

## ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ АНТИМИКРОБНЫХ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ С УГЛЕРОДНЫМ ПОДСЛОЕМ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

## THE TECHNOLOGY OF FORMING ANTIMICROBIAL FLUOROCARBON COATINGS WITH A CARBON SUBLAYER ON THE POLYMER SURFACES

П.А. Щур<sup>1,2</sup> / shur-pavel@mail.ru

В.М. Елинсон<sup>1</sup>

P.A. Shchur, V.M. Elinson

<sup>1</sup>Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет)

<sup>2</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации

*В статье рассматривается технология формирования антимикробных фторуглеродных покрытий с углеродным подслоем методами ионно-плазменной технологии при пониженном давлении на поверхности полиэтилентерефталата и полистирола. Фторуглеродное покрытие с содержанием 40% CF<sub>4</sub> в плазмообразующей смеси с углеродным подслоем, демонстрирует наибольшие показатели нанотвердости и упругости, существенно превышающие значения для необработанного полистирола и для однослойного фторуглеродного покрытия. Разработанная технология создания фторуглеродных покрытий с углеродным подслоем предлагается для улучшения механических характеристик и антиадгезионных свойств в отношении биофленок.*

*The article discusses the technology of antimicrobial fluorocarbon coatings formation with a carbon sublayer using ion-plasma technology in vacuum on the surface of polyethyleneterephthalate and polystyrene. A fluorocarbon coating containing 40% CF<sub>4</sub> in a plasma-forming mixture with a carbon sublayer obtained at an accelerating voltage of 3 kV demonstrates the highest nanohardness and elasticity values, significantly exceeding the values for untreated polystyrene and for a single-layer fluorocarbon coating. The developed technology for creating fluorocarbon coatings with a carbon sublayer can be proposed to improve the mechanical characteristics and anti-adhesive properties in relation to biofilms.*

Ключевые слова: антимикробные покрытия, фторуглеродные плёнки, углеродный подслои, ионно-плазменная технология, полимерные материалы, нанотвёрдость, модуль Юнга.

Key words: antimicrobial coatings, fluorocarbon films, carbon sublayer, ion-plasma technology, polymer materials, nanohardness, Young's modulus.

### ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы широко применяются в микро- и нано электронике, оптике, аэрокосмическом комплексе, медицине и в других сферах науки и техники. При взаимодействии с окружающей средой на полимерах образуются биофленки. Развитие популяции микроорганизмов на поверхности или внутри полимеров вызывает их биодеструкцию, что ухудшает рабочие характеристики, критично влияет на функции изделий из полимеров и снижает срок эксплуатации. В связи с этим актуальной является задача создания технологии защиты полимерных материалов от биодеструкции [1-14].

Создание наноструктурированных антимикробных и грибостойких покрытий на поверхности полимеров методами ионно-плазменной технологии является одним из

перспективных и экономически выгодных методов защиты. Подобные покрытия различаются по механизму действия:

1. Покрытия, вызывающие механическую деструкцию клеток микроорганизмов;
2. Антиадгезионные покрытия, препятствующие формированию первичного матрикса биопленок. Преимуществом данного типа покрытий является отсутствие необходимости очистки поверхности от остатков микроорганизмов, которые подверглись деструкции. К покрытиям такого рода относятся наноструктурированные фторуглеродные пленки, сформированные из газовой смеси  $\text{CF}_4$  (тетрафторметана) +  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  (циклогексана) с помощью ионно-плазменной технологии. Ранее было показано, что данные покрытия обладают высокой грибостойкостью (полное отсутствие прорастания спор и конидий плесневых грибов) [15-18], что дает основания для дальнейших исследований и оптимизации их механических и антиадгезионных свойств.

Одним из подходов для модифицирования поверхностных характеристик полимеров (для регулирования их адгезионных свойств, повышения прочности, упругости, износостойкости) применяются углеродные покрытия [19-21]. В настоящей работе используется углеродное покрытие в качестве промежуточного слоя между поверхностью полимера и фторуглеродной пленкой, что будет способствовать улучшению адгезии фторуглеродного слоя к поверхности полимера и, в целом, повышению механических характеристик защитного покрытия.

Таким образом, целью настоящей работы является: разработка и исследование антиадгезионных нанобарьерных структур на основе фторуглеродных покрытий с углеродным подслоем, сформированных при помощи ионно-плазменной технологии, для защиты полиэтилентерефталата и полистирола от биодеструкции.

## **МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

В качестве модельных материалов были выбраны полиэтилентерефталат (ПЭТФ) и полистирол (ПС). Их выбор в качестве объектов защиты от биодеструкции обоснован широким применением в электронной промышленности (в частности в политронике), электротехнике, аэрокосмическом комплексе.

Формирование наноструктурированных фторуглеродных покрытий на поверхности ПЭТФ и ПС производилось методом ионно-стимулированного осаждения из газовой фазы.

При создании фторуглеродных покрытий использовали плазмообразующую смесь  $\text{CF}_4$  (тетрафторметан) +  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  (циклогексан). Регулирование содержания  $\text{CF}_4$  в плазмообразующей смеси позволяет управлять содержанием фтора в растущей фторуглеродной пленке. Данная смесь содержит компоненты, которые обеспечивают как нанесение пленок, так и травление поверхности полимера, а также позволяет формировать антиадгезионные по отношению к микроорганизмам покрытия [15-18]. Углеродный подслоя формировался при помощи  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , толщина покрытия составляла от 10 до 170 нм. Перед нанесением двухслойного покрытия поверхность полимерного материала была наноструктурирована направленным ионным пучком с помощью  $\text{CF}_4$  в течение 30 минут. Технология формирования многослойного фторуглеродного покрытия с углеродным подслоем представлена на рис. 1.

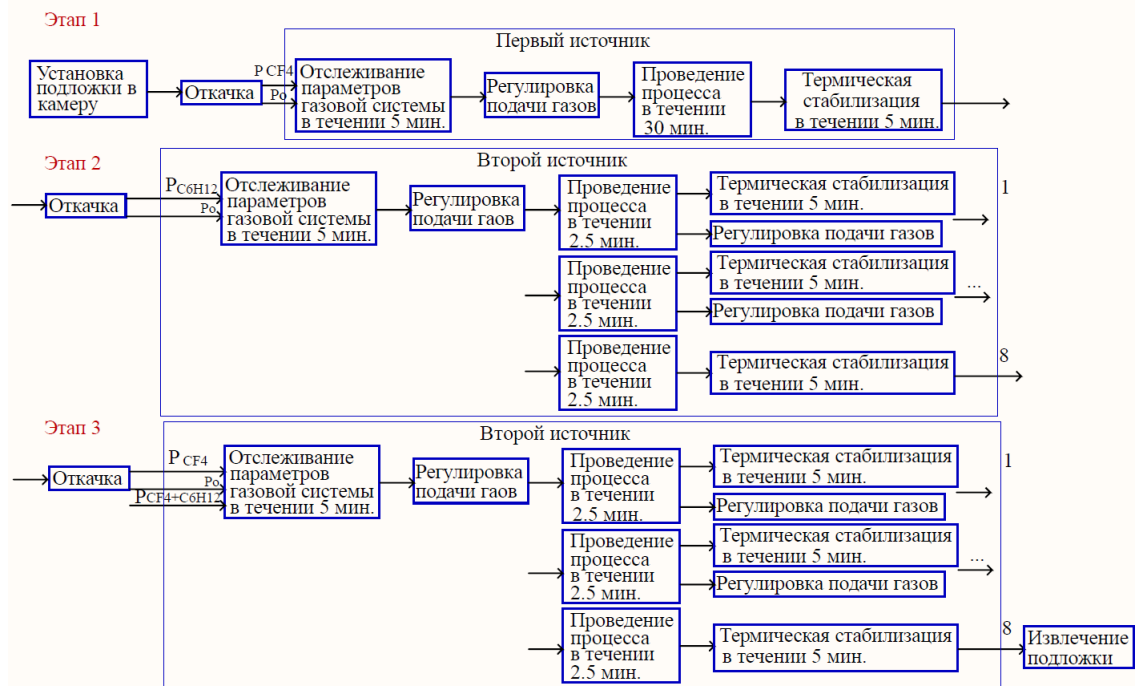


Рис. 1. Технология формирования многослойного фторуглеродного покрытия с углеродным подслоем.

Формирование рельефа поверхности полимерных материалов (обработка) и дальнейшее нанесение покрытий производились при помощи двух разных независимых ионных источников. Время осаждения НБС покрытий варьировалось в соответствии с толщиной покрытия, которая контролировалась по свидетелю (кремнию) с помощью микроинтерферометра МИИ-4.

Исследования механических свойств покрытий на полистироле (нанотвердость и модуль упругости) проводились на нанотвердомере Nanovea по методу Оливера-Фарра («Micro Photonics Inc.», США). Исследование проводилось совместно с МГТУ им. Баумана. Исследование рельефа поверхности ПЭТФ проводилось с помощью сканирующего зондового микроскопа NT MDT Solver Next с АСМ головкой (Россия) в полуконтактном режиме.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

С целью исследования подслоя на поверхности ПЭТФ было сформировано однослойное углеродное покрытие. Показано, что рельеф поверхности покрытия зависит от времени предварительной обработки поверхности ПЭТФ тетрафторметаном и от толщины углеродного слоя.

Как видно из рисунка 2, максимальные показатели шероховатости покрытия ( $R_q$  – среднеквадратическое отклонение шероховатости) наблюдаются при увеличении толщины углеродного слоя более 100 нм (кривая зависимости достигает своего насыщения). При этом наиболее предпочтительной является 30-минутная предварительная обработка поверхности ПЭТФ (рис. 2).

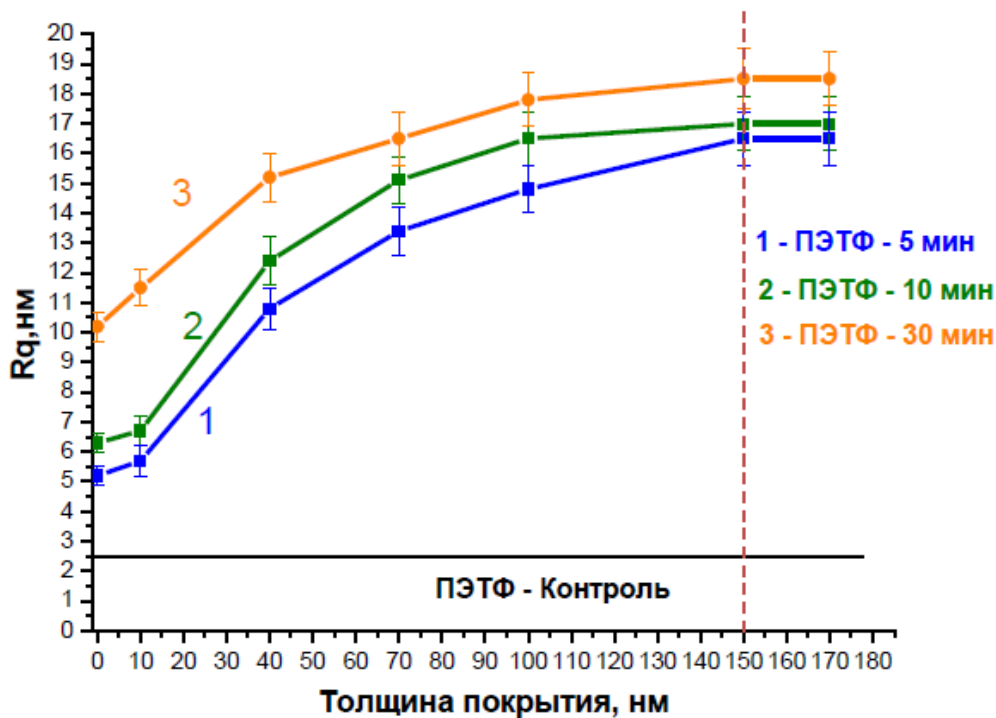


Рис. 2. Зависимость среднеквадратического отклонения шероховатости ( $R_q$ ) поверхности от толщины углеродной пленки на поверхности ПЭТФ при обработке  $CF_4$ : 1 – 5 мин; 2 – 10 мин; 3 – 30 мин.

Было выявлено, что при обработке поверхности ПЭТФ тетрафторметаном в течение 30 минут развивается наиболее выраженный рельеф поверхности (среднеквадратическое отклонение шероховатости). Нанесение углеродного слоя и увеличение его толщины приводит к росту среднеквадратического отклонения шероховатости профиля поверхности ПЭТФ. При увеличении толщины покрытия более 100 нм наблюдается выход кривой показателя шероховатости покрытия  $R_q$  на насыщение с максимумом в диапазоне 16,5 – 18,5 нм (в зависимости от времени обработки образцов ионами  $CF_4$ ), что превышает показатели контрольного необработанного образца ПЭТФ в 6-7 раз, а показатели образцов, обработанных  $CF_4$  без нанесения углеродного слоя – в 2-3 раза.

На следующем этапе работы на поверхности ПС были сформированы различные типы покрытий: однослойное фторуглеродное и однослойное углеродное, а также двухслойное покрытие – фторуглеродное покрытие на углеродном подслое. Были проведены исследования механических свойств модифицированного ПС.

На рис. 3 видно, что нанесение однослойного фторуглеродного покрытия приводит к увеличению показателя упругости по сравнению с необработанным ПС, достигая максимума при содержании 30%  $CF_4$  в плазмообразующей смеси (в 2.5-3 раза выше чистого ПС).

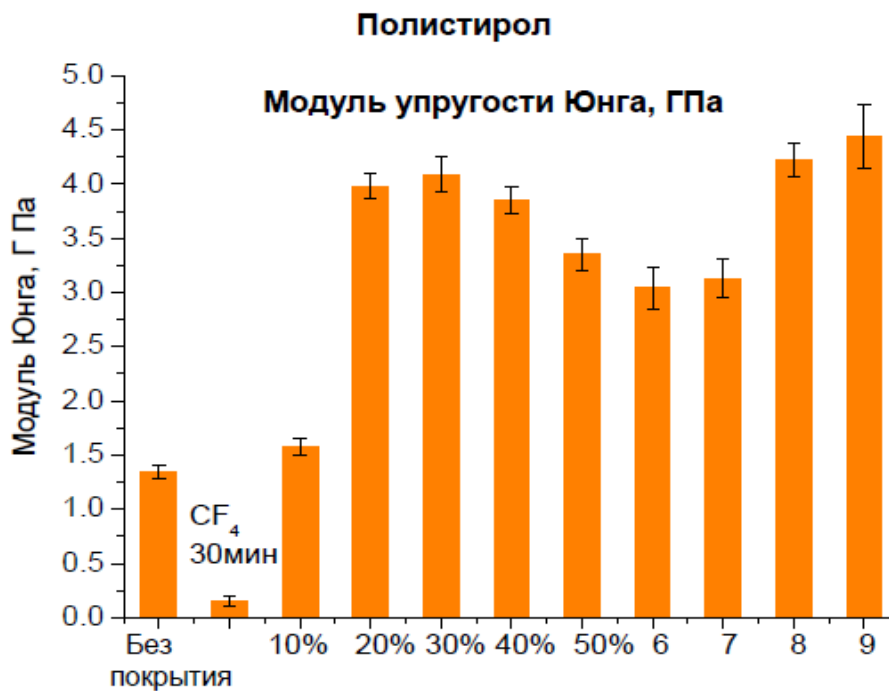


Рис. 3. Результаты исследования модуля Юнга на полистироле, где 6 – однослойное углеродное покрытие (УП), нанесенное при ускоряющем напряжении 3 кВ; 7 - однослойное УП, нанесенное при ускоряющем напряжении 2 кВ, 8 - двухслойное УП, нанесенное при ускоряющем напряжении 3 кВ с последующим нанесением фторуглеродного покрытия; 9 - двухслойное УП, нанесенное при ускоряющем напряжении 2 кВ с последующим нанесением фторуглеродного покрытия

Однослойное углеродное покрытие независимо от величины ускоряющего напряжения (2 или 3кВ) также увеличивает упругость, но в меньшей степени, чем фторуглеродные покрытия. Образцы ПС, модифицированные фторуглеродным покрытием с углеродным подслоем (двухслойным покрытием), демонстрируют наилучший показатель упругости: значения модуля упругости Юнга возрастают по сравнению с чистым ПС более чем в 3 раза для обоих образцов при различном ускоряющем напряжении 3кВ и 2кВ.

Нанесение однослойного фторуглеродного покрытия приводит к снижению значений нанотвердости по сравнению с чистым ПС (рис. 4).

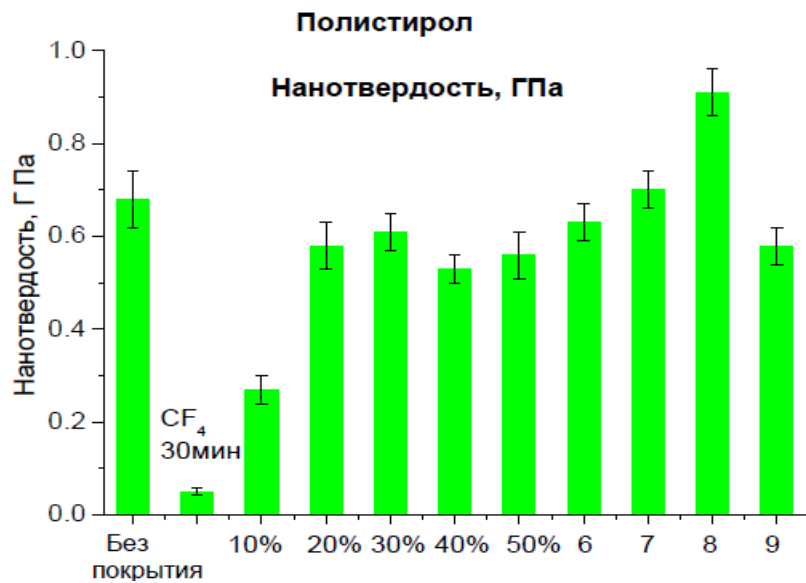


Рис. 4. Результаты исследования нанотвёрдости на полистироле, где 6 – однослойное углеродное покрытие (УП), нанесенное при ускоряющем напряжении 3 кВ; 7 - однослойное УП, нанесенное при ускоряющем напряжении 2 кВ, 8 - двухслойное УП, нанесенное при ускоряющем напряжении 3 кВ с последующим нанесением фторуглеродного покрытия; 9 - двухслойное УП, нанесенное при ускоряющем напряжении 2 кВ с последующим нанесением фторуглеродного покрытия

Однослойное углеродное покрытие практически не изменяет нанотвёрдость образцов независимо от величины ускоряющего напряжения (2 или 3кВ). Значения нанотвёрдости очень близки и мало отличаются от значений для ПС без покрытий. При формировании двухслойного покрытия значение нанотвёрдости зависит от условий нанесения углеродного подслоя. При ускоряющем напряжении 3кВ, нанотвёрдость образцов максимальная и превышает показатель необработанного ПС в 1,3 раза.

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод о том, что фторуглеродное покрытие (40% CF<sub>4</sub> в ПЛС) с углеродным подслоем, полученным при ускоряющем напряжении 3кВ, демонстрирует наилучшие показатели нанотвёрдости и упругости из всех исследованных образцов, существенно превышающие значения для необработанного ПС и для однослойного фторуглеродного покрытия (рис. 5).

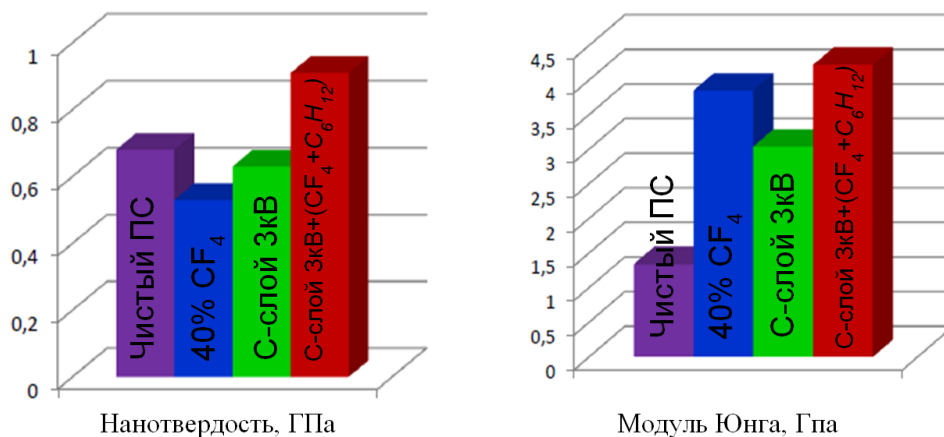


Рис. 5. Общие результаты по исследованию нанотвёрдости и модуля Юнга для модифицированного полистирола.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, разработанная технология создания фторуглеродных покрытий с углеродным подслоем на поверхности полимеров может быть предложена для улучшения их механических характеристик и антиадгезионных свойств в отношении биопленок. Данные покрытия в зависимости от толщины могут найти применение для защиты оптических датчиков, корпусов приборов, для обработки медицинских имплантатов, катетеров, зондов и внутриосудистых стентов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сахно О.Н., Селиванов О.Г., Чухланов В.Ю. Биостойкость полимерных материалов и методы ее оценки: учебное пособие. Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир: Изд-во ВлГУ, 2018. – 84 с.
2. Каблов Е.Н. и др. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. I. Механизмы старения //Деформация и разрушение материалов. 2010. №. 11. С. 19-27.
3. Лаптев А.Б. и др. К вопросу биодеструкции полимерных материалов в природных средах (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2019. №. 9 (81). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 05.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-100-107.
4. Диденко Л.В., Смирнова Т.А., Шевлягина Н.В., Автандилов Г.А., Царев В.Н., Лебедево И.Ю., Елинсон В.М., Тиганова И.Г., Романова Ю.М., Ипполитов О.В. Исследование процессов колонизации и персистенции микроорганизмов на искусственных материалах медицинского назначения //Журнал микробиологии, эпидемиологии и иммунобиологии. 2015. № 5. С. 64-69.
5. Gu J. D. Microbial colonization of polymeric materials for space applications and mechanisms of biodeterioration: a review //International biodeterioration & biodegradation. 2007. Vol. 59. No. 3. P. 170-179.
6. Аникина Н. А., Смирнов В. Ф. Исследование устойчивости полимерных материалов на основеакрилатов к действию микроскопических грибов //Вестник Нижегородского университета им. НИ Лобачевского. 2013. № 6. С. 1.
7. Novikova N., Deshevaya.E.,Levinskikh M., Polikarpov N., Poddubko S., Gusev O., Sychev V. Study of the effect of the outer space environment on the dormant forms of microorganisms, fungi and plants in the “Expose - R” experiment.//International Journal of Astrobiology. 2015. 14 (1), P.137-142
8. Winder C. I. Nanostructured Coatings with Advanced Antimicrobial Properties : дис. – University of Central Lancashire, 2019.
9. Алексеева О. Наноструктуры, нанотехнологии. Бактерицидная активность новых наноструктурных покрытий. Москва, ПерсТ. 2018. Т.25(11/12). С. 7-8.
10. Kablov E.N., Zhestkov B.E., Grashchenkov D.V., Sorokin O.Yu., Lebedeva Yu.E., Vaganova M.L. Investigation of the oxidative resistance of high-temperature coating on a SiC material under exposure to high-enthalpy flow // High Temperature. 2017. Vol. 55. No. 6. P. 873-879.
11. Чайкун А.М., Венедиктова М.А., Смирнов Д.Н., Герасимов Д.М. Исследование влияния атмосферных факторов на основные характеристики герметизирующих материалов авиационного назначения //Труды ВИАМ: электрон.

науч.-технич. журн. 2019. №2. Ст.06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 05.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-58-67.

12. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П., Пономаренко С.А. Антиадгезионные покрытия и их свойства //Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №12. Ст.10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 05.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-88-96.

13. Антипов В.В., Курс М.Г., Гирш Р.И., Серебренникова Н.Ю. Натурные климатические испытания металлополимерных композиционных материалов типа СИАЛ в морском климате //Авиационные материалы и технологии, 2019. №4. С. 56-64. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-56-64.

14. Кривушина А.А., Бобырева Т.В., Яковенко Т.В., Николаев Е.В. Методы хранения микроорганизмов-деструкторов в коллекции ФГУП «ВИАМ» (обзор) //Авиационные материалы и технологии, 2019. №3. С. 83-88. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-83-88.

15. Elinson V.M. et al. 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. No. 1. P. 71.

16. Elinson V., Andreevskaya S., Lyamin A., Shevlyagina N., Zhukhovitskiy V., Schur P. Study of interaction of *Staphylococcus aureus* with nanostructured barrier layers based on fluorocarbon films //EC MICROBIOLOGY. 2017. Vol. 6. P. 219-223.

17. 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», IOP Publishing Ltd, Journal of Physics: Conference Series, Vol. 1121 012012, conference 1 doi:10.1088/1742-6596/1121/1/012012.

18. Elinson V.M., Shchur, P.A., Deshevaya E.A., Kravets L.I. Antimicrobial antiadhesive properties of nanostructured fluorocarbon films obtained under transient conditions using two-component gas mixtures //Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2019. Vol. 1313. No. 1. P. 012016 doi: 10.1088/1742-6596/1313/1/012016.

19. Lyamin A.N. et al. Comparative Analysis of Carbon and Fluorocarbon Coatings Obtained by Means of a Low-Frequency Plasma Torch under Atmospheric Pressure //Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2019. Vol. 13. No. 4. P. 619-623.

20. Tyagi A. et al. A critical review of diamond like carbon coating for wear resistance applications //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2019. Vol. 78. P. 107-122.

21. Thomson L.A. et al. Biocompatibility of diamond-like carbon coating //Biomaterials. 1991. Vol. 12. No. 1. P. 37-40.