

## ПОСТ-ЭФФЕКТЫ ПЛАЗМЕННОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА В АЗОТЕ

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

### **Введение**

Один из способов улучшения адгезионных характеристик полимерных материалов – экологически безопасная плазмохимическая технология [1]. Обработанный в разряде полимер характеризуется высокими значениями поверхностной энергии в основном за счет полярной компоненты [2]. Полярные кислородсодержащие группы различной химической природы образуются на поверхности, обработанной как в плазме кислорода, так и в плазме инертных газов – Ar, He, N<sub>2</sub> [3, 4].

При модификации полимера важно не только получить необходимые поверхностные характеристики, но и сохранить их в течение продолжительного времени. Известно, что при длительном хранении на воздухе полимеров, подвергнутых плазменной обработке, адгезионные свойства поверхности ухудшаются: углы смачивания водой постепенно растут, а поверхностная энергия уменьшается [5, 6]. При этом, как правило, величины углов и энергий не достигают значений, соответствующих необработанному полимеру. Состав и пространственное распределение продуктов, образующихся в поверхностном слое полимера при взаимодействии с низкотемпературной плазмой, могут также изменяться во времени после прекращения процесса – это эффект “старения”. Принято считать, что он является результатом одновременного протекания следующих процессов [6]: 1) переориентации полярных групп с поверхности в глубь образца вследствие термодинамической релаксации; 2) диффузии низкомолекулярных примесей и олигомеров из объема полимера на поверхность; 3) образования низкомолекулярных продуктов в поверхностном слое во время плазменной обработки и последующая их диффузия на поверхность; 4) пост-процессов с участием свободных радикалов и других активных частиц, реагирующих как между собой, так и с компонентами окружающей среды. Очевидно, конкретные механизмы как процесса модификации поверхностных свойств материалов, так и процессов, происходящих при их хранении, зависят от структуры полимера, вида разряда, рода плазмообразующего газа. Исследования влияния структуры полимера на скорость процесса старения после обработки в кислородной плазме показали, что более всего процессу старения подвержен полипропилен (ПП), наиболее стойкими к старению оказались полиэтилен (ПЭ) и полиимид (ПИ) [6]. При хранении ПП, обработанного в плазме тлеющего разряда постоянного тока в воздухе, наблюдали корреляцию между изменениями угла смачивания поверхности водой и плотности поверхностного заряда [7]. При этом за 20 дней пребывания на воздухе полярная составляющая поверхностной энергии снизилась в 2 раза.

В данной работе проводилось исследование эффекта старения ПП, модифицированного в плазме азота. Исследовались также процессы, происходящие при действии паров брома на обработанную в азоте поверхность полимера.

### **Методика эксперимента**

Эксперименты проводили в цилиндрическом проточном стеклянном реакторе диаметром 3 см [8]. Разряд постоянного тока возбуждали при давлении  $P = 100$  Па и токе  $I = 80$  мА. Скорость потока газа была постоянной – 30 см/с. Использовали пленку изотактического ПП толщиной 70 мкм. Образцы в виде цилиндров с образующей 1,5 см находились в термостатируемом участке положительного столба, плотно прилегая к стенке реактора. Температура поверхности материала измерялась остеклованной термопарой медь–константан и поддерживалась во всех опытах равной  $(333 \pm 2)$  К. Обработанная поверхность характеризовалась путем расчета составляющих поверхностной энергии. Расчет производили на основании результатов измерений краевых углов смачивания поверхности образ-

цов двумя различными жидкостями – водой и глицерином. Для анализа химических изменений на поверхности пленки были проведены ИК МНПВО спектроскопические исследования методом Фурье – ИК–спектрометр типа “Avatar-360”. В качестве элемента МНПВО использовался кристалл селенида цинка с 12-кратным отражением,  $\theta_{кр} = 45^\circ$ . Экспериментально был выбран режим накопления сигнала по результатам 32 сканирований. Разрешение составляло  $2 \text{ см}^{-1}$ . Измеренные оптические плотности приводились к оптической плотности полосы валентных колебаний С-Н основной цепи с максимумом, соответствующим волновому числу  $2917 \text{ см}^{-1}$ . Состав нейтральной компоненты плазмы находили из масс-спектральных измерений (прибор ИПДО-2А). Отбор пробы проводился прямо из реактора, соединенного с ионным источником диафрагмой диаметром 20 мкм.

### Обсуждение результатов

Анализ ИК-спектров необработанных пленок ПП показал, что полимер содержит наряду с интенсивными полосами поглощения собственных групп слабые полосы других функциональных групп. Это прежде всего кислородсодержащие группы (С=О, С-О, ОН), проявляющиеся в области волновых чисел  $\nu = 1600\text{--}1800$  и  $3100\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ . Следовательно, поверхность исходного полимера является слабо окисленной, что, по-видимому, обусловлено “биографией” материала.

Масс-спектральный анализ показал, что в отсутствие полимера в зоне плазмы при зажигании разряда в исходно чистом азоте (примеси  $<0,1\%$ ) появляется кислород (до  $0,3\%$ ), что является следствием неизбежного эффекта “памяти” вакуумной системы реактора. При наличии полимера образуются продукты плазмоокислительной деструкции – соответственно молекулы  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , а также в небольшом количестве молекулы  $\text{NH}_3$ .

Сразу после плазмолиза суммарная поверхностная энергия ПП  $\gamma$  увеличивается примерно в 2 раза в основном за счет ее полярной составляющей  $\gamma^p$  (рис.1). В результате  $\gamma$  и  $\gamma^p$  достигают примерно такой же величины, как и при обработке ПП в разряде постоянного тока в воздухе [7]. При последующем хранении полимера на воздухе происходит медленное систематическое снижение значений как суммарной энергии, так и обеих ее составляющих – полярной  $\gamma^p$  и дисперсионной  $\gamma^d$ . Но даже через 2 месяца хранения изменение в величине  $\gamma$  составляет не более 15%, то есть достигаемый эффект можно считать достаточно устойчивым.

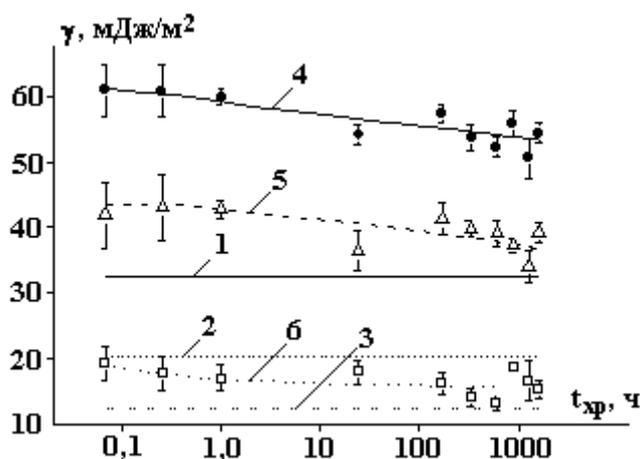


Рис. 1. Поверхностная энергия ПП при хранении его на воздухе. 1, 4 –  $\gamma$ ; 2, 5 –  $\gamma^p$ ; 3, 6 –  $\gamma^d$ ; 1, 2, 3 – необработанный полимер; 4, 5, 6 – модифицированный полимер

Было установлено, что при плазмолизе в азоте происходят следующие изменения химического состава поверхностного слоя ПП:

1) образуются двойные связи – винилиденовые типа  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$  и винильные типа  $\text{RCH}=\text{CH}_2$ . Об этом свидетельствует появление в спектрах полос поглощения деформационных колебаний СН- групп ( $887$  и  $908 \text{ см}^{-1}$ );

2) возникают азотсодержащие соединения, из которых наиболее надежно идентифицирована иминная группа. Ей соответствуют полосы деформационных колебаний NH-группы ( $1550 \text{ см}^{-1}$ ), валентных колебаний С=N-группы ( $1668 \text{ см}^{-1}$ ), валентных колебаний NH-группы ( $3344 \text{ см}^{-1}$ ). По-видимому, с их появлением связано образование аммиака в газовой фазе;

3) поверхность становится более окисленной. Растет интенсивность поглощения полос, соответствующих валентным колебаниям карбонильной группы, входящих в состав  $\gamma$ -лактонов ( $1766\text{ см}^{-1}$ ), кетонов, альдегидов ( $1722\text{ см}^{-1}$ ),  $\beta$ -дикетонов в енольной форме ( $1618\text{ см}^{-1}$ ). Увеличивается интенсивность поглощения в интервале волновых чисел  $3100\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ , который обычно приписывается валентным колебаниям гидроксильной группы различной природы.

Таким образом, можно предполагать, что наблюдаемое изменение энергетического состояния поверхности полимера связано с образованием на поверхности полярных кислородсодержащих и азотсодержащих групп.

Изменения продолжают при длительном пребывании полимера на воздухе. На рис. 2 приводятся временные изменения оптических плотностей некоторых полос.

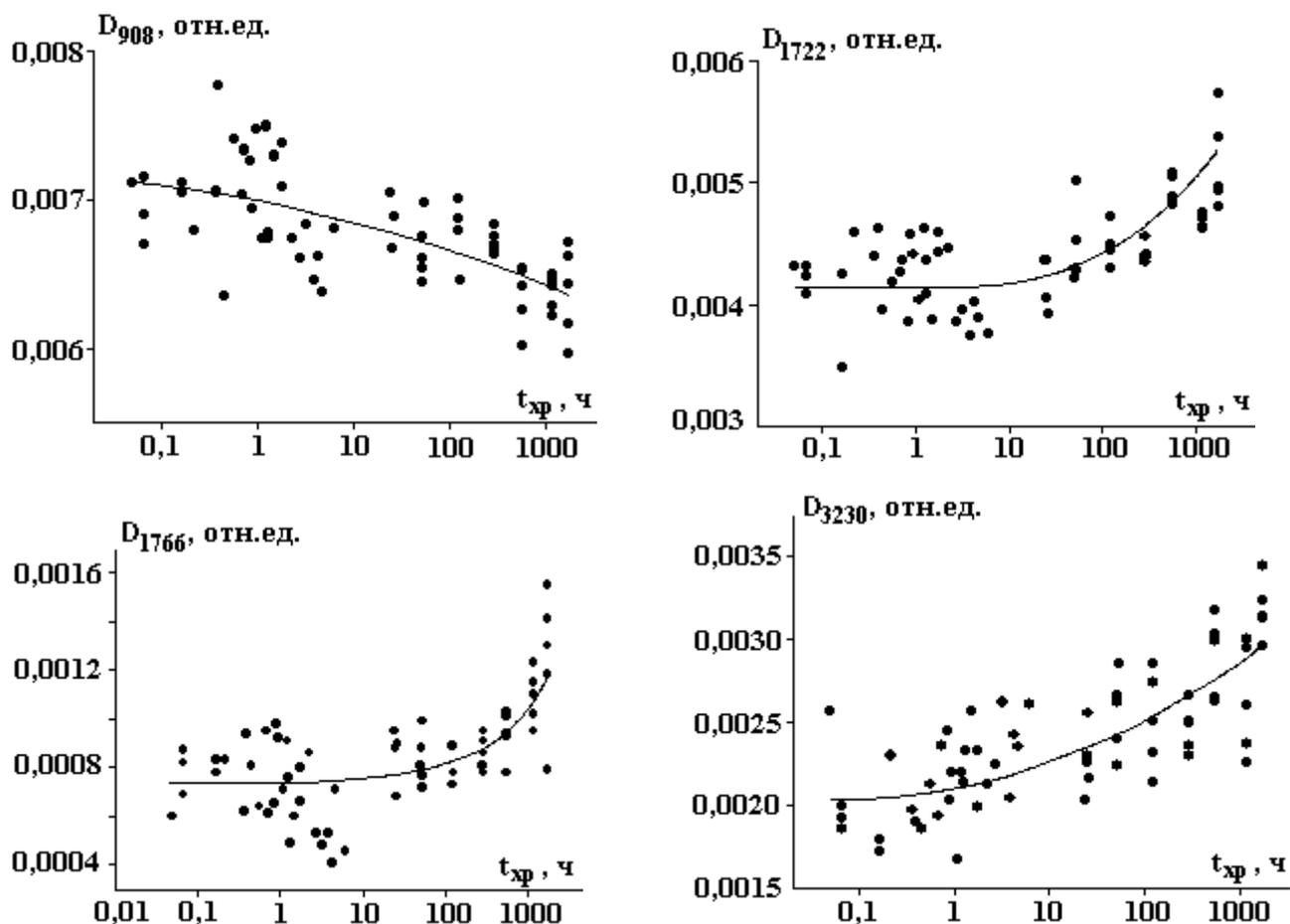


Рис. 2. Оптические плотности некоторых полос поглощения модифицированного ПП при хранении его на воздухе

Судя по представленным данным, при хранении содержание разных по типу функциональных групп на поверхности меняется качественно неодинаковым образом – концентрация двойных связей медленно снижается, а концентрация кислородсодержащих групп продолжает расти. Через 2 месяца после обработки концентрация кетонов увеличивается на 30%,  $\gamma$ -лактонов и гидроксильных групп в 1,5 раза. Таким образом, при хранении модифицированного в азоте ПП не прослеживается взаимосвязь между изменениями энергетического состояния поверхности полимера и ее химического состава. Однако надо иметь в виду следующее. Если речь идет о гидрофильности полимера (контактных углах смачивания), то это свойство определяется состоянием очень тонкого поверхностного слоя (~ несколько монослоев). Очевидно, в этом слое содержание полярных функциональных групп должно снижаться. С помощью метода ИК МНПВО-спектроскопии мы получаем информацию о химическом составе слоя на глубине нескольких микрометров. Скорее всего, при хранении наблюдаемые изменения химического состава происходят не в очень тонком слое. Мы предполагаем, что молекулярный кислород и пары воды из

воздуха медленно диффундируют сквозь полимер и реагируют с двойными связями. Известно, что при плазмоллизе в инертных газах двойные связи образуются в полимере под действием УФ-квантов на глубине нескольких микрон.

Хорошо известно, что двойные связи эффективно взаимодействуют с галогенами. В свою очередь галогенпроизводные, обладая высокой реакционной способностью, могут быть использованы для дальнейшей иммобилизации на поверхности других соединений, в частности содержащих аминогруппы, что представляет интерес для биомедицинских приложений.

Как отмечалось выше, на модифицированной поверхности ПП присутствуют следующие группировки, содержащие двойные связи: винилиденовые ( $D_{887}$ ), виниленовые ( $D_{910}$ ) и именные ( $D_{1550}$ ,  $D_{1668}$ ,  $D_{3344}$ ). На рис. 3 представлены зависимости оптических плотностей  $D_{887}$ ,  $D_{910}$  и  $D_{1550}$  от времени при выдержке образцов в парах брома. Видно, что большая часть всех двойных связей расходуется за время  $\sim 1$  мин, достигая значения необработанного полимера примерно через сутки. После бромирования в спектрах появляется новая полоса поглощения на  $709 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3), которую согласно данным [9] можно приписать валентным колебаниям связи С-Br. Максимальные изменения содержания брома в полимере происходят за короткое время бромирования. Изменение  $D_{709}$  за время от 1 мин до суток такое же, как за первую минуту воздействия паров брома на ПП.

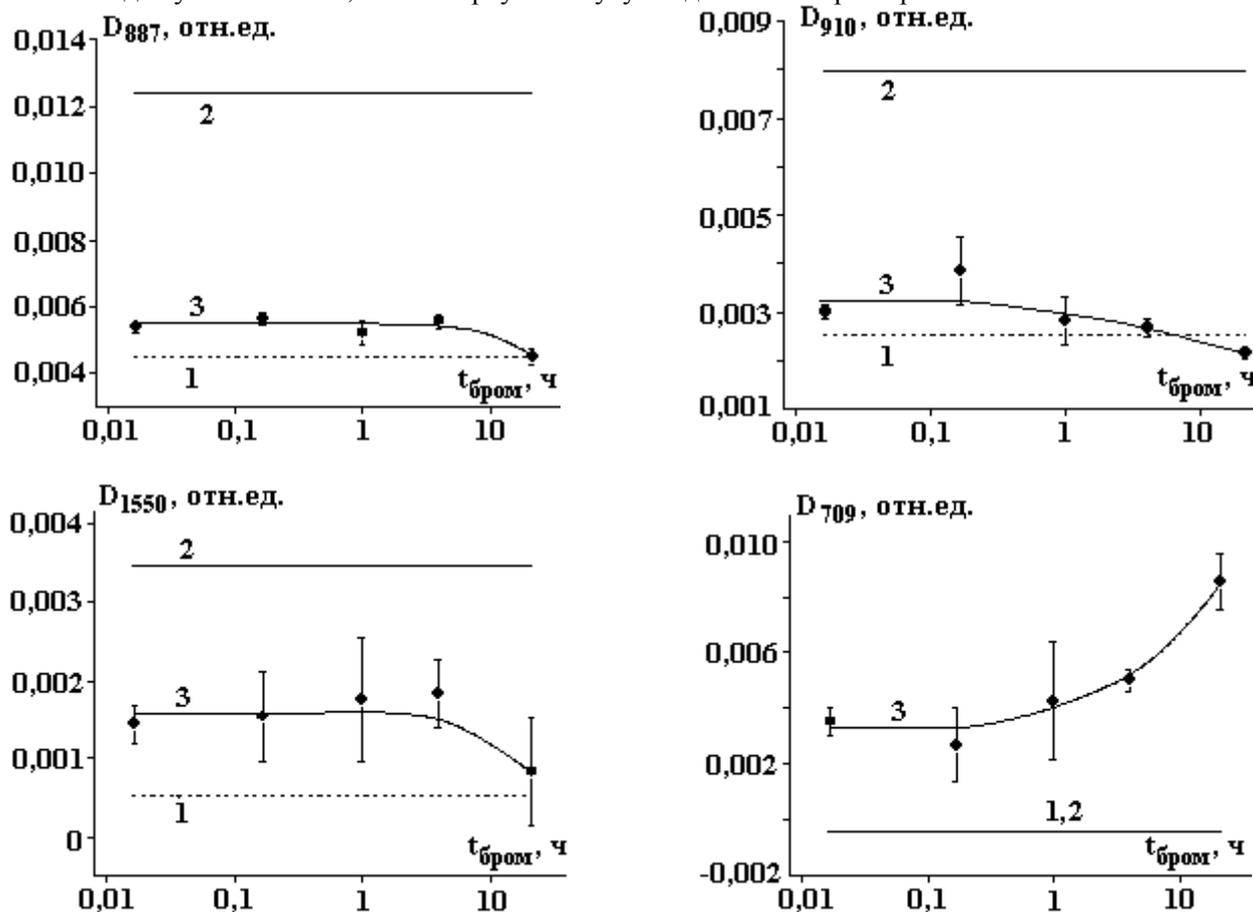


Рис. 3. Оптические плотности полос поглощения для необработанного (1) и последовательно модифицированного в плазме азота (2) и парах брома (3) ПП

Поскольку галогенпроизводные легко гидролизуются, очевидно, полипропилен, обработанный последовательно в плазме азота и парах брома, должен взаимодействовать с парами воды воздуха. Действительно, в спектрах бромированных образцов интенсивность поглощения в области  $3000\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$  значительно увеличивается по сравнению с соответствующими значениями для образцов, модифицированных в плазме. На поверхности ПП при бромировании растет также концентрация карбонильных групп, принадлежащих  $\gamma$ -лактонам ( $D_{1766}$ ), сложным эфирам ( $D_{1743}$ ) и предельным кетонам ( $D_{1722}$ ). Зависимости соответствующих оптических плотностей от времени бромирования приведены на рис. 4. Видно, что они меняются качественно таким же образом, как

и  $D_{709}$ . Очевидно, все эти соединения появляются в результате последующих за гидролизом гетерогенных реакций.

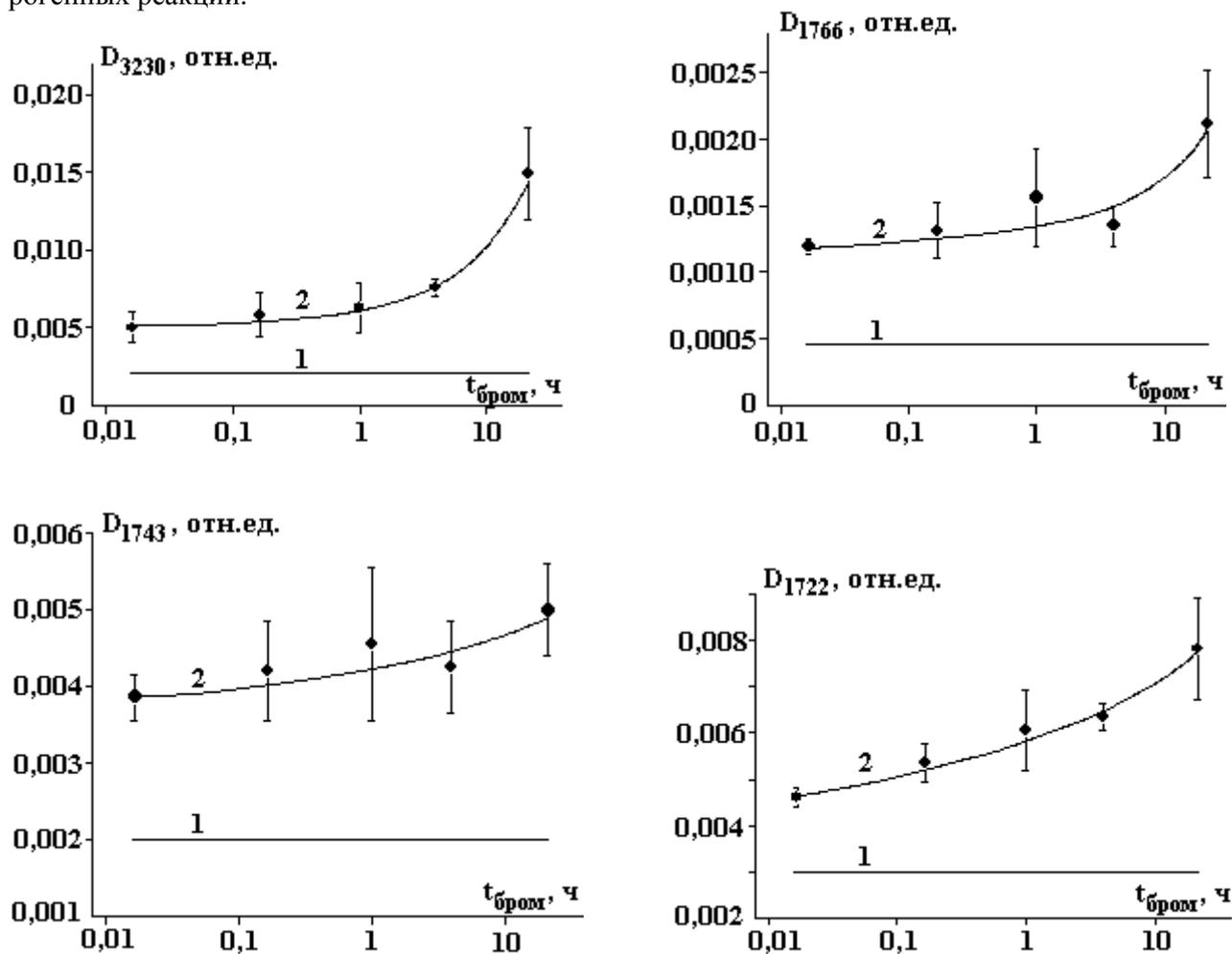


Рис. 4. Оптические плотности полос поглощения для ПП, последовательно модифицированного в плазме азота (1) и парах брома (2)

Итак, проанализирован спектр бромированного в течение 1 часа образца после 5 суток его хранения на воздухе. Оказалось, что концентрация связанного Br и винилиденных связей на поверхности сохраняется, а винильные и иминные группировки продолжают распадаться. Продолжаются также гетерогенные реакции, результатом которых является распад спиртов и образование  $\gamma$ -лактонов, сложных эфиров и кетонов.

#### Выводы

1. Поверхностная энергия пленочного ПП заметно улучшается при модифицировании в положительном столбе разряда постоянного тока в азоте. Это связано с образованием на поверхности полярных кислородсодержащих и азотсодержащих групп. Полученный в данных условиях эффект является достаточно устойчивым.

2. При хранении модифицированного в азоте полимера содержание полярных функциональных групп снижается в очень тонком поверхностном слое (~ несколько монослоев). Этому способствуют такие процессы, как, например, переориентация полярных групп с поверхности в глубь образца. Одновременно на глубине нескольких микрометров происходит накопление кислородсодержащих групп, что связано с пост-процессами при участии двойных связей, являющихся продуктом модифицирования, и компонентов окружающей среды.

3. Пары брома за короткое время (до 1 мин) очень эффективно реагируют по двойным связям обработанного в разряде азота полипропилена. Процесс может быть использован для последующей прививки аминогрупп на поверхность. Полимер, содержащий бром, частично гидролизуется под действием паров воды воздуха.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Максимов А.И., Горберг Б.Л., Титов В.А. Возможности и проблемы плазменной обработки тканей и полимерных материалов // Текстильная химия. 1992. № 1. С. 101–118.
2. Tsutsui K., Iwata A., Ikeda S. Plasma surface treatment of polypropylene-containing plastics // J. of Coating Technol. 1989. V. 61, № 776. P. 65–72.
3. Wakida T., Kawamura H., Song J.C., Goto T., Takagishi T. Surface free energy of poly(ethylene terephthalate) and nylon 6 films treated with low temperature plasma // J. Soc. Fiber Sci. and Technol. 1987. V. 43, № 7. P. 384–390.
4. Inagaki N., Tasaka S., Kobayashi H. Surface Modification of PET Films by Pulsed Argon Plasma // J. of Applied Polymer Science. 2002. V. 85. P. 2845–2852.
5. Ivanov S.I., Pechenyskova V.P., Svirachev D.M., Petrov Ch.V., Dobrova E.D. Surface modification of polyimide in corona discharge // Proc. 19<sup>th</sup> Int. Conf. Phenom. Ionized Gases. Belgrad, 10–14 July 1989. P. 526–527.
6. Пономарев А.Н., Василец В.Н. Кинетика и механизм химического взаимодействия НТП с полимерами // Материалы 9-й Школы по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ. Иваново, 1999. С. 18–32.
7. 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.
8. Кувалдина Е.В., Любимов В.К., Рыбкин В.В. Константа скорости и вероятность взаимодействия атомарного кислорода с полиамидной пленкой // Химия высоких энергий. 1992. Т. 26. № 5. С. 475–478.
9. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М.: Изд. иностр. лит., 1961. 112 с.

Поступила 08.12.05

### Summary

The results of study of low temperature nitrogen plasma action onto to a polypropylene surface are presented. Surface properties were characterized by contact angle measurement followed by surface free energy calculation and Fourier Transform Infrared by Attenuated Total Reflectance (FT-IR/ATR). It was shown, that plasma action resulted in formation onto surface of oxygen and nitrogen containing functional groups and double bonds and accompanied by a surface free energy increase. The double bonds formation allowed one to obtain halogen derivatives of treated films which can be use for next immobilization of other compounds. Results on surface property changes under treated film keeping in ambient air up to 1000 hours are presented.

---