

## ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ ГЕЛИЯ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА “KYNAR”

© 2021 г. И. Ф. Шаймухаметова<sup>a, b</sup>, С. А. Богданова<sup>b</sup>, С. Р. Аллаяров<sup>a, \*</sup>, Д. А. Диксон<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

<sup>b</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420015 Россия

<sup>c</sup>Алабамский университет Химический факультет, Таскалууса, Алабама, AL 35487-0336 США

\*E-mail: sadush@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 04.06.2021 г.

После доработки 01.07.2021 г.

Принята к публикации 06.07.2021 г.

Исследованы поверхностные энергетические характеристики облученного ускоренными ионами гелия поливинилиденфторида. Бомбардировка полимера ионами гелия приводит к возрастанию кислотно-основной составляющей свободной поверхностной энергии и полярности поверхности, что связано с появлением функциональных полярных групп в поверхностном слое. Определение параметров кислотности поверхности облученного полимера свидетельствует о преобладании на поверхностном слое функциональных групп кислотного характера в результате облучения. Уменьшение дисперсионной составляющей свободной поверхностной энергий с увеличением энергий ионов и дозы облучения, по-видимому, связано с карбонизацией поверхности облученного полимера.

Ключевые слова: поливинилиденфторид, МэВ ионы гелия, свободная поверхностная энергия

DOI: 10.31857/S0023119321060127

Поверхностные свойства полимеров имеют существенное значение в коллоидно-химических процессах, протекающих на межфазных границах. К ним относятся смачивание, адгезия, способность к адсорбции низкомолекулярных веществ и полимеров из растворов, функционализация поверхности, изменение ее полярности.

Величина свободной поверхностной энергии (СПЭ) является важной информативной характеристикой при изучении поверхностных свойств полимеров. Базируясь на фундаментальных исследованиях Зисмана, Фоукса, Оуэнса, Вендта и многих других [1–3], начиная с последних десятилетий прошлого века значительно расширились и продолжают исследования поверхностных свойств полимерных материалов, в том числе, при помощи экспериментального определения СПЭ и ее компонентов, кислотно-основных параметров поверхности. Однако наиболее информативным, простым в лабораторном исполнении на сегодняшний день остается метод смачивания [4, 5]. Он основан на использовании большого разнообразия жидкостей, имеющих различную структуру, природу и функциональность (тестовых жидкостей), которые дифференцированно контактируют с исследуемой поверхностью. На этом базисе существует и продолжает совершенствоваться много-

мерная надстройка, представляющая собой комплекс расчетов, подходов, концепций по использованию и интерпретации данных измерения краевых (контактных) углов смачивания полимеров. Преимущественно эта информация касается адгезии полимеров [6–8], но она может быть полезна и в вопросах адсорбции, смачивающей способности амфифильных соединений, модификации поверхностных свойств, изучения состояния поверхности. Поверхностный слой полимеров формируется в зависимости от множества факторов, к которым относится разнообразие технологий получения, обработки, рецептур, морфологии, температурных режимов. Поэтому трудно ожидать высокой тождественности результатов, полученных в различных исследованиях для одних и тех же полимеров. Однако эти вариации, тенденции их изменения в конкретных системах и являются предметом научного поиска, в том числе и в наших работах [9–11].

Существенный научный и практический интерес в этом плане представляет исследование влияния различных физических воздействий на поверхностный слой полимеров, в том числе, ионизирующего излучения. Объекты исследования многочисленны и разнообразны, и среди них особое место занимают фторсодержащие полиме-

ры в связи с уникальным комплексом свойств и, вместе с тем, с ограниченной способностью к межфазным взаимодействиям.

Поливинилиденфторид (ПВДФ) – частично фторированный полимер, обладающий высокой химической, коррозионной и термической стойкостью, высокой прочностью, повышенной упругостью, стойкостью к абразивному износу. Он, в отличие от других фторпластов, сравнительно легко растворяется в апротонных растворителях, а также легко перерабатывается из расплава при относительно невысоких температурах (около 135°C) [12, 13]. Все это позволило повысить технологичность процессов синтеза и переработки ПВДФ, определяющие широкий марочный ассортимент, его низкую себестоимость, уступающую только политетрафторэтилену (ПТФЭ) и первое место по объемам производства среди термопластичных фторопластов. Наряду с этим, наличие в макромолекулах ПВДФ равного количества атомов фтора и водорода позволяет произвести наиболее полную реакцию дегидрофторирования с полным сохранением углеродного скелета и формированием карбиноидных структур [14]. В результате на поверхности изделий из ПВДФ можно получить обогащенный углеродом слой, состоящий из атомов углерода, связанных либо двойными, либо чередованием одинарных и тройных связей. Благодаря этому поверхность полимера приобретает полупроводниковый тип проводимости, что делает его интересным для использования в области микро- и наноэлектроники.

ПВДФ демонстрирует самый сильный пьезоэлектрический отклик и пирозлектрические свойства из всех коммерчески доступных полимеров. Они позволяют ПВДФ и его сополимерам эффективно преобразовывать механическое воздействие или нагревание в электрический заряд, что сделало их весьма полезными для изготовления датчиков, преобразователей акустического сигнала и т.д. [15–17].

В мембранных технологиях, электронике, медицине и других областях применения ПВДФ большое значение имеет установление его поверхностно – энергетических характеристик, их эволюция под влиянием внешнего воздействия, обусловленного условиями эксплуатации. Это касается также и использования ПВДФ в присутствии ионизирующего излучения высокой энергии и света, поскольку ПВДФ, благодаря своей повышенной устойчивости к радиации и свету [12, 18], считается одним из самых перспективных фторопластов для применения в атомной энергетике и новых технологиях. Безопасное и эффективное применение ПВДФ в таких ключевых отраслях требует тщательного изучения изменений в поверхностных свойствах полимера под воздей-

ствием ионизирующего излучения. В настоящей работе этот вопрос рассматривается на примере облучения ПВДФ ускоренными ионами гелия.

Наши предыдущие исследования были посвящены молекулярно-топологическому строению пластинки ПВДФ после его гамма-облучения [19] и бомбардировки ускоренными (1–2) МэВ протонами [20, 21]. Элементный состав поверхности полимера, определенный по спектрам РФЭС показал, что на протонно-облученной поверхности ПВДФ уменьшается содержание фтора и увеличивается содержание углерода. Это свидетельствует о том, что при протонной бомбардировке происходит процесс отщепления фтора протоном с образованием HF. Результаты РФЭС анализа поверхности ПВДФ, облученной ионами гелия, свидетельствуют о протекании, наряду с карбонизацией полимера, также и процесса образования кислородсодержащих функциональных групп [21]. Эффективность последнего возрастает с увеличением энергий бомбардирующих поверхность полимера частиц. При облучении поверхности ПВДФ ионами He<sup>+2</sup> с энергией 5 МэВ содержание кислорода в продуктах радиолиза увеличивается более чем на 4%. Аналогичная картина, хотя в меньших масштабах наблюдается при облучении МэВ ионами гелия поверхности другого фторопласта – ПТФЭ [22]. После бомбардировки ионами гелия He<sup>+2</sup> с энергией 5 МэВ содержание кислорода на поверхности ПТФЭ повышается на 2.2%. В работе [23] повышение содержания кислорода на поверхности облученного МэВ протонами ПТФЭ на 6.1% и сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом на 1.4% объясняется реакциями пострадиационного окисления радикалов, стабилизирующихся на поверхности облученного (со)полимера. В условиях эксперимента, облученный (со)полимер перед снятием спектров РФЭС на короткое время (5–10 с) имел контакт с воздухом в момент снятия образца из ячейки ускорителя, что приводит к окислению подобных радикалов с последующим образованием кислородсодержащих функциональных групп.

Спецификой протонной бомбардировки политрифторхлорэтилена (ПТФХЭ) [24] является преимущественный разрыв основной цепи полимера и высокий выход хлорфторсодержащих продуктов и тетрафторэтилена, а также снижение выхода HF почти в 375 раз по сравнению с ПТФЭ [25] при его протонной бомбардировке в условиях эксперимента. Следовательно, вхождение атомов хлора в структуру фторопласта изменяет механизм его протонной бомбардировки и способствует защите его макромолекулы от реакции отрыва фтора ускоренными протонами. Увеличение содержания кислорода в спектре РФЭС поверхности облученного ПТФХЭ, также, как и при облучении протонами ПТФЭ [23] и сополи-

**Таблица 1.** Поверхностные энергетические характеристики образцов ПВДФ, облученных ускоренными 1–5 МэВ ионами гелия дозой  $10^{15}$  протон/см<sup>2</sup>

Образец	Мощность протона, МэВ	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^{ab}$	$\gamma_s$	$x^p \times 10^2$	$D, (\text{мН/м})^{0.5}$
Исходный полимер		36.2	3.4	39.6	8.6	0.18
Облученный полимер	1 ( $\text{He}^{+1}$ )	28.4	14.3	42.7	33.5	4.38
	2 ( $\text{He}^{+2}$ )	26.8	17.3	44.1	39.2	3.82
	5 ( $\text{He}^{+2}$ )	30.21	15.99	46.2	34.61	3.22

мера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом [23], связано с окислением свободных радикалов. Появление кислородсодержащих функциональных полярных групп в поверхностном слое облученного ПТФХЭ приводит к возрастанию СПЭ и полярности поверхности полимера [24].

Подобная функционализация поверхности фторопласта или других термопластов может быть использована для модифицирования полимера, глубина такого радиационно-химического модифицирования легко регулируется энергией подающихся протонов.

Развивая данное научно-практическое направление в настоящей работе впервые исследовано влияние ускоренных 1–5 МэВ ионов гелия на поверхностные энергетические характеристики и параметр кислотности поверхности поливинилденфторида “Купар”.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленка ПВДФ толщиной 0.5 мм, изготовленная из полимера марки “Купар” была приобретена у компании “McMaster-Carr Supply Company” (Атланта, Штат Джорджия, США) и использована в работе без дополнительной очистки.

Облучение ускоренными ионами гелия проводили на ускорителе заряженных частиц в центре по облучению материалов имени Ховарда Дж. Фостера при Алабамском университете в городе Нормале, штат Алабама, США (Howard J. Foster Center for Irradiation of Materials of Alabama A&M University, USA, Alabama State, Normal). Мишень полимерной пленки размером  $20 \times 20 \times 0.5$  мм была бомбардирована дозой  $10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> ионами  $\text{He}^{+1}$  энергией 1 МэВ, а также ионами  $\text{He}^{+2}$  с энергией 3 и 5 МэВ. Ток облучателя поддерживали в районе 300 нА во избежание перегрева поверхности полимера под пучком протонов. Остаточное давление выделяемых газов в облучателе поддерживали в пределах  $0.13 \times 10^{-3}$  Па.

СПЭ или ( $\gamma_s$ ), ее кислотно-основная ( $\gamma_s^{ab}$ ) и дисперсионная ( $\gamma_s^d$ ) составляющие определялись графическим методом на основании определения краевых углов смачивания поверхности тестовы-

ми жидкостями с использованием концепции Фоукса и уравнений Оуэнса–Вендта [2]. Поверхностное натяжение жидкостей, использованных в работе и его компоненты, а также методика измерения краевых углов смачивания с использованием катетометра КМ-8 приведены в наших работах [25, 26].

Параметр кислотности поверхности полимера определялся методом Э. Бергер [27].

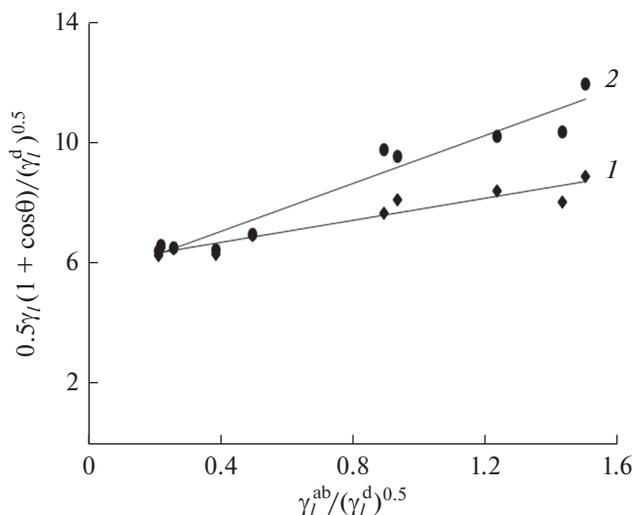
Время установления равновесного значения краевого угла смачивания предварительно определялось для каждой жидкости на всех исследуемых поверхностях. Относительная погрешность измерений менее 2%. Коэффициент шероховатости определялся на основании профилограмм, полученных на приборе шупового типа профилографе – профилометре П-203. Коэффициенты шероховатости учитывали при расчете косинуса краевого угла смачивания с использованием уравнения Венцеля–Дерягина.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

О функционализации поверхности ПВДФ в результате бомбардировки ионами гелия и появлении полярных групп в поверхностном слое свидетельствуют результаты определения свободной поверхностной энергии и ее составляющих, а также полярности поверхности. Результаты исследования представлены в табл. 1.

На рис. 1 в качестве примера представлена графическая зависимость, на основании которой определялись энергетические характеристики поверхности. Отрезок, отсекаемый на оси ординат равен величине  $(\gamma_s^d)^{0.5}$ , а тангенс угла наклона отвечает за кислотно-основную составляющую СПЭ и соответствует величине  $(\gamma_s^{ab})^{0.5}$ . Согласно концепции Фоукса [3] величину свободной поверхностной энергии можно представить в виде суммы компонентов, обусловленных силами различной природы, и достаточно учитывать только два из них – дисперсионный и кислотно-основной:

$$\gamma_s = \gamma_s^{ab} + \gamma_s^d.$$



**Рис. 1.** Графическая зависимость для определения полной свободной поверхностной энергии и ее составляющих для ПВДФ исходного 1 и его облученно-го +2 He 5 МэВ аналога 2.

Зависимость СПЭ и ее компонентов от дозы облучения представлена на рис. 2. Обращает на себя внимание различный характер воздействия облучения ионами гелия на компоненты СПЭ.

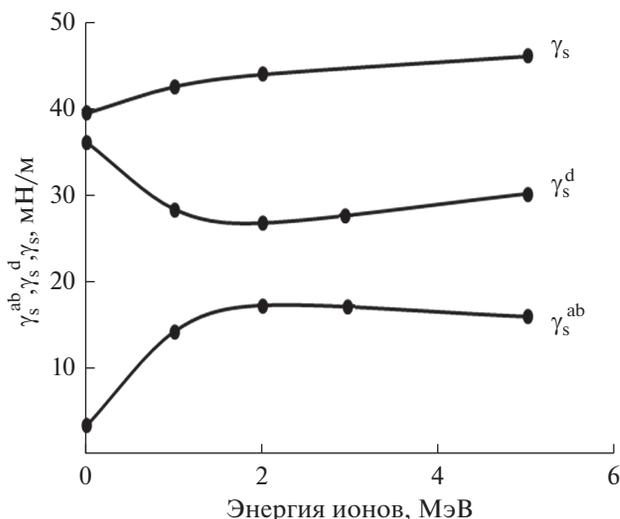
Отмечено возрастание кислотно-основной составляющей СПЭ с возрастанием энергии ионов до определенного значения. Это свидетельствует о возникновении полярных групп в поверхностном слое ПВДФ в результате облучения и подтверждает вышеизложенные данные о появлении пероксидных радикалов по данным ЭПР. Несколько неожиданно уменьшение дисперсионной составляющей СПЭ с увеличением энергии ионов гелия. Это, скорее всего, связано с отщеплением фтора и карбонизацией поверхности облучаемого полимера.

Б. Виджаендран [28] ввел понятие “полярность поверхности” –  $x^p$ . Она равна отношению кислотно-основной составляющей СПЭ твердой поверхности  $\gamma_s^{ab}$  к полной СПЭ:

$$x^p = \gamma_s^{ab} / \gamma_s.$$

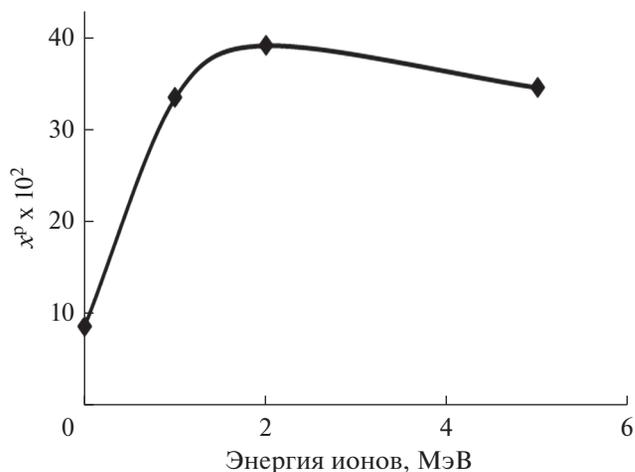
Полярность поверхности ПВДФ, рассчитанная по вышеприведенной формуле также возрастает с увеличением энергии ионов гелия (рис. 3).

По величине  $\gamma_s^{ab}$  трудно судить о функциональности поверхности. Важную информацию о поверхностных свойствах полимеров и их изменений в результате различных физических воздействий можно получить, анализируя кислотно-основные свойства поверхности. В основе метода определения кислотных и основных свойств материалов, предложенного Э. Бергер, лежит урав-



**Рис. 2.** Зависимость кислотно-основной ( $\gamma_s^{ab}$ ), дисперсионной ( $\gamma_s^d$ ) составляющих свободной поверхностной энергии и полной ( $\gamma_s$ ) свободной поверхностной энергии ПВДФ от энергии ионов He<sup>+1</sup> (1 МэВ) и ионов He<sup>+2</sup> с энергией 3 и 5 МэВ.

нение Оуэнса–Вэндта и традиционный графический метод определения составляющих СПЭ [2]. В рамках метода Э. Бергер [27] искомой оценкой является параметр кислотности  $D$ , представляющий собой разницу в значениях  $\gamma_s^{ab}$  исследуемой поверхности для тестовых оснований Льюиса (анилин и формамид) и кислот (88%-й раствор фенола в воде и глицерин) с приблизительно одинаковыми значениями составляющих СПЭ.



**Рис. 3.** Зависимость полярности поверхности ПВДФ от энергии ионов He<sup>+1</sup> (1 МэВ) и ионов He<sup>+2</sup> с энергией 3 и 5 МэВ.

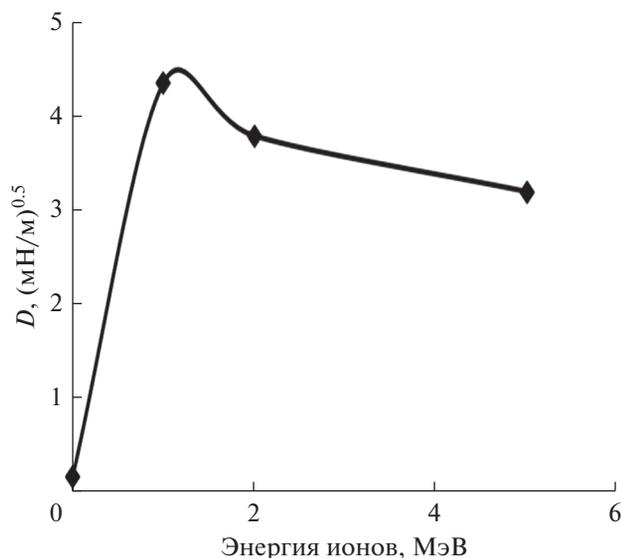


Рис. 4. Зависимость параметра кислотности поверхности ПВДФ от энергии ионов  $\text{He}^{+1}$  (1 МэВ) и ионов  $\text{He}^{+2}$  с энергией 3 и 5 МэВ.

Для каждой жидкости рассчитывается значение кислотно-основного компонента ( $W_{ab}$ ) работы адгезии, затем определяется количественная характеристика кислотности поверхности  $D$

$$W_{ab} = [\gamma_{lv}^s(1 + \cos \theta) - 2(\gamma_{lv}^d)^{0.5}(\gamma_s^d)^{0.5}] / (\gamma_{lv}^{ab})^{0.5},$$

$$D = W_{ab}(\text{анилин}) + W_{ab}(\text{формаимид}) - \\ - W_{ab}(\text{фенол}) - W_{ab}(\text{глицерин}),$$

где  $\gamma_{lv}^s$  – СПЭ жидкости,  $\cos \theta$  – краевой угол смачивания,  $\gamma_{lv}^{ab}$ ,  $\gamma_{lv}^d$  – кислотно-основная и дисперсионная составляющая СПЭ жидкости,  $\gamma_s^d$  – дисперсионная составляющая СПЭ твердой поверхности.

Определенный таким образом параметр кислотности выражает разницу в смачивании исследуемой поверхности тестовыми основаниями и тестовыми кислотами. Значение  $D > 0$  говорит о преимущественной кислотности поверхности, в свою очередь  $D < 0$  свидетельствует об основности поверхности.

Результаты оценки параметра кислотности поверхности ПВДФ в зависимости от энергии ионов гелия, которые приведены на рис. 4, показывают, что необлученная поверхность этого полимера близка к нейтральной. Облучение приводит к существенному возрастанию параметра кислотности. Это показывает, что в облученном полимере появляются и преобладают функциональные группы кислотного характера (протонодонорные или электроноакцепторные группы). При высоких дозах облучения кислотность поверхности не-

сколько снижается, что, очевидно, вызвано процессами карбонизации.

Сравнение полученных результатов с аналогичными данными для ПТФЭ [25] показывают, что наличие водорода в молекуле ПВДФ повышает полярность поверхности необлученного полимера и увеличивает радиационную устойчивость.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания АААА-А19-119041090087-4 с использованием УНУ “Гамма-100” ИПХФ РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zisman W.A. // Adv. Chem. Ser., Amer. Chem. Soc. 1964. V. 43. P. 1.
2. Owens D.K., Wendt R.C. // J. Appl. Polym. Sci. 1969. V. 13. P. 1741.
3. Fowkes F.M. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. № 12. P. 2538.
4. Старостина И.А., Стоянов О.В., Краус Э. // Вестник казанского технологического университета. 2019. 152 с.
5. Богданова Ю.Г. // Журн. структурной химии. 2011. Т. 52. № 6. С. 1224.
6. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы. Наука и технология. М.: Мир, 1991. 484 с.
7. Starostina I.A., Stoyanov O.V., Bogdanova S.A., Deberdeev R.J., Kurnosov V.V., Zaikov G.E. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 9. P. 388.
8. Богданова С.А., Шашкина О.Р., Барабанов В.П., Стоянов О.В. // Вестник казанского технологического университета. 2011. № 15. С. 90.
9. Богданова С.А., Шашкина О.Р., Белов Г.П., Голодков О.Н., Барабанов В.П., Старостина И.А. // Высокмолекулярные соединения. Сер. А. 2004. Т. 46. С. 1.
10. Богданова С.А., Галеева А.И., Саутина Н.В., Галаяметдинов Ю.Г. // Вестник казанского технологического университета. 2011. № 11. С. 43.
11. Bogdanova S.A., Belov G.P., Zaikov G.E., Stoyanov O.V. // Polymers Research J. 2013. V. 7. № 1. P. 105.
12. Панишин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. // Фторопласты. Л.: Химия. Ленинградское отделение, 1978. 232 с.
13. Scheirs J. // Modern Fluoropolymers. Chichester: John Wiley & Sons, 1997.
14. Живулин В.Е., Песин Л.А., Меженникова О.А., Ковалев И.Н., Злобина Н.А., Гаврилов М.А., Морилова В.М., Корякова О.В. // Известия Томского политехнического университета. Математика и механика. Физика. 2014. Т. 325. № 2. С. 149.
15. Bar-Cohen Y. // Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles Reality, Potential and Challenges. Washington (USA): SPIE Press, 2001. 687 P.
16. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1994. Т. 64. № 4. С. 383.

17. *Foster F.S., Harasiewicz K.A., Sherar M.D.* // IEEE Trans Ultrason Ferro Freq Contr. 2000. V. 47. № 6. P. 1363.
18. *Иванов В.С.* // Радиационная химия полимеров. Ленинград: Химия, 1988. С. 206.
19. *Аллаяров С.Р., Ольхов Ю.А., Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Никольский В.Г., Диксон Д.А.* // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 1. С. 33.
20. *Аллаяров С.Р., Ольхов Ю.А., Штефан И.Н., Мунтеле К.И., Ила Д., Диксон Д.А.* // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. № 2. С. 126.
21. *Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Мунтеле К.И., Диксон Д.А.* // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 3. С. 171.
22. *Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Мунтеле К.И., Диксон Д.А.* // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 3. С. 175.
23. *Аллаяров С.Р., Диксон Д.А.* // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 1. С. 3.
24. *Аллаяров С.Р., Диксон Д.А., Аллаярова У.Ю., Климанова Е.Н., Шаймухаметова И.Ф., Богданова С.А.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 4. С. 301.
25. *Шаймухаметова И.Ф., Аллаяров С.Р., Богданова С.А., Белов Г.П., Семавин К.Д., Демидов С.В., Диксон Д.А.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. С. 392.
26. *Аллаяров С.Р., Шаймухаметова И.Ф., Богданова С.А., Белов Г.П., Голодков О.Н., Диксон Д.А.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 4. С. 273.
27. *Berger E.J.* // J. Adhes. Sci. Technol. 1990. V. 4. № 5. P. 373.
28. *Vijayendran B.R.* // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 23. № 3. P. 733.