

# **ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА АНТИАДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ**

В.М. Елинсон, П.А. Щур, Т.В. Ходырев

## **АННОТАЦИЯ**

В данной работе рассмотрены основные факторы, влияющие на появление антиадгезионных свойств на поверхности полиэтилентерефталата с нанесенной фторуглеродной плёнкой. Исследован химический состав, поверхностный заряд, а также рельеф поверхности антимикробных фторуглеродных плёнок, нанесенных на полиэтилентерефталат. Фторуглеродные плёнки были сформированы методами ионно-плазменной технологии при пониженном давлении с помощью двухкомпонентной газовой смеси ( $CF_4 + C_6H_{12}$ ).

## **КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА**

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

## **FACTORS AFFECTING THE ANTIADHESIVE PROPERTIES OF FLUOROCARBON COATINGS ON POLYETHYLENE TEREPHTHALATE**

V.M. Elinson, P.A. Shchur, T.V. Khodyrev

## **ABSTRACT**

In this paper, the main factors influencing the appearance of antiadhesive properties on the surface of polyethylene terephthalate with a fluorocarbon film are considered. The chemical composition, surface charge, and surface relief of antimicrobial fluorocarbon films deposited on polyethylene terephthalate were studied. Fluorocarbon films were formed by ion-plasma technology at reduced pressure using a two-component gas mixture ( $CF_4 + C_6H_{12}$ ).

## **KEYWORDS**

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

## **ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время полимерные материалы составляют существенную часть всех изделий, используемых в науке и технике. При взаимодействии с окружающей средой полимеры теряют свои эксплуатационные свойства. Одним из наиболее отрицательно влияющих факторов на долговечность полимеров является биодеструкция. На данный фактор приходится более 20% всех повреждений [1,2]. Биодеструкция представляет разрушение органического материала под воздействием микроорганизмов. Основными микроорганизмами, осуществляющими биодеструкцию являются бактерии и плесневые грибы. К основным признакам биодеструкции полимеров можно отнести: снижение

механической прочности, потускнение поверхности, изменение диэлектрических свойств, изменение формы, набухание и другие [3,4].

Известно, что 95-99% микроорганизмов обитают не изолировано, а в составе микробных сообществ – биоплёнок [5]. Биопленка – это множество микроорганизмов, характеризующееся клетками, прикрепленными к поверхности и друг к другу, окружены синтезированным ими же матриксом из внеклеточных полимерных веществ. Этапы развития биоплёнок: 1 – первичное прикрепление к поверхности (адгезия), 2 – окончательное прикрепление (необратимое), 3 – созревание, 4 – рост и 5 – дисперсия (выброс бактерий).

Таким образом, для остановки формирования биопленки целесообразно воздействовать на первый этап развития биоплёнок, то есть на первоначальную адгезию бактерий к поверхности. Антиадгезионные покрытия являются более перспективным способом борьбы с микроорганизмами, чем удаление образовавшейся биоплёнки, поскольку во многих областях, где применяются полимеры, нет возможности произвести очистку поверхности материала от биоплёнки. Формирование антиадгезионных покрытий на поверхности полимера происходит с помощью ионной обработки и последующего нанесения двухкомпонентной газовой смеси, содержащей углеводородный компонент  $C_6H_{12}$  (циклогексан - компонент для нанесения пленок) и фторуглеродный компонент  $CF_4$  (тетрафторметан - компонент для травления) [6-8]. Нанесения данного покрытия происходит с различным соотношением данных компонентов. Особое внимание в данной работе уделяется области «переходных» процессов (от 30% до 60% содержания  $CF_4$  в газовой смеси  $CF_4+C_6H_{12}$ ), поскольку в данной области наблюдаются повышенные антиадгезионные свойства.

К факторам, определяющим антиадгезионные свойства относятся: химический состав (на поверхности полимера создаётся не питательная для микроорганизма среда), поверхностный заряд (создаётся одноименный по отношению к микроорганизму заряд, благодаря чему происходит кулоновское отталкивание микроорганизма от поверхности полимера), а также специфический рельеф (расстояние между ближайшими пиками неоднородности рельефа меньше диаметра микроорганизма, по этой причине микроорганизму затруднительно адгезироваться к поверхности).

Целью работы является исследование основных факторов, влияющих на появление антиадгезионных свойств у фторуглеродных покрытий на поверхности полиэтилентерефталата, в частности химического состава, поверхностного заряда, а также рельефа поверхности.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исследуемых образцов был выбран полиэтилентерефталат (ПЭТФ), так как этот полимер является одним из самых используемых в авиации и космонавтике, электронике, медицине, упаковочной промышленности, биотехнологиях и др.

Формирование фторуглеродных покрытий производилось в два этапа с помощью вакуумной установки УВН71-ПЗ, оснащенной двумя источниками ионов ИИ-4-0,15. На первом этапе проводилась обработка поверхности полимеров ионами тетрафторметана ( $CF_4$ ). Данный этап необходим для улучшения адгезии фторуглеродной пленки, очистки поверхности, а также создания предварительного нанорельефа. На втором этапе

происходило нанесение фторуглеродной плёнки с использованием двухкомпонентной газовой смеси  $\text{CF}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$  при различных соотношениях компонентов.

Для исследования химического состава покрытия, а именно для определения содержания фтора был использован метод ЭДРС - метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Был проведён анализ отдельных максимумов рентгеновского спектра химических элементов по их расположению (длина волны одного максимума соответствует эмиссии определённого элемента). С точки зрения антимикробной активности интерес представляет содержание фтора в покрытии, так как фтор характеризуется самой высокой электроотрицательностью, а также токсичностью по отношению к микроорганизмам и патогенным грибам.

Поверхностный заряд полимерных плёнок в электретном состоянии были исследованы в соответствии с ГОСТ 25209-82. Измерения проводились в пяти точках сразу после обработки в течение 56-и дней с помощью измерителя параметров электростатического поля ИПЭП-1 (Рис. 1). Далее было вычислено среднее арифметическое значение поверхностного заряда. Исходя из полученных данных были построены графики зависимости заряда на поверхности в зависимости от времени для различных содержаний  $\text{CF}_4$  в плазмообразующей газовой смеси  $\text{CF}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ .

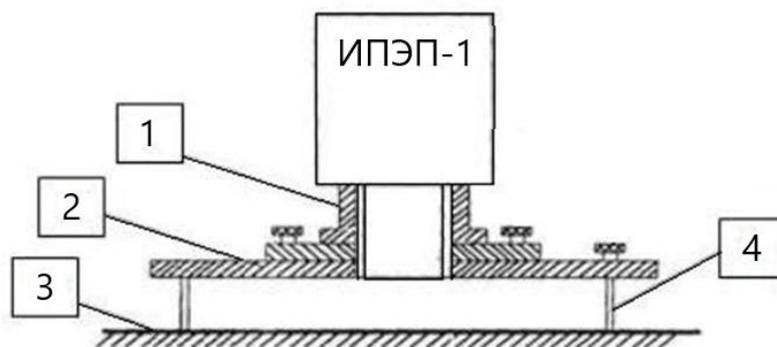


Рис. 1. 1 - сопло, 2 - сопловой диск (измерительная пластина), 3 - поверхность измеряемого объекта, 4 – стойка. Схема прибора ИПЭП-1

Оценка рельефа поверхности проводилась с использованием методов атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver Next производства NT MDT (г. Зеленоград) с АСМ головкой. Для оценки модификации поверхности целесообразно применять не только среднее квадратическое отклонение шероховатости  $R_q$ , но также среднее расстояние между пиками неоднородности и их среднюю высоту [9,10].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 представлено средневесовое содержание фтора во фторуглеродном покрытии, полученное с помощью метода ЭДРС. Максимум содержания фтора на поверхности образца наблюдается в области «переходных» процессов от 30% до 60%  $\text{CF}_4$  в газовой смеси  $\text{CF}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ . Углеродное покрытие формируется при 0% фторсодержащего компонента. При увеличении фторсодержащего компонента в приповерхностном слое

возрастает содержание фтора. Максимум средневесового содержание фтора во фторуглеродном покрытии достигается при 60%  $\text{CF}_4$  в газовой смеси.

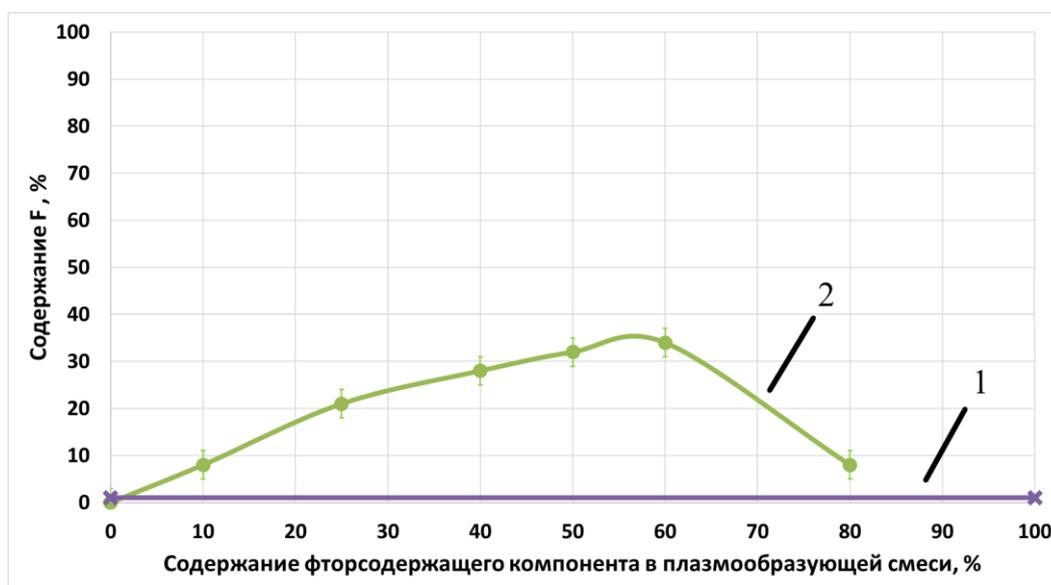


Рис. 2. 1 – исходный ПЭТФ; 2 – покрытие  $\text{CF}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ . Средневесовое содержание фтора во фторуглеродном покрытии на ПЭТФ, сформированном с использованием плазмообразующей смеси

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

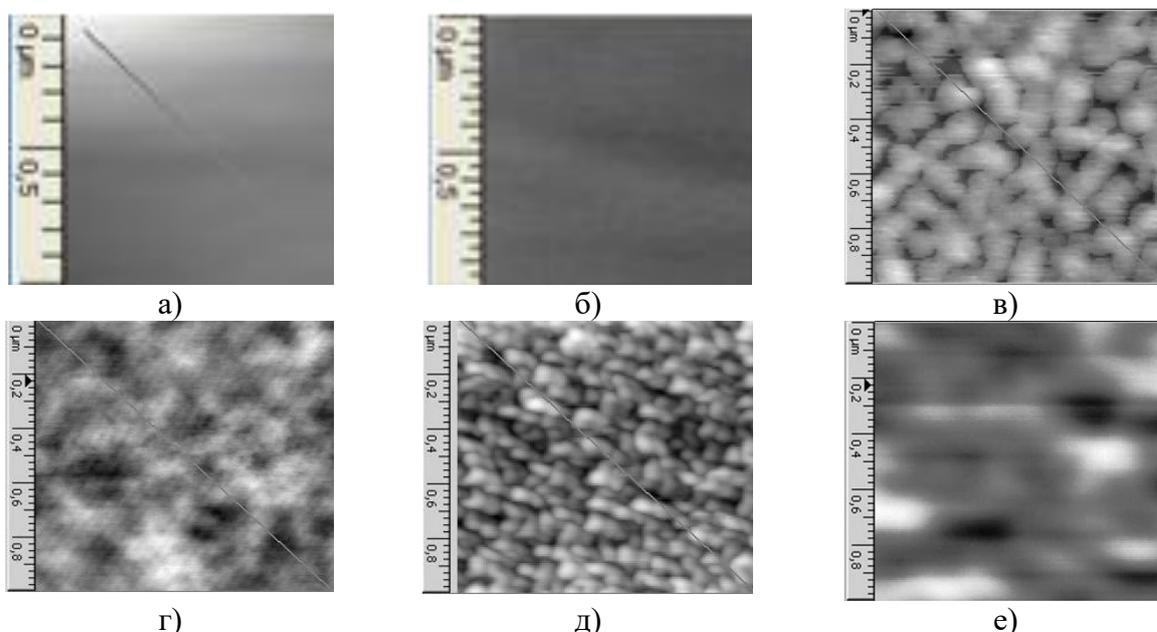


Рис. 3. а) исходный ПЭТФ; б) обработка  $\text{CF}_4$ ; в) обработка  $\text{CF}_4$  и нанесение  $\text{CF}_4$  (10%) +  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  (90%); г) обработка  $\text{CF}_4$  и нанесение  $\text{CF}_4$  (40%) +  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  (60%); д) обработка  $\text{CF}_4$  и нанесение

CF<sub>4</sub> (60%)+ C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>(40%); е) обработка CF<sub>4</sub> и нанесение CF<sub>4</sub> (70%)+ C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>(30%). Сканы поверхности ПЭТФ при различном соотношении компонентов в плазмообразующей смеси CF<sub>4</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>

Зависимость среднеквадратического отклонение шероховатости (Rq) от содержания CF<sub>4</sub> в плазмообразующей смеси CF<sub>4</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> изображена на рисунке 4. Данная зависимость позволяет судить о степени развития рельефа в зависимости от содержания CF<sub>4</sub> в плазмообразующей смеси.

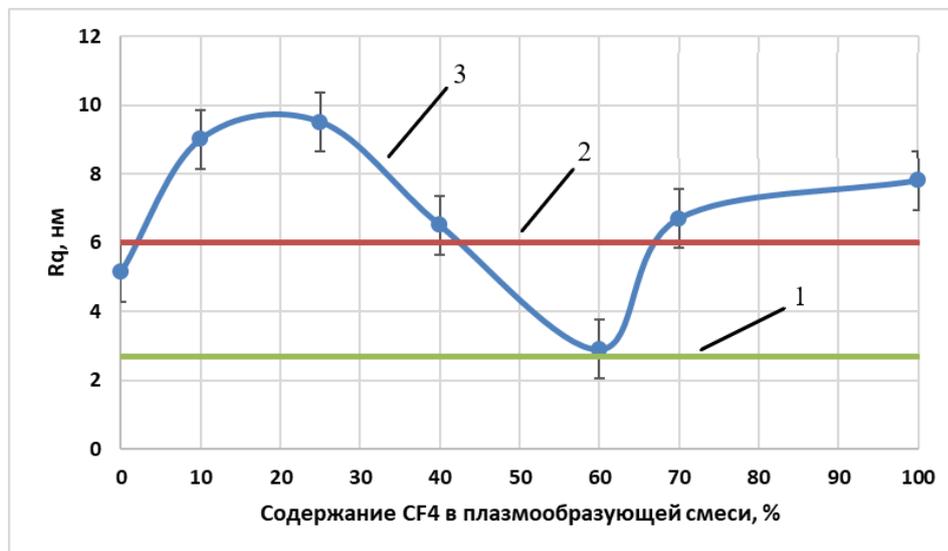


Рис. 4. 1 – исходный ПЭТФ; 2 – обработка ионами CF<sub>4</sub>; 3 - покрытие CF<sub>4</sub>+C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>. Зависимость среднеквадратического отклонения шероховатости поверхности (Rq) от содержания CF<sub>4</sub> в газовой смеси CF<sub>4</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>.

На рисунке 4 видно, что обработка поверхности ионами CF<sub>4</sub> увеличивает среднеквадратическое отклонение шероховатости (Rq) почти в 2 раза, по сравнению со значением исходного ПЭТФ. С увеличением содержания CF<sub>4</sub> (до 25%) в плазмообразующей смеси CF<sub>4</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> происходит увеличение среднеквадратического отклонения шероховатости, что проявляется в увеличении высот пиков неоднородностей (Рис. 5) и, соответственно, в увеличении реальной площади поверхности по отношению к геометрической. Дальше наблюдается уменьшение значений Rq и Hz (высота пиков), по-видимому, это связано с процессами полимеризации покрытия в области «переходных» процессов, как в Bosch-процессах, а также с одновременным травлением и заполнением пор фторсодержащими компонентами. При содержании CF<sub>4</sub> более 60% доминирует процесс травления. Данный факт проявляется в увеличении и достижении максимальных значений Rq и Hz.

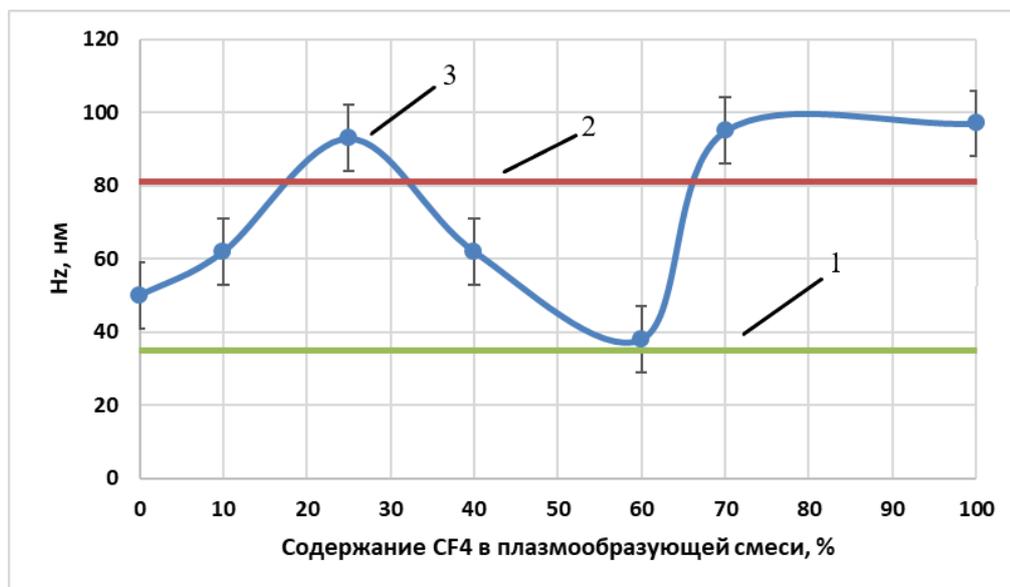


Рис. 5. 1 – исходный ПЭТФ; 2 – обработка ионами  $CF_4$ ; 3 - покрытие  $CF_4+C_6H_{12}$ . Зависимость средней высоты пиков неоднородности (Hz) от содержания  $CF_4$  в газовой смеси  $CF_4 + C_6H_{12}$

Среднее расстояние между ближайшими пиками неоднородности ( $Dz$ ) исходного ПЭТФ (Рис. 6) резко уменьшается после обработки ионами  $CF_4$  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  $CF_4$  от 30% до 60% происходит уменьшение расстояния между пиками неоднородности и достигаются значения порядка 200 нм - меньше тех, которые наблюдаются после обработки поверхности ионами  $CF_4$ .

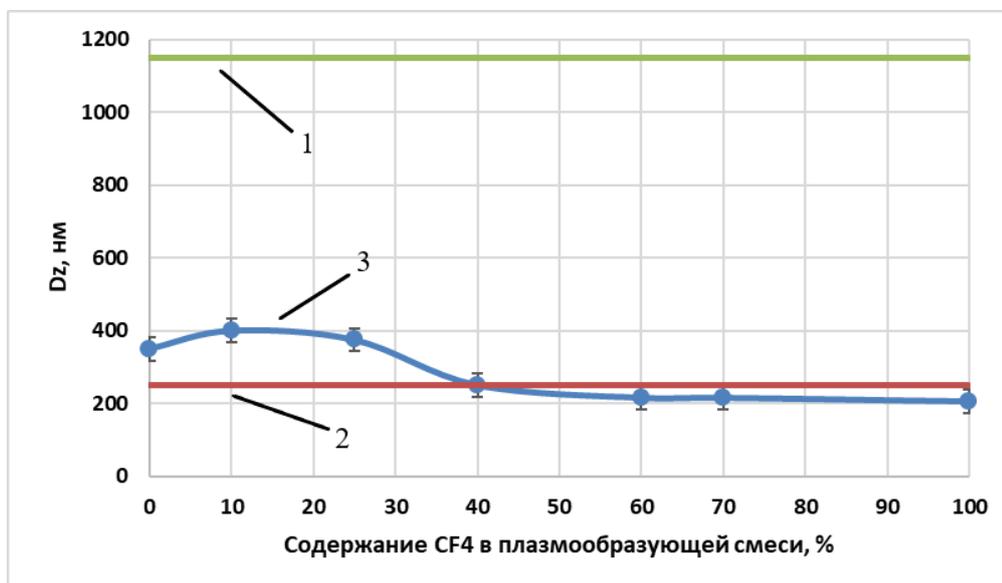


Рис. 6. 1 – исходный ПЭТФ; 2 – обработка ионами  $CF_4$ ; 3 - покрытие  $CF_4+C_6H_{12}$ . Зависимость среднего расстояния между пиками неоднородности ( $Dz$ ) от содержания  $CF_4$  в газовой смеси  $CF_4 + C_6H_{12}$

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  $-0,2$  мкКл/м<sup>2</sup> (рис.7).

Значение поверхностного заряда с течением времени стремится к 0 мкКл/м<sup>2</sup>. Через 28 дней происходит стабилизация значения.

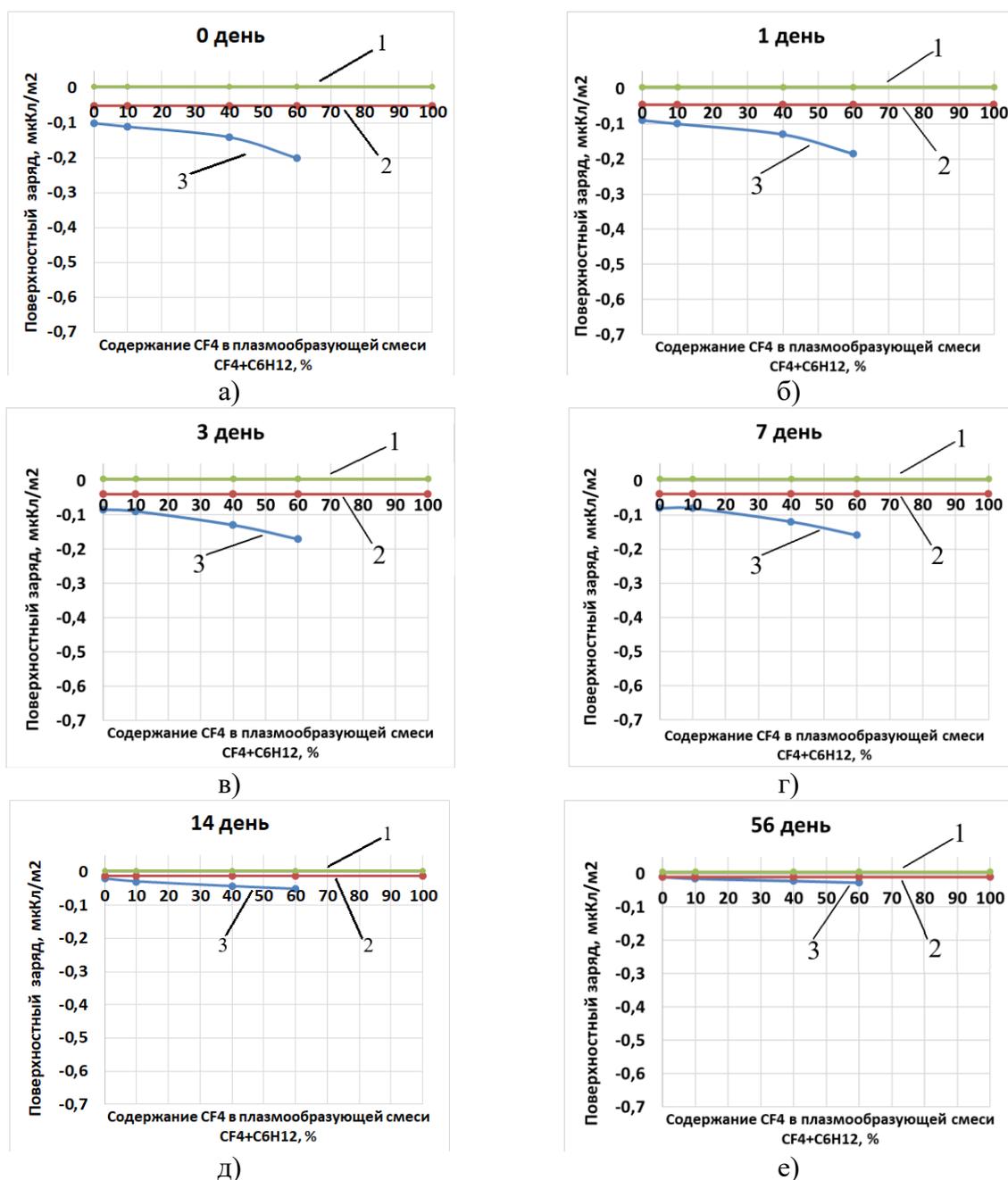


Рис. 7. 1 – исходный образец; 2 – обработка ионами CF<sub>4</sub> (30 мин.); 3 - покрытие CF<sub>4</sub>+C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>. а) в день получения образца; б) через 1 день; в) через 3 дня; г) через 7 дней; д) через 14 дней; е) через

56 дней. Зависимость поверхностного заряда на ПЭТФ от содержания  $\text{CF}_4$  в газовой смеси  $\text{CF}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При ионно-плазменной обработке ПЭТФ в вакууме с помощью газовой смеси  $\text{CF}_4(40\%) + \text{C}_6\text{H}_{12}(60\%)$  наблюдается появление антиадгезионных свойств вследствие соблюдения следующих параметров поверхности: максимальное содержание фтора (34%), минимальное значение поверхностного заряда ( $-0,2$  мкКл/м<sup>2</sup>), а также расстояние между пиками неоднородности менее 200 нм.

2. Максимальное содержание фтора на поверхности фторуглеродного покрытия, созданном на поверхности ПЭТФ наблюдается в области “переходных” процессов (от 30% до 60% содержания  $\text{CF}_4$  в газовой смеси  $\text{CF}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ ), а именно при 60% содержании.

3. Наименьшее значение среднеквадратического отклонения шероховатости поверхности, средней высоты пиков неоднородности, а также среднего расстояния между пиками неоднородности наблюдается в области “переходных” процессов, а точнее при 60% содержании  $\text{CF}_4$  в газовой смеси  $\text{CF}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ .

4. Максимальная величина поверхностного заряда на поверхности фторуглеродного покрытия достигается при 60% содержании  $\text{CF}_4$  в газовой смеси  $\text{CF}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$  и составляет  $-0,2$  мкКл/м<sup>2</sup>.

## 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. – Р. 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**

Елинсон Вера Матвеевна – доктор технических наук, профессор (ORCID: 0000-0002-4432-7991). Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), г. Москва. e-mail: [vm\\_e@mail.ru](mailto:vm_e@mail.ru)

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

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