

УДК:537.868.531

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АРАМИДНЫХ ПЛЕНОК
В ПЛАЗМЕ КИСЛОРОДА И АРГОНА****К.А.Джбаан, В.А. Титов*, Т.Г.Шикова**Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7, E-mail: shikova@isuct.ru

*Институт химии растворов РАН, 153045, г. Иваново, ул. Академическая, 4, E-mail: titov25@gmail.com

Аннотация

Были изучены процессы плазменной модификации поверхности и разрушение арамидных пленок. Пленки обрабатывали в положительном столбе тлеющего разряда постоянного тока в аргоне и кислороде при давлении газа 30 и 150 Па и токе разряда 20 и 50 мА. Обработка в кислородной плазме показало, что это эффективный способ увеличения смачиваемости поверхности. Эти эффекты незначительны после обработки в аргонной плазме.

Ключевые слова: плазма, кислород, аргон, модифицирование, поверхность

Введение

Арамидные волокна широко применяются в качестве армирующих компонентов композиционных материалов. Прочность таких материалов в значительной мере зависит от хорошей смачиваемости волокон и адгезии к связующим компонентам. Для увеличения смачиваемости и адгезионных характеристик поверхность волокон модифицируют химической обработкой с использованием сильных окислителей, а также путем нанесения адгезионных слоев из соединений с активными функциональными группами [1]. Большой интерес вызывают радиационно-химические [2], фотохимические [3] и плазмохимические методы модифицирования [4-7]. Обработка арамидных волокон в неравновесной плазме при пониженном и атмосферном давлении в гелии, аргоне, кислороде и воздухе приводит к образованию дополнительных активных функциональных групп, а также к изменению микрорельефа поверхности, что способствует увеличению площади контакта между волокном и связующим [4-7].

В настоящей работе в качестве объектов исследования использовались пленочные образцы, полученные из полимерного состава «Русар», который используется при производстве арамидных волокон. Цель работы – сравнительное исследование результатов воздействия плазмы пониженного давления в кислоро-

да и в аргоне арамидную пленку на основе полиамидобензимидазола.

Методика экспериментов

Пленки получали из полимерного раствора «Русар» методом сухого формования по методике, представленной в работе [8]. Основу материала составляет полиамидобензимидазол [9]. Образцы обрабатывали в положительном столбе тлеющего разряда постоянного тока в аргоне и кислороде. Разряд возбуждали в стеклянном реакторе диаметром 3 см при давлении газа 30 и 150 Па и токе разряда 20 и 50 мА. Образец полимера в виде цилиндра с образующей 1,5 см располагали на стенке реактора.

Скорости убыли массы образцов определяли периодическим взвешиванием на аналитических весах. Топологию поверхности пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии с помощью микроскопа Solver - P47PRO при сканировании в полуконтактном режиме.

Химический состав поверхностного слоя изучали методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и Фурье-ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). ИК спектры получали на спектрофотометре «Avatar 360 FT-IR ESP» (Nikolet) с разрешением 2 см^{-1} . В качестве элемента МНПВО использовалась призма из кристаллического селенида цинка. Угол падения луча на границу раздела сред составлял 45° , число отражений – 25. Применялся режим накопления сигнала по результатам 64 сканирований.

Спектры РФЭС регистрировали с помощью прибора LAS-3000 (Riber). Для возбуждения спектров использовали рентгеновское излучение Al (линия K_{α} с энергией кванта 1486,6 эВ). Отнесение сигналов проводили в соответствии с данными [10], атомные концентрации элементов определяли с использованием соотношений, приведенных в [11].

Углы смачивания (θ) поверхности водой и глицерином определяли по фотографиям капель, обработку изображений выполняли с помощью программного обеспечения, доступного на сайте <http://bigwww.epfl.ch/demo/dropanalysis/> [12, 13].

Расчеты поверхностной энергии (γ), ее полярной (γ^p) и дисперсионной (γ^d) составляющих проводили по методике [14], используя экспериментальные величины θ .

Результаты и их обсуждение

Воздействие плазмы кислорода и аргона на пленку приводит к частичной деструкции (травлению) материала и уменьшению массы образцов. Значения скорости убыли массы при обработке в плазме кислорода составили $\sim (1 - 4) \cdot 10^{-7} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, в плазме аргона они примерно в 10 раз ниже (табл. 1).

Таблица 1 – Скорость убыли массы пленок при обработке в плазме

Условия обработки		Скорость убыли массы, г/(см ² ·с)
<i>p</i> , Па	<i>i</i> , мА	
Плазма кислорода		
30	20	1,00·10 ⁻⁷
30	50	2,79·10 ⁻⁷
150	20	4,19·10 ⁻⁷
150	50	4,44·10 ⁻⁷
Плазма аргона		
30	20	8,01·10 ⁻⁹
30	50	6,41·10 ⁻⁸
150	20	5,56·10 ⁻⁸
150	50	5,56·10 ⁻⁸

Основными активными частицами, способными приводить к окислительной деструкции полимеров в плазме кислорода при пониженном давлении, являются атомы $\text{O}(^3P)$ и метастабильные молекулы $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ [18].

На рис.1 представлена скорость убыли массы арамидной пленки в зависимости от потоков атомов $\text{O}(^3P)$ и электронно-возбужденных молекул $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ на поверхность образца.

Видно, что скорость линейно растет с плотностью потока активных частиц. Предполагая, что измеряемая убыль массы обусловлена уносом атомов углерода в составе молекул CO и CO_2 , можно оценить величину плотности потока основных газообразных продуктов деструкции.

Оценки показали, что плотность потока продуктов в газовую фазу составляет $(5 - 20) \cdot 10^{15} \text{ частиц}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1})$. Такие скорости деструк-

ции могут обеспечить как атомы кислорода, так и молекулы $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$.

Однако необходимо учитывать, что выделяющаяся при дезактивации метастабильных молекул энергия (0,98 эВ), меньше, чем при рекомбинации атомов (5,1 эВ), а энергия разрыва связи, например, амидной группы с углеродной цепочкой составляет порядка 3 эВ. Поэтому более вероятно, что основную роль в деструкции полимера в плазме кислорода играют атомы $\text{O}(^3P)$.

Процессы травления приводят к изменению топологии поверхности образцов. Согласно данным атомно-силовой микроскопии, шероховатость поверхности образцов после обработки в плазме кислорода выше, чем у исходных пленок, в то время как при обработке в плазме аргона происходит некоторое сглаживание рельефа (табл. 2).

Последнее, вероятно, обусловлено удалением загрязнений и слабо связанного нару-

шенного слоя материала. Увеличение скорости травления полимера в плазме кислорода с рос-

том тока разряда и давления сопровождается увеличением шероховатости поверхности.

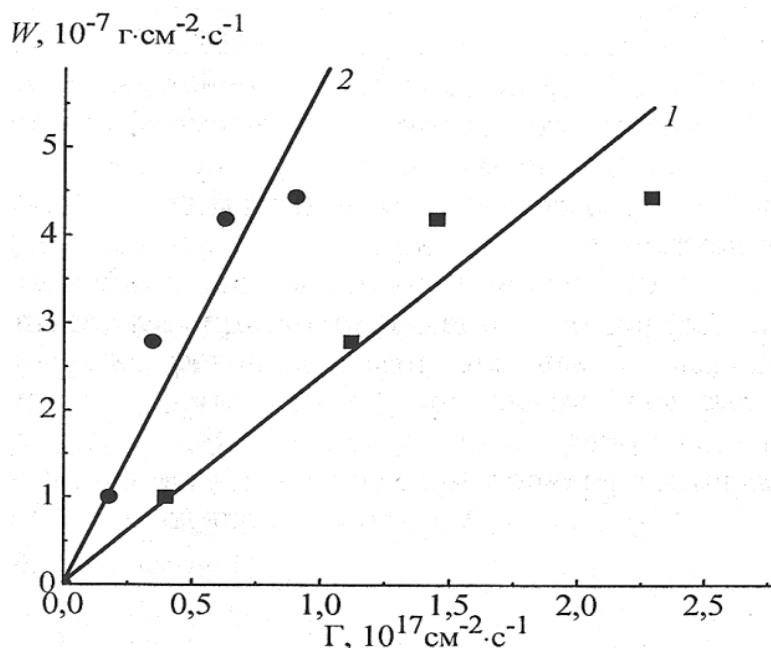


Рис. 1 – Зависимость скорости убыли массы пленки от плотностей потоков атомов $\text{O}(^3P)$ (1) и молекул $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ (2) на поверхность полимера

Таблица 2 – Средняя шероховатость поверхности образцов после обработки в плазме

Условия обработки			S_a , нм	
p , Па	i , мА	t , с	O_2	Аг
Необработанный			2,15	
30	50	300	2,27	1,54
150	20	300	2,83	1,74
150	50	300	3,93	1,88

В табл. 3 представлено содержание элементов в поверхностном слое, полученное из РФЭ-спектров C_{1s} исходной пленки, а также пленок, модифицированных в плазме кислорода и аргона ($p = 30$ Па, $i = 50$ мА, $t = 5$ мин). Разложение спектра показывает наличие следующих пиков: 285,0 эВ (C–C, C–H), 286,9 эВ (C–N, C–O), 288,2 эВ (C–OO, C–ON, C–ONH), 289,9 эВ (C–OON, O=C–O). После воздействия плазмы в обоих газах увеличивается содержание кислорода и азота в модифицированном слое полимера (табл. 3). Наиболее существенные изменения происходят при обработке в плазме кислорода. Увеличение степени окисления поверхности после обработки в плазме аргона, вероятнее всего, обусловлено вторич-

ными процессами взаимодействия радикалов, образующихся под действием плазмы, с кислородом воздуха и парами воды после извлечения образцов из реактора. Нельзя исключить и протекание окислительных реакций из-за наличия малых неконтролируемых примесей кислорода в исходном инертном газе. Изменение соотношения различных функциональных групп, наиболее сильно выраженное при действии плазмы кислорода (табл. 4), является следствием совокупности процессов разрушения собственных функциональных групп полимера, а также образования и последующей деструкции новых групп под действием активных частиц плазмы.

Таблица 3 – Элементный состав поверхностного слоя пленки

Условия обработки	Содержание элементов, ат. %		
	С	О	N
Исходный образец	77,0	12,5	10,5
Плазма O ₂	52,6	33,5	13,9
Плазма Ar	66,9	21,4	11,7

Таблица 4 – Содержание функциональных групп в модифицированном слое полимера

Связи	E, эВ	Концентрация групп, %		
		Исходный образец	Плазма Ar	Плазма O ₂
C–C, C–H	285,0	70,29	63,24	49,74
C–N, C–O	286,9	14,55	15,45	20,56
C–OO, C–ON, C–ONH	288,2	6,70	12,97	15,46
C–OOH, O=C–O	289,9	8,46	8,36	14,25

На рис. 2 представлены ИК спектры МНПВО пленок после обработки в плазме аргона и кислорода в течение 5 мин. Спектры не показали существенных структурно-химических изменений в результате обработки в плазме аргона.

Очевидно, это связано с тем, что все изменения происходят в поверхностном слое, толщина которого значительно меньше глубины проникновения ИК излучения в образец.

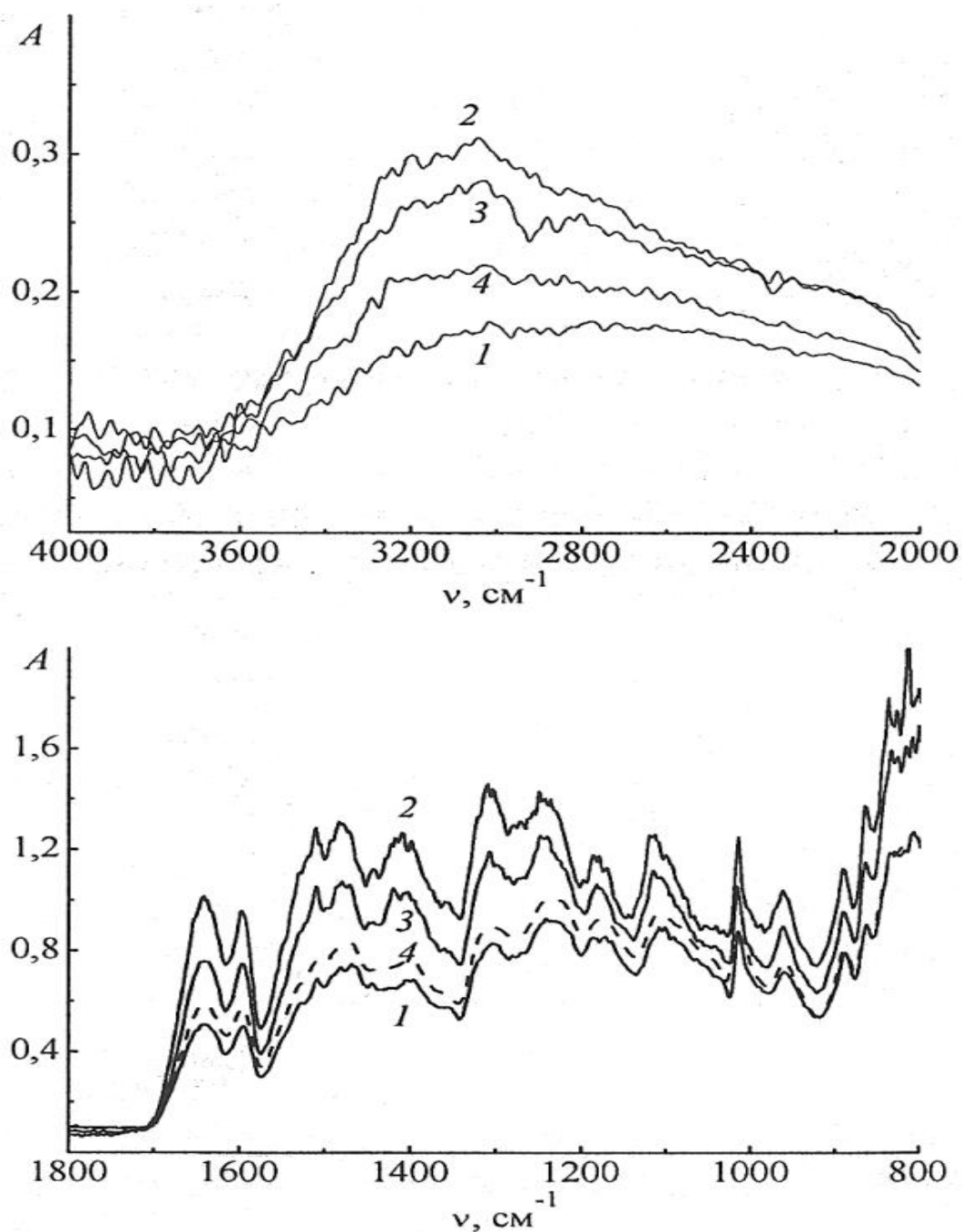
Воздействие плазмы кислорода приводит к небольшому увеличению оптической плотности полос валентных колебаний связей N–H и O–H (3600–2800 см⁻¹) и в области 1715 – 1570 см⁻¹, отвечающей колебаниям связей C=O и N–H, что не противоречит результатам анализа методом РФЭС.

Изменение микрорельефа и химического состава поверхности в результате плазмохимической обработки ведет к улучшению смачиваемости полимера: краевые углы для воды и глицерина уменьшаются (рис. 3). Рассчитанная на основе углов смачивания поверхностная энергия полимера растет, наиболее значительные изменения происходят за первые 10 с обработки, дальнейшее увеличение времени воздействия плазмы сопровождается небольшим увеличением поверхностной энергии и достижением стационарных значений. При одинаковых условиях (ток разряда, давление газа, время обработки) значения поверхностной энергии, достигаемые модифицированием в плазме кислорода, несколько выше, чем в плазме аргона (табл. 5). Рост поверхностной энергии обусловлен, в основном, изменением ее поляр-

ной составляющей, которая увеличивается после обработки в кислородной плазме практически в два раза. Это не противоречит данным об изменении концентраций кислородсодержащих групп на поверхности образца после плазмохимической обработки (табл. 3, 4)

Литература

1. Liu T. M., Zheng Y. S., Hu J. // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 118. N 5. P. 2541-2552.
2. Zhang Y., Huang Y., Liu L., Wu L. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 106. N 4. P. 2251-2262.
3. Kim E-M., Jang J. // Fibers and Polymers. 2010. V. 11. N 5. P. 677-682.
4. Xi M., Li Y. L., Shang S., Li D. H., Yin Y. X., Dai X. Y. // Surf. Coat. Technol. 2008. V. 202. N 24. P. 6029-6033.
5. Jia C., Chen P., Liu W., Li B., Wang Q. // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. N 9. P. 4165-4170.
6. Plawky U., Londschi M., Michaeli W. // J. Mater. Sci. 1996. V. 31. N 22. P. 6043-6053.
7. Gu R., Yu J., Hu C., Chen L., Zhu J., Hu Z. // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. N 24. P. 10168-10174.
8. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны. М.: Химия, 1991. 336 с.
9. Перепелкин К. Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. СПб.: Науч. основы и технологии, 2009. 380 с.
10. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, <http://srdata.nist.gov>



1 – исходный образец; 2, 3 – после обработки в плазме O_2 (2 – 30 Па, 50 мА, 3 – 30 Па, 20 мА); 4 – после обработки в плазме Ar (150 Па, 50 мА)

Рис.2 – Спектры ИК МНПВО арамидной пленки:

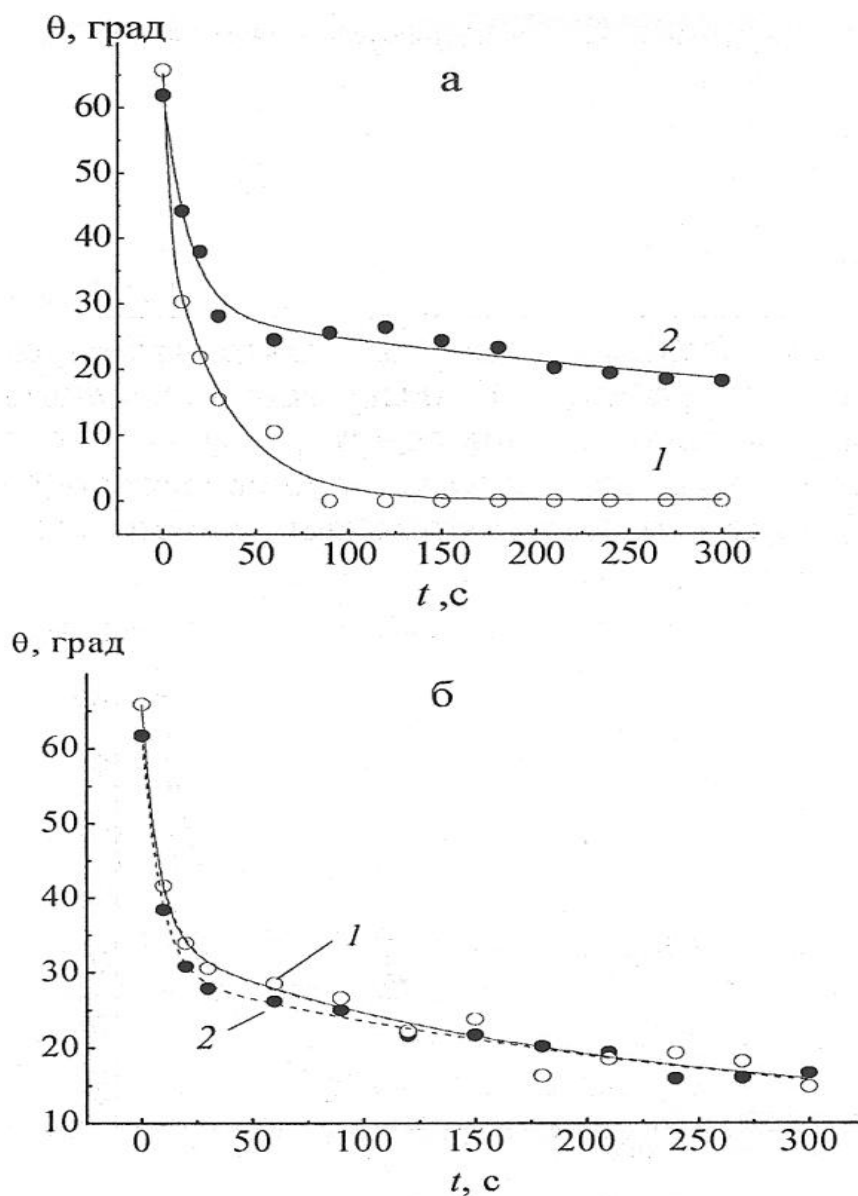


Рис. 3 – Зависимость краевых углов смачивания водой (1) и глицерином (2) от времени обработки пленок в плазме O_2 (а) и Ar (б) при $p = 30$ Па, $i = 20$ МА

Таблица 5 – Поверхностная энергия модифицированных пленок

Условия обработки			γ^d , мДж/м ²	γ^p , мДж/м ²	γ , мДж/м ²
P , Па	i , мА	t , мин			
Необработанный			6,2	33,0	39,2
Плазма кислорода					
30	20	5	14,8	57,7	72,5
30	50	5	15,5	56,1	72,6
150	20	5	6,5	66,4	72,9
Плазма аргона					
30	20	5	15,7	54,5	70,2
30	50	5	16,6	54,0	70,6
150	50	5	16,9	55,7	72,6

11. Бриггс Д., Сих М.П. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. С. 141.

12. Stalder A.F., Melchior T., Muller M., Sage D., Blu T., Unser M. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2010. V. 364. N 1-3. P. 72-81.

13. Stalder A.F., Kulik G., Sage D., Barbieri L., Hoffmann P. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2006. V. 286. N 1-3. P. 92-103.

14. Wu S. Polymer Interfaces and Adhesion. New York: Martin Dekker, 1982. P. 152.

SURFACE MODIFICATION OF ARAMID FILMS IN OXYGEN AND ARGON PLASMAS

K.A.Dzhbaai, V.A.Titov, T.G.Shykova

Ivanovo State University of Chemistry and Technology,
153000, Ivanovo, Sheremetevsky ave., 7, E-mail: shikova@isuct.ru

* Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences,
153045, Ivanovo, str. Academic, 4, E-mail: titov25@gmail.com

Abstract

Processes of plasma modification and destruction of aramid films have been studied. The films were treated in argon and oxygen low-pressure direct current discharges at pressures of 30 and 150 Pa and discharge currents of 20 and 50 mA. Treatment in oxygen plasma was shown to be an effective method for increasing surface wettability, oxygen content in thin surface layer and surface roughness. These effects are less after the treatment in argon plasma.

АРГОН МЕН ОТТЕК ПЛАЗМАСЫНДА АРАМИДТЫҚ ҚАПТАМАНЫҢ БЕТТІК ҚАБАТЫН МОДИФИКАЦИЯЛАУ

¹К.А.Джббаи, ²В.А. Титов, ¹Т.Г.Шикова

¹ Ивановскийдағы мемлекеттік химико-технологиялық университеті,
153000, 153000, Иваново қ, Шереметевский даң., 7,
E-mail: shikova@isuct.ru

²Химия ерітінділер институты РХА, 153045, Иваново қ, Академическая көш., 4,
E-mail: titov25@gmail.com

Аннотация

Біз үшін плазмалық бетін модификациялау және арамидті қабыршақтардың бұзылу процестерін зерттеді. Қабыршақтардың 30 Па 150 қысыммен аргон және оттегі газ разряды жанып және ағымдағы 20 мА және 50 зарядын тұрақтылықта оң бағандағы емделді. Оттегі плазмада өңдеу сулауын арттыруға, бұл тиімді жолын көрсетті. Бұл ЭФ-эсерлер аргон плазмасында өңдеуден кейін шамалы болып табылады.