

## Влияние химического состава антиадгезионных антимикробных покрытий, сформированных методами ионно-плазменной технологии, на антифунгальные свойства поверхности ПТФЭ

В.М.Елинсон, П.А.Щур  
Москва, МАИ (НИУ), Волоколамское шоссе, д. 4  
E-mail: shur-pavel@mail.ru

Полученные результаты показали возможность создания антиадгезионных антимикробных покрытий на поверхности политетрафторэтилена (ПТФЭ), препятствующих адгезии клеток микроорганизмов на поверхности. Обнаружена область переходных процессов, которая является результатом оптимального содержания фтора в пленке и сформированного рельефа. Указанная область переходных процессов обеспечивают отсутствие адгезии микробных клеток.

*The influence of the chemical composition of antiadhesive antimicrobial coatings formed by ion-plasma technology on the antifungal properties of the surface of PTFE. V.M.Elinson, P.A.Shchur. The results showed the possibility of creating antiadhesive antimicrobial coatings on the surface of polytetrafluoroethylene (PTFE), which prevent the adhesion of microbial cells on the surface. A transient region has been discovered, which is the result of the optimum fluorine content in the film and the formed specific relief. The specified transient region ensure the absence of adhesion of microbial cells.*

Скорость деструкции полимерных материалов в значительной мере определяет длительность эффективной эксплуатации полимерных материалов и изделий из них. Наиболее значимую роль в этих процессах играет деструкция под воздействием микроорганизмов (биодеструкция). Известно, что биодеструкция является результатом образования и развития биопленок [1-3]. Первой стадией образования биопленки является образование безмикробной белковой пленки, затем происходит адгезия единичных клеток (например, клетки *S.aureus*) и формирование микроколоний, которые далее формируют зрелую биопленку [4,5].

Одним из наиболее перспективных подходов к борьбе с биодеструкцией полимерных материалов является создание на поверхности полимеров барьерных слоев, препятствующих адгезии микроорганизмов, что впоследствии затрудняет образование биопленок и процессы биодеструкции. Наиболее активные в этом плане слои могут быть сформированы на основе фторуглеродных пленок [4].

Наноструктурированные барьерные слои [6], сформированные методами ионно-плазменной технологии с использованием предварительной ионной обработки, которая в значительной степени приводит к изменению рельефа, и нанесения двухкомпонентной плазмообразующей смеси  $CF_4 + C_6H_{12}$ , содержащей компонент для нанесения пленки ( $C_6H_{12}$ ) и компонент для ее травления ( $CF_4$ ), позволяют не только 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 обладает рядом специфических параметров, одним из которых является рельеф. Расстояние между пиками неоднородности при таком рельефе менее 1 мкм [7].

Формирование наноструктурированных барьерных слоёв состоит из 2-х последовательных этапов. 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 при изменении содержания компонентов в газовой смеси происходит либо нанесение пленок, либо их травление и выделение продуктов ионно-химического травления. На данном этапе на поверхности полимера формируется наноструктурированные барьерные слои (НБС).

Измерение параметров поверхности проводилось с помощью сканирующего зондового микроскопа NT MDT SolverNext с АСМ головкой (Россия, г. Зеленоград) в полуконтактном режиме. Структура поверхностей исследована с помощью двулучевого ионно-электронного сканирующего микроскопа «Quanta 200 3D» (FEI Company, USA).

В качестве модельного полимера был выбран политетрафторэтилен (ПТФЭ), как один из наиболее используемых полимеров в авиации, космонавтике и электронике [8,9].

Исследование грибоустойкости было проведено по ГОСТ 9.049-91 совместно с ГНЦ РФ ИМБП РАН. В качестве микроорганизмов - биодеструкторов были использованы плесневые грибы (*Aspergillusnigervan Tieghem* -ВКМ F – 1119, *Paecilomycesvariotii 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.

Контрольный образец ПТФЭ по результатам СЭМ имел наиболее гладкую поверхность. С помощью рентгеновского микроанализа поверхностей было показано, что среднее весовое содержание (WT%) фтора в его составе было наибольшим среди всех представленных образцов и составило 62,92%. (рис. 1 и 3)

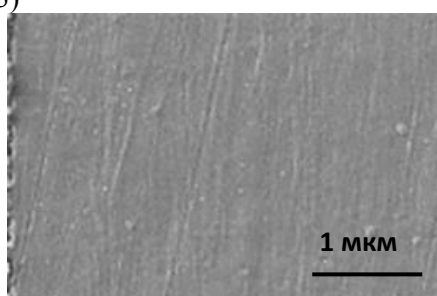


Рис.1. Поверхность контрольного образца ПТФЭ без ионной обработки.

Предварительная обработка поверхности материала ионами  $CF_4$  в течение 30 мин приводила к образованию на поверхности специфического рельефа с гребнями извитой формы, расположенными параллельно друг другу. Последующее нанесение пленки из смеси  $CF_4 + C_6H_{12}$  в диапазоне содержания  $CF_4$  от 10% до 60% проявлялось на поверхности в усилении рельефа и изменении формы гребней (рис. 2 а,б,в,г). Относительное содержание фтора изменялось в сторону уменьшения до 57% и 46% при предварительной обработке в течение 30 мин. и нанесении пленки при содержании в смеси 10%  $CF_4$  соответственно (рис.2 и 3). В образце с нанесенной пленкой при содержании  $CF_4$  40% соотношение фтора и углерода в образце приближалось к равному – 49,90 и 50,10 соответственно (рис. 3). Нанесение пленки при использовании плазмообразующей смеси, содержащей 60%  $CF_4$  и 40%  $C_6H_{12}$  вновь приводило к увеличению содержания фтора в образце. (рис. 2 и 3)

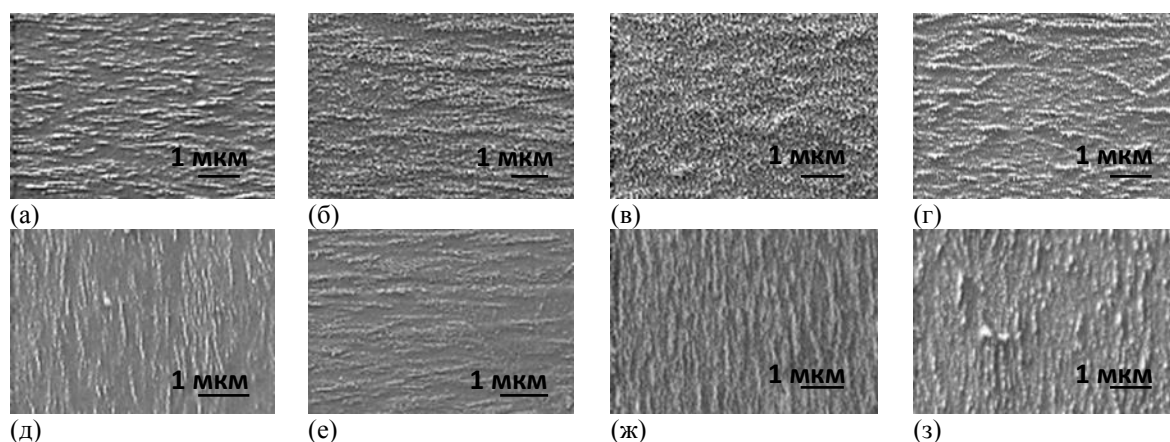
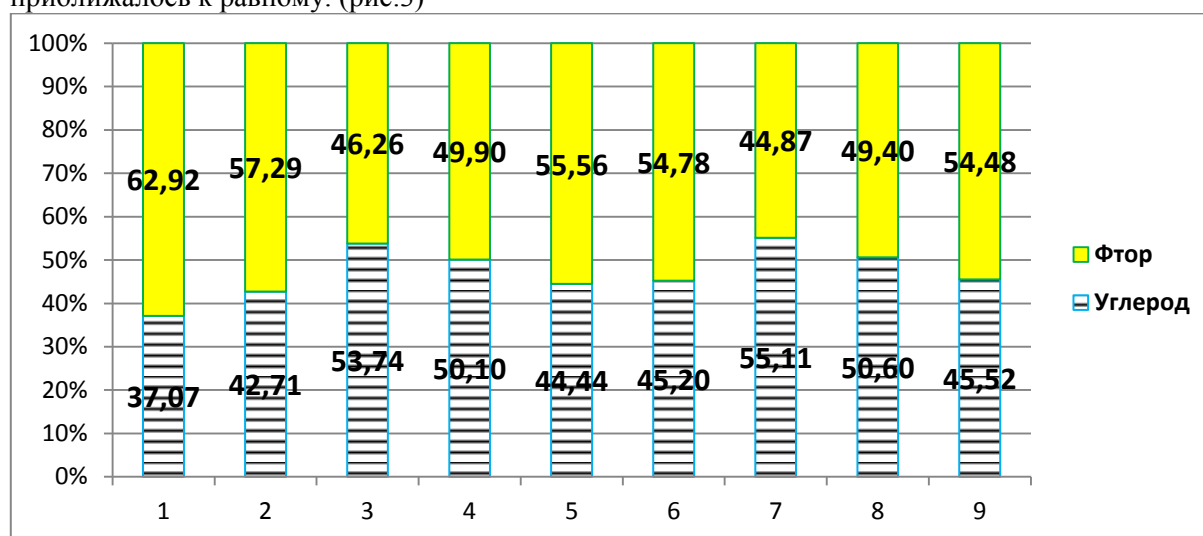


Рис.2. Изменение рельефа поверхности в условиях предварительной обработки в течение 30 мин. (а) и при нанесении пленки при содержании в плазмообразующей смеси  $CF_4$  10% (б), 40%(в) и 60% (г).

Изменение рельефа поверхности в условиях предварительной обработки в течение 20 мин. (д) и при нанесении из плазмообразующей смеси с содержанием CF<sub>4</sub> 10% (е), 40%(ж) и 60% (з).

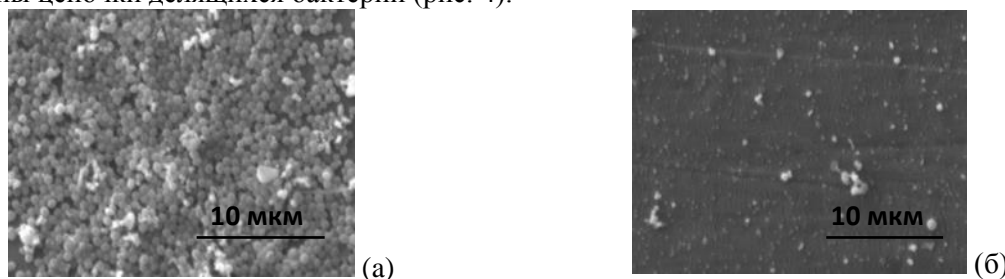
Аналогичный характер изменений рельефа поверхности был достигнут и в результате предварительной обработки ПТФЭ ионами CF<sub>4</sub> в течение 20 мин., хотя высота гребней, сформированных при нанесении пленки из плазмообразующей смеси представляется не столь выраженной (рис.2 д,е,ж,з). Относительное содержание фтора в составе образцов уменьшалось по сравнению с контрольным при обработке ионами CF<sub>4</sub> в течение 20 минут и при нанесении пленки из смеси, содержащей 10% CF<sub>4</sub> и 90% C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, приближалось к равному соотношению с углеродом в образце, полученном при нанесении из смеси, содержащей 40% CF<sub>4</sub> и 60% C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, и вновь увеличивалось в образце, полученном при нанесении из смеси, содержащей 60% CF<sub>4</sub> и 40% C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> (рис.3).

Вне зависимости от условий предварительной обработки исходного ПТФЭ – 30 или 20 минут обработки ионами CF<sub>4</sub>, при воздействии на образец плазмообразующей смеси, содержащей 40% CF<sub>4</sub> и 60% C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> соотношение весового содержания фтора и углерода приближалось к равному. (рис.3)



*Рис. 3. Соотношение содержания фтора и углерода в составе исследуемых материалов по данным рентгеновского микроанализа.*

На поверхности стекла, которое было выбрано в качестве контрольного материала, *S.aureus* образовал массивные скопления, местами многослойные, частично покрытые экзоматриком. Это свидетельствует о способности данного вида микроорганизмов к адгезии к абиотическим поверхностям, активному размножению и образованию на них биопленки. На поверхности ПТФЭ без предварительной обработки столь массивных скоплений бактериальных клеток выявлено не было, они располагались на расстоянии друг от друга. Были выявлены цепочки делящихся бактерий (рис. 4).



*Рис.4. Адгезия микроорганизмов на контрольных поверхностях материалов: а) покровное стекло (образец №0); б) ПТФЭ (образец №1).*

Картина, наблюдавшаяся при взаимодействии *S.aureus* с опытными образцами, существенно отличалась. При первоначальной обработке материалов потоком ионов  $CF_4$  в течение 30 мин., единичные бактериальные клетки без признаков деления были выявлены на поверхностях образцов № 2 и № 3 (только предварительная обработка и нанесение пленки из смеси с содержанием 10%  $CF_4$  соответственно). (рис. 5 а,б). Поверхности образцов № 4 и № 5 остались свободными от бактериальных клеток, что свидетельствует о наличии у модифицированных поверхностей антиадгезионных свойств по отношению к *S.aureus*. (рис. 5в,г)

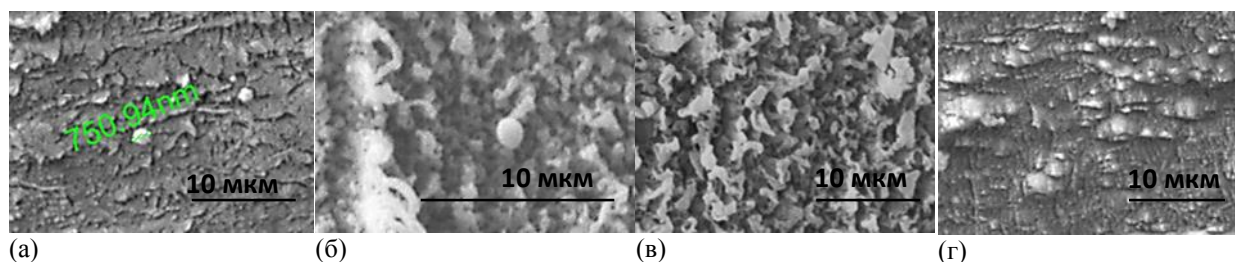


Рис.5. Адгезия микроорганизмов к поверхности образцов ПТФЭ при времени первичной обработки 30 минут: а)образец №2; б)образец №3; в)образец №4; г)образец №5.

При времени первичной обработки поверхности ПТФЭ в течение 20 минут на поверхности всех фторуглеродных пленок, сформированных на основе данной обработки, была обнаружена адгезия бактерий в разной степени выраженности. Так при использовании только обработки поверхности (образец № 6) (рис.6 а) в каждом поле зрения фиксировались от 8 до 15 бактериальных клеток, делящиеся клетки и небольшие их скопления. На поверхности образца № 7 в каждом поле зрения определялись единичные клетки микроорганизмов без признаков деления. (рис.6 б). В образцах № 8 и № 9 единичные бактерии обнаруживались в редких полях зрения. (рис.6 в и г).

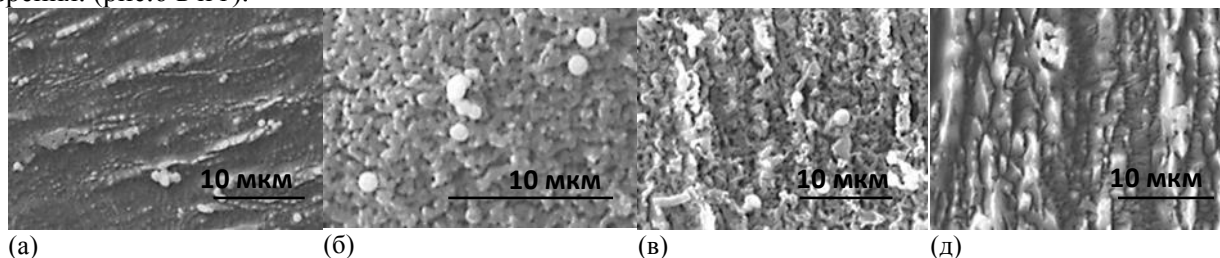


Рис.6. Адгезия микроорганизмов поверхности образцов ПТФЭ при времени первичной обработки 20 минут: а) образец №6; б) образец №7; в) образец №8; г) образец №9.

Величина содержания фтора, углерода и кислорода, а также рельеф поверхности резко изменяются при варьировании соотношения  $CF_4$  и  $C_6H_{12}$  в газовой смеси. Атомное соотношение (в ат%) углерода и фтора при различных соотношениях  $CF_4$  и  $C_6H_{12}$  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  $CF_4$ . Для образцов, содержащих 10, 30, 40 и 60%  $CF_4$  в газовой смеси, увеличивается содержание углерода при уменьшении содержания фтора. Особое внимание привлекают образцы, содержащие 40 и 60%  $CF_4$  в газовой смеси. Они имеют похожий рельеф и очень близкий состав.

В таблице 1 приведены результаты исследования антифунгальной активности в соответствии с государственным стандартом ГОСТ 9.049-91 в баллах при использовании суспензии, содержащей *Penicillium expansum*, *Penicillium aurantiogriseum*, *Aspergillus versicolor*, *Aspergillus sydowii* и *Cladosporium cladosporioides*.



Таблица 1. Результаты исследования антифунгальной активности НБС на ПТФЭ.

№ образца	Характеристика исследуемых образцов	Оценка
1	ПТФЭ, контроль	2-3
2	ПТФЭ, обработка CF <sub>4</sub> 20 мин	1-2
3	ПТФЭ, обработка CF <sub>4</sub> 30 мин	1
4	ПТФЭ, обработка CF <sub>4</sub> 20 мин., НБС (10% CF <sub>4</sub> + 90% C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )	1
5	ПТФЭ, обработка CF <sub>4</sub> 20 мин., НБС (40% CF <sub>4</sub> + 60% C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )	0-1
6	ПТФЭ, обработка CF <sub>4</sub> 20 мин., НБС (60% CF <sub>4</sub> + 40% C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )	0-1
7	ПТФЭ, обработка CF <sub>4</sub> 30 мин., НБС (10% CF <sub>4</sub> + 90% C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )	1
8	ПТФЭ, обработка CF <sub>4</sub> 30 мин., НБС (40% CF <sub>4</sub> + 60% C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )	0
9	ПТФЭ, обработка CF <sub>4</sub> 30 мин., НБС (60% CF <sub>4</sub> + 40% C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )	0

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

1. Микроорганизмы-биодеструкторы (*S. aureus* 29213 ATCC) в меньшей степени адгезировались к поверхностям, подвергшимся обработке CF<sub>4</sub> 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 фторуглеродной пленки с 40% и 60% содержанием CF<sub>4</sub> в газовой смеси на обработанную ионами поверхность в течение 20 минут обнаружены единичные бактериальные клетки, а при предварительной обработке в течение 30 минут не выявлены микроорганизмы на поверхности образцов, что свидетельствует об отсутствии адгезии микроорганизмов к поверхности.

2. На исследуемых образцах при различной обработке и последующем нанесении фторуглеродной пленки не выявлено образования сплошной биопленки. Указанная область переходных процессов является результатом оптимального содержания фтора в пленке и сформированного рельефа, которые совместно обеспечивают отсутствие адгезии микробных клеток.

3. Было выявлено, что использование ионно-плазменных технологий, а именно предварительной ионной обработки и последующего нанесения фторуглеродной пленки в области переходных процессов позволило придать поверхности полимерного материала антиадгезионные свойства по отношению к микроорганизмам, которые обеспечивают уменьшение биодеструкции и увеличение срока службы изделия из полимерного материала.

#### Литература

1. Shah A.A., Hasan F., Hamed 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.
1. 3. Donlan R.M. Biofilms: Microbial life on surface. *Emerg. Infect. Dis.*, 2002, 8, 1-20.
3. 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
4. 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, 19-24.
5. 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.
6. 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 license by IOP Publishing Ltd Journal of Physics: Conference Series, Volume 1121 (2018) 012012, conference 1.

7. Wilson, D. J., Williams, R. L., & Pond, R. C. Plasma modification of PTFE surfaces. Part I: Surfaces immediately following plasma treatment. *Surface and Interface Analysis*, (2001), 31(5), 385–396. doi:10.1002/sia.1065
8. Q.Q. Shangguan, X.H. Cheng, Tribological properties of lanthanum treated carbon fibers reinforced PTFE composite under dry sliding condition, *Wear* 262 (2007) 1419–1425.

## Динамический режим нанесения углеродных и фторуглеродных покрытий НЧ-плазматроном атмосферного давления.

*А.В. Шведов, В.М. Елинсон*  
*Москва, МАИ (НИУ), Волоколамское шоссе, д. 4*  
*E-mail: seriousash@yandex.ru*

*В настоящей работе показаны результаты исследования осаждения из газовой фазы углеродных и фторуглеродных покрытий при помощи низкочастотного плазматрона низкотемпературной плазмы атмосферного давления в динамическом режиме нанесения. Описан процесс динамического режима обработки поверхности подложек. Представлены результаты процесса формирования тонких углеродных и фторуглеродных структур. Исследована возможность получения и влияние технологических параметров процесса осаждения из газовой фазы углеродных и фторуглеродных покрытий.*

*Deposition of carbon and fluorocarbon coatings by LF Plasmatron at atmospheric pressure in dynamic mode. A.V. Shvedov, V.M. Elinson. This paper shows the results of CVD carbon and fluorocarbon coatings study using a low-frequency plasmatron of a low-temperature atmospheric-pressure plasma in a dynamic deposition mode. The procedure of substrate surface dynamic processing is described. The results of the thin carbon and fluorocarbon structures formation are presented. The influence of the technological parameters of carbon and fluorocarbon CVD coatings is studied.*

Современное развитие электронных и оптических устройств позволяет расширять сферы их использования в различных областях народного хозяйства [1,2]. Особого внимания заслуживают солнечные батареи, эксплуатация которых происходит в условиях повышенной влажности, микробиологических загрязнений и широкого диапазона температур окружающей среды [3]. Для защиты тех или иных компонентов обычно используются лаки и аэрозоли, имеющие в своём составе углеродсодержащие соединения [4]. Применение углерода в качестве защитного материала обусловлено качествами самого углерода: возможностью формирования компенсированных валентных связей и широким спектром свойств, варьируемых в зависимости от применяемых методов осаждения [5]. Использование фторуглерода позволяет добиться хороших барьерных свойств получаемых покрытий [6].

Применение ионно-плазменных методов для осаждения из газовой фазы в вакууме тонкоплёночных структур является одной из наиболее предпочтительных технологий для создания защитных покрытий, однако в последнее время всё больше внимания уделяется исследованиям и разработкам методов с использованием плазмы атмосферного давления. Благодаря отсутствию необходимости создания и поддержания вакуума, а также простоте управления процессами, плазма атмосферного давления нашла своё применение для синтеза металлических порошков [7], для осаждения тонких плёнок из газовой фазы [8], обработки текстильных материалов [9] и др.