

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 электретирование, 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 электретирования в коронном разряде на смачивание практически не исследовано. Поэтому целью настоящей работы явилось изучение влияния электретирования 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 $V_{\text{э}} 0,4 \div 0,5$ кВ. Измерение потенциала поверхности $V_{\text{э}}$ 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 $\theta_{CH_2J_2}$ 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 электретирувания 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 электретирувания 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 электретирувания 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 ОБРК поверхностное натяжение составляет 47,02 мН/м, что согласуется с литературными данными [8]. При этом полярная составляющая поверхностного натяжения значительно меньше неполярной составляющей. При электретирувании 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 электретируванной полистирольной пленки оказалось выше, по сравнению с исходной пленкой. Повышение поверхностного натяжения пленки

полистирола при электретировании 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 электретиования 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.