

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, СОЗДАНЫХ НА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Щур П.А., Шведов А.В., Ходырев Т.В., Войтухов М.Р., Гринько Д.В.

АННОТАЦИЯ

Современные методы нанесения тонких плёнок позволяют получать множество наноструктурных поверхностей с особенно полезными свойствами как в вакууме, так и в атмосфере. Среди них можно выделить антибактериальные поверхности - они находят применение в таких отраслях промышленности как медицина и упаковка, электроника и космонавтика, химическая промышленность и даже строительство. В данной работе представлен способ нанесения антибактериальных покрытий методами плазменного напыления в атмосфере.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

ПЛАЗМЕННО-ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ, ФТОРУГЛЕРОДНЫЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛИСТИРОЛ, ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ, ПЛАЗМОТРОН ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ, НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПЛАЗМА, АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА.

RESEARCH OF ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF FLUOROCARBON COATINGS CREATED ON POLYMER MATERIALS BY ION-PLASMA METHOD AT ATMOSPHERIC PRESSURE

Shchur P.A., Shvedov A.V., Khodyrev T.V., Voitukhov M.R., Grinko D.V.

ABSTRACT

Modern methods of applying thin films make it possible to obtain a variety of nanostructured surfaces with particularly useful properties both in vacuum and in the atmosphere. Among them are antibacterial surfaces - they are used in industries such as medicine and packaging, electronics and astronautics, the chemical industry and even construction. This paper presents a method for applying antibacterial coatings by plasma spraying in the atmosphere.

KEY WORDS

PLASMA-ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION, FLUOROCARBON COATINGS, POLYSTYRENE, POLYETHYLENE TEREPHTHALATE, PLASMA TORCH AT ATMOSPHERIC PRESSURE, LOW-TEMPERATURE PLASMA, ANTIBACTERIAL PROPERTIES.

ВВЕДЕНИЕ

Согласно исследованиям ООН и WRAP (Worldwide Responsible Accredited Production), более 930 миллионов тонн или 17% от общего количества произведённых продуктов питания выбрасывается ежегодно. Из этого количества около 60% связано с тем, что люди своевременно не потребляют пищу. Внедрение в производство упаковок антибактериальных покрытий способно значительно сократить потери на всех этапах

А Щур П.А., Шведов А.В., Ходырев Т.В., Войтухов М.Р., Гринько Д.В. Исследование антибактериальных свойств фторуглеродных покрытий, созданных на полимерных материалах ионно-плазменным методом при атмосферном давлении [Электронный ресурс] // Вестник РВО. – 2024. – № 2(4) (25.06.2024). – Режим доступа: <https://www.vestnik-rvo.ru/issues/2024-06/6107/>

реализации продуктов, что несёт как экономическую выгоду, так и предоставляет иные перспективные возможности – например, это может позволить доставлять скоропортящиеся продукты питания в ранее недоступные из-за расстояний области. Кроме того, сокращение количества пищевых отходов улучшит глобальное экологическое состояние – ведь около 10% мировых выбросов парниковых газов связаны с неиспользованными продуктами питания, потерянными на уровне потребителя [1].

Часто возникающие требования к стерильности помещений и инструментов делают медицину ещё одним перспективным направлением применения антибактериальных покрытий. Возможно использование антибактериальных покрытий в больничных помещениях для улучшения процедур профилактики внутрибольничных инфекций. Особенно интересен раздел медицинской имплантации, в котором строго инвазивный характер применяемых процедур делает необходимость применения антибактериальных покрытий крайне актуальной проблемой.

Областью, с одними из самых высоких требований к использованию антибактериальных покрытий, является космонавтика и космическая электроника. Это обуславливается уникальными параметрами космической среды, заключающимися в том, что в связи с особыми условиями опасность представляют даже игнорируемые в обычных ситуациях микробиологические агенты человеческого организма, а с другой стороны космические воздействия создают особые мутационные штаммы различных микроорганизмов, отличающихся по своим свойствам от известных на Земле [2-3]. Поэтому антибактериальные покрытия для космического оборудования должны быть максимально эффективны и надёжны на значительных промежутках времени.

Таким образом, использование антибактериальных покрытий актуально как на бытовом уровне, позволяя повысить общее качество жизни за счёт улучшений в пищевой промышленности, так и в более специализированных сферах в виде медицины и космонавтики, где из-за особенных требований к среде антибактериальные поверхности становятся особенно актуальны. Целью работы является исследование антибактериальных свойств фторуглеродных покрытий, созданных на поверхности полимерных материалов методами ионно-плазменной технологии при атмосферном давлении.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Осаждение покрытий из газовой фазы на ПЭТФ и ПС было произведено с помощью монополярного НЧ-плазмотрона, который способен оперировать с плазмой низкой температуры при мощности до 100 Вт и частоте от 70 до 130 кГц.

Для обеспечения точного контроля геометрических параметров обработки, сопло плазмотрона было интегрировано в установку с ЧПУ.

Процесс осаждения фторуглеродных покрытий осуществлялся с использованием нескольких потоков газов, включая плазмообразующий газ аргон и плёнкообразующий газ циклогексан (C_6H_{12}), который обеспечивает газовую смесь углеродом для роста пленки и контролирует её структуру и свойства.). Для формирования фторуглеродных покрытий в газовую смесь был добавлен транспортный газ – тетрафторметан (CF_4). Его использование позволяет интегрировать фтор в структуру покрытия, что улучшает его химическую стойкость, гидрофобность [4].

Общий поток газов составлял $7,1 \pm 0,1$ л/мин, с концентрацией C_6H_{12} – 2,5%. Этот процесс осаждения проводился на подложках полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и

полистирола (ПС). Нанесение покрытий на ПЭТФ и ПС было выбрано по нескольким причинам. Во-первых, эти материалы широко используются в различных промышленных и бытовых приложениях, поэтому исследование и улучшение их свойств через нанесение покрытий имеет практическую значимость [5]. Во-вторых, ПЭТФ и полистирол отличаются низкой стоимостью и легкостью обработки, что делает их привлекательными для использования в различных промышленных процессах [6].

Формирование фторуглеродных покрытий производилось при атмосферном давлении в трёх режимах для ПЭТФ и полистирола. Данные режимы отображены в таблице 1.

Таблица 1.

Режимы формирования фторуглеродных покрытий при атмосферном давлении.

№ режима	Расстояние плазмотрон-подложка (мм)	Шаг обработки(мм)	Скорость обработки(мм/с)	Напряжение газового разряда (В)
1	15	3	1	15
2	15	3	2	16
3	18	3	1	16

Изученные образцы были проверены на наличие бактерий в соответствии с рекомендациями МУК 4.2.2942-11, совместно с ГБУЗ МО МОНИКИ им. М.Ф. Владимирского (г. Москва). В качестве тестовых культур использовались музейные штаммы *Staphylococcus aureus* ATCC®29737. Для выращивания и выделения изолированных штаммов применялись плотные питательные среды производства ФБУН ГНЦ ПМБ (г. Оболенск), выбор которых осуществлялся с учетом метаболизма используемых микроорганизмов [7].

Для оценки антибактериальных свойств использовался метод смыва. Образцы пленок размером 1 см² обрабатывались суспензиями микроорганизмов с концентрацией 10³ КОЕ/мл в объеме 10 мкл, выдерживая экспозицию 60 и 120 минут. После 60 минут экспозиции проводился сбор образца с помощью петли, а затем через 120 минут на чашки Петри с агаром Мюллера-Хинтон высевали собранный материал. Микробное покрытие пленок анализировалось путем подсчета выросших колоний микроорганизмов с использованием электронного микроскопа [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 2 отображены результаты исследования роста количества колоний микроорганизмов на поверхности фторуглеродных покрытий, сформированных на поверхности ПЭТФ и ПС. По результатам можно сделать вывод о том, что при одинаковых режимах обработки антибактериальные свойства у ПЭТФ и ПС различны.

При всех трёх режимах обработки на поверхности ПЭТФ не было обнаружено ни одной колонии микроорганизмов как при 60 минутах экспозиции, так и при 120. Таким образом, режим 3 наиболее предпочтителен, поскольку при равном антибактериальном эффекте имеет минимальное термическое воздействие, которое приводит к деструкции материала.

У ПС после 60 минут экспозиции количество колоний микроорганизмов различно: в режиме 1 и 2 от 1 до 5 колоний, а в режиме – 3 - 12. Однако после 120 минут экспозиции в 1 и 2 режимах колоний не обнаружено, а в 3 – 2. Анализируя данные результаты, можно отметить, что для ПС при равной скорости обработки в режиме с расстоянием между плазматроном и подложкой равным 15 мм количество колоний *Staphylococcus aureus* меньше, чем в режиме с расстоянием равным 18 мм. По-видимому, данный факт связан с меньшим воздействием плазмы на поверхность ПС.

А при равном расстоянии между плазматроном и подложкой в режиме со скоростью обработки равной 2 мм/с количество колоний после 60 минут экспозиции меньше, чем при скорости равной 1 мм/с (в 1 - 5, а в 2 - 1). Скорей всего в режиме 1 происходит избыточное температурное воздействие, что проявляется в небольшом обугливание поверхности. Однако при 120 минут экспозиции в обоих режимах количество колоний равно нулю.

Таким образом, режим 2 наиболее оптимальный для формирования антибактериального фторуглеродного покрытия на поверхности ПС, так как обладает наибольшим антибактериальным эффектом и наименьшим временем обработки.

Таблица 2.

Количество колоний микроорганизмов, полученных на фторуглеродных покрытиях, сформированных на ПЭТФ и ПС в зависимости от расстояния плазматрон-подложка, шага и скорости обработки.

№ режима	Материал подложки	Расстояние плазматрон-подложка (мм)	Скорость обработки (мм/с)	Контрольный образец	Количество колоний через 60 минут	Количество колоний через 120 минут
1	ПЭТФ	15	1	Сплошной рост	0	0
2		15	2	Сплошной рост	0	0
3		18	1	Сплошной рост	0	0
1	ПС	15	1	Сплошной рост	5	0
2		15	2	Сплошной рост	1	0
3		18	1	Сплошной рост	12	2

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При ионно-плазменном формировании фторуглеродных покрытий при атмосферном давлении на поверхности ПЭТФ и ПС наблюдаются антибактериальные свойства.
2. В одинаковых режимах обработки антибактериальные свойства фторуглеродных покрытий, сформированных на разных полимерах, отличаются. Это указывает на необходимость подбора специального режима нанесения для разных полимеров.
3. Наиболее предпочтительный режим формирования фторуглеродных покрытий на поверхности ПЭТФ является режим с расстоянием между плазматроном и

подложкой 18 мм и со скоростью нанесения 1 мм/с. А для ПС с расстоянием 15 мм и со скоростью нанесения 2 мм/с. В данных режимах достигается максимальный антибактериальный эффект и оптимальное соотношение по времени обработки и термическому воздействию плазмы.

4. На антибактериальные свойства фторуглеродных покрытий влияет как расстояние между подложкой и плазматроном, так и скорость обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hamish Forbes, Tom Qusted, Clementine O'Connor FOOD WASTE INDEX REPORT 2021 / Nairobi.: United Nations Environment Programme (2021)., 2021 — 100 с.
2. Siems K. et al. Testing laser-structured antimicrobial surfaces under space conditions: the design of the ISS experiment BIOFILMS //Frontiers in Space Technologies. – 2022. – Т. 2. – С. 773244.
3. Sobisch L. Y. et al. Biofilm forming antibiotic resistant gram-positive pathogens isolated from surfaces on the international space station //Frontiers in microbiology. – 2019. – Т. 10. – С. 440045.
4. Claire O'Connell, Richard Sherlock, Michael D. Ball, Balazs Aszalós-Kiss, Una Prendergast, Thomas J. Glynn. Investigation of the hydrophobic recovery of various polymeric biomaterials after 172nm UV treatment using contact angle, surface free energy and XPS measurements // Applied Surface Science, Volume 255, Issue 8, 2009, Pages 4405-4413, ISSN 0169-4332, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.11.034>.
5. 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
6. Богданова, В.Д. Должникова, Г.П. Белов, О.Н. Голодков. Прогнозирование биосовместимости полиолефинкетонов на основании энергетических характеристик их поверхностей // Вестник московского университета, сер. 2, Химия, 2008, т.49, №5, с 319 – 320.
7. Elinson V. M., Shchur P. A., Rusanova E.V., Shchelkova V.V. ANTIADHESION FLUOROCARBON COATINGS WITH INDUCED SURFACE CHARGE FOR PROTECTION AGAINST BIODEGRADATION //High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2023. – Т. 27. – №. 4. – С. 33-38.DOI: 10.1615/HighTempMatProc.v27.i4.40
8. Shvedov A. V., Elinson V. M., Shchur P. A. SURFACE PROPERTIES OF FLUOROCARBON COATINGS PRODUCED BY LOW-FREQUENCY PLASMATRON AT ATMOSPHERIC PRESSURE //High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2023. – Т. 27. – №. 3.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Щур Павел Александрович – кандидат технических наук, (ORCID: 0000-0002-7862-2366). Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), г. Москва. e-mail: shur-pavel@mail.ru

Шведов Андрей Викторович – кандидат технических наук, (ORCID: 0000-0002-4743-5701). Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), г. Москва. e-mail: seriousash@yandex.ru

Ходырев Тимур Васильевич – (ORCID: 0000-0003-4061-259X). Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), г. Москва. e-mail: xtimur7@gmail.com

Войтухов Макар Романович – (ORCID: 0009-0006-6103-9517). Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), г. Москва. e-mail: Makarvoytuh@gmail.com

Гринько Дамир Владимирович – (ORCID: 0009-0000-0653-823X). Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), г. Москва. e-mail: damir.grinko2003@yandex.ru