

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

УДК 541.15:541.515:543.422.27

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ГАММА-ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

© 2023 г. С. А. Богданова^{a, b}, И. Ф. Шаймухаметова^{a, b}, Р. Ю. Галимзянова^b, Ю. Н. Хакимуллин^b,
Т. Н. Руднева^a, С. В. Демидов^a, С. Р. Аллаяров^{a, *}

^a Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

^b Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420015 Россия

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

Поступила в редакцию 27.12.2022 г.

После доработки 14.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

Исследовано влияние γ -облучения на поверхностные свойства полипропилена (ПП) в зависимости от поглощенной дозы. Установлено, что γ -облучение приводит к увеличению свободной поверхностной энергии полимера, ее кислотно-основной составляющей и полярности поверхности. Анализ ИК-спектров γ -облученных образцов ПП свидетельствует об образовании в составе макромолекул ПП кислородсодержащих групп, что подтверждается значениями параметра кислотности поверхности. Увеличение дозы приводит к росту содержания продуктов радиационного превращения. О протекающих процессах окисления и деструкции свидетельствует также значительное увеличение показателя текучести расплава (ПТР) полипропилена до поглощенной дозы 150 кГр. При дозах облучения свыше 150 кГр происходит снижение ПТР, что говорит о том, что такие дозы ионизирующего излучения приводит к преобладанию процессов структурирования или сшивки полимера.

Ключевые слова: полипропилен, гамма-облучение, свободная поверхностная энергия, предел текучести расплава

DOI: 10.31857/S0023119323040058, **EDN:** QNDUBF

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные характеристики полипропилена (ПП), такие как биологическая инертность и гидрофобность, высокие физико-механические свойства, прозрачность, низкая стоимость способствуют стремительному росту изделий на основе полипропилена в области биомедицины [1, 2]. Из ПП производят шприцы, катетеры, контейнеры для сбора и транспортировки анализов, пакеты для переливания крови, диализаторы для очистки крови и т.д. Большая часть этих медицинских устройств стерилизуется. Причем для стерилизации, как правило, в равной степени используются два промышленных метода — газовый и радиационный [3–6]. При радиационном воздействии ПП деструктирует по радикальному механизму. Деструкционные процессы наиболее интенсивно происходят на поверхности изделий. При этом происходит активное окисление полимера за счет взаимодействия с кислородом воздуха. Несмотря на то, что деструкция ПП вследствие воздействия ионизирующего излучения в настоящее время хорошо изучена [7], исследования об изменении свойств поверхности

полимера малочисленны. Вместе с тем, последние годы характеризуются возросшим интересом к поверхностным свойствам полимеров, которые играют существенную роль в процессах адгезии, адсорбции, нанесения покрытий, получения композитов, функционализации и эксплуатации материалов. Особенно информативна в этом плане свободная поверхностная энергия полимеров и ее компоненты. Ранее в наших работах было исследовано воздействие гамма-излучения на поверхностные свойства некоторых практически важных полимеров и показано, что они дифференцированно зависят от природы полимера, условий и дозы облучения, что позволяет оценивать радиационную устойчивость [8–12]. Поэтому определение поверхностных энергетических характеристик ПП медицинского назначения является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является исследование влияния γ -облучения на поверхностные и объемные свойства ПП в зависимости от поглощенной дозы.

Таблица 1. Характеристики полипропилена

Характеристики	PP H030 GP/3
Показатель текучести расплава, г/10 мин (при 2.16 кг/230°C)	2.5–3.5
Предел текучести при растяжении, МПа	30
Плотность, кг/м ³	950
Модуль упругости при изгибе, МПа	1200
Относительное удлинение при пределе текучести, %	9

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлись образцы ПП марки PP H030 GP/3 (табл. 1), которые были получены методом литья под давлением (тип №1 ГОСТ 11262–80).

Радиолиз образцов ПП проводился на воздухе γ -лучами ⁶⁰Со на УНУ “Гамматок-100” ФИЦ ПХФ и МХ РАН при 303 К.

ИК-спектры образцов ПП регистрировались в диапазоне частот 400–4000 см^{–1} на Фурье-спектрометре Bruker ALPNA, оснащенный приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с алмазной призмой однократного отражения (НПВО, FTIR-ATR).

Свободная поверхностная энергия (СПЭ) (γ_s), ее кислотно-основная (γ_s^{ab}) и дисперсионная (γ_s^d) составляющие определялись по значениям краевых углов смачивания поверхности ПП тестовыми жидкостями. Поверхностное натяжение использованных жидкостей (γ_L), его кислотно-основная (γ_L^{ab}) и дисперсионная (γ_L^d) составляющие приведены в табл. 2.

Краевой угол смачивания экспериментально определялся при 293 К методом сидящей капли в

ячейке с гидравлическим затвором при помощи катетометра КМ-8, снабженного микрометрической насадкой. С помощью микрошприца наносилось не менее 7 капель одинаковых размеров так, чтобы их диаметр не превышал 2–3 мм. Все измерения проводили при 293 ± 1 К. Образцы полимера тщательно обезжиривали ацетоном и промывали дистиллированной водой. Время установления равновесного значения краевого угла смачивания предварительно определяли для каждой жидкости на всех исследуемых поверхностях. Относительная погрешность измерений менее 2%. Коэффициент шероховатости определяли на основании профилограмм, полученных на профилографе-профилометре П-203. Коэффициенты шероховатости учитывали при расчете косинуса краевого угла смачивания с использованием уравнения Венцеля–Дерягина. Параметр кислотности поверхности определяли по методу Бергер [13].

Показатель текучести расплава (ПТР) полипропилена определяли на приборе ИИРТ-5, в соответствии с ГОСТ 11645–73. Измерения проводились при 190°C при воздействии груза 0.875 кг и с внутренним диаметром капилляра 1.0 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Свободная поверхностная энергия γ -облученного полипропилена

Определение СПЭ и ее составляющих, а также параметров кислотности поверхности полимеров по данным смачивания является в настоящее время наиболее доступным и часто применяемым методом [14, 15]. В этом случае используются тестовые жидкости различной природы с известными значениями поверхностного натяжения и его компонентов. С использованием концепции Фоукса [16], уравнений Оуэнса–Вендта [17] и графической зависимости, построенной в нашем случае по данным смачивания поверхности ПП одиннадцатью тестовыми жидкостями, мы определили поверхностные энергетические характеристики для необлученных и γ -облученных образцов ПП, которые приведены в табл. 3.

Как видно из представленных в табл. 3 результатов, воздействие γ -излучения приводит к увеличению СПЭ, и она при дозе облучения 60 кГр

Таблица 2. Поверхностное натяжение тестовых жидкостей и значения его кислотно-основной и дисперсионной составляющих

Тестовая жидкость	γ_L , мН/м	γ_L^{ab} , мН/м	γ_L^d , мН/м
Вода	72.2	50.2	22.0
Глицерин	64.0	30.0	34.0
Диметилсульфоксид	43.6	8.7	34.9
Диметилформамид	37.3	4.9	32.4
Формамид	58.3	26.0	32.3
α -Вг-нафталин	44.6	0.0	44.6
Этиленгликоль	48.3	29.3	19.0
Йодистый метилен	50.8	2.3	48.5
Фенол	40.4	37.8	2.6
Анилин	43.2	41.2	2.0
Насыщ. р-р K ₂ CO ₃	104.9	70.9	34.0

Таблица 3. Поверхностные энергетические характеристики γ -облученного ПП

Доза, кГр	γ_s^{ab} , мН/м	γ_s^d , мН/м	γ_s , мН/м	D , (мН/м) ^{0.5}	$x^p \times 10^2$
0	2.44	26.75	29.19	0.56	8.36
10	2.78	27.01	29.80	0.70	9.33
20	3.31	27.52	30.84	0.60	10.73
30	3.82	27.99	31.81	1.08	12.01
40	4.52	28.12	32.64	2.12	13.85
50	5.47	28.63	34.10	2.44	16.04
60	6.99	28.82	35.82	2.22	19.51

увеличивается на 22.7% по отношению к значениям показателя для необлученного полимера. Основной вклад в изменение СПЭ при повышении поглощенной дозы вносит кислотно-основная составляющая γ_s^{ab} . Это свидетельствует о появлении функциональных групп в поверхностном слое полимера. Нами была рассчитана полярность поверхности $x^p = \gamma_s^{ab} / \gamma_s$ [18]. Как видно из табл. 3, γ -облучение приводит к увеличению полярности поверхности облученного дозой 60 кГр образца ПП в 2.3 раза по отношению к значениям показателя для необлученного полимера. Учитывая, что ПП по своей природе неполярный полимер, полярность его поверхности может быть обусловлена, как окислением кислородом воздуха, так и содержащимися в его составе стабилизаторами.

В рамках метода Бергер [14] искомой оценкой является параметр кислотности D , представляющий собой разницу в значениях γ_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, рассчитывается по уравнению:

$$D = 2 \left[(\gamma_s^{ab}(\text{анилин}))^{1/2} + (\gamma_s^{ab}(\text{формамид}))^{1/2} \right] - 2 \left[(\gamma_s^{ab}(\text{фенол}))^{1/2} + (\gamma_s^{ab}(\text{глицерин}))^{1/2} \right].$$

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. Полученные результаты указывают на положительные значения параметра кислотности (D), что свидетельствуют о преобладании в поверхностном слое полимера функциональных групп кислотного характера (рис. 1). Увеличение поглощенной дозы приводит к повышению параметра кислотности практически в 4 раза с 0.5 до

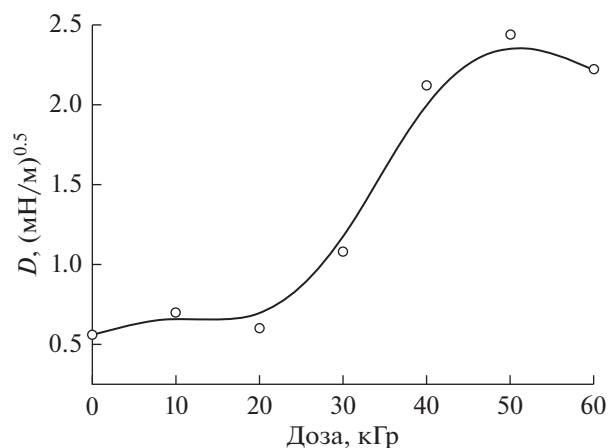
2.2 (мН/м)^{1/2}, что свидетельствует об интенсивном окислении полимера при воздействии γ -излучения.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что γ -излучение оказывает существенное влияние на поверхность полимера, прежде всего на протекание окислительных процессов, о чем свидетельствует повышение кислотно-основной составляющей СПЭ.

Нужно отметить, что использование кислотно-основного анализа позволяет судить об эффективности используемого в полимере комплекса стабилизаторов, а также делать предположения о механизмах радиационного окисления, протекающих при повышении дозы облучения.

ИК-Фурье спектры γ -облученного полипропилена

Общий вид ИК-спектра образца ПП до γ -облучения представлен на рис. 2а. В нем наблюдается пять пиков в районе волновых чисел 3000–2800 см⁻¹, связанные с асимметричным (2950, 2916 см⁻¹) и симметричным (2876, 2867, 2837 см⁻¹) валентными колебаниями связей С–Н в метиленовых группах. В спектре ПП регистрируются полосы погло-

**Рис. 1.** Зависимость параметра кислотности от поглощенной дозы γ -облучения ПП.

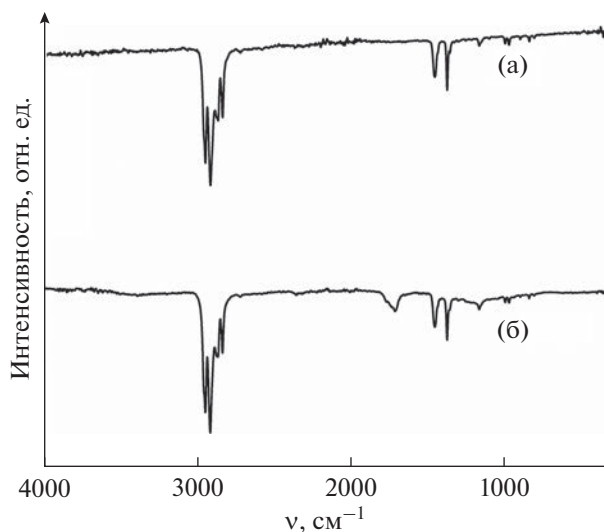


Рис. 2. Вид ИК-спектров образцов исходного (а) и γ -облученного дозой 450 кГр образцов ПП (б).

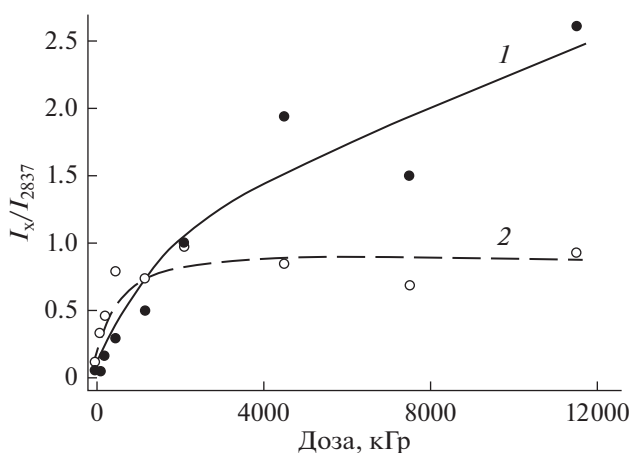


Рис. 3. Зависимость от дозы γ -облучения интенсивности полос поглощения при 1711 см^{-1} (1) и 1165 см^{-1} (2) относительно интенсивности полос поглощения при 2837 см^{-1} в образцах ПП.

щения, отвечающие за деформационные колебания СН группы (при 1457 см^{-1}) и CH_3 группы (при 1375 см^{-1}).

Радиолиз вносит существенные изменения в ИК-спектр ПП (рис. 2а и 2б). В результате γ -облучения в ИК-спектре ПП изменяется интенсивность и положение отдельных полос поглощения, имеющиеся в полимере до радиолиза, и появляются новые полосы.

Анализ ИК-спектров ПП, облученного различной дозой (80, 200, 450, 1160, 2100, 4500, 7500 и 11500 кГр), показывает, что с увеличением дозы облучения наблюдается появление новых сигналов и рост их интенсивности:

– $1820\text{--}1660\text{ см}^{-1}$ – группа из двух накладывающихся пиков ($1739, 1711\text{ см}^{-1}$), соответствующих колебаниям по связи >C=O в альдегидах, кетонах, кислотах, сложных эфирах, в том числе непредельных; 1457 см^{-1} – пик, обусловленный плоскими деформационными колебаниями C–H в >C=CH_2 ; $1330\text{--}900\text{ см}^{-1}$ – группа широких, перекрывающихся пиков (максимумы $1329, 1303, 1253, 1215, 1165, 1155, 1101, 1044\text{ см}^{-1}$), подтверждающая присутствие кислородсодержащих групп в облученном ПП;

– $997, 973, 940\text{ см}^{-1}$ – пики, обусловленные деформационными колебаниями связей –C=H в RC=CH ;

– $899, 841, 808\text{ см}^{-1}$ и менее – пики, характерные для структур, содержащих RHC=CHR и RHC=CH_2 .

Характерной особенностью ИК-спектра γ -облученного на воздухе ПП является возникновение пиков различной интенсивностью в диапазоне частот $1750\text{--}1710\text{ см}^{-1}$ (рис. 2б), соответствующих полосам поглощения карбонильной группы (максимум при 1739 и 1711 см^{-1}).

С увеличением дозы облучения, наряду с появлением новых пиков, изменяется и соотношение интенсивностей полос поглощения, относящихся к колебаниям алифатической метиленовой группы >CH_2 . При этом интенсивность сигнала при 1375 см^{-1} , характеристического для колебаний концевых метильных групп –CH_3 , с дозой облучения уменьшается слабо. Исходя из этого, можно предположить, что происходит перестройка углеродного скелета.

Таким образом, в ИК-спектре γ -облученного на воздухе ПП возникают серия полос поглощения различной интенсивности, характерных для фрагментов макромолекулы, содержащих кислород, а также ненасыщенные связи.

На рис. 3 представлена зависимость от дозы γ -облучения интенсивности некоторых полос поглощения (1711 см^{-1} (кривая 1), 1165 см^{-1} (кривая 2)) относительно интенсивности полосы поглощения при 2837 см^{-1} в образцах ПП. Видно, что в них с повышением дозы γ -облучения наблюдается усиление относительной интенсивности полос поглощения кислородсодержащих фрагментов C=O и C–O . Установлено, что с повышением дозы γ -облучения отношение интенсивности полос поглощения при 1165 см^{-1} , свидетельствующее о появлении в облученном полимере кислородсодержащих C–O групп к интенсивности полос 2837 см^{-1} , возрастает при малых дозах и выходит на постоянное значение при высоких дозах облучения.

Проведенные исследования показывают, что воздействие гамма-излучения приводит к интенсивному окислению поверхности полимера. Тем

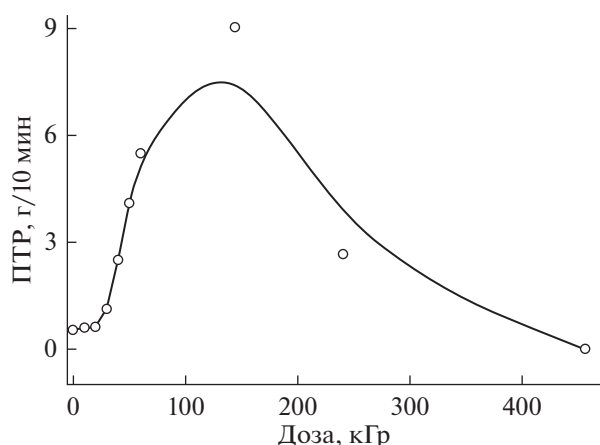


Рис. 4. Зависимость показателя текучести расплава ПП от дозы γ -облучения.

не менее, процессы окисления и деструкции протекают и в толще образцов.

О взаимосвязи поверхностных и объемных свойств облученных полимеров говорит зависимость ПТР полимера от дозы облучения. Следует отметить, что анализ изменения ПТР является наиболее простым и в то же время достаточно точным методом определения степени деструкции. На рис. 4 представлена зависимость ПТР облученного ПП от дозы облучения. Как видно из представленных данных с увеличением поглощенной дозы до 150 кГр ПТР полимера существенно увеличивается, что свидетельствует об интенсивной радиационной деструкции ПП. Дальнейшее снижение ПТР при дозах облучения свыше 150 кГр говорит о том, что такие дозы ионизирующего излучения приводят к преобладанию процессов структурирования или сшивки полимера. В результате при дозах 450 кГр образцы ПП практически перестают течь.

На основании исследований поверхностных энергетических характеристик, спектров МНПВО можно прийти к выводу о том, что γ -облучение оказывает существенное влияние на поверхность ПП, прежде всего на протекание окислительных процессов, о чем свидетельствует повышение СПЭ, ее кислотно-основной составляющей, полярности поверхности и параметра кислотности. О протекании интенсивного окисления и деструкции не только на поверхности, но и в толще полимера свидетельствует также увеличение значения показателя текучести расплава для данной марки полипропилена при увеличении поглощенной дозы до 150 кГр.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Государственного задания АААА-А19-119041090087-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gavrilă D.E., Stoian V., Caramitu A., Mitrea S. Composite Materials [Internet]/Chowdhury M. A., Armentă J.L.R., Rahman M.M., Asiri A., Inamuddin I. eds. London: IntechOpen, 2020. <https://www.intechopen.com/chapters/71600> [cited 2022 Dec 27].
2. Van Lierde S. // Med Device Technol. 2004. V. 15. № 5. P. 33.
3. Лисаневич М.С., Галимзянова Р.Ю., Хакимуллин Ю.Н., Федорова Т.А., Мезенцева Е.В., Иванов В.В. // Изв. высш. уч. заведений. Технология текстильной промышленности. 2021. № 5. С. 94.
4. Лисаневич М.С., Галимзянова Р.Ю., Мусин И.Н., Макаров Т.В. Стерилизация медицинских изделий // Учебное пособие. Казань: Изд-во: ООО "Редакционно-издательский центр "Школа", 2020. 86 с.
5. Галимзянова Р.Ю., Рахматуллина Э.Р., Лисаневич М.С., Хакимуллин Ю.Н. // Вестник технологического университета. 2020. Т. 23. № 2. С. 19.
6. Lisanevich M.S., Rakhmatullina E.R., Khakimullin Yu N., Galimzyanova R.Yu., Akhmadullin R.M., Perukhin Y.V. // Key Engineering Materials. Trans. 2019. V. 816. P. 328.
7. Иванов В.С. Радиационная химия полимеров. Ленинград: Химия, 1988. С. 206.
8. Shaimukhametova I.F., Shigabieva Y.A., Bogdanova S.A., Allayarov S.R. // High Energy Chem. 2020. V. 54. № 2. P. 111.
9. Shaimukhametova I.F., Allayarov S.R., Demidov S.V., Bogdanova S.A. // High Energy Chem. 2021. V. 55. № 5. P. 381.
10. Allayarov S.R., Confer M.P., Bogdanova S.A., Shigabieva Y.A., Dixon D.A. // Polymer Degradation and Stability. 2021. V. 191. P. 109697.
11. Allayarov S.R., Confer M.P., Demidov S.V., Malkov G.V., Bogdanova S.A., Shaimukhametova I.F., Nikolsky V.G., Perukhin Yu.V., Podvalnaya Yu.V., Zyukin I.V., Dixon D.A. // Polymer. 2021. V. 237. P. 124342.
12. Allayarov S.R., Confer M.P., Bogdanova S.A., Rudneva T.N., Allayarova U.Yu., Shaimukhametova I.F., Demidov S.V., Mishchenko D.V., Klimanova E.N., Sashenkova T.E., Chekalina S.D., Aldoshin S.M., Dixon D.A. // Radiation Physics and Chemistry. 2022. V. 201. P. 110436.
13. Berger E.J. // J. Adhes. Sci. Technol. 1990. V. 4. № 5. P. 373.
14. Старостина И.А., Стоянов О.В., Краус Э. Развитие методов смачивания для оценки состояния поверхности. Казань: КНИТУ, 2019. 152 с.
15. Старостина И.А., Стоянов О.В. Кислотно-основные взаимодействия и адгезия в металл-полимерных системах. Казань: КГТУ, 2010. 195 с.
16. Fowkes F.M., Wendt R.C. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. № 12. P. 2538.
17. Owens D.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1969. V. 13. P. 1741.
18. Vijayendran B.R. // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 23. № 3. P. 733.