

Е. А. Желтухина, М. Ф. Галиханов

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРЕТИРОВАНИЯ НА СМАЧИВАНИЕ ПЛЕНОК ИЗ ПОЛИСТИРОЛА

*Ключевые слова: полистирол, коронозэлектрет, смачивание, поверхностное натяжение.**В работе изучено влияние электретирирования на значения смачивания пленок из полистирола и его композиций с различным содержанием (2 и 4%) аэросила А-300. Установлено, что при обработке полимерных композиционных пленок коронным разрядом значение их поверхностного натяжения возрастает. Приведены объяснения наблюдаемых закономерностей.**Keywords: polystyrene, coronoelectret, wetting, surface tension.**This paper studied the effect of electrization on wetting films of polystyrene and its compositions with different contents (2 and 4%) Aerosil A-300. Found that the corona treatment of polymer composite films increases the value of the surface tension. An explanation of the observed patterns.***Введение**

Явление смачивания полимеров различными жидкостями имеет важное значение в промышленной технологии, например, при нанесении лакокрасочных покрытий, качественной печати на пленочных изделиях и т. д. Среди методов изменения поверхностных свойств полимеров (УФ-излучение, газоразрядное воздействие, плазменная обработка и др.) часто используемым является коронный разряд, влияние которого на смачивание достаточно хорошо изучен. Активные компоненты «плазмы» коронного разряда (электроны, ионы обоих полярностей) способны инициировать химические реакции в поверхностных слоях полимера. Основными продуктами взаимодействия электронов и ионов с макромолекулами являются свободные радикалы, ненасыщенные соединения, межмолекулярные сшивки, газообразные продукты. В том случае, если коронирование происходит в воздушной атмосфере, имеют место вторичные реакции, связанные с процессами окисления. Таким образом, во время обработки коронным разрядом носители заряда проникают в поверхность материала, разрушая длинные молекулярные цепочки и создавая некоторое количество открытых молекулярных концов, образующих карбонильные группы с атомами кислорода. В результате происходит образование полярных молекул, увеличивающих поверхностную энергию материала [1].

В случае униполярного коронного разряда носителями заряда являются либо электроны и отрицательные ионы, либо положительно заряженные частицы. В результате помимо процесса окисления происходит электретирирование, т. е. образование электрета – диэлектрика, обладающего постоянным электрическим полем. Подобные материалы относятся к «умным», «интеллектуальным» и в последнее время находят все большее применение [2-4]. Причем во многих случаях практического использования электретные материалы находятся в контакте с различными жидкостями (фильтры, антитромбогенные имплантаты в медицине). В связи с этим вопрос смачивания полимерных электретов является актуальным. Однако влияние электретирирования в

коронном разряде на смачивание практически не исследовано. Поэтому целью настоящей работы явилось изучение влияния электретирирования на значения смачивания полимерных пленок.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны пленки из полистирола (ПС) и его композиций с различным процентным содержанием (2 и 4%) аэросила марки А-300. Смешение полистирола с аэросилом осуществляли при помощи экструдера Brabender, после чего полученные композиции прессовали в пластинки толщиной 0,15 мм.

Обработка коронным разрядом осуществлялась следующим образом. Образцы помещали на нагретый до 90°C нижний электрод и осуществляли их прогрев в течение 10 минут. Затем на верхний электрод в виде иглы подавали напряжение 5 кВ и в течение 30 секунд поляризовали пленки до значений потенциала поверхности V_s , 0,4÷0,5 кВ. Измерение потенциала поверхности V_s проводили с помощью метода емкостного зонда на установке, состоящей из высокоскоростного электростатического вольтметра марки TREK - 370 и цифрового мультиметра Voltcraft M4650CR, контролируемого компьютером.

Углы смачивания образцов водой θ_{H_2O} и диодметаном θ_{CH_3I} определяли с помощью прибора EasyDrop. Пленку из полистирола помещали на столик, на который направлена видеокамера. С помощью системы двойного дозирования наносили капли жидкости на исследуемую поверхность. Камера записывает процесс формирования капли на поверхности и передает изображение на компьютер, на котором автоматически определяется базовая линия и определяются значения краевого угла смачивания полистирола водой и диодметаном (рис. 1). По полученным данным программного обеспечения с помощью метода ОБРК (Оунса-Вендта-Рабея-Кьельбле) производятся расчеты значений поверхностного натяжения γ , его полярной γ_p и дисперсной γ_d составляющих.

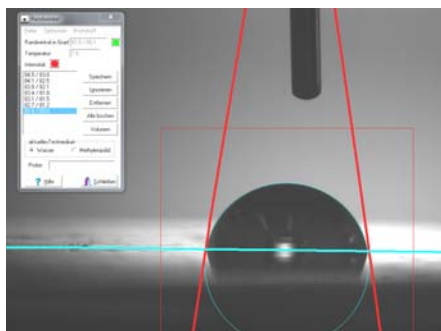


Рис. 1 – Определение краевого угла смачивания полистирола водой

Результаты и их обсуждение

Ранее в ряде работ [5-7] рассматривалось влияние электретирирования на изменение смачиваемости полимеров. Так в работах А. Б. Гильман и др. [5, 6] рассмотрено воздействие разрядов постоянного тока на изменение химической структуры полимера и свойств поверхности пленок, а именно, краевого угла смачивания и плотности поверхностного заряда. В проведенных исследованиях было показано, что в результате воздействия коронного разряда на пленки полипропилена и поли[1-(триметилсилил)-1-пропина] происходит окисление поверхности, вследствие чего происходит их гидрофилизация, т.е. улучшение смачиваемости поверхности водой.

В работе В. Г. Плевачука и др. [7] была предпринята попытка оценки влияния электретирирования на смачивание пленок из пентапласта. Было показано, что поляризация пленок и увеличение заряда металл-полимерного электрета обуславливает понижение начальной скорости растекания диэтиленгликоля и уменьшение площади касания капли и пленки, что говорит об ухудшении смачиваемости пленки жидкостью.

Таким образом, описанные выше исследования противоречивы. Очевидно, для каждого конкретного полимера влияние того или иного метода электретирирования на изменение поверхностных свойств различно.

Проведенные в данной работе исследования показали, что краевой угол смачивания полистирола водой составляет 77,35, а диодметаном – 23,6 (табл.1). Рассчитанное по методу ОВРК поверхностное натяжение составляет 47,02 мН/м, что согласуется с литературными данными [8]. При этом полярная составляющая поверхностного натяжения значительно меньше неполярной составляющей.

При электретирировании в коронном разряде значение краевого угла смачивания полистирола водой возросло и составило 78,85, а диодметаном уменьшилось до 13,6 (табл. 1). При этом поверхностное натяжение электретирированной полистирольной пленки оказалось выше, по сравнению с исходной пленкой. Повышение поверхностного натяжения пленки полистирола при

электретирировании на 6 % можно объяснить следующим образом. Процесс смачивания сопровождается растеканием жидкости по твердому телу и сорбцией молекул жидкости в объем подложки [7]. Поляризационный заряд электрета создает энергетический барьер на преодоление которого расходуется движущая сила растекания [6], поэтому интенсивность протекания сорбционных процессов в электретных пленках меньше, чем в исходных. Это приводит к повышению углов смачивания полистирола полярными жидкостями, например, водой (табл. 1).

Таблица 1 – Значения поверхностного натяжения полистирола, его композиций с аэросилом и электретов на их основе

	θ_{H_2O}	$\theta_{CH_2I_2}$	γ_p , мН/м	γ_d , мН/м	γ , мН/м
ПС	77,35	23,6	3,64	43,38	47,02
ПС электрет	78,85	13,6	2,39	48,17	50,55
ПС+А-300 (2%)	84,05	29,6	1,63	44,27	45,89
ПС+А-300 (2%) электрет	84,95	24,75	1,08	47,52	48,60
ПС+А-300 (4%)	83,95	32,4	1,88	42,51	44,39
ПС+А-300 (4%) электрет	83,95	25,55	1,39	46,47	47,85

При наполнении полистирола аэросилом значения поверхностного натяжения снижаются, причем такая зависимость наблюдается и для электретных материалов (табл. 1). Такую закономерность можно объяснить следующим.

Высокие напряжения сдвига, необходимые для эффективного смешения полимера и высокодисперсного наполнителя, неизбежно приводят к протеканию механохимических процессов в полимере. Под действием высоких напряжений сдвига некоторые молекулярные цепи оказываются под нагрузкой, превышающей прочность химической связи. При этом макромолекула разрывается с образованием радикалов, обуславливающих снижение поверхностного натяжения полимера, в т. ч. за счет образования кислородосодержащих групп [9]. К тому же, аэросил является более полярным материалом, чем полистирол, и нахождение частиц наполнителя в поверхностном и приповерхностном слоях повышает смачиваемость композиционного материала в целом.

Видно, что чем больше содержание наполнителя, тем ниже значение поверхностного натяжения. Так, введение в полистирол 2 % аэросила приводит к уменьшению значения поверхностного натяжения на 2 %, 4 % аэросила –

на 6 %. Перевод композиций ПС с аэросилом в электретное состояние также снижает их смачиваемость низкомолекулярными жидкостями на 6 %, что подтверждает ранее выявленные факты.

Таким образом, в работе измерены значения поверхностного натяжения пленок из полистирола и его композиций с различным процентным содержанием аэросила. Проведенные исследования показали, что в результате электретирования значения поверхностного натяжения увеличиваются, смачивание пленок ухудшается. При наполнении полистирола аэросилом значения поверхностного натяжения снижаются, причем такая зависимость наблюдается и для электретных материалов.

Авторы выражают признательность профессору Реймунду Герхарду (Reimund Gerhard) и его группе (Факультет математики и физики, Университет Потсдама, Германия – Universität Potsdam, Faculty of Mathematics and Science, Germany) за помощь в проведении и обсуждении эксперимента.

Литература

1. Райзер Ю. П. Физика газового разряда 2-е изд / Ю. П. Райзер — М.: Наука, 1992. — 536 с.
2. Пинчук Л. С. Электретные материалы в машиностроении / Л. С. Пинчук, В. А. Гольдаде — Гомель: Инфотрибо, 1988. — 288 с.
3. Галиханов М.Ф. Полимерные короноэлектреты: традиционные и новые технологии и области применения / М.Ф. Галиханов, Р.Я. Дебердеев // Вестник Казанского технол. университета. — 2010. — № 4. — С. 45-57.
4. Галиханов М.Ф. Влияние наполнителя на электретный эффект в полистироле / М.Ф. Галиханов, Д.А. Еремеев, Р.Я. Дебердеев // Вестник Казанского технол. университета. — 2003. — № 1. — С. 299-305.
5. Гильман А.Б. Пленки полипропилена в разряде постоянного тока / А.Б. Гильман, Л.А. Ришина, А.И. Драчев, Л.С. Шибряева // Химия высоких энергий. — 2001. — Т.35. — №2. — С.151-156.
6. Гильман А.Б. Изменение свойств поверхности поли[1-(триметилсилил)-1-пропина] под воздействием разряда постоянного тока / А.Б. Гильман, В.В. Волков, А.И. Драчев, Я.А. Селинская // Химия высоких энергий. — 2000. — Т.34. — №4. — С.320-324.
7. Плевачук В. Г. Влияние заряда полимерного электрета на растекание жидкости / В. Г. Плевачук, И. М. Вертячих, В.А. Гольдаде, Л.С. Пинчук // Высокомолекул. соед. — 1995. — Сер. А. — Т. 37. — № 10. — С. 1728-1731.
8. Старостина И. А. Кислотно-основные взаимодействия и адгезия в металл-полимерных системах / Старостина И. А., Стоянов О. В. — Казань: КГТУ, 2010. — 200 с.
9. Брык М. Т. Деструкция наполненных полимеров / Брык М. Т. — М: Химия, 1989. — 192 с.

© Е. А. Желтухина - асп. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, elenazheltukhina@mail.ru; М. Ф. Галиханов - д-р техн. наук, проф. той же кафедры, mgalikhanov@yandex.ru.