

**ВЛИЯНИЕ ФТОРИРОВАНИЯ НА МИКОСТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ****Ф.А. Доронин<sup>1</sup>, Ю.В. Рудяк<sup>1</sup>, Г.О. Рытиков<sup>1,3</sup>, М.А. Савельев<sup>2</sup>, И.П. Таранец<sup>1</sup>, В.Г. Назаров<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Московский политехнический университет, ул. Большая Семеновская, д. 38, Москва, Российская Федерация, 107023

E-mail: f.a.doronin@mospolytech.ru, rudyak@mail.ru, qwerty818@mail.ru, 110505n@gmail.com

<sup>2</sup>Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д. 65, с. 6, Москва, Российская Федерация, 117342

E-mail: vidogo@yandex.ru

<sup>3</sup>Государственный университет управления, Рязанский пр-т, д. 99, Москва, Российская Федерация, 109542

E-mail: gr-yandex@yandex.ru

*Создание полимерных материалов, пригодных для длительного использования в условиях тропического и субтропического климата с воздействием микроорганизмов, возможно на основе различных подходов. Одним из наиболее перспективных является способ промышленно-ориентированной экологически безопасной газофазной модификации с использованием фтора в качестве газа-модификатора. В работе представлены результаты сравнения микостойкости исходных и фторированных крупнотоннажных полимеров. В качестве количественной характеристики микостойкости рассматривалась доля площади поверхности образца, заселенной колонией микромицет.*

**Ключевые слова:** фторирование, микостойкость, биостойкость, крупнотоннажный полимер, морфология, характеристика поверхности полимера, микромицет, математическое моделирование

**INFLUENCE OF FLUORINATION ON MYCOLOGICAL RESISTANT OF POLYMER MATERIALS****F.A. Doronin<sup>1</sup>, Yu.V. Rudyak<sup>1</sup>, G.O. Rytikov<sup>1,3</sup>, M.A. Savelev<sup>2</sup>, I.P. Taranets<sup>1</sup>, V.G. Nazarov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Moscow Polytechnic University, Bolshaya Semyonovskaya str., 38, Moscow, Russian Federation, 107023

E-mail: f.a.doronin@mospolytech.ru, rudyak@mail.ru, qwerty818@mail.ru, 110505n@gmail.com

<sup>2</sup>Interdepartmental Center for Analytical Research in Physics, Chemistry and Biology at the Presidium of the Russian Academy of Sciences, Profsouznyaya str, 65/6, Moscow, Russian Federation, 117342

E-mail: vidogo@yandex.ru

<sup>3</sup>State University of Management, Ryazansky Prospekt 99, Moscow, Russian Federation, 109542

E-mail: gr-yandex@yandex.ru

*The creation of polymer materials suitable for long-term use in tropical and subtropical climates with exposure to microorganisms is possible on the basis of various approaches. One of the most promising is the method of industrial-oriented environmentally safe gas-phase modification using fluorine as a modifier gas. The paper presents the results of comparing the micro resistance of the initial and fluorinated large-capacity polymers. The proportion of the sample surface area populated by a colony of micromycetes was considered as a quantitative characteristic of microstability.*

**Key words:** fluorination, mycological resistant, bio resistant, polymer, morphology, characterization of the polymer surface, micromycetes, mathematical modeling

**Для цитирования:**

Доронин Ф.А., Рудяк Ю.В., Рытиков Г.О., Савельев М.А., Таранец И.П., Назаров В.Г. Влияние фторирования на микостойкость полимерных материалов. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2021. Т. LXV. № 4. С. 16–24

**For citation:**

Doronin F.A., Rudyak Yu.V., Rytikov G.O., Savelev M.A., Taranets I.P., Nazarov V.G. Influence of fluorination on mycological resistant of polymer materials. *Ros. Khim. Zh.* 2021. V. 65. N 4. P. 16–24

## ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение в промышленности и в быту изделий из высокомолекулярных соединений обусловлено уникальным сочетанием высокой механической прочности, низкой проницаемости и химической стойкости полимеров в условиях техногенных или природных внешних воздействий [1–3].

Вместе с тем, большинство полимеров подвержено действию различных микроорганизмов, особенно в условиях тропического климата, результатом чего является их полная или частичная деструкция с закономерным ухудшением многих эксплуатационных свойств [4]. Известно, что уровень защиты полимеров от воздействия микроорганизмов определяется, в основном, свойствами поверхности [5]. Как показано в [6] разрушение полимеров значительно ускоряется при воздействии на их поверхность УФ-излучения или окислительных реагентов, в том числе в условиях тропического и субтропического климатов.

Существенность комплексного влияния химического состава и строения, микро- и нанотекстур поверхности на функциональные свойства полимерных материалов отражена в литературе [7, 8]. В частности, фторсодержащие полимеры обладают высокой химической и биологической стойкостью, обусловленной сочетанием особенностей химического строения и нанотекстуры [9]. Поэтому для защиты полимеров от биологической деструкции целесообразно формировать на их поверхности структуры, по химическому строению подобные фторопластам [10].

Процесс воздействия на поверхность полимеров газовой смесью на основе активного реагента (фтора) и буферного газа (гелия, аргона, азота и т.д.) называется «газофазным фторированием» [10]. Описание оригинальных техник и технологий газофазной поверхностной модификации, обеспечивающих увеличение химической стойкости и механической прочности ряда полимеров, представлено в [11].

Применение методов газофазной модификации с использованием фтора в качестве активного реагента позволяет получать биостойкий модифицированный слой с характерными толщинами от 0,05 до 2 мкм, интегрированный с объемом полимера [9, 10, 12]. Дополнительным достоинством

данного метода является наличие биоцидных свойств [9] у непрореагировавшего фтора и фтористого водорода, медленно диффундирующих из объема полимера к поверхности после модификации. При этом концентрация выделяющегося реагента не превышает предельно допустимой для человека. Возможности и способы формирования и применения химически стойких тонкопленочных покрытий на основе поверхностно модифицированных полимеров в медицинских, биологических, фармакологических и иных целях ранее были проанализированы в [13].

Для большинства способов модификации существуют оптимальные условия их проведения, обеспечивающие достижение лучших функциональных характеристик создаваемых полимерных композитов [14].

Использование фторирования для решения отдельных задач аналитической химии, в частности при изучении биологических объектов, описано в [15]. Возможность управления рядом физико-химических и биологических свойств потенциально биосовместимых и биоразлагаемых полимеров с помощью фторирования была показана в [16, 17]. Различные способы непосредственного применения фторирования в медицинской химии и клеточной биологии обсуждались в ряде работ [18, 19]. Широкое распространение биосовместимые, в частности, фторированные полимеры получили в стоматологическом протезировании [20]. Также биосовместимые полимеры в медицине используются в качестве хирургических (шовных) нитей [21, 22]. В [23] показано, что в качестве экологически перспективных упаковочных материалов, решающих проблему «полимерного мусора», в некоторых случаях могут использоваться традиционные полимеры со специальными регулирующими степень и скорость разложения добавками.

Учитывая то, что механизмы биологической деструкции связываются исследователями преимущественно с локальным химическим и микромеханическим воздействием биодеструкторов на поверхность материала [24–26], исследование биостойкости полимерных композитов в первую очередь должно быть связано с анализом пригодности их поверхностей для обитания, питания и размножения колоний различных микроорганизмов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования использовали широко применяемые в медицинской, авиационной, судостроительной и автомобильной промышленности отечественные и зарубежные эластомеры (специализированная резина на основе бутадиен-нитрильного каучука (СКН-26), бутилкаучука (БК); сополимер этилена и пропилена (СКЭПТ) и термопласты полиэтилентерефталат (ПЭТФ); поливинилхлорид (ПВХ); полипропилен (ПП) и полиэтилен низкой плотности (ПЭНП).

Фторирование экспериментальных образцов осуществляли в соответствии с методикой [8] газовой смесью 84,5 об.% He + 15 об.% F<sub>2</sub>, содержащей технологическую примесь 0,5 об.% O<sub>2</sub>. С целью уменьшения продолжительности модификации (за счет уменьшения времени подготовительных операций) и повышения качества газофазного фторирования был использован усовершенствованный малообъемный (500 мл) реактор из нержавеющей стали с распределителем потока газа. Это устройство позволило значительно снизить степень локальной деструкции поверхности за счёт равномеризации процесса обработки всей площади образца.

Контроль результатов модификации осуществляли гравиметрически и рассчитывали среднюю массу связанного фтора, приходящуюся на единицу площади поверхности образца – степени фторирования C<sub>A</sub><sup>F</sup>, кг/м<sup>2</sup>. Изменение химического состава и строение образцов вследствие фторирования определяли методом ИК-Фурье спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр FT-801 (Simex, Россия)). Нанотекстурные трансформации поверхностей экспериментальных образцов в результате модификации наблюдали с помощью высокоразрешающего автоэмиссионного растрового электронного микроскопа (JSM-7500 FA (JEOL, Япония)).

Исследование устойчивости полимеров к воздействию смешанной колонии микроскопических грибов (микробицет) *Aspergillus niger* van Tieghem, *Aspergillus terreus* Thom, *Penicillium cyclospium* Wrestling) проводили в соответствии с ГОСТ 9.049-91 и 9.0 48-89 в течение 29 сут. при температуре 30±2 °С и относительной влажности воздуха – не менее 90%. Степень биозагрязнения

поверхностей исходных и фторированных полимеров оценивали по доле площади поверхности образца, заселённой колонией микромицет.

Для описания как нанотекстур поверхностей экспериментальных образцов, так и микро рельефа, формируемого колонией микромицет, ис-

$$B_{xy} = B_{00} + \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \left\{ \begin{array}{l} a_{kl} \cos(2\pi kx/L_0) \cos(2\pi ky/L_0) + \\ + b_{kl} \cos(2\pi kx/L_0) \sin(2\pi ky/L_0) + \\ + c_{kl} \sin(2\pi ky/L_0) \cos(2\pi kx/L_0) + \\ + d_{kl} \sin(2\pi ky/L_0) \sin(2\pi kx/L_0) \end{array} \right\} \quad (1)$$

пользовали универсальное представление совокупностей яркостей пикселей соответствующих изображений в форме разложений в ограниченные двумерные тригонометрические ряды Фурье:

здесь  $B_{xy}$  – яркость пикселя изображения;  $x, y$  – координаты пикселей;  $k, l$  – индексы компонент,  $N$  –

$$B_{00} = \left(\frac{2 \cdot \Delta}{L_0}\right)^2 \cdot \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \cos\left(\frac{2\pi kx}{L_0}\right) \cos\left(\frac{2\pi ky}{L_0}\right) \quad (2)$$

количество бигармоник, учитываемых в модели;  $L_0$  – характерный размер изображения.

Средний уровень яркости изображений вычисляли по формуле:

здесь  $\Delta$  – характерный размер пикселя изображения.

$$\begin{pmatrix} a_{kl} \\ b_{kl} \\ c_{kl} \\ d_{kl} \end{pmatrix} = \left(\frac{2 \cdot \Delta}{L_0}\right)^2 \cdot \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N B_{xy} \begin{pmatrix} \cos \\ \cos \\ \sin \\ \sin \end{pmatrix} \left(\frac{2\pi kx}{L_0}\right) \begin{pmatrix} \cos \\ \sin \\ \cos \\ \sin \end{pmatrix} \left(\frac{2\pi ky}{L_0}\right) \quad (3)$$

Амплитуды компонент бигармоник рассчитывали с помощью выражений:

В качестве универсального инструмента количественной характеристики степени неоднородности разномасштабного рельефа была применена учитывающая фазовые поправки концепция скорректированного морфологического спектра:

$$I_{kl} = \frac{1}{2} \cdot \left( \sqrt{(a_{kl} + d_{kl})^2 + (b_{kl} - c_{kl})^2} + \sqrt{(a_{kl} - d_{kl})^2 + (b_{kl} + c_{kl})^2} \right) \quad (4)$$

Как было показано ранее [27, 28], такие параметры морфологического спектра, как область локализации и средняя амплитуда бигармоник, обеспечивают возможность количественного описания поверхностных неоднородностей и позволяют прогнозировать некоторые функциональные свойства инновационных материалов на основе полимеров.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФТОРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Зависимости степени фторирования образцов C<sub>A</sub><sup>F</sup> от продолжительности модификации  $t$  (мин) представлены на рис. 1.

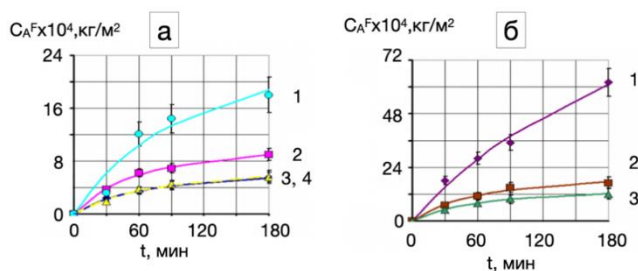


Рис. 1. Кинетические зависимости степени фторирования  $C_A^F$  (а) термопластов (СПЭТФ<sup>F</sup> – 1, СПП<sup>F</sup> – 2, СПВХ<sup>F</sup> – 3, СПЭНП<sup>F</sup> – 4) и (б) эластомеров (ССКН-26<sup>F</sup> – 1, ССКЭПТ<sup>F</sup> – 2, СБК<sup>F</sup> – 3). Экспериментальные результаты представлены точками, теоретические кривые – непрерывными линиями

Экспериментальные данные хорошо ( $R^2 \geq 0,94$ ) аппроксимируются выражением:

$$C_A^F(t) = C_\infty \cdot \left(1 - \frac{1}{1+t/\tau}\right) \quad (5)$$

в котором величина  $C_\infty$  имеет смысл предела степени фторирования при стремлении продолжительности модификации к бесконечности, а параметр  $\tau$  характеризует время, в течение которого достигается степень фторирования, соответствующая половине от максимально возможной при полном замещении всех атомов водорода на атомы фтора по всей толщине пленки. Полученная модель носит обобщенный характер и позволяет с высокой точностью прогнозировать значения степени фторирования поверхностных слоёв ряда полимеров, модификация которых производится при одинаковых условиях.

Результаты спецификации параметров кинетических моделей  $C_A^F(t)$  представлены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры кинетических моделей

| Исходный полимер   | $C_\infty \cdot 10^4$ , кг/м <sup>2</sup> | $\tau$ , мин | $R^2$     |
|--------------------|-------------------------------------------|--------------|-----------|
| <i>Термопласты</i> |                                           |              |           |
| ПЭТФ               | 33±4                                      | 130±20       | 0,94±0,05 |
| ПП                 | 13±2                                      | 69±7         | 0,97±0,02 |
| ПВХ                | 8,3±0,9                                   | 81±8         | 0,98±0,01 |
| ПЭНП               | 7,7±0,8                                   | 72±7         | 0,99±0,01 |
| <i>Эластомеры</i>  |                                           |              |           |
| СКН-26             | 170±20                                    | 310±30       | 0,95±0,05 |
| СКЭПТ              | 25±3                                      | 70±7         | 0,97±0,02 |
| БК                 | 17±2                                      | 66±7         | 0,99±0,01 |

Возможные способы ранжирования образцов по степени модификации по времени, необходимому для достижения половины от максимально доступной степени модификации, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Ранжирование образцов по степени фторирования (слева) и по времени достижения половины от максимально доступной степени фторирования (справа)

| $C_A^F \cdot 10^4$ , кг/м <sup>2</sup> | $C_\infty \cdot 10^4$ , кг/м <sup>2</sup> | $C_A^F \cdot 10^4$ , кг/м <sup>2</sup> | $\tau$ , мин |
|----------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------|--------------|
| ССКН-26 <sup>F</sup>                   | 170±20                                    | СБК <sup>F</sup>                       | 66±7         |
| СПЭТФ <sup>F</sup>                     | 33±3                                      | СПП <sup>F</sup>                       | 69±7         |
| ССКЭПТ <sup>F</sup>                    | 25±3                                      | ССКЭПТ <sup>F</sup>                    | 70±7         |
| СБК <sup>F</sup>                       | 17±2                                      | СПЭНП <sup>F</sup>                     | 72±7         |
| СПП <sup>F</sup>                       | 13±1                                      | СПВХ <sup>F</sup>                      | 81±8         |
| СПВХ <sup>F</sup>                      | 8,3±0,8                                   | СПЭТФ <sup>F</sup>                     | 130±20       |
| СПЭНП <sup>F</sup>                     | 7,7±0,7                                   | ССКН-26 <sup>F</sup>                   | 310±30       |

Степень фторирования СКН-26 значительно выше, чем у всех остальных образцов. Максимальной среди рассматриваемых термопластов степенью модификации обладает ПЭТФ. Минимальные степени фторирования характерны для ПВХ и ПЭНП. При этом для достижения полумаксимальной степени фторирования образцам на основе БК, ПП, СКЭПТ, ПЭНП и ПВХ требуется приблизительно одинаковое время (~75 мин), тогда как и ПЭТФ, и СКН-26 необходимо фторировать для достижения аналогичного результата соответственно в ~ 2 и в ~ 4,5 раза дольше. Вышеуказанные особенности, вероятно, обусловлены значительным количеством ненасыщенных связей в составе карбоцепных каучуков, способствующих протеканию реакций присоединения фтора, и его высокими величинами коэффициента диффузии вглубь полимера по сравнению с полиолефинами.

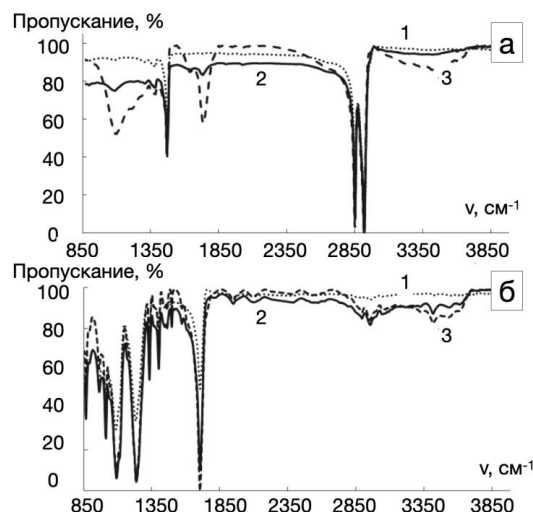


Рис. 2. Спектры пропускания излучения ИК-диапазона [11] образцами на основе ПЭНП – (а) и ПЭТФ – (б) спектр исходного образца (1) и фторированного в течение 30 (2) и 180 мин (3)

Изменения химического состава и строения полиномеров при фторировании подтверждены результатами ИК-Фурье спектроскопии [11]. Так, ИК-спектры ПЭНП и ПЭТФ (рис. 2) отражают образование в полимерной цепи фторсодержащих фрагментов ( $\text{CHF}$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ), а также карбонил- и карбоксилсодержащих групп, обусловленных наличием кислорода в модифицирующей газовой смеси. Видно, что большая часть образовавшихся С- $\text{F}$  связей приходится на фрагменты  $\text{CFH}$ .

Аналогичные изменения химического состава и строения поверхностных слоев эластомеров приводит к закономерной трансформации их микрорельефа и нанотекстуры. Так, СЭМ-изображения СКЭПТ и СКН-26 (рис. 3) демонстрируют образование на поверхностях складчатых волнистых структур с характерными размерами 300–800 нм. Эти изменения определяются различной глубиной модификации в аморфных и кристаллических об-

ластях поверхностей эластомеров, а также увеличением мольного объема фторированного поверхностного слоя по сравнению с первоначальным значением [29].

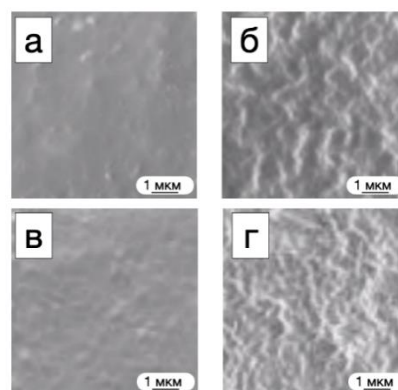


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхностей образцов на основе СКЭПТ (а, б) и СКН-26 (в, г): исходных – (а, в) и фторированных в течение 180 мин. – (б, г)

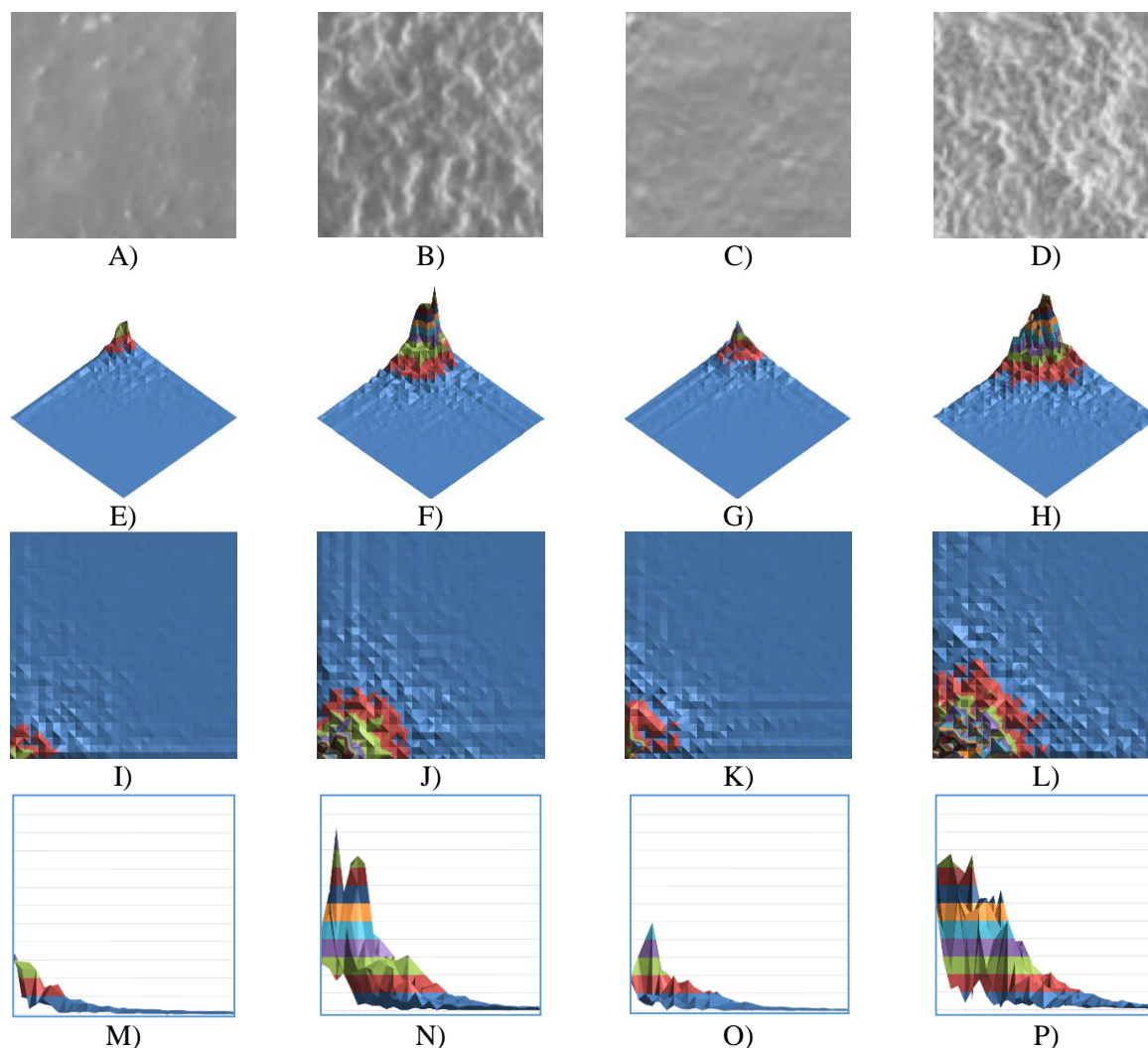


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхностей (A,B,C,D), соответствующие морфологические спектры (E,F,G,H), области локализации (I,J,K,L) и профилограммы (M,N,O,P) морфологических спектров для исходных (A,C) и фторированных в течение 180 мин (B,D) образцовна основе СКЭПТ (A,B) и СКН-26 (C,D)

Для количественной характеристики нанотекстур образцов на основе СКЭПТ и СКН-26 были вычислены морфологические спектры, представленные на рис. 4 (E,F,G,H). В результате фторирования радиусы локализации соответствующих спектров по уровню границы морфологического шума увеличились в 2 и в 3 раза соответственно. При этом средние амплитуды бигармоник в случае СКЭПТ увеличились в 3, а в случае СКН-26 – в 2 раза, по сравнению с первоначальными значениями. Таким образом, большему абсолютному значению степени фторирования  $C_A^F(t)$  соответствует большая степень «горизонтальной» неоднородности поверхности.

Преобразование модели (5) к виду:

$$c_A^F(t) = C_A^F(t)/C_\infty = 1 - (1 + t/\tau)^{-1} \quad (6)$$

позволяет ввести безразмерную величину  $C_A^F(t)$ ,


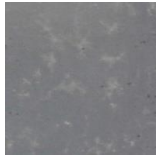
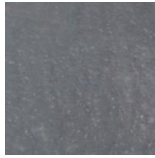
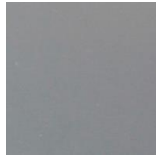

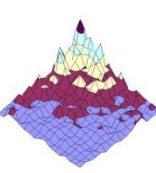
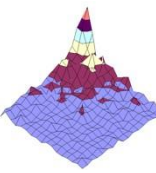
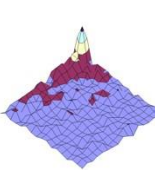
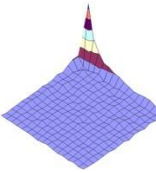
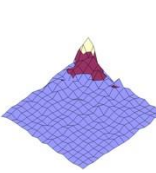
определяющую относительную степень модификации (фторирования) образца. Согласно полученным результатам, проиллюстрированным рис. 3, большим значениям относительной степени фторирования соответствует большая степень «вертикальной» неоднородности изучаемой поверхности.

#### МИКОСТОЙКОСТЬ ИСХОДНЫХ И ФТОРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Ранее нами в работе [9] было проведено экспериментальное исследование рассматриваемых исходных полимеров на микостойкость по отношению к развитию и деструктивному воздействию смесевой колонии микромицет. В таблице 3 представлены оптические изображения и морфологические спектры поверхностей исходных полимеров, на которых удалось наблюдать следы развития колонии.

Таблица 3

Оптические изображения поверхностей, морфологические спектры и количественные характеристики образцов полимеров, на которых в течение 29 суток развивалась колония микромицет (сторона квадрата составляет 1 см)

| Тип снимка                                                                   | Материал                                                                            |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                       |                                                                                       |
|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                              | ПВХ                                                                                 | ПЭНП                                                                                | ПП                                                                                  | ПЭТФ                                                                                  | СКН-26                                                                                |
| Максимально доступная степень модификации исходного образца $C_A^F$          | 8,3±0,9                                                                             | 7,7±0,8                                                                             | 13±2                                                                                | 33±4                                                                                  | 170±20                                                                                |
| Оптическая фотография микозагрязнённой поверхности образца                   |  |  |  |  |  |
| Доля площади поверхности образца, на которой локализована колония микромицет | 0,120±0,005                                                                         | 0,091±0,005                                                                         | 0,084±0,005                                                                         | 0,006±0,005                                                                           | 0,019±0,005                                                                           |
| Морфологический спектр изображения микозагрязнённой поверхности              |  |  |  |  |  |

Оптические изображения исходных ПВХ-, ПЭНП- и ПП-образцов свидетельствуют об отсутствии микорезистентности у исходных полиолефинов. Микозагрязнение ПВХ, ПЭНП и ПП, вероятно, связано с интенсивным заселением рассматриваемых поверхностей полимеров колониями

микромицет культуры продуктов их жизнедеятельности, повлекших существенные изменения морфологии экспериментальных образцов. В свою очередь, ПЭТФ и СКН-26, по всей видимости, мало пригодны для питания микромицет и характеризуются высокой степенью текстурной гомогенности,






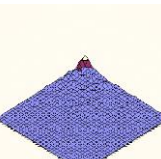
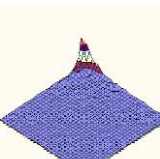
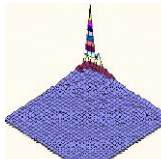
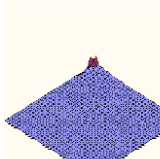
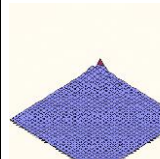
обеспечивающей пониженную вероятность закрепления спор на соответствующих поверхностях.

Поверхностное фторирование полимеров в течение 180 мин приводит к существенному повы-

шению микростойкости. На всех модифицированных образцах рост микромицет невооруженным глазом практически не наблюдался (табл. 4).

Таблица 4

**Оптические изображения поверхностей, морфологические спектры и количественные характеристики фторированных образцов, на которых в течение 29 суток развивалась колония микромицет (сторона квадрата составляет 1 см)**

| Тип снимка                                                           | Материал                                                                            |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                       |                                                                                       |
|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                      | ПВХ                                                                                 | ПЭНП                                                                                | ПП                                                                                  | ПЭТФ                                                                                  | СКН-26                                                                                |
| Достигнутая относительная степень модификации                        | 0,69±0,07                                                                           | 0,71±0,07                                                                           | 0,72±0,07                                                                           | 0,58±0,06                                                                             | 0,37±0,04                                                                             |
| Достигнутая абсолютная степень модификации $S_A^F$                   | 5,7±0,6                                                                             | 5,5±0,6                                                                             | 9,4±0,9                                                                             | 19±2                                                                                  | 62±6                                                                                  |
| Оптическая фотография                                                |   |   |   |   |   |
| Морфологический спектр                                               |  |  |  |  |  |
| Доля микозагрязнённой площади поверхности образца                    | 0,005±0,002                                                                         | 0,01±0,01                                                                           | 0,02±0,01                                                                           | 0,003±0,001                                                                           | 0,001±0,001                                                                           |
| Эффективность фторирования для повышения микорезистентности, отн.ед. | 24                                                                                  | 9                                                                                   | 4                                                                                   | 2                                                                                     | 19                                                                                    |

Видно, что использование подхода, связанного с количественной характеристикой изображений, позволяет выявить даже малозаметные признаки развития колоний микромицет на некоторых модифицированных поверхностях. Возможность микозагрязнений фторированных полимеров обусловлена, по всей видимости, остаточной неоднородностью модификации и/или малозаметной частичной деструкцией полимеров в процессе газовой обработки. Функциональная эффективность фторирования одних полимеров (ПВХ, СКН-26) зна-

чительно выше, чем других (ПЭНП и ПП). Например, фторирование ПЭТФ практически не оказало влияния на долю площади поверхности, на которой развивалась колония микромицет. При этом наблюдаемое в случае фторированного ПЭТФ снижение степени вертикальной неоднородности (средней величины перепада высот между соседними выпуклой и вогнутой неоднородностями поверхности образца) рассматриваемой поверхности уменьшает вероятность первичного биоагрязнения материала спорами как микромицет, так и других микроорганизмов.

## ВЫВОДЫ

Исследования биостойкости исходных и модифицированных полимеров показали, что фторирование газовой смесью 84,5 об.%  $\text{Ne}$  + 15 об.%  $\text{F}_2$ , содержащей технологическую примесь ~ 0,5 об.%  $\text{O}_2$  в течение 180 мин. обеспечивает повышение микростойкости, при котором доля площади поверхности образца, на которой локализована колония микромицет, уменьшается в ~ 24 (ПВХ), ~ 19 (СКН-26), ~ 9 (ПЭНП), ~ 4 (ПП) и ~ 2 (ПЭТФ) раза соответственно.

Таким образом, фторирование демонстрирует высокую эффективность усиления микростойкости крупнотоннажных эластомеров и термопластов, а разработанный метод количественной характеристики изображений позволяет обнаруживать даже малозаметные количества микромицет, биозагрязняющих поверхности фторированных полимерных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Государственное задание FZRR-2020-0024, мнемокод 0699-2020-0024).

## ЛИТЕРАТУРА

- Huang J., Matyjaszewski K., Koepsel R.R., Murata H., Russell A.J. Antibacterial polypropylene via surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Biomacromolecules*. 2007. V. 8. N 5. P. 1396–1399.
- Lichter J.A., Van Vlietpa K.J., Rubner M.F. Design of antibacterial surfaces and interfaces: polyelectrolyte multilayers as a multifunctional platform. *Macromolecules*. 2009. V. 42. N 22. P. 8573–8586.
- Timofeeva L., Kleshcheva N. Antimicrobial polymers: mechanism of action, factors of activity, and applications. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2011. V. 89. No. 3. P. 475–492.
- Jigletsova S.K. Improvement of ecological safety upon application of biocides to control corrosion induced by microorganisms. *Прикладная биохимия и микробиология*. 2000. V. 36. No. 6. P. 694–700.
- Yebra D.M., Kiil S., Dam-Johansen K. Antifouling technology - past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Progress in Organic Coatings*. 2004. V. 50. N 2. P. 75–104.
- Nazarov V.G. Composition and dimensions of the surface and transition layers in modified polymers. *Polymer Science. Series B*. 1997. V. 39. N 3–4. P. 142–145
- Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications. *Russian Chemical Reviews*. 2008. V. 77. N 7. P. 583–600.
- Doronin F.A., Rudyak Yu.V., Rytikov G.O., Evdokimov A.G., Nazarov V.G. 3D-printed planar microfluidic device on oxyfluorinated PET-substrate. *Polymer Testing*. 2021. 107209.
- Rytikov G.O., Doronin F.A., Evdokimov A.G., Rudyak Yu.V., and Nazarov V.G. The effect of the surface morphological inhomogeneities on the polymer films' mycological resistance. *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces*. 2021. V. 57. P. 329–338. DOI: 10.1134/S2070205121020088.
- Nazarov V.G. Multiple surface structures in polyolefins formed by modification methods. *J. Appl. Polym. Sci*. 2005. V. 95. P. 1198–1208.
- Nazarov V.G., Doronin F.A., Evdokimov A.G., Rytikov G.O., Stolyarov V.P. Oxyfluorination- controlled variations in the wettability of polymer film surfaces. *Colloid J*. 2019. V. 81. P. 146–157.
- Kharitonov A.P., Taeye R., Ferrier G., Piven N.P. The kinetics and mechanism of the direct fluorination of polyethylenes, *Surf. Coatings Int. Part B Coatings Trans*. 2005. DOI: 10.1007/BF02699574.
- Sevast'yanov V.I., Nemets E.A., Stolyarov V.P., Baranov V.A., Bozhko N.N., Nazarov V.G. Comparative study of the influence of polyethylene film surface modification on interaction with blood components. *Inorg. Mater. Appl. Res*. 2011. DOI: 10.1134/S2075113311020183.

## REFERENCES

- Huang J., Matyjaszewski K., Koepsel R.R., Murata H., Russell A.J. Antibacterial polypropylene via surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Biomacromolecules*. 2007. V. 8. N 5. P. 1396–1399.
- Lichter J.A., Van Vlietpa K.J., Rubner M.F. Design of antibacterial surfaces and interfaces: polyelectrolyte multilayers as a multifunctional platform. *Macromolecules*. 2009. V. 42. N 22. P. 8573–8586.
- Timofeeva L., Kleshcheva N. Antimicrobial polymers: mechanism of action, factors of activity, and applications. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2011. V. 89. N 3. P. 475–492.
- Jigletsova S.K. Improvement of ecological safety upon application of biocides to control corrosion induced by microorganisms. *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2000. V. 36. N 6. P. 694–700.
- Yebra D.M., Kiil S., Dam-Johansen K. Antifouling technology - past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Progress in Organic Coatings*. 2004. V. 50. N 2. P. 75–104.
- Nazarov V.G. Composition and dimensions of the surface and transition layers in modified polymers. *Polymer Science. Series B*. 1997. V. 39. N 3–4. P. 142–145
- Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications. *Russian Chemical Reviews*. 2008. V. 77. N 7. P. 583–600.
- Doronin F.A., Rudyak Yu.V., Rytikov G.O., Evdokimov A.G., Nazarov V.G. 3D-printed planar microfluidic device on oxyfluorinated PET-substrate. *Polymer Testing*. 2021. 107209.
- Rytikov G.O., Doronin F.A., Evdokimov A.G., Rudyak Yu.V., and Nazarov V.G. The effect of the surface morphological inhomogeneities on the polymer films' mycological resistance. *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces*. 2021. V. 57. P. 329–338. DOI: 10.1134/S2070205121020088.
- Nazarov V.G. Multiple surface structures in polyolefins formed by modification methods. *J. Appl. Polym. Sci*. 2005. V. 95. P. 1198–1208.
- Nazarov V.G., Doronin F.A., Evdokimov A.G., Rytikov G.O., Stolyarov V.P. Oxyfluorination- controlled variations in the wettability of polymer film surfaces. *Colloid J*. 2019. V. 81. P. 146–157.
- Kharitonov A.P., Taeye R., Ferrier G., Piven N.P. The kinetics and mechanism of the direct fluorination of polyethylenes, *Surf. Coatings Int. Part B Coatings Trans*. 2005. DOI: 10.1007/BF02699574.
- Sevast'yanov V.I., Nemets E.A., Stolyarov V.P., Baranov V.A., Bozhko N.N., Nazarov V.G. Comparative study of the influence of polyethylene film surface modification on interaction with blood components. *Inorg. Mater. Appl. Res*. 2011. DOI: 10.1134/S2075113311020183.



14. *Varepo L.G., Nagornova I.V., Doronin F.A., Gusev S.V., Bablyuk E.B., Nazarov V.G.* Testing, SEM- characterization and surface modification of gear wheels produced by additive and traditional technics. *J. Phys. Conf. Ser.* 2019. 1210. 012155.
15. *Chen Sh., Li F., Liao Zh., Peng T., Jiang Z.* Study on the direct analysis of solid powder biological samples using fluorination assisted electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with PTFE slurry modifier. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry.* 1999. V. 364. N 6. P. 556–559.
16. *Kharitonov A.P.* Practical applications of the direct fluorination of polymers. *Journal of Fluorine Chemistry.* 2000. V. 103. N 2. P.123–127.
17. *Touhara H., Okino F.* Property control of carbon materials by fluorination. *Carbon.* 2000. V. 38. N 2. P. 241–267.
18. *Hagmann W.K.* The many roles for fluorine in medicinal chemistry. *Journal of Medicinal Chemistry.* 2008. V. 51. N 15. P. 4359–4369.
19. *Jäckel C., Koksich B.* Fluorine in peptide design and protein engineering. *European Journal of Organic Chemistry.* 2005. N 21. P. 4483–4503.
20. *Калинин А.Л., Митрофанов Е.А., Воронов И.А., Воронов А.П., Каджаева Ф.Т.* Систематический обзор: анализ цитотоксичности базисных материалов. *Российский стоматологический журнал.* 2015. V. 19. № 2. С. 52–56.
21. *Пехташева Е.Л., Неверов А.Н., Заиков Г.Е., Стоянов О.В., Русанова С.Н.* Биоповреждения и защита синтетических полимерных материалов. *Вестник Казанского технологического университета.* 2012. Т. 15. № 10. С. 166–173.
22. *Василена Е.С., Пахомова Р.А., Кочетова Л.В., Назарьянц Ю.А., Винник Ю.С.* Выбор шовного материала в абдоминальной хирургии. *Современные проблемы науки и образования.* 2016. № 6. С. 80.
23. *Подзорова М.В., Тертышная Ю.В., Попов А.А.* Экологически безопасные пленки на основе поли-3-гидроксибутирата и полилактоида (обзор). *Химическая физика.* 2014. Т. 33. № 9. С. 57.
24. *Семенов С.А., Гумаргалиева К.З., Заиков Г.Е.* Характеристики процессов и особенности повреждения материалов техники микроорганизмами в условиях эксплуатации. *Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова.* 2008. Т. 3. № 2. С. 1–21.
25. *Елинсон В.М., Русанова Е.В., Василенко И.А., Лямин А.Н., Костюченко Л.Н.* Активность антимикробных наноструктурированных барьерных слоев на основе полиэтилентерефталата в отношении клинических штаммов микроорганизмов у больных гастроэнтерологического профиля. *Экспериментальная и клиническая гастроэнтерология.* 2015. № 8 (120). С. 85–89.
26. *Калинина И.Г., Гумаргалиева К.З., Семенов С.А.* Биокоррозия пластифицированного поливинилхлорида под воздействием микроскопического гриба *Aspergillus niger*. *Коррозия: материалы, защита.* 2017. № 2. С. 37–40.
27. *Исаев Е.А., Первухин Д.В., Корнилов В.В., Тарасов П.А., Григорьев А.А., Рудяк Ю.В., Рытиков Г.О., Назаров В.Г.* Количественная оценка зависимости адгезии тромбоцитов к фторированному полиэтилену от структурных характеристик его поверхности. *Математическая биология и биоинформатика.* 2019. Т. 14. № 2. С. 420–429.
28. *Rudiyak Yu.V., Doronin F.A., Rytikov G.O., Filyugina E.K., Nazarov V.G.* Nanotexture effect of the fiber surface on the sorption capacity of nonwoven fabrics. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics.* 2020. V. 11. N 5. P. 553–564.
29. *Назаров В.Г., Столяров В.П., Баранов В.А., Евлампиева Л.А.* Фторированные резины с улучшенными триботехническими свойствами. *Российский химический журнал.* 2008. Т. 52. № 3. С. 45–55.
14. *Varepo L.G., Nagornova I.V., Doronin F.A., Gusev S.V., Bablyuk E.B., Nazarov V.G.* Testing, SEM- characterization and surface modification of gear wheels produced by additive and traditional technics. *J. Phys. Conf. Ser.* 2019. 1210. 012155.
15. *Chen Sh., Li F., Liao Zh., Peng T., Jiang Z.* Study on the direct analysis of solid powder biological samples using fluorination assisted electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with PTFE slurry modifier. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry.* 1999. V. 364. N 6. P. 556–559.
16. *Kharitonov A.P.* Practical applications of the direct fluorination of polymers. *Journal of Fluorine Chemistry.* 2000. V. 103. N 2. P.123–127.
17. *Touhara H., Okino F.* Property control of carbon materials by fluorination. *Carbon.* 2000. V. 38. N 2. P. 241–267.
18. *Hagmann W.K.* The many roles for fluorine in medicinal chemistry. *Journal of Medicinal Chemistry.* 2008. V. 51. N 15. P. 4359–4369.
19. *Jäckel C., Koksich B.* Fluorine in peptide design and protein engineering. *European Journal of Organic Chemistry.* 2005. N 21. P. 4483–4503.
20. *Kalinin A.L., Mitrofanov E.A., Voronov I.A., Voronov A.P., Kadzhaeva F.T.* Systematic review: analysis of cytotoxicity of base materials. *Russian dental journal.* 2015. V. 19. N 2. P. 52–56.
21. *Pekhtasheva E.L., Neverov A.N., Zaikov G.E., Stoyanov O.V., Rusanova S.N.* Biodamage and protection of synthetic polymeric materials. *Bulletin of Kazan Technological University.* 2012. V. 15. N 10. P. 166–173.
22. *Vasilenya E.S., Pakhomova R.A., Kochetova L.V., Nazaryants Yu.A., Vinnik Yu.S.* The choice of suture material in abdominal surgery. *Modern problems of science and education.* 2016. N 6. P. 80.
23. *Podzorova M.V., Tertyshnaya Yu.V., Popov A.A.* Environmentally friendly films based on poly-3-hydroxybutyrate and polylactide (review). *Chemical physics.* 2014. V. 33. N 9. P. 57.
24. *Semenov S.A., Gumargaliev K.Z., Zaikov G.E.* Characteristics of processes and features of damage to materials of technology by microorganisms under operating conditions. *Bulletin of MITHT them. M.V. Lomonosov.* 2008. T. 3. N 2. P. 1–21.
25. *Elinson V.M., Rusanova E.V., Vasilenko I.A., Lyamin A.N., Kostyuchenko L.N.* Activity of antimicrobial nanostructured barrier layers based on polyethylene terephthalate against clinical strains of microorganisms in gastroenterological patients. *Experimental and Clinical Gastroenterology.* 2015. N 8 (120). P. 85–89.
26. *Kalinina I.G., Gumargaliev K.Z., Semenov S.A.* Biocorrosion of plasticized polyvinyl chloride under the influence of the microscopic fungus *Aspergillus niger*. *Corrosion: materials, protection.* 2017. N 2. P. 37–40.
27. *Isaev E.A., Pervukhin D.V., Kornilov V.V., Tarasov P.A., Grigoriev A.A., Rudyak Yu.V., Rytikov G.O., Nazarov V.G.* Quantitative assessment of the dependence of platelet adhesion to fluorinated polyethylene on the structural characteristics of its surface. *Mathematical biology and bioinformatics.* 2019. V. 14. N 2. P. 420–429.
28. *Rudyak Yu.V., Doronin F.A., Rytikov G.O., Filyugina E.K., Nazarov V.G.* Nanotexture effect of the fiber surface on the sorption capacity of nonwoven fabrics. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics.* 2020. V. 11. N 5. P. 553–564.
29. *Nazarov V.G., Stolyarov V.P., Baranov V.A., Evlampieva L.A.* Fluorinated rubbers with improved tribotechnical properties. *Russian chemical journal.* 2008. V. 52. N 3. P. 45–55.

Поступила в редакцию (Received) 01.08.2021

Принята к опубликованию (Accepted) 03.09.2021