

<https://doi.org/10.5281/zenodo.20693822>

Дилафруз Хабибиддиновна Махкамова

ассистент кафедры «Медицинской химии и биологических наук»

Central Asian Medical University

dilafrozmaxkamova94@gmail.com

Muidinov Muzaffar Makhmudovich

Business Development, Project Management

and Client Relations Specialist at Pianohaus Trübger,

Flamweg 62/ 25335 Elmshorn Hamburg, Germany.

E-mail: muidinov.m@gmail.com. Tel: +49 17645800112

Махмуд Рахматович Муйдинов

д.х.н., академик РАЕ

Central Asian Medical University

mtmuydinov@yandex.ru

Аннотация: Работа посвящена новому методу нанесения тонких фторполимерных покрытий с использованием озонидов перфторолефинов в качестве инициаторов полимеризации. В отличие от традиционных способов, метод позволяет получать плёнки толщиной 10–100 нм на поверхностях сложной конфигурации при мягких условиях (–70 до +50 °C) без токсичных побочных продуктов. Покрытия обладают биосовместимостью, термической и химической стойкостью, высокими диэлектрическими свойствами. Метод не имеет мировых аналогов и особенно перспективен для защиты биохимических реакторов и ёмкостей для хранения крови и плазмы.

Ключевые слова: фторполимерные покрытия, политетрафторэтилен, ПТФЭ, озониды перфторолефинов, тонкие плёнки, полимеризация, биосовместимость, биохимические реакторы, химическая стойкость.

Задача получения новых материалов с заранее заданными свойствами приобретает особую актуальность в связи с ужесточением требований к применяемым материалам в ряде новых областей науки и техники.

В настоящее время лидерами в разработке и производстве композиционных материалов применяемые в наукоемких технологиях медицинского, научного и военного назначения являются США, Япония, Германия и Великобритания. По данным открытой печати, в этих странах на эти цели ежегодно выделяется более 10 млрд долларов. Отставание отечественной науки и производства в данной области ставит нашу страну в жесткую зависимость от зарубежных производителей, что тормозит развитие науки, производства и экономики в целом..

Таким образом, разработка поверхностно модифицированных композиционных сорбционных материалов является перспективной комплексной проблемой, возникшей на стыке медицины, химии высокомолекулярных соединений, физической, неорганической, органической, коллоидной, элементоорганической химии, адсорбции и биоорганической химии [1-4].

Одной из сфер практического использования фторполимеров является создание тонкого (10^{-9} – 10^{-6} м) полимерного покрытия для защиты поверхностей приборов и реакторов, работающих в агрессивных средах, а также для предохранения биополимеров от взаимодействия с поверхностью сосудов.

Перфторполимеры обладают повышенной хемостойкостью, био- и гемосовместимостью и специфическими адсорбционными свойствами. В частности, поверхность политетрафторэтилена (ПТФЭ) – перфторполимера, использованного нами для покрытия, является антиадгезионной, т.е. плохо смачивается как полярными, так и неполярными жидкостями. Однако получение фторполимеров в виде тонких пленок известными способами технологически сложно, а зачастую практически не выполнимо. Получаемые полимеры нередко содержат кислород, обладают значительной ненасыщенностью и содержат меньшее количество фтора, чем фторполимеры, полученные обычными методами. Конечный полимерный продукт при этом загрязнен компонентами инициатора, что ухудшает свойства полимерного покрытия.

Известно, что тонкие полимерные пленки могут быть получены методом осаждения из газовой или паровой фазы при термическом разложении (пиролизе) неорганических и органических соединений [5], разложением металлоорганических соединений под действием потока электронов или излучения оптического квантового генератора (6), химическим и электролитическим осаждением, напылением в вакууме, катодным распылением [7]. Особо следует отметить способы получения пленок в тлеющем разряде [8], иницированием полимеризации в мономолекулярных слоях газообразным BF_3 или пероксидом бензола [9].

При получении покрытий из Ф-4Д суспензию наносят на покрываемую поверхность, после чего проводят спекание при 375°C . Суспензия Ф-4Д готовится в специальном режиме полимеризации тетрафторэтилена и содержит большое количество эмульгатора и стабилизатора (до 12% (масс.)). Существенным недостатком этого способа является невозможность получения равномерных покрытий на поверхностях сложной конфигурации, а также тонких, оптически прозрачных покрытий. При толщине покрытия 10 мкм в нем возможно возникновение дефектов. Кроме того, суспензионный способ не позволяет получать химически чистые покрытия (остаются загрязнения от эмульгатора), что резко ухудшает их электроизоляционные характеристики. Методы порошкового напыления фторсодержащих полимеров из-за образования токсичных продуктов и необходимости применения специального оборудования не нашли широкого применения.

Для проведения полимеризации фторомономеров на поверхности мы использовали синтезированные нами озониды перфторолефинов [10, 11]. При иницировании полимеризации фторомономеров нанесенными на поверхность озонидами важно контролировать температуру, поддерживая ее на уровне температуры разложения конкретного озонида.

Использование озонидов перфторолефинов в качестве инициаторов полимеризации путем предварительного нанесения их на твердые поверхности из паровой фазы или жидкой фазы позволило найти новый подход к получению тонких пленок фторполимеров на этих поверхностях. Основные стадии предлагаемого способа состоят в следующем:

а) синтез озонида (процесс иницируется озон-кислородной смесью при комнатной температуре и не требует использования каких-либо других инициаторов и растворителей);

б) нанесение озонида на поверхность (адсорбция из паровой фазы при комнатной температуре);

в) введение фтормономера;

г) нагревание до температуры распада озонида (30 ± 10 °C);

д) удаление избытка фтормономера;

е) обработка образовавшегося на поверхности фторполимера газообразным фтором при комнатной температуре.

С помощью данного метода возможно нанесение фторполимерного покрытия непосредственно на поверхность готовых изделий. Таким способом получали тонкие фторполимерные покрытия на внутренних поверхностях стеклянных биохимических реакторов вместимостью 1, 3 и 5л, различных емкостей для хранения донорской крови, плазмы крови и других биологически активных соединений.

В отличие от известных инициаторов полимеризации озониды перфторолефинов позволяют проводить полимеризацию фторомономеров в мягких условиях (от -70 до $+50$ °C в зависимости от химического состава озонида) и при давлении мономера от 9,8 до 98 кПа и выше.

Разработанный способ, по нашим сведениям, не имеет мировых аналогов.

Следует отметить, что данным методом можно получать очень тонкие фторполимерные пленки (от 10 до 100 нм), которые обладают термической и химической стойкостью, биосовместимостью, удовлетворительной адгезией к поверхности, высокими диэлектрическими свойствами.

Таким образом, с помощью иницированной перфторозонидами полимеризации тетрафторэтилена в мягких условиях получены достаточно прочные фторполимерные покрытия на ряде твердых поверхностей. Подобная технология представляется особо перспективной при необходимости получения покрытия на поверхности уже готовых изделий (реакторов, специальных устройств сложной геометрической формы и т.д.), когда применение других способов практически невозможно. Получаемые тонкие фторполимерные пленки позволяют надежно защитить биополимеры от прямого контакта с поверхностью, эффективно извлекать пары органических растворителей из

влажной газовой среды, надежно защищают поверхность различных материалов от влияния агрессивных сред, а также придают им антифрикционные свойства

ЛИТЕРАТУРА:

1. Муйдинов М.Р. “Синтез и исследование композиционных материалов, модифицированных поверхностно привитым политетрафторэтиленом” Диссертации на соискание ученой степени д-ра хим. наук: 02.00.06. М., 2006. 370 страниц, включая 25 таблиц и 102 рисунка. Библиография - 396 ссылок.
2. Муйдинов М.Р. «Разработка методов синтеза поверхностно модифицированных фторполимерсодержащих композиционных материалов». Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008, т. 52, № 3 с. 205-227
3. Муйдинов М.Р., Перфторполимерсодержащие биосовместимые сорбенты медицинского назначения. Наука – производству. 1998, № 3, с. 13 - 23.
4. Муйдинов М.Р. Фторполимермодифицированные материалы с уникальными техническими характеристиками. Машиностроитель. 2006. № 5, с. 24-26.
5. Разуваев Г.А., Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Саломатин Б. А. Металлорганические соединения в электронике М Наука, 1972, 479 с
6. Вишняков Б. А., Осипов К. А. Электронно-лучевой метод получения тонких пленок из химических соединений М Наука, 1970, 230с
7. Суйковская И.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок Л Химия, 1971. 211 с, Холлэнд Л. Нанесение тонких пленок в вакууме М Госэнергоиздат 1963, 134с
8. Ясуда Х Полимеризация в плазме М Мир 1988
9. Якубович С. В. В кн. Успехи химии и технологии полимеров М-Л Химия, 1970, с 114
10. Муйдинов М. Р. В сб. Тез докл. II Всерос. Каргинского симп. «Химия и физика полимеров в начале XXI века», (Черноголовка, 2000), ч 2, с С3-37, С3-38
11. Муйдинов М Р Наука – производству, 1997 № 1, с 40.