

УДК 537.525

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА ДЛЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ХЛОРИДОМ ДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЯ

© 2024 г. С. А. Смирнов^{1, *}, Т. Г. Шикова¹, И. В. Холодков¹,
А. А. Мальцев², В. М. Мисин²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Иваново, Россия

*E-mail: sas@isuct.ru

Поступила в редакцию 19.03.2024 г.

После доработки 31.03.2024 г.

Принята к публикации 03.04.2024 г.

Исследованы изменения состава поверхностного слоя пленки полиэтилена после обработки в положительном столбе тлеющего разряда постоянного тока в потоке кислорода и аргона. Показана возможность сополимеризации мономера хлорида диаллилдиметиламмония и модифицированной в плазме поверхности полиэтилена.

Ключевые слова: полиэтилен, плазма кислорода, плазма аргона, модифицирование поверхности, краевые углы смачивания, функциональные группы, шероховатость поверхности, сополимеризация, биоцидные пленки

DOI: 10.31857/S0023119324040135 EDN: TPFSEB

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время полимерные материалы нашли широкое применение в самых различных областях техники. Они используются в виде пленок, волокон, нитей, мембран, деталей различных устройств, отделочных материалов, емкостей для хранения различных жидкостей и других материалов и т.д. В зависимости от конкретного применения к поверхности полимеров предъявляются определенные требования. При использовании в медицине полимер, кроме физиологической безвредности, отсутствия токсичности, аллергенности и канцерогенности, стабильности функциональных и механических характеристик, должен иметь поверхность, биосовместимую с биологическими жидкостями; при хранении и транспортировке жидкостей, особенно пищевых, на поверхности полимера не должны образовываться биопленки; при соединении полимеров с различными материалами их поверхность должна обладать высокой адгезией; полупроницаемая мембрана должна хорошо смачиваться разделяемыми жидкостями, а отдельные виды тканей специального назначения, наоборот, должны иметь гидрофобную поверхность. Создание полимерных материалов, удовлетворяющих всем этим требованиям — длительный и дорогостоящий процесс. Однако можно использовать различные методы

направленного изменения поверхностных свойств полимеров, среди которых одним из наиболее эффективным является обработка в низкотемпературной плазме [1–10].

Целью данной работы являлось получение пленки полиэтилена, обладающей антибактериальными свойствами, путем модифицирования поверхности образца в плазме и сополимеризации полимера и мономера хлорида диаллилдиметиламмония (mDDA).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовалась пленка полиэтилена высокого давления толщиной 150 мкм. Образец исходного полимерного материала располагался в виде кольца по образующей на внутренней поверхности реактора в области положительного столба разряда. Схема экспериментальной установки приведена в работе [11]. Тлеющий разряд постоянного тока ($i = 20–110$ мА) возбуждали в потоке аргона, кислорода при давлении плазмообразующего газа 100 Па. Линейная скорость потока газа через стеклянный реактор диаметром 3 см составляла 30 см/с. Время обработки в плазме составляло 300 с. В качестве биоцидной реакционно способной полимерной соли использовали mDDA — основной компонент

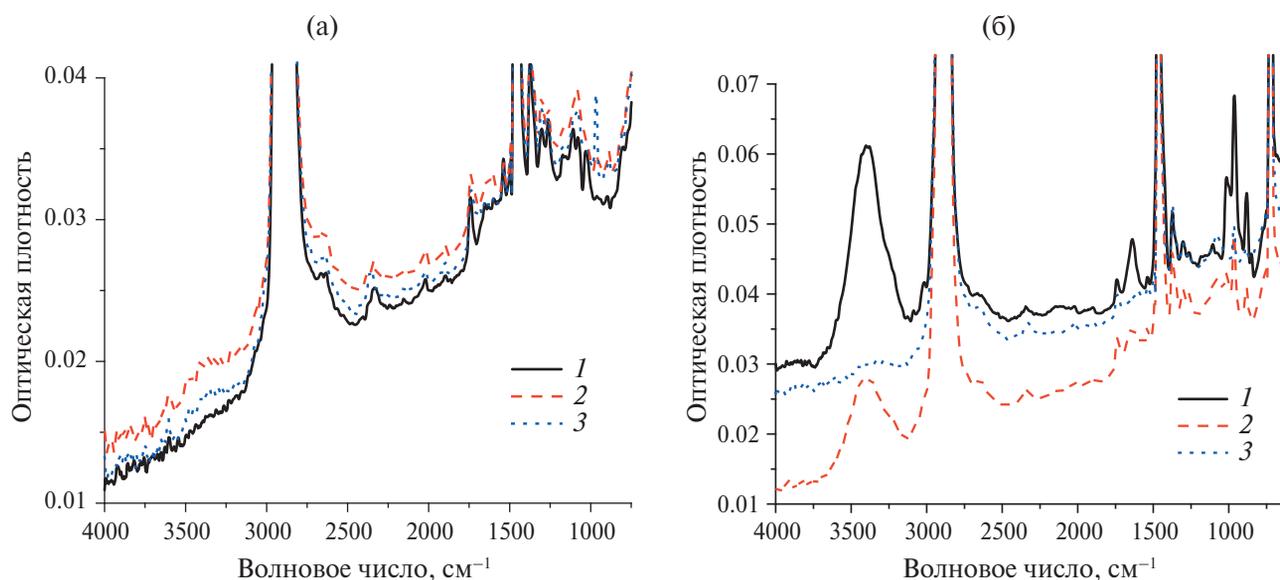


Рис. 1. ИК-спектр пленок ПЭ:

(а) после обработки в плазме; 1 – исходный образец; 2 – образец, обработанный в плазме кислорода; 3 – образец, обработанный в плазме аргона. Условия обработки в плазме: давление 100 Па, ток разряда 80 мА, время обработки 300 с.

(б) после прививки mDDA; 1 – образец, обработанный в плазме аргона при токе разряда 80 мА, после выдержки в растворе mDDA в течение 1 ч; 2 – этот образец после выдержки в дистиллированной воде (1 ч); 3 – этот образец после “активной” промывки в воде.

разработанного в России и разрешенного к применению дезинфектанта “Септопол”.

Сразу после извлечения из реактора модифицированную в плазме пленку опускали в 15%-ный водный раствор хлорида диаллилдиметиламмония и выдерживали в течение одного часа для проведения сополимеризации мономера и ПЭ. Далее полимерные пленки выдерживали в течение одного часа в дистиллированной воде с целью удаления не связанного с поверхностью образца мономера. В ряде экспериментов проводилась “активная” промывка, которая заключалась в регулярном “полоскании” образца в воде. Топографию поверхности пленки исследовали методом атомно-силовой микроскопии с использованием электронного микроскопа фирмы NT-MDT типа Solver P47 Pro. Химический состав поверхностного слоя определяли методом ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (использовался спектрофотометр фирмы Nicolet марки Avatar-360). Элементом НПВО служил кристалл селенида цинка, угол падения луча 42° , с однократным отражением, применяли режим накопления сигнала по результатам 32 сканирований, разрешение составляло 2 см^{-1} . Краевые углы смачивания mDDA и дистиллированной водой определяли с помощью программы ImageJ по цифровому изображению капли, регистрируемому HD-камерой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Анализ поверхности образцов после обработки в плазме аргона и кислорода показал, что в поверхностном слое полимера происходит образование различных кислородсодержащих групп и двойных связей. По сравнению с исходным образцом в ИК-спектрах наблюдается увеличение поглощения в диапазоне $3200\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ – область валентных колебаний связи N–H, в диапазоне $1600\text{--}1800 \text{ см}^{-1}$ – область валентных колебаний связи C=O в различном окружении (рис. 1). При обработке полимеров в плазме кислорода поглощение в отмеченных областях спектра несколько выше, чем в плазме аргона. Образование кислородсодержащих групп на поверхности образца при обработке в плазме аргона может быть связано с наличием кислородсодержащих примесей в плазмообразующем газе, а также с их десорбцией со стенок реактора и электродов под действием разряда. Возможно также взаимодействие долгоживущих радикалов, образовавшихся в полимере в плазме аргона, с кислородом и парами воды воздуха – так называемые пост-эффекты [12].

Наряду с окислением поверхности полимера обработка в плазме приводит к образованию двойных связей [13]. В ИК-спектрах отмечается рост поглощения в области $967, 910, 890 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1). Эти частоты отвечают деформационным колебаниям группы C–H в двойных связях различного типа.

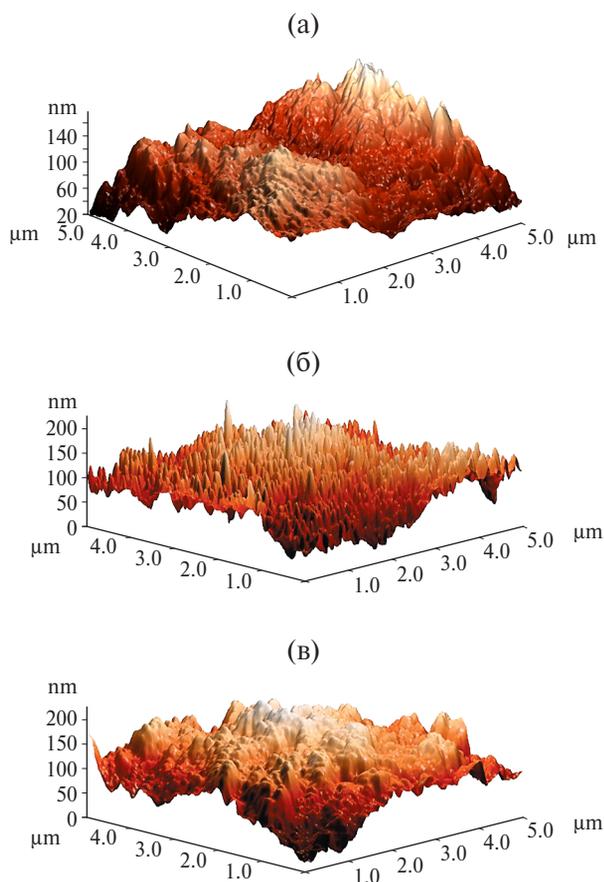


Рис. 2. АСМ изображения пленок полиэтилена: (а) исходный образец; (б) обработанный в плазме кислорода; (в) обработанный в плазме аргона. Ток разряда 80 мА, давление газа 100 Па.

Более значительные изменения в этой области спектра наблюдаются при обработке полимеров в аргоне.

Плазмоокислительная деструкция полимера сопровождается изменением топологии его поверхности. Воздействие плазмы приводит к росту шероховатости образца (рис. 2). Средняя шероховатость у исходного образца составляет 18.7 нм; у образца, обработанного в плазме кислорода, – 23.9 нм; в плазме аргона – 23.3 нм.

Поверхность исходного необработанного полимера практически не смачивается водой и раствором mDDA (рис. 3а). Воздействие плазмы аргона и кислорода значительно увеличивает смачиваемость поверхности пленок (рис. 3б). Результаты измерения краевых углов смачивания водой и 30%-ным водным раствором mDDA приведены в табл. 1.

Значительное улучшение смачиваемости поверхности ПЭ позволило погрузить обработанную пленку в раствор мономера и провести необходимую выдержку полимера для его сополимеризации с mDDA. Для успешной прививки мономеров к макроцепям полиолефинов необходимо создать на поверхности последних активные центры, способные инициировать рост привитых ветвей. Обработка в плазме позволяет не только улучшить контакт между мономером и образцом за счет улучшения смачиваемости поверхности, но и активирует поверхность.

Одним из механизмов сополимеризации полиолефинов с различными мономерами является ради-

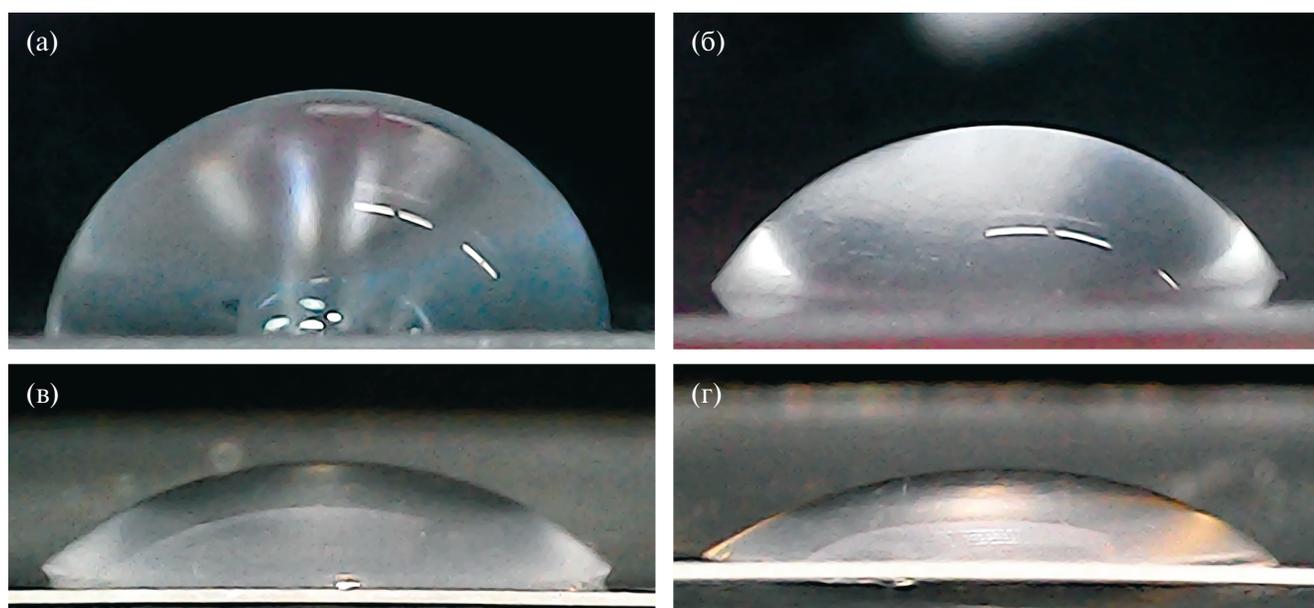


Рис. 3. Фото капли воды и раствора mDDA на поверхности пленки ПЭ: (а) капля воды на исходном образце; (б) капля воды на образце, обработанном в плазме кислорода при токе 50 мА; (в) капля раствора мономера на образце, обработанном в плазме кислорода при токе 50 мА; (г) капля воды на образце, обработанном в плазме кислорода, после прививки и активной отмывке мономера.

Таблица 1. Краевые углы смачивания поверхности ПЭ после различных видов обработки

Условия обработки образца	Краевой угол смачивания после обработки в плазме		Краевой угол смачивания после “активной” промывки в воде	
	вода	мономер	вода	мономер
исходный	77 ± 4	72 ± 4	—	—
плазма аргона, 50 мА	28 ± 3	32 ± 3	30 ± 2	<15
плазма аргона, 80 мА	29 ± 3	26 ± 2	20 ± 3	<20
плазма кислорода, 50 мА	44 ± 6	43 ± 2	33 ± 3	<20
плазма кислорода, 80 мА	44 ± 4	36 ± 2	24 ± 2	<15

кальный. Образование свободных радикалов на поверхности полимера возможно как в кислородсодержащей плазме, так и в плазме инертных газов. В первом случае источником их могут быть гидроперекисные группы, образующиеся при плазмохимическом окислении поверхности образца. Воздействие плазмы инертного газа сопровождается распадом ковалентных связей (например, C–H), что также приводит к появлению свободных радикалов. Таким образом, можно ожидать, что обработка пленки ПЭ в плазме позволит провести прививку к его поверхности DDA.

Исследование методом ИК-спектроскопии НПВО показало, что после выдержки обработанной в плазме пленки в растворе мономера (рис. 1б, кривая 1) на спектрах наблюдается сильная широкая полоса поглощения в области $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания связи H–N), полосы с максимумом поглощения на 1640 см^{-1} (валентные колебания связи C=C), на 1020 см^{-1} (колебания связи C–N), полосы поглощения на 966 и 881 см^{-1} (деформационные колебания C–H в двойных связях).

После выдержки этой пленки в воде на поверхности образца остается достаточное количество мономера (рис. 1б, кривая 2). При введении перемешивания на этом этапе (“активная” промывка) спектр пленки практически не отличается от спектра после обработки в плазме (рис. 1а, б, кривые 3). Это может быть следствием полного удаления мономера. В то же время измерение краевых углов смачивания на поверхности пленок после “активной” промывки показывает, что они ниже, чем после обработки в плазме: угол смачивания водой для разных условий обработки в среднем составляет $26 \pm 3^\circ$, мономером менее 15° (табл. 1). На изображениях в фазовом контрасте (рис. 4), полученных с помощью атомно-силовой микроскопии, видно, что поверхность пленок после отмывки образцов в воде отличается от поверхности после обработки в плазме наличием еще одной фазы. Можно предположить, что этой фазой является привитый к поверхности ПЭ DDA. Этот слой не является сплошным, а оценка его толщины дает значение ~ 20 нм. Так как при анализе поверхности методом ИК-спектроскопии НПВО излучение проникает в образец на глубину более

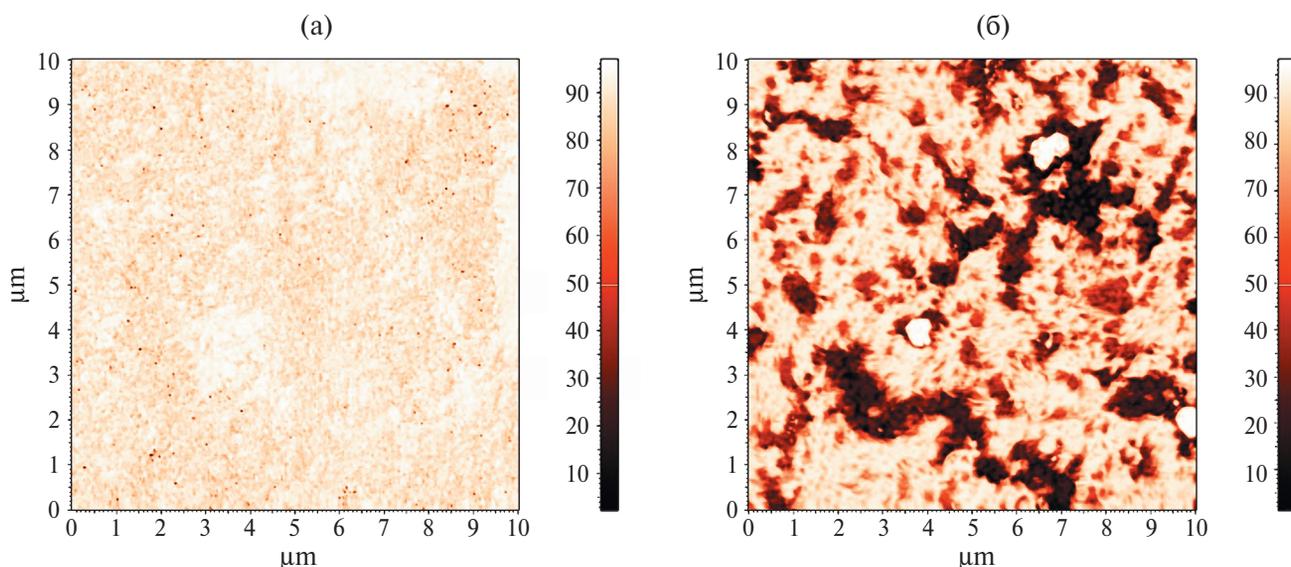


Рис. 4. АСМ изображения пленки ПЭ в фазовом контрасте: (а) после обработки в плазме аргона при токе разряда 80 мА и давлении 100 Па; (б) после обработки в плазме аргона, прививки и активной отмывке мономера.

1 мкм, чувствительности метода недостаточно для фиксации изменений в нанометровых слоях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, обработка ПЭ в плазме кислорода и аргона приводит к росту шероховатости поверхности образца и образованию в поверхностном слое кислородсодержащих функциональных групп. В результате увеличивается смачиваемость полимера мономером DDA. Следствием обработки в плазме является также появление активных центров (радикалов), которые инициируют сополимеризацию mDDA и поверхности ПЭ. Оценки, сделанные на основе результатов атомно-силовой микроскопии, показывают, что привитый слой не является сплошным и имеет толщину не более 20 нм. Полученные результаты показывают принципиальную возможность получения полимера с биоцидной поверхностью путем предварительной активации его в низкотемпературной плазме.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кутепов А.М. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов / А.М. Кутепов, А.Г. Захаров, А.И. Максимов. М.: Наука, 2004. 496 с.
2. Сырцова Д.А., Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Скрылева Е.А., Гатин А.К., Гильман А.Б., Гайдар А.И., Кузнецов А.А., Тепляков В.В. Воздействие низкотемпературной плазмы на структуру поверхностных слоев и газоразделительные свойства мембран из поливинилтриметилсилана // Мембраны и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 2. С. 117–127. <https://doi.org/10.31857/S2218117223020062>
3. Гильман А.Б., Пискарев М.С., Кузнецов А.А. Модифицирование полиэтилентерефталата в низкотемпературной плазме для использования в медицине и биологии // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 2. С. 117–127. <https://doi.org/10.31857/S0023119321020066>
4. Yoshida S., Hagiwara K., Hasebe T., Hotta A. Surface modification of polymers by plasma treatments for the enhancement of biocompatibility and controlled drug release // Surface and Coatings Technology. 2013. V. 233. P. 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.02.042>
5. Mária Domonkos, Petra Tichá, Jan Trejbal, Pavel Demo. Applications of Cold Atmospheric Pressure Plasma Technology in Medicine, Agriculture and Food Industry // Appl. Sci. 2021. V. 11. P. 4809. <https://doi.org/10.3390/app11114809>
6. Hom Bahadur Baniya, Rajesh Prakash Guragain, Deepak Prasad Subedi. Cold Atmospheric Pressure Plasma Technology for Modifying Polymers to Enhance Adhesion: A Critical Review // Rev. Adhesion Adhesives. 2021. V. 9. № 2. P. 269–307. <https://doi.org/10.1002/9781119846703.ch19>
7. Chudinov V.S., Kondyurina I.V., Terpugov V.N., Shardakov I.N., Maslova V.V., Solodnikov S.Yu. et al. Plasma Ion Treatment of Polyurethane Implants for Reducing the Foreign Body Rejection Rate // Biomedical Engineering. 2020. V. 54. № 4. P. 255–257. <https://doi.org/10.1007/s10527-020-10016-4>
8. Chi Yang, Xue-Mei Li, Jack Gilron, Ding-feng Kong, Yong Yin, Yoram Oren et al. CF4 plasma-modified superhydrophobic PVDF membranes for direct contact membrane distillation // Journal of Membrane Science. 2014. V. 456. P. 155–161. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.013>
9. Jelena Peran, Sanja Ercegović Ražić. Application of atmospheric pressure plasma technology for textile surface modification // Textile Research Journal. 2020. V. 90. Issue 9–10. P. 1174–1197. <https://doi.org/10.1177/0040517519883954>
10. Alessio Montarsolo, Monica Periolatto, Marco Zerbola, Raffaella Mossotti, Franco Ferrero. Hydrophobic sol-gel finishing for textiles: Improvement by plasma pretreatment // Textile Research Journal. 2013. V. 83. Issue 11. P. 1190–1200. <https://doi.org/10.1177/0040517512468823>
11. Kadnikov D.V., Ovtyn A.A., Shibaev S.A., Smirnov S.A. Feedback in Non-Equilibrium Oxidative Plasma Reacting with the Polyethylene // Plasma Physics and Technology. 2017. V. 4. № 1. P. 104–107. <https://doi.org/10.14311/ppt.2017.1.104>
12. Кувалдина Е.В., Шикова Т.Г., Смирнов С.А., Рыбкин В.В. Поверхностное окисление и деструкция полиэтилена в плазме смеси аргон-кислород // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 4. С. 284–287. <https://doi.org/10.1134/S0018143907040121>
13. Тутов В.А., Смирнов С.А., Рыбкин В.В. Физико-химические процессы в системе неравновесная плазма – полимер // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 3. С. 218–226. <https://doi.org/10.1134/S0018143909030047>

PLASMA-CHEMICAL MODIFICATION OF POLYETHYLENE SURFACE FOR COPOLYMERIZATION WITH DIALLYLDIMETHYLAMMONIUM CHLORIDE

S. A. Smirnov^{a, *}, T. G. Shikova^a, I. V. Kholodkov^a, A. A. Maltsev^a, V. M. Misin^b

^a Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

^b N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS, Ivanovo, Russia

*E-mail: sas@isuct.ru

Changes in the composition of the surface layer of polyethylene film after treatment in the positive column of glow discharge of direct current in the flow of oxygen and argon have been studied. The possibility of copolymerization of diallyldimethylammonium chloride monomer and polyethylene surface modified in plasma is shown.

Keywords: polyethylene, oxygen plasma, argon plasma, surface modification, edge wetting angles, functional groups, surface roughness, copolymerization, biocidal films

REFERENCES

1. Kutepov A.M. Vacuum-plasma and plasma-solution modification of polymer materials // A.M. Kutepov, A.G. Zakharov, A.I. Maksimov. M.: Nauka, 2004. 496 p.
2. Syrtsova D.A., Zinoviev A.V., Piskarev M.S., Skryleva E.A., Gatin A.K., Gilman A.B., Gaidar A.I., Kuznetsov A.A., Teplyakov V.V. Effects of low-temperature plasma on the structure of surface layers and gas separation properties of polyvinyltrimethylsilane membranes // *Membranes and Membrane Technologies*. 2023. V. 13. № 2. P. 117–127.
<https://doi.org/10.31857/S2218117223020062>
3. Gilman A.B., Piskarev M.S., Kuznetsov A.A. Modification of polyethylene terephthalate in low-temperature plasma for use in medicine and biology // *High Energy Chemistry*. 2021. V. 55. № 2. P. 117–127.
<https://doi.org/10.31857/S0023119321020066>
4. Yoshida S., Hagiwara K., Hasebe T., Hotta A. Surface modification of polymers by plasma treatments for the enhancement of biocompatibility and controlled drug release // *Surface and Coatings Technology*. 2013. V. 233. P. 99–107.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.02.042>
5. Mária Domonkos, Petra Tichá, Jan Trejbal, Pavel Demo. Applications of Cold Atmospheric Pressure Plasma Technology in Medicine, Agriculture and Food Industry // *Appl. Sci. Sci*. 2021. V. 11. P. 4809.
<https://doi.org/10.3390/app11114809>
6. Hom Bahadur Baniya, Rajesh Prakash Guragain, Deepak Prasad Subedi. Cold Atmospheric Pressure Plasma Technology for Modifying Polymers to Enhance Adhesion: A Critical Review // *Rev. Adhesion Adhesives*. 2021. V. 9. № 2. P. 269–307.
<https://doi.org/10.1002/9781119846703.ch19>
7. Chudinov V.S., Kondyurina I.V., Terpugov V.N., Sharda-kov I.N., Maslova V.V., Solodnikov S.Yu. et al. Plasma Ion Treatment of Polyurethane Implants for Reducing the Foreign Body Rejection Rate // *Biomedical Engineering*. 2020. V. 54. № 4. P. 255–257.
<https://doi.org/10.1007/s10527-020-10016-4>
8. Chi Yang, Xue-Mei Li, Jack Gilron, Ding-feng Kong, Yong Yin, Yoram Oren et al. CF₄ plasma-modified superhydrophobic PVDF membranes for direct contact membrane distillation // *Journal of Membrane Science*. 2014. V. 456. P. 155–161.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.013>
9. Jelena Peran, Sanja Ercegović Ražić. Application of atmospheric pressure plasma technology for textile surface modification // *Textile Research Journal*. 2020. V. 90. Issue 9-10. P. 1174–1197.
<https://doi.org/10.1177/0040517519883954>
10. Alessio Montarsolo, Monica Periolatto, Marco Zerbola, Raffaella Mossotti, Franco Ferrero. Hydrophobic sol-gel finishing for textiles: Improvement by plasma pre-treatment // *Textile Research Journal*. 2013. V. 83. Iss. 11. P. 1190–1200.
<https://doi.org/10.1177/0040517512468823>
11. Kadnikov D.V., Ovtysyn A.A., Shibaev S.A., Smirnov S.A. Feedback in Non-Equilibrium Oxidative Plasma Reacting with the Polyethylene // *Plasma Physics and Technology*. 2017. V. 4. № 1. P. 104–107.
<https://doi.org/10.14311/ppt.2017.1.104>
12. Kuvaldina E.V., Shikova T.G., Smirnov S.A., Rybkin V.V. Surface oxidation and destruction of polyethylene in plasma of argon-oxygen mixture // *High Energy Chemistry*. 2007. V. 41. № 4. P. 284–287.
<https://doi.org/10.1134/S001814390707040121>
13. Titov V.A., Smirnov S.A., Rybkin V.V. Physicochemical processes in the system non-equilibrium plasma – polymer // *High Energy Chemistry*. 2009. V. 43. № 3. P. 218–226.
<https://doi.org/10.1134/S0018143909030047>