

УДК 541(64+15)

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ И ГИДРОФОБНЫЕ СВОЙСТВА ТЕЛОМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ СТЕКЛОТКАНИ

© 2023 г. Г. А. Кичигина^а, *, П. П. Куш^а, Д. П. Кирюхин^а, Е. Н. Кабачков^а, Ю. М. Шульга^а

^а ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*E-mail: kga@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 04.05.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 19.05.2023 г.

Покрытия алюмоборосиликатной ткани были получены путем осаждения из растворов радиационно-синтезированных теломеров тетрафторэтилена. Полученные покрытия охарактеризованы методом ИК-спектроскопии. Методом “сидячей” капли установлено, что поверхность покрытий является гидрофобной с углами смачивания водой 140°. Проведены ИК-спектроскопические исследования влияния гамма-излучения на молекулярную структуру покрытий. Показано, что в результате облучения исследуемых образцов на воздухе происходит образование СООН-концевых групп, что ухудшает гидрофобность образцов. Облучение в вакууме не влияет на гидрофобные свойства теломерных покрытий.

Ключевые слова: гамма-излучение, теломеры тетрафторэтилена, гидрофобность, алюмоборосиликатная стеклоткань, ИК-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0023119323050042, EDN: MVCSCB

Гидрофобные фторопластовые ленточки, представляющие из себя стеклоткань, пропитанную суспензией порошков фторопласта 4Д или тефлона, обладают уникальными комплексными свойствами, объединяющими в себе преимущества тефлонового полотна и стеклоткани. Благодаря полученным свойствам тефлоновая ленточка применяется в различных областях промышленности, в том числе в экстремальных условиях [1]. В связи с этим актуален вопрос о влиянии радиации на гидрофобные свойства покрытия стеклоткани. Радиационной стойкости политетрафторэтилена (ПТФЭ) посвящено большое количество работ и показано, что использование ПТФЭ и композитов на его основе в изделиях специальной техники, работающих в условиях воздействия радиации, ограничено его чрезвычайно низкой радиационной стойкостью [2–5]. Под действием радиации уже при относительно низких поглощенных дозах наблюдается деградация и значительное снижение механической прочности ПТФЭ, а также изменение структуры полимера [4, 5].

В работах [6–11] в качестве гидрофобизаторов для получения фторсодержащих гидрофобных покрытий различных материалов использованы растворы радиационно-синтезированных теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ) в растворителях с

общей формулой $R_1(C_2F_4)_nR_2$, где R_1 и R_2 – фрагменты молекул растворителя, n – длина цепи. Получены покрытия различных материалов из теломеров с высокой степенью гидрофобности, краевые углы смачивания достигают 140°. Содержание фторполимера в гидрофобном материале не превышает 5–10 мас. %. Концевые группы теломеров ТФЭ, содержащие такие элементы как кислород и водород, снижают гидрофобность теломера, особенно при их высокой концентрации, т.е. при малой длине цепи. При получении гидрофобных покрытий различных материалов с использованием ряда теломеров ТФЭ было показано, что значение краевого угла смачивания существенно зависит от состава концевых групп теломера, минимальные краевые углы наблюдаются при использовании теломеров ТФЭ с гидроксильными концевыми группами.

Цель данной работы – изучение влияния гамма-излучения на гидрофобные свойства и молекулярную структуру фторсодержащих покрытий стеклоткани, полученных из растворов теломеров ТФЭ, радиационно-синтезированных в различных растворителях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для нанесения покрытий применялись радиационно-синтезированные теломеры тетрафтор-

этилена в ацетоне, пентафторхлорбензоле и смеси растворителей трифтортрихлорэтан + аммиак, трифтортрихлорэтан + этанол. Для их синтеза использованы тетрафторэтилен (C_2F_4 , ТФЭ), трифтортрихлорэтан ($C_2F_3Cl_3$, фреон 113) производства ООО “Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината”, ацетон (C_3H_6O), пентафторхлорбензол (C_6F_5Cl , ПФХБ), этанол (C_2H_5OH) и газообразный аммиак (NH_3). Газообразный ТФЭ, содержащий 0.02% примесей, и растворители (марка ХЧ) специальной очистке не подвергались. Радиационная теломеризация проводилась в запаянных стеклянных ампулах. Образцы готовились по стандартной методике: в стеклянную ампулу (объем ~ 50 мл) помещали определенное количество растворителя, освобождали от растворенного воздуха и при 77К намораживали необходимое количество ТФЭ, ампулу запаивали. В опытах с добавлением аммиака намораживался аммиак и ТФЭ. Систему перемешивали при комнатной температуре и подвергали облучению γ -лучами ^{60}Co на УНУ “Гамматок-100”, мощность дозы облучения 3.2 Гр/с. Исходная концентрация ТФЭ в растворе ацетона составляла ~ 1.0 моль/л, ПФХБ — 0.6 моль/л, в смесях фреона 113 с этанолом и аммиаком — 0.45 моль/л. Концентрация этанола в смеси — 0.08 моль/л, аммиака — 0.17 моль/л. Концентрацию полученных растворов теломеров определяли гравиметрически после удаления растворителя из реакционной смеси. Ошибка измерений не превышала $\pm 0.5\%$.

В качестве образцов стеклоткани использовали стандартную алюмоборосиликатную стеклоткань с простейшим тканым переплетением (размер волокон и межволоконных полостей стеклоткани составляет ~ 10 мкм), размером 5×5 см. Стеклоткань была подвергнута стандартной обработке: прогрета при $450\text{--}470^\circ C$ для удаления технического замасливателя, отмыта водным раствором аммиака и высушена при $120^\circ C$. Нанесение растворов теломеров на образцы стеклоткани проводилось методом пропитки. Обработка образцов включала следующие операции: погружение образца в раствор теломера (30–40 с), сушка при $40^\circ C$ (20–40 мин) и прогрев при $150^\circ C$ (20 мин). Образцы с покрытием из теломеров ТФЭ/ПФХБ прогревались 20 мин при $200^\circ C$. Концентрация пропиточных растворов $\sim 2.0\text{--}4.0$ мас. %. Количество теломера, нанесенного на образец, контролировали гравиметрически. Содержание фторполимера в образцах с различными теломерами составляло $\sim 5\text{--}10\%$.

ИК спектры нарушенного полного внутреннего отражения (ИК НПВО) образцов стеклоткани регистрировали при комнатной температуре в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ на ИК–Фурье-спектрометре “Perkin Elmer Spectrum Two” с приставкой НПВО.

Для измерения угла смачивания θ поверхности водой проводился анализ контура сидящей капли на приборе OCA 20 (Data Physics Instruments GmbH, Фильдерштадт, Германия) при комнатной температуре. Результаты обрабатывались по методу Юнга-Лапласа с учетом физических свойств сидящей капли и криволинейной поверхности границы раздела жидкости в программном обеспечении модуля SCA 20 Data Physics Instruments.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе работы было изучено влияние γ -излучения на спектральные характеристики использованной алюмоборосиликатной стеклоткани, прошедшей предварительную обработку, описанную в методической части. В целом спектры необлученной и облученной ткани (рис. 1, кривые 1 и 2) идентичны, частоты колебаний всех основных полос поглощения сохраняются. Полосы поглощения малой интенсивности в высокочастотной области $2800\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, вероятно, связаны с наличием остатков производственного замасливателя, который не полностью удален при предварительной обработке. Облучение стеклоткани дозой 600 кГр приводит к уменьшению относительной интенсивности полос 2921 и 2852 см^{-1} приблизительно на 10 и 20% соответственно. Интенсивность полос в области $500\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ не меняется, т.е. влияние гамма-облучения на стеклоткань сводится к незначительному удалению следов замасливателя.

На рис. 2 приведены ИК-спектры необлученной и облученной стеклоткани с покрытием из теломеров ТФЭ/ацетон. ИК-спектры ПТФЭ и теломеров ТФЭ в ацетоне достаточно хорошо изучены [12], в целом они идентичны. В спектрах теломеров, помимо основных полос поглощения, присущих ПТФЭ, наблюдаются полосы поглощения концевых групп, являющихся фрагментами молекул ацетона. Наиболее интенсивные полосы валентных колебаний C–F тетрафторэтиленовой цепи регистрируются в области $1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, а деформационных в области $500\text{--}700\text{ см}^{-1}$. Положение и относительная интенсивность основных полос поглощения (C–F) не меняется с изменением дозы облучения, т.е. облучение дозой до 600 кГр не оказывает влияния на спектральные характеристики полимерной цепи. Наиболее интенсивные полосы поглощения концевых групп, состоящих из фрагментов молекулы ацетона, регистрируются при 1729 см^{-1} (C=O) и 1370 см^{-1} (CH_3) (рис. 2, вставка а). Эти полосы незначительно отличаются по частоте от полос поглощения в чистом ацетоне, поскольку фрагменты молекул ацетона входят в состав теломера. С увеличением дозы гамма-облучения интенсивность этих полос поглощения падает (кривые 1–6, рис. 2а). Это означает, что наблюдается уменьшение количества концевых ацетоновых групп. На рис. 3а приведена зависи-

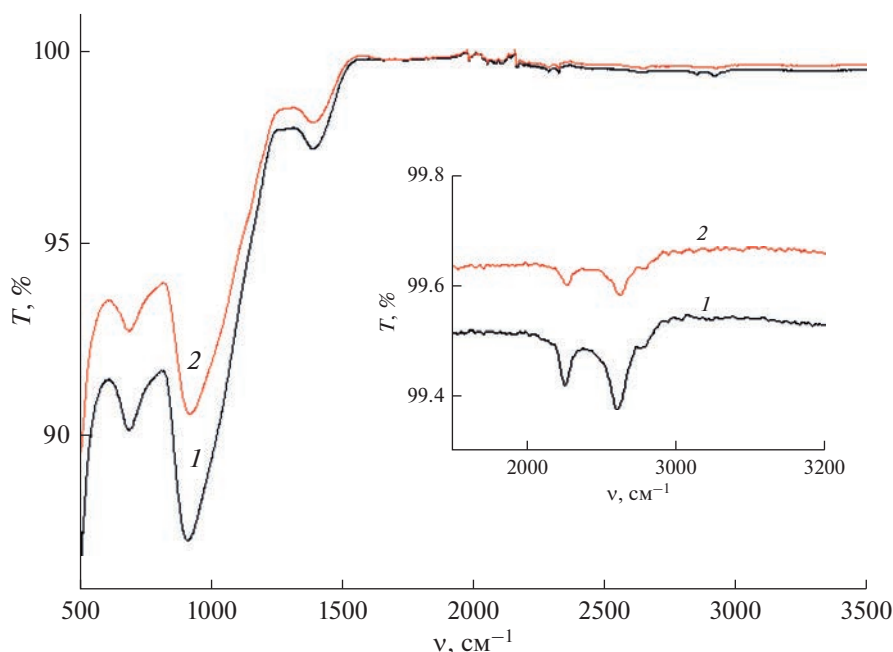


Рис. 1. ИК-спектры исходной (1) и облученной (2) стеклоткани. Доза γ -облучения 600 кГр.

мость относительной интенсивности полос 1729 (кривая 1) и 1370 см^{-1} (кривая 2) от дозы облучения. В качестве полос сравнения взяты полосы поглощения стеклоткани 718 и 1402 см^{-1} , интенсивность которых не меняется в процессе облучения (рис. 1). Однако в спектре облученных покрытий помимо уменьшения интенсивности ацетоновых полос наблюдается появление новой полосы с частотой 1779 см^{-1} (кривые 2–6, рис. 2а). Причем, очевидно, что ее интенсивность растет с увеличением дозы облучения (рис. 3б). В литературе неоднократно отмечалось появление новых полос поглощения в ИК-спектрах облученного ПТФЭ [13–15]. Анализ имеющихся литературных данных позволяет сделать, по крайней мере, два предположения относительно появления этой полосы. С одной стороны, в ИК-спектрах облученного ПТФЭ появляется полоса в области 1780 см^{-1} , которая, согласно квантово-химическим расчетам в спектрах цепочечных молекул C_nF_{2n} , характеризует колебания концевых групп $-\text{CF}=\text{CF}_2$, образующихся в результате радиолитического распада [16]. С другой стороны, есть данные, что при облучении на воздухе, в присутствии кислорода и паров воды, происходит образование концевых групп COOH [17]. Сделанное отнесение подтверждается результатами квантово-химических расчетов модельных молекул $\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{O}$ и исследованиями, проведенными в работе [18].

В нашем случае наличие полосы 1779 см^{-1} вызывает естественный вопрос о ее природе и влиянии на нее концевых групп теломеров. Связано ли ее появление с наличием кислородсодержащих ацетоновых концевых групп? Для проясне-

ния этого вопроса были получены покрытия стеклоткани из растворов других теломеров, в частности, полученных в ПФХБ с концевыми группами C_6F_5 , Cl и смесях растворителей $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3 + \text{NH}_3$ и $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ с $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2$, Cl , NH_2 и OH -группами. Образцы стеклоткани с покрытиями из этих теломеров были облучены дозой 600 кГр, при которой интенсивность полосы 1779 см^{-1} максимальна. В ИК-спектрах всех необлученных образцов (рис. 4б–г, кривые 1) не регистрируется полоса в области 1780 см^{-1} . Облучение же всех образцов дозой 600 кГр приводит к изменениям в их спектрах и появлению полосы с частотой 1775–1779 см^{-1} (рис. 4, кривые 2).

Мы не будем останавливаться на подробном анализе ИК-спектров покрытий из теломеров в указанных растворителях. Спектры их были изучены ранее и был доказан факт вхождения фрагментов молекул растворителей в состав теломеров в качестве концевых групп [19, 20]. Отметим лишь некоторые результаты. В спектрах теломеров ТФЭ/ПФХБ наиболее характерные полосы поглощения ароматических соединений регистрируются в области 1500–1600 см^{-1} , они соответствуют валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{C}$ в бензольном кольце. В спектре теломера регистрируется полоса поглощения 1512 см^{-1} , которая соответствует этим колебаниям (рис. 4б, кривая 1). Кроме того, регистрируется менее интенсивная полоса с частотой 1003 см^{-1} , которая относится, по-видимому, к плоскостным деформационным колебаниям связей $\text{C}-\text{F}$ в бензольном кольце.

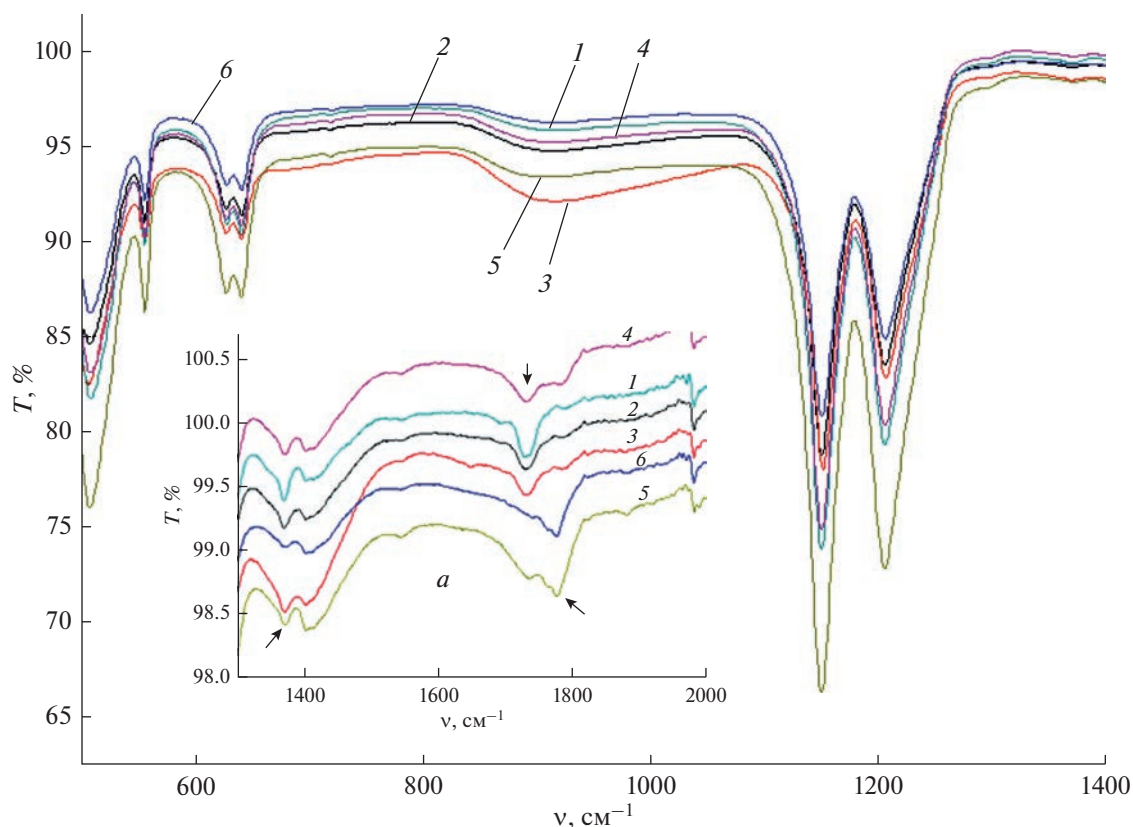


Рис. 2. ИК-спектры стеклоткани с покрытием из теломеров ТФЭ в ацетоне. 1 – необлученный образец и облученные образцы: 2 – 50, 3 – 100, 4 – 200, 5 – 400, 6 – 600 кГр. а – фрагмент спектра 1300–2000 см^{-1} в увеличенном масштабе.

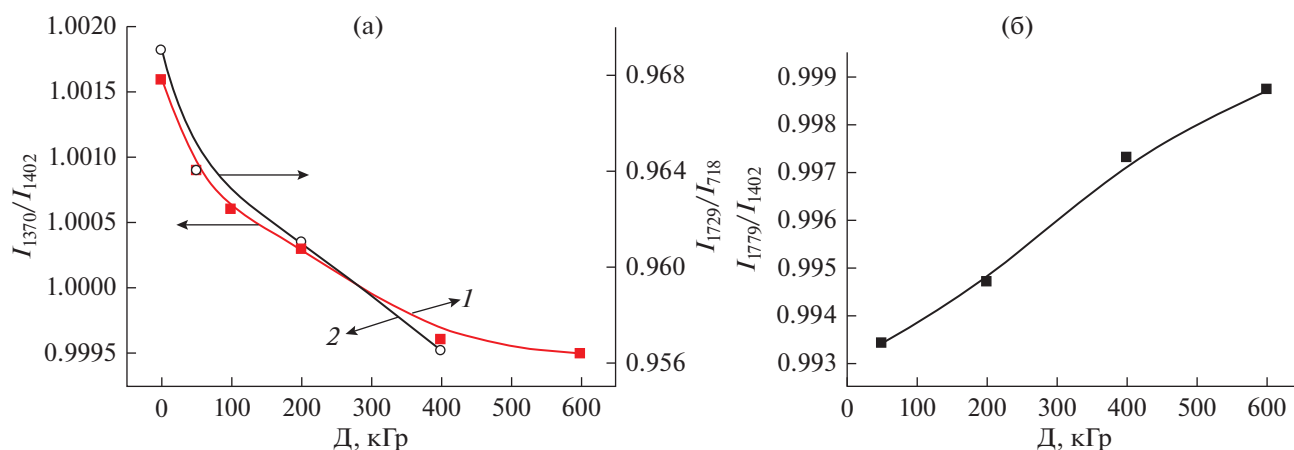


Рис. 3. Зависимости относительных интенсивностей полос поглощения 1729 см^{-1} (1), 1370 см^{-1} (2) (а) и полосы 1779 см^{-1} (б) от дозы облучения.

При облучении образца дозой 600 кГр, как и в случае теломеров ТФЭ/ацетон, интенсивность этих полос уменьшается настолько, что они практически не регистрируются (рис. 4б, кривая 2). Это означает, что наблюдается практически полное удаление концевых бензольных групп.

В ИК-спектрах теломеров ТФЭ/фреон113+аммиак регистрируются полосы поглощения концевых фреоновых и аминогрупп. Валентные коле-

бания связи N–H аминогруппы наблюдаются в области 3150 см^{-1} , а деформационные колебания регистрируются в области 1650 см^{-1} . Интенсивности этих полос существенно уменьшаются в облученном образце (рис. 4в, кривые 1 и 2). Полоса 3150 см^{-1} практически исчезает. Аналогичная картина наблюдается и в спектрах образца стеклоткани с покрытием из теломеров ТФЭ/фреон113+этанол.

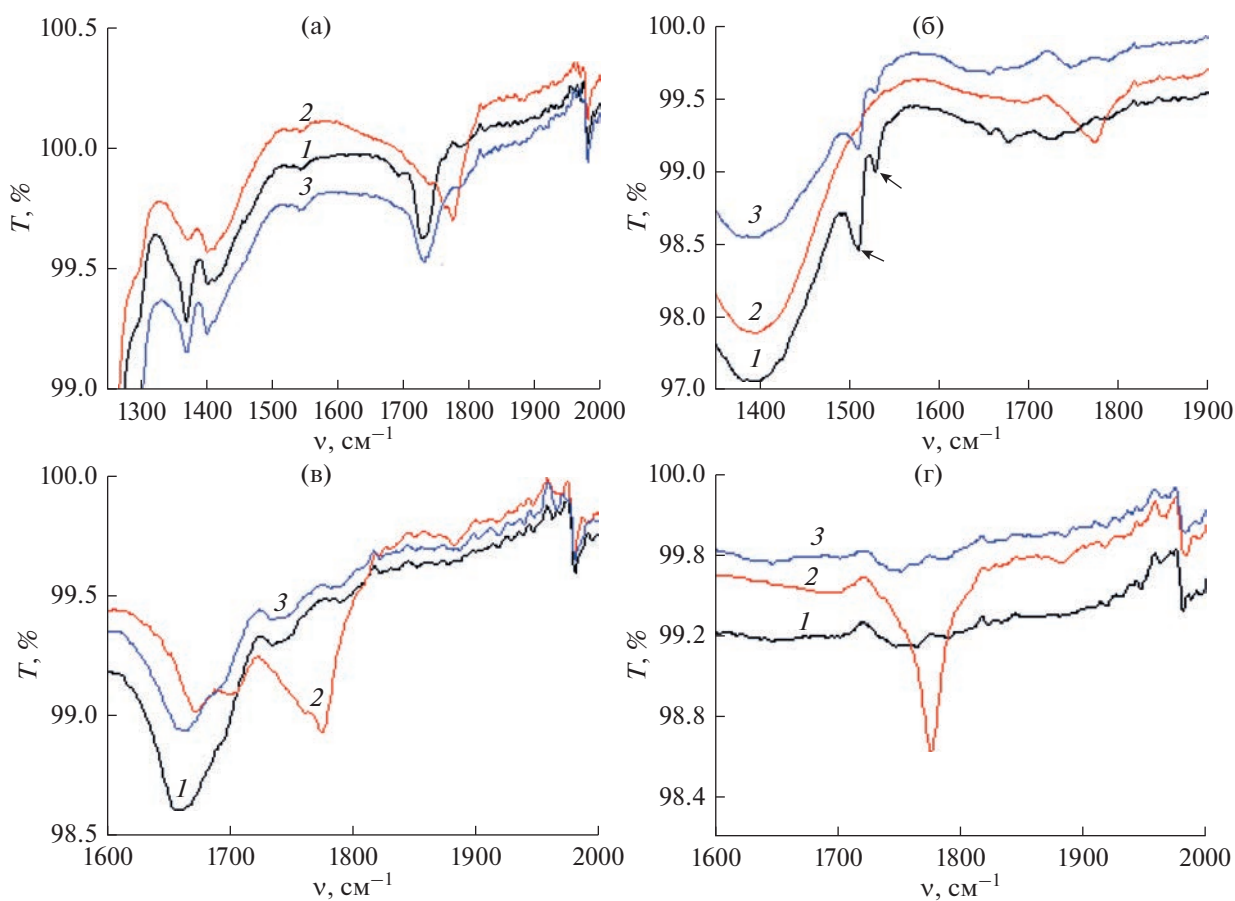


Рис. 4. ИК-спектры стеклоткани с покрытием из теломеров ТФЭ/ацетон (а), ТФЭ/ПФХБ (б), ТФЭ/фреон 113+аммиак (в), ТФЭ/фреон 113+этанол (г). Необлученный образец (1), облученный дозой 600 кГр в воздушной среде (2) и в вакууме (3).

Таким образом, анализ ИК-спектров всех образцов с различными теломерами свидетельствует о том, что под действием излучения происходит отрыв концевых групп теломеров. Кроме этого, можно заключить, что на появление полосы $\sim 1780\text{ см}^{-1}$ не оказывает влияния химический состав концевых групп (C_6F_5 , Cl , $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2$, NH_2 , OH , H , CH_3 , $\text{CH}_2\text{C}=\text{OCH}_3$) поскольку она регистрируется во всех облученных образцах, для всех теломерных покрытий.

Для выяснения природы полосы в области 1780 см^{-1} ($-\text{CF}=\text{CF}_2$ или COOH), появляющейся в результате облучения образцов в воздухе (в присутствии кислорода и паров воды), мы провели еще одно дополнительное исследование. Образцы стеклоткани со всеми теломерными покрытиями были облучены той же максимальной дозой 600 кГр в вакууме. На рис. 4 (кривые 3) приведены фрагменты ИК-спектров образцов, облученных в вакууме. Спектры 3 идентичны спектрам 1 исходных необлученных образцов, в них отсутствуют полосы в области 1780 см^{-1} , которые наблюдаются в спектрах 2. Следует отметить также, что в спек-

трах 3, наблюдается еще одна интересная деталь. Интенсивности полос ацетоновых (1729 и 1370 см^{-1}), бензольных (1512 см^{-1}) и аминогрупп (1650 и 3150 см^{-1}) уменьшаются незначительно (кривые 3, рис. 4), т.е. в отсутствии кислорода и паров воды влияние радиации на молекулярную структуру теломера, в частности, концевых групп существенно снижается. Регистрация полосы $\sim 1780\text{ см}^{-1}$ во всех образцах только при облучении в присутствии кислорода и паров воды позволяет нам предположить, что ее наличие и рост интенсивности с ростом дозы облучения могут быть связаны с появлением концевых COOH групп, как отмечалось в [17, 18].

Ранее [8, 10, 11] с использованием теломеров ТФЭ в ряде растворителей были получены гидрофобные покрытия стеклоткани. Было показано, что значение краевого угла смачивания Θ покрытий стеклоткани и их гидрофобные свойства зависят от химического состава концевых групп теломеров. Лучшие гидрофобные покрытия были получены из перфторированных теломеров и теломеров с концевыми NH_2 -группами. Минимальные

Таблица 1. Краевые углы смачивания стеклоткани с гидрофобным покрытием из теломеров ТФЭ в ацетоне

№ образца	Доза, кГр	Θ, град
1	0	140.2 ± 1.8
2	50	134.8 ± 0.9
3	100	134.5 ± 1.2
4	200	124.4 ± 1.6
5	400	112.6 ± 2.3
6	600	112.0 ± 1.7
7	600 (вакуум)	140.8 ± 4.2

краевые углы были получены при использовании теломеров, имеющих концевые ОН-группы. Таким образом, если наше предположение об образовании СООН-групп в процессе облучения верно, краевые углы смачивания облученных покрытий должны уменьшаться с дозой облучения.

Результаты измерений краевых углов смачивания, полученные в данной работе, приведены в табл. 1. При облучении образцов в воздушной среде краевые углы смачивания уменьшаются с увеличением дозы облучения (обр. №№ 2–6). Краевые углы смачивания образцов, облученных одинаковой дозой 600 кГр в вакууме и на воздухе, существенно различаются (обр. № 6 и № 7). Важно отметить, что краевые углы необлученных и облученных в вакууме образцов одинаковы, что свидетельствует об отсутствии гидроксильных групп, ухудшающих гидрофобность покрытия. Полученные результаты являются косвенным подтверждением заключения, сделанного из анализа ИК-спектров, о появлении гидроксильных групп в составе теломерного покрытия в ходе радиолитического разложения в воздухе.

Минимальные краевые углы получены на образцах № 5 и № 6, в ИК-спектрах которых интенсивность появляющейся полосы 1779 см⁻¹ максимальна (рис. 2а, кривые 5 и 6), а максимальный угол получен на образце № 7, где эта полоса отсутствует в ИК-спектре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ проведенных исследований влияния гамма-излучения на свойства гидрофобных теломерных покрытий показал, что под действием излучения в присутствии кислорода и/или паров воды происходит отрыв концевых групп теломеров, состоящих из фрагментов молекул теломеров, в которых проводился синтез. Помимо этого, происходит образование СООН-концевых групп, приводящее к ухудшению гидрофобности образцов. Облучение теломерных покрытий в вакууме приводит к незначительному уменьшению интенсивности колебаний концевых групп и не влияет на гидрофобные свойства теломерных покрытий.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по Государственному заданию Российской Федерации (номера гос. Регистрации АААА-А19-119041090087-4, АААА-А19-119061890019-5, АААА-А19-119032690060-9) с использованием УНУ “Гамматок-100” и оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <https://halopolymer.ru/>
2. Истомин Н.П., Семенов А.П. Антифрикционные свойства композиционных материалов на основе фторполимеров. М.: Наука, 1981. 460 с.
3. Радиационная стойкость органических материалов. Справочник. Под ред. В.К. Милинчука, В.И. Тупикова. М.: Энергоатомиздат, 1986. 171 с.
4. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987. 448 с.
5. Фторполимеры. Под ред. Л. Уолла. Пер. с англ. Под ред. И.Л. Кнулянца, В.А. Пономаренко. М.: Мир, 1975. 448 с.
6. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куц П.П., Бузник В.М. Низкомолекулярные фторполимерные материалы. Монография “Фторполимерные материалы” (глава 4). – Томск: Изд-во НТЛ, 2017. 600 с.
7. Алдошин С.М., Барелко В.В., Кирюхин Д.П., Куц П.П., Петряков Д.Н., Дорохов В.Г., Быков Л.А., Смирнов Ю.Н. // Доклады Академии наук. 2013. Т. 449. № 1. С. 55.
8. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П., Барелко В.В., Дорохов В.Г., Быков Л.А., Кузнецов М.В. // Химическая технология. 2015. № 6. С. 326.
9. Шульга Ю.М., Кабачков Е.Н., Корепанов В.И., Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П., Дремова Н.Н., Баскаков С.А., Vaish R., Kumar Y. // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 2. С. 130.
10. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П., Василец В.Н., Кабачков Е.Н., Шульга Ю.М. // Химия высоких энергий. 2022. Т. 55. № 3. С. 208.
11. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П., Дорохов В.Г., Барелко В.В. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 5. С. 387.
12. Бузник В.М., Игнатъева Л.Н., Кайдалова Т.А., Ким И.П., Кирюхин Д.П., Курявый В.Г., Савченко Н.Н., Слободяк А.Б. // Высокомолек. соед., А. 2008. Т. 50. № 9. С. 1641.
13. Schierholdz K., Lappan U., Lunkwitz K. // Nucl. Inst. Meth. Phys. Res.. 1999. V. B 151. P. 232.
14. He J.L., Li W.Z., Wang L.D., Wang J., Li H.D. // Ibid. 1998. V. B 135. P. 512.
15. Lunkwitz K., Lappan U., Lehmann D. // Rad. Phys. Chem. 2000. V. 57. P. 373.
16. Игнатъева Л.Н., Бузник В.М. // Ж. физ. Химии. 2005. Т. 79. С. 1631.
17. Tikhomirov L.A. // High Energy Chem. 1983. V. 17. P. 267.
18. Lappan U., Gebler U., Lunkwitz K. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. P. 1571.
19. Куц П.П., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Баранов Д.Я. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 1. С. 38.
20. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П. // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. № 1. С. 34.