

УДК 541.15:541.515:543.422.27

## АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ГАММА-ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИКЕТОНА

© 2017 г. Ю. Г. Богданова\*, О. Н. Голодков\*\*, С. Р. Аллаяров\*\*, Г. П. Белов\*\*

\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет  
119991, Москва, Ленинские горы 1/3

\*\*Институт проблем химической физики РАН,  
142432, Московская обл., Черноголовка, просп. Академика Семенова, 1  
E-mail: sadush@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 18.03.2016 г.

Впервые исследовано влияние дозы  $\gamma$ -облучения поликетона (ПК) на энергетические характеристики поверхности ПК – удельную свободную поверхностную энергию и межфазную энергию на границе с полярной (вода) и неполярной (октан) жидкостями. Наиболее заметные изменения энергетических характеристик поверхности происходят при дозах облучения до 100 кГр, а улучшение адгезии ПК к полярным и неполярным фазам наблюдается, соответственно, при дозах свыше 75 и 200 кГр.

*Ключевые слова:* поликетон,  $\gamma$ -облучение, поверхностная энергия, межфазная энергия, работа адгезии

DOI: 10.7868/S0023119316060036

Поликетоны (чередующиеся сополимеры на основе СО и олефинов) характеризуются высокой термической и химической стойкостью, механической и абразивной прочностью, совмещаются с другими полимерами и неорганическими веществами, а также используются в тех отраслях промышленности, где требуются материалы с антиадгезионными и антифрикционными свойствами [1]. Выход деструкции цепи ПК менее 1 связей на 100 эВ поглощенной энергии свидетельствует об радиационно-химической устойчивости его макромолекулы [2]. Благодаря этим свойствам ПК являются одним из перспективных материалов для использования в атомной промышленности, космической и авиационной технологиях. Однако недостаточность данных по поведению поликетонов в присутствии излучения высокой энергии не позволяют проектировать изделия, содержащие в себе детали из ПК, эксплуатируемые в присутствии ионизирующего излучения. Имеются данные о реакциях образования и превращения свободных радикалов при фотолизе и  $\gamma$ -радиолизе ПК [3, 4]. Используя метод термомеханической спектрометрии (ТМС) было изучено влияние  $\gamma$ -радиации  $^{60}\text{Co}$  и ИК-лазера на молекулярно-топологические свойства ПК [2, 5, 6].

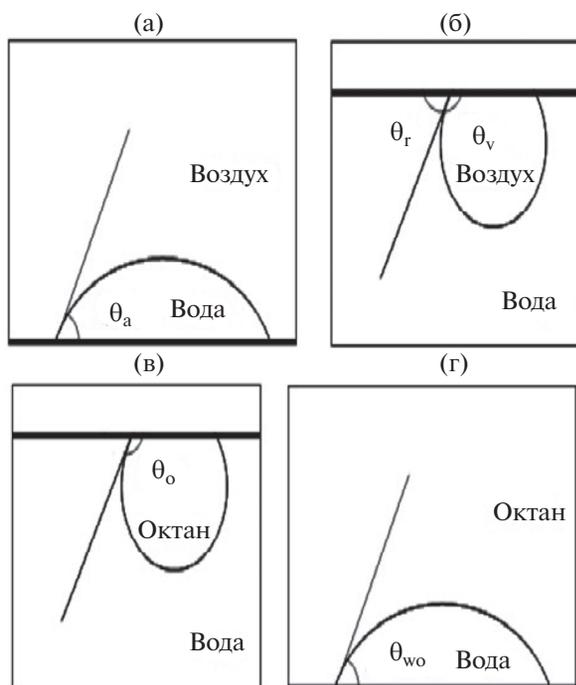
В настоящей работе проведено сравнительное исследование влияния  $\gamma$ -облучения на энергетические характеристики поверхности ПК и адгезионные свойства.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали пластинки ПК марки “Carilon D26HM100” (фирмы “Shell Chemical Co”) толщиной 4 мм, изготовленные из гранул ПК в лабораторных условиях путем нагревания исходных гранул ПК до 503 К со скоростью 3.3 град/мин под прессом при давлении 95.2 кгс/см<sup>2</sup>.

ИК спектры отражения регистрировали на приборе “PerkinElmer FT-IR” с НПВО приставкой с кристаллом из германия. Температуру стеклования и плавления образцов определяли методом ДСК на приборе “DSC 822e” фирмы “Mettler Toledo” при нагреве 203–513 К и охлаждении 513–203 К со скоростью 5 град/мин, в атмосфере выделяющихся газов. Облучение  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  производилось на установке “Гамматок-100”. Мощность дозы  $\gamma$ -облучения составляла 0.15 Гр/с.

Измерения краевых углов проводили на горизонтальном микроскопе марки “МГ” с гониометрической приставкой в условиях натекания ( $\theta_n$ ) при нанесении капель объемом 10 мкл на твердую поверхность (рис. 1а), оттекания ( $\theta_r$ ) при подведении пузырька воздуха к поверхности образца, погруженного в жидкость (рис. 1б), и избирательного смачивания ( $\theta_{\text{во}}$ ) при подведении капли октана к поверхности образца, погруженного в воду (рис. 1в), и нанесении капли воды на образец, помещенный в октан (рис. 1г). Точность измерения углов  $\pm 1^\circ$ . Для каждого образца измеряли краевые углы 6–9 капель. Среднеквадратичное отклонение при измерениях краевых углов составляло от  $\pm (1-2)^\circ$ . Все измерения проводили при 293 К.



**Рис. 1.** Схема измерений краевых углов натекания (а), оттекания (б) и избирательного смачивания (в, г). Краевые углы обозначены в соответствии с описанием в тексте и методикой [7].

Удельную свободную поверхностную энергию ПК ( $\gamma_{SV}$ ) определяли двухжидкостным методом, используя тестовые жидкости (воду и этиленгликоль) с известным значением поверхностного натяжения [7, 8].

Поверхностную энергию ПК ( $\gamma_{SV}$ ), ее полярную ( $\gamma_{SV}^p$ ) и дисперсионную ( $\gamma_{SV}^d$ ) составляющие рассчитывали на основании измерений краевых углов воды и этиленгликоля (рис. 1а) путем решения системы двух уравнений:

$$\begin{cases} (1 + \cos \theta_{L1})\gamma_{L1} = 2(\gamma_{L1}^d \gamma_{SV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_{L1}^p \gamma_{SV}^p)^{1/2} \\ (1 + \cos \theta_{L2})\gamma_{L2} = 2(\gamma_{L2}^d \gamma_{SV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_{L2}^p \gamma_{SV}^p)^{1/2}, \end{cases}$$

где  $\theta_{L1}$  и  $\theta_{L2}$  – краевые углы натекания тестовых жидкостей,  $\gamma_{L1}^p, \gamma_{L2}^p, \gamma_{L1}^d, \gamma_{L2}^d$  – полярная и дисперсионная составляющие поверхностного натяжения тестовых жидкостей;  $\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p$  [8].

Межфазную энергию сополимера, уравновешенного с водой, на границе с водой  $\gamma_{S(w)w}$  и уравновешенного с октаном на границе с водой  $\gamma_{S(o)w}$  определяли по методике Рукенштейна, которая заключается в следующем. Пластины ПК выдерживали в течение 1 суток в воде, затем измеряли краевые углы капль октана ( $\theta_o$ ) и пузырьков воздуха ( $\theta_v$ ), подведенных к поверхности образца, погруженного в воду. На основании

этих измерений рассчитывали значения  $\gamma_{S(w)w}$  и  $\gamma_{S(o)w}$ . Расчет  $\gamma_{S(w)w}$  проводили по уравнению:  $\gamma_{S(w)w} = \{(\gamma_{SW}^p)^{1/2} - (\gamma_w^p)^{1/2}\}^2 + \{(\gamma_{SW}^d)^{1/2} - (\gamma_w^d)^{1/2}\}^2$ , где  $\gamma_{SW}^p$  и  $\gamma_{SW}^d$  – полярная и дисперсионная составляющие удельной свободной поверхностной энергии ПК, уравновешенного с водой. Для расчета  $\gamma_{SW}^p, \gamma_{SW}^d$  использовали следующие уравнения:  $\gamma_{SW}^p = (\gamma_w - \gamma_o - \gamma_{ow} \cos \theta_o)^2 / 4\gamma_w^p$ , где  $\gamma_{ow} = 50.8$  мДж/м<sup>2</sup> – межфазное натяжение на границе октан–вода,  $\gamma_w$  и  $\gamma_o$  – поверхностное натяжение воды и октана соответственно и  $\gamma_{SW}^d = (\gamma_{ow} \cos \theta_o - \gamma_w \cos \theta_v + \gamma_o)^2 / 4\gamma_o$ . Расчет  $\gamma_{S(o)w}$  проводили по уравнению:  $\gamma_{S(o)w} = \gamma_{SW}^p + \{(\gamma_{SO}^d)^{1/2} - (\gamma_w^d)^{1/2}\}^2$ , используя допущение, что дисперсионные составляющие поверхностной энергии твердого тела не зависят от неполярной среды, т.е. одинаковы для всех углеводородов и для воздуха:  $\gamma_{SO}^d \approx \gamma_s^d$ . Межфазную энергию ПК, уравновешенного с октаном, на границе с октаном  $\gamma_{SO}$ , определяли для образцов сополимера, выдержанных в течение 24 часов в октане, измеряя на их поверхности краевые углы капль воды ( $\theta_{wo}$ ).

Значения  $\gamma_{SO}$  рассчитывали по уравнению:  $\gamma_{SO} = \gamma_{SO}^d + \gamma_{SO}^p + \gamma_o - 2(\gamma_{SO}^d \gamma_o)^{1/2}$ , где полярная составляющая межфазной энергии сополимера, насыщенного октаном, на границе с октаном  $\gamma_{SO}^p = (\gamma_{ow} \cos \theta_{wo} + \gamma_w - \gamma_o)^2 / 4\gamma_w^p$  [7].

Для контроля изменения адгезионных свойств ПК использовали модельные системы “сополимер–жидкость, моделирующие полярную или неполярную фазу”. В качестве параметров сопоставления использовали величины работы адгезии ПК к модельным жидкостям. Расчет работы адгезии проводили следующим образом: работа адгезии к полярной фазе (вода):  $Wpp = \gamma_{SV} + \gamma_w - \gamma_{S(w)w}$ ; работа адгезии к неполярной фазе (октан):  $Wdd = \gamma_{SV} + \gamma_o - \gamma_{SO}$  и работа адгезии к полярной и неполярной фазам (вода, октан):  $Wdp = \gamma_{SO} + \gamma_w - \gamma_{S(o)w}$ . Корректность такого подхода была экспериментально подтверждена в [9] при прогнозировании адгезионных свойств отвержденного связующего ЭНФБ с различными добавками модификатора и сопоставлении этих свойств с прочностными характеристиками микропластиков на основе углеродных волокон, в которых модифицированное ЭНФБ выступало в качестве связующего. Точность определения энергетических характеристик поверхности ПК и работы адгезии 1 мДж/м<sup>2</sup>; все измерения выполняли при комнатной температуре.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние дозы  $\gamma$ -облучения на смачиваемость поверхности ПК в различных условиях представлено в табл. 1. Исходная поверхность ПК плохо смачивается водой; порядковый гистерезис  $\Delta\theta = (\theta_a - \theta_r)$  не превышает точность измерения  $\theta$ , что свидетельствует об энергетической однородности поверхности пластин ПК [10]. Зависимость краевых углов натекания тестовых жидкостей (воды и этиленгликоля) и гистерезиса краевых углов воды от дозы облучения имеет экстремальный характер с максимумом при дозе облучения 10 кГр. Углы натекания тестовых жидкостей при дозах облучения  $\geq 75$  кГр меньше, чем для исходной поверхности и уменьшаются при увеличении дозы облучения. Гистерезис краевых углов увеличивается при увеличении дозы облучения поверхности ПК до 10 кГр. При дальнейшем увеличении дозы облучения гистерезис уменьшается, и в диапазоне доз 150–1000 кГр не претерпевает значительных изменений, оставаясь при этом больше, чем для исходной поверхности.

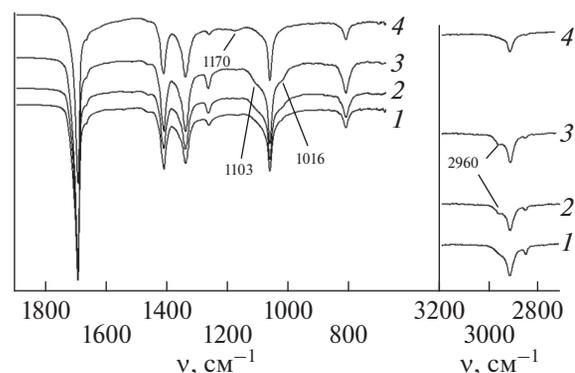
Изменение смачиваемости поверхности в результате облучения может быть обусловлено, по крайней мере, двумя причинами: изменением ее шероховатости и появлением на поверхности полярных групп, способствующих ее гидрофилизации [12]. Ранее нами было зафиксировано изменение морфологии поверхности ПК в результате лазерной абляции при  $\gamma$ -облучении, сопровождающееся увеличением ее шероховатости [11]. Однако увеличение шероховатости поверхности, исходно плохо смачиваемой водой, должно приводить к увеличению краевых углов [10]. Вероятно, этим и обусловлено симбатное увеличение краевых углов натекания тестовых жидкостей и гистерезиса смачивания водой поверхности ПК в интервале доз облучения 5–10 кГр. Отметим, что при указанных дозах облучения  $\theta_o$  и  $\theta_v > 90^\circ$ , также уменьшаются (хотя и незначительно), что указывает на термодинамическую невыгодность контакта поверхности ПК с полярной жидкостью. С другой стороны, уменьшение краевых углов натекания тестовых жидкостей при увеличении дозы облучения в диапазоне 30–1000 кГр можно однозначно связать с появлением на поверхности ПК полярных групп. Это заключение подтверждают данные ИК-спектроскопии (рис. 2). На ИК НПВО спектрах ПК после облучения дозами 30–150 кГр у полос поглощения при 1022  $\text{см}^{-1}$  (деформационные колебания карбонильных групп,  $\delta_{\text{C=O}}$ ) [13] отчетливо регистрируются новые полосы с неразрешенными максимумами при 1103 и 1016  $\text{см}^{-1}$ . Появление новых полос поглощения в этом диапазоне можно отнести либо к появлению новых конформаций (изменению геометрических параметров основной цепи, в частности, величин торсионных углов типа  $\text{O=C-C-C}$ ,  $\text{O=C-C-N}$ ) ли-

**Таблица 1.** Влияние дозы  $\gamma$ -облучения на краевые углы смачивания ПК

Доза, кГр	Краевые углы в различных условиях, град					
	вода		ЭГ	$\theta_o$	$\theta_v$	$\theta_{wo}$
	$\theta_a$	$\theta_r$	$\theta_a$			
0	93	92	72	115	145	133
5	93	88	72	115	145	133
10	102	78	84	105	139	134
30	96	76	73	111	142	137
75	79	68	68	117	144	134
90	78	69	65	124	138	132
150	77	63	61	120	136	131
200	75	60	60	116	135	125
600	67	52	49	113	135	110
850	60	42	42	113	133	103
1000	55	36	39	112	130	101

бо к образованию на поверхности новых функциональных групп. В этом случае данные полосы поглощения могут быть отнесены к смешанным колебаниям связей C–O. Учитывая, что симбатно с появлением новых полос поглощения в области 1100–1000  $\text{см}^{-1}$  в самостоятельную полосу поглощения выделяется полоса при 2960  $\text{см}^{-1}$ , отвечающая валентным колебаниям C–H в метильных группах, а в области валентных колебаний OH-групп (выше 3200  $\text{см}^{-1}$ ) новых полос поглощения не зарегистрировано, можно полагать, что изменения в спектрах указывают на образование простых эфирных групп при частичном разрушении цепей ПК при облучении.

При дозах облучения более 600 кГр полосы поглощения при 2960  $\text{см}^{-1}$  перестают регистрироваться, однако наблюдается появление полос не-



**Рис. 2.** Фрагменты ИК НПВО-спектров поверхности ПК при различных дозах облучения (кГр): 1 – исходная поверхность; 2 – 30; 3 – 150; 4 – 1000.

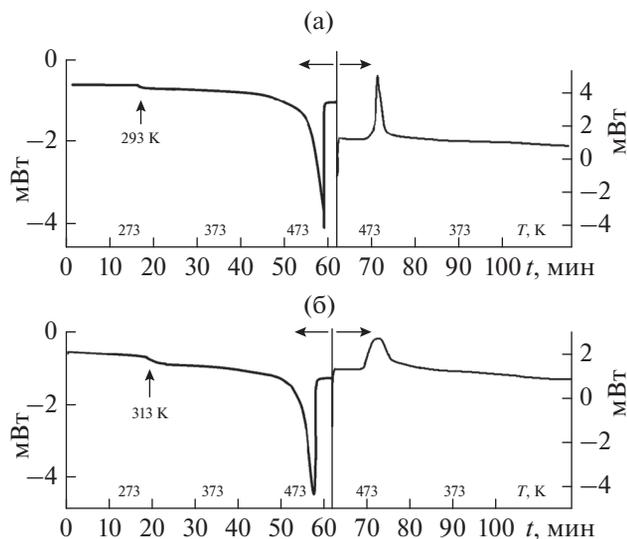


Рис. 3. Кривые ДСК–ДТА исходного (а) и  $\gamma$ -облученного ПК (б). Доза  $\gamma$ -облучения 70 кГр.

значительной интенсивности в области  $800\text{ см}^{-1}$ , что указывает на возможное изменение механизма (или протекание параллельной реакции) деградации цепей ПК при повышении дозы облучения, например, с образованием перекисных соединений. Подобный результат был получен в [12] при плазменной обработке поверхности полиэтилентерефталата.

Можно предполагать, что деградация ПК при облучении сопровождается сшивками фрагментов цепей. На это указывает увеличение температур стеклования ПК после воздействия  $\gamma$ -излучения и уширение пика плавления в области температур 413–503 К (рис. 3). Для уточнения пути протекания деградации ПК под действием различных доз  $\gamma$ -облучения необходим комплекс более детальных исследований, который выходит за рамки данной работы.

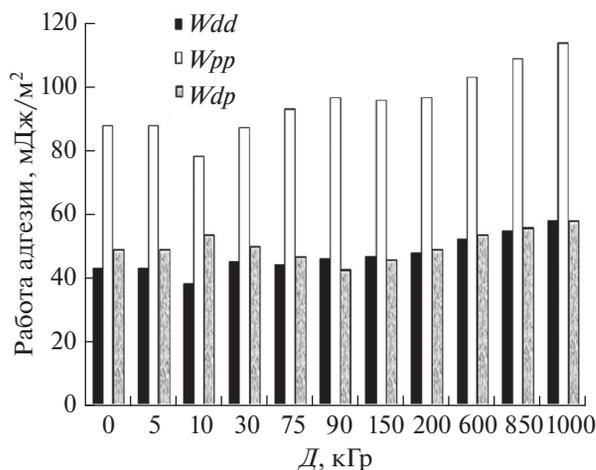


Рис. 4. Изменение работы адгезии ПК к модельным жидкостям при  $\gamma$ -облучении различными дозами.

Результаты расчета энергетических характеристик поверхности ПК при различных дозах облучения их адгезионных характеристик представлены в табл. 2 и на рис. 4.

При дозах облучения менее 30 кГр наблюдается заметный рост дисперсионной составляющей удельной свободной поверхностной энергии ( $\gamma_{sv}^d$ ), а затем с увеличением дозы до 75 кГр происходит ее уменьшение (табл. 2). Дальнейшее повышение дозы от 70 до 1000 кГр практически не сказывается на ее значениях. Максимальное значение  $\gamma_{sv}^d$  сополимера наблюдается при дозе облучения 30 кГр. Значения полярной составляющей поверхностной энергии ПК ( $\gamma_{sv}^p$ ), напротив, невелики при дозах облучения менее 30 кГр, увеличиваются после облучения дозами 75–600 кГр и остаются максимальными при облучении дозами 600–1000 кГр. Зависимость  $\gamma_{sv}^p$  от дозы облучения согласуется с данными по изменению разрывной прочности ПК в зависимости от дозы  $\gamma$ -

Таблица 2. Влияние дозы  $\gamma$ -облучения на энергетические характеристики ПК на различных границах раздела

Доза, кГр	0	5	10	30	75	90	150	200	600	850	1000
$\gamma_{sv}^d$	17	17	13	20	7	9	11	11	13	12	10
$\gamma_{sv}^p$	5	5	4	3	19	18	16	18	23	29	36
$\gamma_{s(w)w}$	7	7	12	9	6	3	4	5	6	5	5
$\gamma_{so}$	2	2	2	1	5	4	3	4	7	9	11
$\gamma_{s(o)w}$	26	26	21	24	31	34	30	28	26	26	26

облучения: на начальном этапе облучения наблюдается резкий спад разрывной прочности ПК, затем прохождение через минимум, возрастание и последующее плавное уменьшение [2].

Методом ТМС показано, что при облучении ПК дозой 70 кГр температура стеклования поднимается на 35 К и увеличивается от 0.09 до 0.14 доля кристаллической фазы [2]. Если облучение приводит к увеличению степени кристалличности, это значит, что небольшая степень кристалличности приводит к упрочению ПК, а затем – к увеличению хрупкости (и снижению разрывной прочности). Т.е. существует оптимум степени кристалличности, обеспечивающий максимальные прочностные характеристики ПК, коррелирующие с максимальными значениями полярной составляющей поверхностной энергии. Таким образом, изменения химического состава (появление полярных групп) поверхности ПК в результате облучения дозами 75 кГр и более отражают изменения химического состава в объеме ПК. Облучение дозами до 30 кГр, по-видимому, создает эффект холодного радиационного отжига напряженных участков структуры ПК, что приводит к уплотнению упаковки полимерных цепей в поверхностном слое ПК и увеличению  $\gamma_{sv}^d$  [14].

Зависимости величин межфазной энергии в модельных системах “полимер–жидкость” в целом после облучения изменяются менее заметно, чем компоненты поверхностной энергии (табл. 2). Поэтому более целесообразно провести анализ зависимостей работы адгезии ПК к жидкостям, моделирующим полярную и неполярную фазы, которые были рассчитаны с использованием величин поверхностной энергии ПК, межфазной энергии “ПК–жидкость” и поверхностного натяжения модельных жидкостей (рис. 4). Зависимости работы адгезии к полярной ( $W_{pp}$ ) и неполярной ( $W_{dd}$ ) жидкостям от дозы облучения симбатны и проходят через минимум при 10 кГр. Зависимость величины  $W_{dp}$  от дозы облучения имеет более сложный характер и указывают на то, что облучение дозой 10 кГр создает такой же эффект в улучшении качества ПК как адгезива при совмещении полярного и неполярного субстрата, как и облучение дозой 600 кГр ( $W_{dp}$  одинаковы). В целом увеличение дозы облучения способствует усилению адгезии ПК как к полярной, так и к неполярной жидкости:  $W_{pp}$ ,  $W_{dd}$  и  $W_{dp}$  максимальны при максимальной дозе облучения. Однако при выборе дозы облучения с целью варьирования адгезионных свойств ПК необходимо учитывать возможное увеличение хрупкости ПК вследствие увеличения его степени кристалличности при увеличении дозы облучения.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- Для сополимера монооксида углерода, пропилена и этилена “Carilon D26HM100” определено влияние дозы  $\gamma$ -облучения на величину поверхностной энергии, ее полярную и дисперсионную составляющие;

- установлено, что доза облучения 75 кГр и более приводит к улучшению адгезии сополимера к жидкости (вода), моделирующей полярную фазу, за счет увеличения полярной составляющей поверхностной энергии;

- выявлена корреляция между влиянием дозы облучения на полярную составляющую поверхностной энергии ПК, степень кристалличности и прочность на разрыв;

- установлено, что увеличение дозы облучения до 600 кГр и более приводит к увеличению работы адгезии к жидкости (октан), моделирующей неполярную фазу в среднем на 20% по сравнению с другими дозами облучения и исходным ПК;

- на примере модельных систем “полимер–жидкость” показано, что доза облучения 10 кГр не менее эффективна, чем доза 600 кГр для улучшения качества ПК как адгезива при совмещении полярного и неполярного субстрата.

Полученные результаты открывают путь к оптимизации дозы облучения с целью направленного регулирования адгезионных и упруго-прочностных свойств ПК.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН № 8 “Защита от коррозии, радиационных загрязнений и повреждений”. Авторы благодарят вед. н. с. ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, к. х. н. Ю.В. Костину за консультации по интерпретации ИК-НПВО спектров ПК.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов Г.П., Новикова Е.В. // Успехи химии. 2004. Т. 73. С. 292.
2. Ольхов Ю.А., Голодков О.Н., Аллаярлов С.Р., Белов Г.П., Гракович П.Н. // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. С. 103.
3. Кузина С.И., Пивоваров А.П., Белов Г.П., Михайлов А.И. // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. С. 422.
4. Kuzina S.I., Pivovarov A.P., Mikhailov A.I., Belov G.P. // Europ. Polymer J. 2000. V. 36. P. 975.
5. Голодков О.Н., Ольхов Ю.А., Аллаярлов С.Р., Гракович П.Н., Белов Г.П., Иванов Л.Ф., Калинин Л.А., Диксон Д.А. // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. С. 171.
6. Аллаярлов С.Р., Белов Г.П., Голодков О.Н., Ольхов Ю.А. // Пластмассы. 2012. С. 3.
7. Ruckenstein E., Lee S.H. // J. Colloid. Int. Sci. 1987. V. 120. P. 153.
8. Kloubek J. // Adv. in Colloid and Int. Sci. 1992. V. 38. P. 99.

9. Карзов И.М., Алентьев А.Ю., Богданова Ю.Г., Костина Ю.В., Шапагин А.В. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. Химия. 2101. Т. 51. С. 462. <http://elib.bsu.by/bitstream/123456789/48552/1/Голодков.pdf>
10. Де Жен П.Ж. // Усп. физ. наук. 1987. Т. 151. С. 619.
11. Голодков О.Н., Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Гракович П.Н., Белов Г.П., Иванов Л.Ф., Калинин Л.А. / мат. 10 Междунар. конф. "Взаимодействие излучений с твердым телом", Минск 2013., Беларусь.
12. Щербина А.А., Чалых А.Е. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. С. 231.
13. Беллами Р.Дж. // Введение в фурье-спектроскопию. М.: Мир, 1975.
14. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 35. С. 81.