



Получено: 15.03.2022 г. | Принято: 22.03.2022 г. | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2022.15.2.106.113>

Научная статья

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ЗАРЯДА ЭЛЕКТРЕТОВ НА ГРИБОСТОЙКОСТЬ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.М.Елинсон¹, д.т.н., проф. кафедры РТН, ORCID: 0000-0002-4432-7991

А.С.Аболенцев¹, студент, ORCID: 0000-0002-2536-6469

Т.В.Ходырев¹, студент, ORCID: 0000-0003-4061-259X

П.А.Щур¹, аспирант, ORCID: 0000-0002-7862-2366 / shur-pavel@mail.ru

Аннотация. В данной работе рассматриваются результаты исследования грибостойкости наноструктурированных фторуглеродных пленок, созданных на поверхности полимеров, в зависимости от величины поверхностного заряда. По-видимому, на грибостойкость пленки влияет не только поверхностный заряд, но и другие характеристики поверхности, такие как рельеф и химический состав. Фторуглеродные пленки были сформированы в условиях переходных процессов с использованием двухкомпонентной фторуглеродной газовой смеси ($CF_4 + C_6H_{12}$).

Ключевые слова: ионно-плазменные технологии, фторуглеродные покрытия, полимерные материалы, оптические свойства, поверхностный заряд, электреты, грибостойкость

Для цитирования: В.М.Елинсон, А.С.Аболенцев, Т.В.Ходырев, П.А.Щур. Влияние поверхностного заряда электретов на грибостойкость фторуглеродных полимерных материалов. НАНОИНДУСТРИЯ. 2022. Т. 15, № 2. С. 106–113. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2022.15.2.106.113>

Received: 15.03.2022 | Accepted: 22.03.2022 | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2022.15.2.106.113>

Original paper

THE EFFECT OF THE SURFACE CHARGE OF ELECTRETS ON THE RESISTANCE TO FUNGI OF FLUOROCARBON POLYMER MATERIALS

V.M.Elinson¹, Doct. of Sci. (Tech), Prof., ORCID: 0000-0002-4432-7991

A.S.Abolentsev¹, Student, ORCID: 0000-0002-2536-6469

T.V.Khodyrev¹, Student, ORCID: 0000-0003-4061-259X

P.A.Shchur¹, Post-graduate, ORCID: 0000-0002-7862-2366 / shur-pavel@mail.ru

Abstract. This paper deals with the study of the resistance to fungi of the nanostructured fluorocarbon films produced on the surface of polymers, depending on the value of the surface charge. Apparently, the resistance to fungi of the film is affected not only by the surface charge but also by other surface characteristics, such as relief and chemical composition. The fluorocarbon films were formed under transient conditions using a two-component fluorocarbon gas mixture ($CF_4 + C_6H_{12}$).

Keywords: ion-plasma technologies, fluorocarbon coatings, polymer materials, optical properties, surface charge, electrets, resistance to fungi

¹ Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), Москва, Россия / Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia



For citation: V.M.Elinson, A.S.Abolentsev, T.V.Khodyrev, P.A.Shchur. The effect of the surface charge of electrets on the resistance to fungi of fluorocarbon polymer materials. *NANOINDUSTRY*. 2022. V. 15, no. 2. PP. 106-113. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2022.15.2.106.113>

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы используются во многих областях человеческой жизнедеятельности, например в космонавтике, медицине и электронике. Их широкое применение связано с уникальными физико-химическими свойствами. Одним из основных свойств, которые ограничивают применение полимеров – является их невысокая стойкость к биодеструкции, то есть низкая стойкость к биологическим разрушениям [1]. Этот недостаток приводит к снижению срока службы оборудования, выходу из строя различных систем, а также к существенным экономическим убыткам, которые входят в 2–5% от ВВП стран с развитой промышленностью [2].

Мицелиальные грибы наносят самый существенный ущерб из всех микроорганизмов. Разрушение происходит при непосредственном потреблении полимера в качестве продукта питания, а также при взаимодействии поверхности полимера с продуктами метаболизма грибов [3].

Биодеструкция полимеров обусловлена выработыванием микроорганизмами ферментов, которые увеличивают разрушение макромолекул. Основные признаки биодеструкции полимеров:

- потускнение поверхности;
- появление налета мицелия, который видно визуально;
- изменение диэлектрических свойств;
- снижение механической прочности;
- набухание;
- изменение формы;
- затвердевание;
- растрескивание материала.

Для того чтобы предотвратить биодеструкции на полимерах, в работах [4–7] было предложено создать барьерные слои на основе наноструктурированных фторуглеродных пленок, которые обладают антимикробными антиадгезионными характеристиками, "пикообразным" рельефом на поверхности, а также поверхностным зарядом, который формирует электретные состояния. Электреты – это области на диэлектрике, длительно сохраняющие поляризацию и создающие в связи с этим электрическое поле в окружающей среде. С целью

INTRODUCTION

Polymeric materials are used in many areas of human activity, such as aerospace, medicine and electronics. Their widespread use is due to their unique physical and chemical properties. One of the main properties that limit the use of polymers is their low resistance to biodegradation, i.e. low resistance to biological degradation [1]. This disadvantage leads to reduction of the equipment lifetime, failures of various systems as well as significant economic losses which account for 2–5% of the GDP of the industrially developed countries [2].

Filamentous fungi cause the most significant harm of all microorganisms. Destruction occurs when the polymer is directly consumed as food and when the polymer surface interacts with the metabolic products of the fungi [3].

Biodegradation of polymers is caused by production of enzymes by microorganisms that increases degradation of macromolecules. The main signs of polymer biodegradation are:

- tarnishing of the surface;
- appearance of mycelium deposits that can be seen visually;
- changes in dielectric properties;
- loss of mechanical strength;
- swelling;
- change in shape;
- hardening;
- material cracking.

In order to prevent biodegradation on polymers, it was proposed in works [4–7] to create barrier layers based on nanostructured fluorocarbon films, which have antimicrobial anti-adhesion characteristics, a "peaked" surface topography, and a surface charge that forms the electret states. Electrets mean those areas on a dielectric that remain polarised for long periods of time and, therefore, create electric field in the environment. In order to determine the effect of electretic states on interaction between a surface and microorganisms, it is advisable to investigate surface charges.

The anti-adhesion properties of nanostructured fluorocarbon films are due to the following factors: exposure to fluorine and formation of a specific polymer surface topography where the distance between the roughness peaks is smaller than the microbial cell diameter. To create such relief, the coating has to be formed using a two-component

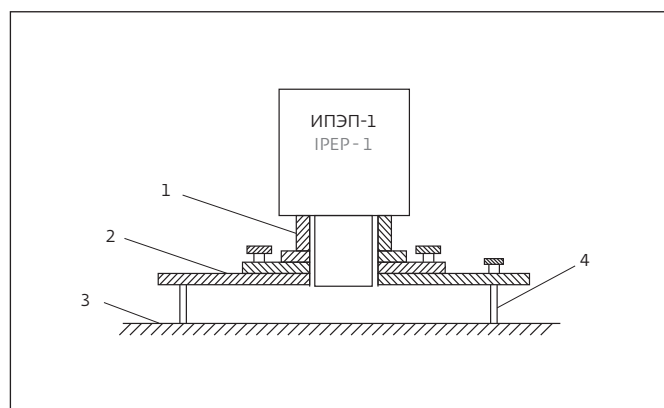


Рис.1. Схема прибора ИПЭП-1: 1 – сопло; 2 – сопловой диск (измерительная пластина); 3 – поверхность измеряемого объекта; 4 – стойка

Fig.1. IPEP-1 device diagram: 1 – nozzle; 2 – nozzle disc (measuring plate); 3 – surface of the object to be measured; 4 – stand

определения влияния электретных состояний на взаимодействие поверхности с микроорганизмами целесообразно исследовать поверхностный заряд.

Антиадгезионные свойства наноструктурированных фторуглеродных пленок обусловлены следующими факторами: воздействием фтора и образованием специфического рельефа поверхности полимера, при котором расстояние между пиками шероховатости меньше диаметра клеток микроорганизмов. Для создания такого рельефа необходимо сформировать покрытие с помощью двухкомпонентной газовой смеси, содержащей компонент для нанесения пленки (C_6H_{12}) и компонент для травления (CF_4). Этот процесс должен проходить в условиях переходных процессов (переход от нанесения пленок к их травлению). Более того данный барьерный слой может служить для создания гидрофобных и супергидрофобных поверхностей на полимерных материалах [8].

Целью данной работы является исследование влияния электретных состояний (величины поверхностного заряда) на грибостойкость полимеров, модифицированных фторуглеродными антиадгезионными, по отношению к грибам и микроорганизмам, покрытиями.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исследуемых образцов были выбраны полиэтилентерефталат (ПЭТФ) и политетрафторэтилен (ПТФЭ), поскольку эти полимеры являются одними из самых используемых в авиации, электронике, медицине, космонавтике, биотехнологиях и др.

gas mixture containing a film application component (C_6H_{12}) and an etching component (CF_4). This process must take place under transient conditions (transition from film deposition to etching). Moreover, this barrier layer can serve to produce hydrophobic and superhydrophobic surfaces on polymeric materials [8].

The purpose of this work is to study the electrostatic states effect (surface charge value) on the resistance to fungi of polymers modified with fluorocarbon anti-adhesion coatings against fungi and microorganisms.

RESEARCH METHODS

Polyethylene terephthalate (PET) and polytetrafluoroethylene (PTFE) were chosen as test samples because these polymers are widely used in aviation, electronics, medicine, aerospace, biotechnology, etc.

The barrier layer formation was carried out in two stages in a UVN71-P3 vacuum apparatus equipped with two II-4-0.15 ion sources. At the first stage, the PTFE and PET samples were placed in the chamber and the polymer surface was treated with tetrafluoromethane ions (CF_4) for 30 minutes. The first step was necessary to clean the surface, improve adhesion of the fluorocarbon film and, also, produce a preliminary nano-relief. At the second step, a fluorocarbon film was applied from another ion source using a two-component gas mixture of $CF_4 + C_6H_{12}$ at different component ratios.

After formation of the coating, the surface charge was measured using IPEP-1 (electrostatic field meter) according to GOST 25209-82.

Measurements were taken at five points immediately after treatment for 28 days (after 28 days the resistance to fungi tests were completed). Then, the arithmetic mean values of the surface charge were calculated for each material and correlated to the fungus resistance data. The resistance to fungi tests were carried out in accordance with GOST 9.048-89 in compliance with a five-point grading system where zero point corresponds to the condition when no spores and conidia germination is found under the microscope, and five – to the naked eye clearly visible development of fungi covering more than 25% of the test surface. On this basis plots of the surface charge and resistance to fungi as a function of the CF_4 content in the plasma gas mixture $CF_4 + C_6H_{12}$ were plotted, as well as resistance to fungi plots as a function of the surface charge.

RESULTS AND DISCUSSION

It can be observed in the graph (Fig.2) that the minimum by modulus surface charge of the



Формирование барьерного слоя проводилось в два этапа на вакуумной установке УВН71-ПЗ, оснащенной двумя источниками ионов ИИ-4-0,15. На первом этапе в камеру устанавливались образцы ПТФЭ и ПЭТФ и производилась обработка поверхности полимеров ионами тетрафторметана (CF_4) в течение 30 мин. Первый этап необходим для очистки поверхности, улучшения адгезии фторуглеродной пленки, а также создания предварительного нанорельефа. На втором этапе с помощью другого источника ионов наносилась фторуглеродная пленка с использованием двухкомпонентной газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ при различных соотношениях компонентов.

После формирования покрытия проводилось измерение поверхностного заряда с помощью ИПЭП-1 (измеритель параметров электростатического поля) по ГОСТ 25209-82.

Измерения проводились в пяти точках сразу после обработки в течение 28 дней (через 28 дней заканчиваются исследования на грибостойкость). Далее для каждого материала рассчитывали средние арифметические значения поверхностного заряда и соотносили их с данными по грибостойкости. Исследования грибостойкости были проведены в соответствии с ГОСТ 9.048-89 по пятибалльной системе, где ноль баллов соответствует тому, что под микроскопом прорастания спор и конидий не обнаружено, а пять – невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих более 25% испытываемой поверхности. Исходя из этого, были построены графики зависимости заряда на поверхности и грибостойкости в зависимости от содержания CF_4 в плазмообразующей газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$, а также графики зависимости грибостойкости от поверхностного заряда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На графике (рис.2) можно наблюдать, что минимальный по модулю поверхностный заряд фторуглеродной пленки, созданной на поверхности ПЭТФ, соответствует наилучшей грибостойкости. Как видно из графика, заряд на поверхности исходного ПЭТФ выше, чем у обработанного в течение 30 мин ионами CF_4 . Такая же ситуация и с грибостойкостью (у исходного грибостойкость равна двум, а у обработанного – единице). Грибостойкость на этом участке равна единице. Затем величина поверхностного заряда начинает увеличиваться и становится положительной. Наибольшее значение заряда наблюдается при 40%, в этой точке грибостойкость становится равной нулю. Также грибостойкость равна нулю при 60%. Далее заряд на поверхности монотонно убывает. Грибостойкость на участке от 70 до 100% снова становится равной единице.

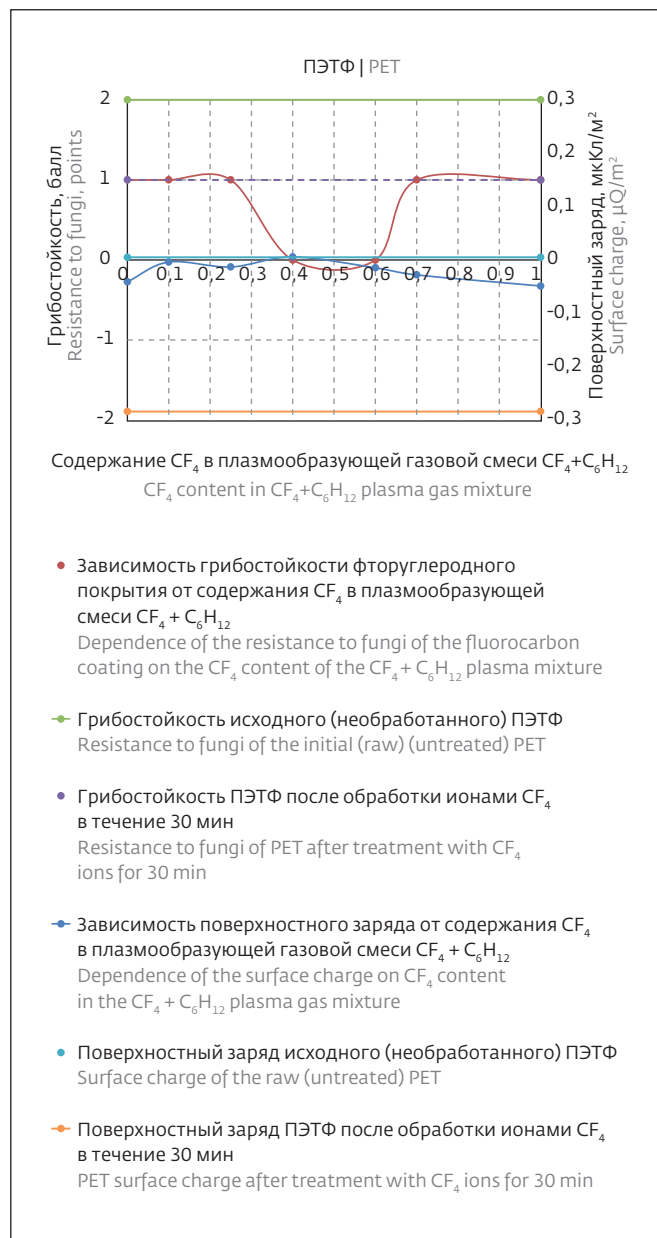


Рис.2. Зависимость грибостойкости фторуглеродного покрытия от содержания CF_4 в плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$
 Fig.2. Dependence of the resistance to fungi of the fluorocarbon coating on the CF_4 content of the $CF_4 + C_6H_{12}$

fluorocarbon film produced on the PET surface corresponds to the best resistance to fungi. As can be seen on the graph, the charge on the original PET surface is higher than that of the one treated for 30 minutes with CF_4 ions. The situation is the same with the resistance to fungi (the original resistance to fungi equals two and for treated one equals unity). The resistance to fungi at this site is equal to unity. The surface charge then begins to increase and becomes positive. The highest value



Из рис.3 видно, что минимальный по модулю поверхностный заряд фторуглеродной пленки, созданной на поверхности ПЭТФ, как и на поверхности ПТФЭ, соответствует наилучшей грибостойкости. Аналогичная ситуация наблюдается также и с зарядом на поверхности и грибостойкостью исходного и обработанного ПЭТФ (значение заряда и грибостойкости исходного выше обработанного). На промежутке от 0 до 10% поверхностный заряд стремительно растет, затем рост замедляется, доходя до 40%, где, как и у ПЭТФ, наблюдается наибольшее значение заряда. Далее на промежутке от 40 до 70% заряд на поверхности монотонно убывает, особенно стремительное падение начинается с 60%. При 70% заряд становится меньше исходного, но больше обработанного. Грибостойкость с 0 до 25% падает, затем на промежутке от 25 до 70% она становится равной нулю. А с 70 до 100% виден рост, как и у грибостойкости, так и у поверхностного заряда (при 100% заряд становится больше, чем при 60%, но меньше, чем при 25%, а грибостойкость равна единице).

Из рис.4 видно, что минимальное значение поверхностного заряда у ПЭТФ наблюдалась после обработки, при этом грибостойкость равна единице. Далее с увеличением поверхностного заряда соответственно идут следующие значения содержания CF_4 в газовой смеси: 100, 0 и 70%. Причем грибостойкость в этих значениях также равна единице. Затем при 60% грибостойкость становится равной нулю. После этого величина грибостойкости возрастает: при 25 и 10% она становится равной единице. При этом у исходного (необработанного) ПЭТФ величина грибостойкости равна двум. Максимальный поверхностный заряд поверхность приобретает при 40%, а грибостойкость при этом значении равна нулю.

На рис.5 аналогично с предыдущим графиком (рис.4) минимальный заряд получается у ПТФЭ после обработки. В этом случае грибостойкость равна единице. При этом ПТФЭ, на котором нанесена пленка с 70%-ным содержанием CF_4 в газовой смеси, имеет нулевую грибостойкость. Затем с резким повышением значения грибостойкости до трех баллов идет исходный (необработанный) образец. В следующих трех точках грибостойкость начинает убывать на один балл относительно предыдущей точки. Сначала идет 0%, потом 10% и в конце 60%, причем между 0 и 10% заряд довольно сильно увеличивается. Далее, с грибостойкостью, равной единице, идет пленка, созданная со 100%-ным содержанием CF_4 . Как и в случае с ПЭТФ, максимальный поверхностный заряд поверхность приобретает при 40%, а грибостойкость при этом значении равна нулю.

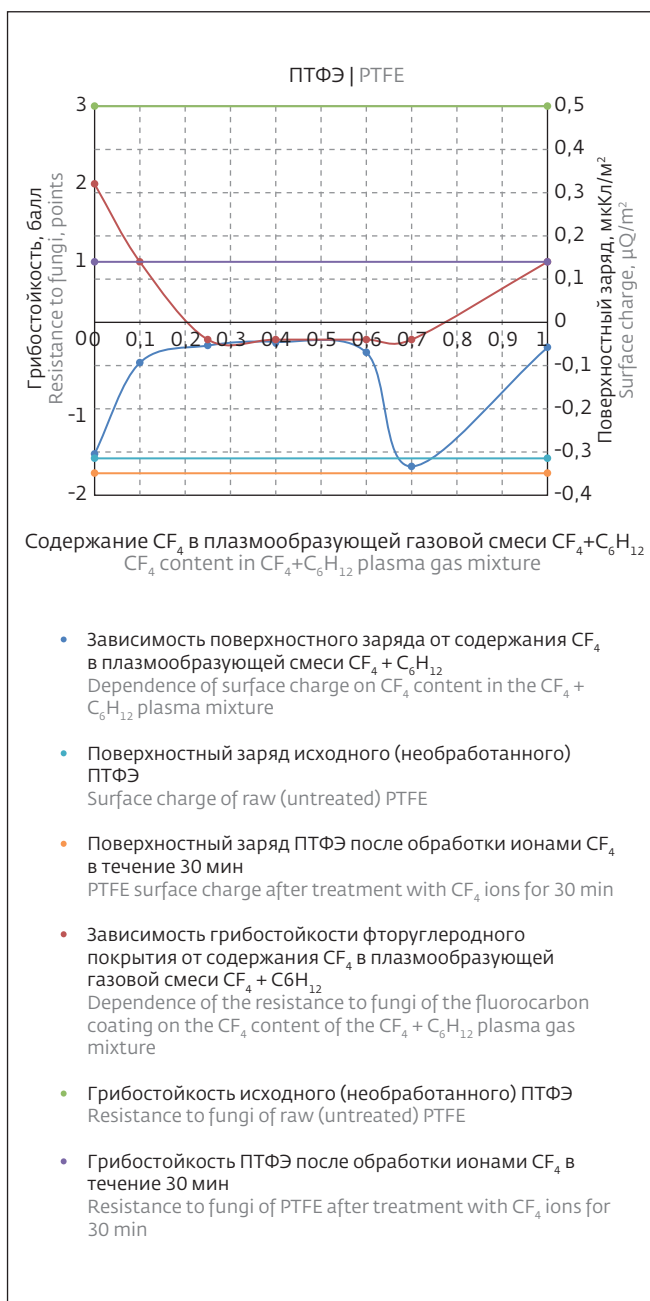


Рис.3. Зависимости грибостойкости и поверхностного заряда фторуглеродной пленки на поверхности ПТФЭ от содержания CF_4 в плазмообразующей газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$

Fig.3. Dependences of the resistance to fungi and surface charge of fluorocarbon film on the PTFE surface on CF_4 content in plasma gas mixture $CF_4 + C_6H_{12}$

of the charge is observed at 40%, at which point the resistance to fungi becomes zero. The resistance to fungi also equals zero at 60%. Thereafter the charge on the surface decreases steadily. From 70% to 100% the resistance to fungi becomes equal to one again.

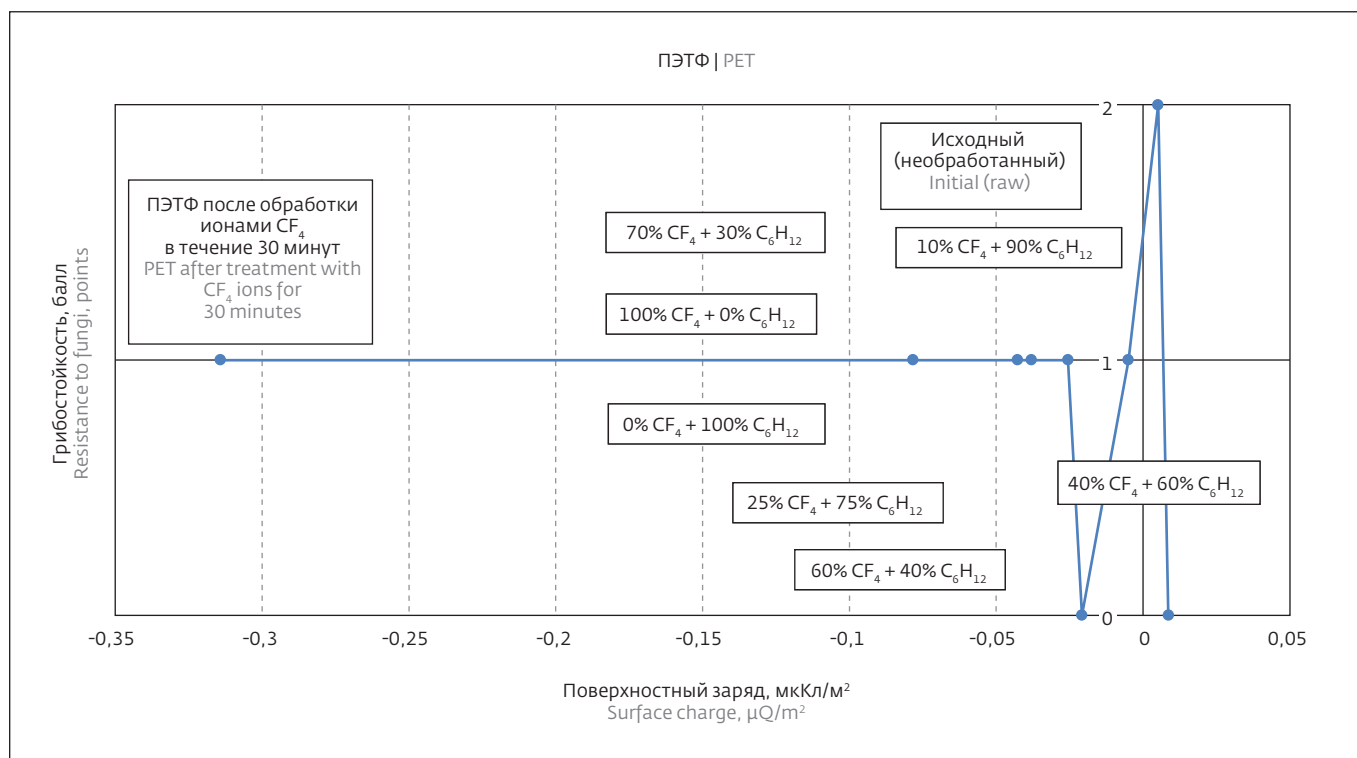


Рис.4. Зависимость грибостойкости от поверхностного заряда фторуглеродной пленки на поверхности ПЭТФ
 Fig.4. Dependence of the resistance to fungi on the surface charge of the fluorocarbon film on the PET surface

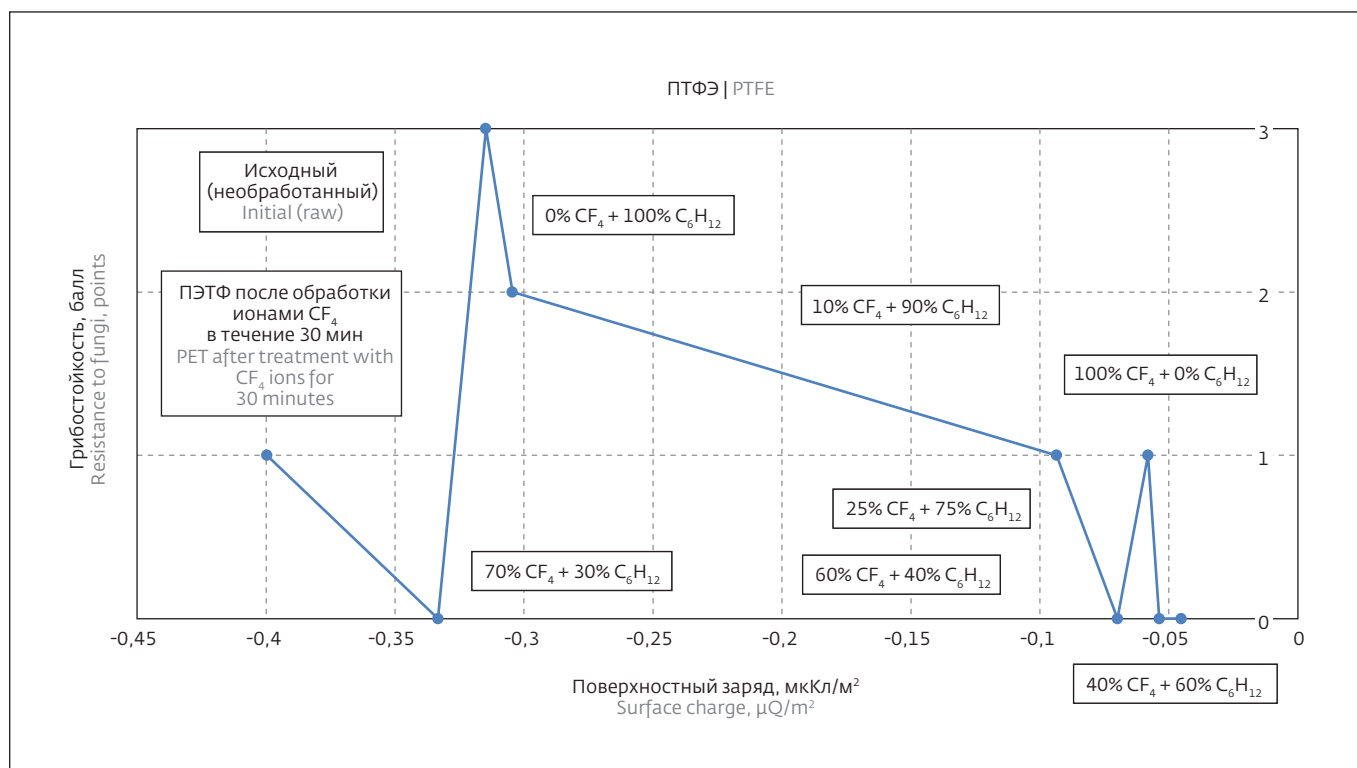


Рис.5. Зависимость грибостойкости от поверхностного заряда фторуглеродной пленки на поверхности ПТФЭ
 Fig.5. Dependence of the resistance to fungi on the surface charge of the fluorocarbon film on the PTFE surface

ВЫВОДЫ

После обработки ионами CF_4 поверхности обоих полимеров грибостойкость возрастает до 1 балла.

Минимальный по модулю поверхностный заряд фторуглеродной пленки, созданной на поверхности ПЭТФ и ПТФЭ, наблюдается при 40%-ном содержании CF_4 в газовой смеси $\text{CF}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ и соответствует наилучшей грибостойкости (0 баллов).

Вероятно, на грибостойкость фторуглеродной пленки влияет не только поверхностный заряд, но и другие характеристики поверхности, такие как рельеф и химический состав.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90092.

ИНФОРМАЦИЯ О РЕЦЕНЗИРОВАНИИ

Редакция благодарит анонимного рецензента (рецензентов) за их вклад в рецензирование этой работы, а также за размещение статей на сайте журнала и передачу их в электронном виде в НЭБ eLIBRARY.RU.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Organics Electronics Materials, Processing, Device and Applications. Franky So 2010, Taylor & Francis Group, NW, P. 296.
2. **Вдовин С.М., Каблов Е.Н., Ерофеев В.Т., Старцев О.В., Светлов Д.А., Богатов А.Д., Дергунова А.В.** Экономические потери от биодеструкции. Композиционные строительные материалы. Теория и практика: сб. ст. Междунар. науч.-техн. конф. под ред. В.И.Калашникова. Пенза, 2015. С. 21–29.
3. **Ерофеев В.Т., Богатов А.Д., Смирнов В.Ф., Богатова С.Н., Казначеев С.В., Родин А.И.** Биостойкие строительные композиты на основе отходов стекла. Сборник трудов Международной научно-технической конференции им. Леонардо да Винчи. 2013. Т. 1. С. 83–97.
4. **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. V. 162, no. 1. Microbiology and Immunology. PP. 71–74.
5. **Elinson V.M., Shchur P.A., Kirillov D.V., Lyamin A.N., Silnitskaya O.A.** Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron

Figure 3 shows that the minimum modulus surface charge of the fluorocarbon film produced on the PET surface, as well as on the PTFE surface, corresponds to the higher resistance to fungi. A similar situation is also observed with the surface charge and resistance to fungi of the original and treated PET (the charge and resistance to fungi value of the original PET is higher than of the treated one). Between 0% and 10% the surface charge increases rapidly, and then the increase slows down to 40%, where, as with PET, the highest value of charge is observed. From 40 to 70% the surface charge decreases steadily, with a particularly steep fall starting at 60%. At 70% the charge becomes less than the initial charge but more than the treated charge. The resistance to fungi decreases from 0% to 25%, then, between 25% and at 70%, it becomes zero. And from 70 to 100% an increase can be seen in both resistance to fungi and surface charge (at 100% the charge becomes greater than at 60%, but less than at 25%, and the resistance to fungi is equal to unity).

Figure 4 shows that the minimum surface charge value of PET was observed after treatment, when the resistance to fungi equals unity. As the surface charge increases, the following values of CF_4 content in the gas mixture were observed respectively: 100, 0 and 70%. The resistance to fungi at these values is also equal to unity. Then, at 60% the resistance to fungi becomes zero. Afterwards the resistance to fungi increases: at 25 and 10% it becomes unity. The initial (untreated) PET has a resistance to fungi of two units. The surface acquires the maximum surface charge at 40%, and the resistance to fungi is zero at this value.

In Figure 5, similar to the previous graph (Fig.4), the minimum charge is obtained for PTFE after treatment. In this case, the resistance to fungi is equal to unity. In this case, the PTFE on which a film with 70% CF_4 content in the gas mixture is applied has zero resistance to fungi. Then the original (untreated) sample indicates a sharp increase in the resistance to fungi up to three points. At the next three points, the resistance to fungi begins to decrease by one point relative to the previous point. First it reaches 0%, then 10% and finally 60%, with a strong increase between 0 and 10%. Next, when the resistance to fungi equals one, follows the film produced with 100% CF_4 . As in the case of PET, the surface acquires the maximum surface charge is at 40%, and the resistance to fungi equals zero.

CONCLUSIONS

After treatment with CF_4 ions of the surfaces of both polymers, the resistance to fungi increases to one point.



- Techniques, 2018. V. 12, no. 2. PP. 357–360, <https://doi.org/10.1134/S1027451018020246>
6. Elinson V.M., Shchur P.A., Silnitskaya O.A. Multi-functional polymer materials with antifungal activity, modified by fluorocarbon films by methods of ion-plasma technology. IOP Publishing Ltd Journal of Physics: Conference Series. V. 1121, conference 1. PP. 1–3.
 7. Elinson V.M., Shchur P.A., Kukushkin D.Y. Surface charge of polymer materials modified by nanostructured fluorocarbon coatings. IOP Publishing Ltd, Journal of Physics: Conference Series. V. 1713. 2020. P. 012016. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1713/1/012016>
 8. Elinson V.M., Shchur P.A., Lyamin A.N. 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. T. 24, no. 3. PP. 173–182.

Декларация о конфликте интересов. Автор заявляет об отсутствии конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в данной статье.

The minimum modulus surface charge of the fluorocarbon film produced on the surfaces of PET and PTFE is observed at 40% CF_4 in the $CF_4 + C_6H_{12}$ gas mixture and corresponds to the best resistance to fungi (0 points).

The resistance to fungi of fluorocarbon films is probably influenced not only by the surface charge but also by other surface characteristics such as topography and chemical composition.

ACKNOWLEDGMENTS

The study was completed with the financial support of the RFBR, Project No. 20-32-90092.

PEER REVIEW INFO

Editorial board thanks the anonymous reviewer(s) for their contribution to the peer review of this work. It is also grateful for their consent to publish papers on the journal's website and SEL eLibrary eLIBRARY.RU.

Declaration of Competing Interest. The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

ЭЛЕКТРОНИКА НАНОТЕХНОЛОГИИ ФОТОНИКА ТЕРМАТИКА АНАЛИТИКА СТРОИТЕЛЬСТВО

ИНФОПРОСТРАНСТВО
ПРОФЕССИОНАЛОВ

ТЕХНОСФЕРА

Мы на  YouTube



Подписывайтесь

Мониторинг и аттестация
систем чистого пара

KIT ASEPTICA® CLEAN STEAM



www.aseptica.biz

Тел.: (495) 585-88-15, (495) 274-01-02 E-mail: asep5858815@gmail.com