

**ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ИЗ ПЭТФ ПОСЛЕ  
МОДИФИКАЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АТМОСФЕРНОЙ ПЛАЗМОЙ**

Е.О. Филиппова

Научный руководитель – профессор, д.ф.-м.н. В.Ф. Пичугин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [katerinabosix@mail.ru](mailto:katerinabosix@mail.ru)

**STUDY OF PET TRACK MEMBRANES WETTING PROPERTIES AFTER MODIFICATION BY  
LOW TEMPERATURE ATMOSPHERIC PLASMA**

E.O. Filippova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.F. Pichugin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [katerinabosix@mail.ru](mailto:katerinabosix@mail.ru)

***Abstract.** The research work illustrated the results of track membrane surface changes after plasma modification. The results showed that plasma treatment of membrane surface increased polar groups whereupon the contact angle decreased.*

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) является одним из наиболее часто применяющихся полимеров. Так как величина его поверхностной энергии мала (~32 мДж/м<sup>2</sup>) [1], то его поверхностные свойства, такие как степень гидрофильности не всегда удовлетворяют необходимым требованиям. Особенно это важно в случае его использования в качестве биомедицинского имплантата. Одним из наиболее перспективных и современных методов модификации поверхности полимерных материалов, в том числе трековых мембран, является воздействие низкотемпературной плазмы, которое позволяет изменять свойства поверхности полимеров в достаточно широких пределах [2] и варьировать параметры смачиваемости.

**Цель исследования** – изучить изменения полярных свойств и величины краевого угла смачивания трековых мембран из ПЭТФ после воздействия низкотемпературной атмосферной плазмы.

**Материалы и методы исследования**

Трековые мембраны из ПЭТФ были получены путем облучения полимерной пленки пучком ионов <sup>40</sup>Ar<sup>+8</sup> с максимальной энергией 41 МэВ. Щелочное травление осуществлялось в водном растворе NaOH с 1.5 N концентрацией при температуре 77±5°C, в результате чего были получены мембраны с диаметром пор 0,55 мкм плотностью 5\*10<sup>6</sup> пор/см<sup>2</sup>.

Модификация поверхности трековых мембран проводилась с использованием экспериментальной установки атмосферной низкотемпературной плазмы (Томский политехнический университет) со следующими характеристиками. Барьерный разряд осуществлялся с помощью специально разработанного источника холодной плазмы. Напряжение было равно 25 кВ, частота - 5 кГц. Плотность мощности составляла величину 2 Вт/см<sup>2</sup>. Температура поверхности не превышала 40°C.

Углы смачивания деионизованной воды ( $\theta_w^\circ$ ) и глицерина ( $\theta_g^\circ$ ) измерялись методом сидячей капли при комнатной температуре  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  с помощью прибора «KRÜSS Easy Drop DSA 20» и специального программного обеспечения, точность измерения  $\pm 0,1^\circ$ . Контактный угол смачивания определялся на 1, 3, 7, 14, 21 сутки после воздействия плазмы. Одной из характеристик поверхностных свойств материала является свободная поверхностная энергия. Полная поверхностная энергия ( $\sigma_s$ ) рассматривалась в рамках модели Оуэнса-Вендта [3], как суперпозиция дисперсионной ( $\sigma_s^d$ ) и полярной ( $\sigma_s^p$ ) составляющих, которые вычислялись по методу Оуэнса-Вендта-Рабел-Кэлби (ОВРК).

$$\frac{\sigma_l \cdot (\cos\theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_l^d}} = \frac{\sqrt{\sigma_l^p}}{\sqrt{\sigma_l^d}} \cdot \sqrt{\sigma_s^p} + \sqrt{\sigma_s^d} \quad (1)$$

ОВРК метод позволяет с высокой степенью точности оценить значение поверхностной энергии полимерных материалов [4]. Образцы после воздействия плазмы хранились на воздухе, после воздействия  $\gamma$ -излучения – в специальных пакетах для стерилизации.

### Результаты и обсуждения

Результаты измерения контактного угла смачивания показали, что исходная поверхность трековой мембраны из ПЭТФ обладает слабо выраженной гидрофильностью, среднее значение контактного угла  $\theta = 72,0^\circ$ . Воздействие на поверхность ТМ атмосферной низкотемпературной плазмы приводит к резкому возрастанию степени гидрофильности поверхности, краевой угол смачивания уменьшился на  $40^\circ - 43^\circ$  (56%), среднее значение  $\theta = 29^\circ$ .

Динамика измерения краевого угла смачивания от времени хранения при комнатной температуре показала (см. рис. 1) заметный рост величины контактного угла ( $\sim 77\%$ ) в течение первых трех дней хранения. В течение последующего времени хранения величина контактного угла практически не менялась (см. рис. 1), т.е. степень гидрофилизации поверхности сохранялась.

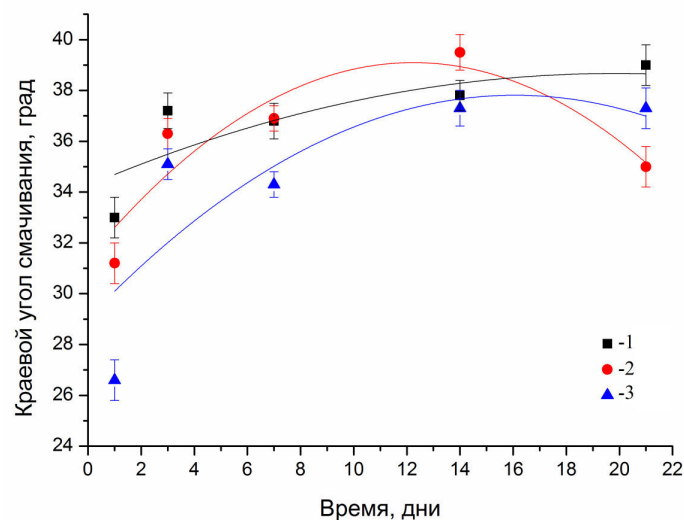


Рис. 1. Зависимость величины краевого угла смачивания трековой мембраны, модифицированной плазменной обработкой от времени хранения.

Кривые: 1 – плазменная обработка 30 секунд, 2 – плазменная обработка 60 секунд, 3 – плазменная обработка 90 секунд.

Поверхность ПТЭФ трековой мембраны является сильнополярной, полярность  $p = 0.8$ . Воздействие плазмы на ТМ приводит к значительному, более чем в 4 раза, увеличению поверхностной энергии, причем это увеличение связано с ростом полярной составляющей  $\sigma_s^p$  полной энергии. Следует отметить, что вклад дисперсионной составляющей  $\sigma_s^d$  в полную поверхностную энергию не превышает 7%.

При воздействии плазмы, возможно, происходит деструкция полимерных цепей на поверхности преимущественно в аморфной фазе, подверженной окислению. Авторы [5, 6] полагают, что наиболее вероятен разрыв связи С-О (энергия связи 376 кДж/моль) и С-С (энергия связи 335 кДж/моль). Появившиеся карбоксильные группы в местах разрыва химических связей определяют гидрофилизацию поверхности мембран. Образованные при этом радикалы нестабильны и в результате вторичных реакций образуются, например, концевые карбоксильные группы. Все эти изменения связаны с процессами реорганизации полимерных цепей при плазменном воздействии в результате разрыва химических связей в них, сшивки и формирования новых связей на поверхности ТМ [7].

Таким образом, воздействие низкотемпературной атмосферной плазмы на поверхностные свойства трековых мембран из ПЭТФ приводит к деструкции полимерных цепей на ее поверхности и их реконструкции, обусловленной окислительно-восстановительными химическими реакциями, протекающими в результате плазменного воздействия и приводящими к уменьшению величины контактного угла и увеличению числа полярных функциональных групп в тонком приповерхностном слое ТМ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. В. Миронюк, А. В. Придатко, П.В. Сиволапов, В.А. Свицерский Особенности оценки смачивания полимерных поверхностей// Технологии органических и неорганических веществ, Восточно-Европейский журнал передовых технологий ISSN 1729-3774 1/6 ( 67 ) 2014 С. 23 – 26.
2. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том IV / Под ред. В.Е. Фортова М.: Наука. 2000. 386 с.
3. Owens, D. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers / D. Owens, R. Wendt// J. Appl.Polym. Sci. – 1969. – № 13. – P. 1741-1747.
4. Carre, A. Polar interactions at liquid/polymer interfaces / A. Carre// J. Adhesion Sci. Technol. – 2007. – Vol. 21, № 10. – P. 961-981.
5. Kravets L.I., Dmitriev S.N., Sleptsov V.V., Elinson V.M.//Surf.Coat.Technol.2003.V. 174-175.P.821.
6. Головятинский С.А. Модификация поверхности полимеров импульсной плазмой атмосферного давления / С.А. Головятинский «Вестник Харьковского университета», № 628, 2004, с. 80-86.
7. Chiper A., Apetroaiei N., Popa G., Optoelectron J.. Adv. Mater., 7(5), 2005. P. 2561.