

**ВЛИЯНИЕ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ МЕДИ НА МОРФОЛОГИЮ И ХИМИЧЕСКИЙ
СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ ВДФ-ТЕФЭ МЕМБРАН**

А.Д. Бадараев

Научные руководители: доцент, к.ф.-м.н. С.И. Твердохлебов, н.с., к.т.н. Е.Н. Больбасов,

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: burningheart@gmail.com

**INFLUENCE OF MAGNETRON SPUTTERING OF COPPER ON THE MORPHOLOGY
AND CHEMICAL COMPOSITION OF VDF-TeFE MEMBRANES**

A.D. Badaraev

Scientific Supervisors: Associate Professor, PhD. S.I. Tverdokhlebov, PhD. E.N. Bolbasov,

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: burningheart@gmail.com

***Abstract.** Membranes were formed by electrospinning method from vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene copolymer. Membranes has a nonwoven structure and consists of fibers with diameter from 0,2 to 1,6 microns. After plasma treatment, the sample chemical composition surface changed significantly: the concentration of fluorine-containing components decreased by a factor of ~ 9, the modified membrane surface by ~ 28 % began to consist of copper-containing components.*

Введение. Благодаря высокой химической и термической стойкости, наличию пьезоэлектрических свойств механической прочности нетканые мембраны из сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом (ВДФ-ТеФЭ), изготовленные методом электроформования (англ. electrospinning), находят широкое применение в химической, электронной промышленности и медицине. Использование ВДФ-ТеФЭ мембран для регенерации мягких тканей ротовой полости требуют от нее наличия антибактериальных свойств. Перспективным способом придания мембранам антибактериальных свойств является формирование на их поверхности тонких медных покрытий методом магнетронного распыления [1]. По сравнению с другими методами модифицирования (химическое осаждение из газовой фазы, микродуговое оксидирование, термическое вакуумное напыление и т.д.), магнетронное напыление позволяет формировать равномерные тонкие пленки высокой чистоты.

В настоящее время, во многом не исследованы вопросы влияния магнетронного разряда на морфологию и химический состав ВДФ-ТеФЭ мембран. Благодаря высокой чувствительности методы сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволяют исследовать воздействие плазменного модифицирования на структуру и химический состав полимерных мембран. Таким образом целью настоящей работы является изучение влияния магнетронного разряда, возникающего при распылении медной мишени в атмосфере аргона, на морфологию и химический состав поверхности ВДФ-ТеФЭ мембран.

Экспериментальная часть. Полимерные мембраны формировались из 5 % раствора сополимера ВДФ-ТеФЭ (Галополимер, Россия) в ацетоне (Акрос, Россия) на установке электроспиннинга NANON-

01А (MECC CO., Япония). Модифицирование мембран медью проводилось на установке магнетронного напыления на базе Катод-1М в режиме постоянного тока (DC). Морфология поверхности была исследована сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) ESEM Quanta 200 3D (FEI, США). Исследования элементного состава были проведены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на установке ESCALAB™ XI⁺ (ThermoFisher Scientific™, США).

Результаты. На рисунке 1 представлены СЭМ изображения при 1000× и 60000× увеличениях, гистограммы распределения диаметров волокон, РФЭС спектры по уровням атомов углерода (C 1s) и меди (Cu 2p) для исходной (не модифицированной) ВДФ-ТеФЭ мембраны (а) и модифицированной (б).

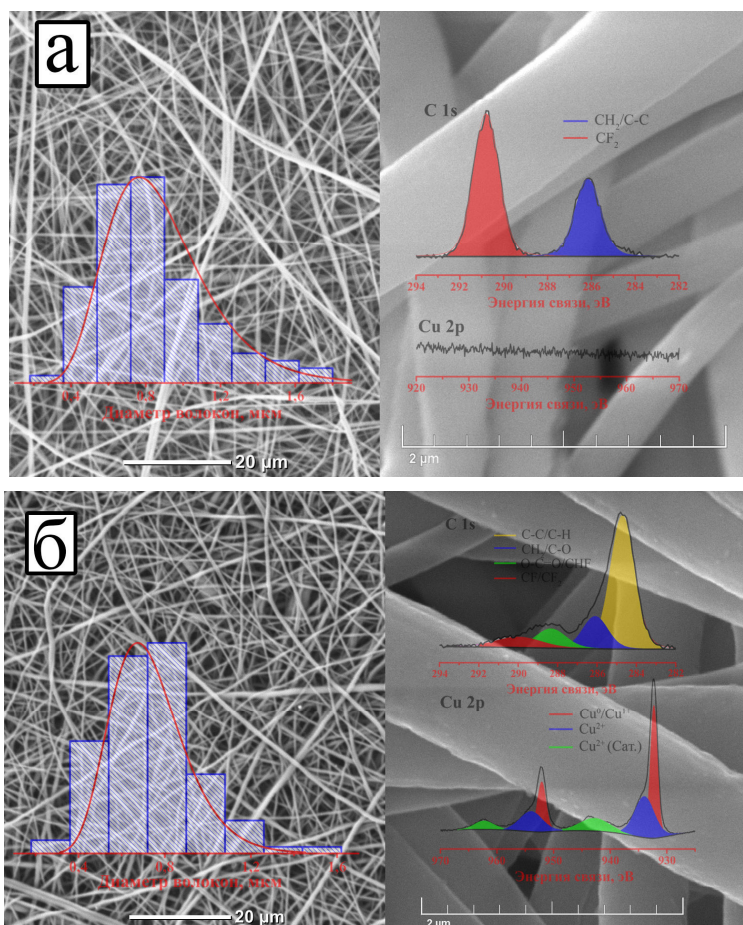


Рис. 1. СЭМ изображения ВДФ-ТеФЭ мембран при 1000× (слева) и 60000× (справа) увеличениях, гистограммы распределения волокон по диаметрам, C 1s, Cu 2p спектры: а – не модифицированная (исходная), б – модифицированная мембраны

Исследуемые мембраны обладают структурой, образованной хаотично переплетающимися между собой полимерными волокнами. Средний диаметр волокон для исходного образца $\sim 0,76 \pm 0,31$ мкм, для модифицированного $\sim 0,67 \pm 0,23$ мкм. Плазменное модифицирование поверхности достоверно не влияет на значение среднего диаметра волокон, что свидетельствует о сохранении структуры и морфологии мембран, в процессе формирования покрытия. На C 1s спектре исходной мембраны наблюдаются два пика с максимумами 290,9 эВ и 286,2 эВ. Эти пики свидетельствуют о наличии CF_2 и CH_2 связей, соответственно [2]. Атомное соотношение F/C $\approx 1,46$ типично для ВДФ-ТеФЭ сополимера. На Cu 2p

спектре исходной мембраны не наблюдалось медьсодержащих компонент. После модифицирования мембраны в течении 30 с, в Cu 2p спектре стали наблюдаться рефлексы, соответствующие валентным состояниям меди: Cu^0 , Cu^{1+} и Cu^{2+} . Такие состояния характеризуют наличие следующих химических связей: Cu, Cu_2O , CuO, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [3]. Образование таких компонент, объясняется поверхностной активацией полимера, что приводит к активному поглощению кислорода из атмосферы. На C 1s спектре модифицированной мембраны наблюдаются два рефлекса с максимумами 288,7 эВ и 284,6 эВ, которые свидетельствуют об образовании связей: O-C=O/CHF [4, 5] и C-H/C-C [4, 5], соответственно. Возникновение таких связей объясняется процессом дегидрофлуоринации поверхности волокон, после которого на не занятые химические связи могут присоединяться свободные атомы: -H-, -F- и O_2 из атмосферы [6].

Заключение. Плазменное модифицирование существенно изменяет химический состав поверхности ВДФ-ТеФЭ мембран: образуются медь, кислород, новые химические связи между кислородом и медью, кислородом и углеродом. При этом, модифицирование не влияет на морфологию и структуру поверхности, о чем свидетельствует отсутствие достоверных изменений среднего диаметра волокон, формирующих мембрану после модифицирования. Таким образом, показана возможность модифицирования, методом магнетронного напыления, ВДФ-ТеФЭ мембраны без нарушения ее поверхностной структуры и изменением химического состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Badaraev A.D., Konjaeva A., Krikova S.A., Shesterikov E.V., Bolbasov E.N., Nemoykina A.L., Bouznik V.M., Stankevich K.S., Zhukov Y.M., Mishin I.P., Varakuta E.Y., Tverdokhlebov S.I. Piezoelectric polymer membranes with thin antibacterial coating for the regeneration of oral mucosa // Appl. Surf. Sci.– 2020.– V. 504.– P. 144068.
2. Chen Y., Liu D., Deng Q., He X., Wang X. Atom transfer radical polymerization directly from poly(vinylidene fluoride): Surface and antifouling properties // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.– 2006.– V. 44, № 11.– P. 3434–3443.
3. Platzman I., Brener R., Haick H., Tannenbaum R. Oxidation of Polycrystalline Copper Thin Films at Ambient Conditions // J. Phys. Chem. C.– 2008.– V. 112, № 4.– P. 1101–1108.
4. Zhu Y., Zhang F., Wang D., Pei X.F., Zhang W., Jin J. A novel zwitterionic polyelectrolyte grafted PVDF membrane for thoroughly separating oil from water with ultrahigh efficiency // J. Mater. Chem. A.– 2013.– V. 1, № 18.– P. 5758-5765.
5. Vandencastele N., Reniers F. Plasma-modified polymer surfaces: Characterization using XPS // J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.– 2010.– V. 178–179.– P. 394–408.
6. Duca M.D., Plosceanu C.L., Pop T. Surface modifications of polyvinylidene fluoride (PVDF) under rf Ar plasma // Polym. Degrad. Stab.– 1998.– V. 61, № 1.– P. 65–72.