

На правах рукописи

Маш

ШАЙМУХАМЕТОВА ИЛЬГИЗА ФАРСОВНА

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННЫХ И ХИМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА
ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И
СМАЧИВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ

02.00.11 – Коллоидная химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2020

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент,
Богданова Светлана Алексеевна

Официальные оппоненты: **Верещагина Яна Александровна**,
доктор химических наук, профессор,
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Казанский (Приволжский)
федеральный университет», Химический
институт им. А.М. Бутлерова, кафедра
физической химии, профессор
Морозова Юлия Эрнестовна,
кандидат химических наук, Институт
органической и физической химии им. А.Е.
Арбузова – обособленное структурное
подразделение Федерального
государственного бюджетного учреждения
науки «Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской
академии наук», лаборатория химии
каликсаренов, научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Волгоградский государственный
технический университет»

Защита состоится «25» декабря 2020 г. в 12.30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.17, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета – каб. 330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=336798.

Автореферат диссертации разослан « » октября 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.080.17



Елена Анатольевна Емельянычева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Поверхностные свойства полимеров являются определяющими в коллоидно-химических процессах, которые имеют место на межфазных границах в полимерсодержащих системах – образовании адгезионных соединений, адсорбции, смачивании и растекании, гидрофилизации и гидрофобизации, диспергировании и стабилизации. Функционализация поверхности полимеров является актуальным средством направленного воздействия на большое многообразие межфазных явлений и технологий получения гибридных материалов, клеев, герметиков, пленок, адгезивов, пенопластов, нанокompозитов. В последние десятилетия большое внимание уделяется свободной поверхностной энергии полимеров (СПЭ) как функции отклика на различные воздействия на поверхностный слой полимеров.

Исследование влияния радиации, термического окисления, условий формирования поверхности на комплекс поверхностных и объемных свойств полимеров позволит получить новые данные о механизме межфазных явлений, в том числе и с участием амфифильных соединений, которые являются компонентами гетерогенных полимерных материалов, косметических композиций, применяются для управления процессами смачивания, очистки, нанесения аппретирующих и связующих составов, лакокрасочных и защитных покрытий. Новый взгляд на действие гамма-излучения, обладающее бактерицидным характером, своевременен в связи с его возможным использованием для противовирусной обработки поверхности полимерных изделий. Продолжает быть актуальным создание функциональных сополимеров с полярными сомономерами, для которых поверхностные энергетические характеристики ранее не определялись.

Степень разработанности темы исследования. Несмотря на стремительное развитие теоретических и экспериментальных методов исследования поверхностных свойств полимеров, ряд вопросов остаются невыясненными. Недостаточно изучены энергетические характеристики поверхности полимеров, подвергающихся радиационному воздействию, хотя это один из способов придания материалам новых свойств. Не выявлена роль полярности, термического окисления и структуры поверхностного слоя в явлениях смачивания и адсорбционного взаимодействия растворов ионогенных амфифильных веществ с поверхностью полимеров. Отсутствуют сведения о поверхностных свойствах перспективных функциональных полимеров - полиоксимов. Полимеры широко используются для получения тары и упаковки косметических средств, но их взаимодействие с поверхностно-активными веществами (ПАВ), которые являются важнейшими ингредиентами, не исследовано.

Цель работы. Целью данной работы являлось выявление закономерностей влияния радиационных и химических воздействий на поверхностные энергетические характеристики полимеров и их взаимодействие с водными растворами амфифильных соединений.

Задачи научного исследования:

- изучение влияния дозы и условий облучения ускоренными частицами (протонами) и гамма-лучами на поверхностные свойства полимеров;
- выявление взаимосвязи поверхностных и объемных свойств облученных полимеров;
- определение поверхностных энергетических характеристик функциональных полимеров – полиоксимов, а также тройного сополимера этилена, пропилена и монооксида углерода;
- изучение смачивания поверхности полимеров водными растворами некоторых поверхностно-активных веществ в зависимости от облучения, термического окисления и энергетических характеристик поверхностного слоя.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые изучено влияние гамма – облучения и облучения протонами на комплекс энергетических характеристик полимеров в широком интервале свободной поверхностной энергии, и показано, что облучение и термическое окисление приводит к регулируемой функционализации поверхности, которая оказывает воздействие на поверхностные явления с участием амфифильных соединений. Определены поверхностные энергетические характеристики пленок полиоксимов и тройного сополимера этилена, пропилена и монооксида углерода в зависимости от молекулярной массы, природы растворителя и условий получения. Установлены количественные параметры смачивания исследуемых полимеров водными растворами ПАВ и их смесей, в том числе используемых в производстве косметических средств.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные результаты способствуют выявлению механизма влияния физических и химических воздействий на совокупность поверхностных свойств полимеров. Установлена взаимосвязь энергетического состояния поверхности и некоторых объемных свойств полимеров. Полученные результаты позволят управлять энергетическими характеристиками поверхности, создавать на поверхности адсорбционные нанослои с участием ПАВ и их смесей, модифицировать адгезионные и кислотно-основные свойства полимеров, направленно регулировать процессы смачивания, растекания, гидрофилизации и адсорбции в зависимости от интенсивности и условий облучения, и термического окисления, природы растворителя. Результаты исследования будут способствовать определению пределов применения гамма-излучения для воздействия на поверхности полимеров с целью их функционализации и

стерилизации и возможного обеззараживания, а также для модификации полимерных материалов с целью их последующего рециклинга.

Методология и методы исследования. Объектами исследования являлись полиолефины, полистирол, политетрафторэтилен, сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена, полиэтилентерефталат, поликетон, а также полученные в лаборатории Института проблем химической физики РАН (г.Черноголовка) пленки полиоксимов. В качестве ПАВ использовались лаурилсульфат натрия, оксиэтилированный лаурилсульфат натрия, кокамидопропилбетаин, децил глюкозид и полксамер184. Облучение полимеров ускоренными протонами проводилось в центре по облучению материалов имени Ховарда Дж. Фостера при Алабамском университете, США (Howard J. Foster Center for Irradiation of Materails of Alabama A&M University, USA, Alabama State, Normal). Облучение γ -лучами ^{60}Co проводилось на уникальной научной установке «Гамматок-100» в ИПХФ РАН (г.Черноголовка) с мощностью дозы, равной 4 Гр/сек при 300 К.

Краевые углы смачивания полимеров водными растворами ПАВ (углы натекания) измерялись при 293 ± 1 К методом сидящей капли с помощью катетометра КМ-8, модифицированного насадкой окуляр-микрометра. Шероховатость поверхности полимеров определяли с помощью профилометра модели 130. Поверхностное натяжение растворов амфифильных соединений определялось методом отрыва кольца дю Нуи. Свободная поверхностная энергия полимеров (γ_s), ее кислотно-основная (γ_s^{ab}) и дисперсионная (γ_s^{d}) составляющие определялись графическим методом с использованием концепции Фоукса и уравнений Оуэнса-Вэндта на основании измеренных равновесных краевых углов смачивания поверхности десятью тестовыми жидкостями. Кислотно-основной характер поверхности определялся методом Бергер. Также использовались методы оценки структуры полимеров и химического состава поверхности – получение и анализ спектров многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО), спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Положения, выносимые на защиту:

- результаты определения поверхностных энергетических характеристик полимеров в зависимости от радиационного и термического воздействия;
- сравнительный анализ смачивающей способности поверхностно-активных веществ в зависимости от свободной поверхностной энергии исследуемых полимеров;
- экспериментальные данные о влиянии молекулярной массы и природы растворителя на поверхностные свойства пленок полиоксимов;

– представления о взаимосвязи поверхностных свойств термически окисленных и облученных полимеров и их смачивания водными растворами анионных ПАВ.

Достоверность результатов подтверждается использованием апробированных методик и современного оборудования, обеспечивающего высокий уровень точности измерений. Обработка результатов экспериментов проведена с помощью современных информационных средств и программ.

Апробация работы. Основные результаты диссертационного исследования докладывались на ежегодных итоговых научных конференциях КНИТУ (Казань) с 2017 по 2020 годы, III Всероссийском симпозиуме (с международным участием) по поверхностно-активным веществам (Санкт-Петербург, 2015), IX Международной научно-практической конференции «Современное состояние и перспективы инновационного развития нефтехимии» (Нижекамск, 2016 г.), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016 г.), Седьмой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2017» (Москва, 2017 г.), XVI th International Conference Surface Forces (Казань, 2018), V International Conference on Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics (Санкт-Петербург, 2018 г.), XXII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2019 г.), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019 г.), Международной научно-практической конференции «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2020» (Севастополь, 2020 г.).

Личный вклад автора. В настоящей диссертации представлены результаты исследований, выполненных лично автором или при его непосредственном участии. Автор принимал участие в постановке цели и задач исследования, анализе литературных источников, непосредственном проведении экспериментов, обработке, анализе, интерпретации и обобщении полученных результатов, формулировании научных положений и выводов.

Публикации. Основные результаты диссертационного исследования изложены в 5 статьях, опубликованных в российских журналах, рекомендованных ВАК, также в тезисах 10 докладов на конференциях различного уровня.

Объем и структура работы. Работа изложена на 169 страницах, содержит 29 таблиц, 48 рисунков и 183 библиографических ссылки. Диссертация состоит из списка сокращений и условных обозначений, введения, пяти глав, заключения и списка литературы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели, задачи исследования и научная новизна.

В первой главе посредством литературного обзора даны основные понятия и результаты предыдущих научных исследований о поверхностных энергетических характеристиках полимеров, о влиянии некоторых физических методов воздействия на свойства полимерных материалов, а также об особенностях взаимодействия ПАВ с поверхностью полимеров.

Во второй главе приведены объекты исследования, описаны методы получения облученных ускоренными протонами и γ -лучами полимеров, методики исследований их поверхностных свойств и коллоидно-химических характеристик растворов амфифильных веществ.

В третьей главе приведены результаты исследования смачивания поверхности некоторых полимеров водными растворами поверхностно-активных веществ и их композиций в зависимости от поверхностных энергетических характеристик и термического окисления.

В четвертой главе описаны результаты исследования поверхностных свойств полимеров, облученных ускоренными протонами и гамма-излучением, а также показано влияние облучения на взаимодействие ПАВ с поверхностью полимеров.

В пятой главе анализируются поверхностные свойства функциональных полимеров с полярными сомономерами в основной цепи – полиоксимов и тройного сополимера этилена, пропилена и монооксида углерода.

В заключении обобщаются результаты исследований, делаются выводы и приводятся рекомендации.

Работа выполнена на кафедре технологии косметических средств федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации при поддержке гранта Российского Фонда Фундаментальных исследований № РФФИ 19-33-50041\19 мол_нр.

Автор выражает искреннюю благодарность профессору кафедры технологии косметических средств С. А. Богдановой, под руководством которой выполнялась данная работа, а также сотрудникам Института проблем химической физики РАН (г. Черноголовка) в.н.с., д.х.н. С. Р. Аллаярову, с.н.с. О. Н. Голодкову, д.х.н., профессору Г. П. Белову, оказавшим практическую помощь и давшим ценные советы в ходе выполнения данной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Влияние полярности поверхности на смачивание полимеров водными растворами поверхностно-активных веществ

Смачивание играет важную роль в процессах получения и применения полимерных материалов. Изучение взаимосвязи энергетических характеристик поверхности полимеров и параметров их смачивания водными растворами ПАВ позволит обоснованно подходить к управлению поверхностными явлениями в полимерсодержащих системах. Нами было исследовано взаимодействие полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и полиэтилена высокого давления (ПЭВД) с ПАВ различной природы, которые обладают очищающим и моющим действием. В этом плане исследования могут быть направлены как на увеличение смачивающей способности, так и на оценку интенсивности адсорбционного взаимодействия компонентов композиций с материалом тары и упаковки. Для сравнения и последующего анализа мы использовали политетрафторэтилен (ПТФЭ) как эталон гидрофобной поверхности.

Таблица 1 – Поверхностные энергетические характеристики исследуемых полимеров

Полимер	γ_s , мН/м	γ_s^{ab} , мН/м	γ_s^d , мН/м	$x^p \cdot 10^2$
Политетрафторэтилен	18,20	0,10	18,10	0,50
Полиэтилентерефталат	43,50	7,90	35,60	18,20
Полиэтилен высокого давления ПЭВД-168	33,45	3,61	29,84	10,80
ПЭВД-168 (термическое окисление 30 минут, 473К)	35,01	6,81	28,20	19,50
ПЭВД-168 (термическое окисление 1,5 часа, 473К)	38,50	10,20	28,30	26,50

Полученные результаты (таблица 1) свидетельствуют о том, что исследуемые полимеры существенно отличаются по своим поверхностным энергетическим характеристикам. Так, кислотно-основная составляющая СПЭ для поверхности ПЭТФ почти в 80 раз больше, чем для поверхности ПТФЭ и в 2 раза больше, чем для поверхности ПЭВД-168. Различается и полярность поверхности x^p , которая определялась как отношение кислотно-основной составляющей СПЭ твердой поверхности γ_s^{ab} к полной СПЭ γ_s .

Сравнительный анализ изотерм смачивания (рисунки 1-2) показывает, что наибольшей смачивающей способностью обладают растворы кокамидопропилбетаина и децил глюкозида, наименьшей – растворы лаурилсульфата натрия (ЛСН). Из полученных данных следует, что смачивание возрастает с увеличением СПЭ и полярности поверхности.

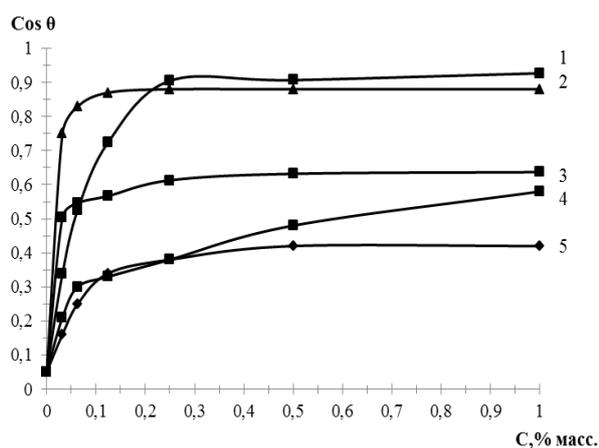


Рисунок 1 – Изотермы смачивания поверхности ПЭВД растворами ПАВ: 1 – кокамидопропилбетаин, 2 – децил глюкозид, 3 – полоксамер 184, 4 – оксиэтилированный лаурилсульфат натрия, 5 – лаурилсульфат натрия

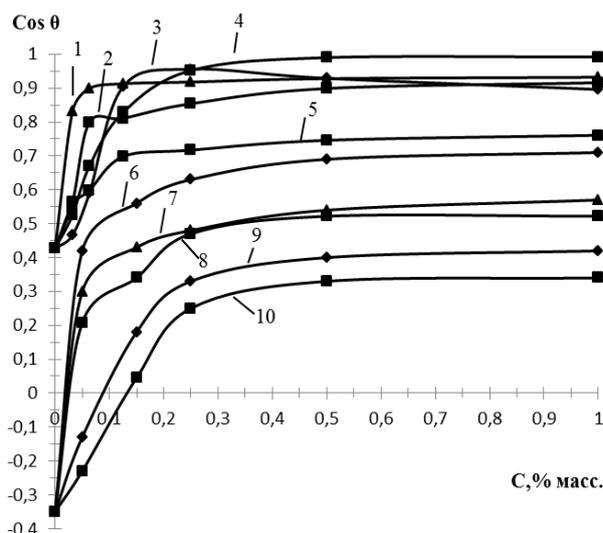


Рисунок 2 – Изотермы смачивания поверхности ПЭТФ (кривые 1-5) и ПТФЭ (кривые 6-10) растворами ПАВ: 1, 7 – кокамидопропилбетаин; 2, 10 – оксиэтилированный лаурилсульфат натрия; 3, 9 – лаурилсульфат натрия; 4, 6 – децил глюкозид; 5, 8 – полоксамер 184

По отношению к поверхности ПЭТФ хорошей смачивающей способностью обладают практически все растворы ПАВ (рисунок 2). Для ПТФЭ отмечена инверсия смачивания. Максимальное изменение $\text{Cos}\theta$ наблюдается для поверхности ПЭВД (от 0,02 до 0,97). На основании измерения краевых углов смачивания и поверхностного натяжения растворов ПАВ была определена работа адгезии ПАВ к поверхности полимеров по уравнению Юнга-Дюпре (таблица 2):

$$W_a = \gamma_l (1 + \text{Cos}\theta).$$

Таблица 2 – Работа адгезии растворов ПАВ к поверхности полимеров

Полимер	$W_{ад}$, мН/м				
	ПЭТФ	ПТФЭ	ПЭВД	ПЭВД окисл. 30 минут	ПЭВД окисл. 1,5 часа
Растворы ПАВ (0,5%)					
Лаурилсульфат натрия	70,18	50,93	51,66	64,76	69,12
Оксиэтилированный лаурилсульфата натрия	60,96	42,69	47,50	55,21	60,66
Кокамидопропилбетаин	71,45	56,33	69,67	70,04	70,68
Полоксамер 184	78,81	68,70	73,67	-	-
Децил глюкозид	57,41	48,76	55,02	-	-

Из представленных в таблице 2 данных видно, что к гидрофобной поверхности ПТФЭ адгезия всех исследуемых ПАВ самая низкая и возрастает по мере увеличения СПЭ полимеров. Наиболее высоким адгезионным взаимодействием с поверхностью исследуемых полимеров обладают растворы полоксамера 184 и кокаמידопропилбетаина. Данные ПАВ в составе косметических средств могут адсорбироваться на внутренней поверхности полимерной тары, что необходимо учитывать при разработке очищающих композиций. Напротив, оксиэтилированный лаурилсульфат натрия (ОЛСН) и децил глюкозид обеспечивают отсутствие пристеночных эффектов.

Окисление полимеров существенно влияет на их поверхностные свойства. Изучена смачивающая способность растворов пенообразующих ПАВ (ЛСН, ОЛСН, кокаמידопропилбетаин) по отношению к поверхности термически окисленного полиэтилена. В таблице 1 показано, что в результате окисления увеличиваются кислотно-основная составляющая СПЭ и полярность поверхности. Параметр кислотности D , рассчитанный по методу Бергер, меняется от $-0,8(\text{мН/м})^{0,5}$ для исходного полимера до $2,9(\text{мН/м})^{0,5}$ для образца, окисленного в течение 1,5 часа. Это свидетельствует о том, что в исходном полимере преобладают основные группы, а поверхность приобретает кислотные свойства. Появление в процессе окисления кислородсодержащих групп подтверждается появлением в спектрах МНПВО окисленного образца полосы поглощения карбонильной группы в области 1700 см^{-1} .

Изотермы смачивания для ЛСН (рисунок 3) свидетельствуют о возрастании смачивания ПЭВД с увеличением времени окисления. Аналогичный эффект отмечен для ОЛСН. Для кокаמידопропилбетаина смачивание практически не увеличивается. Обращает на себя внимание возрастание адгезионного взаимодействия растворов ПАВ с поверхностью ПЭВД по мере увеличения ее полярности вследствие термического окисления (таблица 2). Значительный рост $W_{\text{ад}}$ отмечен для сульфосодержащих ПАВ. Это может быть связано с тем, что адсорбция ПАВ в процессе смачивания на твердой поверхности полимера осуществляется не только гидрофобными фрагментами, но и в результате донорно-акцепторного взаимодействия функциональных групп.

Существует возможность управления процессом смачивания поверхности полимеров при использовании смесей ПАВ. Мы разработали смеси ЛСН и ОЛСН, обладающие повышенной пенообразующей и смачивающей способностью. Из представленных данных (рисунок 4) видно, что наибольшей смачивающей способностью обладает смесь состава 6% ОЛСН и 3% ЛСН. Термическое окисление ПЭВД приводит к возрастанию смачивания. При этом на исходной поверхности ПЭВД смачивание в случае использования смесей ПАВ (при всех составах) выше, чем для растворов индивидуальных ПАВ.

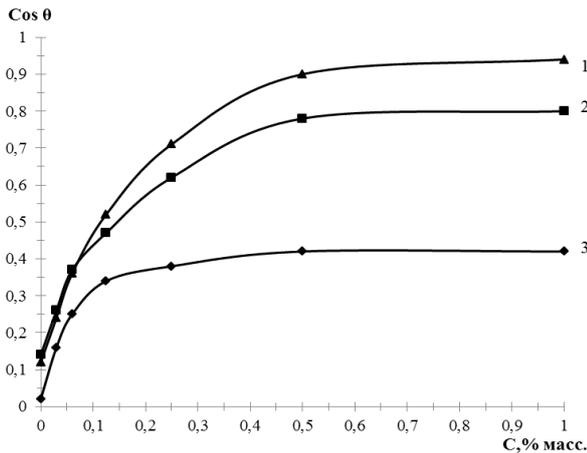


Рисунок 3 – Изотермы смачивания ПЭВД растворами лаурилсульфата натрия: 1 – ПЭВД-168, время термического окисления 1,5 часа; 2 – ПЭВД-168, время термического окисления 30 минут; 3 – исходная пленка ПЭВД-168

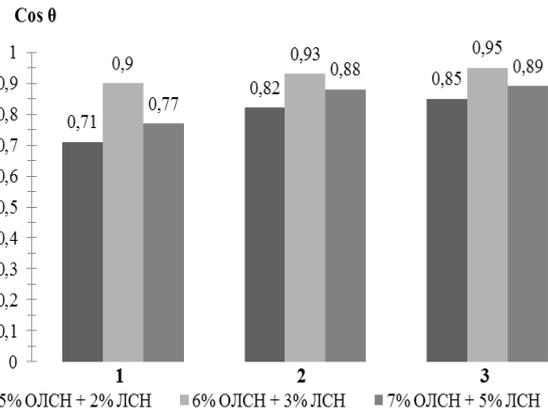


Рисунок 4 – Зависимость смачивания от концентрации смеси ПАВ различных соотношений: 1 – ПЭВД-168; 2 – ПЭВД-168, время термического окисления 30 минут; 3 – ПЭВД-168, время термического окисления 1,5 часа

Влияние облучения протонами на поверхностные энергетические характеристики полимеров

Использование ускоренных заряженных частиц в радиационных технологиях является актуальным и перспективным как с точки зрения модификации свойств материалов, так и для анализа состава и структуры их поверхности в условиях облучения. В связи с этим нами были исследованы поверхностные энергетические характеристики широко используемых полимеров – ПЭВД, ПТФЭ, сополимера тетрафторэтилена и гексафторпропилена (ФЭП), а также политрифторхлорэтилена в зависимости от дозы облучения ускоренными протонами. В таблице 3 приведены полученные данные для ПЭВД и ПТФЭ.

Из данных таблицы 3 видно, что облучение протонами существенно увеличивает полярность поверхности, по-видимому, за счет появления функциональных групп в поверхностном слое, что проявляется в увеличении величины γ_s^{ab} более чем в 4 раза. Возможно, данный факт обусловлен протеканием окислительных и деструкционных процессов в ходе бомбардировки протонами, что подтверждается данными МНПВО-спектроскопии. В спектре облученных образцов также появляется доступный для идентификации пик в области $1700\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ колебаний карбонильной группы. Об изменениях в ПЭВД под действием облучения свидетельствуют и данные определения спектров комбинационного рассеяния (КР). Установлено, что на КР спектрах облученного ПЭВД регистрируются полосы поглощения, характерные для ненасыщенных и пероксидных связей. Можно предположить, что на поверхности во время бомбардировки протонами происходит

дегидрирование с образованием двойных связей, а также окисление радикалов с образованием пероксидных групп.

Таблица 3 – Поверхностные энергетические характеристики образцов ПТФЭ и ПЭВД, облученных ускоренными протонами дозой 10^{15} и $2 \cdot 10^{15}$ протон/см²

№ п/п	Энергия протона, МэВ	Доза облучения $\cdot 10^{-15}$, протон/см ²	γ_s^d , мН/м	γ_s^{ab} , мН/м	γ_s , мН/м	$x^p \cdot 10^2$
1	ПТФЭ	0	18,10	0,10	18,20	0,50
2	1	1	18,00	0,70	18,70	3,60
3	2	1	19,80	1,20	20,00	4,30
4	4	1	20,30	5,20	25,50	5,70
5	1	2	18,30	0,80	19,10	11,90
6	2	2	19,90	2,70	22,60	20,40
7	4	2	13,80	0,80	14,60	5,20
8	ПЭВД	0	27,90	2,90	30,80	9,40
9	1	1	26,20	12,10	38,30	31,60
10	2	1	25,80	15,70	41,50	37,80
11	4	1	26,10	12,90	39,00	33,10

Химический состав поверхности ПЭВД до и после облучения протонами был исследован методом РФЭС. Показано, что в облученном полимере заметно повышается доля кислорода (до 10,35%). Расчетные данные о количестве ускоренных протонов, проникающих в толщину образца, показали, что с повышением энергий протонов в ряду 1, 2 и 4 МэВ максимальная глубина проникновения протонов достигает соответственно 2,5; 7,7 и 25,4 нм. Сравнительный анализ ТГА и ДСК кривых ПЭВД и его облученного аналога демонстрирует, что облучение ускоренными протонами снижает термическую устойчивость пленки и на ней образуются кристаллические структуры с меньшей температурой плавления.

Исследовано влияние облучения протонами на поверхностные энергетические свойства ПТФЭ (таблица 3). Необлученная поверхность ПТФЭ, характеризуется очень низкими значениями СПЭ и γ_s^{ab} , что свидетельствует о практически полном отсутствии полярных групп в поверхностном слое. Облучение протонами существенно увеличивает x^p за счет появления функциональных групп в поверхностном слое, что проявляется в увеличении величины γ_s^{ab} более чем в 50 раз при облучении ПТФЭ протонами 4 МэВ дозой $1 \cdot 10^{15}$ протон/см². Окислительная пострадиационная функционализация поверхности ПТФЭ происходит в результате реакции стабилизированных

радикалов, образующихся на поверхности бомбардированного ПТФЭ с кислородом. Это может привести к образованию гидроксильных, карбонильных и карбоксильных групп. Подобная функционализация сказывается на существенном повышении кислотно-основной составляющей, полной СПЭ полимера, и его полярности.

Данные о химическом составе поверхности ПТФЭ до и после облучения протонами, полученные при обработке РФЭ-спектров, показывают, что в облученном полимере на 25,53% снижается содержание фтора, и на 6% повышается доля кислорода. Ранее было установлено, что зависимость доли кристаллической фазы ПТФЭ от энергии бомбардирующих МэВ протонов имеет экстремальный характер. По мере повышения энергий протонов до 1–2 МэВ кристалличность бомбардируемой поверхности ПТФЭ растет, а затем при облучении протонами 4 МэВ она резко снижается. Таким образом, после облучения ПТФЭ протонами с энергией 4 МэВ топологическая структура полимера становится полностью аморфной. Эти результаты, а также рассмотренное выше уменьшение поверхностных энергетических характеристик и полярности поверхности, а особенно значительное снижение дисперсионной составляющей СПЭ свидетельствует о разупорядочении и разрыхлении поверхностного слоя в результате облучения ускоренными протонами при этих условиях.

Исследование поверхностных свойств политрифторхлорэтилена показало, что введение атома хлора в состав фторполимера увеличивает его радиационную устойчивость, что отражается в меньшем изменении СПЭ и ее кислотно-основной составляющей в результате облучения - $\Delta \gamma_s^{ab}$ равна 2,8 мН/м, в то время как для ПТФЭ она составляет 5,1.

Поверхностные энергетические характеристики образцов сополимера тетрафторэтилена и гексафторпропилена, облученных ускоренными протонами дозой 10^{15} протон/см², показывают, что в результате облучения значение γ_s^{ab} увеличивается от 3,1 до 14,8 мН/м, существенно возрастает и полярность поверхности.

Влияние гамма-облучения на поверхностные энергетические характеристики и смачивание полимеров

Исследованы поверхностные свойства ПЭВД-168, сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА) с различным содержанием винилацетатных группировок, политетрафторэтилена, полистирола (ПС), полипропилена (ПП) медицинского назначения и поликетона. Результаты показывают, что гамма-облучение приводит к изменению практически всех поверхностных характеристик (таблица 4). Менее всего изменяется дисперсионная составляющая СПЭ. Существенно возрастают кислотно-основная

составляющая СПЭ, полярность поверхности, растет параметр кислотности. Это, очевидно, является следствием радиационного окисления поверхности. Наибольшие изменения поверхностных характеристик отмечены для ПЭВД.

Таблица 4 – Поверхностные энергетические характеристики полимеров облученных гамма-лучами

Доза облучения, Мрад	γ_s^{ab} , мН/м	γ_s^d , мН/м	γ_s , мН/м	$x^P \cdot 10^2$	D, (мН/м) ^{0,5}
СЭВА115	6,49	29,15	35,64	18,00	1,67
70 Мрад	7,07	31,29	38,36	18,00	3,67
150 Мрад	13,07	29,19	42,26	31,00	4,20
СЭВА113	5,59	30,16	35,75	16,00	-0,17
70 Мрад	6,81	28,43	35,24	19,00	2,89
150 Мрад	6,44	31,98	38,42	17,00	3,18
ПЭВД-168	3,61	29,84	33,45	11,00	-0,33
70 Мрад	8,60	30,96	39,56	22,00	1,12
150 Мрад	10,32	33,19	43,51	24,00	4,74
ПС	3,50	38,24	41,74	8,00	2,56
70 Мрад	6,23	36,48	42,71	15,00	3,39
150 Мрад	6,08	36,39	42,47	14,00	3,85
Полипропилен РР Н030 GP3	2,44	26,75	29,19	8,00	0,56
3 Мрад	3,82	27,99	31,81	12,00	1,08
6 Мрад	6,99	28,82	35,82	20,00	2,22
Полипропилен РР Н250 GP3	3,29	25,05	28,35	12,00	-0,80
3 Мрад	4,06	26,43	30,50	13,00	-1,04
6 Мрад	5,67	27,70	33,37	20,00	-0,73
ПТФЭ (Ф4)	0,09	18,20	18,30	0,50	-0,80
4 Мрад	0,37	18,30	18,67	2,00	-0,10
40 Мрад	1,84	16,28	18,12	10,00	0,90
Поликетон	6,74	32,42	39,16	17,00	2,48
70 Мрад	14,05	28,27	42,32	33,20	3,30
150 Мрад	28,18	25,10	53,28	52,90	4,58

Определение поверхностных энергетических характеристик полипропилена для медицинского назначения, который подвергается стерилизации гамма-излучением, показало, что воздействие гамма-излучения приводит к увеличению СПЭ. Зависимость показателя текучести расплава ПП от дозы облучения имеет экстремальный характер.

Как видно из таблицы 4, ПП марки H250 имеет более полярную поверхность. Установлено, что присутствие стабилизатора в ПП оказывает влияние на величину параметра кислотности и природу функциональных групп в поверхностном слое облученного ПП. Установлены пределы допустимого изменения поверхностных свойств.

Нами также были исследованы поверхностные энергетические характеристики различных образцов ПТФЭ в зависимости от дозы гамма-облучения в атмосфере воздуха и в вакууме. В качестве объектов исследования были использованы пленки ПТФЭ, полученные разными способами и листовой фторпласт Ф4. Получен и проанализирован большой объем данных. Показано, что облучение в кислороде воздуха для большинства образцов приводит к существенному увеличению полярности поверхности, преимущественно обусловленному возрастанием кислотно-основной составляющей СПЭ и зависящему от предыстории образца. Для образцов Ф4 при относительно небольших величинах γ_s^{ab} полярность поверхности при облучении дозой 40 Мрад возрастает в 20 раз (таблица 4). При облучении в вакууме изменения поверхностных характеристик незначительны.

Изучена возможность вторичного использования отходов ПЭВД, диспергированных после гамма-облучения. Для образцов, полученных из порошкообразного ПЭВД марки 15803-020 и из диспергированного облученного ПЭВД, был определен весь комплекс поверхностных свойств. Характер изменения СПЭ и ее составляющих аналогичен ранее рассмотренному, вместе с тем, изменение поверхностных энергетических характеристик не столь велико, что указывает на перспективу применения облучения для вторичного использования полимеров.

Проанализировано влияние гамма-облучения ПЭВД и ПТФЭ на смачивание их водными растворами анионного ПАВ – ЛСН и модификацию поверхности нанесением адсорбционных слоев ПАВ. Результаты показывают, что влияние гамма-облучения ярче проявляется при исследовании смачивания исходного и облученного ПЭВД (рисунок 5). Величина $\text{Cos } \theta$ при облучении 70 Мрад возрастает в 1,9 раз, а при облучении 150 Мрад в 2,3 раза. Очевидно, гамма-излучение существенно меняет природу поверхностного слоя. По-видимому, имеет место как гидрофобное взаимодействие углеводородных радикалов ПАВ с неполярной поверхностью (ПТФЭ, необлученный ПЭВД), так и донорно-акцепторное связывание сульфо-группы с полярными группами в поверхностном слое (облученный ПЭВД).

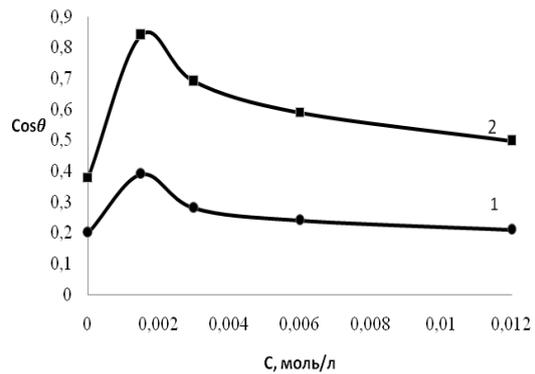
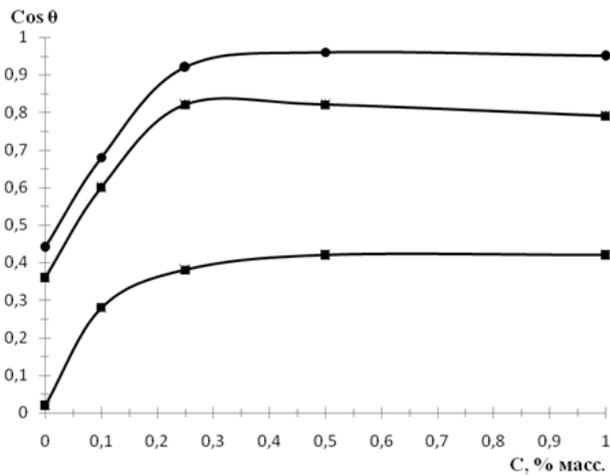


Рисунок 5 – Изотермы смачивания поверхности ПЭВД-168 водными растворами лаурилсульфата натрия: 1 – ПЭВД, облученный 150 Мрад; 2 – ПЭВД, облученный 70 Мрад, 3 – необлученный ПЭВД

Рисунок 6 – Изотермы смачивания водой поверхности исходного ПЭВД (1) и облученного гамма-лучами дозой 70 Мрад (2), модифицированного лаурилсульфатом натрия

В таблице 5 представлены результаты расчета работы адгезии растворов ПАВ к поверхностям полимеров.

Таблица 5 – Работа адгезии растворов лаурилсульфата натрия к поверхности необлученных и облученных полимеров

Полимер C, %	$W_{ад}$, мН/м					
	ПТФЭ необлуч.	ПТФЭ, облуч. 4 Мрад	ПТФЭ, облуч. 40 Мрад	ПЭВД необлуч.	ПЭВД, облуч. 70 Мрад	ПЭВД, облуч. 150 Мрад
0,125	61,32	61,80	64,80	65,73	82,16	92,4
0,25	59,05	63,92	67,26	62,00	81,77	86,4
0,50	50,93	59,24	60,96	51,66	70,07	84,3
1,00	51,24	55,55	58,19	48,62	61,29	84,3

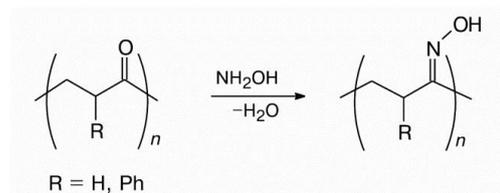
Работа адгезии ПАВ к поверхности облученного ПЭВД существенно выше, чем к поверхности необлученного полимера, и увеличивается с возрастанием дозы облучения. Очевидно и то, что она выше по сравнению с аналогичными значениями для ПТФЭ.

Нами было исследовано модифицирование поверхности ПЭВД формированием адсорбционных нанослоев ЛСН на исходной и облученной поверхности. Данные смачивания модифицированной поверхности водой показаны на рисунке 6. Результаты расчета степени гидрофилизации

поверхности по уравнению Кассье-Бакстера показывают, что она зависит от концентрации ПАВ и от гамма-облучения. На облученной поверхности ПЭВД степень гидрофиллизации в точке максимума почти в 2 раза выше, чем на необлученной. Это свидетельствует о возможности направленного регулирования смачивания и степени гидрофильности поверхности полимеров посредством гамма-облучения.

Поверхностные свойства некоторых функциональных сополимеров

Перспективным направлением создания полимеров с функциональными группами в поверхностном слое является введение полярных сомономеров в основную цепь полимера. К таким сополимерам относятся поликетоны и их производные – полиоксимы, получение которых представлено на схеме ниже. В данной работе мы представляем результаты определения СПЭ и ее компонентов для новых полимеров, полученных в лаборатории ИПХФ РАН – чередующихся полиоксимов:



Поверхностные свойства полиоксимов исследованы в зависимости от молекулярной массы полимеров и природы растворителя, из которого отливались пленки. В качестве растворителей использовались диметилацетамид, диметилсульфооксид, пиридин. Данные таблицы 6 свидетельствуют о высокой СПЭ и полярности поверхности полиоксимов. Установлено, что природа растворителя существенно влияет на поверхностные свойства. Наибольшей полярностью характеризуются пленки, полученные из пиридина.

Таблица 6 – Поверхностные энергетические характеристики образцов пленок полиоксима с $M_n=8100$, полученных из разных растворителей

Поверхностные энергетические характеристики	Растворитель		
	ДМА	ДМСО	Пиридин
γ_s^d , мН/м	40,90	42,70	37,29
γ_s^{ab} , мН/м	16,50	21,95	29,02
γ_s , мН/м	57,49	64,65	66,31
$x^p \cdot 10^2$	29,00	34,00	44,00
D	1,251	1,732	5,152

Спектры МНПВО не показали наличия остаточного растворителя в пленках. Очевидно, взаимодействие полиоксимов с растворителями различной основности оказывает влияние на упаковку макромолекул в поверхностном слое. Установлено, что с увеличением молекулярной массы полиоксимов СПЭ и полярность поверхности уменьшаются (рисунок 7). Возможно, это связано с установленным ранее уменьшением степени кристалличности, а также с тем, что макромолекулы, обладающие меньшей молекулярной массой, имеют большую конформационную свободу в поверхностном слое.

Для термоокисленных образцов полиоксима характерны более высокие значения кислотно-основной составляющей СПЭ, полярности поверхности и параметра кислотности.

В данной работе мы также определили СПЭ и другие поверхностные характеристики образцов поликетона – тройного сополимера этилена, пропилена и оксида углерода марки Carilon D26HM100, в том числе и модифицированного оксимированием поверхности. Анализ полученных данных показывает, что тройной сополимер имеет меньшую величину СПЭ, чем чередующийся полиоксим. Оксимирование сополимера приводит к уменьшению γ_s^{ab} и полярности поверхности. Гамма-облучение (таблица 4) приводит к существенному изменению поверхностных энергетических характеристик поликетона. Кисотно-основная составляющая СПЭ γ_s^{ab} после облучения возрастает в 4 раза, полярность поверхности возрастает в 3 раза. Для этого полимера при облучении уменьшается и дисперсионная составляющая γ_s^d , что, возможно, указывает на разрыхление и аморфизацию поверхностного слоя.

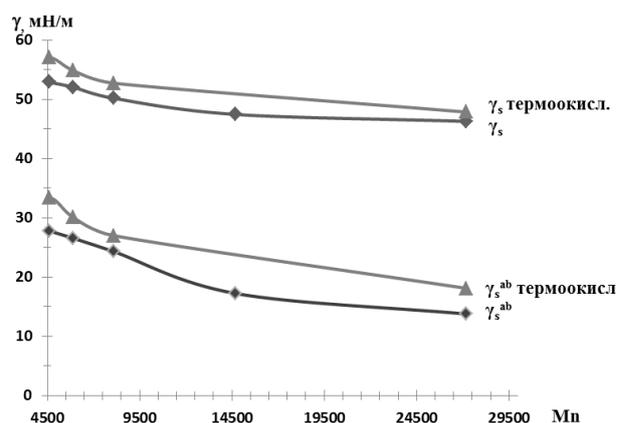


Рисунок 7 – Зависимость полной свободной поверхностной энергии и ее кислотно-основной составляющей от молекулярной массы полиоксима и термического окисления

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что адгезионное взаимодействие растворов ПАВ с поверхностью полимеров и смачивающая способность возрастают с увеличением свободной поверхностной энергии и полярности поверхности. Появление функциональных протондонорных групп в поверхностном слое полиэтилена в результате радиационного и термического окисления усиливает смачивающее действие сульфосодержащих анионных ПАВ.

2. Показана эффективность смесей анионных ПАВ - лаурилсульфата натрия и оксиэтилированного лаурилсульфата натрия как смачивателей и

пенообразующих агентов. Найдены оптимальные составы смесей. Отмечено высокое смачивающее действие децил глюкозида.

3. Выявлено, что облучение полимеров в широком диапазоне свободной поверхностной энергии протонами и γ -лучами приводит к увеличению всех поверхностных энергетических характеристик и зависит от энергии протонов и дозы облучения. Уменьшение степени кристалличности и показателя текучести расплава при высоких дозах облучения отражается в уменьшении дисперсионной составляющей свободной поверхностной энергии.

4. Установлено, что облучение полиэтилена протонами в присутствии кислорода воздуха приводит к более выраженным изменениям свободной поверхностной энергии, ее кислотно-основной составляющей и полярности поверхности по сравнению с гамма-облучением. При облучении в вакууме поверхностные энергетические характеристики практически не изменяются.

5. Модификация поверхности полиэтилена нанесением адсорбционных слоев лаурилсульфата натрия показала, что облучение приводит к существенной гидрофиллизации поверхности.

6. На основании определения поверхностных энергетических характеристик пленок полиоксимов, установлено, что они обладают высокой полярностью поверхности, которая уменьшается с ростом молекулярной массы и зависит от природы растворителя.

Результаты исследований, описанные в настоящей работе, могут быть применены для направленного регулирования коллоидно-химических процессов с участием полимеров и поверхностно-активных веществ – смачивания полимеров, их степени гидрофильности, свободной поверхностной энергии и ее компонентов, полярности поверхности, очищающего и моющего действия. Выявленные закономерности необходимо учитывать при производстве средств с композициями ПАВ, их использовании и хранении.

Данные о поверхностных свойствах облученных и функциональных полимеров могут быть использованы для прогнозирования прочности адгезионных соединений, модификации полимеров, установления пределов применения ионизирующего излучения для придания полимерам новых качеств, в том числе для выявления оптимальных условий обработки изделий медицинского назначения и рециклинга полимеров.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

В рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Богданова, С. А. Смачивающая и пенообразующая способность композиций поверхностно-активных веществ / С.А. Богданова, И.Ф.

Шаймухаметова // Вестник технологического университета. – 2015. – Т.18. – №4. – С. 24-27.

2. Аллаяров, С. Р. Влияние ускоренных протонов на молекулярно - топологическое строение и поверхностные свойства сополимера тетрафторэтилена и гексафторпропилена / С.Р. Аллаяров, Ю.А. Ольхов, И.Ф. Шаймухаметова, С.А. Богданова, Г.П. Белов, Д.А. Диксон // Химия высоких энергий. – 2016. – Т.50. – №5.– С. 358-363.

3. Аллаяров, С. Р. Влияние ускоренных протонов на поверхностные свойства полиэтилена / С.Р. Аллаяров, И.Ф. Шаймухаметова, С.А. Богданова, Г.П. Белов, О.Н. Голодков, Д.А. Диксон // Химия высоких энергий. – 2018. – Т.52. – №4. – С. 273-281.

4. Шаймухаметова, И. Ф. Поверхностные энергетические характеристики политетрафторэтилена, бомбардированного МэВ протонами / И.Ф. Шаймухаметова, С.Р. Аллаяров, С.А. Богданова, Г.П. Белов, К.Д. Семавин, С.В. Демидов, Д.А. Диксон // Химия высоких энергий. – 2018. – Т.52. – №5. – С. 392-398.

5. Аллаяров, С. Р. Элементный анализ политрифторхлорэтилена, бомбардированного ускоренными МэВ протонами и состав газообразных продуктов / С.Р. Аллаяров, Д.А. Диксон, У.Ю. Аллаярова, Е.Н. Климанова, И.Ф. Шаймухаметова, С.А. Богданова // Химия высоких энергий. – 2020. – Т.54. – №4. – С. 1-9.

В других изданиях:

1. Богданова, С. А. Влияние полярности поверхности полимеров на их смачивание водными растворами ПАВ / С.А. Богданова, И.Ф. Шаймухаметова, В.П. Барабанов // В кн.: ПАВ 2015 III Всероссийский симпозиум (с международным участием) по поверхностно-активным веществам. Тезисы докладов. – Санкт-Петербург, 2015. – С. 66-67.

2. Богданова, С. А. Функционализация полимерных материалов амфифильными соединениями / С.А. Богданова, А.О. Эбель, Н.В. Саутина, И.Ф. Шаймухаметова, В.П. Барабанов // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов в 5 томах. Т.2а Химия и технология материалов, включая наноматериалы. – Екатеринбург, 2016. – С. 199.

3. Шаймухаметова, И. Ф. Поверхностные энергетические характеристики полиоксимов / И.Ф. Шаймухаметова, О.Н. Голодков, С.А. Богданова, Г.П. Белов // Материалы IX Международной научно-практической конференции «Современное состояние и перспективы инновационного развития нефтехимии». – Нижнекамск, 2016. – С. 117.

4. Шаймухаметова И. Ф. Пути функционализации поверхности полимерных пленок / И.Ф. Шаймухаметова, С.А. Богданова, Г.П. Белов, С.Р. Аллаяров, О.Н. Голодков // Сборник тезисов седьмой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2017». – Москва, 2017. – С. 732.
5. Shaimukhametova, I. F. Surface free energy of new functional polymers / I.F. Shaimukhametova, S.A. Bogdanova, G.P. Belov, O.N. Golodkov, S.R. Allayarov // Book of Abstracts of the V International Conference on Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics. – 2018, Saint Petersburg. – P. 89-90.
6. Shaimukhametova, I. F. Functionalization of polymer surface by proton irradiation / I.F. Shaimukhametova, S.A. Bogdanova, S.R. Allayarov, G.P. Belov, D.A. Dixon // Book of Abstracts XVIth International Conference Surface Forces. – 2018, Kazan. – P. 54.
7. Шаймухаметова И. Ф., Богданова С. А., Аллаяров С. Р. Модификация поверхностных свойств политетрафторэтилена облучением ускоренными частицами // И.Ф. Шаймухаметова, С.А. Богданова, С.Р. Аллаяров // XXII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов. – Нижний Новгород, 2019. - С. 209.
8. Шаймухаметова, И. Ф. Модификация поверхностных свойств полимеров в результате физических воздействий / И.Ф. Шаймухаметова, С.А. Богданова, Г.П. Белов, О.Н. Голодков, С.Р. Аллаяров // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии в 6 томах. Том 2А: тез.докл. – Санкт-Петербург, 2019. – С. 417.
9. Шаймухаметова, И. Ф. Влияние гамма-облучения на поверхностные свойства и смачивание полимеров / И.Ф. Шаймухаметова, С.А. Богданова, С.Р. Аллаяров, О.Н. Голодков // Сборник трудов Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах». – Казань, 2020. – С. 71.
10. Шаймухаметова, И. Ф. Функционализация поверхности полимеров в результате воздействия гамма-излучения ^{60}Co и образования нанослоев с амфифильными соединениями / И.Ф. Шаймухаметова, С.А. Богданова, С.Р. Аллаяров // В сборнике материалов Международной научно-практической конференции «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2020». – Севастополь, 2020. – С. 616.