

**ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ И ТЕКСТИЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИЭФИРА
С ТИТАНОВЫМ ПОКРЫТИЕМ***

**POLYMER FILM AND TEXTILE MATERIALS
BASED ON POLYPROPYLENE AND POLYESTER
WITH TITANIUM COATING**

Ю.В. ХАРАПУДЬКО, А.Е. КАРНУХОВ, Ю.А. ТИМОШИНА, Э.Ф. ВОЗНЕСЕНСКИЙ, Н.В. ТИХОНОВА
YU.V. KHARAPUDKO, A.E. KARNOUKHOV, YU.A. TIMOSHINA, E.F. VOZNESENSKY, N.V. TIKHONOVA

(Казанский национальный исследовательский технологический университет)

(Kazan National Research Technology University)

E-mail: y.kharapudko@danaflex.ru

Металлические покрытия широко используются для функционализации полимерных пленочных и синтетических текстильных материалов. Металлизированные пленочные и текстильные материалы, обладающие электропроводящими свойствами, востребованы в качестве материалов для изделий с экранирующими свойствами. Работа посвящена исследованию свойств металлических покрытий из титана на полимерных пленочных и текстильных материалах. Металлизация проводилась методом магнетронного распыления на установке для нанесения тонких металлических покрытий. Подтверждены и сопоставлены теоретические и практически полученные значения толщины, оптической плотности и электрического сопротивления металлического покрытия, определена площадь равномерного распределения металлического покрытия на полимерной подложке, исследована адгезия полимерных подложек к металлическому покрытию. Установлено, что пленочные и текстильные материалы на основе полипропилена имеют низкую адгезию к металлическому покрытию, нанесенному методом магнетронного распыления. Для увеличения адгезионных свойств полимерных материалов на основе полиолефинов рекомендуется перед металлизацией применение предварительной подготовки поверхности, в том числе с применением плазменных технологий.

Metallic coatings are widely used for the functionalization of polymeric film and synthetic textile materials. Metallized film and textile materials with electrically conductive properties are in demand as materials for products with shielding properties. The work is devoted to the study of the properties of titanium metal coatings on polymer film and textile materials. Metallization was carried out by the method of magnetron sputtering on an installation for applying thin metal coatings. The theoretical and practical values of the thickness, optical density, and electrical resistance of the metal coating have been confirmed and compared, the area of uniform distribution of the metal coating on the polymer substrate has been determined, and the adhesion of polymer substrates to the metal coating has been investigated. It was found that

* Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП "Нанотехнологии и наноматериалы" ФГБОУ ВО "КНИТУ".

film and textile materials based on polypropylene have low adhesion to a metal coating applied by magnetron sputtering. To increase the adhesive properties of polymeric materials based on polyolefins, it is recommended to use preliminary surface preparation before metallization, including the use of plasma technologies.

Ключевые слова: полимерный материал, текстиль, пленки, металлическое покрытие, магнетронное распыление, титан, адгезия.

Keywords: polymeric material, textiles, films, metal coating, magnetron sputtering, titanium, adhesion.

Полимерные пленочные и текстильные материалы с электропроводящим металлическим покрытием широко востребованы в качестве средств защиты. Подобные текстильные материалы благодаря своей гибкости и экранирующим свойствам являются перспективными материалами для защиты оборудования от электромагнитного излучения. Из-за сложной пористой структуры технически сложно придать текстильному материалу высокую и стабильную электропроводность, особенно в случае растяжимого текстиля [1].

Сходные по химическому составу, но совершенно иные по строению полимерные подложки в виде пленок с функциональным металлизированным слоем имеют широкое применение при производстве гибкой упаковки для пищевой промышленности. Металлизированные пленочные материалы используются в качестве барьерного слоя, являясь современным аналогом фольги, подходящим к тому же для вторич-

ной переработки. Рассматриваемые виды полимерных материалов востребованы в индустрии и повсеместно используются в качестве подложек для нанесения металлических покрытий. Однако плохая адгезия металлического слоя к полимерному материалу является серьезной проблемой, которая рассматривается в ряде работ [2...4]. Тем не менее, на сегодняшний день значительное количество работ посвящено различным методам улучшения адгезии металла к полимерной подложке [5], [6].

В качестве объектов исследования выбраны полимерные пленочные материалы:

- полиэтилентерефталатная (PET) пленка толщиной 12 мкм;
- полипропиленовая (PP) пленка толщиной 40 мкм;
- двуосноориентированная полипропиленовая (BOPP) пленка толщиной 20 мкм;
- текстильные ленты на основе полиэфира (PET) и полипропилена (PP), характеристики которых представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

№ п/п	Волокнистый состав	Ширина, мм	Линейная плотность, г/м
1	Полиэфир (PET) 100 %	25	25
3	Полипропилен (PP) 100 %	50	26,4

Металлизация материалов осуществлялась в модульной плазменной установке для нанесения тонких металлических покрытий, расположенной на базе ресурсного центра ООО "Ферри Ват" [7].

Установка позволяет производить магнетронное распыление металлов при следующих параметрах: остаточное давление 3×10^{-4} Па, рабочее давление 0,1...1,0 Па.

Блок питания магнетрона позволяет подавать постоянное или импульсное напряжение. В качестве плазмообразующего газа можно использовать: аргон, углекислый газ, кислород, азот и другие функциональные газы. Функциональная схема установки представлена на рис. 1 (модульная плазменная установка для нанесения тонких металлических покрытий).

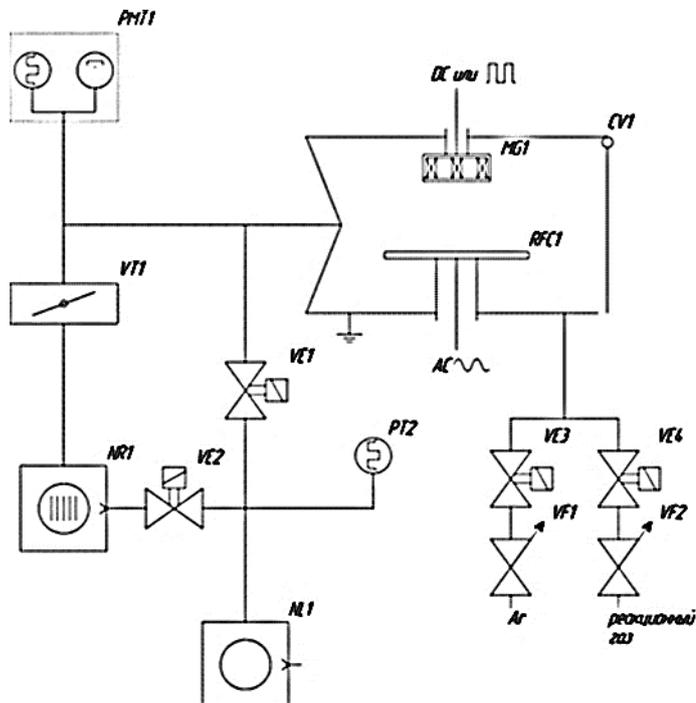


Рис. 1

Установка состоит из вакуумной камеры, в верхней части которой установлена магнетронная распылительная система. Магнетрон подключается к блоку питания, который позволяет генерировать постоянное или импульсное напряжение. В нижней части камеры установлен активный ВЧ-электрод, на который подается синусоидальный сигнал с частотой 13,56 МГц. В качестве пассивного электрода выступает кольцо из медного листа, которое заземлено на камеру.

Вакуумная система состоит из форвакуумного насоса XDS35i (NL1) и высоковакуумного турбомолекулярного насоса ADIXEN ATH 2303M (NR1). Для контроля давления в процессе активации используется широкодиапазонный вакуумный датчик Pfeifer PKR 361 (PMT1).

Система подачи рабочих газов состоит из двух параллельных линий, каждая из ко-

торых состоит из запорного клапана (VE3 и VE4) и регулятора расхода газа (VF1 и VF2) с максимальным расходом 100 нсм³/мин.

Модульность вакуумной установки позволяет проводить процессы очистки и магнетронного напыления как отдельно, так и по очереди, без развакуумирования системы. Вместо заднего и/или бокового фланца можно установить дополнительные модули, например, различные подложкодержатели: планетарный или бипланетарный механизм (для обработки большого количество изделий за один цикл), перематывающее устройство (для обработки тканей или нитей).

Методом магнетронного распыления на полимерную подложку нанесено металлическое покрытие на основе титана. Основные параметры режима металлизации представлены в табл. 2.

Таблица 2

Рабочее давление в камере (P), Па	Мощность W, кВт	Рабочий газ	Материал мишени	Время распыления τ, с
0,5–0,1	0,15	Ar	Ti	30/600

Продолжительность процесса напыления для полимерных пленок составила 30 с, для текстильных материалов – 600 с. Время

напыления подбиралось исходя из рассчитанной ранее скорости напыления 0,8 нм/с.

Толщина металлизированного слоя T_i на поверхности полимерного материала определена математически с помощью значения электрического сопротивления участка цепи. Согласно ГОСТ 20214–74 [8] измерено электрическое сопротивление металлизированных образцов с геометриче-

ским размерами 40 мм × 5 мм. Для измерения сопротивления использовались клещи токоизмерительные UT202 с диапазоном измерения сопротивления от 1 Ом до 20 МОм. В табл. 3 представлены средние значения электрического сопротивления металлизированных образцов.

Таблица 3

Наименование объекта	Электрическое сопротивление металлического покрытия R, Ом
Полиэтилентерефталатная (PET) пленка с титановым покрытием	295
Полипропиленовая (PP) пленка с титановым покрытием	335
Двуосноориентированная полипропиленовая (BOPP) пленка с титановым покрытием	250
Текстильная лента на основе полиэфира (PET) с титановым покрытием	$> 20 \times 10^6$
Текстильная лента на основе полипропилена (PP) с титановым покрытием	$> 20 \times 10^6$

Значение электрического сопротивления текстильных металлизированных лент находится вне пределов измерения используемого омметра. Высокое сопротивление металлического покрытия лент вероятно связано с обрывом контакта в месте пересечения нитей основы и утка.

На основе значений электрического сопротивления покрытия рассчитана теоретическая толщина металлизированного слоя

на полимерных пленках по формуле $\tau = \rho \frac{l}{d \cdot R}$, где τ – толщина металлического покрытия; ρ удельное сопротивление материала; l – расстояние между электродами; d – ширина измеряемого образца; R – измеренное сопротивление образца. Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

Наименование объекта	Толщина металлического покрытия τ , нм
Полиэтилентерефталатная (PET) пленка с титановым покрытием	22,7
Полипропиленовая (PP) пленка с титановым покрытием	18,3
Двуосноориентированная полипропиленовая (BOPP) пленка с титановым покрытием	26,8

Толщина металлического покрытия полимерных пленок коррелирует с предположительной скоростью напыления (0,8 нм/с). Исходя из этого можно предположить, что толщина покрытия на текстильных лентах составляет порядка 500 нм.

Равномерность покрытия оценивалась по значениям оптической плотности пленок до и после металлизации. Значения получены с помощью лабораторной установки TESHKON RT120 [9], результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5

Наименование объекта	Оптическая плотность до нанесения металлического покрытия	Оптическая плотность после нанесения металлического покрытия
Полиэтилентерефталатная (PET) пленка с титановым покрытием	0,02	2,07
Полипропиленовая (PP) пленка с титановым покрытием	0,01	2,06
Двуосноориентированная полипропиленовая (BOPP) пленка с титановым покрытием	0,02	2,00

Установлено, что оптическая плотность неоднородна по всей площади металлизированного образца. Среднее значение оптической плотности (табл. 4) указано для центральной части образца, расположенного непосредственно напротив распыляемой мишени. Диаметр распыляемой мишени в модульной установке составляет 89 мм. Из теоретических данных известно, что толщина металлического покрытия однородна дополнительно на угол 30^0 от нормали к

мишени, что составляет для используемой плазменной установки порядка $20...30 \text{ см}^2$ на поверхности образца. В среднем оптическая плотность металлического покрытия от центра к периферии образца снижается на 30 %.

Адгезия металлического слоя к подложке определена согласно ASTM D3359 – 09 [10] с помощью ленты с постоянной липкостью 3М 610. Результаты приведены в табл. 6.

Т а б л и ц а 6

Наименование объекта	Балльная оценка адгезии металлического покрытия к подложке
Полиэтилентерефталатная (PET) пленка с титановым покрытием	4
Полипропиленовая (PP) пленка с титановым покрытием	2
Двуосноориентированная полипропиленовая (BOPP) пленка с титановым покрытием	3
Текстильная лента на основе полиэфира (PET) с титановым покрытием	4
Текстильная лента на основе полипропилена (PP) с титановым покрытием	2

Косвенно адгезию металлического покрытия определяли по степени абразивного повреждения образцов согласно ГОСТ Р ИСО 105-D02–2018 [11]. Для этого на лабораторной установке Rub Tester 2000 SUTHERLAND® [12] выполнены циклические испытания. В качестве абразива использована хлопчатобумажная ткань производства Testfabrics Inc USA. Металлизи-

рованный образец с геометрическими размерами $5 \times 18 \text{ см}$ фиксируется на обрешеченном столике, сверху на материал устанавливается груз массой 1814 г, испытание включает 50 циклов истирания. Износ металлического покрытия фиксировался по изменению оптической плотности, результаты испытаний приведены в табл. 7, изменение цветовой разницы ΔE – в табл. 8.

Т а б л и ц а 7

Наименование объекта	Оптическая плотность после истирания металлического покрытия
Полиэтилентерефталатная (PET) пленка с титановым покрытием	2,01
Полипропиленовая (PP) пленка с титановым покрытием	1,75
Двуосноориентированная полипропиленовая (BOPP) пленка с титановым покрытием	1,71

Т а б л и ц а 8

Наименование объекта	Изменение цветовой разницы ΔE , усл. ед
Текстильная лента на основе полиэфира (PET) с титановым покрытием	3,82
Текстильная лента на основе полипропилена (PP) с титановым покрытием	9,78

В Ы В О Д Ы

В рамках проведенного исследования апробирована методика нанесения металлического титанового покрытия на полимерную пленочную и текстильную подл-

ожку (PET и PP). Подтверждены и сопоставлены теоретические и практически полученные значения толщины, плотности и электрического сопротивления металлического покрытия на пленочном и текстильном материале. Определена площадь рав-

номерного распределения металлического покрытия на полимерной подложке. Исследована адгезия между полимерными подложками и металлическим покрытием. Выявлено, что полимерная пленочная и текстильная подложка на основе полипропилена имеет низкую адгезию к металлическому покрытию, нанесенному методом магнетронного распыления, по сравнению с материалами на основе полиэтилентерефталата. Для увеличения адгезионных свойств полимерной подложки к металлическому покрытию рекомендуется в дальнейших исследованиях применение плазменных методов модификации подготовки поверхности, например, обработку в коронном, высокочастотном емкостном (ВЧЕ) и индукционном (ВЧИ) разрядах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Koprowska J., Ziaja J., Janukiewicz J.* Plasma Metallization Textiles as Shields for Electromagnetic Fields // *Fibres and Textiles in Eastern Europe*. – V. 16, No. 5 (70), 2008. P. 64...66.
2. *Наурызова С.З., Накып А.М., Дауылбек А.А., Ислам Ш.С., Жарасова Ж.М.* Исследование металлизации полиэтилентерефталата, модифицированного пост-плазменной прививкой мономера // *Вестник Технологического университета*. – 2019. Т. 22, № 2. С. 93...96.
3. *Евтеева П.С., Кузько А.Е.* Влияние топологии поверхности полипропиленовой пленки на адгезию алюминия к ней при вакуумной металлизации // *Молодежь и системная модернизация страны*. – 2019. Т. 5. С. 149...153.
4. *Mittal K.L.* Adhesion aspects of metallization of organic polymer surfaces // *Journal of Vacuum Science & Technology*. – V. 13, № 1, 1976. P. 19...25.
5. Patent US 2020/0122439 A United States. Recyclable, easily tearable packaging laminate having a good barrier effect and method for production thereof / *Constantia Pirk GmbH & Co. KG*. Application 27.06.1983; publication 23.04.2020.
6. *Слепцов В.В., Ревенюк Т.В.* Повышение адсорбционной способности поверхности в многослойных структурах интеллектуальных архитектурных пленок // *Инновации и инвестиции*. – 2021, № 2. С. 205...208.
7. ООО Ферри Ват [Электронный ресурс]. URL: <https://ferryvatt.ru/> (дата обращения: 23.09.2021).
8. ГОСТ 20214–74. Пластмассы электропроводящие. Метод определения удельного объемного электрического сопротивления при постоянном напряжении. – М.: Изд-во стандартов, 1992.
9. TECHKON RT120 [Электронный ресурс]. URL: http://www.stoklan.ru/catalog.php?act=show_position&id=897 (дата обращения: 23.09.2021).

10. ASTM D3359–09. Стандартные методы испытания для измерения адгезии методом клейкой ленты. – М.: ASTM International, 2009.

11. ГОСТ Р ИСО 105–D02. Материалы текстильные. Определение устойчивости окраски. Устойчивость окраски к трению. Органические растворители. – М.: Изд-во стандартов, 2018.

12. Rub Tester 2000 SUTHERLAND® [Электронный ресурс]. URL: <https://www.rubtester.com/> (дата обращения: 23.09.2021).

REFERENCES

1. *Koprowska J., Ziaja J., Janukiewicz J.* Plasma Metallization Textiles as Shields for Electromagnetic Fields // *Fibres and Textiles in Eastern Europe*. – V. 16, No. 5 (70), 2008. P. 64...66.
2. *Nauryzova S.Z., Nakyp A.M., Dauylbek A.A., Islam Sh.S., Zharasova Zh.M.* Investigation of the metallization of polyethylene terephthalate modified by post-plasma grafting of the monomer // *Bulletin of the Technological University*. – 2019. V. 22, No. 2. P. 93...96.
3. *Evtееva P.S., Kuzko A.E.* Influence of the topology of the surface of a polypropylene film on the adhesion of aluminum to it during vacuum metallization // *Youth and System Modernization of the Country*. – 2019. V. 5. P. 149...153.
4. *Mittal K.L.* Adhesion aspects of metallization of organic polymer surfaces // *Journal of Vacuum Science & Technology*. – V. 13, No. 1, 1976. P. 19 ... 25.
5. Patent US 2020/0122439 A United States. Recyclable, easily tearable packaging laminate having a good barrier effect and method for production thereof / *Constantia Pirk GmbH & Co. kg*. Application 06/27/1983; publication 04/23/2020.
6. *Slepsov V.V., Revenyuk T.V.* Increasing the adsorption capacity of the surface in multilayer structures of intelligent architectural films // *Innovations and investments*. – 2021, No. 2. P. 205 ... 208.
7. LLC Ferry Wat [Electronic resource]. URL: <https://ferryvatt.ru/> (date of access: 09/23/2021).
8. GOST 20214–74. Electrically conductive plastics. Method for determining the specific volumetric electrical resistance at constant voltage. – М.: Publishing house of standards, 1992.
9. TECHKON RT120 [Electronic resource]. URL: http://www.stoklan.ru/catalog.php?act=show_position&id=897 (accessed 09/23/2021).
10. ASTM D3359-09. Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Method. – М.: ASTM International, 2009.
11. GOST R ISO 105-D02. The materials are technical. Determination of color fastness. Color fastness to friction. organic solvents. – М.: Publishing house of standards, 2018.
12. Rub Tester 2000 SUTHERLAND® [Electronic resource]. URL: <https://www.rubtester.com/> (date of access: 09/23/2021).

Рекомендована кафедрой плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов. Поступила 11.10.21.