

В.А. Титов*, Т.Г. Шикова*, А.И. Максимов**, Ю.В. Титова**

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ В ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНОЙ СИСТЕМЕ

**Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Ф. Энгельса, 7, г. Иваново, 153000, Россия*

***Институт химии растворов РАН,
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 152045, Россия*

Введение

Процессы модифицирования полимеров в неравновесной газоразрядной плазме уже вышли за рамки лабораторных исследований и используются в промышленном масштабе для придания текстильным материалам требуемых потребительских и технологических свойств [1, 2]. В то же время опыт исследования и промышленного применения плазмохимической обработки тканей и пленок полимеров в плазме пониженного давления показал не только перспективность, но и ограничения ее возможностей [3]. В первую очередь это связано с очень высокой химической активностью плазмы низкого давления, следствием чего является низкая селективность плазменного воздействия на обрабатываемый материал. Другой проблемой, ограничивающей использование вакуумных плазменных технологий при отделке текстильных материалов, является высокая стоимость оборудования и сложность объединения в одном технологическом цикле вакуумных операций с традиционными химическими процессами, которые осуществляются в растворах. В связи с этим большой интерес представляет поиск путей объединения активности неравновесной плазмы с направленностью и избирательностью процессов, протекающих в растворах. Инициирование химических превращений в растворах под действием неравновесной плазмы открывает новые перспективы прикладного использования плазменно-растворных систем [3 – 5].

Цель данной работы – исследование возможностей применения системы плазма – раствор для улучшения гидрофильности текстильных и пленочных полимерных материалов.

Методика экспериментов

Обработку полимерных материалов в плазменно-растворной системе проводили в разрядной ячейке, схема которой показана на рис. 1. Образец полимера, закрепленный в рамке-держателе из полиметилметакрилата, погружался в раствор на глубину 3 – 5 мм. Объем раствора составлял 70 мл, размеры образцов – 45×75 мм. Глеющий разряд постоянного тока при атмосферном давлении возбуждали между анодом, выполненным из бронзы, и поверхностью раствора, служившей катодом. Межэлектродное расстояние составляло 3 мм.

В качестве электролитов использовали водные растворы KCl с концентрацией 0,025; 0,03; 0,05; 0,1 и 0,5 моль/л; КОН ($C = 0,05$ моль/л), а также дистиллированную воду. Обработке подвергали неотбеленную хлопчатобумажную ткань (артикул 43), промышленные пленки полиэтилена высокого давления (ПЭ), изотактического полипропилена (ПП) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Время обработки изменяли в интервале $t = 5 – 40$ мин при значениях тока разряда $I = 10 – 40$ мА. После обработки образцы промывали в дистиллированной воде и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Гидрофильность текстильного материала характеризовали временем растекания капли воды, а также кинетикой капиллярного подъема смачивающей жидкости (раствора бихромата калия) по ткани в соответствии со стандартной методикой [6]. При всех экспериментальных условиях выполняли 5 – 8 независимых опытов для оценки воспроизводимости результатов. Погрешности, рассчитанные с доверительной вероятностью 0,9, приведены на графиках.

О степени модифицирования пленок судили по величине краевых углов смачивания водой и глицерином, а также по рассчитанным на их основе значениям поверхностной энергии материала.

Углы смачивания определяли по методике, основанной на регистрации картины отражения параллельного пучка света от поверхности капли в области точки соприкосновения трех фаз. В качестве источника излучения использовался гелий–неоновый лазер ЛГ-109 ($\lambda = 632,8$ нм). Методика подробно изложена в работе [7].

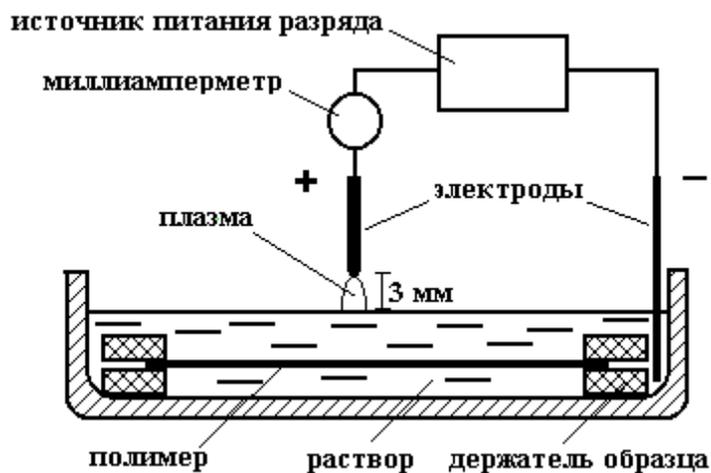


Рис. 1. Схема разрядной ячейки для обработки полимеров в плазменно-растворных системах

Поверхностную энергию материала γ рассчитывали, используя уравнение Фаукса–Юнга в предположении, что величина γ является аддитивной суммой дисперсионной γ_d и полярной γ_p составляющих: $\gamma = \gamma_d + \gamma_p$ [8].

Состав поверхностного слоя полиэтилена и полипропилена исследовали методом инфракрасной спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (ИК МНПВО). Измерения проводили на спектрофотометре «Avatar 360 FT-IR ESP» в диапазоне волновых чисел $400 - 4000$ см^{-1} . Использовалась призма МНПВО из кристаллического селенида цинка. Угол падения луча на границу раздела сред составлял 45° , число сканирований – 32.

Для сравнения эффективности модифицирования пленок в плазменно-растворной системе и плазме пониженного давления образцы полиэтилена, полипропилена и полиэтилентерефталата обрабатывали в положительном столбе разряда постоянного тока в кислороде и воздухе, а также в области послесвечения плазмы (в потоке газа, активированного разрядом). В последнем случае образцы располагались на расстоянии 4 см от зоны плазмы. Разряд возбуждали в стеклянном цилиндрическом реакторе с внутренним диаметром 3 см при давлении $p = 100$ Па, скорости потока газа 30 см/с и токе разряда 20 мА. Время обработки составляло 30 с.

Результаты и обсуждение

Предварительные опыты показали, что исходная ткань гидрофобна: капля смачивающей жидкости испаряется, не впитываясь в материал; капиллярный подъем жидкости практически не регистрируется. Промывка образцов в дистиллированной воде или щелочных и нейтральных рабочих растворах при комнатной температуре незначительно изменяет смачиваемость материала: средняя высота капиллярного подъема за час не превышает 8 мм.

Гидрофильность ткани заметно улучшается после обработки в растворе, который активируется тлеющим разрядом атмосферного давления. Время растекания капли воды в зависимости от условий обработки сокращается до 40 – 180 с. На рис. 2 показаны типичные кинетические кривые капиллярного подъема жидкости по ткани. Отметим, что увеличения капиллярности не наблюдается, если время обработки при токе разряда 40 мА меньше 10 мин. С ростом длительности плазменно-растворной активации материала увеличиваются как предельное значение капиллярности, так и скорость капиллярного подъема (рис. 3). При продолжительности плазменной обработки более 30 мин достигаемая капиллярность превышает 60 мм/час: образец смачивается жидкостью полностью.

На эффективность модифицирования текстильного материала влияет концентрация раствора: скорость капиллярного подъема (как и предельное значение капиллярности) уменьшается с ростом концентрации (рис. 4). Максимальная скорость наблюдается при обработке ткани в дистиллированной воде.

Очевидно, что за эффекты модифицирования отвечают активные частицы, образующиеся в растворе под действием ионной бомбардировки. Первичными активными частицами являются про-

дукты неравновесной диссоциации растворителя: радикалы Н, ОН, О, а также сольватированные электроны. Они порождают ряд вторичных, активных частиц, в основном пероксид водорода. Рекомбинация радикалов на поверхности обрабатываемого материала сопровождается выделением энергии и иницированием химических реакций. Так, при рекомбинации радикалов Н и ОН выделяющейся энергии диссоциации молекулы воды (~ 8 эВ) вполне достаточно для разрыва химических связей в макромолекулах с образованием макрорадикалов. Кроме того, известна высокая химическая активность гидроксил-радикала ОН, который может присоединяться к макромолекуле полимера с образованием полярной гидроксильной группы. Эксперименты показывают, что с увеличением концентрации раствора электролита уменьшается катодное падение потенциала [9]. При этом падает энергия бомбардирующих раствор ионов. По-видимому, результатом этого является снижение скоростей генерации активных частиц в растворе и наблюдаемое в опытах уменьшение эффективности обработки материала с ростом концентрации раствора.

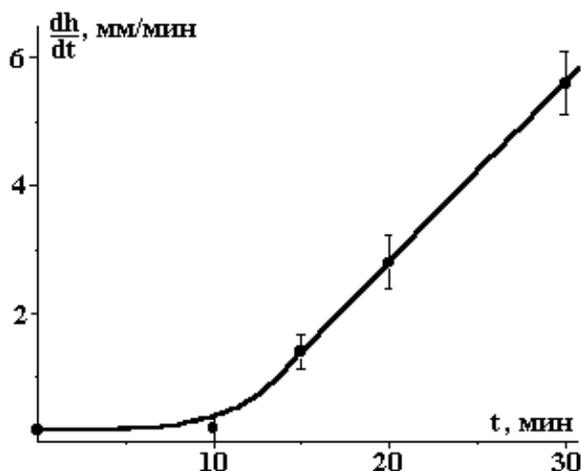
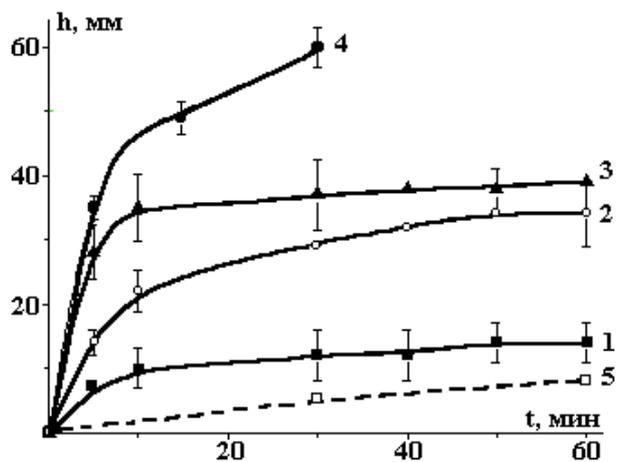


Рис. 2. Кинетика подъема жидкости по капиллярам ткани, обработанной в плазменно-растворной системе. Условия обработки: ток разряда 40 мА; кривой в зависимости от времени обработки раствор KCl с концентрацией 0,05 моль/л (кривые ткани в плазменно-растворной системе. 1 – 3); дистиллированная вода (4); время обработки, мин: 15 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4). 5 – контроль-ный необработанный образец

Рис. 3. Скорость капиллярного подъема жидкости в зависимости от времени обработки. Условия обработки: раствор KCl (C = 0,05 моль/л), ток разряда – 40 мА

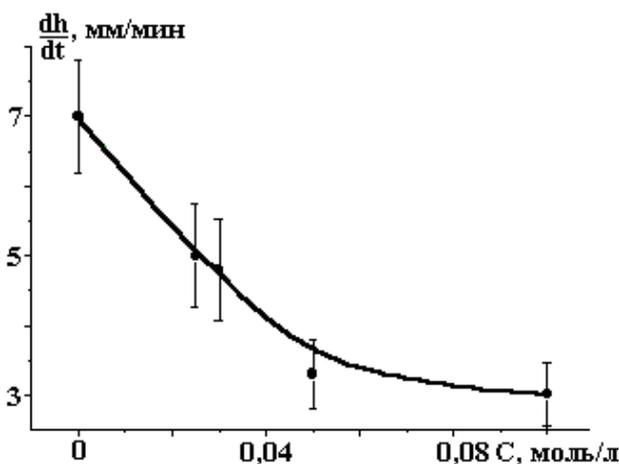


Рис. 4. Влияние концентрации раствора KCl на скорость капиллярного подъема жидкости. Время обработки 20 мин, ток разряда 40 мА

В активированных под действием газовых разрядов растворах наблюдаются пост-эффекты: химические превращения продолжают в растворе и после прекращения действия разряда [10]. Это указывает на образование в жидкой фазе долгоживущих активных агентов. Таким является, в частности, уже упомянутый пероксид водорода, который эффективно генерируется в растворах под воздей-

ствием разряда. Чтобы проверить роль пероксида водорода в улучшении гидрофильности ткани, образцы материала выдерживались и в растворе H_2O_2 ($C = 3\%$) в течение 30 мин. Концентрация пероксида при этом значительно выше той, что достигается при плазменной активации растворов в экспериментальных условиях [11]. В другой серии опытов раствор предварительно обрабатывали действием разряда в течение 20 мин, и лишь после этого в него помещали образец ткани на 20 и 30 мин. Во всех этих экспериментах существенного улучшения гидрофильности не наблюдалось. Полученные результаты позволяют заключить, что одним только действием пероксида водорода, генерируемого в плазменно-растворной системе, нельзя объяснить повышение смачиваемости ткани.

Капиллярность текстильных материалов зависит как от характеристик их пористости, так и от поверхностной энергии волокнообразующего полимера. Для оценки изменений поверхностной энергии при модифицировании полимеров в плазменно-растворной системе использовали модельные объекты: пленки полиэтилена, полипропилена и полиэтилентерефалата. Опыты показали, что обработка этих материалов ведет к уменьшению углов смачивания. Так, если для исходных пленок ПЭ, ПП и ПЭТФ углы смачивания водой составляют 86, 83 и 75 градусов соответственно, то после обработки в течение 20 мин они достигают в разных опытах от 40 до 52 градусов. При этом поверхностная энергия увеличивается за счет роста полярной составляющей (табл. 1).

Таблица 1. Влияние плазменной обработки на поверхностную энергию полимеров

Образец	Поверхностная энергия, мДж/м ²			γ_p / γ
	γ	γ_d	γ_p	
Исходные полимеры				
ПЭ	28,7	23,1	5,6	0,19
ПП	25,7	14,3	11,4	0,44
ПЭТФ	43,0	34,4	8,6	0,2
После обработки в плазменно-растворной системе (дистиллированная вода, $I = 35$ мА, $t = 40$ мин)				
ПЭ	49,7	18,5	31,2	0,63
ПП	46,7	15,9	30,8	0,66
После обработки в плазменно-растворной системе (раствор KCl, $C = 0,05$ моль/л, $I = 35$ мА, $t = 40$ мин)				
ПЭ	55,5	19,5	36,0	0,65
ПП	49,5	13,9	35,6	0,72
ПЭТФ	50,5	19,5	31,0	0,61
После обработки в зоне плазмы ($p = 100$ Па, $I = 20$ мА, $t = 30$ с)				
ПЭ	55,2 / –	8,2 / –	47,0 / –	0,85 / –
ПП	43 / 45,5	14 / 12,5	29 / 33,0	0,67 / 0,73
После обработки в зоне послесвечения ($p = 100$ Па, $I = 20$ мА, $t = 30$ с)				
ПП	60 / 55	15 / 13	45 / 42	0,75 / 0,76

Примечание: в числителе приведены значения, полученные с использованием кислорода, в знаменателе – воздуха

Целесообразно сравнить значения поверхностной энергии, которые достигаются модифицированием полимеров с использованием плазменно-растворных систем и плазмы пониженного или атмосферного давления. В табл. 1 представлены экспериментальные результаты, а в табл. 2 для сравнения приведены литературные данные, которые получены при плазменной обработке пленок полипропилена и полиэтилена в широком диапазоне экспериментальных условий. Сравнение показывает, что плазменно-растворная обработка по достигаемым значениям поверхностной энергии и ее полярной составляющей не уступает обработке в традиционных газовых разрядах. Отметим лишь, что изменение поверхностной энергии полимеров под воздействием плазмы пониженного давления или ее потокового послесвечения происходит значительно быстрее, чем при обработке материала в системе плазма – раствор.

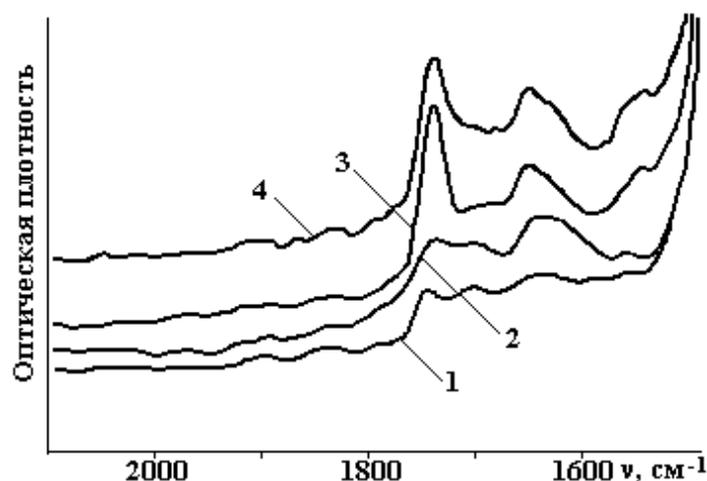


Рис. 5. Фрагмент ИК спектра МНПВО пленки полипропилена после различных видов модифицирования. 1 – исходный образец; 2 – после обработки в плазме O_2 ; 3 – после обработки в плазменно-растворной системе (раствор KCl , ток разряда 35 мА, время – 40 минут); 4 – после обработки в плазменно-растворной системе (дистиллированная вода, остальные условия те же)

Таблица 2. Поверхностная энергия полимеров после обработки в плазме

Полимер	Условия обработки	γ_p	γ_d	γ_s	γ_p / γ	Литература
		мДж/м ²				
ПП	Необработанный	2	23	25	0,08	[12]
	Коронный разряд в смеси O_2-N_2	33	15	48	0,69	
ПП-ПЭ пластик	Необработанный	5,25	23,40	28,65	0,18	[13]
	Плазма O_2 низкого давления	18,32	23,13	41,46	0,44	
	Плазма воздуха низкого давления	14,63	25,96	40,59	0,36	
ПЭ	Необработанный	0	37	37	0	[14]
	Плазма воздуха, $p = 13,3$ Па, $t = 20$ с	7	40	47	0,15	
	$t = 60$ с	7	41	48	0,15	
	Плазма азота, $p = 13,3$ Па, $t = 20$ с	7	39	46	0,15	
	$t = 60$ с	12	40	52	0,23	
ПП	Необработанный	0	35	35	0	[15]
	Послесвечение плазмы O_2 , $p = 350$ Па, $t = 1200$ с	9	39	48	0,19	
ПП	Необработанный	1,3	22,6	23,9	0,05	[16]
	Послесвечение	17,6	26,6	44,2	0,40	
	O_2-N_2 (80/20)	16,8	26,6	43,4	0,39	
	O_2-Ar (20/80)	1,2	32,0	33,2	0,04	
ПП	Катодная область разряда постоянного тока в воздухе, $p = 13,3$ Па, $t = 60$ с, ток разряда 20 мА	44,6	15,1	59,7	0,75	[17]
ПП	Разряд переменного тока ($f = 50$ Гц) в воздухе, $p = 13,3$ Па, $t = 60$ с, ток разряда 200 мА	39,4	13,5	25,9	0,66	[18]

Инфракрасные спектры МНПВО исходных (необработанных) пленок ПЭ и ПП показывают, что оба полимера содержат в поверхностном слое некоторое количество гидроксильных и карбоксильных групп. Их наличие может быть обусловлено как естественными процессами «старения» полимерного материала, так и присутствием в образцах неконтролируемых добавок, связанных с технологией получения пленок. Обработка обоих полимеров в плазме кислорода при пониженном давлении и в плазменно-растворных системах ведет к качественно сходным результатам. Уширяется поло-

са поглощения в области $1700 - 1750 \text{ см}^{-1}$, которая отвечает группам $C = O$ в различном окружении; растет оптическая плотность на волновом числе 1740 см^{-1} (поглощение карбонильной группы в составе сложных эфиров); увеличивается поглощение в области $1600 - 1680 \text{ см}^{-1}$, что отвечает образованию енольных diketонов или ненасыщенных оксикетонов (рис. 5). Растет интенсивность полос поглощения, отвечающих деформационным колебаниям групп OH и валентным колебаниям связей $C-O$ ($1000 - 1400 \text{ см}^{-1}$). При воздействии плазмы кислорода увеличивается оптическая плотность полос 1420 и 1095 см^{-1} , что можно связать с образованием вторичных спиртов. В то же время обработка полимера в плазменно-растворной системе ведет к росту поглощения в области 1240 и 1020 см^{-1} , что обусловлено образованием первичных спиртовых групп. Накопление гидроксильных групп в поверхностном слое материала подтверждается и изменениями в области спектра, которая отвечает валентным колебаниям групп OH ($3000 - 3800 \text{ см}^{-1}$). В большей мере это характерно для полиэтилена, обработанного в плазме пониженного давления. При таком способе модифицирования наблюдается и образование трансвиниленовых двойных связей $-CH_2 = CH_2-$, максимум поглощения которых приходится на 970 см^{-1} . Следует также отметить, что обработка ПП в плазменно-растворной системе ведет к большей интенсивности полос поглощения в области 1740 см^{-1} , чем воздействие плазмы пониженного давления, это указывает на более высокую концентрацию окисленных групп. Еще одно различие двух рассматриваемых способов модифицирования состоит в том, что обработка ПП в плазменно-растворных системах сопровождается ростом поглощения в области 1535 см^{-1} , что не отмечено при использовании плазмы низкого давления, однако нам пока не удалось выполнить отнесение этой полосы.

Заключение

Таким образом, эксперименты показали, что обработка хлопчатобумажной ткани в плазменно-растворных системах ведет к улучшению ее капиллярности и скорости капиллярного подъема жидкости, а модифицирование полимерных пленок сопровождается уменьшением краевых углов смачивания поверхности за счет роста полярной составляющей поверхностной энергии материала.

Одной из возможных причин улучшения гидрофильности является образование на поверхности полимеров полярных функциональных групп, что подтверждается данными ИК спектроскопии МНПВО. Следует отметить сходство изменений химического состава поверхностного слоя полимеров при модифицировании в плазменно-растворной системе и в окислительной плазме пониженного давления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Maximov A.I., Gorberg B.L., Titov V.A. Possibilities and problems of plasma treatment of fabrics and polymer materials // *Textile Chemistry: Theory, Technology, Equipment*. Nova Science Publishers, Inc., New York. 1997. P. 225 – 245.
2. Горберг Б.Л., Иванов А.А. Промышленное оборудование для плазмохимической обработки текстильных материалов и пленок // *Сборник материалов 3-го Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии*. Т. 2. Иваново, 2002. С. 460 – 462.
3. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И., Титов В.А. Плазменное модифицирование текстильных материалов: перспективы и проблемы // *Российский химический журнал*. 2002. Т. XLVI. № 1. С. 103 – 115.
4. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Проблемы и перспективы исследований активируемых плазмой технологических процессов в растворах // *Доклады Российской академии наук*. 1997. Т. 357. № 6. С. 782 – 786.
5. Захаров А.Г., Максимов А.И. Экологически чистые плазменные технологии модифицирования и облагораживания текстильных и полимерных материалов // *Текстильная химия*. 1998. № 1. С. 42 – 46.
6. Магунов А.Н., Мудров Е.В. Методы локального измерения краевых углов смачивания / *Препринт № 6 Института микроэлектроники АН СССР*. Ярославль, 1989.
7. Браславский В.А. Капиллярные процессы в текстильных материалах. М., 1987.
8. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы. Наука и технология. М., 1991.
9. Хлюстова А.В., Максимов А.И. Электрические характеристики тлеющего разряда с электролитным катодом и механизм эмиссии электронов из раствора в плазму // *Материалы 9-ой школы по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ*. Иваново, 1999. С. 132 – 134.
10. Титова Ю.В., Сергеева И.Н., Максимов А.И. Плазмоиницированная деструкция красителя метиленового синего в водном растворе // *Сборник материалов 3-го Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии*. Т. 1. Иваново, 2002. С. 99 – 102.

11. *Тимова Ю.В., Сергеева И.Н., Кузьмичева Л.А., Максимов А.И.* Синтез пероксида водорода в растворе электролита под действием разрядов атмосферного давления // Там же. С. 103 – 105.
12. *Amaroux J., Arefi F., Spartacus P., Mournet S., Goldman M.* Evolution of the wettability and the adhesion of polymeric materials treated by a non equilibrium plasma // Polymer Mater. Sci. and Eng. Proc. Asc. Div. 1987. V.56. № 2. P. 332 – 336.
13. *Tsutsui K., Iwata A., Ikeda S.* Plasma surface treatment of polypropylene-containing plastics // J. of Coating Technol. 1989. V. 61. № 6. P. 65 – 72.
14. *O`Kell S., Henshaw T., Farrow G., Aindow M., Jones C.* Effects of low-power treatment on polyethylene surfaces // Surface and Interface Anal. 1995. V. 23. № 3. P. 319 – 327.
15. *Normand F., Marec J., Leprince Ph., Granier A.* Surface treatment of polypropylene by oxygen microwave discharge // Mater. Sci. and Eng. 1991. V. A139. № 1. P. 103 – 109.
16. *Garby L., Chabert B., Sage D., Soulier J.P.* Surface modification of polypropylene film by microwave plasma and the adhesion of a vacuum-deposited aluminum layer // Die Ang. Makromol. Chem. 1995. № 230. P. 73 – 87.
17. *Гильман А.Б., Ришина Л.А., Драчев А.И., Шибряева Л.С.* Пленки полипропилена в разряде постоянного тока // Химия высоких энергий. 2001. Т. 35. № 2. С. 151 – 156.
18. *Гильман А.Б., Ришина Л.А., Визен Е.И., Шибряева Л.С., Сосновская Л.Н., Потапов В.К.* Действие тлеющего низкочастотного разряда в воздушной среде на пленки полипропилена // Там же. 1997. Т. 31. № 5. С. 393 – 396.

Поступила 16.09.03

Summary

Alteration of gray cotton fabric and polymer films wetting induced by their treatment in electrolyte solutions activated by atmospheric pressure glow discharge is studied. Plasma-solution treatment is shown to increase capillarity of fabric and polar component of the polymer films surface energy. Hydroxyl and carbonyl groups are formed in the polymer surface layer during the treatment. Results obtained by the modification of polymer films in the plasma – solution system and in the low pressure oxidative plasmas are compared.

Ф.П. Гросу**, М.К. Болога*, И.А. Кожухарь*

ДВИЖЕНИЕ ЗАРЯЖЕННОЙ ЧАСТИЦЫ В ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ ПЛОСКОНЕПАРАЛЛЕЛЬНОГО КОНДЕНСАТОРА

*Институт прикладной физики АН РМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова
**Государственный аграрный университет Молдовы,
ул. Мирчеа, г. Кишинев, MD-2049, Республика Молдова

1. Вводные замечания. Известно, что электропроводящая частица, находящаяся в постоянном поле плоскостепенного горизонтального конденсатора, коснувшись одного из электродов, устремляется в перпендикулярном направлении к противоположному, достигнув которого повторяет свое движение в обратном направлении. Таким образом, частица совершает колебательное движение вдоль отрезка перпендикуляра, соединяющего электроды. Ясно, что этот эффект возникает из-за зарядки и перезарядки частицы на электродах и ее последующего отталкивания от них.

Усложним задачу, допустив, что пластины конденсатора непараллельны и образуют некоторый угол – γ ; такой клинообразный конденсатор назовем «плоскостепенным». Представляет интерес, каково в таком случае будет движение частицы и в, частности, по какой траектории она будет двигаться?