

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОВЕРХНОСТИ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ С АНТИАДГЕЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Щур П.А Войтухов М.Р Ходырев Т.В

АННОТАЦИЯ

Одна из главных проблем, влияющих на сохранение свойств полимеров, - это биодеструкция, которая составляет более 20% повреждений. Исследования были проведены на образцах ПЭТФ, так как этот полимер широко используется в различных отраслях. Было изучено влияние модифицированной поверхности ПЭТФ на адгезию микроорганизмов. Антиадгезионные Покрытия были нанесены на поверхности полимера методами ионно плазменной технологии. В статье представлены результаты исследования факторов, определяющих антиадгезионные свойства: параметры рельефа, химический состав, поверхностный заряд.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

АНТИАДГЕЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ, АНТИМИКРОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ, ИОННО-ПЛАЗМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ, ФТОРУГЛЕРОДНЫЕ ПЛЕНКИ, ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.

STUDY OF THE SURFACE PARAMETERS OF FLUOROCARBON COATINGS WITH ANTIADHESION PROPERTIES

Shchur P.A. Voytukhov M.R. Khodyrev T.V.

ABSTRACT

One of the main problems affecting the preservation of polymer properties is biodegradation, which accounts for more than 20% of damage. The studies were carried out on PET samples, as this polymer is widely used in various industries. The effect of the modified PET surface on the adhesion of microorganisms was studied. Anti-adhesive coatings were applied to the polymer surface using ion plasma technology. The article presents the results of a study of factors determining anti-adhesive properties: relief parameters, chemical composition, surface charge.

KEYWORDS

ANTIADHESIVE COATINGS, ANTIMICROBIAL COATINGS, ION-PLASMA TECHNOLOGIES, FLUOROCARBON FILMS, POLYMER MATERIALS.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время полимерные материалы играют значительную роль в науке и технике, составляя большую часть используемых изделий. Однако взаимодействие полимеров с окружающей средой может приводить к потере их эксплуатационных свойств. Один из основных факторов, негативно влияющих на долговечность полимеров, это биодеструкция, которая вызывает более 20% повреждений [1,2]. Биодеструкция - это процесс разложения органического материала под воздействием микроорганизмов, особенно бактерий и плесневых грибов. Основные признаки биодеструкции полимеров включают в себя: снижение прочности, потускнение поверхности, изменение диэлектрических свойств, изменение формы и набухание. Причиной протекания процессов биодеструкции являются био пленки [3,4].

Биопленки представляют собой сообщества микроорганизмов, состоящие из клеток, прикрепленных друг к другу и к поверхности, окруженные матриком из полимерных веществ, вырабатываемых самими микроорганизмами, который увеличивает их стойкость к антимикробным веществам [5].

Биопленки проходят несколько этапов развития, включая первичное прикрепление к поверхности (адгезию), окончательное прикрепление, созревание, рост и дисперсию. Для предотвращения образованию биопленок следует воздействовать на первый этап развития, а именно на первоначальную адгезию бактерий к поверхности. Антиадгезионные покрытия представляют собой перспективный, метод борьбы с микроорганизмами, поскольку очистка поверхности от уже образовавшейся биопленки не всегда возможна во всех областях применения полимеров. Формирование антиадгезионных покрытий на поверхности полимера осуществляется с помощью ионной обработки и нанесения двухкомпонентной газовой смеси, содержащей углеводородный компонент C_6H_{12} (Циклогексан) и фторуглеродный компонент CF_4 (Тетрафторметан) [6]. Наилучший результат возможно получить только в области "переходных" процессов, где наблюдаются повышенные антиадгезионные свойства [7]. Факторы, определяющие антиадгезионные свойства, включают: химический состав поверхности полимера (создание неподходящей для микроорганизмов среды), поверхностный заряд (отталкивание микроорганизмов благодаря созданию заряда, противоположного заряду микроорганизмов) и рельеф поверхности (расстояние между пиками неоднородности рельефа, меньше диаметра микроорганизма, что затрудняет их прикрепление) [8].

Цель этого исследования - изучить основные факторы, влияющие на антиадгезионные свойства фторуглеродных покрытий на поверхности полиэтилентерефталата, включая химический состав, поверхностный заряд и рельеф поверхности.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Модельным полимером в рамках исследования был выбран ПЭТФ, так как этот полимер широко используется в авиации, космонавтике, электронике, медицине, упаковочной промышленности, биотехнологиях и других отраслях. Формирование фторуглеродных покрытий было проведено в два этапа с использованием вакуумной установки УВН71-ПЗ (Рис. 1.), которая имеет два источника ионов ИИ-4-0,15. 1-ый этап - производится ионная обработка поверхности с помощью бомбардирующих ионов фторсодержащего газа с помощью тетрафторметана (CF_4) в течение 30 минут. 2-ой этап - происходит формирование покрытия с помощью двухкомпонентной газовой смеси, состоящей из углеводородного компонента (C_6H_{12} циклогексан - компонент для нанесения пленок) и фторуглеродного компонента (CF_4 тетрафторметан - компонент для травления).



Рис. 1. Установка УВН-71ПЗ с двумя источниками ионов

Для анализа химического состава покрытия, в частности для определения содержания фтора, был использован метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). Были проанализированы отдельные пики рентгеновского спектра химических элементов по их длине волны (каждая длина волны соответствует эмиссии определенного элемента). С точки зрения антимикробной активности, содержание фтора в покрытии является интересным, так как фтор отличается высокой электроотрицательностью и токсичностью для микроорганизмов и патогенных грибов.

Был исследован поверхностный заряд полимерных пленок в состоянии электрета в соответствии с ГОСТ 25209-82. Измерения проводились в пяти точках сразу после обработки и в течение 56 дней с использованием измерителя параметров электростатического поля ИПЭП-1 (Рис. 2.). Затем было вычислено среднее арифметическое значение поверхностного заряда и построены графики зависимости заряда на поверхности от времени при разных содержаниях CF_4 в газовой смеси $\text{CF}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$.

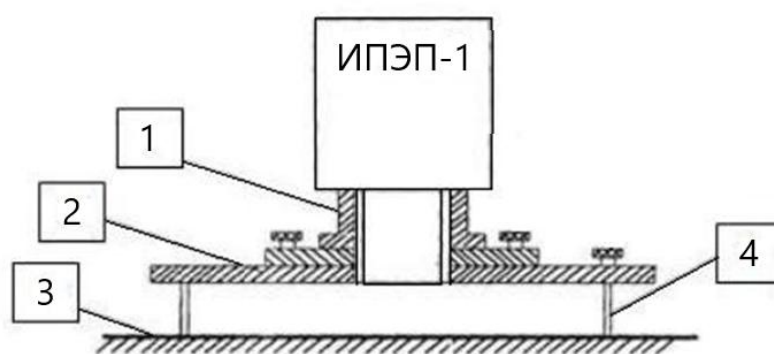


Рис. 2. 1 - сопло, 2 - сопловой диск (измерительная пластина), 3 - поверхность измеряемого объекта, 4 – стойка. Схема прибора ИПЭП-1

Для оценки рельефа поверхности был использован метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) на основе сканирующего зондового микроскопа Solver Next от NT MDT. Для оценки модификации поверхности были использованы среднеквадратическое отклонение шероховатости R_q , а также среднее расстояние между пиками неоднородностей и их среднюю высоту.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 3 отражено средневесовое содержание фтора во фторуглеродном покрытии, которое было получено при использовании метода ЭДРС. Наибольшее количество фтора на поверхности образцов наблюдается в области «переходных» процессов, когда концентрация CF_4 в газовой смеси $\text{CF}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ составляет от 30% до 60%. Углеродное покрытие формируется без добавления компонента с содержанием фтора (0%). При увеличении концентрации фторсодержащего компонента в верхнем слое, содержание фтора также увеличивается. Максимальное средневесовое содержание фтора во фторуглеродном покрытии достигается при концентрации CF_4 в газовой смеси 60%

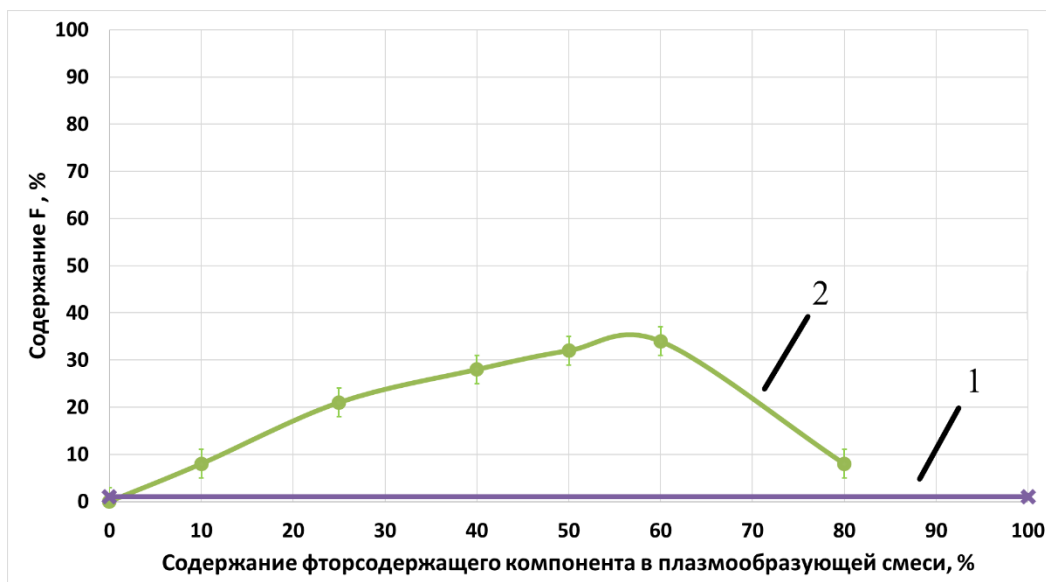


Рис. 3. 1 – исходный ПЭТФ; 2 – покрытие $\text{CF}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$. Средневесовое содержание фтора во фторуглеродном покрытии на ПЭТФ, сформированном с использованием плазмообразующей смеси $\text{CF}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$.

После области «переходных» процессов содержание фтора в покрытии начинает стремиться к 0%, что связано с преобладающими процессами травления, при которых фтор и его соединения осуществляют физическое бомбардирование поверхности.

На рисунке 4 отображена топология поверхности ПЭТФ, исследованная с помощью АСМ, в зависимости от соотношения компонентов в плазмообразующей смеси $\text{CF}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$.

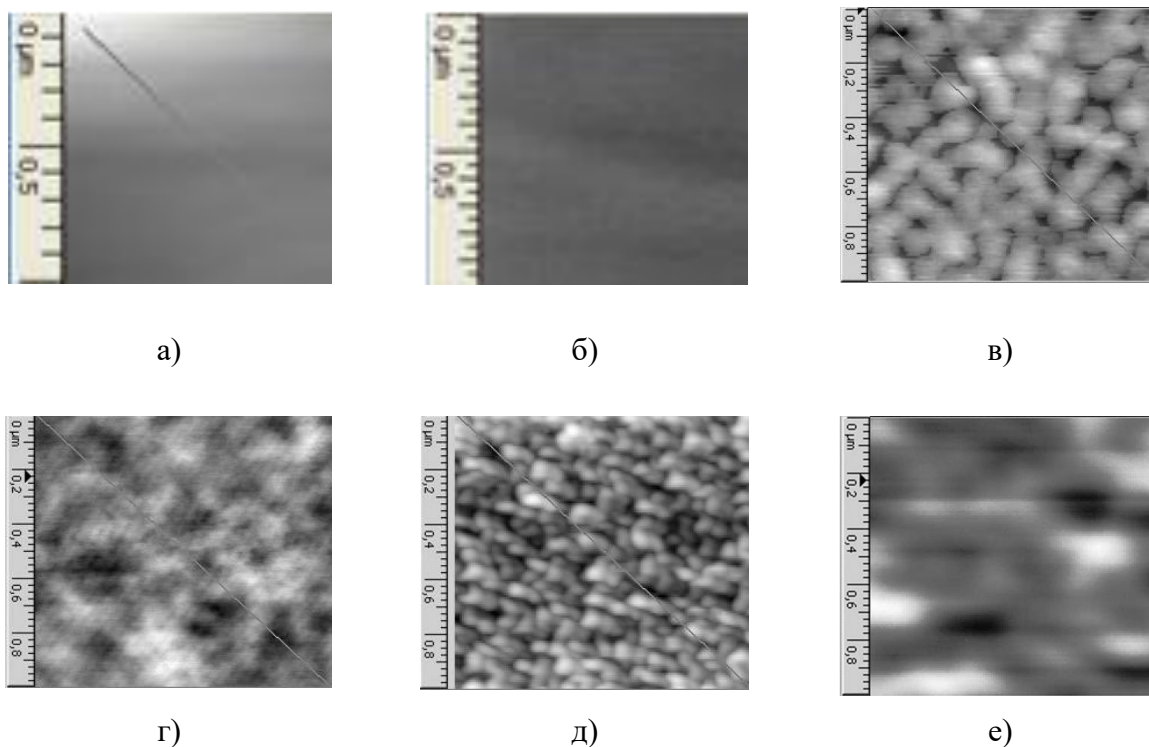


Рис. 4. а) исходный ПЭТФ; б) обработка CF_4 ; в) обработка CF_4 и нанесение CF_4 (10%)+ C_6H_{12} (90%); г) обработка CF_4 и нанесение CF_4 (40%)+ C_6H_{12} (60%); д) обработка CF_4 и нанесение

CF₄ (60%)+ C₆H₁₂(40%); е) обработка CF₄ и нанесение CF₄ (70%)+ C₆H₁₂(30%). Сканы поверхности ПЭТФ при различном соотношении компонентов в плазмообразующей смеси CF₄ + C₆H₁₂

Зависимость среднеквадратического отклонение шероховатости (Rq) от содержания CF₄ в плазмообразующей смеси CF₄ + C₆H₁₂ изображена на рисунке 5. Данная зависимость позволяет судить о степени развития рельефа в зависимости от содержания CF₄ в плазмообразующей смеси.

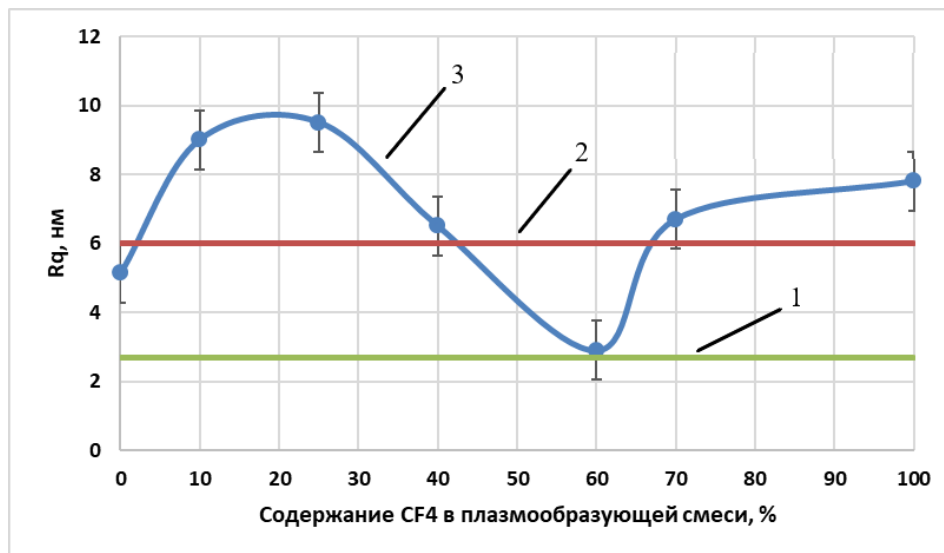


Рис. 5. 1 – исходный ПЭТФ; 2 – обработка ионами CF₄; 3 - покрытие CF₄+C₆H₁₂. Зависимость среднеквадратического отклонения шероховатости поверхности (Rq) от содержания CF₄ в газовой смеси CF₄ + C₆H₁₂.

На рисунке 5 можно заметить, что обработка поверхности с использованием ионов CF₄ приводит к почти двухкратному увеличению среднеквадратического отклонения шероховатости (Rq) по сравнению с исходным образцом ПЭТФ. С увеличением содержания CF₄ (до 25%) в газовой смеси CF₄ + C₆H₁₂ наблюдается увеличение среднеквадратического отклонения шероховатости, что проявляется в повышении высоты пиков неоднородностей (Рис. 6.) и, следовательно, увеличении фактической поверхности по сравнению с геометрической. Затем значения Rq и Hz (высота пиков) уменьшаются, вероятно, из-за процессов полимеризации покрытия в переходной области, а также одновременного травления и заполнения пор с компонентами, содержащими фтор. При содержании CF₄ более 60% преобладает процесс травления, что приводит к увеличению и достижению максимальных значений Rq и Hz.

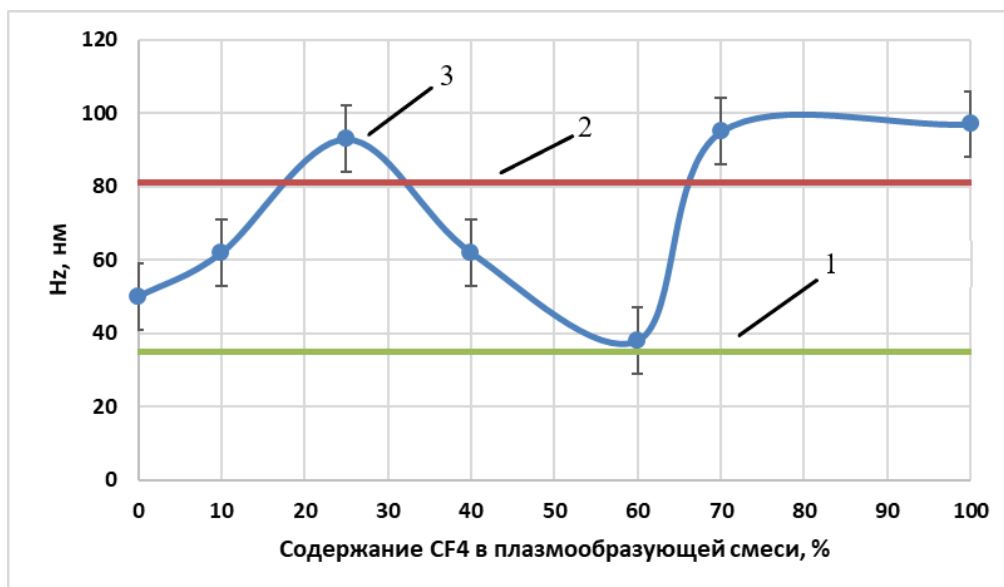


Рис. 6. 1 – исходный ПЭТФ; 2 – обработка ионами CF₄; 3 - покрытие CF₄+C₆H₁₂. Зависимость средней высоты пиков неоднородности (Hz) от содержания CF₄ в газовой смеси CF₄ + C₆H₁₂

Среднее расстояние между ближайшими пиками неоднородности (Dz) исходного ПЭТФ (Рис. 7) резко уменьшается после обработки ионами CF₄ со среднего значения 1150 нм (на исходном ПЭТФ) до 250 нм. При дальнейшем нанесении фторуглеродного покрытия вначале незначительно увеличивает значения Dz, а затем в области «переходных» процессов при содержании CF₄ от 30% до 60% происходит уменьшение расстояния между пиками неоднородности и достигаются значения порядка 200 нм - меньше тех, которые наблюдаются после обработки поверхности ионами CF₄.

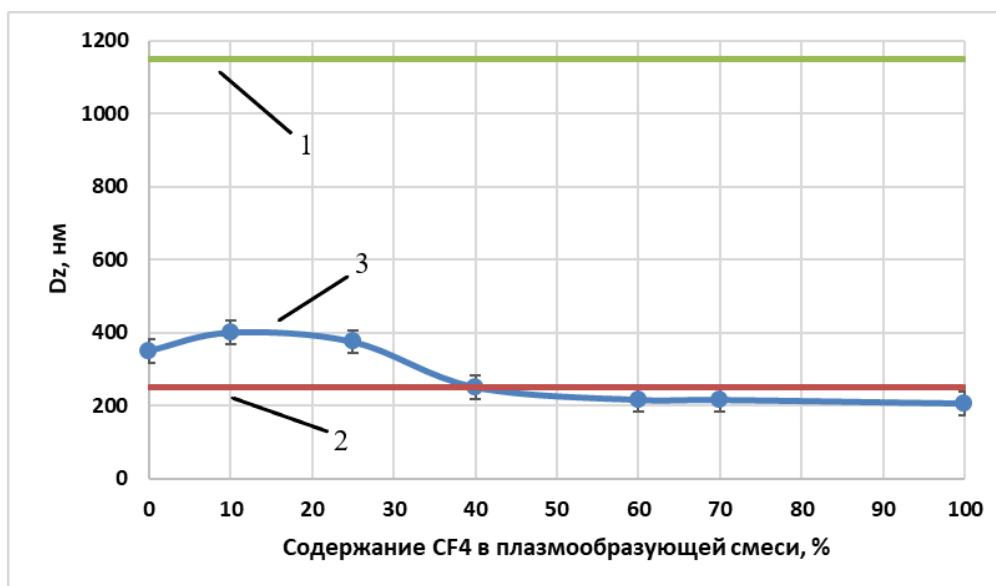
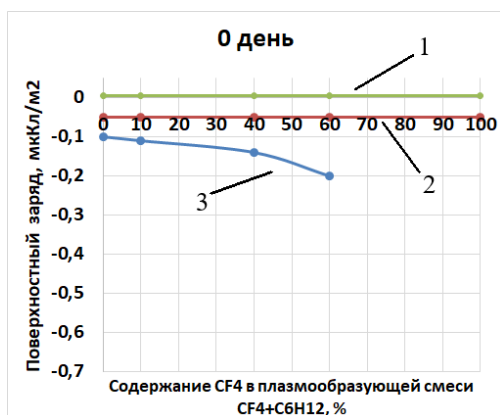


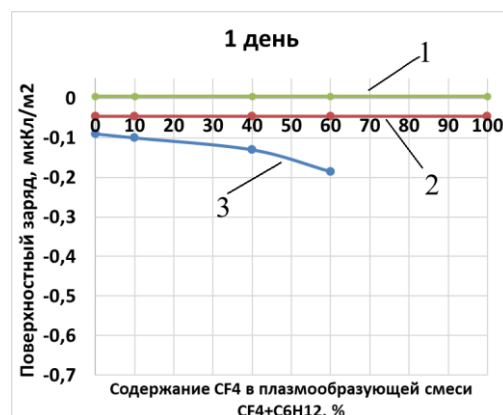
Рис. 7. 1 – исходный ПЭТФ; 2 – обработка ионами CF₄; 3 - покрытие CF₄+C₆H₁₂. Зависимость среднего расстояния между пиками неоднородности (Dz) от содержания CF₄ в газовой смеси CF₄ + C₆H₁₂

Таким образом, в области «переходных» процессов на поверхности ПЭТФ формируется упорядоченная структура с периодом менее 250 нм, а также с низкими значениями среднеквадратического отклонения шероховатости.

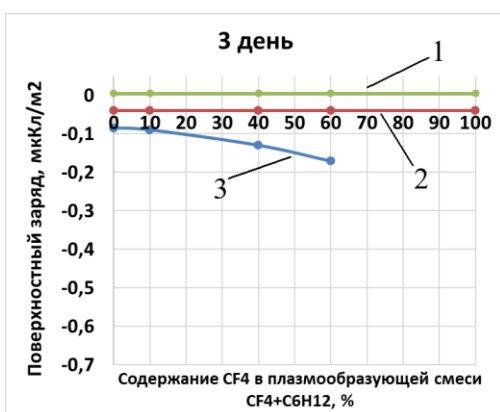
Максимальная величина поверхностного заряда наблюдается на фторуглеродном покрытии, сформированном при содержании фторсодержащего компонента более 60%, и составляет $-0,2 \text{ мкКл/м}^2$ (рис.8). Значение поверхностного заряда с течением времени стремиться к 0 мкКл/м^2 . Через 28 дней происходит стабилизация значения.



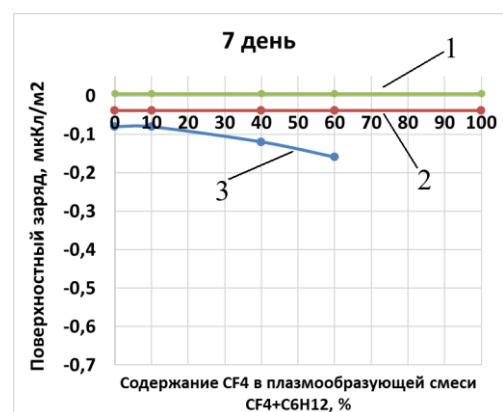
а)



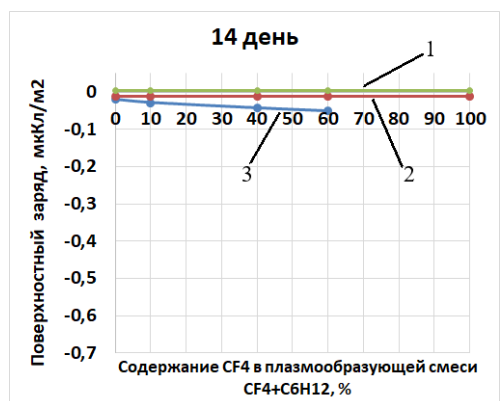
б)



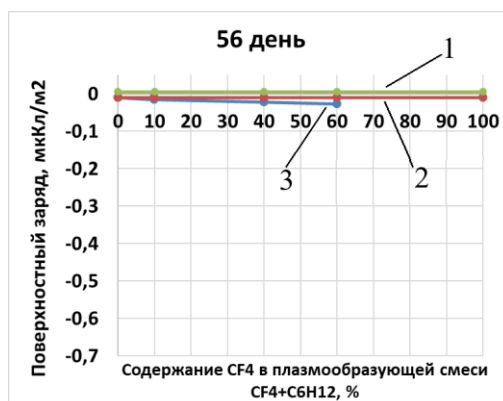
в)



г)



д)



е)

Рис. 8. 1 – исходный образец; 2 – обработка ионами CF_4 (30 мин.); 3 - покрытие $\text{CF}_4+\text{C}_6\text{H}_{12}$. а) 1 день получения образца; б) через 1 день; в) через 3 дня; г) через 7 дней; д) через 14 дней; е) через 56 дней. Зависимость поверхностного заряда на ПЭТФ от содержания CF_4 в газовой смеси $\text{CF}_4+\text{C}_6\text{H}_{12}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Использование ионно-плазменной обработки ПЭТФ в вакууме с газовой смесью CF_4 (40%) + C_6H_{12} (60%) приводит к появлению антиадгезионных свойств из-за определенных параметров поверхности: максимальное содержание фтора (34%), минимальный поверхностный заряд ($-0,2 \text{ мКл/м}^2$) и расстояние между пиками рельефа менее 200 нм.

2. Максимальное содержание фтора на поверхности фторуглеродного покрытия, созданного на поверхности ПЭТФ, достигается в области "переходных" процессов (от 30% до 60% содержания CF_4 в газовой смеси $\text{CF}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$).

3. Минимальное значение среднеквадратического отклонения шероховатости поверхности, средней высоты пиков рельефа и среднего расстояния между пиками рельефа наблюдается также в области "переходных" процессов, в частности при 60% содержании CF_4 в газовой смеси $\text{CF}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. V. M. Elinson, P. A. Shchur., A.N. Lyamin Nanostructuring of the Polyethyleneterephthalate Surface Using Ion-Plasma Technology with the Help of Fluorine-Containing Gas Mixtures //High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2020. – Т. 24. – №. 3. – P. 173–182.
DOI: 10.1615/HighTempMatProc.2020035843
<http://www.dl.begellhouse.com/journals/57d172397126f956,0f306e7d56785074,0046eba364e72a50.html>
2. Сахно О. Н., Селиванов О. Г., Чухланов В. Ю. Биостойкость полимерных материалов и методы ее оценки: учебное пособие. – 2018.
3. V. M. Elinson, P. A. Shchur., D. Y. Kukushkin Surface charge of polymer materials modified by nanostructured fluorocarbon coatings //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2020. – Т. 1713. – №. 1. – С. 012016.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1713/1/012016>
4. Organics Electronics Materials, Processing, Device and Applications. Franky So 2010, Taylor & Francis Group, NW, p.296
5. Николаев Ю. А., Плакунов В. К. Биопленка-" город микробов" или аналог многоклеточного организма? //Микробиология. – 2007. – Т. 76. – №. 2. – С. 149-163.
6. В. М. Елинсон., П. А. Щур Технология формирования антимикробных фторуглеродных покрытий с углеродным подслоем на поверхности полимеров // Наноиндустрия . – 2021. – Т. 14. – №. S6. – С. 211-220.
DOI: 10.22184/1993-8578.2021.14.6s.211.220
<https://elibrary.ru/item.asp?id=44842513>
7. V. M. Elinson, P. A. Shchur., S. I. Uvarov FORMATION OF ANTIMICROBIAL CARBON AND FLUOROCARBON COATINGS USING PREDICTIVE MODELING OF THEIR PROPERTIES //High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2021. – Т. 4. – С. 17-23.
DOI: 10.1615/HighTempMatProc.2021041784
<https://www.dl.begellhouse.com/ru/journals/57d172397126f956,345789984047ac41,3f36681718add870.html>
8. Elinson V. M., Shchur P. STUDY OF THE SURFACE OF ANTIMICROBIAL BARRIER LAYERS BASED ON FLUOROCARBON AND CARBON FILMS //High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2022. – Т. 4. – V. 26. – С. 11-26. DOI: 10.1615/HighTempMatProc.2022043894

9. Потатуркина-Нестерова Н. И., Немова И. С., Даньшина А. В. Атомно-силовая микроскопия как метод исследования в микробиологии //Современные проблемы науки и образования. – 2012. – №. 3. – С. 316-316.
10. Poon C. Y., Bhushan B. Comparison of surface roughness measurements by stylus profiler, AFM and non-contact optical profiler //Wear. – 1995. – Т. 190. – №. 1. – С. 76-88.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Щур Павел Александрович – Кандидат технических наук. Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Волоколамское шоссе, 4, 125993, Москва, Россия E-mail: shur-pavel@mail.ru ORCID 0000-0002-7862-2366

Войтухов М.Р. – студент. Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Волоколамское шоссе, 4, 125993, Москва, Россия E-mail: makarvoytuh@gmail.com ORCID 0009-0006-6103-9517

Ходырев Т.В. – студент. Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Волоколамское шоссе, 4, 125993, Москва, Россия E-mail: xtimur7@gmail.com ORCID 0000-0003-4061-259X