

## Параметры рельефа антиадгезионных антимикробных покрытий, сформированных методами ионно-плазменной технологии на поверхности ПЭТФ

*В.М. Елинсон, П.А. Щур, Е.Д. Кравчук*  
Москва, МАИ (НИУ), Волоколамское шоссе, 4  
E-mail:krav4uk.99@yandex.ru

*В работе проводится анализ параметров рельефа антиадгезионных фторуглеродных покрытий, сформированных ионно-плазменными методами. Измерение параметров рельефа проводилось с помощью сканирующего зондового микроскопа NT MDT SolverNext с АСМ головкой. Обработка ионами  $CF_4$  исходной поверхности полимера значительно изменяет рельеф этой поверхности, что приводит к улучшению антиадгезионных свойств. В области переходных процессов зависимости параметров рельефа от содержания  $CF_4$  меняют характер на противоположный.*

*Relief parameters of anti-adhesive antimicrobial coatings formed by ion-plasma technology on the surface of PET. V.M. Elinson, P.A. Shchur, E.D. Kravchuk. The paper presents an analysis of the relief parameters of anti-adhesive antimicrobial fluorocarbon coatings formed by ion-plasma methods. The relief parameters were measured using a NT MDT Solver Next scanning probe microscope with an AFM head. The treatment with  $CF_4$  ions of the initial surface of the polymer significantly changes the relief of this surface, which leads to the improvement in the anti-adhesive properties. In the field of transient processes, the dependence of the relief parameters on the  $CF_4$  content changes the character to the opposite.*

Проблема повреждения материалов под влиянием микроорганизмов становится все более актуальной с ростом объемов производства и разнообразием материалов. Преждевременный выход оборудования из строя, отказ различных систем, повреждение и разрушение элементов конструкций и сооружений, и это только малая часть того, к чему может привести нежелательная деятельность микроорганизмов. Данная проблема также несет в себе серьезные экономические убытки, которые оцениваются в пределах 2-5% от внутреннего валового продукта стран развитой промышленностью [1].

Биоповреждению подвержены и натуральные, и синтетические материалы, включая металлы, неорганические минералы, и полимерные материалы. Несмотря на то, что синтетические полимеры превосходят природные полимеры по биостойкости, они также в процессе эксплуатации и хранения подвергаются отрицательному воздействию со стороны различных микроорганизмов, среди которых наиболее агрессивными являются мицелиальные грибы. Повреждение полимеров плесневыми грибами происходит не только в результате механического разрушения разрастающимся мицелием, но также и от воздействия на полимеры продуктов метаболизма грибов [2]. Такая значительная повреждающая активность плесневых грибов обусловлена их способностью адаптироваться к материалам различной химической природы.

Двухстадийное наноструктурирование поверхности методами ионно-плазменной технологии с использованием 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 фтора образованию биопленок и последующей биодеструкции.

В результате исследований было установлено, что при определенном содержании  $CF_4$  и  $C_6H_{12}$  в плазмообразующей смеси (30-60%  $CF_4$ ) наблюдается область переходных процессов, в рамках которой происходят конкурирующие процессы нанесения фторуглеродной пленки и процессы травления с формированием специфического рельефа поверхности, представляющего собой чередующиеся наноразмерные выступы с расстоянием между ними не более 1 мкм.

Подобный рельеф обеспечивает устойчивость поверхности материала к адгезии со стороны микроорганизмов и, как следствие, стойкость материала к биодеструкции [3,4].

Для точной оценки рельефа поверхности необходимо использовать атомно-силовую микроскопию. Для оценки произошедшей модификации поверхности целесообразно применять не только среднеквадратичное отклонение шероховатости  $R_q$ , но также среднее расстояние между пиками неоднородности и их среднюю высоту [4].

Для изучения параметров получаемого рельефа в качестве модельного полимера был выбран полиэтилентерефталат (ПЭТФ). ПЭТФ представляет большой интерес в производстве гибких печатных плат, также он нашел широкое применение в качестве химически стойкого изолирующего материала, материала для изготовления корпусов и деталей изделий, пленки ПЭТФ используют в качестве подложки для фоточувствительных материалов и в производстве конденсаторов [6, 7].

Формирование наноструктурированных барьерных слоев проводилось на вакуумной установке УВН71-ПЗ, оснащенной двумя источниками ионов ИИ-4-0,15. На первом этапе с помощью одного источника ионов проводилась обработка поверхности ПЭТФ ионами тетрафторметана ( $CF_4$ ) в течение 30 минут с целью улучшения адгезии фторуглеродного слоя и очистки поверхности полимера. На втором этапе, используя второй источник ионов, проводилось нанесение фторуглеродного слоя на поверхность полимера с различным соотношением тетрафторметана ( $CF_4$ ) и циклогексана ( $C_6H_{12}$ ) в плазмообразующей смеси [4].

Измерение параметров рельефа поверхности проводилось с помощью сканирующего зондового микроскопа NTMDT Solver Nextc ACM головкой (г. Зеленоград) в полуконтактном режиме для получения наиболее четкой картины поверхности. Для каждого образца было проведено не менее 5 измерений в различных областях поверхности.

Микробиологическое испытание на стойкость полимерного материала к воздействию плесневых грибов проводилось согласно ГОСТ 9.049-91 на базе ГНЦ РФ-ИМБП РАН. В качестве микроорганизмов - биодеструкторов были использованы *Aspergillusnigervan Tieghem* ВКМ F- 1119, *Penicilliumfuniculosum Thom* ВКМ F- 1115 и др. По окончании испытаний образцы материала извлекали из эксикатора и осматривали невооруженным глазом в рассеянном свете при увеличении с помощью стереомикроскопа Stemi 2000.

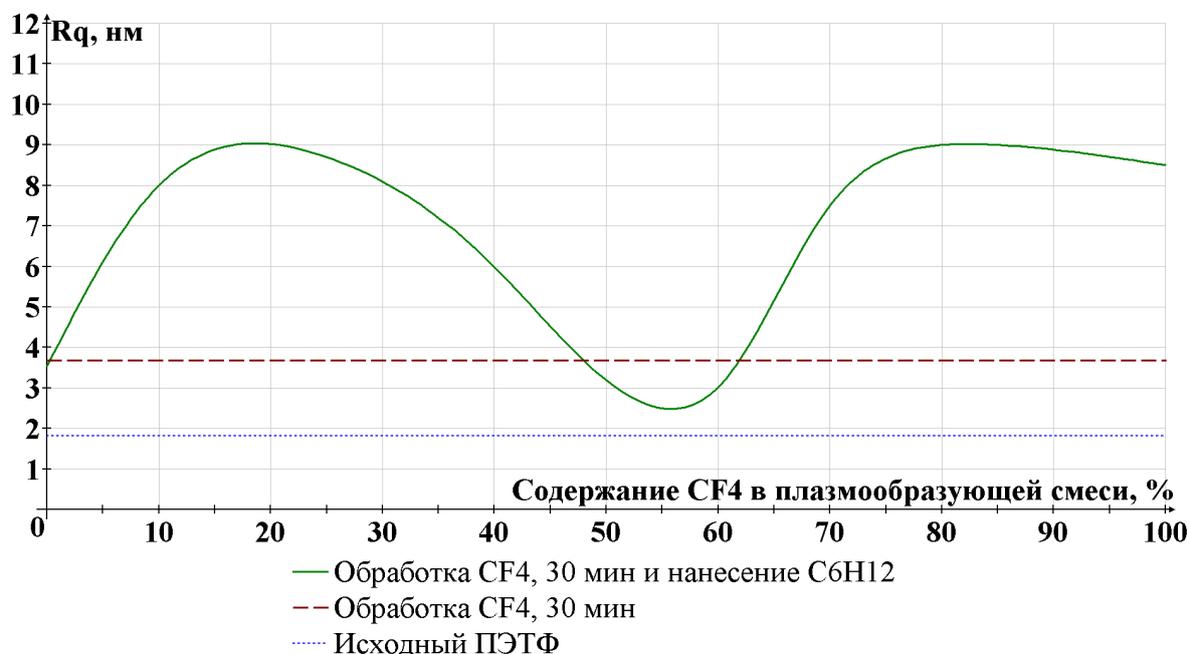


Рис. 1. Зависимость среднеквадратичного отклонения шероховатости ( $R_q$ ) от содержания  $CF_4$  в плазмообразующей смеси при формировании фторуглеродного слоя после обработки поверхности ПЭТФ ионами  $CF_4$ .

Из рис. 1 видно, что обработка поверхности ионами  $CF_4$  увеличивает показатель  $Rq$  почти в 2 раза, по сравнению с исходным материалом. При последующем нанесении фторуглеродной пленки происходит увеличение среднеквадратичного отклонения шероховатости  $Rq$  вплоть до границы области переходных процессов, в этой области наблюдается монотонное снижение среднеквадратичного отклонения профиля  $Rq$ . Дальнейшее увеличение содержания  $CF_4$  в плазмообразующей смеси и выход за границу области переходных процессов приводит к тому, что среднеквадратичное отклонение шероховатости  $Rq$  возвращается к значениям при содержании  $CF_4$  от 10 до 30%.

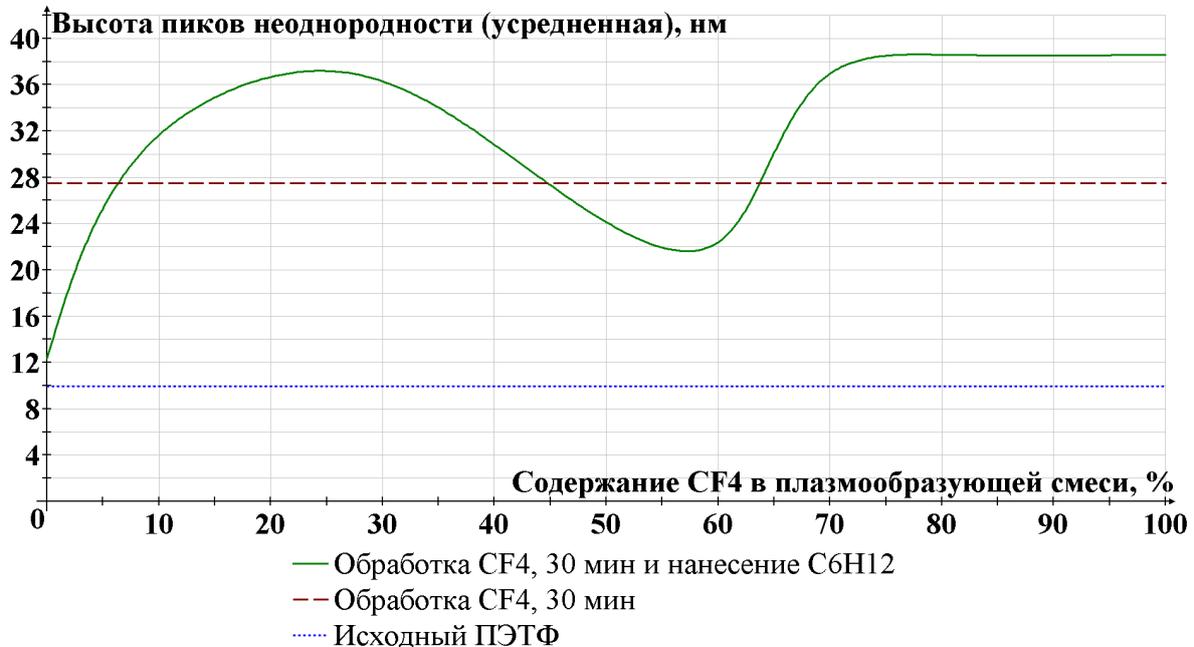


Рис. 2. Зависимость средней высоты пиков неоднородности от содержания  $CF_4$  в плазмообразующей смеси при формировании фторуглеродного слоя после обработки поверхности ПЭТФ ионами  $CF_4$ .

Похожая ситуация наблюдается и для средней высоты пиков (рис. 2). Обработка поверхности ионами  $CF_4$  приводит к существенному увеличению этого показателя (с 9,9 нм до 27,5 нм). При нанесении фторуглеродной пленки с содержанием  $CF_4$  20-30% высота пиков неоднородности еще несколько увеличивается, на величину около 10 нм. Однако в области переходных процессов, по аналогии со среднеквадратичным отклонением шероховатости  $Rq$ , идет монотонное снижение средней высоты пиков неоднородности с приближением содержания  $CF_4$  в газовой смеси к 60%, т.е. к «верхней» границе области переходных процессов. За пределами «верхней» границы области высота пиков возвращается к значениям при содержании  $CF_4$  от 20 до 30%.

Для среднего расстояния между пиками неоднородности (рис. 3) зависимость обратная, нежели для среднеквадратичного отклонения профиля  $Rq$  или средней высоты пиков неоднородности. При обработке поверхности ионами  $CF_4$  расстояние между пиками снижается со 150 нм до 67,5 нм. Нанесение фторуглеродного слоя сначала приводит к увеличению расстояния (до 350 нм), а с ростом содержания  $CF_4$  к резкому снижению. В области переходных процессов (30-60%  $CF_4$ ) происходит увеличение среднего расстояния между пиками неоднородности с одновременным уменьшением высоты пиков, что свидетельствует о сглаживании рельефа поверхности. При последующем увеличении содержания  $CF_4$  выше 60% расстояние между пиками неоднородности убывает и стремится к значению при обработке поверхности ионами  $CF_4$ , что говорит о преобладающих процессах травления.

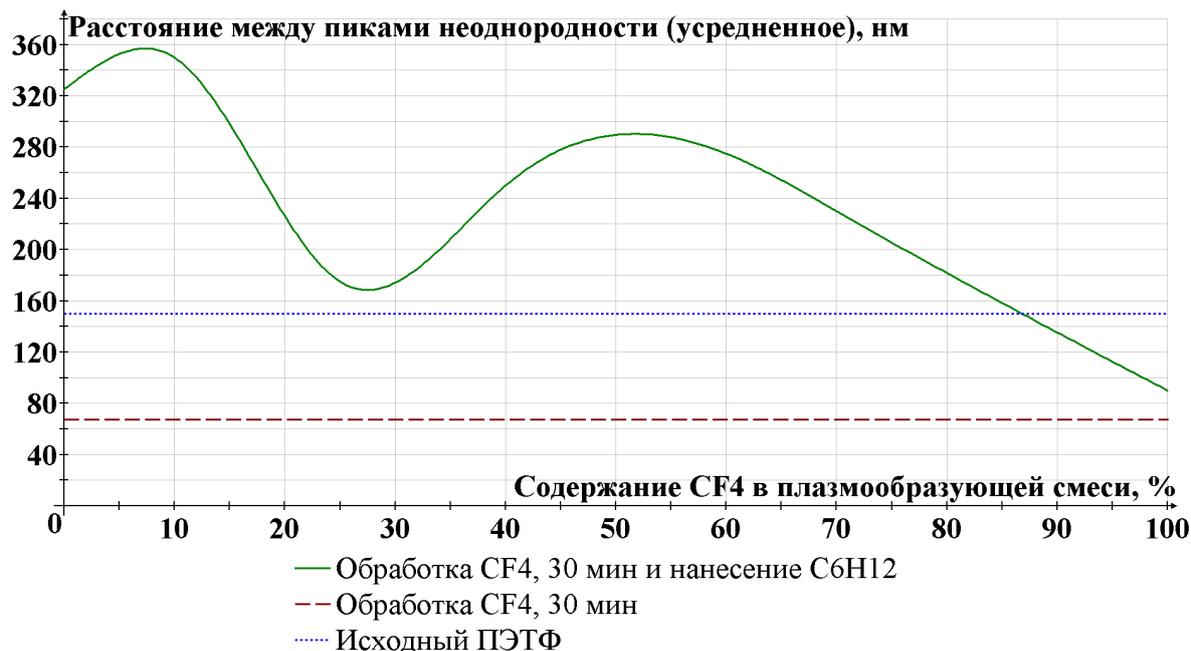


Рис. 3. Зависимость среднего расстояния между пиками неоднородности от содержания CF<sub>4</sub> в плазмообразующей смеси при формировании фторуглеродного слоя после обработки поверхности ПЭТФ ионами CF<sub>4</sub>.

Таблица 1. Параметры рельефа поверхности ПЭТФ

Образец	Среднеквадратичное отклонение шероховатости Rq, нм	Средняя высота пиков неоднородности, нм	Среднее расстояние между пиками неоднородности, нм	Степень развития плесневых грибов, балл
Исходный ПЭТФ	1.812	9.9	150	2-3
Обработка CF <sub>4</sub> , 30 мин	3.685	27.5	67.5	0-1
0% CF <sub>4</sub> + 100% C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	3.54	12.3	325	1
10% CF <sub>4</sub> + 90% C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	7.988	31.6	350	1
25% CF <sub>4</sub> + 75% C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	8.819	37.2	175	0-1
40% CF <sub>4</sub> + 60% C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	5.99	30.8	250	0
60% CF <sub>4</sub> + 40% C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	3.015	22.4	275	0
70% CF <sub>4</sub> + 30% C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	7.483	36.9	230	1
100% CF <sub>4</sub> + 0% C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	8.612	38.6	90	1

Из таблицы 1 видно, что обработка поверхности ионами CF<sub>4</sub> приводит к существенным изменениям параметров рельефа, которые выражаются в увеличении среднеквадратического отклонения шероховатости (почти в 2 раза), возрастании высоты пиков неоднородности (почти в 3 раза), уменьшении расстояния между пиками неоднородности (почти в 3 раза), что

положительно сказывается на антифунгальных свойствах поверхности, снижая степень развития плесневых грибов с 2-3 баллов до 0-1 балла. По-видимому, это связано с развитием рельефа, а также с фторированием поверхностного слоя. Эти факторы в значительной мере снижают адгезию микроорганизмов к поверхности, которая является начальным этапом для формирования и развития биопленки на поверхности [8, 9]. На образцах ПЭТФ с 30-минутной обработкой ионами  $CF_4$  и нанесении фторуглеродного покрытия с 40% и 60% содержания  $CF_4$  в плазмообразующей смеси рост плесневых грибов не выявлен, следовательно, их поверхность не является питательной средой для развития мицелия.

В результате работы было выявлено:

1) Обработка ионами  $CF_4$  исходной поверхности полимера значительно изменяет рельеф этой поверхности. Значения  $R_q$  и средней высоты пиков неоднородности увеличиваются почти в 2 и 3 раза соответственно. Среднее расстояние между пиками неоднородности уменьшается почти в 3 раза.

2) В области переходных процессов зависимости параметров от содержания  $CF_4$  в плазмообразующей смеси изменяют свой характер на противоположный. Так среднеквадратичное отклонение шероховатости  $R_q$  и средняя высота пиков неоднородности монотонно уменьшаются, а среднее расстояние между пиками неоднородности увеличивается.

3) На образцах ПЭТФ с 30-минутной обработкой ионами  $CF_4$  и нанесении фторуглеродного покрытия с 40% и 60% содержания  $CF_4$  в плазмообразующей смеси рост плесневых грибов не выявлен, следовательно, их поверхность не является питательной средой для развития мицелия.

#### Литература

1. Вдовин С.М., Каблов Е.Н., Ерофеев В.Т., Старцев О.В., Светлов Д.А., Богатов А.Д., Дергунова А.В. Экономические потери от биодеструкции // Композиционные строительные материалы. Теория и практика : сб. ст. Междунар. науч.-техн. конф. / под ред. В. И. Калашникова. – Пенза, 2015. – С. 21–29
2. Ерофеев В.Т., Богатов А.Д., Смирнов В.Ф., Богатова С.Н., Казначеев С.В., Родин А.И. Биостойкие строительные композиты на основе отходов стекла // Сборник трудов Международной научно-технической конференции им. Леонардо-да-Винчи. – 2013. – Т1. – С. 83–97
3. Elinson V.M., Didenko L.V., Shevlyagina N.V., Avtandilov G.A., Ghaidarova A.K. 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, 2016, vol. 162, #1, November, Microbiology and Immunology, pp 71-74.
4. Elinson V.M., Shchur P.A. and Silnitskaya O.A. «Multifunctional polymer materials with antifungal activity, modified by fluorocarbon films by methods of ion-plasma technology», Published under license by IOP Publishing Ltd, Journal of Physics: Conference Series, Volume 1121, conference 1, pp. 1-3. doi :10.1088/1742-6596/1121/1/012012
5. Милицкова Е.А., Андреева Т.И. Конструкционные материалы на основе полиэтилентерефталата. М.: НИИТЭХИМ, 1991. С. 50.
6. Wyruch G. Handbook of Polymers. ChemTecPublishing, 2016, pp. 398-403. ISBN 978-1-895198-92-8
7. 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
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.Solano Eds). ISBN-13:978-84-942134-8-9