., Новикова Н.Д., Лебедеко И.Ю., Дешева Е.А. Испытания акриловых полимеров на стойкость в отношении искусственной биодетрукции в имитационной модели с использованием микробных ассоциаций. *Российский стоматологический журнал*, 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/

Исследование процесса формирования и физико-химических характеристик углеродных покрытий, полученных при помощи НЧ-плазматрона атмосферного давления

А.В. Шведов, А.Н. Лямин, В.М. Елинсон

*«Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»,
125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4
e-mail: seriousash@yandex.ru*

В данной работе представлены результаты исследований характеристик углеродных покрытий, полученных при помощи низкочастотного плазматрона атмосферного давления. Показана возможность локального формирования покрытий. Исследовано влияние технологических характеристик процесса осаждения из газовой фазы на получаемые покрытия. Методом РФЭС установлен химический состав полученных покрытий. Исследованы спектры фотопоглощения и рассчитана ширина запрещенной зоны по методу Тауца.

The study of the formation process and physical - chemical characteristics of carbon coatings, produced by low frequency plasmatron of atmospheric pressure. A.V. Shvedov, A.N.Lyamin, V.M. Elinson. This paper demonstrates the results of the study of properties of carbon coatings produced by low frequency plasmatron at atmospheric pressure. The possibility of local formation of coatings is revealed. The relations of technological parameters of PECVD to carbon coatings forming are studied. The chemical composition of obtained coatings is being revealed by X-ray photoelectron spectroscopy. Spectra of photo-absorption are investigated and the width of band gap is calculated by means of the Tautz method.

Развитие высоких технологий во многом зависит от использования новых материалов и способов их получения. В настоящее время, всё больше внимания уделяется материалам, которые способны обеспечить защиту различных изделий, начиная от обычных деталей