



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014140418/13, 07.10.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.10.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 07.10.2014

(45) Опубликовано: 10.11.2015 Бюл. № 31

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: KR 20130092971 A, 21.08.2013;RU
2505402 C2, 27.01.2014;RU 2337003 C1,
27.10.2008;SU 346847 A3, 28.07.1972;RU 2106363
C1, 10.03.1998;RU 2143443 C1, 27.12.1999;US
2003113528 A, 19.06.2003

Адрес для переписки:

105005, Москва, ул. Радио, 17, ФГУП "ВИАМ"

(72) Автор(ы):

Каблов Евгений Николаевич (RU),
Бузник Вячеслав Михайлович (RU),
Юрков Глеб Юрьевич (RU),
Грязнов Владимир Игоревич (RU),
Смутьская Мария Анатольевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное унитарное
предприятие "Всероссийский научно-
исследовательский институт авиационных
материалов" (ФГУП "ВИАМ") (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК С ПОРИСТОЙ ГРАДИЕНТНОЙ СТРУКТУРОЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения полимерных пленок с пористой градиентной структурой и может быть использовано в качестве разделительных мембран, покрытий, электроизоляционных, гидрофобных и защитных материалов для устройств радио- и микроэлектроники, деталей оптических систем, межслойной изоляции, применяемых в области точного приборостроения. Способ включает соединение пакета из листов волокнистого полимерного материала. Пакет формируют из различной формы и размеров листов волокнистого полимерного материала по его периметру. Затем проводят соединение всех

листов волокнистого полимерного материала путем их спекания одновременно при температуре на 10-20°C ниже температуры плавления волокнистого полимерного материала и давлении 50-120 кгс/см². После спекания проводят охлаждение полученной полимерной пленки с пористой градиентной структурой под давлением 50-100 кгс/см² до комнатной температуры при равномерном давлении по всей площади поверхности. Изобретение обеспечивает повышение гидрофобности полимерных пленок путем формирования пористой градиентной структуры с заданными свойствами. 4 з.п. ф-лы, 1 табл., 1 ил., 3 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 567 907** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

B29D 7/01 (2006.01)

C08J 5/22 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2014140418/13, 07.10.2014

(24) Effective date for property rights:
07.10.2014

Priority:

(22) Date of filing: 07.10.2014

(45) Date of publication: 10.11.2015 Bull. № 31

Mail address:

105005, Moskva, ul. Radio, 17, FGUP "VIAM"

(72) Inventor(s):

Kablov Evgenij Nikolaevich (RU),
Buznik Vjacheslav Mikhajlovich (RU),
Jurkov Gleb Jur'evich (RU),
Grjaznov Vladimir Igorevich (RU),
Smul'skaja Marija Anatol'evna (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe
predprijatие "Vserossijskij nauchno-
issledovatel'skij institut aviatsionnykh
materialov" (FGUP "VIAM") (RU)

(54) METHOD FOR PRODUCING POLYMER FILMS WITH POROUS GRADIENT STRUCTURE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention refers to a method for producing polymer films with a porous gradient structure and may be used as separation membranes, coatings, electrical insulation, hydrophobic and protective materials for radio and microelectronic devices, optical system components, a layer insulation applicable in precision instruments industry. The method involves creating a stack of sheets of a fibrous polymeric material. The stack is created of various shapes and sizes of the sheets of the fibrous polymeric material along its perimeter. Thereafter, all the sheets

of the fibrous polymeric material are joined together by simultaneous sintering at a temperature of 10-20°C less than a melting point of the fibrous polymeric material and a pressure of 50-120 kgs/cm². After sintered, the produced polymer film with the porous gradient structure is cooled down at a pressure of 50-100 kgs/cm² to room temperatures at even pressure in the entire surface area.

EFFECT: invention provides the higher hydrophobic behaviour of the polymer films by forming the porous gradient structure with the preset properties.

5 cl, 1 tbl, 1 dwg, 3 ex

Изобретение относится к области получения пленок с градиентной структурой и может быть использовано в качестве разделительных мембран, покрытий, электроизоляционных и защитных материалов для устройств радио- и микроэлектроники, деталей оптических систем, межслойной изоляции в полупроводниковых приборах в области точного приборостроения т.д.

Известен способ получения пористой политетрафторэтиленовой пленки, включающий биаксиальную вытяжку полуспекшегося политетрафторэтиленового материала с последующей термообработкой вытянутого материала при температуре выше плавления политетрафторэтилена, биаксиальную вытяжку пленки осуществляют до увеличения ее площади в 250 раз, причем пористая пленка имеет толщину не более чем 1/20 толщины полуспекшегося политетрафторэтилена (патент РФ №2103283, опубл. 27.01.1998). Недостатками данного способа являются значительная сложность аппаратного оформления, многоэтапность получения непористой пленки из фторопластового порошка, невозможность задавать различную морфологию поверхности в пределах одного изделия.

Также известен способ изготовления пористых мембран, который включает в себя локальное облучение исходной пленки потоками высокоэнергетических квантов излучения, электронов или ионов и последующую обработку травителем. Перед облучением пленку покрывают защитным покрытием в виде пространственно разделенных островков и растягивают. После облучения растягивающие усилия снимают, обработку травителем ведут в две ступени, на первой из которых - при помощи травителя, создающего отверстия в покрытии и не воздействующего на исходную пленку, а на второй ступени - при помощи травителя, создающего отверстия в исходной пленке через отверстия в слое покрытия и не воздействующего на него. Покрытие может быть получено путем нанесения на исходную пленку сплошного слоя, его рассечение на островки посредством воздействия потока высокоэнергетических частиц и последующей обработки травителем, не воздействующим на исходную пленку, но вытравливающим канавки по границам островков, а перед облучением исходной пленки ее дополнительно растягивают (патент РФ №2104759, опубл. 20.02.1998). Недостатками данного способа являются значительная сложность аппаратного оформления и многоэтапность получения конечного изделия.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому результату, принятым за прототип, является способ получения шаблонных градиентных полимерных пленок, который включает в себя нанесение раствора на подложку для образования покрытия, выборочную полимеризацию первой части покрытия для образования нерастворимой полимерной матрицы в растворителе, изъятие основной части растворителя и полимеризацию второй части покрытия, смежной с первой частью. Процесс также может проводиться при использовании УФ-отверждаемого связующего для выборочной полимеризации покрытия УФ-излучением через маску (заявка на патент республики Корея KR20130092971, опубл. 21.08.2013).

К недостаткам этого способа относится высокая сложность аппаратного оформления, многоэтапность процесса формирования пленки, отсутствие возможности использовать нерастворимые полимеры, отсутствие возможности получения пленки с гидрофобными и сверхгидрофобными поверхностями.

Гидрофобность поверхности материала характеризуется показателем краевого угла смачивания поверхности θ° каплей воды, который для смачиваемых поверхностей меньше 90° , а для несмачиваемых - больше него. Супергидрофобными называют материалы, характеризующиеся одновременно тремя свойствами: капля воды образует

на них угол смачивания более 150° , угол скатывания, т.е. угол наклона поверхности к горизонту, при котором капля с диаметром 2-3 мм начинает скатываться, не превышает десятка градусов, и имеет место эффект самоочистки поверхности при контакте с каплями воды.

5 Технической задачей предлагаемого изобретения является повышение гидрофобности полимерной пленки и возможность получения полимерной пленки с регулируемой гидрофобностью поверхности.

Для решения поставленной задачи соединение слоев волокнистого полимерного материала проводят одновременно путем их спекания при температуре на $10-20^\circ\text{C}$ ниже
10 температуры плавления полимерного материала под давлением от $50-120 \text{ кгс/см}^2$ с формированием пакета из различного количества и формы слоев по площади пленки.

Отличием от прототипа также является то, что проводят охлаждение полученной полимерной пленки с пористой градиентной структурой под давлением $50-100 \text{ кгс/см}^2$
15 до комнатной температуры с равномерным давлением по всей площади пресса. В результате этой операции толщину пленки после спекания под давлением получают одинаковой по всей площади пленки.

Еще одним отличием является то, что в качестве исходного сырья для пленки используются листы волокнистого полимерного материала с толщиной волокон $0,01-20$ 50 мкм и плотностью $5 \div 100 \text{ г/м}^2$.

Механизм образования пористой пленки обусловлен переходом полимерных волокон в вязкотекучее состояние в процессе спекания при температуре на $10-20^\circ\text{C}$ ниже температуры плавления, что приводит к сплавлению отдельных волокон друг с другом, в зависимости от длительности выдержки под давлением меняется степень перехода
25 волокна в расплав, что определяет количество и размер пор.

Также отличием является то, что градиент пористой структуры пленки определяется разностью давления по площади заготовки пленки - область максимального давления характеризуются минимальным количеством пор.

Также предлагаемый способ отличается тем, что микрорельеф поверхности пористой
30 пленки зависит от формы и числа листов волокнистого полимерного материала, в результате чего сплавляемые волокна на поверхности пленки образуют различный микрорельеф поверхности пленки. Минимальное число листов в пакете равно четырем, что обусловлено особенностями работы пресса.

Наконец еще одним отличием предложенного способа является то, что в качестве
35 волокнистых полимерных материалов можно применять один из следующих полимерных материалов: полиэфир, полисульфон, полиолефин, фторсодержащие полимерные материалы.

Краткое описание чертежей

Настоящее изобретение поясняется чертежом.

40 На Фиг. 1 приведен вариант компоновки листов нетканого полимерного материала в заготовке для пористой пленки с градиентной структурой, 1 - профиль распределения давления по площади заготовки пленки, 2 и 3 - варианты формы и размера листов волокнистого полимерного материала по периметру пакета для получения необходимого микрорельефа на части площади поверхности пленки, 4 - варианты размеров листов
45 равных полной площади заготовки пленки.

Примеры выполнения способа

Пример 1

Для изготовления использовались образцы волокнистого политетрафторэтилена

прямоугольной формы с размерами 20×10 мм, полученные методом лазерной абляции: диаметр нити 50 мкм, длина нити 0,2-2 мм, плотность материала 90 г/м². Данный материал набирался в пакет по схеме, приведенной на Фиг.1, который затем подвергался термической обработке под давлением 100 кгс/см² в гидравлическом прессе при температуре 150°C и давлении в течение 20 минут, градиент давления задавался ограничителями между плит пресса. Образец охлаждали на воздухе под давлением 50 кгс/см² в прессе с внутренним водяным охлаждением.

Пример 2

В качестве волокнистого материала был использован фторопласт марки Ф-42, полученный методом электроспиннинга, с толщиной волокна 5 мкм и плотностью 10 г/см². Обработка в прессе проводилась при температуре 120°C и давлении 50 кгс/см² в течение 10 минут с последующим охлаждением под давлением 100 кгс/см² в прессе с водяным охлаждением. Градиент давления задавался ограничителями между плит пресса.

Пример 3

В примере 3 был использован фторопласт марки Ф-42, полученный методом электроспиннинга, с толщиной волокна 0,5 мкм и плотностью 5 г/см².

Обработка в прессе проводилась при температуре 110°C и давлении 20 кгс/см² в течение 10 минут с последующим охлаждением под давлением в прессе 50 кгс/см² с водяным охлаждением. Градиент давления задавался ограничителями между плит пресса.

Краевые углы смачивания измерялись в 3-5 различных точках на поверхности образца, для каждого места измерения определялся средний угол по 10 последовательным изображениям капли. Разброс по углам, измеряемым в различных местах образца, может составлять несколько градусов, что отражает пространственную неоднородность шероховатости поверхности материала. Перед проведением измерений образцы для удаления пыли и водорастворимых поверхностных загрязнений отмывали в воде в течение 5 минут с использованием ультразвуковой ванны.

Исследования образца показали значительную вариацию углов смачивания в точках на расстоянии 5 мм, расположенных на прямой, связывающей области с разной шероховатостью поверхности. Этот факт наглядно отображен ростом экспериментальных углов смачивания.

Исследования образца показали значительную вариацию углов смачивания в точках на расстоянии 5 мм, расположенных на прямой, связывающей области с разной шероховатостью поверхностей. Это наглядно отображено ростом экспериментальных углов смачивания в Таблице 1.

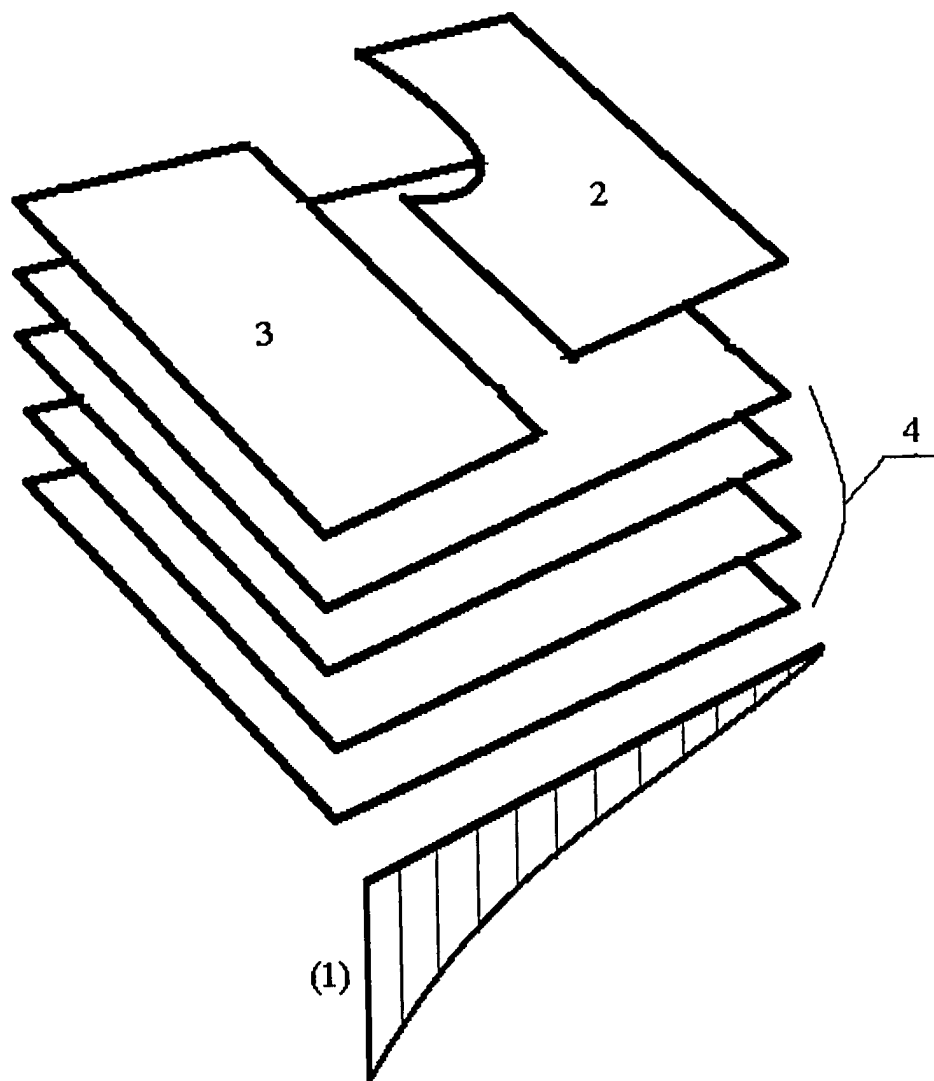
Таблица 1				
Точка измерения	Краевой угол смачивания, θ°			
	Пример 1	Пример 2	Пример 3	прототип
1	109±5	101±5	93±2	95±5
2	124±4	114±4	101±5	98±4
3	130±4	125±4	106±2	100±4
4	141±5	138±5	115±5	104±3
5	150±3	142±3	122±3	107±3

Используемое оборудование позволило получить однородные пленки на образцах

малой площади, однако, регулируя температуру и давление, можно получить поверхности с разной шероховатостью и таким образом создавать их с градиентом угла смачивания.

Формула изобретения

1. Способ получения полимерных пленок с пористой градиентной структурой, включающий соединение пакета из листов волокнистого полимерного материала, отличающийся тем, что формируют пакет из различной формы и размеров листов волокнистого полимерного материала по его периметру, затем проводят соединение всех листов волокнистого полимерного материала путем их спекания одновременно при температуре на 10-20°C ниже температуры плавления волокнистого полимерного материала и давлении 50-120 кгс/см², после чего проводят охлаждение полученной полимерной пленки с пористой градиентной структурой под давлением 50-100 кгс/см² до комнатной температуры при равномерном давлении по всей площади поверхности.
2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что градиент пористой структуры пленки с пористой градиентной структурой задается разностью давлений по площади пленки.
3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что количество листов в пакете из листов волокнистого полимерного материала должно быть более четырех.
4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что используют листы волокнистого полимерного материала с толщиной волокон 0,01-50 мкм и плотностью 5-100 г/см².
5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве волокнистого полимерного материала используется один из материалов, выбранный из группы: полиэфир, полисульфон, полиолефин, фторсодержащий полимерный материал.



Фиг.1