

УДК 685.314.33

## ВЛИЯНИЕ МАГНЕТРОННОГО И ТЕРМИЧЕСКОГО НАНЕСЕНИЯ МЕТАЛЛОВ НА ФТОРПОЛИМЕРЫ

В.А. Таганова, В.С. Гринёв, А.М. Захаревич, А.И. Шумилин, С.Я. Пичхидзе

Представлены результаты разработки методики повышения адгезионных свойств фторполимера фторлона-4 с помощью метода магнетронного напыления алюминия.

*Ключевые слова:* адгезия; магнетронное напыление; фторполимер.

## THE INFLUENCE OF MAGNETRON AND THERMAL DEPOSITION OF METALS ON FLUOROPOLYMERS

V.A. Taganova, V.S. Grinev, A.M. Zakharevich, A.I. Shumilin, S.Ya. Pichhidze

This paper presents the results of the development of techniques improve the adhesive properties of the fluoropolymer Ftorlon-4 using the method of magnetron sputtering of aluminum.

*Keywords:* adhesion; magnetron sputtering; fluoropolymer.

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) – базовый фторполимер, который широко применяется в медицине [1, 2]. Фторлон-4 – синтетическое волокно, полученное сополимеризацией тетрафторэтилена (ТФЭ) и винилидендифторида (ВДФ). Фторлон-4 имеет высокую термостабильность, однако его применение ограничивается низкой адгезией к большинству материалов. Известно множество методов модификации поверхности фторполимеров (химические и физические: тепловое, радиационное и др.) с целью повышения адгезионных характеристик [3–6].

Цель настоящего исследования – повышение адгезионной прочности фторлона-4 при его сополимеризации с фторсодержащей резиной 420-264В/5 на основе СКФ-264/8 перекисной вулканизации и изучение причин её увеличения.

Магнетронное нанесение алюминия проводили с помощью системы магнетронного распыления на основе вакуумного универсального поста ВУП-4 в среде ионизирующего газа – аргона. Распыление алюминия проводили при давлении порядка 10.7 Па, разность потенциалов между катодом и анодом 600 В, скорость роста пленки металла 1.66 nm/s [7, 8].

ИК-спектры многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) снимали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 (рисунок 1). Поскольку фторлон-4 является сополимером

ТФЭ и ВДФ, в ИК-спектре, следует ожидать суперпозиции колебаний, характерных для ПТФЭ и ПВДФ.

Исследование морфологии образцов фторлона-4 проводили с использованием аналитического комплекса на базе растрового электронного микроскопа (РЭМ) высокого разрешения SEM Mira II LMU с системой энергодисперсионного анализа EDX INCA ENERGY 350 (рисунок 2).

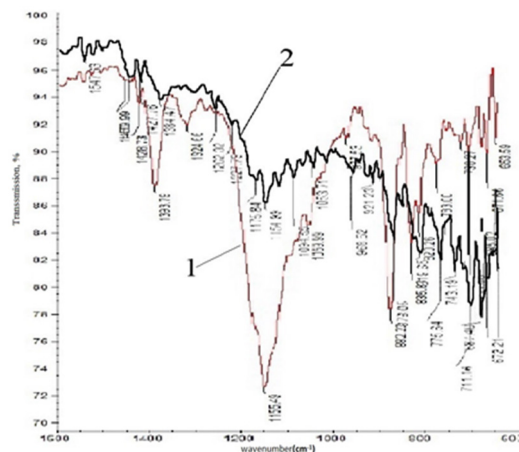


Рисунок 1 – ИК-спектры МНПВО исследованных образцов:  
1 – фторлон-4, 2 – фторлон-4 с магнетронным нанесением алюминия

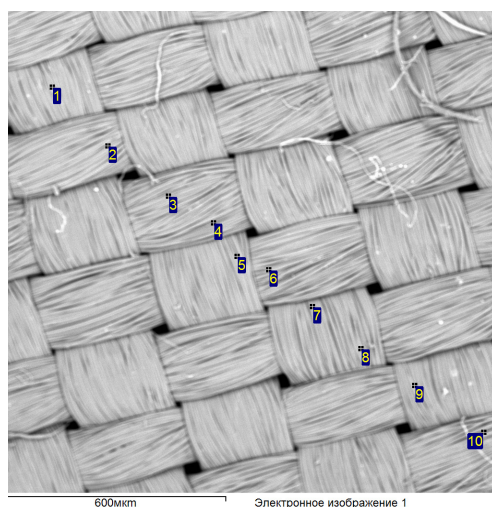


Рисунок 2 – Морфология образца фторлона-4 с нанесенным алюминием

В качестве объектов исследования использовали фторсодержащую резину 420-264В/5 на основе СКФ-264В/5 и ткань фторлон-4. Для оценки прочности адгезионного взаимодействия определяли усилие разделения слоев резины 420-264В/5 и фторлона-4 [9–11].

В ИК-спектре образца фторлона-4 с напылением алюминия наблюдалось практически полное исчезновение полос поглощения при 1324.66, 1336.01 и, особенно, 1393.79  $\text{cm}^{-1}$ , которые обусловлены, главным образом, колебаниями метиленовых групп.

Отсутствие данных колебаний можно объяснить происходящими процессами дегидрофторирования, однако ожидаемого увеличения поглощения в области валентных колебаний двойных связей  $\text{C}=\text{C}$  не происходит, что, тем не менее, может говорить лишь о том, что двойные связи не локализируются на поверхности, и, следовательно, не могут быть зарегистрированы методом МНПВО ИК-спектроскопии, что было обнаружено на модифицированных мембранах ПВДФ [12]. В контрольном образце фторлона-4 наблюдались характеристичные для ПТФЭ полосы поглощения антисимметричных колебаний звеньев  $\text{CF}_2$  при 1155.49  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_2)$ ), симметричных колебаний в виде слабо разрешённого плеча при 1215.56  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_2)$ ) [13].

В результате магнетронного нанесения алюминия, по-видимому, образуется фаза фторида алюминия, поскольку в спектре фторлона-4 после магнетронного распыления алюминия отчетливо проявляется полоса, соответствующая валентным колебаниям  $\nu(\text{Al}-\text{F})$  при 663.34  $\text{cm}^{-1}$ . Также в спектре отмечалось появление полос поглощения

Таблица 1 – Элементный состав поверхности фторлона-4, мас. %

Спектр	C	F	Al	Итого
1	34.02	62.47	3.50	100.00
2	31.95	60.42	7.63	100.00
3	37.40	60.47	2.13	100.00
4	31.17	64.27	4.56	100.00
5	34.59	62.67	2.74	100.00
6	36.53	61.60	1.87	100.00
7	38.23	60.47	1.30	100.00
8	36.97	62.18	0.85	100.00
9	39.40	60.60	-	100.00
10	34.85	65.15	-	100.00
Среднее	35.51	62.03	3.07	
Максимум	39.40	65.15	7.63	
Минимум	31.17	60.42	0.85	

при 976.16, 860.25, 776.27, 765.25, 744.13  $\text{cm}^{-1}$ . Согласно литературным данным [14], в ИК-спектрах аморфной фазы  $\text{AlF}_3$  максимумы полос поглощения располагаются в интервале 655–750  $\text{cm}^{-1}$ , а деконволюция широкой полосы позволяет дифференцировать максимумы поглощения при 666, 743, 860 и 977  $\text{cm}^{-1}$ , что позволяет нам судить о наличии аморфной фазы  $\text{AlF}_3$  на поверхности образца обработанного фторлона-4.

Анализируя характер распределения химических элементов, можно сделать вывод, что поверхность фторлона после напыления алюминия формируют, в основном, углерод, алюминий и фтор (таблица 1).

Применение метода модификации поверхности фторлона-4 нанесением алюминия магнетронным напылением приводит к дефторированию фторполимера, что должно способствовать повышению его адгезионных свойств. Для подтверждения гипотезы были проведены испытания по определению прочности связи фторсодержащей резины 420-264В/5 на основе фторэластомера СКФ-264В/5 и ткани фторлон-4 (таблица 2). Наиболее прочная связь была обнаружена после модификации поверхности фторлона-4 нанесением тонкой пленки алюминия магнетронным напылением. Именно поэтому можно связать модификацию поверхности ткани фторлона-4 после нанесения алюминия магнетронным напылением с ее химическим видоизменением.

Таблица 2 – Прочность связи при расслоении “резина – фторлон-4”

№	Резина 420-264В/5	Прочность при расслоении, Н/см	
		Ткань фторлон-4	
		немодифицированная	модифицированная алюминием
1	исходная	-	2,1
2	+ алюминий (магнетрон)	2,2	3,8

Примечание: “-” – значение прочности при расслоении менее 1 Н/см.

Одним из важных положений химизма процесса является образование фторида алюминия  $AlF_3$ , который обнаруживается методами ИК-спектроскопии и РФА. Для прослеживания аналогий нами проводился термолит порошков фторсодержащих аналогов ПТФЭ в присутствии Al и по-

следующая идентификация продуктов разложения методом РФА (рисунок 3). Анализ представленных дифрактограмм указывает на возможность дефторирования полимеров при термолитзе и образование  $AlF_3$ , что косвенно свидетельствует о снижении их химической инертности [15].

Для подтверждения сделанных заключений по химической модификации поверхности фторлона-4 провели аналогичное магнетронное нанесение алюминия на поверхность фторсодержащей резины на основе СКФ-264В/5, представляющего собой тетраполимер винилиденфторида, тетрафторэтилена, гексафторпропилена и функционального бромсодержащего мономера с содержанием фтора 70 % (мас.).

Использование фторсодержащей резины в конструкциях искусственных клапанов сердца и клапансодержащих сосудов востребовано ввиду ее бионертности, а также способности к сополимеризации с фторполимерами. Поэтому резину на основе

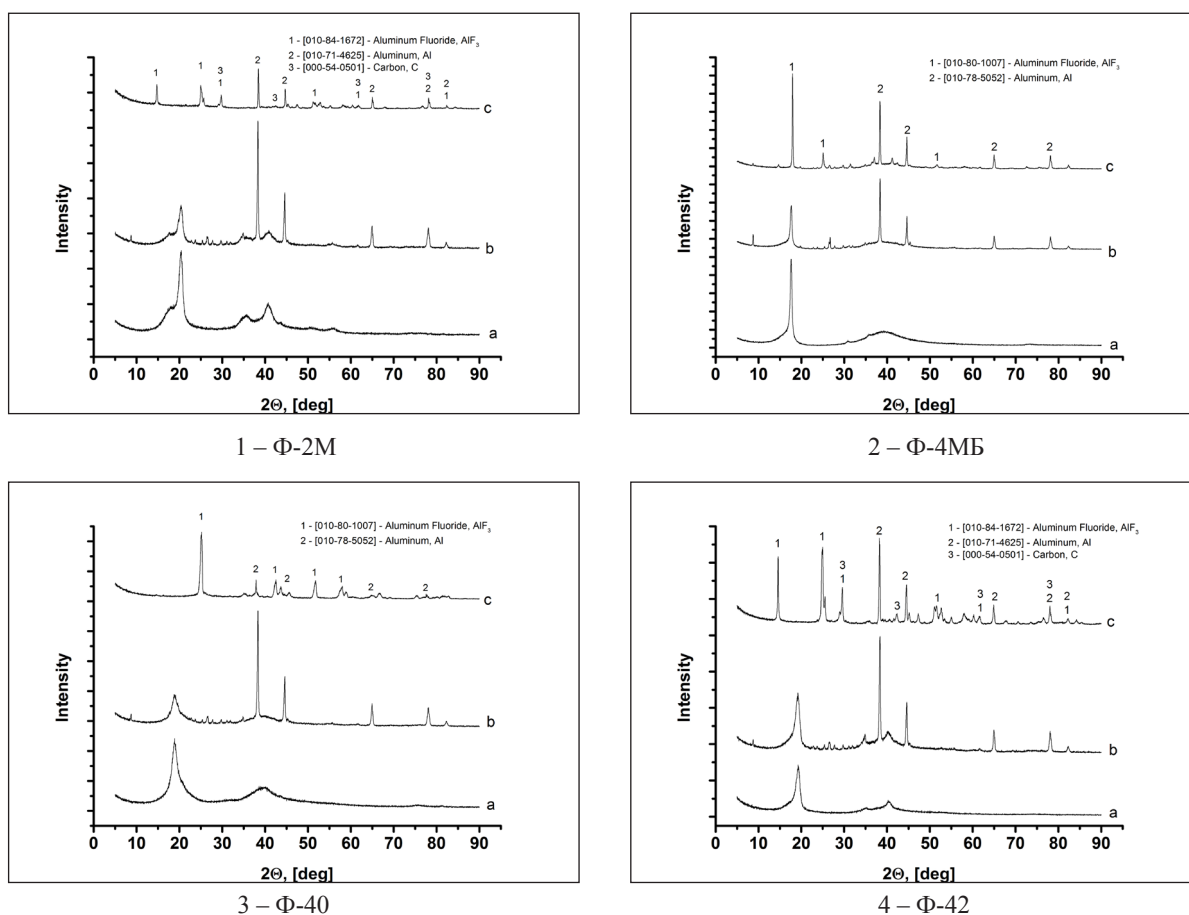


Рисунок 3 – Дифрактограммы исходных полимеров (а), смеси с Al (б) и продуктов термолитза при 400 °С (в), где 1 – Ф-2М, 2 – Ф-4МБ, 3 – Ф-40, 4 – Ф-42

СКФ-264В/5 апробировали как модельный образец для оценки адгезионных свойств фторлона-4.

Показано возрастание прочности адгезии при расслоении примерно в два раза с помощью дополнительной обработки фторлона-4 магнетронным нанесением алюминия. Увеличение прочности адгезии связано с дефторированием поверхности полимера и снижением его инертности при сополимеризации с фторсодержащей резиной перекисной вулканизации.

#### Литература

1. Аракелян А.Г. Современные шовные материалы или как врачу оперирующей специальности сделать оптимальный выбор шовного материала / А.Г. Аракелян, С.А. Пак, С.А. Тетера. Харьков, 2004. С. 16.
2. Бузник В.М. В кн.: Журнал Российского химического об-ва им. Д.И. Менделеева / В.М. Бузник. 2008. Т. LII. № 3. С. 7.
3. Шумилин А.И. В кн.: Пластические массы / А.И. Шумилин, В.С. Гринёв, Е.Е. Фёдоров, В.А. Таганова, С.В. Телегин, С.Я. Пичхидзе. 2014. № 3–4. С. 35.
4. Шумилин А.И. В кн.: Пластические массы / А.И. Шумилин, А.М. Захаревич, А.А. Скапцов, С.Я. Пичхидзе. 2014. № 5–6. С. 28.
5. Gil'man A.B. In: High Energy Chemistry / A.B. Gil'man. 2003. Vol. 37, No. 1. P. 17.
6. Kravets L.I. In: High Energy Chemistry / L.I. Kravets, S.N. Dmitriev, A.B. Gil'man. 2009. Vol. 43, No. 3. P. 181.
7. Костржицкий А.И. В кн.: Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме / А.И. Костржицкий. М.: Машиностроение, 1991. С. 176.
8. Поут Дж. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / Дж. Поут, К. Ту, Дж. Мейер. М.: Мир, 1982. С. 576.
9. Игнатъева Л.Н. В кн.: Журнал Российского химического об-ва им. Д.И. Менделеева / Л.Н. Игнатъева, В.М. Бузник. 2008. Т. LII. № 3. С. 139.
10. Kobayashi M. Macromolecules / M. Kobayashi, K. Tashiro, H. Tadokoro. 1975. Vol. 8. No. 2. P. 158.
11. ГОСТ 6768–75. Резина и прорезиненная ткань. Метод определения прочности связи между слоями при расслоении. М.: ИПК изд-во стан-ов. 6 с.
12. Haifang W. In: Applied Surface Science. 2006 / W. Haifang, W. Lianjun, S. Xiuyun, L. Jiansheng, Y. Wendun. Vol. 252. P. 8494.
13. Li M. In: Nature Materials / M. Li, H.J. Wondergem, M.-J. Spijkman, K. Asadi, I. Katsouras, P.W.M. Blom, D.M. de Leeuw. 2013. P. 1 (DOI: 10.1038/nmat3577).
14. Gross U. In: J. Phys. Chem. A. 2007. Vol. 111. No. 26. P. 5813.
15. Викулова М.А. Аналогии в термолизе и магнетронном напылении алюминия на фторполимеры / М.А. Викулова, Н.В. Горшков, В.А. Таганова, С.Я. Пичхидзе. Уфа: БашГУ, 2015. С. 73.