

# МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВ ТЕКСТИЛЬНОЙ И ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Научная статья

УДК 533.924: 677.494

doi 10.34216/2587-6147-2022-1-55-5-11

Юрий Владимирович Харапудько<sup>1</sup>

Юлия Александровна Тимошина<sup>2</sup>

Эмиль Фаатович Вознесенский<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия

<sup>1</sup>harapudko2010@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3654-1787>

<sup>2</sup>ybuki@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4684-1510>

<sup>3</sup>howrip@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7493-1471>

## АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

**Аннотация.** В статье представлены результаты исследований влияния высокочастотной емкостной (ВЧЕ) плазменной модификации на изменение структуры полиэтиленовых (ПЭ) пленок. Для анализа структурных изменений методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определены температура и удельная теплота плавления, а также температура стеклования образцов ПЭ-пленок до и после ВЧЕ плазменной модификации в плазмообразующих газах аргоне и воздухе. Подобрана температурная программа, позволяющая определить температуру стеклования, которая может служить качественной характеристикой структурных изменений в макромолекулах полимера. Показано, что у модифицированных образцов происходит повышение температуры стеклования, при этом максимальный эффект наблюдается для образцов, модифицированных в ВЧЕ плазме воздуха, что может быть связано с образованием функциональных групп, кратных связей и сшивок, что способствует снижению молекулярной подвижности и затруднению конформационных переходов в макромолекулах ПЭ.

**Ключевые слова:** полимерная пленка, полиэтилен, структура полимера, плазменная модификация, высокочастотный разряд пониженного давления, дифференциальная сканирующая калориметрия, температура стеклования

**Для цитирования:** Харапудько Ю. В., Тимошина Ю. А., Вознесенский Э. Ф. Анализ структурных изменений модифицированных полиэтиленовых пленок методом дифференциальной сканирующей калориметрии // Технологии и качество. 2022. № 1(55). С. 5–11. <https://doi.org/10.34216/2587-6147-2022-1-55-5-11>.

Original article

Yuriy V. Kharapudko<sup>1</sup>

Yulia A. Timoshina<sup>2</sup>

Emil F. Voznesensky<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup>Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

## ANALYSIS OF STRUCTURAL CHANGES OF MODIFIED POLYETHYLENE FILMS BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

**Abstract.** The article presents the results of studies of the effect of high-frequency capacitive (HF) plasma modification on the change in the structure of polyethylene (PE) films. To analyse structural changes by differential scanning calorimetry (DSC), the temperature and specific heat of melting, as well as the glass transition temperature of PE film samples before and after plasma modification in plasma-forming gases argon

---

© Харапудько Ю. В., Тимошина Ю. А., Вознесенский Э. Ф., 2022

*and air were determined. A temperature programme has been selected to determine the glass transition temperature, which can serve as a qualitative characteristic of structural changes in polymer macromolecules. It is shown that the modified samples have an increase in the glass transition temperature, while the maximum effect is observed for samples modified in the HE plasma of air, which may be due to the formation of functional groups, multiple bonds and crosslinking, which contributes to a decrease in molecular mobility and difficulty of conformational transitions in PE macromolecules.*

**Keywords:** *polymer film, polyethylene, polymer structure, plasma modification, low-pressure high-frequency discharge, differential scanning calorimetry, glass transition temperature*

**For citation:** Kharapudko Yu. V., Timoshina Yu. A., Voznesensky E. F. Analysis of structural changes of modified polyethylene films by differential scanning calorimetry. *Technologies & Quality*. 2022. No 1(55). P. 5–11 (In Russ.) <https://doi.org/10.34216/2587-6147-2022-1-55-5-11>.

**Введение.** В настоящее время полимерные пленки и синтетические волокна широко используются во многих сферах промышленности для производства многофункциональных текстильных материалов, обладающих различными свойствами [1]. При этом для их получения одними из наиболее распространенных полимеров являются полиолефины, характеризующиеся химической стойкостью, доступностью сырьевой базы и низкой стоимостью [2]. Для успешного применения полимерных пленок и синтетических волокон в составе многофункциональных материалов актуально регулирование их физических и физико-химических свойств, таких как шероховатость, смачиваемость поверхности, адгезионная способность, термостойкость, термоусадка и др. [3].

Для регулирования свойств материалов на основе полиолефинов используются процессы модификации их поверхности с применением различных видов излучений, в том числе высокоэнергетическими протонами, ионами; при этом получаемые эффекты зависят от вида излучения и параметров модификации [4]. Достаточно широко исследованы процессы модификации полимерных материалов в плазме инертных и реакционноспособных газов [5–14]. При этом одним из перспективных методов модификации полимерных материалов является применение плазмы высокочастотного (ВЧ) разряда пониженного давления, при обработке в которой в результате взаимодействия компонентов плазмы с макромолекулами полимеров происходит изменение структуры и химического состава поверхностного слоя, что оказывает существенное влияние на изменение физико-химических свойств поверхности модифицируемых материалов [9–13].

Для исследования процессов модификации полимерных материалов ВЧ-плазмой пониженного давления особый интерес представляет установление механизмов изменения структуры и состава модифицированного поверхностного

слоя. Хорошо известно [14], что температурные переходы в полимерах чувствительны к изменению их молекулярной структуры. В частности, температура стеклования, может служить качественной характеристикой кинетической гибкости макромолекул полимера и зависит от внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий. На температуру стеклования полимера оказывает влияние движение структурных единиц макромолекул и время релаксации, при этом в качестве структурных единиц, участвующих в данных процессах, могут выступать как отдельные атомы, так и сегменты макромолекул. Процесс стеклования является одним из наиболее сложных явлений среди других релаксационных процессов, происходящих в полимерах, поэтому особое внимание при рассмотрении методов определения температуры стеклования необходимо уделять влиянию условий эксперимента, а именно скорости воздействия на изменение физических или механических свойств полимера [15].

**Объекты и методы.** В рамках работы исследовано влияние ВЧ плазменной модификации на термические свойства полиэтиленовой (ПЭ) пленки. В качестве объекта исследования выбрана ПЭ-пленка, полученная методом плоскощелевой экструзии, толщиной 40 мкм, плотностью 0,920 г/см<sup>3</sup>, состоящая на 90 % из ПЭ низкой плотности и 10 % из линейного ПЭ низкой плотности. Для модификации образцов ПЭ-пленки применялась экспериментальная плазменная установка высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда пониженного давления [9]. Параметры ВЧЕ плазменной модификации: мощность разряда 1,4–2,0 кВт; время обработки 3–7 мин; давление в рабочей камере 10–30 Па; расход плазмообразующего газа 0,01–0,04 г/с; в качестве плазмообразующих газов использовали аргон и воздух.

Для установления эффектов ВЧЕ плазменной модификации исследованы термические свойства образцов методом дифференциальной

сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH, Германия). В качестве определяемых физических величин выбраны температура и удельная теплота плавления, а также температура стеклования, которая в отличие от температур плавления и кристаллизации не соответствует фазовому переходу и может использоваться для характеристики кинетических эффектов и структурных изменений [16, 17].

Методика проведения испытаний подобрана в соответствии с ГОСТ Р 55134–2012 (ИСО 11357-1:2009) и ГОСТ Р 55135–2012 (ИСО 11357-2:1999). Используемая температурная программа представлена на рис. 1.

**Результаты и обсуждение.** На первом этапе осуществлялась продувка измерительной ячейки газообразным азотом при 25 °С в течение 10 мин для достижения образцом заданной температуры. Для определения температуры

стеклования образца при первом нагреве осуществлялось равномерное охлаждение испытываемого материала до –110 °С смесью жидкого и газообразного азота, при достижении заданной температуры поддерживалась изотерма на протяжении 10 мин с последующим нагревом до 160 °С со скоростью 10 и 20 °С/мин. Второй нагрев осуществлялся согласно заданной программе при тех же скоростях. Масса навески образцов определялась на аналитических весах по разности между пустым и заполненным алюминиевым тиглем в серии из 5 измерений с точностью до 0,1 мг.

Для оценки влияния скорости нагрева на получаемые результаты проведена серия испытаний для контрольного не модифицированного образца ПЭ пленки по температурной программе (см. рис. 1) со скоростью нагрева 10 и 20 °С/мин. Результаты представлены на рис. 2.

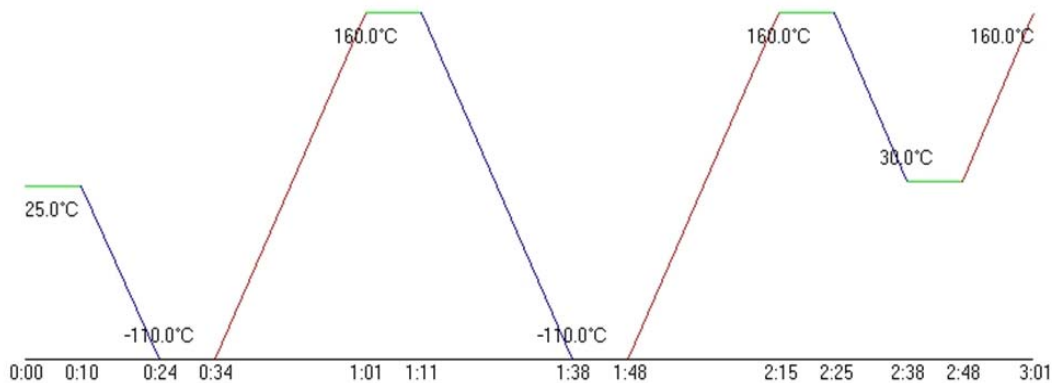


Рис. 1. Температурная программа проведения испытания

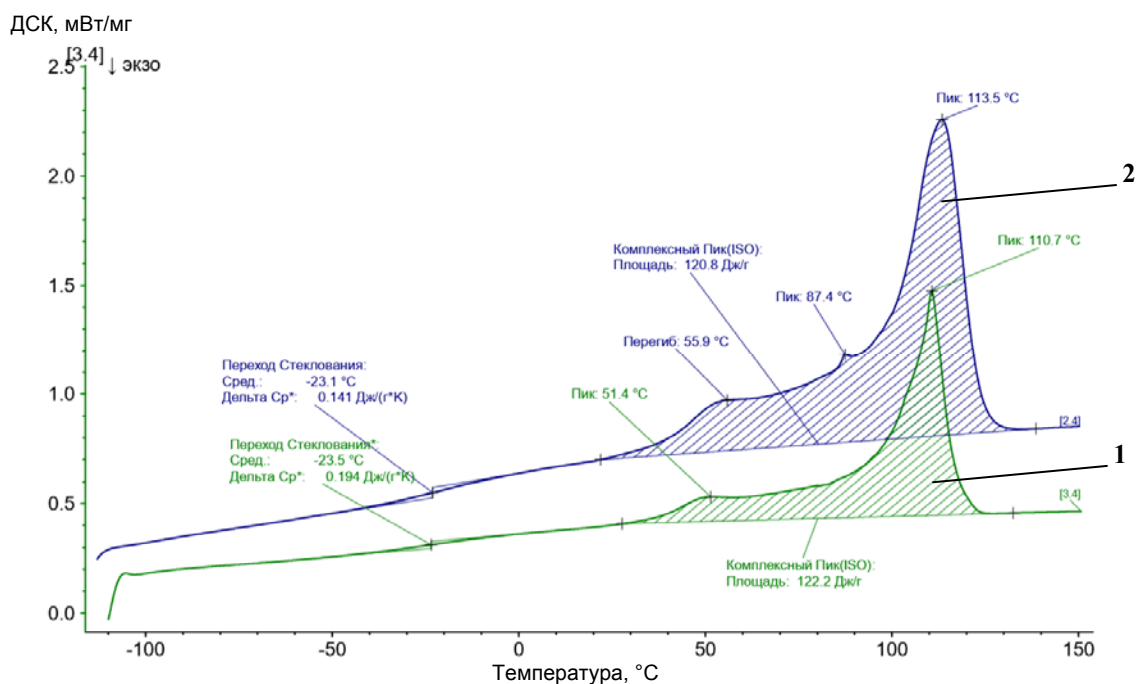


Рис. 2. Результаты ДСК образцов ПЭ-пленки при скорости нагрева 10 °С/мин (1) и 20 °С/мин (2)

Анализ полученных результатов (см. рис. 2) показал, что значительных отличий в значениях температуры стеклования, плавления и удельной теплоте плавления не наблюдается, но при скорости нагрева  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  на ДСК кривых перегибы наиболее выражены, что может быть использовано для получения наиболее детальной информации о структурных изменениях исследуемых образцов. Кроме того, известно, что измерение температуры стеклования со скоростями нагрева пре-

вышающими  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  может приводить к увеличению времени релаксации структурных единиц полимера и получению некорректных результатов [18], поэтому для последующих испытаний выбрана скорость нагрева  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ .

Результаты ДСК для образцов ПЭ-пленки до и после модификации в плазме ВЧЕ-разряда пониженного давления в плазмообразующих газах аргоне и воздухе представлены на рис. 3, 4 и в таблице.

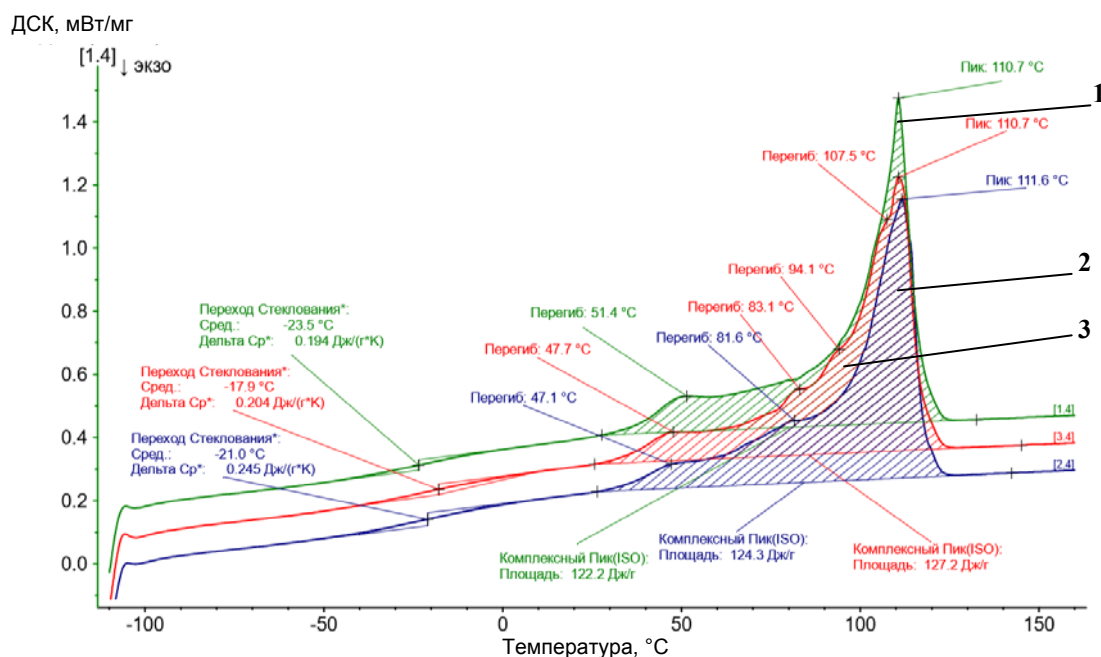


Рис. 3. Результаты ДСК первого нагрева для образцов ПЭ-пленки до (1) и после модификации в плазме ВЧЕ-разряда пониженного давления в плазмообразующих газах аргоне (2) и воздухе (3)

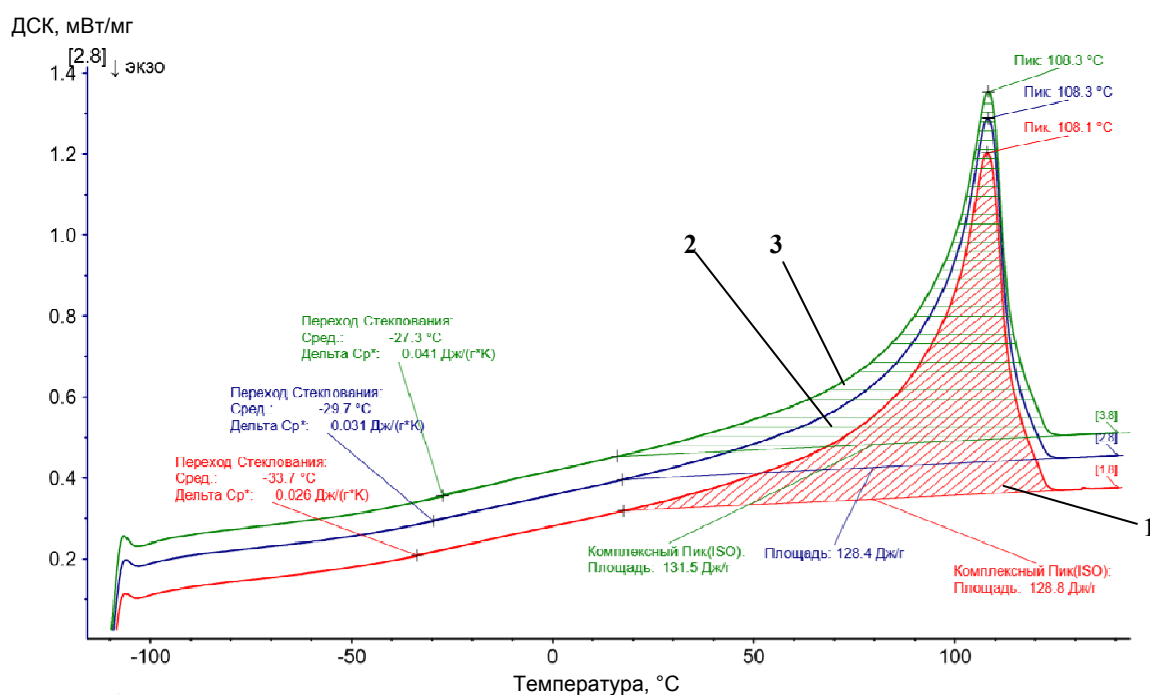


Рис. 4. Результаты ДСК второго нагрева для образцов ПЭ-пленки до (1) и после модификации в плазме ВЧЕ-разряда пониженного давления в плазмообразующих газах аргоне (2) и воздухе (3)

Т а б л и ц а

Результаты ДСК для образцов ПЭ-пленки до и после модификации в плазме ВЧЕ-разряда пониженного давления

Параметр	Образец		
	исходный	модифицированный в плазме аргона	модифицированный в плазме воздуха
1-й нагрев			
Температура стеклования, °С	-23,5	-21,0	-17,9
Температура плавления, °С	110,7	111,6	110,7
Удельная теплота плавления, Дж/г	122,2	124,3	127,2
2-й нагрев			
Температура стеклования, °С	-33,7	-29,7	-27,3
Температура плавления, °С	108,1	108,3	108,3
Удельная теплота плавления, Дж/г	128,8	128,4	131,5

По результатам ДСК можно сделать вывод, что для образцов ПЭ-пленки, модифицированных ВЧЕ-плазмой пониженного давления, значительных изменений в структуре всего объема полимера не происходит, о чем свидетельствуют схожий характер кривых и значения температур плавления исходных и модифицированных образцов при втором нагреве (см. рис. 4, табл.).

При первом нагреве характер кривых ДСК для образцов до и после ВЧЕ плазменной модификации имеет отличия (см. рис. 3). Для модифицированных образцов наблюдается появление дополнительных перегибов в диапазоне температур от 81 до 95 °С, что может являться свидетельством структурных изменений поверхностного слоя образцов ПЭ-пленки в результате ВЧЕ плазменной обработки. Также для модифицированных образцов наблюдается повышение значений удельной теплоты плавления, что может быть вызвано образованием на поверхности ПЭ-пленки термостабильных функциональных групп, кратных связей и сшивок [19].

Для анализа структурных изменений наибольший интерес представляет изменение температуры стеклования исследуемых образцов. По полученным результатам можно сделать вывод, что для образцов, модифицированных

в плазме ВЧЕ-разряда пониженного давления, температура стеклования по сравнению с исходным образцом повышается на 2,5...6,4 °С, при этом максимальный эффект наблюдается для образцов, модифицированных в ВЧЕ-плазме воздуха (см. табл.). Это может быть связано с тем, что при взаимодействии компонентов плазмы с ПЭ-пленкой на ее поверхности происходит разрыв ковалентных связей с образованием функциональных групп, кратных связей и сшивок, что способствует разветвлению структуры полимера, увеличению межмолекулярных взаимодействий, снижению молекулярной подвижности и затруднению конформационных переходов в макромолекулах при нагревании образца. Данное предположение согласуется с литературными данными, свидетельствующими, что повышение температуры стеклования наблюдается при наличии в структуре полимера полярных функциональных групп и межмолекулярных сшивок [20], и нуждается в подтверждении методами рентгеноструктурного анализа и инфракрасной спектроскопии, так как определяющее влияние на молекулярную подвижность полимера оказывает его химический состав, молекулярная структура и степень кристалличности.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Thirtha V., Lehman R., Nosker T. Morphological effects on glass transition behavior in selected immiscible blends of amorphous and semicrystalline polymers // *Polymer*. 2006. Vol. 47, No 15. P. 5392–5401.
2. Thermal properties and degradation characteristics of polylactide, linear low density polyethylene, and their blends / S. Gursewak, B. Haripada, A. Rajor, V. Choudhary // *Polymer Bulletin*. 2011. Vol. 66, No 11. P. 939–953.
3. Surface Properties of Low Density Polyethylene upon Low-Temperature Plasma Treatment with Various Gases / M. Ataefard, S. Moradian, A. Rajor, M. Mirabedini, M. Ebrahimi, S. Asiaban // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2008. Vol. 28, No 3. P. 377–390.
4. Влияние ускоренных протонов на поверхностные свойства полиэтилена / С. Р. Аллаяров, Г. П. Белов, О. Н. Голодков, И. Ф. Шаймухаметова, С. А. Богданова, Д. А. Диксон // *Химия высоких энергий*. 2018. Т. 52, № 4. С. 273–281.
5. Гильман А. Б. Воздействие низкотемпературной плазмы как эффективный метод модификации поверхности полимерных материалов // *Химия высоких энергий*. 2003. Т. 37, № 1. С. 20–26.

6. Плазменное модифицирование текстильных материалов: перспективы и проблемы / А. М. Кутепов, А. Г. Захаров, А. И. Максимов, В. А. Титов // Российский химический журнал. 2002. Т. 46, № 1. С. 103–115.
7. Sharnina L. V. Low-temperature plasma as the basis for creation of modern textile chemical technologies // *Fibre Chemistry*. 2004. Vol. 36, No 6. P. 431–436.
8. Максимов А. И., Никифоров А. Ю. Сопоставление возможностей плазменного и плазменно-растворного модифицирования полимерных материалов в жидкой фазе // *Химия высоких энергий*. 2007. Т. 41, № 6. С. 513–519.
9. Модификация нанослоев в высокочастотной плазме пониженного давления : монография / И. Ш. Абдуллин, В. С. Желтухин, И. Р. Сагбиев, М. Ф. Шаехов. Казань : КГТУ, 2007. 356 с.
10. Модификация синтетических волокнистых материалов и изделий неравновесной низкотемпературной плазмой. Свойства, структура, технологии / Е. А. Сергеева, Н. В. Корнеева, Л. А. Зенитова, И. Ш. Абдуллин. Казань : КГТУ. 2011. 255 с.
11. Тимошина Ю. А., Вознесенский Э. Ф., Желтухин В. С. Математическая модель взаимодействия низкоэнергетических ионов инертного газа с полипропиленом в высокочастотной плазме емкостного разряда пониженного давления // *Технологии и качество*. 2021. № 3(53). С. 18–23.
12. Азанова А. А. Плазменная модификация трикотажных полотен // *Дизайн. Материалы. Технология*. 2013. № 2(27). С. 86–88.
13. Изучение влияния плазмообразующего газа на структуру текстильных волокон / Д. И. Фазылова, Л. А. Зенитова, Е. М. Штейнберг, И. Ш. Абдуллин // *Вестник Казанского технологического университета*. 2011. № 16. С. 52–57.
14. Шутилин Ю. Ф. Температурные переходы в эластомерах. М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1984. 66 с.
15. Ростиашвили В. Г., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Стеклование полимеров. Л. : Химия, 1987. 188 с.
16. Hutchinson J. M. Determination of the glass transition temperature: methods correlation and structural heterogeneity // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2009. Vol. 98, No 3. P. 579–589.
17. Rieger. J. The glass transition temperature  $T_g$  of polymers – Comparison of the values from differential thermal analysis (DTA, DSC) and dynamic mechanical measurements (torsion pendulum) // *Polymer Testing*. 2001. Vol. 20, No 2. P. 199–204.
18. Obata I., Chirao T., Masaru I. Bulk Properties of syndiotactic 1,2-Polybutadiene // *Polymer Journal*. – 1975. – Vol. 7, No 2. P. 207–216.
19. Тимошина Ю. А. Влияние молекулярного строения волокнообразующих полимеров на эффекты ВЧ плазменной модификации синтетических волокон // *Известия вузов. Технология легкой промышленности*. 2020. № 4. С. 51–54.
20. Li R. Time-temperature superposition method for glass transition temperature of plastic materials // *Materials Science and Engineering*. 2000. Vol. 278, №, No 1. P. 36–45.

## REFERENCES

1. Thirtha V., Lehman R., Nosker T. Morphological effects on glass transition behavior in selected immiscible blends of amorphous and semicrystalline polymers. *Polymer*. 2006;47,15:5392–5401.
2. Gursewak S., Haripada B., Rajor A., Choudhary V. Thermal properties and degradation characteristics of polylactide, linear low density polyethylene, and their blends. *Polymer Bulletin*. 2011;66,11:939–953.
3. Ataefard M., Moradian S., Rajor A., Mirabedini M., Ebrahimi M., Asiaban S. Surface Properties of Low Density Polyethylene upon Low-Temperature Plasma Treatment with Various Gases. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2008;28,3:377–390.
4. Allayarov S. R., Belov G. P., Golodkov O. N., Shaimukhametova I. F., Bogdanova S. A., Dixon D. A. Effect of accelerated protons on the surface properties of polyethylene. *Himiya vysokih energij* [Chemistry of high energies]. 2018;52,4:273–281. (in Russ.)
5. Gilman A. B. Low-temperature plasma treatment as an effective method for surface modification of polymeric materials. *Himiya vysokih energij* [High Energy Chemistry]. 2003;37,1:17–23. (in Russ.)
6. Kutepov A. M., Zakharov A. G., Maksimov A. I., Titov V. A. Plasma modification of textile materials: prospects and problems. *Rossiiskij himicheskij zhurnal* [Russian Chemical Journal]. 2002;46,1:103–115. (in Russ.)
7. Sharnina L. V. Low-temperature plasma as the basis for creation of modern textile chemical technologies. *Fibre Chemistry*. 2004;36,6:431–436. (in Russ.)

8. Maksimov A. I. Nikiforov A. Yu. Low-temperature plasma treatment as an effective method for surface modification of polymeric materials. *Himiya vysokih energij* [High Energy Chemistry]. 2007;41,6:513–519. (in Russ.)
9. Abdullin I. S., Zheltukhin V. S., Sagbiev I. R., Shaekhov M. F. Modification of nanolayers in low-pressure high-frequency plasma. Kazan, KSTU, 2007. 356 p. (in Russ.)
10. Sergeeva E. A., Korneeva N. V., Zenitova L. A., Abdullin I. S. Modification of synthetic fibrous materials and products by nonequilibrium low-temperature plasma. Properties, structure, technologies. Kazan, KSTU, 2011. 255 p. (in Russ.)
11. Timoshina Y. A., Voznesensky E. F., Zheltukhin V. S. Mathematical model of the interaction of low-energy inert gas ions with polypropylene in radio-frequency plasma of low pressure. *Technologii i kachestvo* [Technologies & Quality]. 2021;3(53):18–23. (In Russ.)
12. Azanova A. A. Plasma modification of knitted fabrics. *Dizajn. Materialy. Tekhnologiya* [Design. Materials. Technology]. 2013;2(27):86–88. (in Russ.)
13. Fazylova D. I., Zenitova L. A., Steinberg E. M., Abdullin I. S. Studying the effect of plasma-forming gas on the structure of textile fibers. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University]. 2011;16:52–57. (in Russ.)
14. Shutilin J. F. The Temperature transitions in elastomers. Moscow, TSNIIteneftkhim, 1984. 66 p. (in Russ.)
15. Rostiashvili V. G., Irzhak V. I., Rosenberg B. A. Glass Transition of polymers. Leningrad, Khimiya, 1987. 188 p.. (in Russ.)
16. Hutchinson J. M. Determination of the glass transition temperature: methods correlation and structural heterogeneity. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2009;98,3:579–589.
17. Rieger J. The glass transition temperature T<sub>g</sub> of polymers – Comparison of the values from differential thermal analysis (DTA, DSC) and dynamic mechanical measurements (torsion pendulum). *Polymer Testing*. 2001;20,2:199–204.
18. Obata I., Chirao T., Masaru I. Bulk Properties of syndiotactic 1,2-Polybutadiene. *Polymer Journal*. 1975;7,2:207–216.
19. Timoshina Y. A. Influence of the molecular structure of fiber-forming polymers on the effects of high-frequency plasma modification of synthetic fibers. *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Tekhnologiya legkoj promyshlennosti* [Proceedings of higher educational institutions. Light industry technology]. 2020;4:51–54. (In Russ.)
20. Li R. Time-temperature superposition method for glass transition temperature of plastic materials. *Materials Science and Engineering*. 2000;278,1:36–45.

Статья поступила в редакцию 18.01.2022

Принята к публикации 22.02.2022