*УДК 544.03, 539.612, 544.72.05* *DOI 10.55421/3034-4689_2025_28_6_11*

**А. Л. Крапивко, Е. Д. Рябков, Д. Д. Скурихина,**
**Т. Е. Гребенева, Н. А. Яштулов**

# УВЕЛИЧЕНИЕ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ СИСТЕМЫ НАПОЛНИТЕЛЬ-МАТРИЦА В КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА

*Ключевые слова: полигексафторпропилен, композиционные материалы, фторполимеры, адгезионная прочность.*

*Композитные материалы с использованием фторполимеров являются перспективными для применения в термоинтерфейсах благодаря исключительной стабильности. Однако для обеспечения адгезионной прочности соединений на границе наполнитель-матрица необходима предварительная подготовка поверхностей, включающая развитие площади поверхности, создание активных центров, функциональных групп. Исследована зависимость краевого угла смачивания поверхности алюминия, обработанной перфторалкилтриэтоксисиланом при разных условиях анодирования. Характер поверхности меняется с гидрофильного на гидрофобный, при увеличении размера отверстий наблюдается нелинейная зависимость с максимумом. Проведены исследования зависимости адгезионной прочности соединения алюминий–полигексафторпропилен от способа обработки поверхности. Использование перфторалкилтриэтоксисилана, содержащего перфторалкил-заместитель, аналогичный звену полимерной матрицы, позволяет обеспечить повышение адгезионной прочности соединения. Адгезионная прочность определялась при помощи опытов на разрывной машине. Была проведена серия экспериментов по подбору условий обработки поверхности для достижения максимальной адгезионной прочности композита. Полученные данные свидетельствуют о наличии максимума в зависимости адгезионной прочности от удельной площади поверхности. Максимум соответствует размеру отверстий, при котором устраняются диффузионные ограничения при образовании плёнки полимера в порах анодированной пластины алюминия. При этом максимальная удельная площадь поверхности достигается при меньших размерах отверстий, что соответствует максимуму количества возможных активных центров на поверхности. Эти исследования могут способствовать созданию композитных материалов, сочетающих положительные качества полигексафторпропилена и функциональные особенности наполнителей, исключая отрицательное влияние слабой адгезии на механические свойства композитов, тем самым значительно расширяя спектр применения таких материалов в различные области использования.*

**A. L. Krapivko, Y. D. Ryabkov, D. D. Skurikhina,**
**T. Y. Grebeneva, N. A. Yashtulov**

# INCREASING THE ADHESIVE STRENGTH OF THE FILLER-MATRIX SYSTEM IN POLYHEXAFLUOROPROPYLENE-BASED COMPOSITE MATERIALS

*Key words: polyhexafluoropropylene, composite materials, fluoropolymers, adhesive strength.*

*Composite materials using fluoropolymers are promising for application in thermal interfaces due to their exceptional stability. However, to ensure the adhesive strength of the joints at the filler-matrix boundary, preliminary surface preparation is necessary, including development of the surface area, creation of active centers and functional groups. The dependence of the contact angle of wetting of the aluminum surface treated with perfluoroalkyltriethoxysilane under different anodizing conditions was studied. The nature of the surface changes from hydrophilic to hydrophobic, with an increase in the hole size, a nonlinear dependence with a maximum is observed. The dependence of the adhesive strength of the aluminum-polyhexafluoropropylene joint on the surface treatment method was studied. The use of perfluoroalkyltriethoxysilane containing a perfluoroalkyl substituent similar to the polymer matrix link allows for an increase in the adhesive strength of the joint. The adhesive strength was determined using tests on a tensile testing machine. A series of experiments was conducted to select the surface treatment conditions to achieve the maximum adhesive strength of the composite. The obtained data indicate the presence of a maximum in the dependence of the adhesive strength on the specific surface area. The maximum corresponds to the size of the holes, at which diffusion limitations are eliminated during the formation of a polymer film in the pores of an anodized aluminum plate. In this case, the maximum specific surface area is achieved with smaller hole sizes, which corresponds to the maximum number of possible active centers on the surface. These studies can contribute to the creation of composite materials combining the positive qualities of polyhexafluoropropylene and the functional features of fillers, eliminating the negative effect of weak adhesion on the mechanical properties of composites, thereby significantly expanding the range of application of such materials in various fields of use.*

## Введение

В последнее десятилетие уделяется большое внимание ресурсосбережению и технологиям, позволяющим достичь максимальной эффективности изделия с использованием нанотехнологий [1]. Особенно сильно это затрагивает электронные устройства: современные вызовы предполагают все возрастающие требования к мощности при максимальной компактности устройства. Это приводит к проблеме отвода тепла от процессоров – при их перегреве снижается ресурс, производительность, возникает большая вероятность выхода из строя [2]. Для отвода тепла необходимо обеспечить контакт между тепловыделяющим элементом и радиатором, что может быть достигнуто путем введения слоя функционального композита – термоинтерфейса. В настоящее время требуются материалы с повышенной устойчивостью к агрессивным условиям использования [3], и этим

требованиям соответствуют композиционные материалы на основе фторированных полимеров [4] – их исключительная термическая и химическая стойкость обусловлена высокой энергией связи углерод-фтор, составляющей 485 кДж/моль [5]. Особенно низкая поверхностная энергия наблюдается в полигексафторпропилене [6] и его сополимерах по причине выхода на поверхность $CF_3$-групп. Однако их применение усложняется отсутствием возможности адгезионного соединения с большинством функциональных наполнителей [7], что не может не сказываться на эксплуатационных свойствах композиционного материала: механической прочности, теплопроводности, распределению частиц в матрице [8]. Для решения этой проблемы необходимо понизить поверхностное натяжение между наполнителем и матрицей [9]. Также важна хорошая адгезия функционального материала к прилегающим частям устройства, обычно изготовляемым из алюминия и других металлов. Для этих целей применяют ряд методов повышения адгезии: плазменную обработку [10], использование химических модификаторов [11], функционализация наполнителей и т.д. [12],[13]. Для увеличения адгезии полимерных покрытий к металлическим деталям применяют методы увеличения шероховатости – пескоструйная обработка, обработка наждачной бумагой, анодирование [14].

Целью данной работы является создание композитов на основе полигексафторпропилена и исследование влияния модификации поверхности алюминия перфторалкилтриэтоксисиланом при различных режимах анодирования на краевой угол смачивания поверхности композита и адгезионную прочность соединения полигексафторпропилена и алюминиевой пластины.

## Экспериментальная часть

В качестве модификатора поверхности алюминия (линкера) был использован 1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-4,4-бис(трифторметил)пентилтриэтоксисилан, полученный по методике [15]. Схема синтеза приведена на Рис. 1.

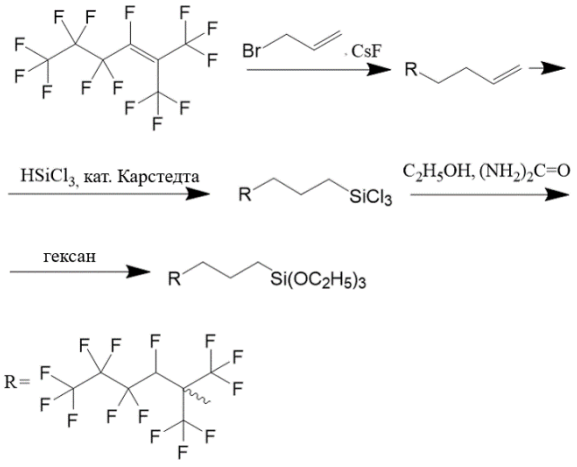


**Рис. 1 – Схема получения 1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-4,4-бис(трифторметил)пентилтриэтоксисилана**

**Fig. 1 – Scheme for the preparation of 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-4,4-bis(trifluoromethyl)pentyl triethoxysilane**

Формирование наноотверстий на поверхности алюминия выполняли на образцах алюминиевой фольги с чистотой 98,5% методом высоковольтного анодирования. Перед осуществлением анодирования образцы алюминия очищались с помощью ацетона. В качестве фонового электролита использовали 0,3 М ортофосфорную кислоту, 0,3 М щавелевую кислоту и 0,3 М серную кислоту (Химмед, Россия). Из раствора был удален кислород путем продувания азотом чистотой 99,999%, причем во время анодирования продувание газа продолжалось. Вспомогательный электрод представлял собой платиновую проволоку диаметром 0,5 мм и длиной 20 см (Эконикс-Эксперт, Россия), которая была скручена в спираль с диаметром витка 1 см. В качестве источника напряжения использовали специально сконструированный потенциостат с рабочим диапазоном стабилизированного напряжения от 2 до 300 В, разрешенным максимальным током до 10 А и точностью поддержания напряжения 0,5 В. Образец алюминиевой фольги с неизолированной площадью 4 $см^2$ помещали в снабженную магнитной мешалкой «РИТМ-01» («Эконикс-Эксперт», Россия) ячейку, представляющую собой лабораторный стакан с рубашкой емкостью 150 мл из термостойкого стекла. Температура фонового электролита поддерживалась постоянной на уровне 21°С путем пропускания водопроводной воды с одинаковой температурой через рубашку ячейки. Обработанный в течение выбранного времени и при выбранном напряжении образец промывали бидистиллированной водой, высушивали на воздухе в течение 24 ч, получали увеличенное изображение на цифровом микроскопе Levenhuk DTX 30 и далее исследовали на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi-SU8200» (Япония) в низковольтном низкотемпературном режиме (при ускоряющем напряжении 20 кВ и 77 К). Сканирующая электронная микроскопия была основным методом определения числа и размера отверстий (углублений) на поверхности алюминия [16], [17].

Для обработки пластин алюминия использовали 1% раствор линкера в гексафторбензоле. Пластину алюминия обрабатывали погружением в раствор линкера на 5 минут, затем пластину помещали в сушильный шкаф на 1 час при 150 °С.

Для создания композитов 1% раствор полигексафторпропилена наносили на обработанную поверхность алюминиевой пластины и высушивали на воздухе в течение 1 часа.

Адгезионную прочность соединения полигексафторпропилена с поверхностью анодированного алюминия исследовали при помощи разрывной машины Instron 5942 по методу ASTM D1002 (ГОСТ Р 57834-2017).

Отношение действительной площади поверхности к площади поверхности плоской пластины определяли методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе «Lyra3 Tescan Amber» с визуальным определением действительной морфологии поверхности образцов. В случае образцов анодированного алюминия параметрами морфологии стали диаметр отверстий, глубина отверстий и доля занятой отверстиями поверхности.

## Обсуждение результатов

Размер пор, полученных при анодировании алюминиевых пластин в различных условиях, вызывает улучшение смачивания поверхности вследствие увеличения площади поверхности, имеющей гидрофильную природу. При этом зависимость краевых углов смачивания поверхностей, обработанных линкером, от размера пор пластины анодированного алюминия имеет максимум при диаметре пор, равном 50 нм (Таблица 1).

Это может объясняться достижением максимальной удельной площади поверхности. Дальнейшее анодирование приводит к частичному слиянию пор с разрушением стенок. Обработка поверхности алюминия линкером приводит к образованию покрытия с концевыми $CF_3$-функциональными группами, обладающими крайне низкой поверхностной энергией, что в свою очередь снижает гидрофильность поверхности алюминия. При дальнейшей обработке поверхности раствором полигексафторпропилена наблюдается образование равномерного покрытия, не подверженное отслойке. Для сравнения адгезионной прочности были созданы образцы композитов. Зависимость адгезионной прочности образцов от вида обработки алюминиевых пластин представлена на Рис. 2. Образец на основе полиметилметакрилата иллюстрирует значительный скачок адгезионной прочности при анодировании подложки, но при обработке фторированным модификатором поверхности происходит полное отслоение покрытия при высыхании. В случае композита на основе фторопласта-42 (Ф-42) не происходит увеличения адгезионной прочности. Это можно объяснить отсутствием структурного соответствия полимера и линкера. Однако в случае композита на основе полигексафторпропилена (ПГФП) происходит значительное увеличение адгезионной прочности при обработке поверхности линкером.

**Таблица 1 - Показатели краевых углов смачивания алюминиевых пластин до и после обработки линкером**

**Table 1 - Indicators of the contact angles of aluminum plates before and after treatment with a linker**

| № | Описание | Средний диаметр отверстий, нм | Краевой угол без обр., θ | Краевой угол с обр. линкером, θ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Al без анодирования | - | 88.6 | 99.5 |
| 2 | Al, 10В в 0,3М $H_2SO_4$ | 10 | 87.4 | 102.7 |
| 3 | Al, 60В в 0,3М $H_2(COO)_2$ | 30 | 87.1 | 125.5 |
| 4 | Al, 60В в 0,3М $H_3PO_4$ | 50 | 84.6 | 128.9 |
| 5 | Al, 80В в 0,3М $H_3PO_4$ | 70 | 76.5 | 106.0 |
| 6 | Al, 100В в 0,3М $H_3PO_4$ | 100 | 72.8 | 97.2 |
| 7 | Al, 120В в 0,3М $H_3PO_4$ | 150 | 54.7 | 89.1 |

Это может объясняться достижением максимальной удельной площади поверхности. Дальнейшее анодирование приводит к частичному слиянию пор с разрушением стенок. Обработка поверхности алюминия линкером приводит к образованию покрытия с концевыми $CF_3$-функциональными группами, обладающими крайне низкой поверхностной энергией, что в свою очередь снижает гидрофильность поверхности алюминия. При дальнейшей обработке поверхности раствором полигексафторпропилена наблюдается образование равномерного покрытия, не подверженное отслойке. Для сравнения адгезионной прочности были созданы образцы композитов. Зависимость адгезионной прочности образцов от вида обработки алюминиевых пластин представлена на Рис. 2. Образец на основе полиметилметакрилата иллюстрирует значительный скачок адгезионной прочности при анодировании подложки, но при обработке фторированным модификатором поверхности происходит полное отслоение покрытия при высыхании. В случае композита на основе фторопласта-42 (Ф-42) не происходит увеличения адгезионной прочности. Это можно объяснить отсутствием структурного соответствия полимера и линкера. Однако в случае композита на основе полигексафторпропилена (ПГФП) происходит значительное увеличение адгезионной прочности при обработке поверхности линкером.

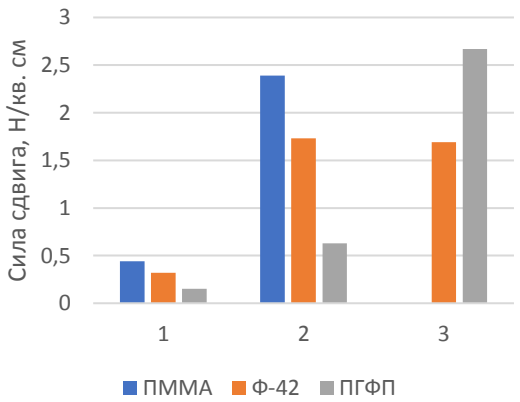


**Рис. 2 – Адгезионная прочность композитов на основе 1 - алюминия без анодирования; 2 - анодированного алюминия; 3 - анодированного алюминия с обработкой линкером**

**Fig. 2 – Adhesive strength of composites based on 1 – aluminum without anodizing; 2 – anodized aluminum; 3 – anodized aluminum treated with a linker**

Для определения максимально возможной адгезионной прочности ПГФП к анодированной поверхности с обработкой линкером определили оптимальные значения диаметров анодных отверстий при одинаковых значениях глубины. На Рисунке 3 по оси абсцисс

приведены значения отношения действительной площади поверхности к площади поверхности плоской пластины (видимой площади поверхности [15]). При малых диаметрах отверстий глубина проникновения полимера небольшая из-за диффузионных ограничений, несмотря на значительное увеличение удельной площади поверхности субстрата. Дальнейшее увеличение диаметра приводит к снятию диффузионных ограничений, увеличивается глубина проникновения раствора полимера, и, соответственно, увеличивается площадь соприкосновения полимера с подложкой с увеличением числа Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, и при значениях диаметра отверстий около 130 нм наблюдается максимум адгезионной прочности системы. Последующее уширение диаметров не имеет смысла, так как приводит к уменьшению удельной площади поверхности.

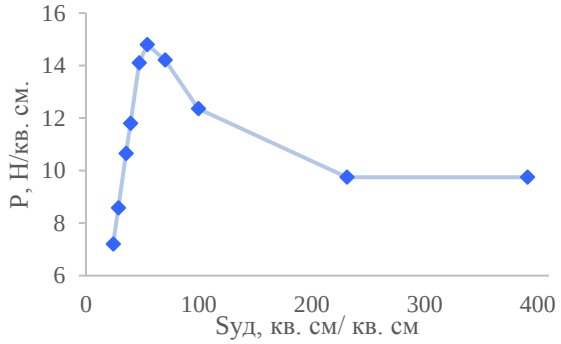


**Рис. 3 – Зависимость адгезионной прочности системы ПГФП-линкер-анодированный алюминий от удельной площади поверхности**

**Fig. 3 – Dependence of the adhesive strength of the polyhexafluoropropylene (PHFP)-linker-anodized aluminum system on the specific surface area**

Таким образом, обработка поверхности анодированных алюминиевых пластин с получением на ней функциональных групп, соответствующих звену полимерной цепи полигексафторпропилена, приводит к значительному увеличению его адгезии. Анодирование влияет на количество активных центров хемосорбции линкера на поверхности, что положительно сказывается на адгезии полимера.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Российской Федерации № FSFZ-2023-0003.*

## Литература

1. M. Abbas, A.A. Septevani, F. Yurid, A. Joshi, M. Gupta, S. M. Rangappa, G.M. Madhu, M. Sriariyanun, S. Siengchin, P. Baranitharan *Multiscale Multidiscip. Model. Exp. Des.*, **8**, Article 191, 2025. DOI: https://doi.org/10.1007/s41939-025-00787-2.
2. A. El-Berry, A. Al-Bossly, *IJITEE*, **4**, 10, 57-60, 2015.
3. А.Д. Кирилин, Л.О. Белова, Н.А. Голуб, М.В. Плетнева, Н.И. Кирилина, Д.Е. Миронов *Тонкие Химические Технологии,* **19**, 4, 293-309, 2024. DOI: https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-5-429-440.
4. J. Gardiner *Aust. J. Chem.*, **68**, 1, 13-22, 2014. DOI: https://doi.org/10.1071/CH14165.
5. B. Ameduri, *Chem. Eur. J.*, **24**, 71, 18830-18841, 2018. DOI: https://doi.org/10.1002/chem.201802708.
6. M.K. Bernett, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **65,** 12, 2266-2267, 1965.
7. L.J. Jimarez, L.J. Matienzo, A.A. Mehta *J. Electron. Packag.*, **115**, 3, 256-263, 1993. DOI: https://doi.org/10.1115/1.2909326.
8. K. Olonisakin, M. Fan, Z. Xin-Xiang, L. Ran, W. Lin, W. Zhang, Y. Wenbin *Compos. Interfaces*, **29**, 10, 1071-1120, 2022.
9. S. Samal, I. Blanco, *Appl. Sci.* **11**, 18, Article 8561, 2021. DOI: https://doi.org/10.3390/app11188561.
10. M.R.B. Dolamanta, E.B. Caldona, *Polym. Rev*, **64**, 3, 980-1030, 2024. DOI: http://dx.doi.org/10.1080/15583724.2024.2352360.
11. M. Wang and X. Li, *Iran. Polym. J.*, **32**, 729-737, 2023. DOI: https://doi.org/10.1007/s13726-023-01162-z.
12. W. Wang, M. Zhao and D. Jiang, *Ceram. Int*, **48**, 2, 2763-2770, 2022. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.063.
13. Yi. Yuan, Zh. Chi and B. Tang, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **29**, 14890-14896, 2018. DOI: 10.1007/s10854-018-9627-6.
14. A. Nasreen, K. Shaker, Y. Nawab *Compos. Interfaces*, **28,** 12, 1221-1256, 2021. DOI: 10.1080/09276440.2020.1870192.
15. F.V. Drozdov, A.L. Krapivko, G.V. Cherkaev, L.L. Gervits, N.A. Yashtulov, A.A. Kalinina, A.M. Muzafarov, *J. Organomet. Chem*, **921**, Article 121398, 2020. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121398.
16. Е.Д. Рябков, А.П. Антропов, Н.К. Зайцев, Н.А. Яштулов, *Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия,* **62**, 6, 503-509, 2021.
17. А.П. Антропов, Н.К. Зайцев, Е. Д. Рябков, Г.Б. Слепченко, Н.А. Яштулов *Вестник Технологического университета* **4**, 24, 76-79, 2021.

## References

1. M. Abbas, A.A. Septevani, F. Yurid, A. Joshi, M. Gupta, S. M. Rangappa, G.M. Madhu, M. Sriariyanun, S. Siengchin, P. Baranitharan *Multiscale Multidiscip. Model. Exp. Des.*, **8**, Article 191, 2025. DOI: https://doi.org/10.1007/s41939-025-00787-2.
2. A. El-Berry, A. Al-Bossly, *IJITEE*, **4**, 10, 57-60, 2015.
3. A.D. Kirilin, L.O. Belova, N.A. Golub, M.V. Pletneva, N.I. Kirilina, D.E. Mironov Thin Chemical Technologies, 19, 4, 293-309, 2024. DOI: https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-5-429-440.
4. J. Gardiner *Aust. J. Chem.*, **68**, 1, 13-22, 2014. DOI: https://doi.org/10.1071/CH14165.
5. B. Ameduri, *Chem. Eur. J.*, **24**, 71, 18830-18841, 2018. DOI: https://doi.org/10.1002/chem.201802708.
6. M.K. Bernett, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **65,** 12, 2266-2267, 1965.
7. L.J. Jimarez, L.J. Matienzo, A.A. Mehta *J. Electron. Packag.*, **115**, 3, 256-263, 1993. DOI: https://doi.org/10.1115/1.2909326.
8. K. Olonisakin, M. Fan, Z. Xin-Xiang, L. Ran, W. Lin, W. Zhang, Y. Wenbin *Compos. Interfaces*, **29**, 10, 1071-1120, 2022.
9. S. Samal, I. Blanco, *Appl. Sci.* **11**, 18, Article 8561, 2021. DOI: https://doi.org/10.3390/app11188561.
10. M.R.B. Dolamanta, E.B. Caldona, *Polym. Rev*, **64**, 3, 980-1030, 2024. DOI: http://dx.doi.org/10.1080/15583724.2024.2352360.
11. M. Wang and X. Li, *Iran. Polym. J.*, **32**, 729-737, 2023. DOI: https://doi.org/10.1007/s13726-023-01162-z.
12. W. Wang, M. Zhao and D. Jiang, *Ceram. Int*, **48**, 2, 2763-2770, 2022. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.063.

13. Yi. Yuan, Zh. Chi and B. Tang, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.,* **29**, 14890-14896, 2018. DOI: 10.1007/s10854-018-9627-6.
14. A. Nasreen, K. Shaker, Y. Nawab *Compos. Interfaces*, **28,** 12, 1221-1256, 2021. DOI: 10.1080/09276440.2020.1870192.
15. F.V. Drozdov, A.L. Krapivko, G.V. Cherkaev, L.L. Gervits, N.A. Yashtulov, A.A. Kalinina, A.M. Muzafarov, *J. Organomet. Chem*, **921**, Article 121398, 2020. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121398.
16. E.D. Ryabkov, A.P. Antropov, N.K. Zaitsev, N.A. Yashulov, *Bulletin of Moscow University*. Series 2. Chemistry, **62**, 6, 503-509, 2021.
17. A.P. Antropov, N.K. Zaitsev, E.D. Ryabkov, G.B. Slepchenko, N.A. Yashulov *Herald of Technological University* **4**, 24, 76-79, 2021.

---

© **А. Л. Крапивко** – ассистент кафедры Наноразмерных систем и поверхностных явлений (НСиПЯ) им. Воюцкого С.С., МИРЭА – Российский Технологический Университет (РТУ МИРЭА), Москва, Россия, al.krapivko@gmail.com; **Е. Д. Рябков** – к.т.н., доцент кафедры НСиПЯ им. Воюцкого С.С, РТУ МИРЭА, yegordryabkov@gmail.com; **Д. Д. Скурихина** – студент кафедры НСиПЯ им. Воюцкого С.С., РТУ МИРЭА, daria.skurikhina03@gmail.com; **Т. Е. Гребенева** – студент кафедры НСиПЯ им. Воюцкого С.С., РТУ МИРЭА, grebenevatanya@yandex.ru; **Н. А. Яштулов** – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой НСиПЯ им. Воюцкого С.С., РТУ МИРЭА, yashtulovna@mail.ru.

© **A. L. Krapivko** – Assistant of the Department of Nanoscale Systems and Surface Phenomena named after Voyutskiy S.S. (NSSP), MIREA – Russian Technological University (MIREA RTU), Moscow, Russia, al.krapivko@gmail.com; **E. D. Ryabkov** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the NSSP department, MIREA RTU, yegordryabkov@gmail.com; **D. D. Skurikhina** – Student of the NSSP department, MIREA RTU, daria.skurikhina03@gmail.com; **T. E. Grebeneva** – Student of the NSSP department, MIREA RTU, grebenevatanya@yandex.ru; **N. A. Yashulov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Head of the NSSP department, MIREA RTU, yashtulovna@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 23.04.25.
Дата принятия рукописи в печать – 22.05.25.