

УДК: 531;539.141

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНЫХ СИСТЕМАХ

А.С. Козлов*, Л.А. Кузьмичева, В.А. Титов, И.М. Липатова, Е.А. Мезина, Т.Г. Шикова*

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1, E-mail: lak@isc-ras.ru
*Ивановский государственный химико-технологический университет

Аннотация

Был изучен процесс модифицирования полипропиленовых (PP) пленок в водных растворах под действием разрядов. Были использованы два типа разрядов: контактный разряд в объеме раствора и разряд постоянного тока в воздухе над поверхностью раствора. В обоих случаях, угол контакта с водой снизился с 89° до $77-74^\circ$, время лечения 30-60 секунд. ATR FTIR спектр показал окисление поверхности полипропилена.

Ключевые слова: полимеры, газовый разряд, полиэтилен, полипропилен, гидрофильность, хитозан

Введение

Обработка полимерных материалов в растворах, активируемых действием газового разряда, приводит к модификации поверхности. Так, методами ИК-спектроскопии МНПВО и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано образование кислородсодержащих групп на поверхности полиэтилена и полипропилена при их обработке в воде или водных растворах под действием тлеющего и диафрагменного разрядов [1-4].

Следствием накопления полярных групп было улучшение гидрофильности поверхности [5]. Плазменно-растворная обработка полипропиленовых шовных нитей позволила получить хирургический материал с иммобилизованной на поверхности ацетилсалициловой кислотой [6]. Модификация полиэфирных кордных нитей в диафрагменном разряде приводила к заметному увеличению адгезии корда к резине [7]. Улучшение капиллярности суровой хлопчатобумажной ткани и хлопчатобумажных нитей после обработки в плазменно-растворных системах показано в работах [1, 8].

Методика эксперимента

В работе исследовалось модифицирование полипропиленовых пленок под действием разряда, инициируемого в объеме раствора электролита (так называемый, контактный разряд), и при действии тлеющего разряда с жидким электролитным катодом. В последнем случае разряд постоянного тока горел в воздухе над поверхностью раствора, а полимерная пленка находилась в растворе.

Электрическая схема, использованная для возбуждения разряда, и описание свойств контактного разряда в объеме жидкости приведены в работе [9].

Реактор представляет собой стеклянную колбу с погруженными в раствор диэлектрическими трубками, в которые помещены графитовые электроды, на торцах которых в результате электролиза образуется парогазовый пузырь. Пробой парогазового пузыря приводит к развитию разряда (рис. 1), после чего пузырь «схлопывается». Такой процесс повторяется квази периодически.

Образец полипропиленовой пленки размером 65x30 мм закреплялся в виде цилиндра на поверхности стеклянной трубки, погруженной в реактор на равном расстоянии от электродов.

Объем раствора составлял 500 мл, начальный ток разряда – 1 А. Раствор перемешивали с помощью магнитной мешалки.

Организация тлеющего разряда атмосферного давления с электролитным катодом подробно рассмотрена в [3,10]. Образец полипропиленовой пленки помещали в раствор параллельно поверхности раздела газ – жидкость на глубине 2 мм.

Раствор играл роль катода разряда постоянного тока, в качестве анода использовали медную проволоку диаметром 1.5 мм, которая располагалась в газовой фазе на расстоянии 3 мм от поверхности жидкости. Ток разряда составлял 20 мА, объем раствора – 25 мл. Время газоразрядной обработки в обоих случаях варьировали от 30 с до 15 мин.

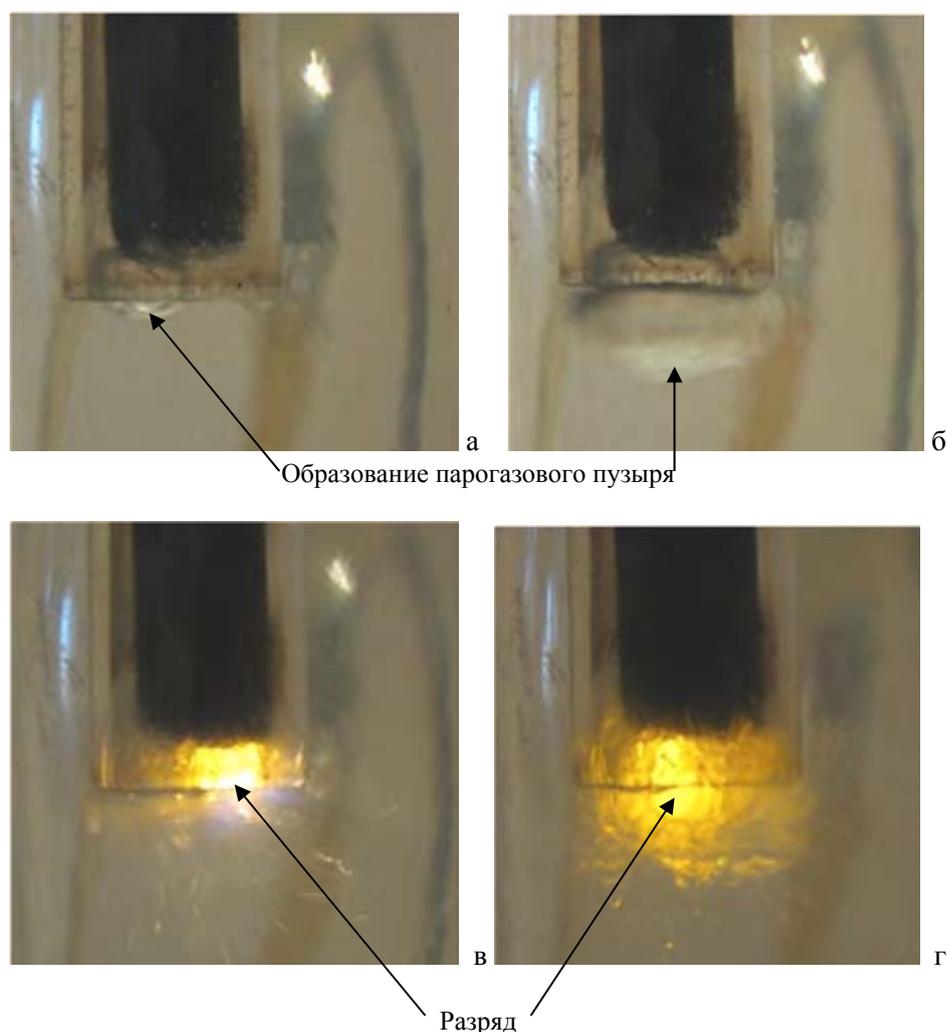


Рис. 1 – Развитие контактного разряда в растворе электролита (NaOH) у торцевой поверхности графитового электрода

Эксперименты проводили с использованием дистиллированной воды и растворов NaOH (0.001–0.1 моль/л), HNO_3 , HCl, с концентрацией 0.01 моль/л.

Изменение свойств поверхности полимера после плазмохимической обработки характеризовали значениями краевых углов смачивания, которые определяли по дистиллированной воде и глицерину. Регистрировали также спектры МНПВО пленок.

Величины pH и электропроводности растворов измеряли при помощи pH-метра «Аквилон И-500» и кондуктометра «inoLab».

Концентрацию H_2O_2 в растворе определяли спектрофотометрическим методом ($\lambda=254$ нм) на спектрофотометре UV-Vis Agilent 8453 и методом йодометрического титрования с молибдатом аммония в качестве селективного

катализатора реакции пероксида водорода с иодид-ионами.

Результаты и их обсуждение

Изменение физико-химических свойств растворов под действием разрядов

При горении разрядов происходит изменение температуры, электропроводности и кислотности растворов, образование и последующие трансформации первичных активных частиц, накопление пероксида водорода и оксидов азота (в случае тлеющего разряда, горящего над поверхностью раствора).

В случае контактного разряда в объеме жидкости, изменение электропроводности не превышает ± 50 мкСм/см, изменение pH составляет ± 0.5 . При горении тлеющего разряда с электролитным катодом (вода, растворы со-

лей) рН раствора уменьшается до 2 за 10 мин, а увеличение электропроводности составляет ~ 3000 мкСм/см.

Накопление H_2O_2 в растворе под действием разряда, инициируемого в объеме электролита, не превышает 2×10^{-4} моль/л, в то время как при воздействии тлеющего разряда может достигать 1×10^{-2} моль/л. Такого же значения может составлять концентрация азотной кислоты, образовавшейся в растворе под действием тлеющего разряда.

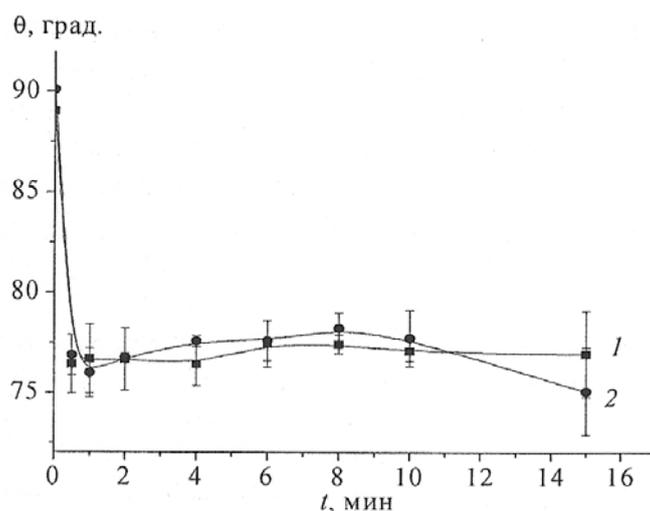
Модифицирование полипропилена под действием контактного разряда в объеме электролита.

Исследована кинетика изменения краевого угла смачивания (θ) полипропилена водой и глицерином при действии контактного разряда, инициируемого в растворах кислоты и щелочи. Согласно методикам [11, 12] сделаны

оценки поверхностной энергии, ее дисперсионной и полярной составляющих. Примеры кинетических кривых изменения краевого угла, поверхностной энергии, а также ее дисперсионной и полярной составляющих представлены на рис. 2 и 3.

Эксперименты показали, что основное изменение угла смачивания наблюдается за первые 30-60 с обработки, в кислоте и в щелочи достигаются близкие значения θ . Основной вклад в изменение смачиваемости дает увеличение полярной составляющей поверхностной энергии.

На рис. 4 показано изменение краевого угла при хранении модифицированных пленок на воздухе. Как и при других способах плазмохимической обработки, результат частично обратим, однако и после 7 суток хранения образцов краевой угол не достигает значений, характерных для исходных немодифицированных пленок.



контактный разряд, 0,01 М NaOH, время хранения образца – 24 часа

Рис. 2 – Зависимость краевого угла смачивания полипропилена водой (1) и глицерином (2) от времени обработки

Модифицирование полипропилена под действием разряда с электролитным катодом.

В этом случае также основное изменение углов смачивания полимера наблюдается в течение 30-60 с обработки. Увеличение концентрации раствора щелочи сопровождается уменьшением достигаемых углов смачивания (табл. 1).

При хранении обработанных образцов на воздухе угол смачивания увеличивается примерно на 5 градусов за 7 суток (рис. 4). Выбор среды для обработки (кислая или щелочная) не

влияет на сохранность эффекта модифицирования.

Измерения краевых углов в различных точках на поверхности пленки показали, что эффект обработки уменьшается с расстоянием от центра образца, над которым располагался разряд.

Модифицирование наблюдается в пределах ± 5 мм от места локализации разряда (рис. 5). На рис. 5 величина $\Delta\theta = \theta_0 - \theta$, где θ_0 – угол смачивания исходной пленки, θ – угол смачивания пленки после обработки.

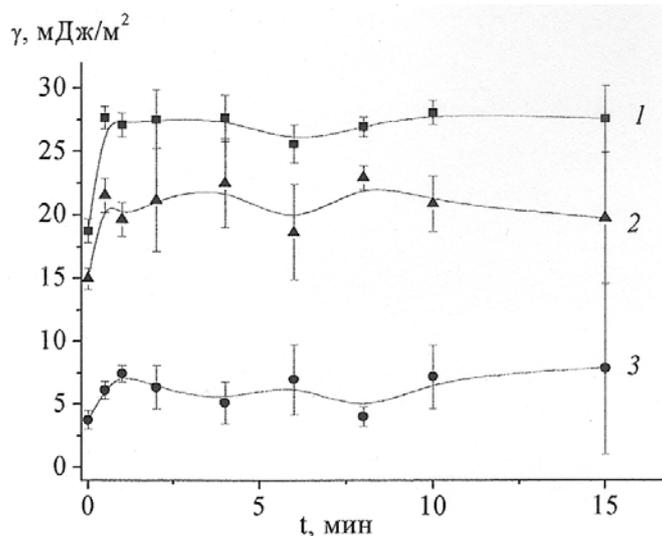


Рис. 3 – Изменение поверхностной энергии полипропилена (1), ее полярной (2) и дисперсионной (3) составляющей при обработке полимера под действием контактного разряда в растворе 0.01 М NaOH

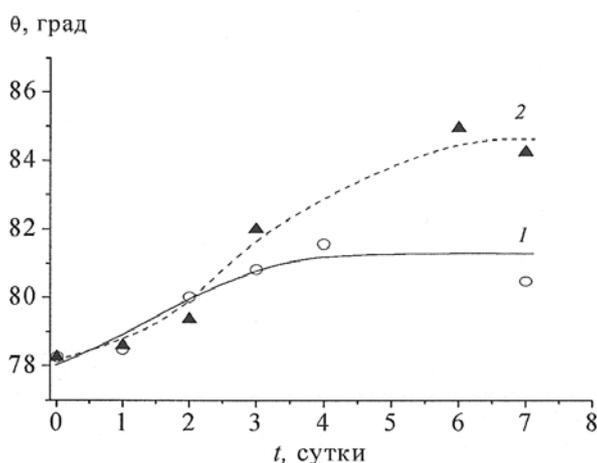


Рис. 4 – Изменение краевого угла смачивания полипропилена водой в зависимости от времени хранения образцов на воздухе после обработки контактным разрядом в объеме раствора (1), и разрядом с электролитным катодом (2)

Таблица 1 – Углы смачивания полипропилена при обработке тлеющим разрядом ($t = 60$ с) в зависимости от концентрации раствора

Обрабатываемый раствор	θ , град (вода)	θ , град (глицерин)
Исходный образец	$89,0 \pm 1,1$	$90,1 \pm 1,2$
0,001 М NaOH	$85,5 \pm 0,8$	$82,8 \pm 1,8$
0,01 М NaOH	$78,5 \pm 1,3$	$79,7 \pm 0,1$
0,1 М NaOH	$76,0 \pm 0,6$	$74,5 \pm 1,1$

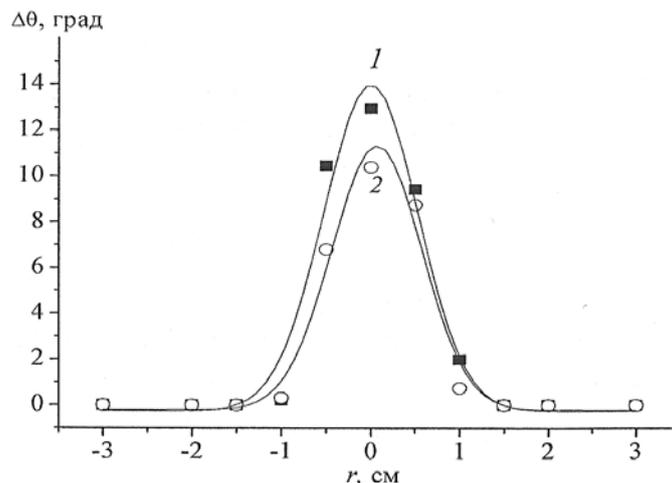


Рис. 5 – Изменение краевого угла смачивания полипропилена водой (1) и глицерином (2) в зависимости от расстояния от центра локализации катодного пятна

В ИК-спектрах МНПВО образцов, обработанных с использованием разрядов обоих типов, присутствуют полосы поглощения в области $1745-1750\text{ см}^{-1}$ (C=O в составе сложных эфиров, кетонов); $1640-1650\text{ см}^{-1}$ (C=O ненасыщенных кетонов, альдегидов и оксикетонов); $1540-1580\text{ см}^{-1}$ (C=O в анионах карбоновых кислот).

Модифицирование полипропилена в растворе хитозана под действием контактного разряда

Обработка полипропилена с использованием контактного разряда в 0.015 М растворе соляной кислоты, содержащем 0.2% хитозана,

была использована для иммобилизации хитозана на поверхности полимера. Углы смачивания полипропилена после такой обработки представлены в таблице 2. Взвешивание образцов после плазмохимической обработки в растворе и сушки, а также после промывки образцов показало наличие хитозана (и его модифицированных производных) на поверхности в количестве $\sim 3 \times 10^{-5}\text{ г}\cdot\text{см}^{-2}$. В ИК-спектрах МНПВО пленок после обработки присутствуют характеристические полосы поглощения хитозана (рис. 6).

О модификации хитозана в растворе под действием контактного разряда свидетельствуют электронные спектры поглощения растворов.

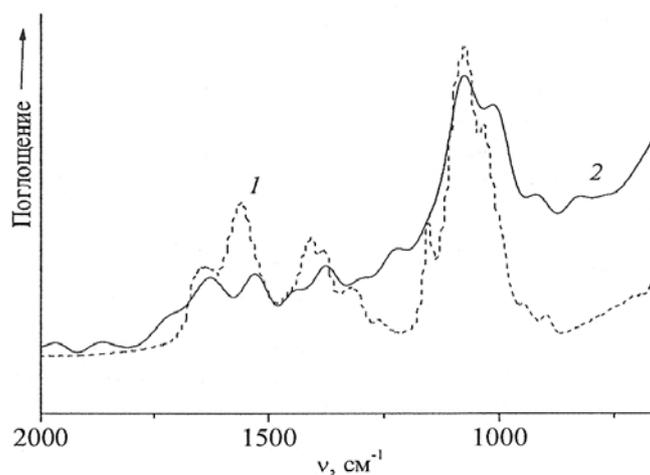


Рис. 6 – ИК спектр хитозана (1) и разностный спектр МНПВО пленок полипропилена (2) после плазмохимической иммобилизации хитозана

Таблица 2 – Изменение краевого угла смачивания полипропилена водой и глицерином после воздействия торцевого разряда, инициируемого в растворах HCl и HCl+хитозан

Время обработки, мин	θ , град (вода)	θ , град (глицерин)
0	89,0±1,1	90,1±1,2
0.015 М HCl + 0.2% хитозан		
1	72,2±1,4	77,3±0,6
5	73,5±0,8	80,7±1,2
0.015 М HCl		
1	76,5±1,0	75,6±0,9
5	73,0±0,9	80,6±0,8

Литература

1. Titov V.A., Rybkin V.V., Shikova T.G., Ageeva T.A., Golubchikov O.A., Choi H.S. // *Surface and Coatings Technology*. 2005. V.199, № 2-3, P. 231-236.
2. Choi H.S., Shikova T.G., Titov V.A., Rybkin V.V. // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006. V. 300. № 2. P. 640-647.
3. Рыбкин В.В., Шикова Т.Г., Титов В.А. // *Химия высоких энергий*. 2008. Т. 42, № 6. С. 536-539.
4. Joshi R., Friedrich J.; Wagner M. // *J. Adhesion Science and Technology*. 2011. V. 25. № 1-3. P. 283-305.
5. Titov V.A., Shikova T.G., Rybkin V.V., Smirnov A.S., Ageeva T.A. and Ho-Suk Choi // *High Temperature Material Processes*. 2006. V. 10. № 3. P. 467-478.
6. Голубчиков О.А., Агеева Т.А., Титов В.А. // *Российский химический журнал*. 2004. Т. XLVIII. №4. С.166-172.
7. Simor M., Cernak M., Krump H., Hudec I. // *13th Symp. on Applications of Plasma Processes*. 2001. January 15-21, Bratislava. Slovakia.
8. Nikiforov A. Yu. Leys C. // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2006. V. 26. N 4. P.415-423.
9. Titova Y.V., Maximov A.I., Stokozenko V.G. // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2010. T. 38. № 4 PART 4. С. 933-936.
10. Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И. // *Электронная обработка материалов*, 2004, №4, С. 57-61.
11. Kaelble D.H. *Physical Chemistry of Adhesion*. N.Y.: Wiley Inc. 1971. P.141.
12. Wu S. // *Polymer Interfaces and Adhesion*. N.Y.: Marcel Dekker. 1982. 342 p.

MODIFICATION OF POLYPROPYLENE IN PLASMA-SOLUTION SYSTEMS

A.S. Kozlov*, L.A. Kuzmicheva, V.A. Titov, I.M. Lipatova, E.A. Mezina, T.G. Shikova*

G.A. Krestova Institute of Chemistry of solutions RAS, 153045, Ivanovo, Academic st., 1, E-mail: lak@isc-ras.ru

* Ivanovo State University of Chemistry and Technology

Abstract

Modification of polypropylene (PP) films in aqueous solutions under the action of gas discharges was under study. Two types of discharges were used: contact discharge in solution volume and atmospheric pressure glow discharge with liquid cathode. In both cases, water contact angle decreased from 89° to 77-74° with treatment time of 30-60 s. ATR FTIR spectra showed surface oxidation of polypropylene.

Keywords: polymers, gas discharge, polyethylene, polypropylene, hydrophilicity, chitosan

ПОЛИПРОПИЛЕН ӨЗГЕРТУ ПЛАЗМАЛЫҚ-ШЕШІМ ЖҮЙЕЛЕРІНДЕ

А.С. Козлов*, Л.А. Кузьмичева, В.А. Титов, И.М. Липатова, Е.А. Мезина, Т.Г. Шикова*

Г.А. Крестов атындағы шешім химия институты РФА,
153045, Иваново қ., Академиялық к., 1, E-mail: lak@isc-ras.ru

*Химия және технология Иваново мемлекеттік университеті

Аннотация

Біз модификациялау процесі зерттелген полипропилен (ПП) фильмдер су ерітінділеріндегі әсерінен. Біз разрядтар екі түрін пайдаланылады: үймелі ерітіндідегі байланыс разряд және DC зарядын ерітінді бетіне жоғарыда әуе. Екі жағдайда, азайды су байланыс бұрышы бірге 89° қарай 77-74°, емдеу уақыт 30-60 сек. ATR FTIR спектрін полипропилен бетінің тотығу көрсетті.

Түйін сөздер: полимерлер, газ разряды, полиэтилен, полипропилен, гидрофильділік, хитозан