

МОДИФИКАЦИЯ СУПЕРГИДРОФИЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИХ СТОЙКОСТИ К ЗАГРЯЗНЕНИЮ ВОЛОКНАМИ ПРИ САНИТАРНОЙ ОБРАБОТКЕ

© 2024 г. Ф. Ш. Омран¹, *, В. В. Каминский²

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение “Российский научный центр рентгенодиагностики”
Министерства здравоохранения Российской Федерации, Москва, ул. Профсоюзная, д. 86, 117997 Россия

*e-mail: fadiomran.ipce@gmail.com

Поступила в редакцию 04.07.2024 г.

После доработки 28.07.2024 г.

Принята к публикации 28.07.2024 г.

Супергидрофильные медные поверхности с иерархической текстурой показали высокую эффективность для борьбы с инфекциями, связанными с оказанием медицинской помощи (ИСМП). Однако одним из ключевых недостатков таких поверхностей является их высокая механическая загрязняемость при санитарной обработке волокнистыми материалами. В данной работе предложен метод лазерной модификации супергидрофильных медных поверхностей, позволяющий повысить устойчивость поверхности к загрязнениям волокнами ткани при санитарной обработке. Показано, что после предложенной модификации морфологии получающиеся поверхности сохраняют супергидрофильность, а после нанесения гидрофобного агента демонстрируют супергидрофобные свойства. Кроме того, предложенный метод модификации позволил повысить стойкость иерархической текстуры к абразивному износу при сохранении высоких бактерицидных свойств поверхности. Полученные результаты указывают на возможность использования модифицированных текстурированных медных материалов в качестве бактерицидных поверхностей касания для борьбы с ИСМП в медицинских учреждениях.

Ключевые слова: антибактериальные поверхности, лазерное модифицирование поверхности, наночастицы, экстремальное смачивание

DOI: 10.31857/S0023291224050095 **EDN:** AAQENT

ВВЕДЕНИЕ

За свою историю люди научились использовать для своих нужд бесчисленное количество материалов. Некоторые из них мы использовали в неизменном виде, но большинство — подстраивали и изменяли под свои нужды тем или иным способом. В современном мире у человечества появились комплексные методы функционализации материалов, включающие в себя достижения химии, физики, машиностроения и робототехники.

Одним из наиболее перспективных методов в этой области является лазерное текстурирование. Эта технология использует импульсное лазерное излучение для создания микро- и наноструктур

на поверхности материала. Благодаря большому набору различных параметров, используемых при лазерном текстурировании, таких как энергия в импульсе, площадь фокального пятна, частота и длительность импульсов и т. д. появляется возможность управляемым образом варьировать получаемую топологию и химический состав поверхности. В связи с вышеуказанным, лазерное текстурирование нашло применение в широком спектре областей, таких как защита металлов от коррозии и обледенения [1, 2]. Этот метод является ключевым при создании поверхностей с экстремальным смачиванием [3–6]. Также технология лазерного текстурирования используется для улучшения трибологических свойств, адгезии и биосовместимости [7–10].

Особое внимание в последнее время уделяется разработке антибактериальных поверхностей, которые могут активно противодействовать росту и распространению патогенных микроорганизмов, в особенности в больничной среде. Одной из особенно значимых задач современного здравоохранения является предотвращение распространения инфекций, связанных с оказанием медицинской помощи (ИСМП), также известных как “нозокомиальные”, “внутрибольничные” или “госпитальные”. Такие инфекции возникают в результате нахождения пациентов в стационаре или другом медицинском учреждении [11–13]. Кроме того, такие инфекции могут затрагивать и медицинский персонал [14]. Эта проблема является частым негативным явлением в медицинской практике, и ни одно лечебное учреждение ни в одной стране мира не может заявить о его полном устранении [15, 16]. Исследования, проведенные в различных странах, показывают, что ежегодно сотни миллионов пациентов по всему миру страдают от внутрибольничных инфекций [17, 18].

Наиболее часто встречающиеся патогены, вызывающие внутрибольничные инфекции, включают *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), в том числе, метициллинрезистентный золотистый стафилококк (MRSA), *Escherichia coli*, *Enterococcus spp.* и *Candida spp.* [19]. Опасность этих инфекций заключается в их высокой резистентности к антибиотикам и антибактериальным препаратам, широко

используемым в клинической практике, что существенно затрудняет их лечение [20, 21]. В связи с этим возникает необходимость в разработке новых стратегий борьбы с патогенами. Одним из перспективных направлений является использование материалов, которые обладают антимикробными свойствами и могут предотвращать распространение инфекций без участия человека.

Особое внимание в этой области уделяется металлам, которые известны своими антимикробными свойствами. Среди них серебро, титан, цинк и медь занимают ведущие позиции благодаря своей способности уничтожать широкий спектр патогенов [22–26]. В частности, медь и ее сплавы демонстрируют высокие антимикробные характеристики [27–29]. Кроме того, медь обладает долговременной активностью, что делает ее особенно ценной для использования в медицинских учреждениях, где важна постоянная защита от инфекций.

Объединение методов лазерной обработки и использования бактерицидных свойств металлов открывает дорогу для нового класса покрытий, способных помочь в борьбе с внутрибольничными инфекциями. Одна из основных проблем при клинической эксплуатации текстурированных поверхностей заключается в том, что помимо бактериологического загрязнения, такие поверхности подвергаются химическому и механическому загрязнению. Химическое загрязнение предполагает

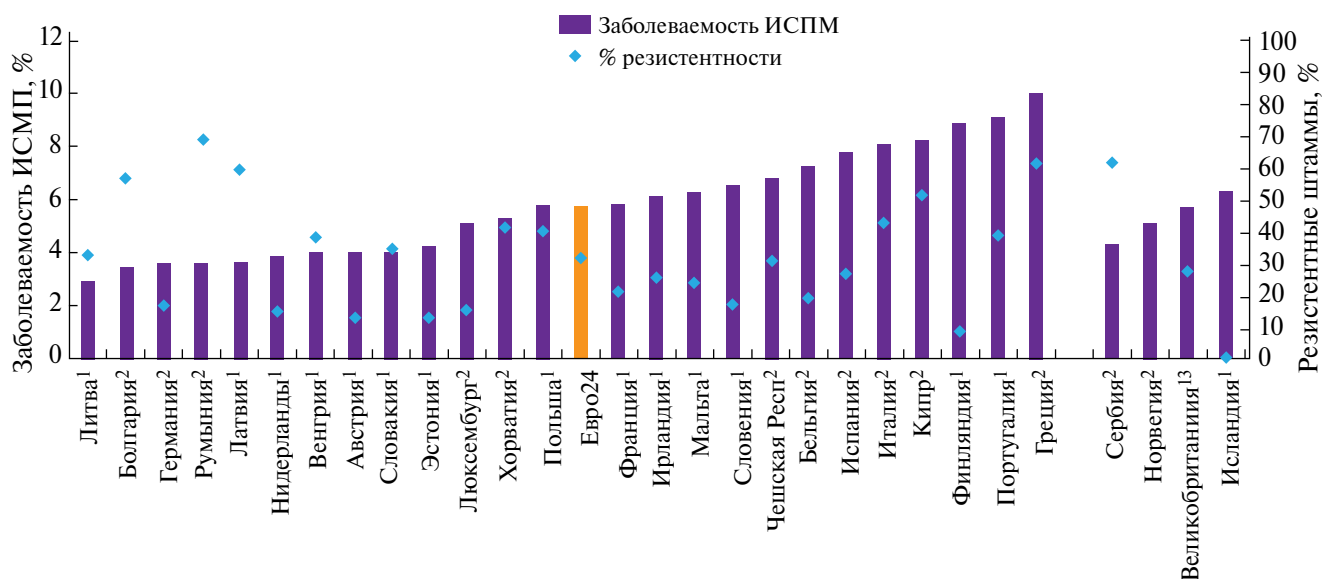


Рис. 1. Высота столбцов соответствует проценту госпитализированных пациентов в каждой стране с хотя бы одной ИСМП (левая ось), а отметки — доле этих инфекций, устойчивых к антибиотикам (правая ось), красный столбец — среднее значение по странам Европы, 2016–2017 гг. [18].

обогащение обработанной лазером поверхности веществами, присутствующими в воздушной среде или переносимыми руками пациентов и персонала. Под механическим загрязнением подразумевается физическое зацепление волокон и частиц тканей, контактирующих с текстурированными поверхностями.

Развитая текстура поверхности, получающаяся после лазерной обработки, включает множество элементов различного размера — от нано- до макромасштаба, что способствует зацеплению волокон ткани при регулярной санитарной обработке поверхностей касания, таких как ручки дверей, электрические выключатели, ручки кроватей и т. д. Эти зацепившиеся волокна могут затем служить новыми очагами бактериального загрязнения, создавая благоприятные условия для роста микроорганизмов.

В данной работе для решения проблемы снижения количества механических загрязнений при санитарной обработке поверхностей была выполнена модификация морфологии медных текстурированных поверхностей, ранее изученных в лабораторных и клинических условиях и показавших свою антибактериальную эффективность. Такая модификация осуществлялась путем дополнительной лазерной обработки, направленной на сглаживание самых острых или выступающих элементов текстуры. Предполагается, что улучшенная текстура поверхности будет сохранять свои антимикробные свойства, одновременно уменьшая механическое загрязнение, существенно повышая эффективность использования таких поверхностей в клинической практике.

Кроме того, учитывая возможность инкапсулирования в поры получаемых супергидрофильных поверхностей веществ, обладающих бактерицидными свойствами, в данной работе впервые исследовалось комбинированное действие супергидрофильной поверхности меди и инкапсулированного в поры мирамистина на антибактериальную эффективность создаваемых поверхностей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Лазерное текстурирование поверхностей

Для получения многомодальной шероховатости поверхности медные пластины марки М1М, размером $10 \times 10 \times 1$ и $25 \times 25 \times 1$ мм³ подвергали методу импульсной лазерной обработки, основанному на

растровом сканировании поверхности материала лазерным пучком наносекундной длительности и длиной волны 1.064 мкм, длительностью импульсов 200 нс, частотой импульсов 20 кГц и пиковой мощностью до 0.95 мДж в режиме ТЕМ₀₀. Плотность линий составляла 400 мм⁻¹, скорость линейного перемещения луча 100 мм/с, флюенс 0.19 Дж/мм². Луч лазера фокусировался на поверхности обрабатываемого образца в пятно с диаметром 40 мкм и двигался с помощью блока управления перемещением лазерного луча MS10 2 (Raylase, Германия). Детальное исследование морфологии получающейся в таком процессе поверхностной текстуры было проведено в работе [30]. Основные характерные элементы текстуры и их размеры следующие. Макрорельеф состоит из слабо упорядоченных чередующихся гребней и впадин, образованных пористыми ветвеобразными агрегатами наночастиц. Следующий уровень характерных размеров рельефа представлен более мелкими агрегатами наночастиц, которые формируют “листья” ветвеобразных агрегатов, размер которых составляет порядка десятков и сотен нанометров. Также при термическом отжиге формируются сфероидальные микрочастицы размером до нескольких микрометров, густо покрытые нановискерами.

К третьему уровню характерных размеров относятся нановискеры, имеющие диаметр около 10 нм и длину от сотен нанометров до нескольких микрометров, а также отдельные наночастицы, которые составляют основу вышеописанных пористых агрегатов и прочно связаны с ними. Их характерные размеры находятся в диапазоне от 30 до 50 нм.

Описанный режим лазерной обработки приводил к формированию развитой супергидрофильной поверхности, в которую капиллярное впитывание капли исследуемой бактериальной дисперсии происходило полностью в течение доли секунды. Для удобства дальнейшего изложения, описанный выше режим будет упоминаться как “базовый” и обозначаться “Cu20”.

Для получения поверхностей, менее подверженных загрязнениям из-за механического контакта с ворсистыми и ткаными материалами, была использована дополнительная обработка текстурированных поверхностей.

Текстурированные поверхности, полученные, как описано выше, повторно обрабатывали расфокусированным лазерным пучком. Расфокусировка соответствовала положению фокусной плоскости,

находящейся на 5 мм выше обрабатываемой поверхности. Длительность импульсов при этом составляла 200 нс, плотность линий — 50 мм^{-1} , скорость линейного перемещения луча — 1000 мм/с .

Для дополнительной защиты нанотекстуры, находящейся во впадинах рельефа, ряд образцов обрабатывался после охлаждения образца до температуры жидкого азота, что позволяло создавать градиент температур, защищающий от плавления более глубокие слои текстуры. Для этого массивную стальную шайбу помещали в сосуд Дьюара, наполненный жидким азотом, дожидались охлаждения до температуры жидкого азота, сигналом которого было прекращение кипения жидкости, после чего использовали в качестве охлаждающей платформы в процессе текстурирования поверхности.

Для исследования комбинированного влияния супергидрофильного состояния и мирамистина супергидрофильный образец, обработанный режимом 2А, на 2 мин помещался в бюкс, наполненный мирамистином. После этого остатки жидкости промокивали фильтровальной бумагой, а образец оставляли на открытом воздухе на 5–10 мин до контакта с бактериальной дисперсией.

Исследование топологии поверхности

Для получения информации о рельефе поверхности и шероховатости нанесенного медного покрытия мы использовали оптический бесконтактный 3D профилометр S neox (Sensofar Metrology, Испания). Для анализа была выбрана микроскопическая линза 20x (Nikon Corp., Токио, Япония). Программное обеспечение SensoSCAN 2.0 позволило провести расширенный анализ параметров профиля и визуализацию микро топографии поверхности. Для каждого образца по всей площади поверхности было получено по пять отдельных трехмерных снимков размером около $28 \times 23 \text{ мм}^2$. Полученные данные обрабатывались с использованием ISO 25178 [31].

Тестирование зацепления волокон

Для предварительного исследования влияния дополнительной лазерной обработки на физическое зацепление волокон использовался следующий метод: по поверхности образца проводили вязкозным тампоном, в процессе трения для каждого образца использовалась примерно одинаковая сила прижатия и область трения. После процедуры трения вязкозным тампоном поверхность образцов

исследовалась с помощью оптического микроскопа, при этом для получения более полной информации оптические исследования проводили в различных точках поверхности каждого образца. При этом визуально оценивалось количество волокон, зацепившихся на поверхности, и анализировалось их распределение. Результаты, полученные для дополнительно обработанных лазером образцов, сравнивались с контрольными необработанными образцами. Таким образом, метод позволял предварительно выявить изменения в свойствах поверхности материала, вызванные дополнительной лазерной обработкой.

Исследование на устойчивость к абразивной нагрузке

Изменение угла смачивания текстурированной поверхности при разрушении текстуры является одной из наиболее чувствительных характеристик состояния поверхности. В связи с этим влияние морфологии на абразивный износ поверхности изучалось по изменению углов смачивания в тесте с осциллирующим песком. Изначально все экспериментальные поверхности являются супергидрофильными, что сильно усложняет измерение углов смачивания. Для упрощения фиксирования изменений угла смачивания было решено воспользоваться следующим приемом: супергидрофильные поверхности сначала гидрофобизовали и уже в таком состоянии подвергали испытаниям на абразивную стойкость.

Для создания супергидрофобных поверхностей полученные супергидрофильные пластины подвергали предобработке по разработанной ранее процедуре [32] на установке Plasma Cleaner PDC-030 (Zhengzhou CY Scientific Instrument, Китай). В данной работе применяли кислородную плазму при давлении O_2 — 20–30 Па. При этом поверхность меди обогащалась хемосорбционно-активными центрами, необходимыми для дальнейшей гидрофобизации.

Гидрофобизацию проводили с помощью хемосорбции из паров гидрофобного агента — метокси-{3 [(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-пентадекафтороктил)-окси]-пропил}-силана. Процесс хемосорбции проводился в герметичном сосуде в печи при температуре $T = 105^\circ\text{C}$. После печи образцы с помощью УЗ-ванны отмывали в спирте и ацетоне, чтобы избавиться от физически адсорбированных на поверхности молекул гидрофобизатора, после чего помещали в печь для окончательной сшивки гидрофобизирующего агента при $T = 150^\circ\text{C}$.

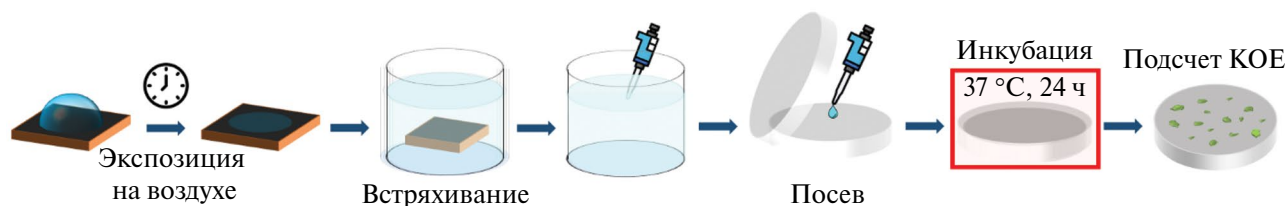


Рис. 2. Схематичное изображение протокола исследования антибактериальных свойств изготовленных образцов.

Механическую стойкость текстурированных поверхностей проверяли по стандарту ASTM F735 [33, 34]. Образец закреплялся на дне емкости, засыпался слоем калиброванного песка (фракция от 500 до 800 мкм) высотой 20 мм. Емкость с песком помещали на платформу вибрационного шейкера Vibramax 100 (Heidolph, Германия), которая совершала возвратно-поступательные движения с частотой 1050 мин⁻¹ и амплитудой 3 мм на протяжении 30 мин. После этого образцы извлекались из емкости с песком, промывались в УЗ-ванне от частиц песка и высушивались, после чего проводилось измерение параметров смачивания.

Определение параметров смачивания

Углы смачивания измеряли с помощью оригинальной автоматизированной установки, описанной в работе [35]. В качестве тестовой жидкости для определения углов смачивания и скатывания использовалась дистиллированная вода. Угол смачивания определяли, как среднее арифметическое значений, полученных минимум на пяти разных местах покрытия. Угол скатывания определяли, помещая каплю воды объемом 15 мкл на горизонтальную поверхность образца, и затем, при медленном наклоне, фиксировали момент начала движения капли. Значение угла при этом определялось с использованием гониометрической шкалы.

Протоколы оценки бактерицидного действия

Влияние подложки на деконтаминацию капли бактериальной дисперсии

В данной работе исследовали бактерицидную активность медных пластин по отношению к дисперсии, содержащей клетки больничного изолята *S. Aureus* 1380. Для приготовления бактериальной дисперсии суточную бактериальную культуру *S. aureus* вносили в мясопептонный бульон (МПБ; "Медгамал", Москва) и инкубировали при 37°C в течение 18 ч. Затем полученную бактериальную суспензию центрифугировали в течение 5 мин

при 5000 об/мин, удаляли надосадочную жидкость и добавляли фосфатно-солевой буфер (PBS). Процедуру повторяли трижды.

Отмытые бактериальные клетки разбавляли фосфатно-солевым буфером до оптической плотности, соответствующей бактериальному титру ~10⁸ КОЕ/мл, при этом для контаминирования тестируемых пластин использовали капли бактериальной дисперсии объемом 10 мкл.

Необходимое в соответствии с экспериментальными протоколами (рис. 2) количество медных необработанных (контрольных) и текстурированных пластин помещали в чашки Петри и наносили бактериальную дисперсию. При этом в условиях окружающей среды происходило постепенное испарение жидкости из капель бактериальной дисперсии на поверхности пластин. Бактериальную загрязненность пластинки измеряли через 10 мин контакта капли с медной пластиной.

Для количественной оценки бактерицидного действия образец после экспозиции помещали в пробирку с 1 мл стерильного физиологического раствора и встряхивали на шейкере при 1050 об/мин в течение 10 мин. Далее из пробирки отбирали 0.5 мл полученной бактериальной дисперсии, готовили десятикратные разведения, из каждого разведения отбирали 0.1 мл и равномерно распределяли по поверхности чашки Петри с агаром Мюллера-Хинтона (HiMedia Laboratories Pvt. Limited, Индия). После инкубации в течение 48 ч при температуре 37°C проводили подсчет количества колоний и определяли титр бактерий в капле контаминирующей суспензии после контакта с пластиной. Для получения достоверных результатов каждый эксперимент повторялся не менее трех раз.

Исследования деконтаминации объема бактериальной дисперсии

Стерильные медные пластины размером 25×25×1 мм³ помещались в отдельные стерильные

Таблица 1. Характеристики режимов дополнительной лазерной обработки, исследованных в данной работе

Режим	1	1А	2	2А	3
Частота, кГц	400	400	800	800	1000
Длительность импульса, нс	14	14	8	8	4
Охлаждение	—	жидкий азот	—	жидкий азот	жидкий азот

контейнеры, в каждый из которых наливали по 40 мл отмытых бактериальных клеток *Staphylococcus aureus* в фосфатном буфере с известным начальным титром колониеобразующих единиц на миллилитр дисперсии (КОЕ/мл). Для оценки бактерицидного эффекта пластин по отношению к планктонным бактериальным клеткам, через определенные временные интервалы (0, 24, 36, 48, 60, 72 и 84 ч) из каждого контейнера отбирали порцию бактериальной суспензии объемом 0.5 мл.

Полученные пробы подвергали серии десятикратных разведений. Из каждого разведения брали по 0.1 мл и равномерно распределяли по поверхности чашек Петри с агаром Мюллера-Хинтона. Инкубация проводилась при температуре 37°С в течение 24 ч, после чего определяли титр бактерий в каждой пробе. Для обеспечения статистической достоверности результатов из каждого контейнера на каждом временном промежутке отбирали по две порции жидкости, которые затем обрабатывались параллельно.

Схема протокола отображена на рис. 3. Эта методика позволила оценить изменение титра планктонных бактерий в суспензии, контактирующей с пластиной во времени, что помогло получить более точную характеристику бактерицидного действия экспериментальных поверхностей в условиях продолжительного контакта с бактериальной средой.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для поиска оптимального режима дополнительной лазерной обработки были испытаны различные режимы. Путем варьирования таких параметров, как скорость линейного перемещения луча,

пиковая мощность, плотность линий, длительность и частота импульсов, были созданы образцы с модифицированной текстурой. В табл. 1 представлена часть режимов, которые показали уменьшение зацепления в предварительных тестах.

Для предварительного отбора режимов полученные образцы подвергались трению вязкозным зондом, после чего на оптическом микроскопе визуально определялась степень физического зацепления волокон на поверхности. Образец 2А был выбран как наиболее устойчивый к механическим загрязнениям по результатам тестов на физическое зацепление.

Исследование топологии поверхности

Для детального изучения поверхности полученных образцов с помощью конфокального микроскопа были получены объемные снимки их рельефа. Полученные данные были обработаны в соответствии с ISO 25178 [31], в результате чего были рассчитаны значения ряда параметров, характеризующих поверхность. Полученные значения представлены в табл. 2.

Общие параметры шероховатости S_a и S_{ratio} хорошо подходят для оценки общего состояния поверхности и прогнозирования изменения параметров смачивания, тогда как для оценки изменения верхнего слоя текстуры удобнее использовать параметры S_q , S_k , S_{pk} и S_{mrkl} . Данные параметры рассчитываются в результате построения кривой опорной поверхности (кривой Аббота-Файрстона), характеризующей процентное содержание материала по высоте шероховатого слоя. Наглядное графическое

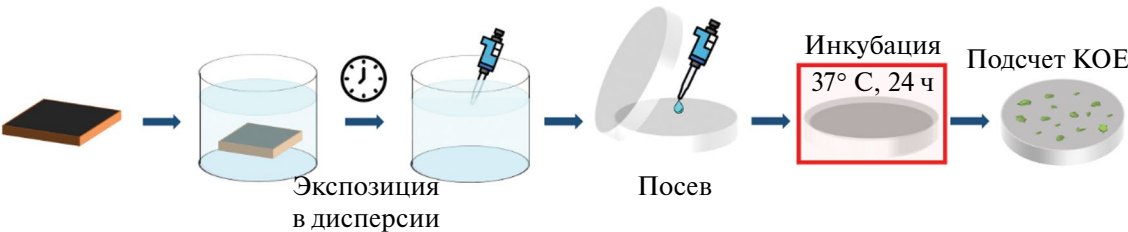


Рис. 3. Схематичное изображение протокола деконтаминации в объеме бактериальной дисперсии.

Таблица 2. Параметры текстурированных поверхностей

Образец	S_a^1 , мкм	S_{ratio}^2	S_q^3 , мкм	S_k^4 , мкм	S_{pk}^5 , мкм	S_{mrkl}^6 , %
Cu20	33.9 ± 3.0	3.2 ± 0.2	40.2 ± 3.3	125.0 ± 13.5	12.8 ± 1.6	4.8 ± 1.2
1	23.2 ± 1.8	2.7 ± 0.0	29.8 ± 2.0	56.4 ± 5.6	52.8 ± 2.7	20.7 ± 0.3
1A	27.8 ± 0.9	2.9 ± 0.0	34.5 ± 1.0	73.9 ± 3.1	52.4 ± 1.2	19.5 ± 0.6
2	23.1 ± 0.5	2.7 ± 0.0	30.5 ± 0.6	50.9 ± 1.6	60.6 ± 1.0	21.7 ± 0.1
2A	26.8 ± 3.4	2.9 ± 0.2	33.7 ± 4.0	84.9 ± 12.7	42.4 ± 2.2	12.5 ± 0.2
3	25.0 ± 2.4	2.8 ± 0.1	31.4 ± 2.8	63.8 ± 7.1	50.9 ± 3.9	20.3 ± 0.7

¹ S_a — средняя арифметическая высота поверхности, общая мера шероховатости

² S_{ratio} — отношение между фактической и проецируемой площадью

³ S_q — мера разброса значений высот относительно средней линии профиля

⁴ S_k — глубина шероховатости центрального слоя

⁵ S_{pk} — средняя высота пиков над основной поверхностью

⁶ S_{mrkl} — процент материала, составляющего пики поверхности.

изображения этих параметров представлено на рис. 4.

Шероховатый слой делится на три зоны: центр, пики (закрашены голубым цветом) и впадины (закрашены серым цветом). Параметры S_{pk} и S_{vk} отражают среднюю (или приведенную) высоту части рельефа, которая находится, соответственно, выше или ниже центральной части рельефа.

Дополнительная лазерная обработка удаляет часть острых или выступающих элементов текстуры, что ожидаемо уменьшает значения параметров шероховатости, указанных в табл. 2, причем в режимах без охлаждения жидким азотом (1, 2, 3) на 16% сильнее, чем в режимах с охлаждением (1A, 2A), а также уменьшает значение среднеквадратичной высоты поверхности. Это согласуется с предложенным нами подходом по сглаживанию

вершин выступов при сохранении нано- и микро-элементов текстуры во впадинах рельефа.

Ситуация с функциональными параметрами, напротив, оказалась не так очевидна. Высокое значение ширины центрального слоя S_k и низкое значение значения ширины пиков над ним S_{pk} у базовой текстурированной поверхности Cu20 указывает на наличие высоких и равномерно распределенных пиков на поверхности. Это также подтверждает низкое значение S_{mrkl} . Так как все режимы дополнительной обработки для минимизации нагрева ведутся при меньшем значении плотности линий, чем у базового текстурированного (50 мм^{-1} против 400 мм^{-1} у Cu20), у модифицированных поверхностей закономерно уменьшается равномерность распределения высот, так как лазерный луч не может пройти все точки поверхности, подвергшиеся изначальному текстурированию.

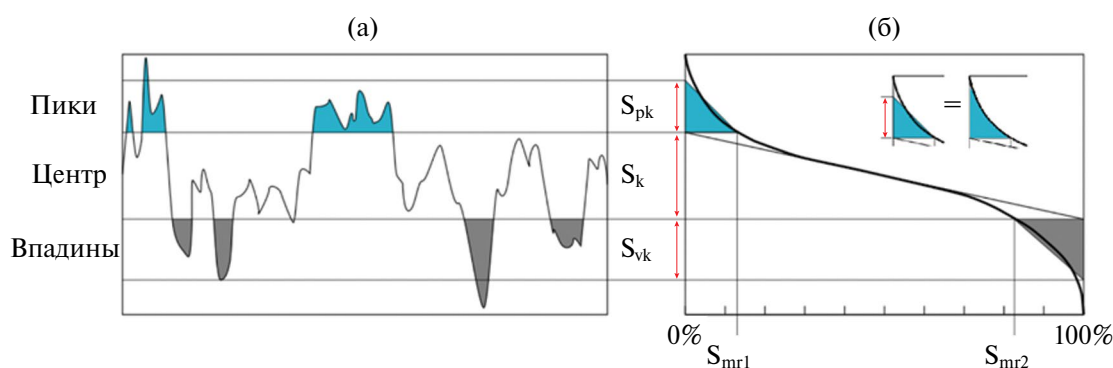


Рис. 4. Профилограмма поверхности (а) и графическое представление функциональных параметров относительно кривой опорной поверхности (б).

Зная это, можно увидеть, что режим 2А при сохранении достаточно высоких значений шероховатости имеет на 23% более низкие значения ширины пиковой зоны рельефа, занимающих на 38% меньше объема по сравнению с другими режимами дополнительной обработки. На поверхности образцов, обработанных режимом 2А, меньше встречаются крупные элементы рельефа, за которые может

происходить зацепление волокон. Это хорошо коррелирует с данными испытаний на физическое зацепление.

Для визуализации изменений в рельефе поверхности после дополнительной обработки на рис. 5 и 6 представлены 2D и 3D карты рельефа поверхностей образцов Cu20 и 2А.

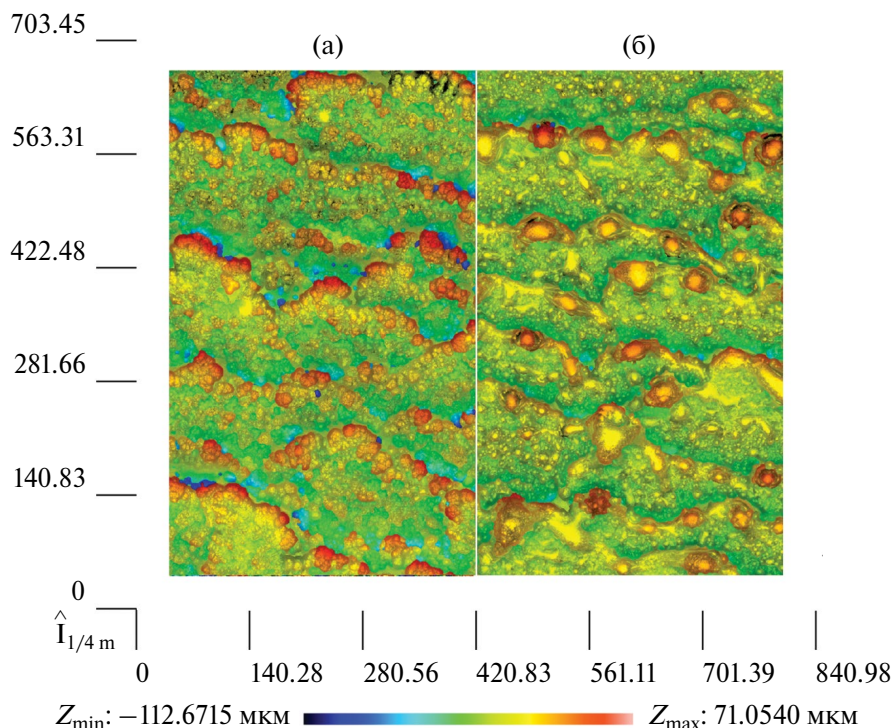


Рис. 5. Двухмерные проекции поверхностей: а – базового режима Cu20, б – режима дополнительной обработки 2А.

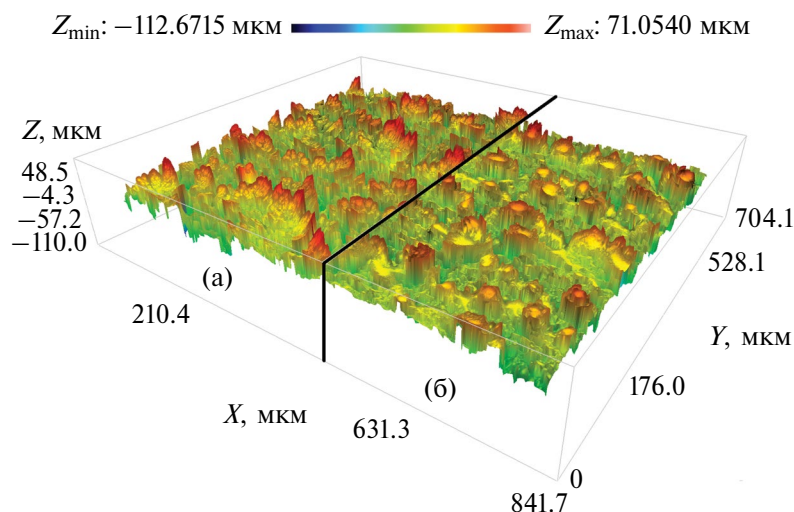


Рис. 6. Трехмерные снимки поверхностей: а – базового режима Cu20, б – режима дополнительной обработки 2А.

Таблица 3. Результаты испытаний образцов на абразивную стойкость.

Режим	Исходные		После абразивной нагрузки	
	Угол скатывания, °	Угол смачивания, °	Угол скатывания, °	Угол смачивания, °
Cu20	1.4 ± 0.4	171.7 ± 0.3	12.1 ± 3.2	162.8 ± 0.3
1	28.9 ± 3.9	154.7 ± 1.7	44.4 ± 7.8	150.3 ± 1.1
1A	34.8 ± 4.9	149.5 ± 1.3	57.2 ± 13.4	149.0 ± 2.5
2	37.9 ± 6.9	145.3 ± 3.4	63.4 ± 13.3	138.7 ± 2.8
2A	23.3 ± 3.8	150.6 ± 2.3	46.2 ± 6.1	149.8 ± 1.5
3	24.3 ± 4.3	148.2 ± 2.4	48.5 ± 4.9	148.6 ± 1.2

Представленные изображения однозначно указывают на сглаживание выступов у образца 2A после дополнительной лазерной обработки.

Абразивная стойкость

Так как основной областью применения наших поверхностей являются поверхности касания, одним из важнейших свойств поверхности является стойкость к механическим воздействиям. По этой причине логичным продолжением было проведение испытаний на абразивную стойкость полученных модифицированных образцов. Результаты испытаний представлены в табл. 3.

Стоит заметить, что для оценки абразивной стойкости супергидрофильные образцы предварительно гидрофобизовали, что позволяло с высокой точностью отслеживать изменения состояния поверхности. Хотя абразивная стойкость гидрофобизованной поверхности зависит от присутствия слоя гидрофобизатора, такой искусственный прием позволяет явно обнаруживать низкую механическую стойкость текстуры. Это объясняется тем фактом, что в процессе истирания могут происходить два вида процессов — разрушение текстуры и удаление слоя гидрофобизатора. Для определения того, какой из механизмов разрушения ответственен за изменение смачивания гидрофобизованной поверхности при истирании, после абразивной обработки поверхности проводится повторная гидрофобизация. Восстановление углов смачивания образца до начальных после повторной гидрофобизации будет указывать на высокую механическую стойкость текстуры. Однако обработанный режимом 2A образец после абразивной нагрузки практически не показал понижения угла смачивания (около 0.8°). Это позволяет говорить о высокой устойчивости к абразивной нагрузке как рельефа поверхности, так и слоя гидрофобизатора.

Хорошо видно, что дополнительная обработка лазером уменьшает углы смачивания и значительно

увеличивает углы скатывания относительно образцов без дополнительной обработки, что нами связывается с удалением нанотекстуры с вершин выступающих элементов текстуры. Абразивная обработка этих поверхностей существенно меняет только угол скатывания капель.

Из дополнительно обработанных лазером образцов самые высокие начальные углы смачивания показали образцы 1 и 2A, а самое слабое падение углов смачивания после абразивной нагрузки — 3 и 2A. Самые низкие начальные углы скатывания — 2A и 3, а самое слабое их увеличение — 1 и 2A. По совокупности полученных данных самым устойчивым к абразивной нагрузке оказался режим 2A, уже неоднократно выделявшийся в описанных выше исследованиях.

Исследование бактерицидного действия

Для изучения бактериологических свойств были отобраны три режима дополнительной обработки — 1, 2A и 3, а также контрольный базовый режим Cu20.

В результате эксперимента на всех чашках Петри не было обнаружено бактериального роста — за 10 мин все образцы обеспечили гибель 100% клеток *S. aureus*. Это означает, что при данном времени экспозиции дополнительная обработка поверхности лазером для уменьшения механического загрязнения образцов не влияет на бактерицидную активность поверхности. Для того чтобы увидеть разницу в бактерицидной эффективности, необходимо было изменить условия эксперимента — увеличить соотношение объема бактериальной дисперсии к поверхности, что позволило бы отследить процесс бактерицидного действия в динамике.

Следует отметить, что пластины сохранили свойства супергидрофильности после дополнительной обработки лазером, однако капиллярное впитывание бактериальной дисперсии происходило

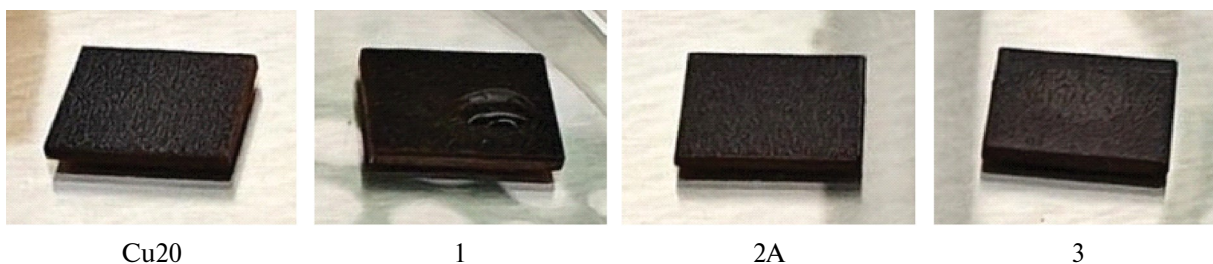


Рис. 7. Капиллярная пропитка дополнительно обработанных лазером текстурированных медных пластин.

на поверхности с меньшей скоростью, чем у изначальных текстурированных пластин – на рис. 7 видно, как на пластине с режимом 1 на некоторое время оставался след от капли дисперсии, и только спустя некоторое время окончательно впитывался и исчезал. Это указывает на менее развитую поверхность с меньшей площадью пор, микро- и наноканалов рельефа, что согласуется с параметрами шероховатости поверхности S_a и S_{ratio} .

Так как предварительные испытания бактерицидной эффективности показали одинаково высокую эффективность всех режимов при коротких временах контакта с каплями бактериальной суспензии, то для исследования деkontаминации в объеме бактериальной дисперсии был выбран

режим, продемонстрировавший лучшие результаты абразивной устойчивости – режим 2А.

Дополнительно было решено проверить возможность усилить бактерицидный эффект текстурированных поверхностей путем пропитки их веществом с известным противомикробным, противовоспалительным и местным иммуноадьювантным действием – мирамистином (бензилдиметил [3-(миристоилиамино) пропи] аммонийхлорид) [36].

Результаты исследования деkontаминации суспензии при длительном контакте текстурированных медных пластин с суспензией отражены на рис. 8.

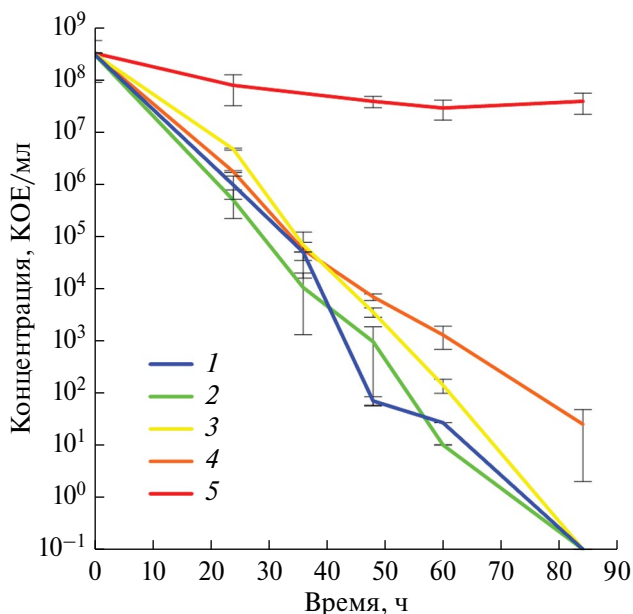


Рис. 8. Изменение концентрации бактерий в объеме дисперсии при контакте с различными образцами: 1 – гладкая медная пластина, 2 – Cu20, 3 – 2А, 4 – 2А-М (пропитка мирамистином), 5 – контроль бактериальной дисперсии.

Полученные зависимости показывают, что у модифицированных образцов 2А и 2А-М (линии 3, 4 на рис. 8) на коротких временах контакта с бактериальной дисперсией бактерицидные свойства схожи с образцом Cu20 (2) и медной необработанной (1) поверхностями. На временах контакта, превышающих 60 ч, образец 2А-М показывает меньшую бактерицидную активность. Здесь следует подчеркнуть, что заметная бактерицидная активность всех испытанных образцов начинала проявляться спустя сутки после контакта с бактериальной дисперсией. Процесс деkontаминации проходил достаточно равномерно на протяжении всего эксперимента. Изломы на зависимостях, вероятнее всего, можно объяснить статистическими флуктуациями, связанными с методикой подсчета КОЕ. Из представленных на рис. 8 данных можно сделать вывод, что модификация текстурированных поверхностей для уменьшения физического зацепления волокон при санитарной обработке значительно не влияет на антибактериальные свойства поверхности.

ВЫВОДЫ

Одна из основных проблем при клинической эксплуатации текстурированных поверхностей

заключается в механическом загрязнении шероховатых поверхностей волокнами материалов, используемых при регулярной санитарной обработке поверхностей касания. Такие волокна в дальнейшем способствуют дополнительному бактериальному загрязнению поверхностей касания и меняют морфологию поверхности.

В ходе работы был разработан и испытан метод дополнительной лазерной обработки текстурированных поверхностей с целью уменьшения физического зацепления волокон ткани за элементы рельефа при их контакте с волокнистыми материалами. Рассчитаны параметры, характеризующие шероховатость поверхности полученных образцов, подтверждающие сглаживание вершин выступов при сохранении нанорельефа во впадинах рельефа. Проведены испытания на устойчивость к абразивной нагрузке ряда режимов. Показано, что дополнительно модифицированные лазером поверхности имеют удовлетворительный уровень устойчивости к механическим воздействиям. Наиболее устойчивый к механическим загрязнениям режим был выбран для испытания антибактериальной эффективности. Показано, что модификация рельефа текстурированных поверхностей не приводит к ухудшению антибактериальных свойств поверхности, а их последующая пропитка раствором мирамистина не дает дополнительного антибактериального эффекта.

В целом, полученные результаты позволяют рассматривать модифицированные текстурированные поверхности как эффективный метод в борьбе с инфекциями, связанными с оказанием медицинской помощи.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. и академику РАН Л.Б. Бойнович и д.ф.-м.н. А.М. Емельяненко за оказанную помощь в проведении данного исследования и обсуждении работы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 21-73-30004, <https://rscf.ru/project/21-73-30004/>).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B.* Laser obtained superhydrophobic state for stainless steel corrosion protection, a review // *Coatings*. 2023. V. 13. № 1. P. 194. <https://doi.org/10.3390/coatings13010194>
2. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A., Modin E.B.* Modus operandi of protective and anti-icing mechanisms underlying the design of longstanding outdoor icephobic coatings // *ACS Nano*. 2019. V. 13. № 4. P. 4335–4346. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b09549>
3. *Kuzina E.A., Emelyanenko K.A., Teplonogova M.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B.* Durable superhydrophobic coatings on tungsten surface by nanosecond laser ablation and fluorooxysilane modification // *Materials*. 2022. V. 16. № 1. P. 196. <https://doi.org/10.3390/ma16010196>
4. *Kuzina E.A., Emelyanenko K.A., Domantovskii A.G., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B.* Preparation of stable superhydrophobic coatings on a paint surface with the use of laser treatment followed by hydrophobizer deposition // *Colloid Journal*. 2022. V. 84. № 4. P. 445–455. <https://doi.org/10.1134/S1061933X22040093>
5. *Liu Z., Zhang H., Wang S., Chen W.* Metal surface wettability modification by nanosecond laser surface texturing: A review // *Biosurface and Biotribology*. 2022. V. 8. № 2. P. 95–120. <https://doi.org/10.1049/bsb2.12039>
6. *Emelyanenko A.M., Makvandi P., Moradialvand M., Boinovich L.B.* Harnessing extreme wettability: Combating spread of bacterial infections in healthcare // *Surface Innovations*. 2024. <https://doi.org/10.1680/jsuin.24.00048>
7. *Ji X., Sun Y.* Special issue on laser surface engineering for tribology // *Lubricants*. 2024. V. 12. № 3. P. 98. <https://doi.org/10.3390/lubricants12030098>
8. *Piscitelli F., De Palo R., Volpe A.* Enhancing coating adhesion on fibre-reinforced composite by femtosecond laser texturing // *Coatings*. 2023. V. 13. № 5. P. 928. <https://doi.org/10.3390/coatings13050928>
9. *Stepanovska J., Matejka R., Rosina J., Bacakova L., Kolarova H.* Treatments for enhancing the biocompatibility of titanium implants // *Biomedical Papers of the Medical Faculty of Palacky University in Olomouc*. 2020. V. 164. № 1. P. 54–63. <https://doi.org/10.5507/bp.2019.062>
10. *Michaljaníčová I., Šlepička P., Kasálková N. S., Sajdl P., Švorčík V.* Plasma and laser treatment of PMP for biocompatibility improvement // *Vacuum*. 2014. V. 107. P. 184–190. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.01.023>

11. Rosenthal V.D., Yin R., Lu Y., Rodrigues C., Myatra S.N., Kharbanda M., Jin, Z. The impact of health-care-associated infections on mortality in ICU: a prospective study in Asia, Africa, Eastern Europe, Latin America, and the Middle East // *Am. J. Infect. Control*. 2023. V. 51. P. 675–682.
<https://doi.org/10.1016/j.ajic.2022.08.024>
12. Shulakova N.I., Tutelyan A.V., Maleev V.V., Akimkin V.G. Risks of HAIs: problems and pitfalls // *Health Risk Anal.* 2023. 2023. P. 104–114.
<https://doi.org/10.21668/health.risk/2023.2.10.eng>
13. Скачкова Т.С., Замятин М.Н., Орлова О.А., Юмцунова Н.А., Лашенкова Н.Н., Фомина В.С., Гусаров В.Г., Шеленков А.А., Михайлова Ю.В., Головешкина Е.Н., Акимкин В.Г. Мониторинг метициллинрезистентных штаммов стафилококка в многопрофильном стационаре Москвы с помощью молекулярно-биологических методов // *Эпидемиол. и Вакцинопроф.* 2021. Т. 20. С. 44–50.
<https://doi.org/10.31631/2073-3046-2021-20-1-44-50>
14. Suksatan W., Jasim S.A., Widjaja G., Jalil A.T., Chupradit S., Ansari M.J., Mustafa Y.F., Hammoodi H.A., Mohammadi M.J. Assessment effects and risk of nosocomial infection and needle sticks injuries among patients and health care workers // *Toxicology Reports*. 2022. V. 9. P. 284–292.
<https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2022.02.013>
15. Nimer N. A. Nosocomial infection and antibiotic-resistant threat in the middle east // *Infection and Drug Resistance*. 2022. V. 15. P. 631–639.
<https://doi.org/10.2147/IDR.S351755>
16. Du Q., Zhang D., Hu W., Li X., Xia Q., Wen T., Jia H. Nosocomial infection of COVID-19: A new challenge for healthcare professionals // *International Journal of Molecular Medicine*. 2021. V. 47. № 4. P. 1–1.
<https://doi.org/10.3892/ijmm.2021.4864>
17. World Health Organization. The burden of health care-associated infection worldwide // *World Health Organization*. 2010.
18. Tackling the coronavirus (COVID-19): Contributing to a global effort. <https://www.oecd-ilibrary.org/sites/4af33743-en/index.html?itemId=/content/component/4af33743-en> (accessed on June 15, 2024)
19. Ananda T., Modi A., Chakraborty I., Managuli V., Mukhopadhyay C., Mazumder N. Nosocomial infections and role of nanotechnology // *Bioengineering*. 2022. V. 9. № 2. P. 51.
<https://doi.org/10.3390/bioengineering9020051>
20. Saha M., Sarkar A. Review on Multiple Facets of Drug Resistance: A Rising Challenge in the 21st Century // *J. Xenobiot.* 2021. V. 11. P. 197–214.
<https://doi.org/10.3390/jox11040013>
21. Zhen X., Lundborg C.S., Sun X., Hu X., Dong H. Economic burden of antibiotic resistance in ESKAPE organisms: a systematic review // *Antimicrob. Resist. Infect. Control*. 2019. V. 8. P. 137.
<https://doi.org/10.1186/s13756-019-0590-7>
22. Gold K., Slay B., Knackstedt M., Gaharwar A.K. Antimicrobial activity of metal and metal-oxide based nanoparticles // *Advanced Therapeutics*. 2018. V. 1. № 3. P. 1700033.
<https://doi.org/10.1002/adtp.201700033>
23. Hobman J.L., Crossman L.C. Bacterial antimicrobial metal ion resistance // *Journal of Medical Microbiology*. 2015. V. 64. № 5. P. 471–497.
<https://doi.org/10.1099/jmm.0.023036-0>
24. Liu J., Zhang Y., Ren X., Chen Q. Nano-modified titanium implant materials: a way toward improved antibacterial properties // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2020. V. 8. P. 576969.
<https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.576969>
25. Psomas G. Copper (II) and zinc (II) coordination compounds of non-steroidal anti-inflammatory drugs: Structural features and antioxidant activity // *Coordination Chemistry Reviews*. 2020. V. 412. P. 213259.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213259>
26. Emelyanenko A.M., Kaminsky V.V., Pytskii I.S., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Chulkova E.V., Shiryayev A.A., Aleshkin A.V., Boinovich L.B. Antimicrobial activity and degradation of superhydrophobic magnesium substrates in bacterial media // *Metals*. 2021. V. 11. № 7. P. 1100.
<https://doi.org/10.3390/met11071100>
27. de Romaña D.L., Olivares M., Uauy R., Araya M. Risks and benefits of copper in light of new insights of copper homeostasis // *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. 2011. V. 25. № 1. P. 3–13.
<https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2010.11.004>
28. Turnlund J.R., Keyes W.R., Kim S.K., Domek J.M. Long-term high copper intake: effects on indexes of copper status, antioxidant status, and immune function in young men // *The American Journal of Clinical Nutrition*. 2004. V. 79. № 6. P. 1037–1044.
<https://doi.org/10.1093/ajcn/79.6.1037>
29. Pelgrom S.M.G.J., Lock R.A.C., Balm P.H.M., Bonga S.W. Integrated physiological response of *tilapia*, *oreochromis mossambicus*, to sublethal copper exposure // *Aquatic Toxicology*. 1995. V. 32. № 4. P. 303–320.
[https://doi.org/10.1016/0166-445X\(95\)00004-N](https://doi.org/10.1016/0166-445X(95)00004-N)
30. Boinovich L.B., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Chulkova E.V., Shiryayev A.A., Emelyanenko A.M. Pulsed laser induced triple layer copper oxide structure for durable polyfunctionality of superhydrophobic coatings // *Advanced Materials Interfaces*. 2018. V. 5. № 21. P. 1801099.
<https://doi.org/10.1002/admi.201801099>
31. ISO 25178. Geometrical Product Specifications (GPS) – Surface Texture: Area - Part 2: Terms, Definitions and Surface Texture Parameters. International Organisation for Standardization. Geneva. 2012.
32. Kuzina E.A., Omran F.S., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. On the Significance of Selecting Hydrophobization Conditions for Obtaining Stable Superhydrophobic Coatings // *Colloid J.* 2023. V. 85. P. 59–65.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X22600567>
33. ASTM F735-17 Standard Test Method for Abrasion Resistance of Transparent Plastics and Coatings Using

- the Oscillating Sand Method; ASTM International: West Conshohocken, PA. USA. 2017.
34. *Guenther K.H., Kaminski L.R.* Abrasion testing of vacuum coated plastic lenses // *Ophthalmic Optics*. SPIE, 1986. V. 601. P. 69–75.
35. *Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М.* Автоматизированная установка для измерения поверхностного натяжения жидкостей и краевых углов смачивания // *Приборы и техника эксперимента*. 2002. № 2. С. 167.
36. *Agafonova M.N., Kazakova R.R., Lubina A.P., Zeldi M.I., Nikitina E.V., Balakin K.V., Shtyrlin Y.G.* Antibacterial activity profile of miramistin in in vitro and in vivo models // *Microbial Pathogenesis*. 2020. V. 142. P. 104072. <https://doi.org/10.1016/j.micpath.2020.104072>

MODIFICATION OF SUPERHYDROPHILIC SURFACES WITH ANTIBACTERIAL PROPERTIES TO ENHANCE THEIR RESISTANCE TO FIBER CONTAMINATION DURING SANITARY TREATMENT

F. S. Omran, V. V. Kaminsky

Superhydrophilic copper surfaces with hierarchical textures have demonstrated high effectiveness in combating healthcare-associated infections (HAIs). However, a key drawback of these surfaces is their susceptibility to mechanical contamination by fibrous materials during sanitary treatment. This study proposes a method for laser modification of superhydrophilic copper surfaces to enhance resistance to fiber contamination during sanitary processing. The modified surfaces retain superhydrophilicity and exhibit superhydrophobic properties upon the application of a hydrophobic agent. Additionally, the proposed modification method improves the resistance of the hierarchical texture to abrasive wear while maintaining high bactericidal properties. The results suggest that these modified textured copper materials can be utilized as bactericidal touch surfaces to combat HAIs in medical facilities.

Keywords: antibacterial surfaces, laser surface modification, nanoparticles, extreme wettability

Приложение

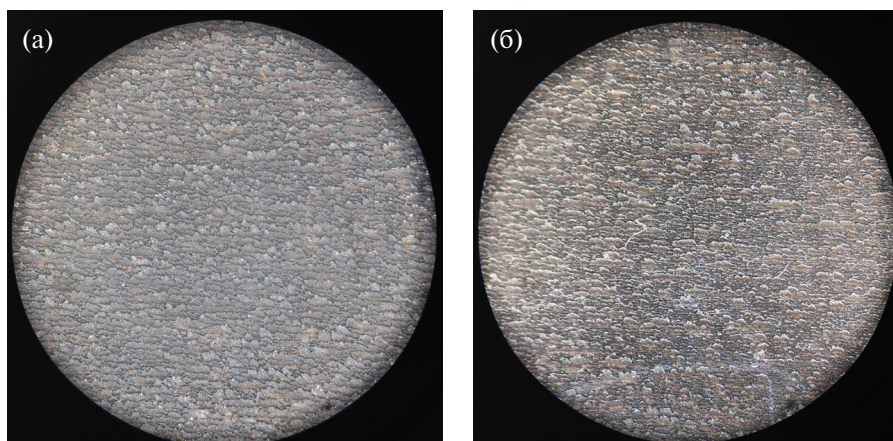


Рис. П1. Снимки в оптический микроскоп текстурированного режимом Cu20 образца: а – чистого, б – после предварительного теста на зацепление.

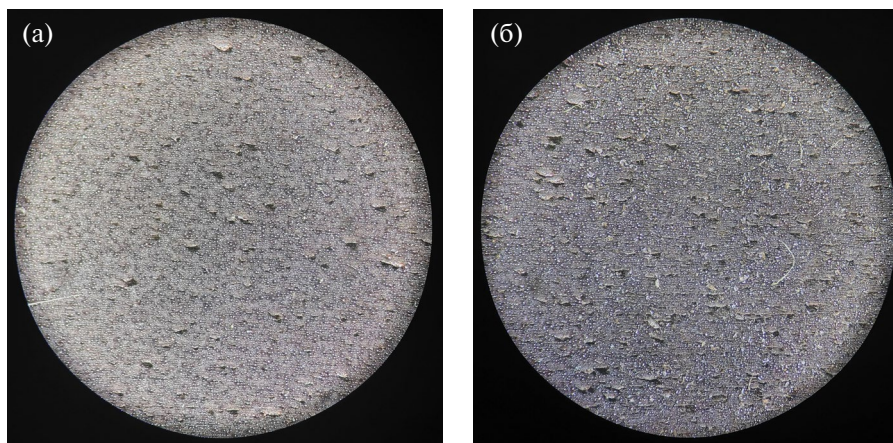


Рис. П2. Снимки в оптический микроскоп текстурированного образца, дополнительно обработанного режимом 1: а – чистого, б – после предварительного теста на зацепление.

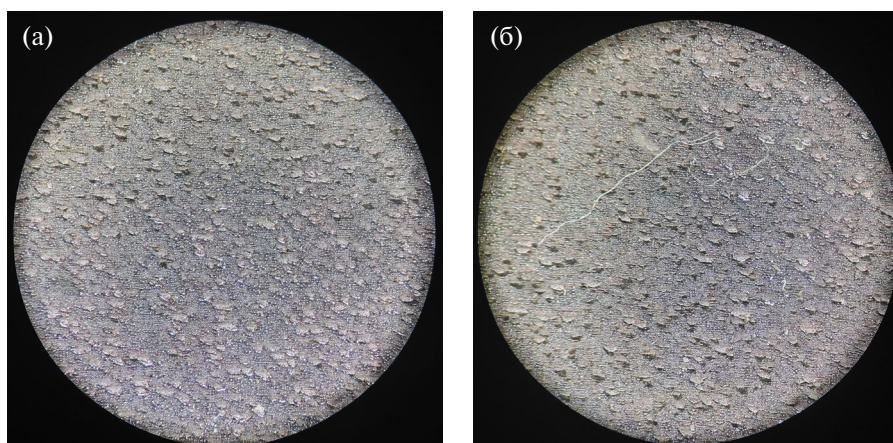


Рис. П3. Снимки в оптический микроскоп текстурированного образца, дополнительно обработанного режимом 1А: а – чистого, б – после предварительного теста на зацепление.

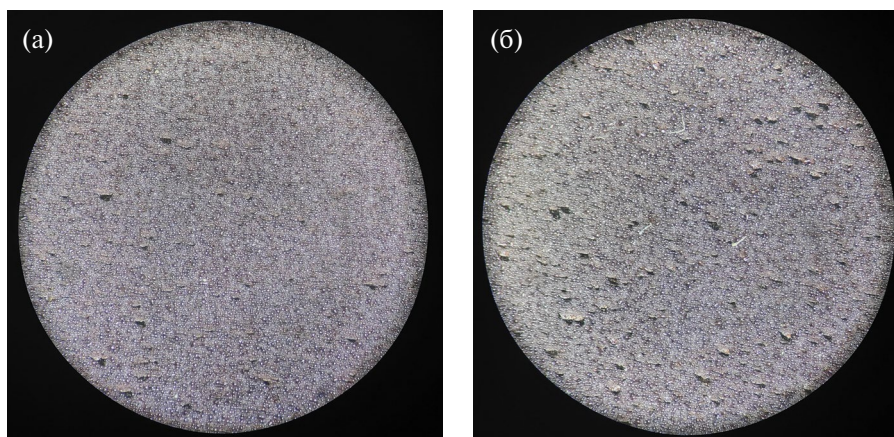


Рис. П4. Снимки в оптический микроскоп текстурированного образца, дополнительно обработанного режимом 2: а – чистого, б – после предварительного теста на зацепление.

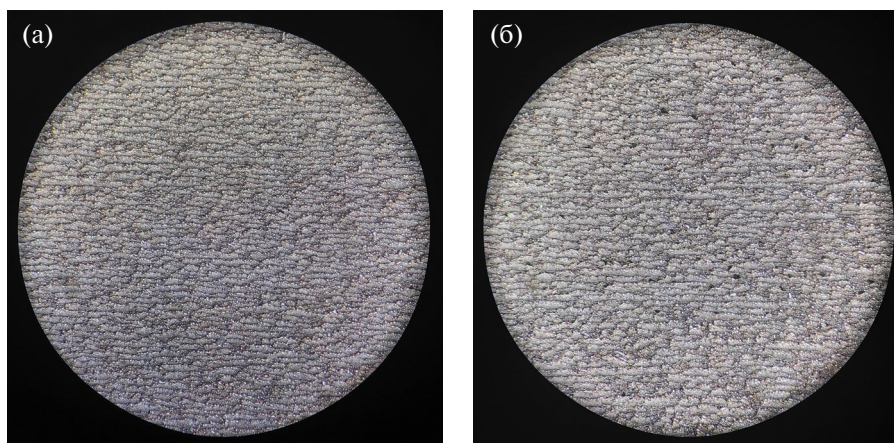


Рис. П5. Снимки в оптический микроскоп текстурированного образца, дополнительно обработанного режимом 2А: а – чистого, б – после предварительного теста на зацепление.

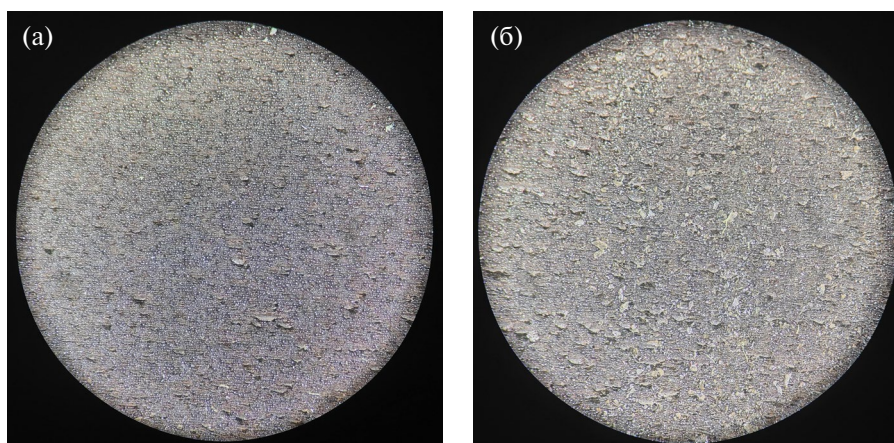


Рис. П6. Снимки в оптический микроскоп текстурированного образца, дополнительно обработанного режимом 3: а – чистого, б – после предварительного теста на зацепление.