

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

На правах рукописи

Ендиярова Екатерина Вячеславовна

Разработка основ технологий изменения смачиваемости полимерных материалов

Специальность 05.16.08 - Нанотехнологии и наноматериалы (по отраслям)

Научный доклад

Научный руководитель:

д.х.н., профессор

Александров Сергей Евгеньевич

Санкт-Петербург

2021

Введение

Полимерные материалы играют важную роль в развитии технологий, прикладной техники и материаловедения в целом. Они пришли на смену металлическим аналогам в медицине, строительстве, энергетике, водоочистке и электронике и др. Это связано с низкими затратами на сырьё и обработку, широким диапазоном эластичности, прочности и стойкости к истиранию, проводимости, а также их относительной простоты модификации свойств.

Полимеры могут быть природными, искусственными или синтетическими. Природные полимеры, такие как хитозан, коллаген и целлюлоза, текстиль, сильно разлагаются и широко используются в инженерии и биомедицине. Развитие синтетических полимеров, таких как полиэтилен, полиуретан, силан и стирол, способствовало разработке прочных, износостойких полимерных систем. Полимеры являются жизнеспособной альтернативой устройствам на основе металлов благодаря их устойчивости к термическому износу и обработке различными растворителями. Однако модификация поверхностных свойств полимерных материалов дополнительно приводит к расширению области их применения за счёт создания необходимых свойств.

В настоящее время многие ученые занимаются изучением и разработкой методов изменения смачиваемости полимерных материалов. Так, известно, что натуральные текстильные материалы обладают высокой смачиваемостью поверхности и хорошей воздухопроницаемостью. Сложность состоит в том, чтобы уменьшить смачиваемость поверхности и при этом сохранить хорошую воздухопроницаемость. Методы «жидкостной» химии позволяют получить гидрофобную поверхность, сохраняя при этом воздухопроницаемость и другие объёмные свойства материала. Напротив, для увеличения смачиваемости текстильных материалов широко используют плазмохимические методы за счёт своей простоты и экологичности.

В медицине широко применяется такой полимерный материал, как хитозан, который имеет высокую биосовместимость и биоразлагаемость. Увеличение смачиваемости поверхности хитозана приводит к улучшенным результатам профиликации клеток на его поверхности и значительно расширяет его применения в тканевой инженерии. Стоит отметить, что обработка такого материала плазмохимическим методом при пониженном давлении не желательна, так как хитозан чувствителен к радиационным эффектам. Для увеличения смачиваемости таких материалов используют плазму атмосферного давления, которая позволяет обработать поверхность без значительных разрушений.

Таким образом, целью исследования является разработка основ технологий изменения смачиваемости полимерных материалов. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи: разработать основы технологии получения гидрофобных поверхностей на текстильных материалах «жидкостным» методом путём обработки в растворах, содержащих алюминий; разработать основы технологии увеличения смачиваемости текстильных материалов плазмохимическим методом, а именно обработкой в плазме высокочастотного емкостного разряда; разработать основы технологии изменения смачиваемости биосовместимых материалов на примере хитозана в струе атмосферной плазмы.

Глава 1. Получение гидрофобных покрытий на текстильных материалах методом «мокрой» химии

«Жидкостным» методом обрабатывались бязь и ситец. Образцы представляли собой квадраты и полоски из бязи плотностью 142 г/м^2 и ситца плотностью 80 г/м^2 . Волокна основы и утка попеременно соединяются между собой по схеме 1:1 (рис. 1). Размеры образцов были $10 \times 10 \text{ мм}$ полоски $10 \times 150 \text{ мм}$. Выбор таких размеров и форм образцов обусловлен исследованием гигроскопических свойств по ГОСТ.

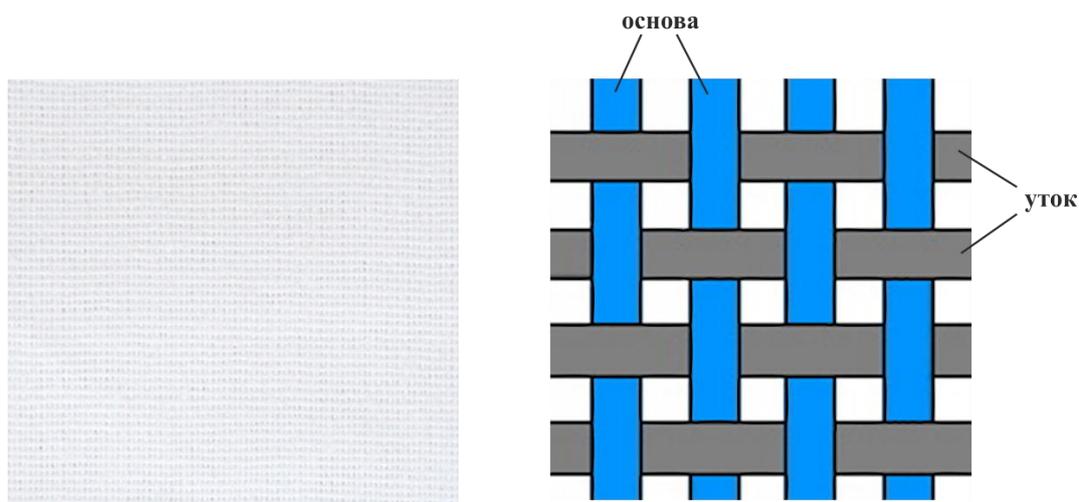


Рис. 1. Изображение структуры текстильного материала

В качестве реагентов были выбраны растворы хлорида алюминия и алюмокалиевых квасцов. Процесс обработки заключался в следующем: материал без сильного уплотнения был помещен в мыльный раствор концентрации 35 г/л и выдерживался при температуре $70 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 минут. Для обеспечения необходимой температуры раствора использовался резистивный нагрев. Температура контролировалась хромель-алюмелевой термопарой. Следующим этапом образцы промывались в дистиллированной воде и высушивались естественным путём, без отжимания, после чего помещались в раствор алюмокалиевых квасцов (концентрация 80 г/л), либо хлористого алюминия (концентрация 35 г/л) при комнатной температуре. Затем материал снова промывался в дистиллированной воде при комнатной температуре (так же без отжимания). Сухая ткань подвергалась термическому воздействию на гладильном прессе при $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$. После чего осуществлялся контроль смачиваемости путем измерения контактного угла смачивания с использованием метода «сидячей» капли. В таблице приведены результаты измерения угла смачивания образцов. Угол смачивания необработанных образцов равен 0° , то есть поверхность является полностью гидрофильной.

Таблица. 1 – Результаты измерения угла смачивания

Название материала	Необработанный	AlCl ₃	KAl(SO ₄) ₂
Бязь	0 ° ± 1 °	160 ° ± 2 °	139 ° ± 1 °
Ситец	0 ° ± 1 °	155 ° ± 1 °	139 ° ± 1 °

Для определения причины гидрофобизации поверхности образцы были исследованы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (рис. 2).

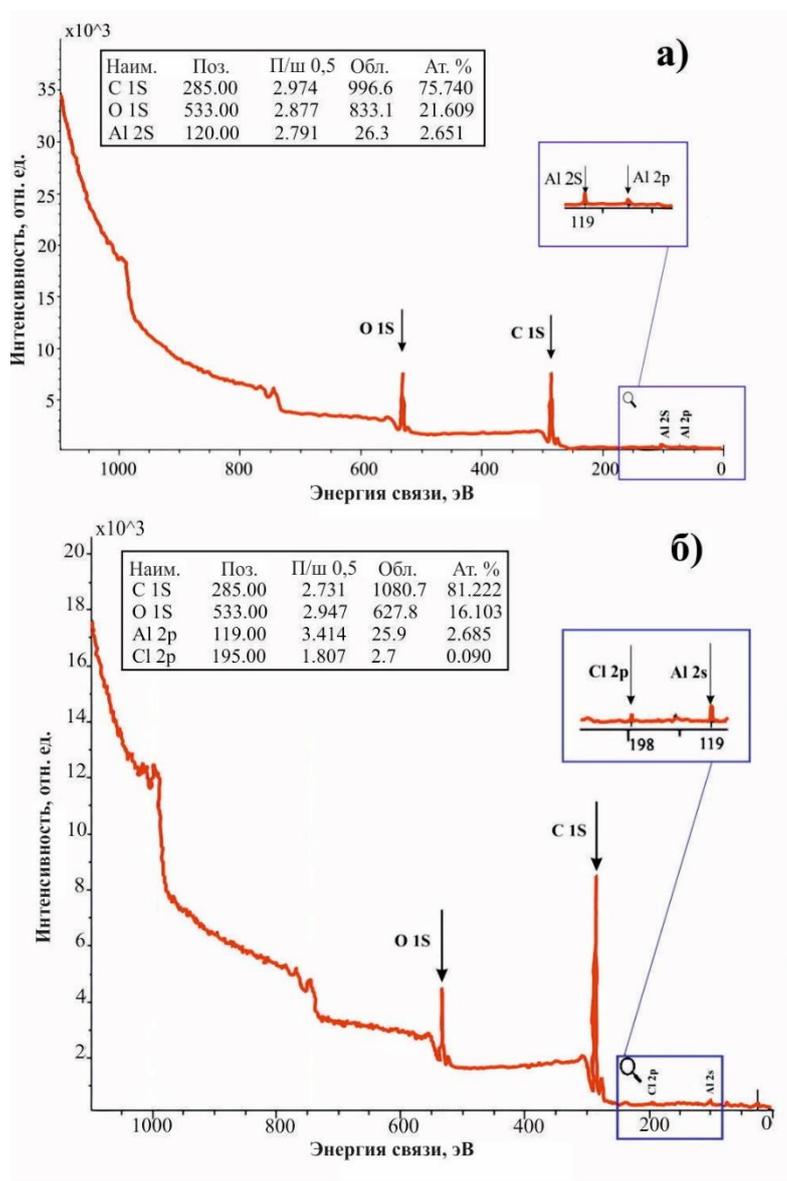


Рис. 2. Общий спектр образцов а) – обработка в растворе алюмокалиевых квасцов; б) – обработка в растворе хлористого алюминия

По полученным спектрам с рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии можно сделать вывод, что на поверхности обработанных образцов присутствует алюминий, чтобы

определить природу образовавшегося соединения было рассмотрено разложение пика кислорода (рис. 3).

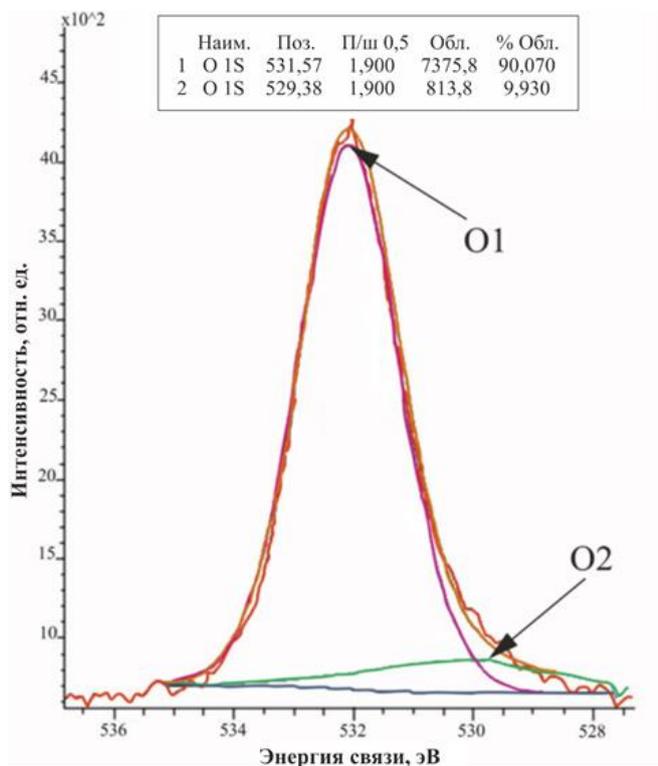


Рис. 3. Разложение пика кислорода (O1s) образца бязи, обработанного в растворе $AlCl_3$

Анализ кислородного пика обработанных образцов позволил сделать вывод о наличии кислородных связей с углеродом ($\approx 530,50-531,51$ эВ) и водородом ($\approx 530,98-532,00$ эВ), а также с алюминием ($\approx 529,98-531,80$ эВ). Связи с углеродом соответствуют составу текстильного материала, а связи кислорода с алюминием указывают на присутствие оксида алюминия на поверхности обработанных образцов.

Чтобы объяснить образование оксида алюминия на поверхности бязи, необходимо рассмотреть процесс обработки, начиная с приготовления растворов. Образование оксида алюминия было рассмотрено на примере обработки бязи в растворе хлористого алюминия, при обработке в растворе алюмокалиевых квасцов наблюдается подобная ситуация.

Мыло в общем виде можно представить как $C_{17}H_{35}COONa$, и при растворении оно диссоциирует на ионы. Следует отметить, что мыло как соль, образованная слабой кислотой и сильным основанием, гидролизуется и имеет щелочную реакцию в водных растворах:



Бязь, которая основана на молекуле целлюлозы $C_6H_{10}O_5$, попадает в мыльный раствор и одновременно подвергается действию щелочи $NaOH$ и, кроме того, происходит ее окисления. Важно отметить, что процесс окисления происходит в щелочной среде. Воздействие $NaOH$ на бязь можно представить как процесс мерсеризации. Волокна материала набухают, и происходит переход к модифицированной ткани, которая по химическому составу не отличается от оригинала, но более гигроскопична. В то же время идет процесс окисления бязи, который зависит от pH среды. В щелочной среде образуется модификация с повышенным содержанием карбоксильных групп. Рассмотрим процесс окисления на примере окисления первичных спиртовых групп (при C6) с образованием сначала альдегидных групп, затем карбоксильных групп (рис. 4).

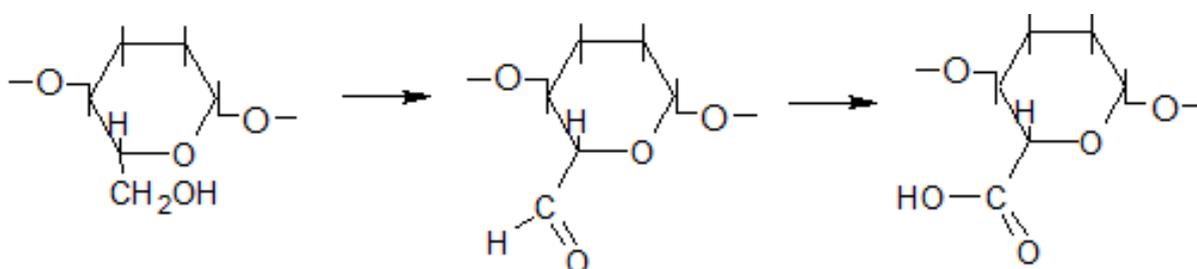


Рис. 4. Процесс гидролиза бязи

Благодаря наличию карбоксильных групп бязь приобретает способность обменивать атомы H в карбоксильных группах на катионы. Дальнейшая обработка проводится в водном растворе хлорида алюминия, который частично гидролизуется. Идет первая стадия гидролиза:



Между тем, при обработке бязи в водном растворе хлорида алюминия реакции происходят как с хлоридом алюминия, так и с гидроксхлоридом алюминия. В карбоксильных группах бязи происходит обмен водорода на атомы алюминия (рис. 5).

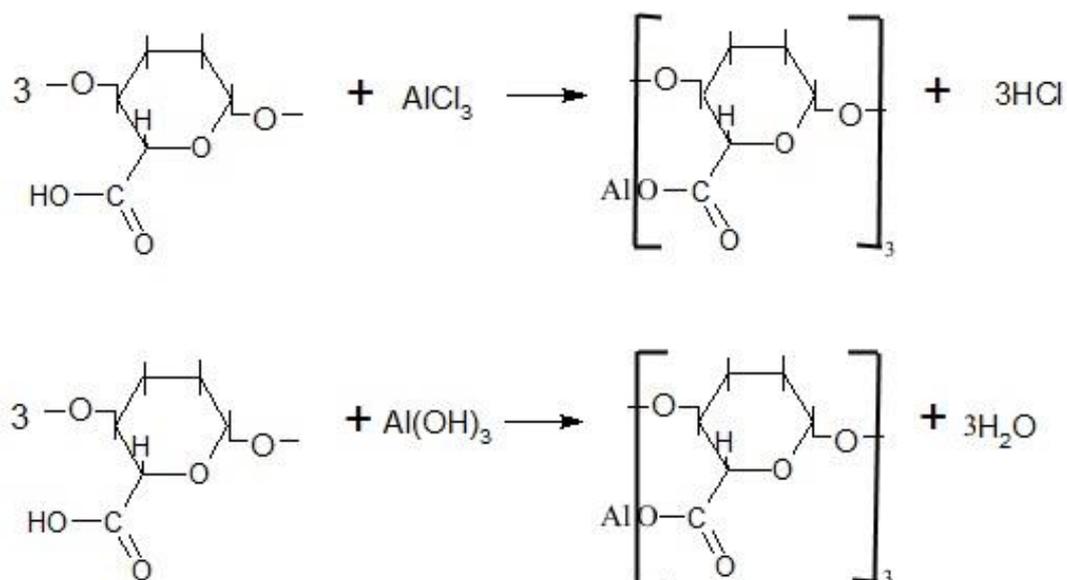


Рис. 5. Химическое взаимодействие текстильного материала с хлоридом и гидроксхлоридом алюминия

Таким образом, на поверхности бязи образуется оксид алюминия, обеспечивающий гидрофобность поверхности.

Следует отметить еще одну возможность образования оксида алюминия. Во время гидролиза хлорида алюминия образуется гель, а затем золь в виде гидроксхлорида алюминия осаждается на волокне, обволакивая его. Затем, на следующем этапе обработки (термическое воздействие) под воздействием температуры молекула хлора отщепляется, а оставшийся на бязевых волокнах гидроксхлорид алюминия обезвоживается. После этого на поверхности бязи остается только оксид алюминия, который обеспечивает гидрофобность поверхности. – 4 слайд

Для полного изучения результатов обработки текстильные образцы были исследованы на растровом электронном микроскопе. На рис. 6 приведены фотографии поверхности бязи с РЭМ.

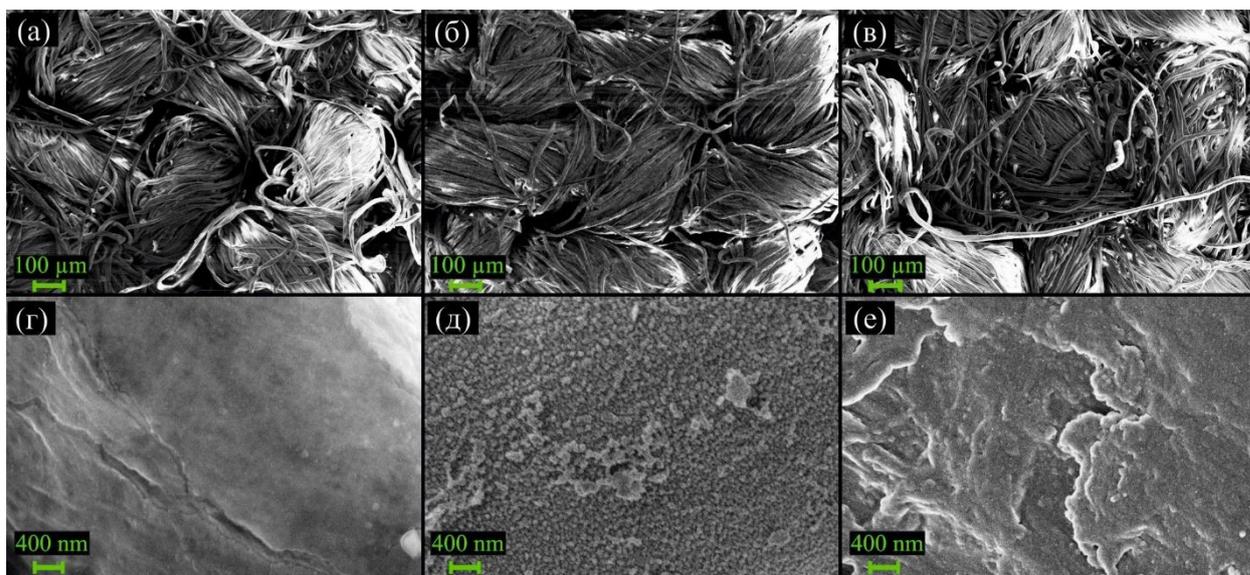


Рис. 6. Снимки бязи с растрового электронного микроскопа: (а), (г) – образец до обработки; (б), (д) – образец, обработанный 15 минут в растворе AlCl_3 ; (в), (е) – образец, обработанный 35 минут в растворе AlCl_3

Как видно из рис. 6 а, необработанная бязь имеет четкую плетеную структуру, состоящую из гладких и почти круглых нитей диаметром около 10 мкм, и процесс обработки не изменяет ее структуру (рис. 6 б и 6 в). Поверхность необработанных волокон довольно гладкая (рис. 6 г), однако РЭМ изображения поверхности обработанных волокон являются свидетельством образования некоторых островков с составом, наиболее вероятно соответствующим оксиду алюминия (рис. 6 д, 6 е). Интересно отметить, что отложения, образовавшиеся в течение 15 минут обработки в растворе AlCl_3 , имели четкую зернистую структуру (рис. 6 д), а увеличение времени обработки приводит к образованию непрерывного слоя (рис. 6 е).

Таким образом, можно сделать вывод, что осадки оксида алюминия, образующиеся при обработке на поверхности бязи, не влияют на первоначальную структуру текстильного материала, однако вызывают значительное улучшение его гидрофобных свойств.

Проведение экспериментов с алюмокалиевыми квасцами и хлористым алюминием позволили заключить, что при обработке в растворе хлористого алюминия достигается более высокая гидрофобность поверхности, чем при обработке в растворе алюмокалиевых квасцов. Поэтому в дальнейшей работе было исследовано влияние обработки образцов бязи в растворе хлористого алюминия.

Эксперименты по обработке текстильных материалов в растворе хлористого алюминия были проведены согласно планированию по методу Тагучи. Для выбора пределов

изменения изучаемых параметров были проведены две серии предварительных экспериментов. Предварительные эксперименты позволили выбрать в качестве исследуемых параметров следующие: время обработки в растворе хлористого алюминия, температура мыльного раствора; концентрация раствора хлористого алюминия, а также температура термообработки образцов на гладильном прессе на завершающем этапе процесса. Температура мыльного раствора варьировалась в пределах 40–80 °С, концентрация раствора хлористого алюминия в пределах 15–35 г/л, время обработки образцов в растворе хлористого алюминия составляло 15–35 минут и температура термообработки 70–150 °С. Было проведено 25 экспериментов, согласно плану, созданному по методу Тагучи, после чего посчитана степень влияния каждого параметра на гигроскопические свойства бязи. Исследуемые гигроскопические свойства: угол смачивания, водопоглощение, влажность и капиллярная впитываемость.

На рисунке 7 приведена гистограмма влияния технологических параметров на гигроскопические свойства бязи.

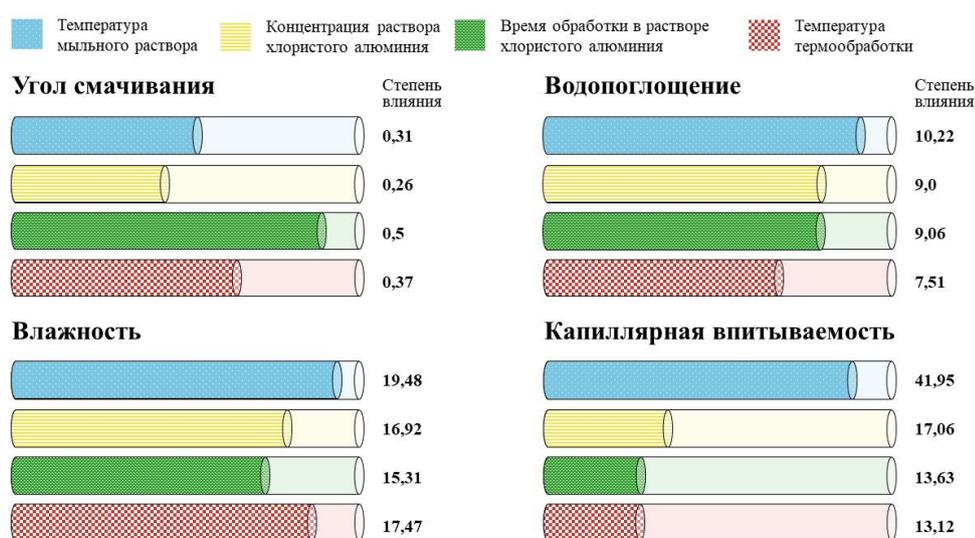


Рис. 7. Гистограмма влияния технологических параметров на гигроскопические свойства бязи

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что оптимальными параметрами для получения гидрофобных поверхностей на бязевых текстильных материалах являются следующие: температура мыльного раствора 40 °С, концентрация раствора $AlCl_3$ 35 г/л, время обработки в растворе хлористого алюминия 35 минут, температура термообработки 150 °С.

Глава 2. Увеличение гидрофильности текстильных материалов плазмохимическим методом

Моделирование в программном пакете Comsol Multyphysics реактора с ВЧЕ продемонстрировало, что для обработки текстильных материалов при пониженном давлении лучше использовать реактор с ВЧЕ, так как ВЧЕ обладает более низкой плотностью плазмы, которая позволит обрабатывать текстильные материалы без значительных разрушений поверхности, а также более низкая температура электронов.

Для обработки текстильных материалов в плазме высокочастотного ёмкостного разряда пониженного давления использовалась модифицированная экспериментальная установка плазмохимического травления ПЛАЗМА 600Т, внешний вид которой представлен на рисунке 8. Основными ее компонентами являются: ВЧ-система (13,56 МГц), вакуумная система, система газораспределения и система измерения давления. В работе при обработке текстильных материалов в низкотемпературной газоразрядной плазме пониженного давления в качестве рабочего газа использовался кислород.

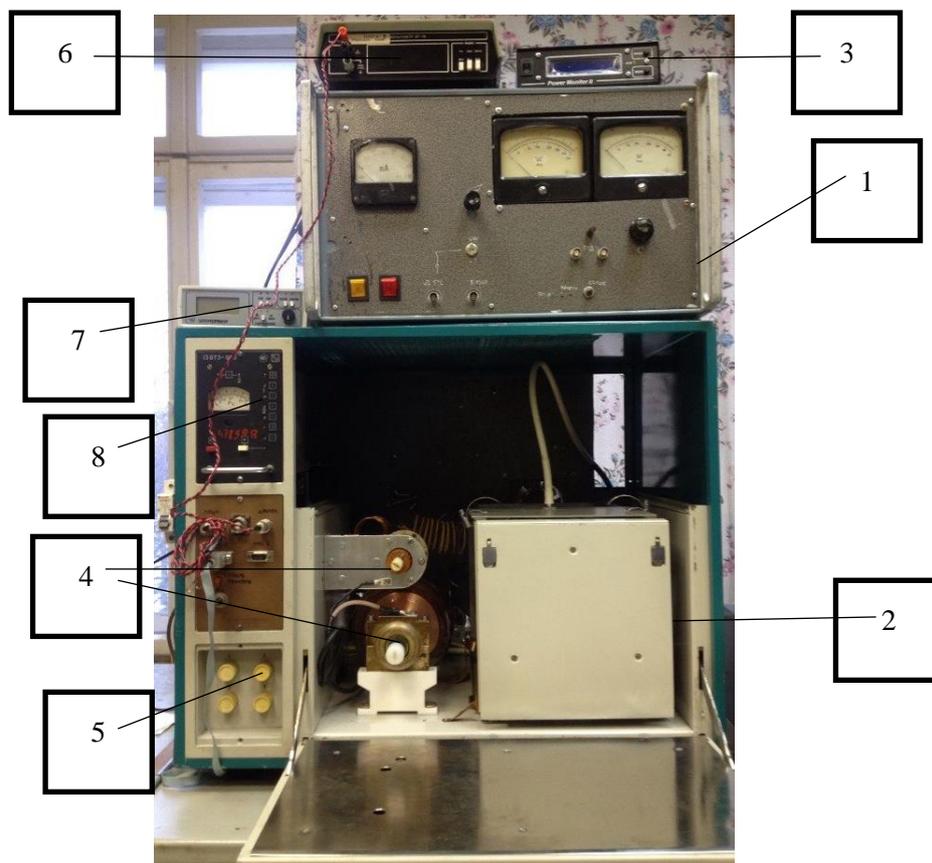


Рис. 8. Внешний вид установки плазмохимического травления ПЛАЗМА 600 Т
1 – ВЧ-генератор; 2 – реактор; 3 – устройство для измерения мощности; 4 – согласующее устройство; 5 – вентиль подачи рабочего газа в реактор; 6 – цифровой вольтметр В7-38, подключенный к датчику вакуумметра ПМТ6-3; 7 – блок управления расхода рабочего газа (РРГ); 8 - вакуумметр 13ВТЗ-003

В ходе оценочного расчета параметров плазмы и согласующего устройства выяснилось, что для работы можно использовать согласующее устройство (рис. 9), состоящее из двух конденсаторов, ёмкости которых составляют C_1 [20; 1000] пФ, C_2 [4; 100] пФ, и катушки индуктивности с индуктивностью 2,5 мкГн.

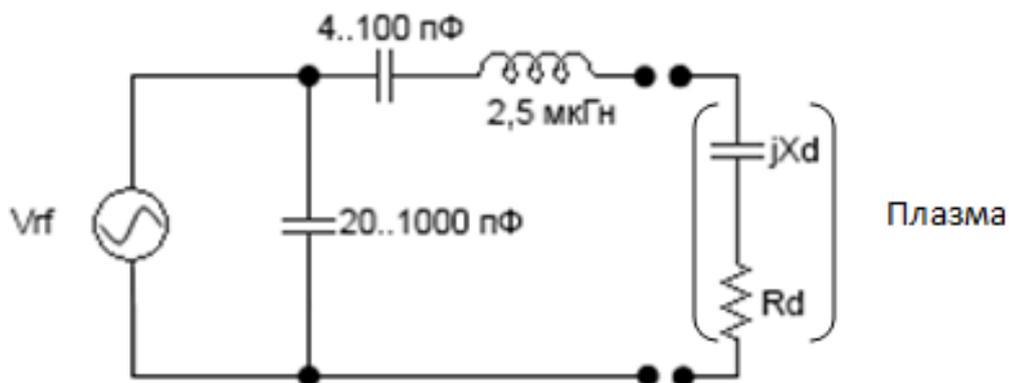


Рис. 9. Полная эквивалентная схема согласующего устройства установки плазмохимического травления ПЛАЗМА 600Т

Образцы представляли собой прямоугольники нейлона 15x20 мм марки Polytaffeta 190T WR PD PU плотностью 80 г/м². WR – это обозначение водоотталкивающей пропитки, которая, в основном, в своем составе содержит различные парафин, воск, твёрдые жиры, синтетические смолы и т. п. Обозначение PD свидетельствует о том, что материал окрашен. PU – обозначение полиуретанового покрытия. Так как на всех образцах с лицевой стороны имеется полиуретановое покрытие, то обработка проводилась с изнаночной стороны.

Для определения наиболее значимых параметров обработки была использована методика проведения отсеивающего эксперимента. Исходя из проведённого обзора имеющейся литературы по данной тематике, на результаты обработки нейлона влияют следующие параметры: давление в камере, мощность, расход рабочего газа, время обработки, а также время, через которое проводится измерение угла смачивания. Все эти параметры были исследованы на значимость.

Результаты проведения отсеивающего эксперимента свидетельствуют о том, что наиболее значимыми параметрами являются время обработки и расход рабочего газа. При их увеличении, вероятно, наблюдается более сильная бомбардировка поверхности образцов активными частицами, что способствует изменению поверхностных свойств материала, т. е. увеличению смачиваемости поверхности. Интересно, что мощность имеет минимальное влияние на нейлон при обработке. Возможно, в интервале, равном 100 Вт, влияние мощности невелико, так как такое ее изменение в пределах данного эксперимента незначительно. Малое влияние времени, через которое проводились измерения угла смачивания, говорит о том, что не наблюдается «эффекта старения» для обрабатываемых

образцов нейлона, т. е. эффект обработки поверхности сохраняется во времени. По полученным данным расчета была построена диаграмма ранжирования факторов, которая приведена на рис. 10.



Рис. 10. Диаграмма ранжирования факторов

Исходя из проведенного отсеивающего эксперимента, для дальнейшего исследования было решено рассмотреть изменение угла смачивания нейлона в зависимости от времени его обработки в низкотемпературной газоразрядной плазме при фиксированных остальных параметрах. Был проведен ряд экспериментов при различном времени обработки: $\tau = 1, 3, 5, 10, 15$ мин. Эксперименты проводились при следующих фиксированных параметрах:

$$P = 100 \text{ Па};$$

$$W = 100 \text{ Вт};$$

$$X = 10 \text{ мл/мин};$$

После обработки образцы нейлона помещались на 24 ч. в эксикатор, после чего был измерен угол смачивания.

Угол смачивания необработанного нейлона составляет 124° . Изменение угла смачивания нейлона в зависимости от времени обработки приведено на рис. 11.

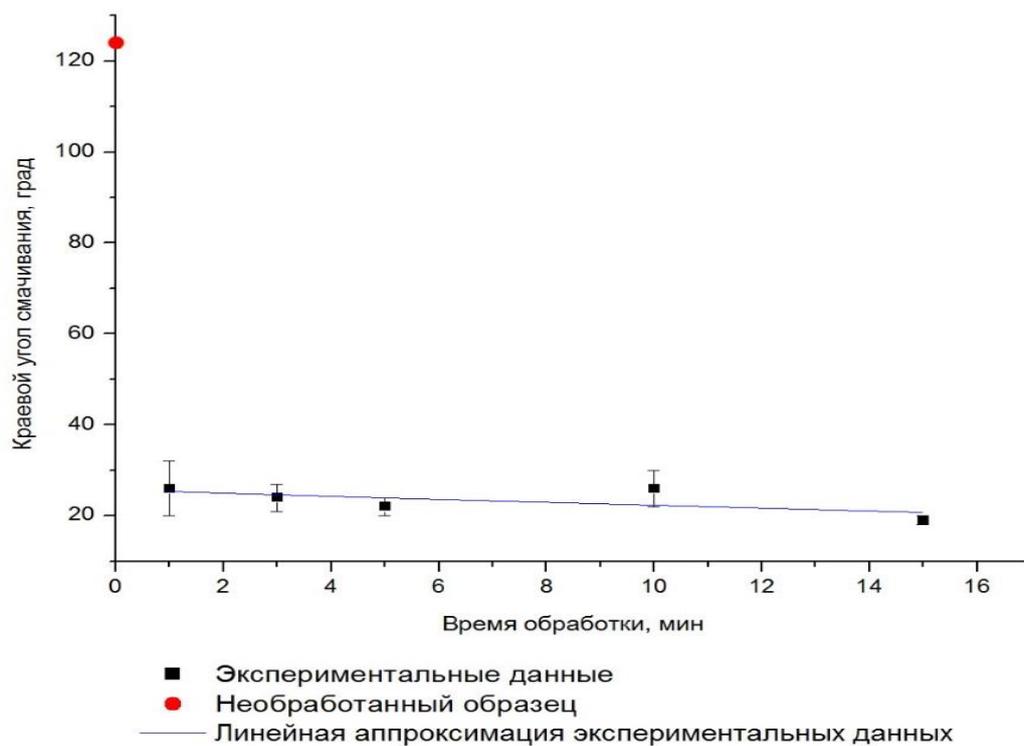


Рис. 11. Угол смачивания нейлона (а) до обработки и после обработки (б) в аргонной плазме пониженного давления

На рисунке 11 видно, что после обработки наблюдается резкое уменьшение угла смачивания.

Для более полного представления результатов обработки образцов нейлона в низкотемпературной газоразрядной плазме образцы были исследованы на растровом электронном микроскопе (РЭМ). Полученные снимки образцов представлены на рис. 12.

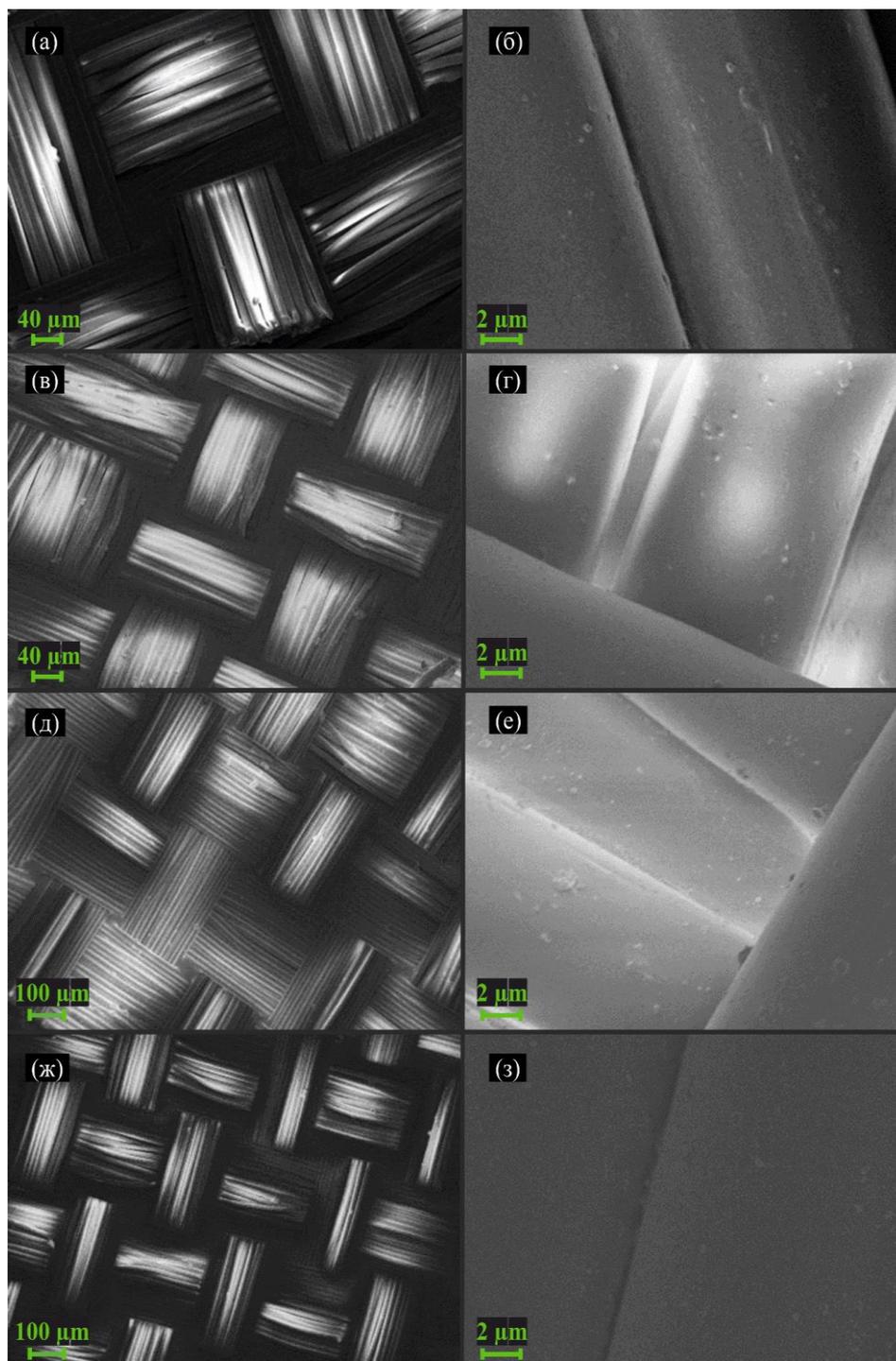


Рис. 12 Изображения РЭМ нейлона при различном времени обработки
(а), (б) – необработанный; (в), (г) – обработка 1 мин; (д), (е) – обработка 5 мин; (ж), (з)
– обработка 15 мин

Снимки представлены в двух вариантах при малом увеличении (слева) и более высоком (справа). Сканирование при большом увеличении провести не удалось, так как несмотря на осажденный проводящий слой углерода перед анализом на РЭМ, происходило накопление заряда, так как материал представляет собой сплетение нитей, и есть участки, куда углерод при напылении не попадает. Именно в этих участках и происходило накопление

электрического заряда, что не позволило проводить сканирование при высоком увеличении.

Значительных изменений морфологии поверхности образцов при обработке на изображениях не наблюдается, это свидетельствует о том, что сильного травления при обработке не произошло. Следовательно, уменьшение угла смачивания поверхности связано с химическим воздействием плазменной обработки на образцы, например, с прививкой гидроксильных групп (-ОН).

Также в ходе работы был проведен эксперимент при условиях максимального времени обработки, мощности и расхода рабочего газа и минимального давления:

$$P = 100 \text{ Па};$$

$$W = 200 \text{ Вт};$$

$$\tau = 15 \text{ мин};$$

$$X = 30 \text{ мл/мин.}$$

Обработанные образцы были исследованы посредством РЭМ. Полученные изображения представлены на рис. 13.

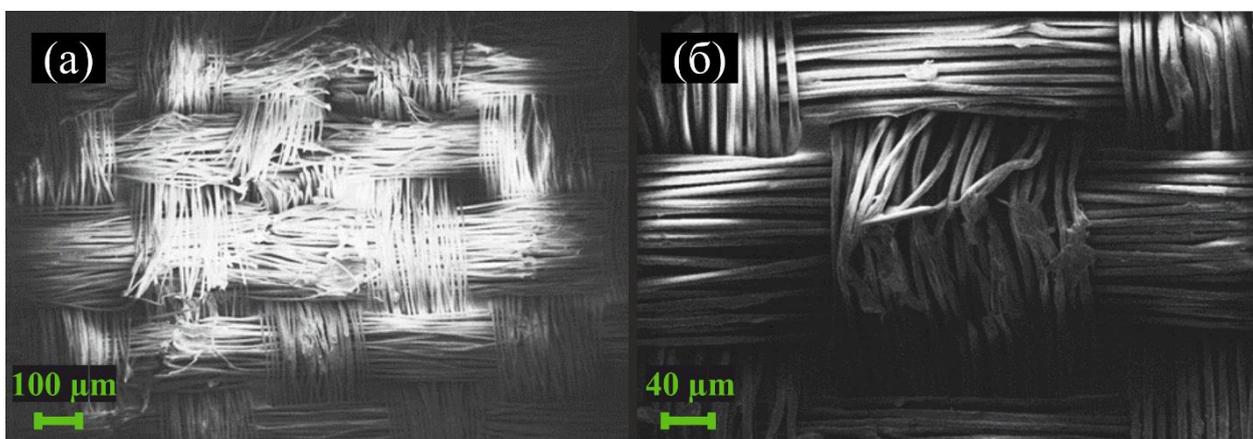


Рис. 13. Изображения РЭМ образцов, обработанных при минимальном давлении и максимальных других параметрах

На снимках РЭМ видны сильные разрушения образца даже при малом увеличении. Это может быть связано с двумя факторами. При проведении этого эксперимента наблюдался нагрев кварцевого пьедестала, на котором располагались образцы, что может говорить о термическом воздействии плазменной обработки на образцы при таких условиях. Второй фактор – это сильная ионная бомбардировка и травление поверхности. Поэтому

обрабатывать нейлон в низкотемпературной газоразрядной плазме при таких условиях не стоит из-за возможного разрушения материала. Кроме того, обнаруженное РЭМ разрушение волокон может быть связано и с особенностями процесса напыления углерода для создания проводящего слоя на поверхности образца. Значительный нагрев распыляемой углеродной нити может приводить к повышению температуры образца и, как следствие, его повреждению. Это, возможно, и произошло конкретно с этим образцом.

Глава 3. Обработка биосовместимых полимеров струёй плазмы атмосферного давления

Биосовместимые материалы такие, как хитозан являются чувствительными к радиационным эффектам, поэтому обработка в плазме пониженного давления не подходит для обработки такого рода материалов. Таким образом, для обработки хитозана используют струю атмосферной плазмы.

Установка, которая была собрана для модификации плёнок хитозана представлена на рис. 14.

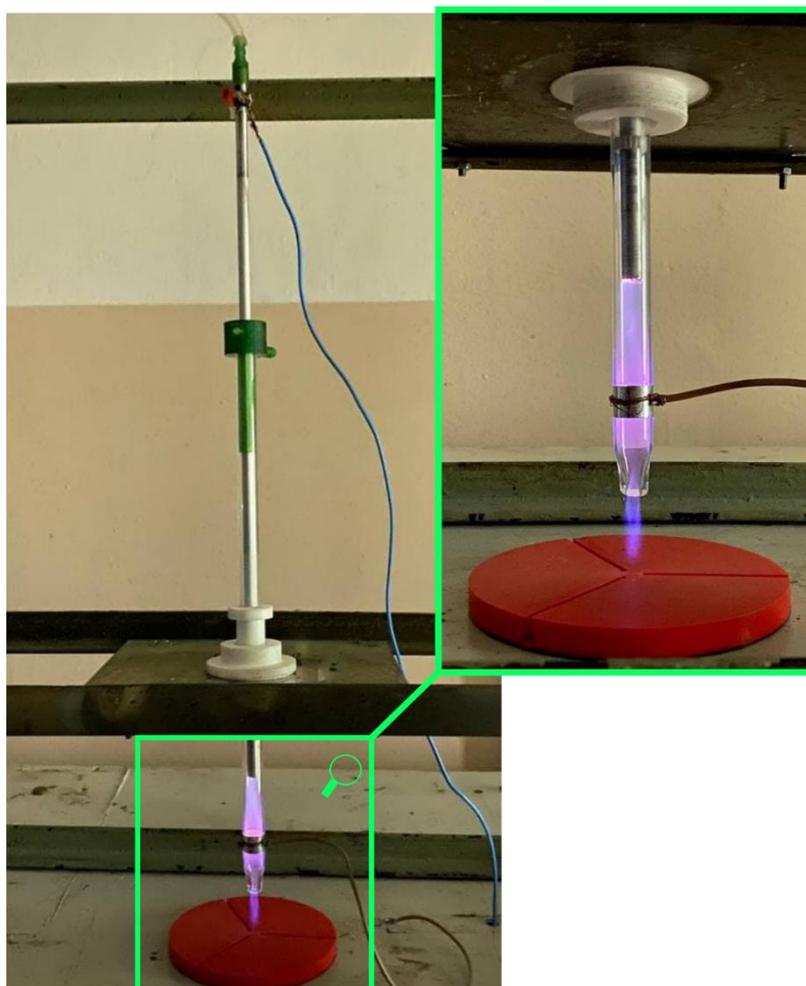


Рис. 14. Созданная установка для модификации поверхности хитозана

Образцы хитозана представляли собой квадраты 15x15 мм. Размер образцов обусловлен размером возможно получаемого диаметра плазменной струи. Образцы хитозана располагали на пьедестал таким образом, чтобы плазменная струя попадала в центр образца. После того, как образец был размещён на пьедестал, его закрепляли в специальный держатель. После чего осуществляли подачу сигнала на электроды и газа.

Были проведены предварительные эксперименты в среде гелия и в среде аргона. Результаты экспериментов показали, что обработка хитозана в струе плазмы гелия позволяет увеличить смачиваемость поверхности с 69 до 30,5 °. Стоит отметить, что при обработке хитозана в течение пяти минут не визуально не произошло разрушений материала. Откуда можно сделать вывод, что даже длительная обработка в струе плазмы гелия атмосферного давления осуществляет воздействие только на поверхностные слои материала и, теоретически, не приводит к изменению объёмных свойств, что является важным критерием при использовании хитозана в медицинских целях.

Результаты предварительных экспериментов обработки хитозана в струе аргоновой плазмы атмосферного давления также позволили заключить об увеличении смачиваемости поверхности после обработки с 75,6 до 37,8°. Исходя из данных по измерению угла смачивания хитозана в плазме аргона можно отметить, что наилучшие условия обработки в пределах исследуемых параметров оказались в опыте номер 2. Исходя из обзора литературы одним из параметров, влияющих на смачиваемость хитозана является время обработки. Поэтому была проведена серия экспериментов с изменением времени обработки и фиксацией остальных параметров, согласно эксперименту, номер 2. Для наглядности результатов обработки фото угла смачивания образцов хитозана до и после обработки приведены на рис. 15.

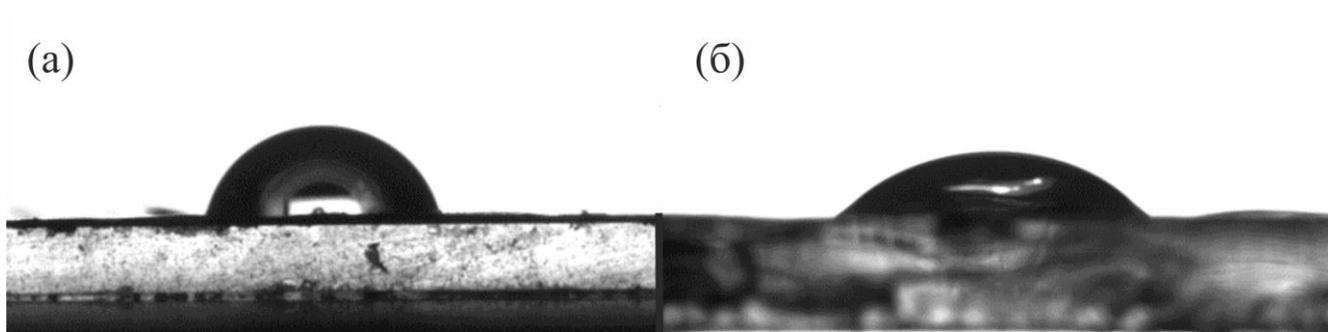


Рис. 15. Угол смачивания необработанного (а) и обработанного в плазме аргона (б) хитозана

Исходя из измеренных углов смачивания, можно сказать, что обработка в среде аргона при данных пределах изменения параметров обработки не привела к сильному увеличению смачиваемости поверхности хитозана. Стоит отметить, что измерение угла смачивания проводилось через неделю после проведения обработки. Теоретически, малое уменьшение смачиваемости поверхности, зафиксированное измерением угла смачивания может быть связано с эффектом старения. Также был выявлен важный аспект при измерении угла смачивания. Выяснилось, что угол смачивания при мгновенном измерении больше, нежели,

если проводить измерение через 10 минут. Так, на образце 1 первоначально измеренный угол смачивания составил 63,3 °, а после истечения 10 минут этот же угол уменьшился до 53,0 °.

Таким образом, изучение эффекта старения образцов хитозана будет рассмотрена в дальнейших исследованиях. Также будут проведены МТТ-тесты, исследования на растровом электронном микроскопе, на ИК-Фурье спектрометре, а также исследования механических свойств хитозана, которые позволят более полно определить влияние обработки плазмы атмосферного давления на поверхностные свойства хитозана. Будут выявлены закономерности параметров обработки на свойства хитозана, а также рассмотрены новые конструкционные решения на процесс создания плазменной струи и обработки в целом.

Опубликованные статьи по теме исследования

1. Endiiarova E. V., Ruby S. Calculating the Nominal Values of the Matching Device Installation of Plasma Chemical Etching //Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2019. – Т. 822. – С. 594-600.
2. Endiiarova E. V., Eritsyayn G. S. Optimization of the geometry of the reactor inductance coil for reactive-ion etching by modeling in the COMSOL Multiphysics software package //Materials Today: Proceedings. – 2020. – Т. 30. – С. 496-500.
3. Endiiarova E. V., Eritsyayn G. S. Treatment of textile in a low-temperature gas-discharge plasma //Materials Today: Proceedings. – 2020. – Т. 30. – С. 516-519.
4. Endiiarova E. V. et al. Superhydrophobic textile: treatment in aqueous solutions of aluminum salts //Cellulose. – 2021. – С. 1-10.
5. Endiiarova E. V., Osipov A. A., Alexandrov S. E. The influence of technological parameters on the hygroscopic properties of textiles. – 2021. - препринт