

## **Плазмохимическое модифицирование полимерных материалов: от лабораторных исследований к промышленной реализации**

Титов Валерий Александрович д.ф.-м.н., главный научный сотрудник  
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук

[titov25@gmail.com](mailto:titov25@gmail.com)

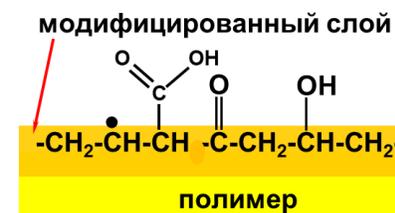
+7(915)8499215

- 1. Способы модификации поверхности полимеров с использованием неравновесной плазмы**
- 2. Физико-химические и прикладные эффекты обработки**
- 3. Промышленные установки для обработки текстильных материалов в плазме пониженного давления**
- 4. Металлизация текстильных и пленочных материалов методом магнетронного распыления: промышленные установки и области применения**
- 5. Плазма атмосферного давления.**
- 6. Плазма, контактирующая с жидкостью**

# Способы модификации поверхности полимеров с использованием неравновесной плазмы

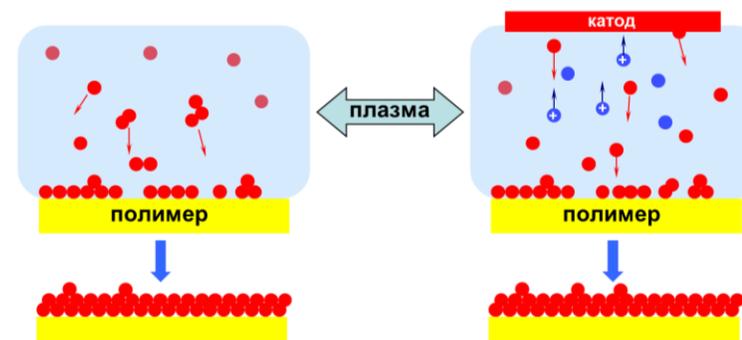
1. **Формирование новых функциональных групп в тонком модифицированном слое материала за счет реакций с активными частицами плазмы.**

Примеры: полимеры в плазме кислорода, азота, воздуха, аммиака, галогенов и других молекулярных газов



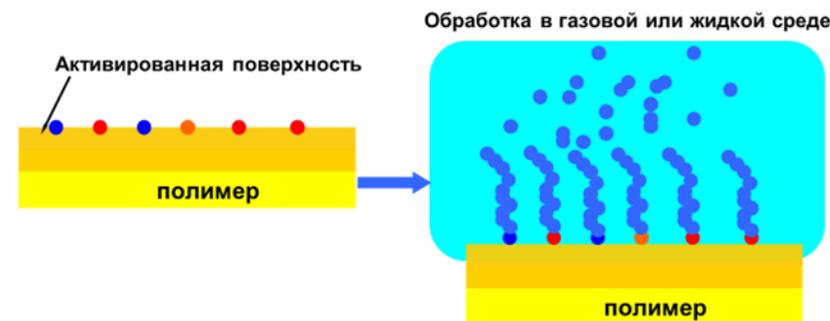
2. **Формирование на поверхности нового химического соединения только из газообразных компонентов плазмы:**

- «плазмохимическая полимеризация»,
- осаждение химических соединений, стимулированное действием плазмы (PECVD),
- ионно-плазменная металлизация.



3. **Активация поверхности под действием плазмы (образование макрорадикалов и активных функциональных групп) с последующей химической обработкой.**

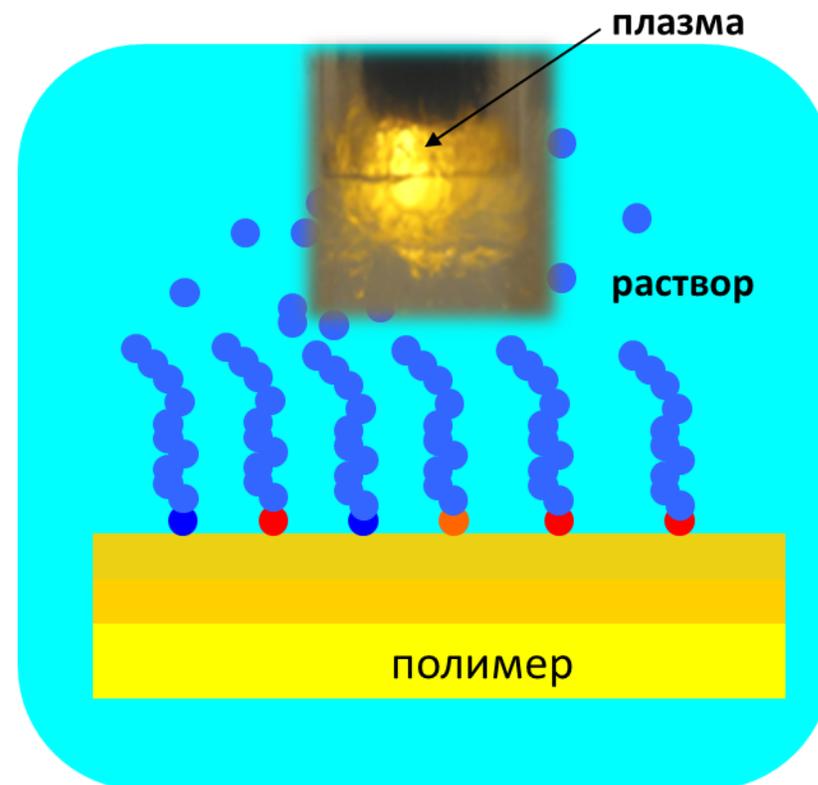
Пример: инициируемая плазмой прививочная сополимеризация.



#### 4. Генерация под действием плазмы в растворах химически активных частиц, реакции которых приводят к модификации поверхности полимеров.

Активные частицы, образующиеся в растворах под действием плазмы

Первичные активные частицы	Превращения активных частиц	
	Щелочная среда	Кислая среда
$e_{aq}$	$e_{aq}$	$e_{aq} \longrightarrow H$
ОН	$ОН \longrightarrow O^-$	ОН
Н	$Н \longrightarrow e_{aq}$	Н
$H_{aq}^+$	$H_2O$	$H_{aq}^+$
$OH_{aq}^-$	$OH_{aq}^-$	$H_2O$
$H_2O$	$H_2O_2 \longrightarrow HO_2^-$	$H_2O_2$
	$HO_2^- \longrightarrow O_2^-$	



А.И. Максимов, А.Ю. Никифоров // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 6

# Физико-химические и прикладные эффекты обработки

A. Образование макрорадикалов, двойных связей, новых функциональных групп (-OH, -C=O, -COOH, -CN, =NH, -NH<sub>2</sub>), сшивки полимерных цепей

B. Процессы деструкции:

- разрывы макроцепей,
- разрушение функциональных групп,
- выделение газообразных продуктов

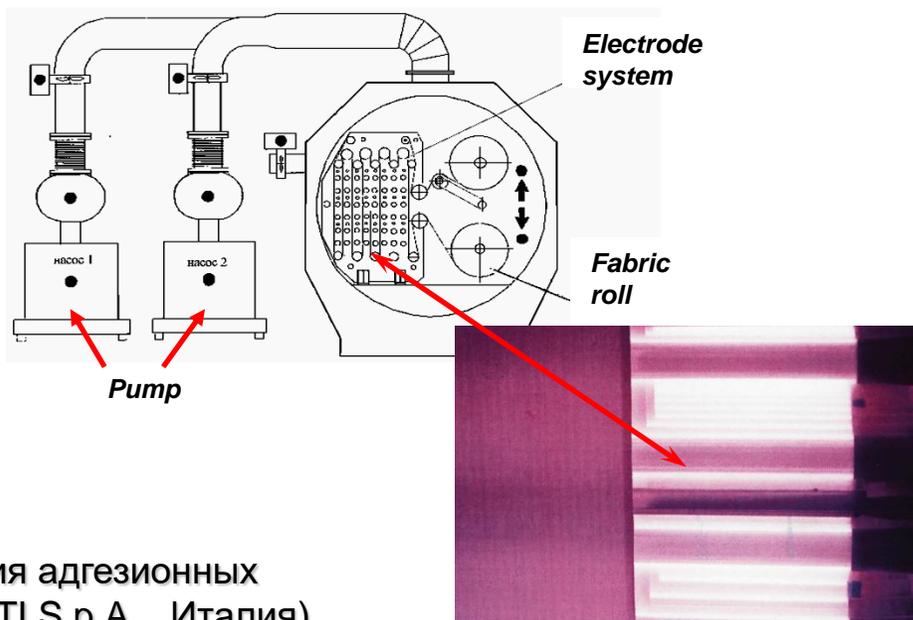
C. Другие изменения (следствия процессов групп A и B) :

- изменение степени полимеризации;
- изменение шероховатости и эффективной площади поверхности;
- изменение пористости поверхностного слоя, его проницаемости для газов и жидкостей, сорбционных свойств;
- изменение поверхностной энергии, коэффициентов трения, механических свойств тонких полимерных пленок и волокон;
- изменение спектров пропускания в ИК, видимом и УФ диапазонах;
- изменение поверхностной электропроводности, накопление электрического заряда

- Изменение смачиваемости и полного влагопоглощения
- Придание водо- и маслоотталкивающих свойств
- Улучшение окрашиваемости, сокращение времени крашения
- Улучшение адгезионных характеристик
- Изменение растворимости поверхностного слоя в органических и неорганических растворителях
- Создание барьерных слоев на поверхности (предотвращение миграции молекул пластификатора)
- Модификация транспортных свойств и селективности полимерных мембран
- Стерилизация поверхности изделий
- Регулирование биосовместимости, иммобилизация биоактивных соединений

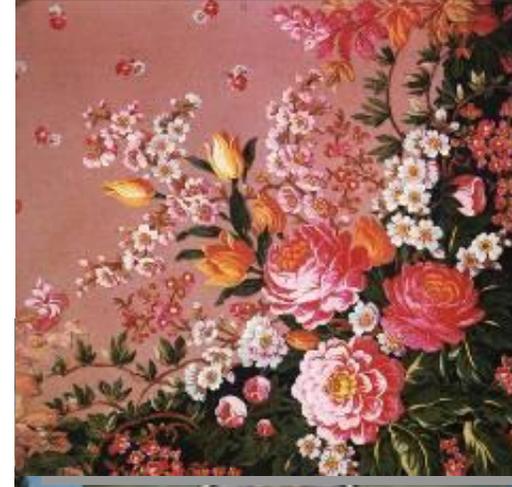
# Промышленные установки для обработки текстильных материалов и полимерных пленок

Установка	Ширина ткани (см)	Диаметр рулона (см)	Скорость обработки (м/мин)	Мощность разряда (кВт)	Диаметр вакуумной камеры (м)
LPCH-180SH	170	135	0 – 80	90	1.6
KPR-180-1	170	105	0 – 80	80	2.0
KPR-270	260	70	0 – 80	85	2.0
KPR-200	200	70	0 – 80	80	2.0
KPR-50/50-1	50	50	0 – 50	3.2	1.05



Установка KPR-270 используется для придания адгезионных свойств полиэфирным тканям (компания SAATI S.p.A., Италия)

# Использование плазмохимической обработки для подготовки шерстяных тканей под печать



Ежегодно ОАО «Павловпосадская платочная мануфактура» выпускает около 1000 видов шалей, платков, шарфов, кашне, палантинов, скатертей из натуральных волокон: шерсти, хлопка, шелка, льна.

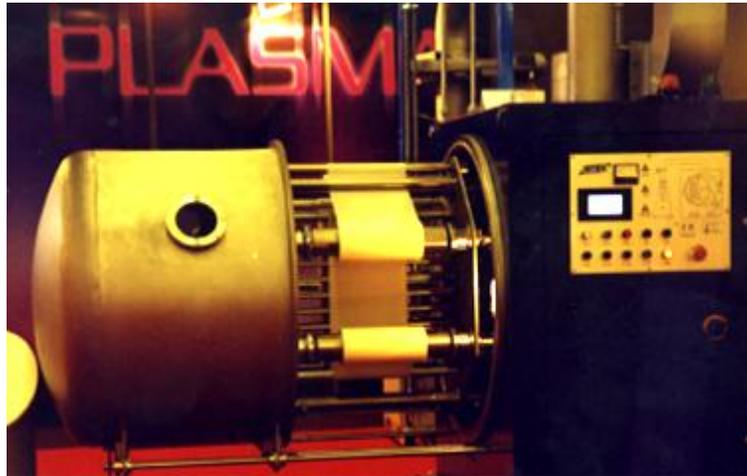
«Предприятие первым в мире внедрило плазмохимическую обработку ткани перед печатью взамен использования экологически вредного хлорирования, на много лет опередив другие предприятия, лишь сегодня начинающие осознавать все преимущества данного метода».



<http://platki.ru>

# Промышленные установки для обработки текстильных материалов и полимерных пленок

**KPR-180 (“Mascioni S.p.A” (Italy)**



**Полупромышленная установка KPR-50/50 (Китай)**

**KPR-200 (BAIKSAN, Korea,  
MECTEX S.p.A., Italy)**



## Установка ВАТТ 4000 ПТ ПЛАЗМА



### Технические характеристики:

Предельное остаточное давление	1·10 <sup>-2</sup> мм. рт. ст.
Диапазон рабочих давлений	760 – 1·10 <sup>-2</sup> мм. рт. ст.
Внутренние размеры камеры ВхШхД	2200х900х3400 мм.
Ширина рулона	1500 мм.
Максимальный диаметр рулона ткани	500 мм.
Диапазон регулирования скорости подачи ткани	1 – 10 м/мин.
Максимальная масса рулона с тканью	250 кг
Внутренний полезный объем	6,5 м <sup>3</sup>
Установленная мощность	80 кВт
Средняя потребляемая мощность	60 кВт
Габаритные размеры установки	3000х4500х8500 мм.

# Промышленные установки для обработки текстильных материалов

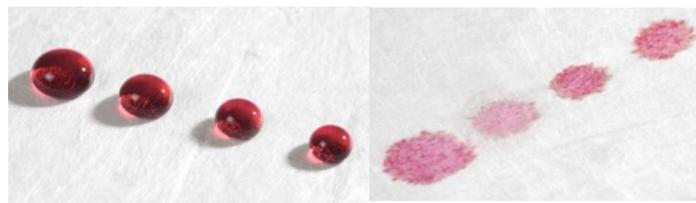


Компания Europlasma обладает более чем 25-летним опытом в технологическом применении плазмы низкого давления и одним из лидеров в области плазменного химического осаждения из газовой фазы (PECVD)

Максимальная ширина рулона – 1500 мм,  
максимальный диаметр – 600 мм.

Первая машина запущена в производство около 20 лет назад.

Установка CD1500/600 Roll-to-Roll компании Europlasma, Бельгия (<http://europlasma.be/>)

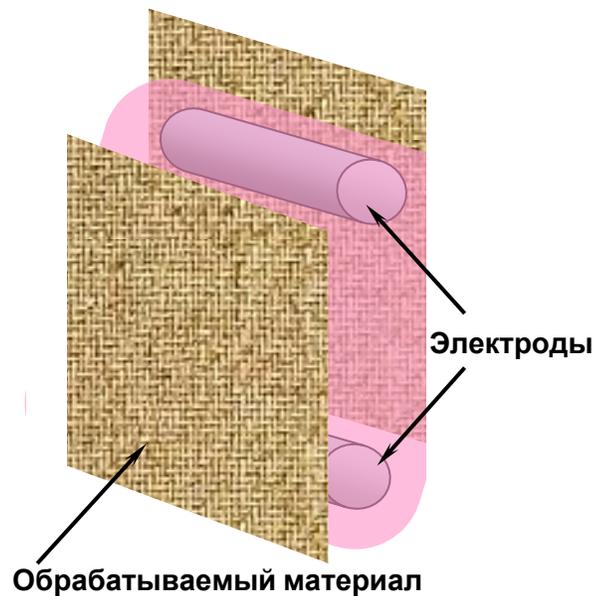


Максимальная ширина рулона – 1020 мм,  
максимальный диаметр – 500 мм.

Установка CD1020/500 Roll-to-Roll



Плазма в промышленных реакторах практически полностью ограничена обрабатываемым полимером. Поток газообразных продуктов соизмерим с потоком основного плазмообразующего газа. Следствие – сильное влияние продуктов на свойства плазмы и кинетику реакций.

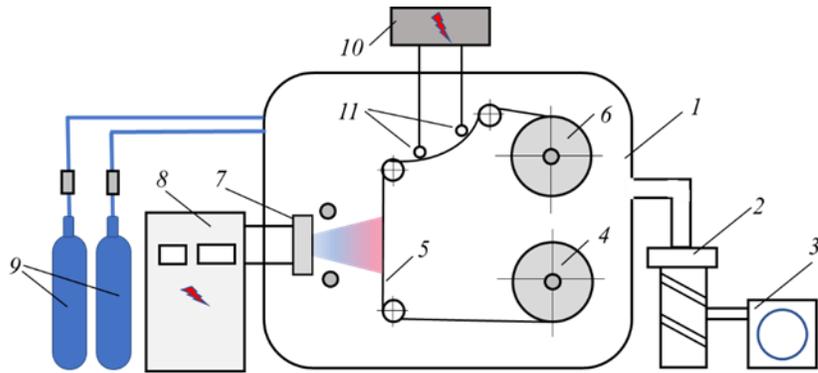


Полимер	Газ	Продукты
Полиэтилен (PE)	He, Ar, Kr	H <sub>2</sub>
Полипропилен (PP)	Ar	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>
Полиакриловая кислота	Ar	H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CO, O <sub>2</sub>
Поливиниловый спирт	Ar	H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CO
PE, PP, Полиимид (PI), Полиэтилентерефталат (PET)	O <sub>2</sub> , воздух	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CO, H <sub>2</sub>
Поливинилхлорид (PVC)	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CO, H <sub>2</sub> , HCl

# Влияние газообразных продуктов на свойства плазмы



# Промышленные установки для нанесения покрытий на текстильные материалы и полимерные пленки методом магнетронного распыления



Параметры	УМН-180	ММ-180
Рабочая ширина (см)	180	180
Максимальный диаметр рулона (см)	70	70
Объем вакуумной камеры (м <sup>3</sup> )	12	12
Количество магнетронов	2	4
Рабочее давление (Торр)	$(0.5-3) \times 10^{-3}$	$(0.5-3) \times 10^{-3}$
Ток разряда на 1 магнетрон (А)	1 – 25	1 – 25
Скорость обработки (м/мин)	до 20	до 40

## Подложки:

Ткани

Нетканые материалы

Пленки (PET, PI, PE, PP, PTFE)

Искусственные кожи

## Материалы:

- Алюминий
- Медь
- Титан
- Серебро
- Нержавеющая сталь
- Бронза
- Двуокись титана
- Нитрид титана
- ITO (indium-tin oxides)
- Вольфрам
- Углерод
- Цирконий

## Области применения:

- Декоративные материалы для одежды и интерьеров
- Антистатические текстильные материалы для искробезопасных фильтров
- Радиопоглощающие и радиозранирующие текстильные материалы
- Теплоотражающие текстильные материалы
- Текстильные материалы медицинского назначения
- Катализаторы



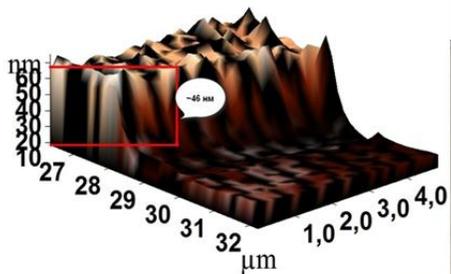
# Модели одежды из металлизированных тканей



*Модели одежды из коллекции  
фирмы Nina Ricci из тканей, металлизированных на установке УМН-180  
ООО «Ивтехномаш»*



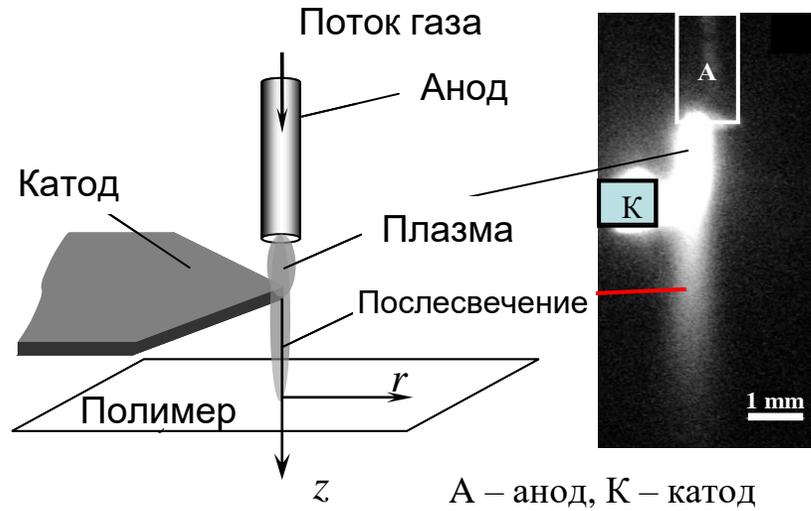
# Материалы медицинского назначения с покрытиями из серебра



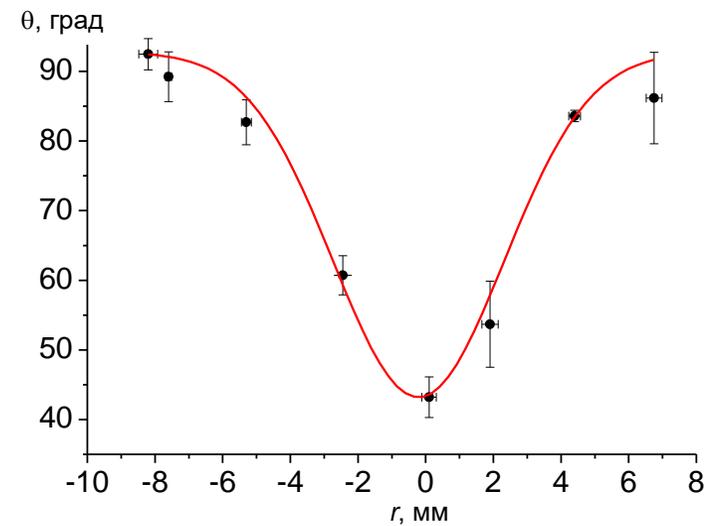
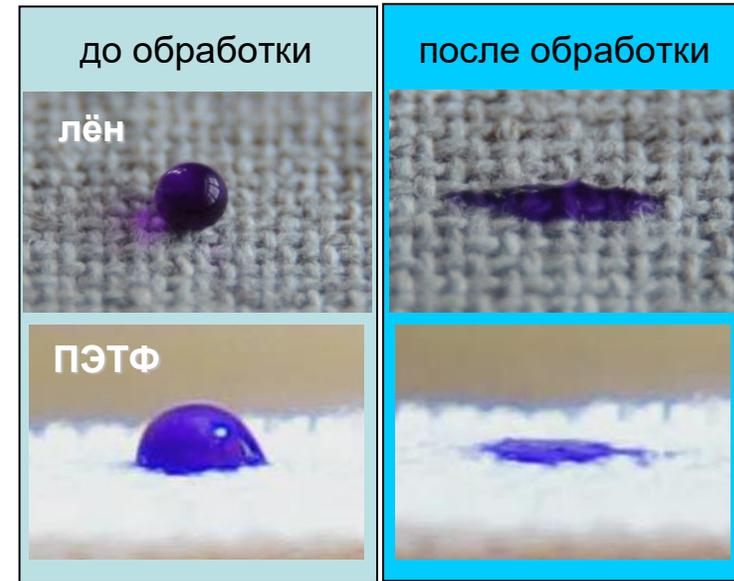
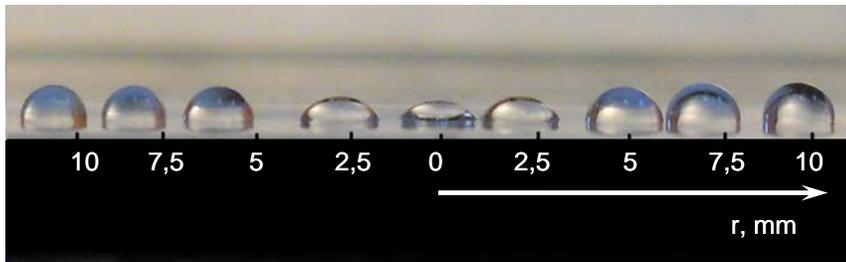
Марля медицинская с серебряным покрытием



# Плазма атмосферного давления



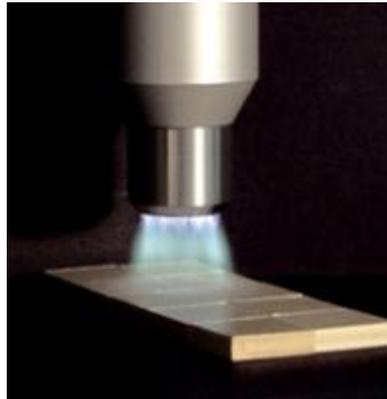
Ток разряда  $i = 2 - 30$  мА,  
 расстояние между разрядом и полимером  $z = 3 - 15$  мм.  
 Полимеры: полиэтилен, полипропилен, полиэтилентерефталат



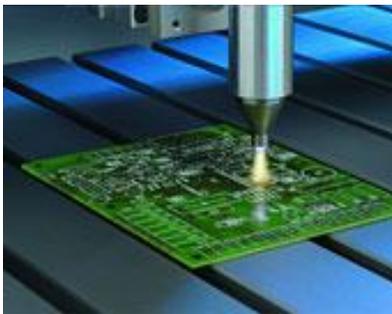
Компания Plasmatreat (Германия) с 1995 г. предлагает технологии и оборудование для обработки поверхности плазмой атмосферного давления (plasma jet)



Обработка поверхности нитей и пряжи для улучшения смачиваемости, крашиваемости и т.д.

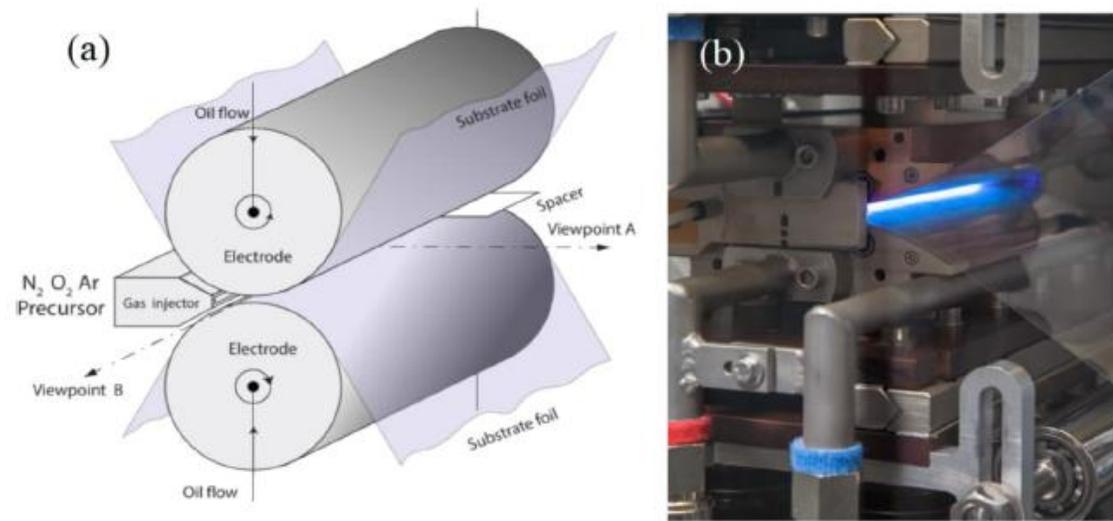
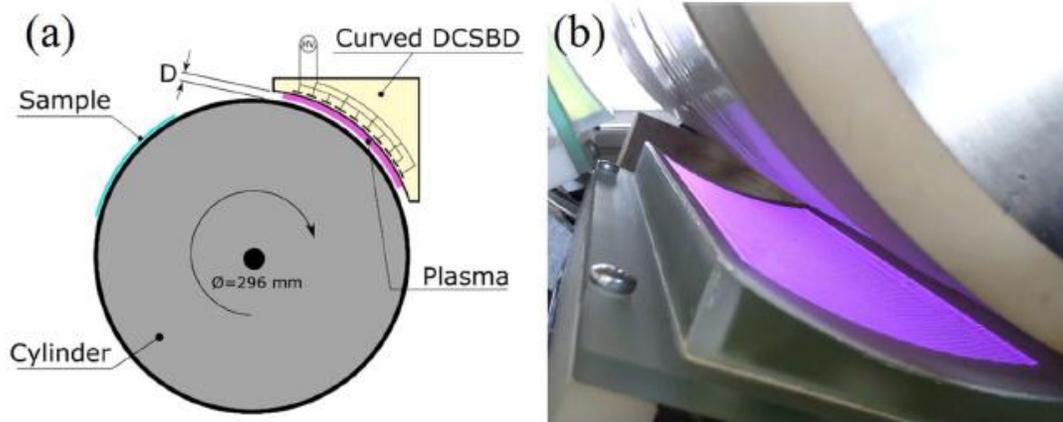


Обработка поверхности пластмасс для хорошего смачивания клеем и повышения адгезии



Нанесение прозрачного защитного покрытия на поверхность печатных плат

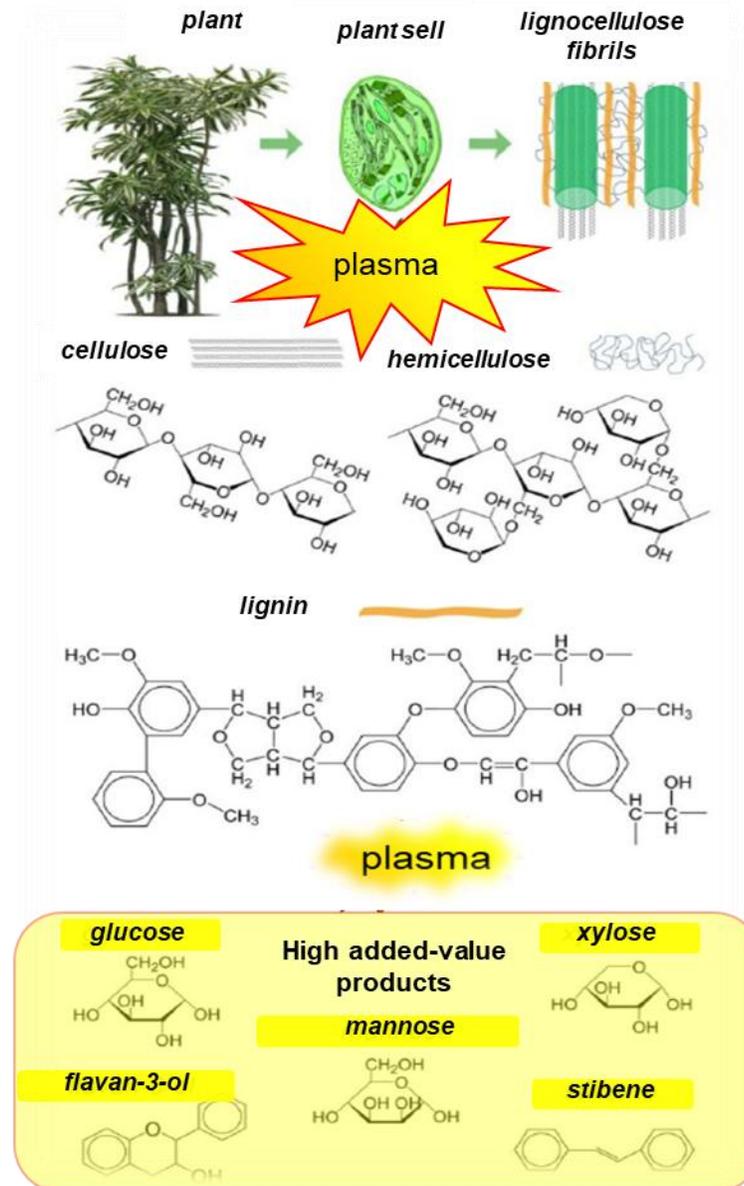
# Промышленные установки для обработки полимеров в плазме барьерного разряда



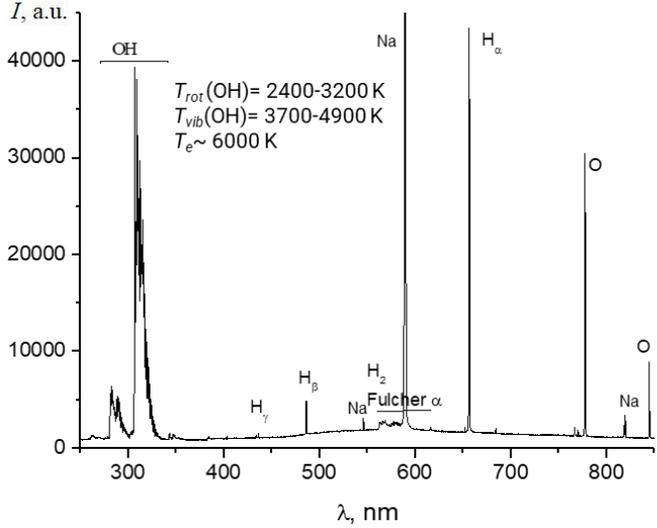
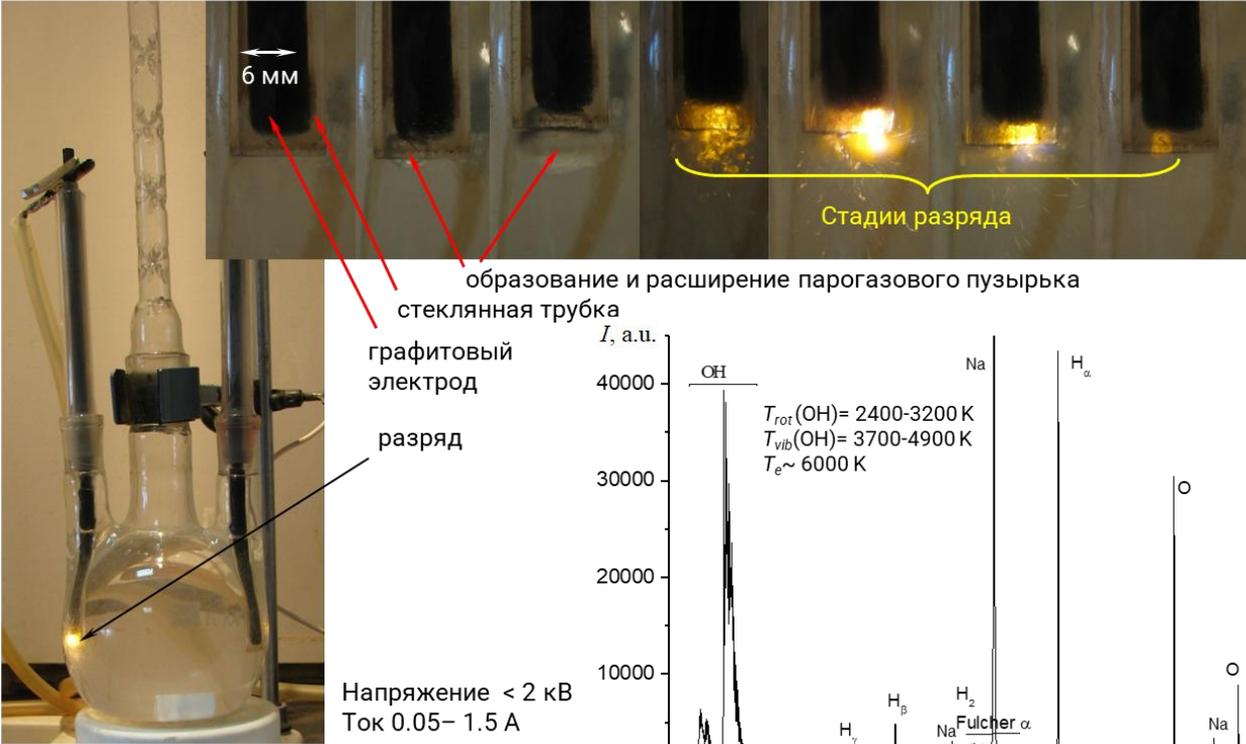
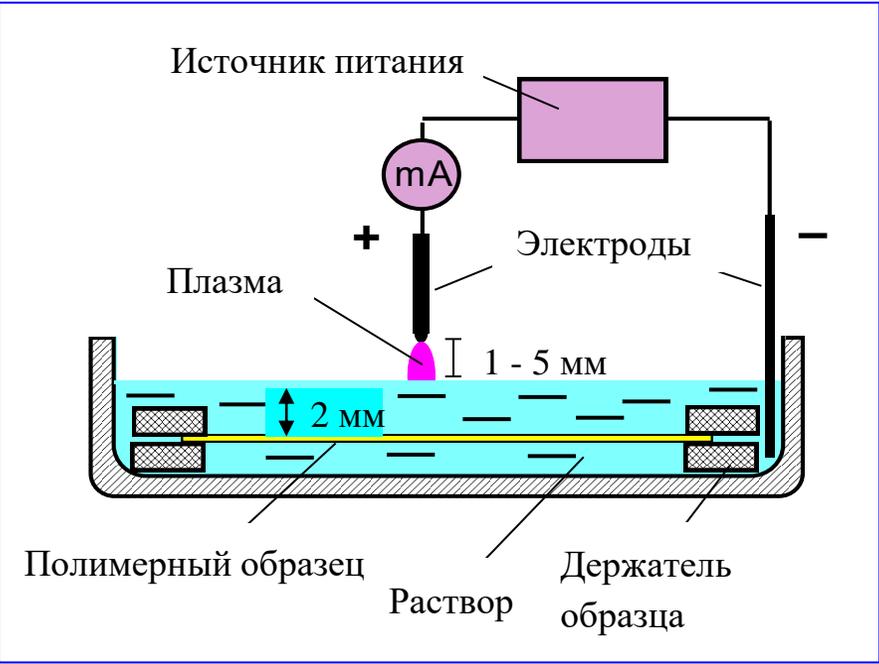
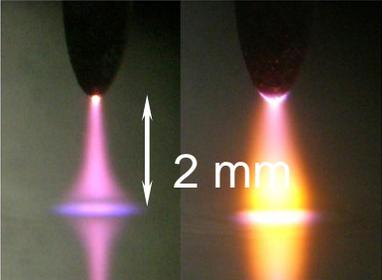
Прототип рулонной системы обработки барьерным разрядом (Fujifilm, TU Eindhoven and Differ).

# Плазмохимическая обработка природных полимеров

- Растения и водоросли – источники биологически активных веществ (витаминов, фитонцидов, микроэлементов и др.) и питательных веществ.
- Растительное сырье – важный ресурс для производства биоэтанола и других веществ, чтобы ограничить потребление ископаемого топлива.
- Полезные компоненты заключены в прочную лигноцеллюлозную оболочку, что затрудняет их доступность. Именно высокое содержание лигнина и гемицеллюлозы объясняет механическую прочность растений и обеспечивает защиту их полезных соединений.
- Основная цель предварительной обработки растительного сырья – отделение лигнина и целлюлозы от других компонентов.
- Химические методы не всегда удовлетворяют экологическим требованиям и не обеспечивают полного разделения компонентов, что стимулирует поиск новых решений.
- Перспективной для модификации растительного сырья представляется плазменно-растворная обработка.



# Разряды, контактирующие с жидкостями



Напряжение < 2 кВ  
Ток 0.05– 1.5 А

# Удаление лигнина из грубых лубяных волокон

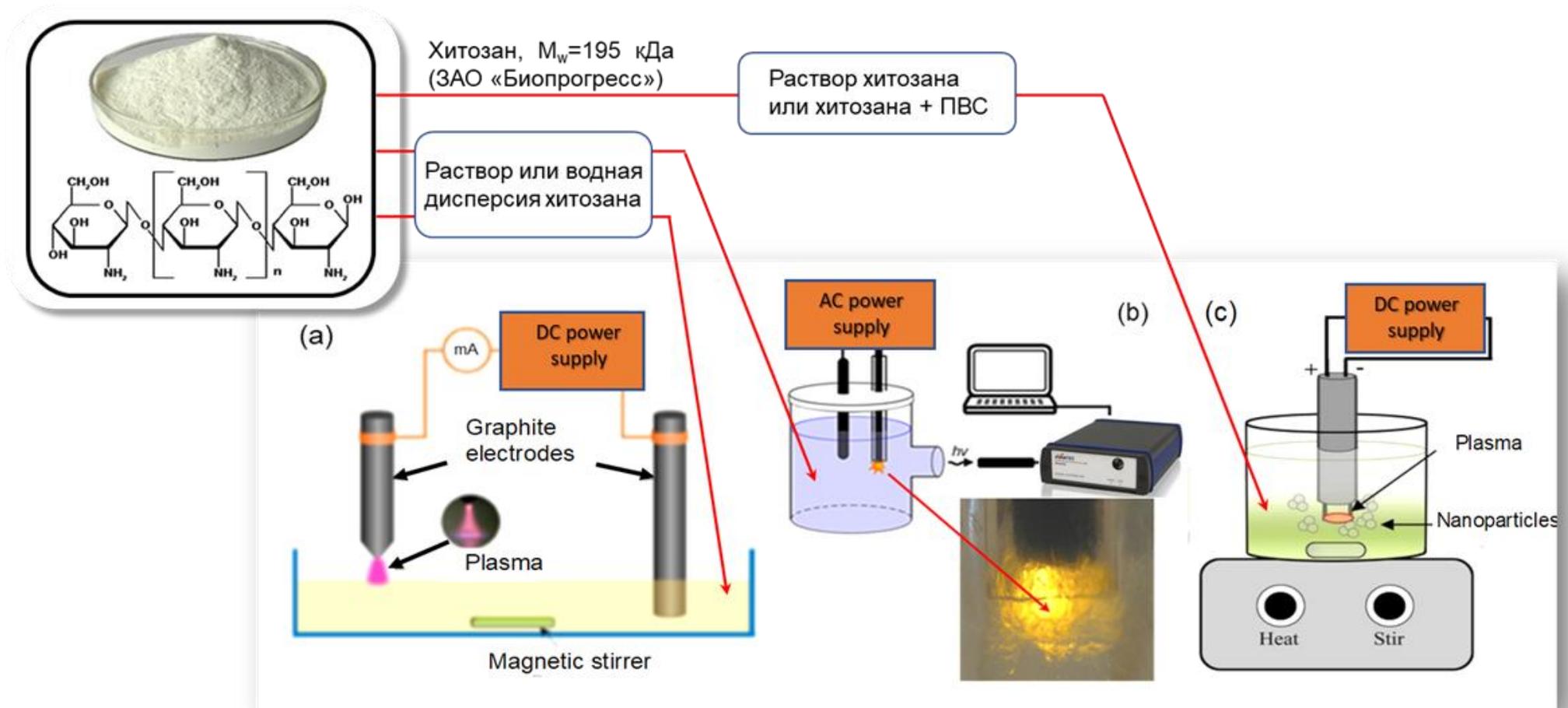


Количество остаточного лигнина в волокне после плазмохимической обработки и последующей щелочной обработки

Время обработки, мин	Количество остаточного лигнина ( масс %) после обработки разрядом (после двухстадийной обработки)		
	Лен, исходное содержание лигнина 4%	Пенька, исходное содержание лигнина 7%	Джут, исходное содержание лигнина 15.2%
10	3.9 (2.6)	5.5 (3.2)	15.1 (13.3)
15	3.7 (1.7)	5.3 (2.6)	14.9 (12.0)
20	3.6 (1.3)	4.9 (2.1)	14.8 (9.3)
25	3.6 (1.3)	4.8 (2.0)	14.1 (7.9)

\* Плазмохимическая обработка : раствор NaOH, 0.4 г/л, 10 - 25 мин  
щелочная обработка: 60 мин, NaOH 5 г/л, T=100 °C

# Плазмохимическое модифицирование хитозана

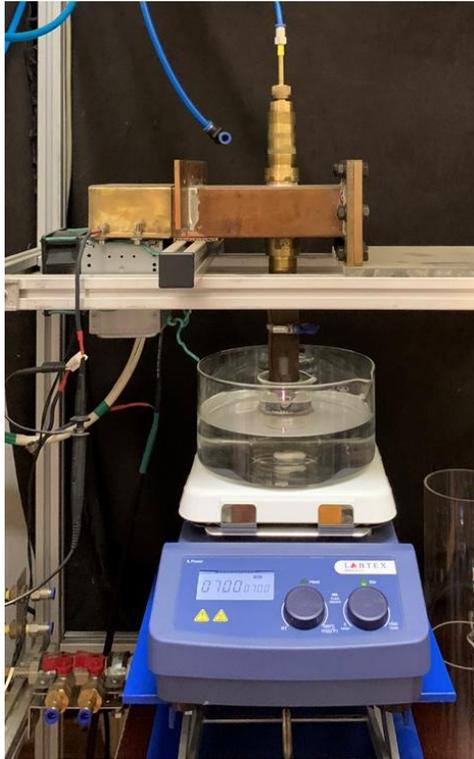


а – разряд постоянного тока с жидким катодом

б – разряд переменного тока в жидкости

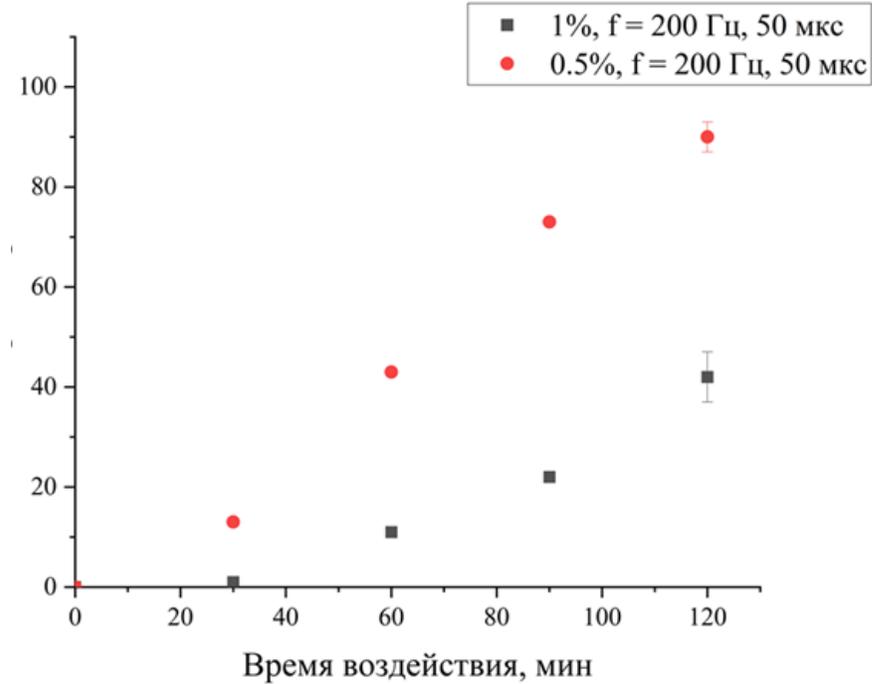
с – разряд между металлическими электродами, погруженными в жидкость

# Обработка растворов и суспензий хитозана СВЧ-разрядом атмосферного давления



Частота СВЧ поля 2.45 ГГц  
Частота следования импульсов 200 Гц  
Длительность импульсов 50 мкс  
Импульсная СВЧ мощность 2800 Вт  
Средняя мощность 28 Вт  
Расход газа 0.3 л/мин – аргон, воздух

Выход водорастворимых фракций, масс. %



Развитие растений бобов в грунте при поливе водой (1) и 0,1% раствором хитозана (2)



# Получение нанокompозитов с использованием плазмы в жидкости

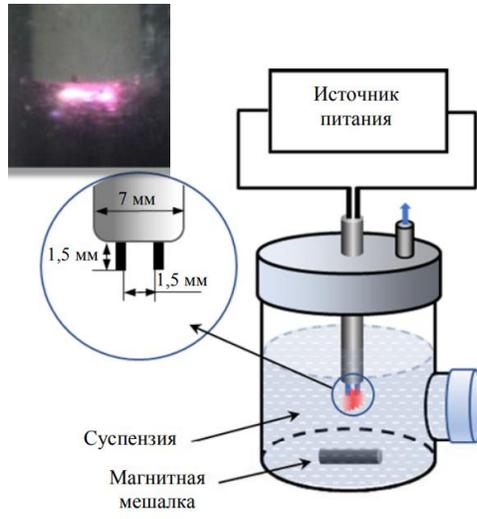
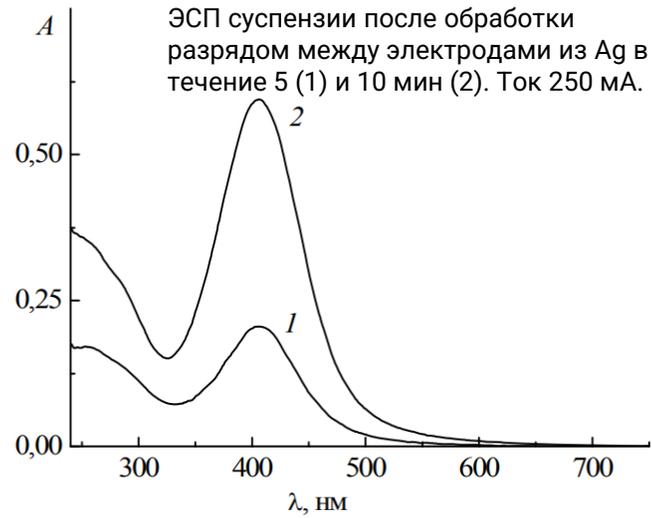
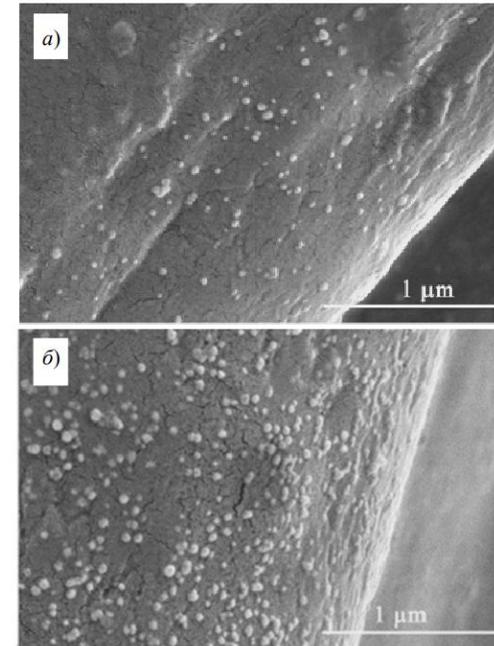


Схема экспериментальной ячейки



СЭМ-фотографии волокон:

- а) волокно, покрытое композитом с наночастицами оксида меди;  
 б) волокно, покрытое композитом с наночастицами оксида цинка



## Результаты заживления ран при использовании композиций с наночастицами

Испытуемая группа	Условия заживления раны	Концентрация наночастиц, масс. %	Начало эпителизации	Полное заживление
Контроль	Стерильная салфетка	–	7 сутки	13 сутки
Группа 1	Образец 1 (НЧ Ag)	3,48	5 сутки	7–10 сутки
Группа 2	Образец 2 (НЧ Cu <sub>2</sub> O)	2,99	6 сутки	13 сутки
Группа 3	Образец 3 (НЧ ZnO)	3,15	5 сутки	7–10 сутки

Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Тематический том VIII-1. Химия низкотемпературной плазмы. Под. Ред. Ю.А. Лебедева, Н.А. Платэ, В.Е. Фортова. М.: Янус-К. 2005.

Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.: Наука, 2004. 496 с.

Shishoo R. Plasma technologies for textiles. Woodhead Publishing, Inc. in association with the Textile Institute, Cambridge, 2007.

Cvelbar U. et al White paper on the Future of Plasma Science and Technology in Plastic and Textiles// Plasma Processes and Polymers. 2018. 16(1). DOI: 10.1002/ppap.201700228

Jung, E.Y.; Shin, B.J.; Suleiman, H.O.; Tae, H.-S.; Park, C.-S. Review of Plasma-Synthesized/Modified Polymer and Metal Nanoparticles for Biomedical Applications Using Cold Atmospheric Pressure Plasma. // Polymers 2025, 17, 2856. <https://doi.org/10.3390/polym17212856>

Choukourov A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2019. V. 62. N 7. P. 4-30. DOI: 10.6060/ivkkt.20196207.5995

Levchenko I, Xu S, Baranov O, Bazaka O, Ivanova EP, Bazaka K. Plasma and Polymers: Recent Progress and Trends. Molecules. 2021. 5;26(13):4091. doi: 10.3390/molecules26134091.

Okyere AY, Rajendran S, Annor GA. Cold plasma technologies: Their effect on starch properties and industrial scale-up for starch modification. Curr Res Food Sci. 2022 Feb 18;5:451-463. doi: 10.1016/j.crfs.2022.02.007.

Titov V.A., Lipatova I.M., Mezina E.A., Kuz'micheva L.A. Plasma-chemical destruction and modification of chitosan in solution // High Energy Chemistry. 2016. T. 50. № 5. С. 411.

Nikitin D., Titov V., Kuzmicheva L., Lipatova I., Mezina E., Aleksandriiskii V., Choukourov A., Shelemin A., Slavinska D., Biederman H., Khalakhan I. In situ coupling of chitosan onto polypropylene foils by an atmospheric pressure air glow discharge with a liquid cathode // Carbohydrate Polymers. 2016. T. 154. С. 30-39.

Nikitin D., Lipatova I., Sirotkin N., Titov V., Agafonov A., Pleskunov P., Krakovský I., Choukourov A., Naumova I., Khalakhan I. Immobilization of chitosan onto polypropylene foil via air/solution atmospheric pressure plasma afterglow treatment // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2020. T. 40. № 1. С. 207-220.