

## Модификация поверхности полимерных пленок пучком низкоэнергетических (8.5 keV) электронов

© В.И. Павленко, С.Н. Домарев, О.Д. Едаменко, В.В. Кашибадзе, А.Ю. Ручий

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,  
308010 Белгород, Россия  
e-mail: domarev542@gmail.com

Поступило в Редакцию 9 февраля 2024 г.  
В окончательной редакции 24 июня 2024 г.  
Принято к публикации 11 июля 2024 г.

Проведены исследования физико-механических свойств и структуры полиимидной, полиэтилентерефталатной и фторопластовой полимерных пленок, обработанных пучком электронов с энергией 8.5 keV. Показано, что оптические характеристики пленок изменяются в зависимости от флюенса потока электронов, при этом степень проявленности отмечаемых эффектов (снижение светопрозрачности на 5–8% у фторопластовой и повышение светопрозрачности у полиимидной и полиэтилентерефталатной пленок) зависит от данного параметра. Установлено, что причиной изменения оптических свойств полимерных пленок является возникновение дефектов в структуре образцов, связанных в первую очередь с процессами термодеструкции. Также показано, что при помощи низкоэнергетического электронного пучка возможно изменение свободной поверхностной энергии, возрастание полярной части которой связано с увеличением количества полярных группировок вблизи поверхности.

**Ключевые слова:** полимерные пленки, полиимид, полиэтилентерефталат, фторопласт, поверхность, облучение, электронный пучок, флюенс, свободная поверхностная энергия.

DOI: 10.61011/JTF.2024.10.58870.34-24

### Введение

Контролируемое изменение свойств материалов через модификацию их поверхности находит широкое применение в современной промышленности. В основу метода модификации положено изменение химической структуры и физических характеристик поверхности полимерного материала для повышения таких его свойств, как адгезия, смачиваемость и биосовместимость [1,2]. Одним из методов модификации полимерных материалов является их обработка электронным пучком, позволяющая изменять строго заданную толщину поверхностного слоя материалов, при этом не изменяя структуры нижележащих слоев.

Существует достаточно большое количество работ, посвященных изучению модификации поверхности полимерных материалов с помощью электронных пучков малых энергий [1,3]. Так, в работе [1] рассматривается модифицирование поверхности полиэтилентерефталатной (ПЭТ) пленки электронным пучком с энергией 75 keV при флюенсах электронов от  $1.3 \cdot 10^{-19}$  до  $6.6 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^{-2}$ . Среди отмечаемых авторами эффектов наибольшие изменения наблюдаются у свободной поверхностной энергии (СПЭ), вычисляемой методом Оунса–Вендта–Рабея–Каелбле (ОВРК) по измеренным значениям краевых углов смачивания поверхности жидкостью в системах диодметан–вода и глицерин–вода. Существующая при этом корреляция изменения данного параметра от флюенса потока электронов значительна только для полярной составля-

ющей СПЭ, отмечаемые изменения дисперсной составляющей СПЭ для флюенса свыше  $1.3 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^{-2}$  лежат в пределах доверительных интервалов оценки рассматриваемого параметра. Также авторами оценивалась шероховатость поверхности с применением атомной силовой микроскопии. По представленным данным однозначно отмечается увеличении данного параметра при возрастании флюенса потока электронов, и, согласно данным о топологии поверхности, изменение поверхностной шероховатости в первую очередь связано с возникновением возвышений и возрастании их количества при повышении флюенса.

Немного иной подход использовали авторы статьи [4]. Модификация полимерных пленок из фторопласта (ПТФЭ) и иных фторсодержащих полимеров, а также полиимида (ПИ) пучками низкоэнергетических электронов исследовались методом электрон-спинового резонанса (ЭСР) и термогравиметрического анализа (ТГА). Исследования проводились в диапазоне энергий от 40 до 110 keV. Согласно представленным авторами данным, в объеме материала происходит возникновение свободных радикалов, что фиксируется на ЭСР спектрах. Притом увеличение энергии электронного пучка приводит к возрастанию интенсивности сигнала, которая напрямую ассоциирована с получаемым выходом свободных радикалов. Исследование обработанных электронным пучком полимеров методом ТГА указывает на изменение динамики потери полимером массы при увеличении дозы облучения. Изменение заключается в снижении

скорости потери массы у полимеров, подвергшихся обработке электронным пучком. Помимо вышеупомянутых методов исследования, авторами также отмечено значительное улучшение смачиваемости полимеров, однако представленные данные дают только качественную оценку, что не позволяет провести их сравнение с имеющимися данными других авторов.

Ввиду того, что облучение электронным пучком является одним из видов радиационного воздействия с целью улучшения и придания новых свойств материалам, необходимо учитывать и аспект радиационной стойкости полимеров. Данные вопросы рассматриваются в ряде статей [5,6]. Авторами отмечается, что при облучении полимеров электронным пучком помимо модификации поверхности возникают и ряд других в том числе нежелательных эффектов, связанных с изменением их химической структуры.

В ряде статей также рассматриваются изменения свойств и возникающие в результате электронного излучения дефекты [3,7–9], но большинство из них фокусируются на достаточно высоких (30–300 keV) энергиях электронных пучков, которые не так хорошо подходят для модификации поверхности ввиду большей проникающей способности вглубь материала. Так, например, в статье [9] рассматриваются повреждения твердых полимерных материалов при воздействии электронного излучения с энергией 200–300 keV, в эксперименте применяются образцы из полиметилметакрилата (ПММА) и пластика на основе эпоксидной диановой смолы. В статье хорошо показаны основные зоны разрушения материала, располагающиеся на различных глубинах относительно поверхности образца, что в дальнейшем учитывается в настоящей работе при моделировании воздействия электронного пучка на материал.

Таким образом, несмотря на относительную изученность вопроса контролируемой модификации поверхности в целом, в статьях достаточно редко упоминаются возникающие повреждения полимерных материалов, а рассматриваемые повреждения изучаются для электронов высоких энергий (вплоть до 1 GeV) [10].

Целью настоящей работы является выявление и изучение возникающих в результате облучения электронным пучком малой энергии (8.5 keV) модификации поверхности, нарушений структурной целостности, а также изменения оптических характеристик полимерных пленок при различных ( $1.37 \cdot 10^{-17}$ – $4.11 \cdot 10^{-17}$  cm<sup>-2</sup>) флюенсах электронного пучка. Определение и описание характеристик возникающих изменений в данном исследовании достигается с применением методов фотофиксации и обработки полученных изображений, ИК спектроскопии и спектроскопии УФ–видимой–ближней ИК областей, а также изучением изменений структуры поверхности полимерных пленок посредством измерения свободной поверхностной энергии методом ОВРК.

## 1. Методы и материалы

### 1.1. Материалы

Для получения образцов использовались полиимидная (DuPont Kapton film), ПЭТ (DuPont Mylar PET film) и фторопластовая (DuPont Teflon PTFE film) полимерные пленки толщиной 20 μm. Из вышеуказанных пленок изготавливались образцы квадратной формы с длиной стороны 20 mm. Полученные образцы размещались на подложке из кварцевого стекла и фиксировались при помощи совместимой с высоким вакуумом клейкой ленты (UHV Kapton® Tape).

### 1.2. Установка для облучения пленок

Облучение пленок потоком электронов проводилось на электронно-лучевой установке лаборатории космического материаловедения при БГТУ им. В.Г. Шухова (Вакуумные системы и электроника, Россия). Схема используемой экспериментальной установки представлена на рис. 1.

Постоянство параметров пучка, а именно ускоряющего напряжения и тока, контролировалось при помощи специализированного программного обеспечения EGun (Вакуумные системы и электроника, Новосибирск), через которое производилось управление электронно-лучевой установкой. Электронно-лучевая установка работала в режиме автоматического регулирования тока пучка для поддержания его на уровне 70 μA на протяжении всего эксперимента.



**Рис. 1.** Установка для облучения материалов электронным пучком (центральная часть продемонстрирована в разрезе): 1 — LaB6 термоэмиттер электронов; 2 — ускоряющий анод (8.5 kV); 3 — фокусирующие катушки; 4 — катушки продольного и поперечного смещения; 5 — образец материала.

### 1.3. ИК-спектроскопия

ИК-Фурье спектры исходных и облученных пленок были получены с использованием ИК-спектрофотометра (Brucker), съемка производилась в области от 4000 до 400  $\text{cm}^{-1}$ . Для уменьшения воздействия атмосферного воздуха на образцы при транспортировке облученные пленки помещались в герметичные пакеты, из которых удалялась большая часть воздуха. Съемка производилась сразу же после изъятия образцов из установки.

### 1.4. Оптическая спектроскопия

Спектры УФ-видимого диапазона для образцов исходных и облученных пленок были получены с использованием спектрофотометра Leki SS1207 (Leki, Finland), съемка производилась в режиме светопропускания (Tr) в диапазоне длин волн от 360 до 1000 nm с шагом 20 nm. Образцы размещались в четырехпозиционном держателе для пленок, крайняя позиция оставалась незаполненной для калибровки (Tr — 100%).

### 1.5. Фотофиксация

Фотофиксация катодолюминесценции полимерных пленок под пучком электронов и возникших повреждений облученных образцов производилась на CMOS (complementary metal-oxide-semiconductor) матрицу фотоаппарата Sony Alpha  $\alpha$ 58 (Sony, KHP) с установленным объективом SAM II 18–55 mm (Sony, KHP). Фотофиксация производилась в ручном режиме с одинаковыми параметрами для всех представленных образцов. Катодолюминесценция пленок снималась на длительной выдержке (15 s) через смотровое окно камеры для облучения образцов электронно-лучевой установки.

### 1.6. Измерение СПЭ

Для вычисления СПЭ краевой угол смачивания измерялся методом сидячей капли на приборе DSA 30 (Kruss, Германия). Каждый из представленных результатов является средним по пяти параллельным измерениям для каждого из образцов, полученных при различных условиях облучения. Дисперсная и полярная составляющие свободной поверхностной энергии рассчитывались по методу ОВРК с использованием результатов измерений краевого угла смачивания жидкостью поверхности образца полярным и неполярным растворителем, которыми были деионизованная вода и диiodометан соответственно.

## 2. Результаты и обсуждение

### 2.1. Уточнение параметров пучка электронов

Для уточнения параметров пучка были рассчитаны его основные величины. При расчете применялись результаты фотофиксации катодолюминесценции люминофора

на пластине (рис. 2, *a*), из этих данных было получено пространственное распределение плотности потока частиц. Расчет общего количества частиц ( $N$ ) проводился по следующей формуле:

$$N = \frac{I \cdot t}{q_e},$$

где  $I$  — сила тока пучка,  $t$  — время облучения пленок,  $q_e$  — заряд. За силу тока принималось усредненное по времени значение силы тока пучка, равное 70  $\mu\text{A}$ . Значение заряда принималось равным заряду одного электрона ( $1.60217663 \cdot 10^{-19} \text{C}$ ), а время облучения пленок — 1 s, так как рассматривалась средняя плотность потока частиц для единичного интервала времени. При данных параметрах общее количество частиц равняется  $4.566 \cdot 10^{14}$ , данная величина в дальнейшем требуется для определения плотности электронного потока через материал образцов и вычисления усредненного по времени флюенса потока частиц.

Снимки пучка далее обрабатывались при помощи программного обеспечения ImageJ, применявшегося для создания карты распределения плотности потока частиц электронного пучка в плоскости, перпендикулярной ему. На выходе получали трехмерную матрицу, в которой каждый пиксел соответствовал координате на плоскости, а его интенсивность использовалась в дальнейших расчетах.

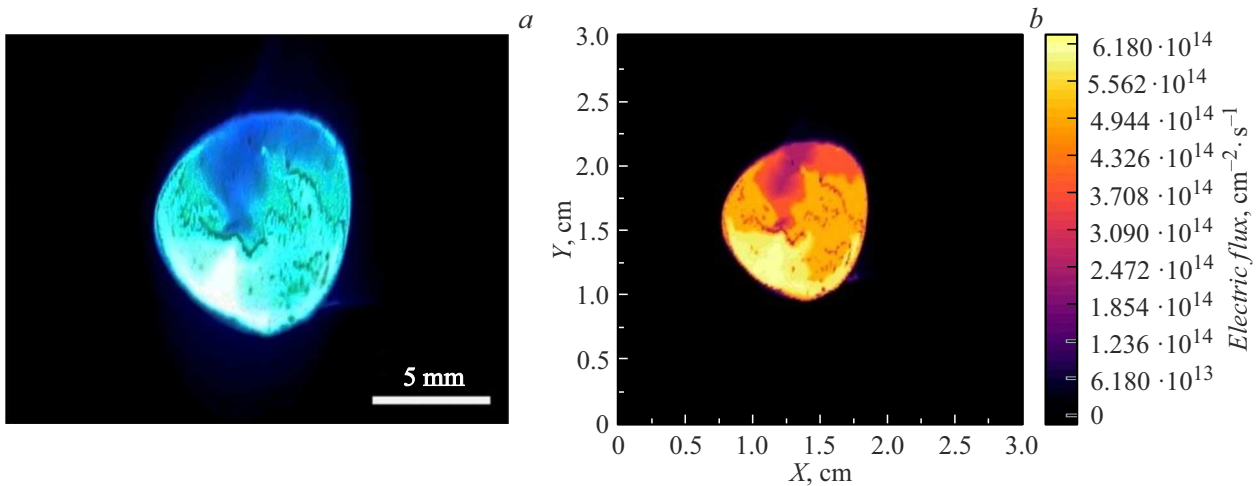
Ввиду того, что пучок в известной степени является моноэнергетическим (8.5 keV), интенсивность свечения пучка в относительных уровнях (оттенки серого 255...0) ассоциировалась с плотностью потока электронов, функциональная зависимость между данными величинами в данном эксперименте считалась линейной.

Над полученной матрицей проводились операции для вычисления плотности потока частиц в каждой точке пучка, расчет производился из допущения, что все рассчитанные ранее частицы ( $4.566 \cdot 10^{14}$ ) приходятся на геометрическую зону пучка. Полученное пространственное распределение потоковых характеристик пучка представлено на рис. 2.

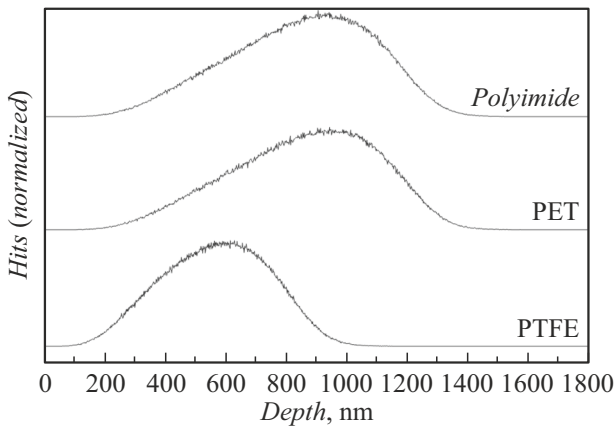
Исходя из данных рис. 2, *b*, можно отметить неравномерность распределения плотности потока частиц, связанную с разницей нагрева гексаборид лантановой таблетки, а также спецификой работы имеющейся электронной оптики. Однако стоит отметить, что разброс значений плотности потока частиц находится в пределах одного порядка, и на большей части площади пучка различие не превышает трех раз.

### 2.2. Моделирование прохождения электронов через полимеры

Для изучения взаимодействия электронного пучка с энергией 8.5 keV с полимерными пленками проводилось компьютерное моделирование методом Монте Карло в программе CASINO v. 2.481 [11]. Данная программа



**Рис. 2.** Пространственное распределение плотности потока частиц: *a* — исходные данные фотофиксации, *b* — полученная карта пространственного распределения.



**Рис. 3.** Модели глубины проникновения электронов с энергией 8.5 keV в материал.

использует табулированные сечения упругих взаимодействий (Мотта) и экспериментально определенные тормозящие силы для расчета траекторий движения электронов в веществе [12]. Значения, получаемые при расчете в программе CASINO v. 2.481, позволяют рассчитать наиболее важные параметры, в числе которых глубина проникновения электронного пучка, объем материала, подвергнутого облучению, и распределение плотности энергии, получаемой материалом от пучка электронов.

На рис. 3 представлены рассчитанные глубины проникновения электронов в материал (полимер) при энергии электронного пучка 8.5 keV. Для рассматриваемых в настоящей работе материалов глубина, на которой зафиксировано максимальное количество электронов в образце, находится в пределах отметки в 610 nm для образцов из фторопласта и 940 nm для образцов из ПИ и ПЭТ. После данной отметки наблюдается резкий спад количества зарегистрированных частиц. Опираясь

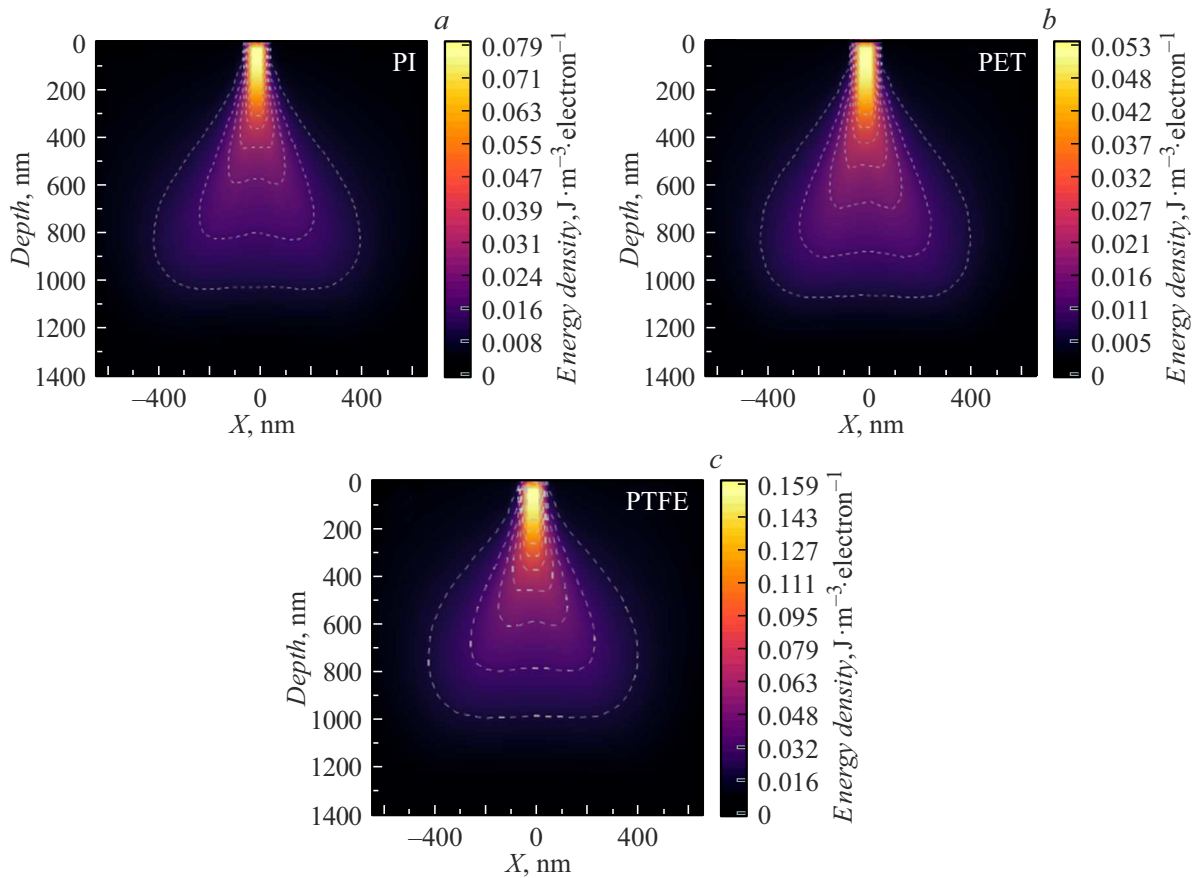
на результаты моделирования, можно утверждать, что электроны теряют всю энергию и полностью останавливаются на глубине 1094 nm в образце из фторопласта и 1542 nm в образцах из ПИ и ПЭТ.

Прохождение первичных электронов через материал сопровождается их рассеянием в образце и постепенной потерей энергии [11], которая рассчитывается программой (рис. 3). Для расчета материал разбивается на элементарные ячейки, количество которых задается в настройках программы, а объем вычисляется автоматически исходя из максимальной глубины проникновения электронов в материал.

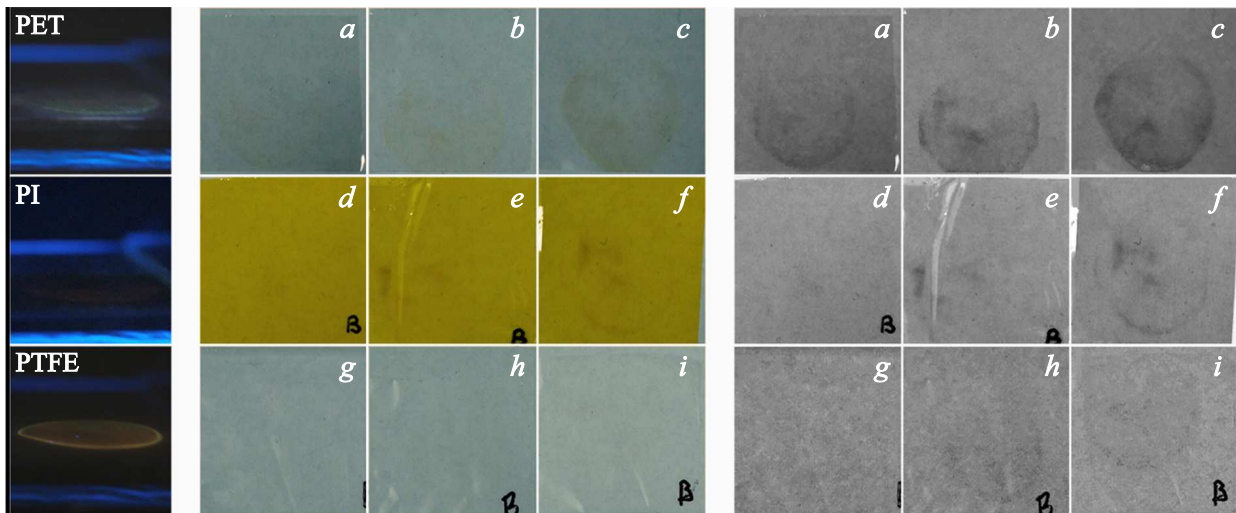
Энергию, рассчитываемую программой (keV), можно разделить на объем элементарной ячейки (nm<sup>3</sup>), что позволяет определить распределение плотности энергии, размерность которой в единицах системы СИ будет J·m<sup>-3</sup>. Полученная величина справедлива для количества электронов, смоделированных программой, и если дополнительно разделить плотность энергии на количество электронов, то результирующая величина J·m<sup>-3</sup>·electron<sup>-1</sup> будет отражать энергию, получаемую материалом образца от одного проходящего через него электрона, что позволяет рассчитывать энергию, полученную материалом в точках с различным потоком частиц (рис. 4).

### 2.3. Католюминесценция под пучком электронов и повреждения пленок

Одним из наблюдаемых явлений при облучении материалов пучком электронов является католюминесценция, проявляющаяся в испускании квантов света видимого диапазона. Известно, что большинство полимерных материалов в известной степени склонны к католюминесценции, а фиксируемый спектр является достаточно характерным для идентификации полимеров при исследовании методами сканирующей электронной



**Рис. 4.** Пространственное распределение поглощенной материалом энергии пучка: *a* — ПИ пленка, *b* — ПЭТ пленка, *c* — ПТФЭ пленка.



**Рис. 5.** Фотофиксация процессов катодолуминесценции и возникших повреждений пленок в обычном режиме (средний столбец) и повышенной контрастности (крайний правый): *a–c* — ПИ пленка, *d–f* — ПЭТ пленка, *g–i* — ПТФЭ пленка.

микроскопии [13]. Примерная аппроксимация цветов свечения пленок для цветового пространства CIE 1931 XY (0.279, 0.321) у образца ПЭТ пленки, (0.295, 0.300) у ПИ и (0.419, 0.395) у фторопластовой.

Наблюдавшаяся в поставленном эксперименте катодолуминесценция образцов представлена на рис. 5. Фотофиксация проводилась при одинаковых настройках аппаратуры; принимая во внимание данное обстоя-

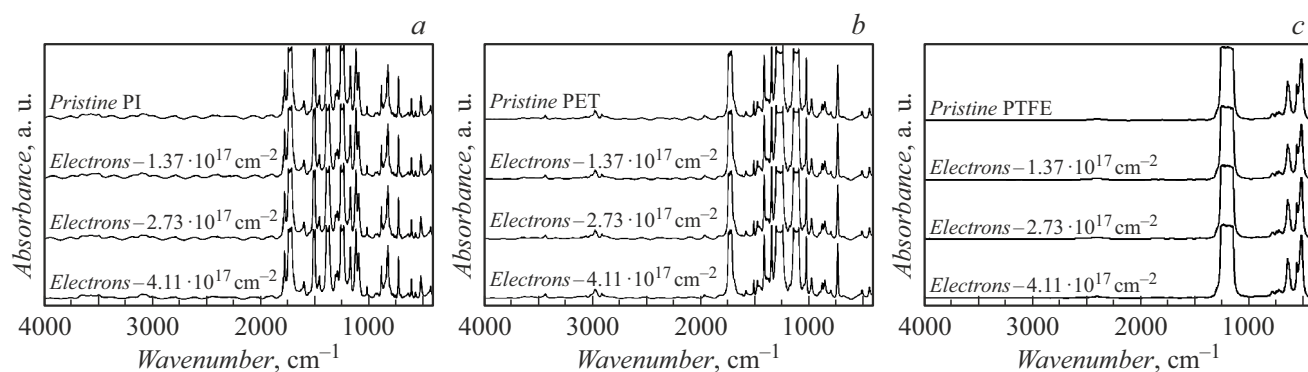


Рис. 6. ИК спектры необлученных и подвергшихся облучению пучком электронов с различными флюенсами образцов ПИ (а), ПЭТ (b) и ПТФЭ (c).

ятельство, можно отметить значительную разницу в интенсивности свечения пленок. Так, наибольшей интенсивностью свечения обладает фторопластовая пленка, свечение которой наблюдалось в том числе невооруженным глазом. Относительно меньшей интенсивностью характеризуется свечение ПЭТ пленки, которое, однако, значительно сильнее свечения ПИ пленки. Разница в интенсивности может быть объяснена различным строением мономерного звена полимера, наблюдаемая в том числе у полимеров одного класса [14].

Вопрос природы возникновения катодоллюминесценции для различных полимеров в значительной степени остается открытым [15]. Один из предложенных механизмов является  $\pi^* \rightarrow \pi$ -переход в двойных связях (C=C), которые значительно представлены в ПИ и ПЭТ, а также образуются во фторопласте в результате радиационного воздействия [14]. Характерное желтое свечение фторопласта наиболее вероятно возникает от значительного вклада именно этого перехода, так как его энергия лежит в пределах  $\sim 2.2$  eV.

Для образцов ПЭТ и ПИ в катодоллюминесценции наблюдается свечение голубоватого оттенка, что может быть объяснено вкладом излучательного перехода C=O, описанного авторами статьи [14]. Ассоциированная с переходом энергия лежит в пределах  $\sim 2.4$  eV.

На рис. 5 также представлены зафиксированные повреждения пленок. Стоит отметить значительную степень корреляции формы повреждений образцов с полученным пространственным распределением плотности потока частиц (рис. 4). По представленной фотографии также представляется возможным наблюдать различную степень поврежденности образцов в результате радиационного воздействия. Так, наиболее серьезная деструкция образца наблюдается у образцов ПИ и ПЭТ, в свою очередь, повреждения, возникшие в образце из фторопласта, видны только при цифровом повышении контрастности.

По результатам моделирования одним из возможных механизмов возникновения наблюдаемых повреждений является термодеструкция полимерного материала, про-

являющаяся в потемнении образца в точках локального повышения температуры. Предпосылкой к этому является то, что значительная часть общей энергии электронного пучка рассеивается в поверхностном ( $\sim 400$  nm) слое материала, а одним из следствий — зависимость между степенью потемнения образца и полученной им дозы. Аналогичные повреждения ранее отмечались при облучении полимеров пучками электронов с энергиями значительно выше 8.5 keV [1,3,7,8].

#### 2.4. ИК спектры пленок

Природу химических связей полимеров можно изучить через описание вибрационных мод, определяемых методом ИК спектроскопии. На рис. 6 представлены ИК спектры необлученного и облученных потоком электронов образцов. Флюенс в зоне облучения через поверхность образцов отражен в соответствующих пояснениях.

В спектрах образцов ПИ (рис. 6, a) наиболее сильной интенсивностью обладает полоса поглощения при  $1750\text{ cm}^{-1}$ , отвечающая за валентные ассиметричные ( $\nu_{\text{as}}$ ) колебания связей C=O в имидах, с соседним пиком несколько меньшей интенсивности при  $1740\text{ cm}^{-1}$ , отвечающего за валентные симметричные ( $\nu_{\text{s}}$ ) колебания связей C=O в имидах. Отмечаются и ряд других пиков: при  $1500\text{ cm}^{-1}$ , отвечающий за скелетные валентные ( $\nu$ ) колебания связи C—C бензольного кольца, и при  $1320\text{ cm}^{-1}$ , соответствующий валентным ( $\nu$ ) колебаниям связи C—O. Также достаточно интенсивным являются пик при  $1250\text{ cm}^{-1}$ , приписываемый деформационным ( $\delta$ ) плоскостным колебаниям связи C—H бензольного кольца, и пик при  $1090\text{ cm}^{-1}$ , отвечающий деформационным ( $\delta$ ) колебаниям связи C—C [3,7,8].

Аналогичным образом были получены ИК спектры образцов ПЭТ пленки (рис. 6, b). В данных спектрах также выделяется интенсивная полоса поглощения при  $1750\text{ cm}^{-1}$ , отвечающая  $\nu$  колебаниям связи C=O. Также отмечаются наличие пика при  $1320\text{ cm}^{-1}$ , отвечающего за  $\nu$  колебания связи C—O, полосы поглощения при  $1250\text{ cm}^{-1}$ , соответствующей  $\delta$  колебаниям связи C—H

бензольного кольца, и пика при  $1090\text{ см}^{-1}$ , соответствующего  $\delta$  колебаниям связи С–С. Значительно меньшей интенсивностью обладает пик при  $1500\text{ см}^{-1}$ , отвечающий за скелетные  $\nu$  колебания связи С–С бензольного кольца, что связано с меньшим количеством бензольных колец в структуре полимера [1].

В структуру мономерного звена ПЭТ входит бензольное кольцо, а также отмечается наличие большинства связей, входящих в структуру полиимида, что делает спектры полимеров достаточно схожими.

На полученных ИК спектрах фторопластовой пленки (рис. 6, с) присутствует значительно меньшее количество пиков, что связано с более простой линейной структурой полимера и наличием только двух связей: С–С и С–F. Первая из них не обладает дипольным моментом, в связи с чем имеет очень малую активность по отношению к ИК излучению, и, как следствие, не отражена на ИК спектрах. У второй связи имеется полоса поглощения в диапазоне от  $1250$  до  $1125\text{ см}^{-1}$ , отвечающая за  $\nu$  колебания С–F-связи. Также отмечается наличие ряда пиков при  $642$ ,  $631$ ,  $558$  и  $514\text{ см}^{-1}$ , которые отвечают за  $\delta$  колебания С–F-связи [1,8,16].

Несмотря на хорошо заметное изменение макроструктуры полимерных пленок, отмечаемое на фотографиях образцов, на всех спектрах зафиксировано только незначительное изменение интенсивности некоторых полос поглощения у облученных образцов в сравнении с необлученными образцами. Скорее всего, это связано с тем, что наблюдаемые дефекты на пленках (потемнение) образуются в результате разрыва молекулярных цепей в пленках, протекающего с образованием свободных радикалов, и последующими реакциями свободных радикалов с молекулами воздуха (явление также известное, как „залечивание“ на воздухе полимеров, подвергшихся облучению). Подобные явления уже ранее отмечались авторами в статьях, где рассматривалось воздействие бомбардировки моноэнергетическим потоком электронов полимерной ПИ [3,7], фторопластовой [8] и ПЭТ [1] пленок.

## 2.5. Спектры пропускания пленок в УФ-видимом диапазоне

В результате облучения образцов произошли изменения некоторых из их оптических свойств, для всех трех образцов отмечается изменение параметра светопропускания в УФ-видимом-ближнем ИК диапазоне ( $360\text{--}1000\text{ nm}$ ). Так, для образца ПИ (рис. 7) происходит незначительное ( $\sim 5\%$ ) возрастание светопропускания в диапазоне  $500\text{--}650\text{ nm}$  с увеличением поглощенной образцом дозы излучения. Изменения в диапазоне  $650\text{--}1000\text{ nm}$  не имеют регулярного характера, ввиду чего не могут быть как-либо охарактеризованы. Полоса поглощения, ассоциированная с  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом в двойных связях ( $380\text{--}500\text{ nm}$ ), также не претерпевает изменений и в целом остается характерной для ПИ,

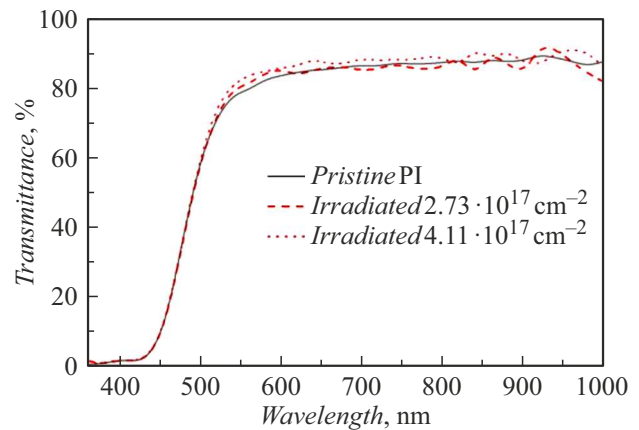


Рис. 7. УФ-видимые спектры ПИ пленки при различных флюенсах.

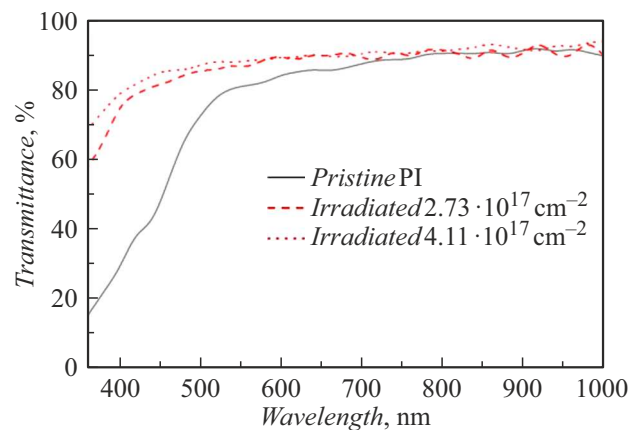


Рис. 8. УФ-видимые спектры ПЭТ пленки при различных флюенсах.

получаемого поликонденсацией пиромеллитового диангида и 4, 4'-оксидифениламина [17].

Облучение ПЭТ пленки (рис. 8) приводит к более серьезным изменениям светопропускания образца. Так, при флюенсе  $4.11 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$  наблюдается значительное ослабление образцами светового потока в области  $380\text{--}500\text{ nm}$ , что соответствует полосе поглощения, ассоциированной с  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом в двойных связях, рассмотренным ранее для ПИ пленки. Примечательным является и тот факт, что в области повышенного флюенса место падения пучка приобретает желтоватый оттенок. Изменение цвета пленки, вероятно, связано с образованием большего числа двойных связей, которые в результате  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов способны поглощать видимый свет в определенном диапазоне длин волн. Аналогичный процесс наблюдается у ПИ пленки, цвет которой возникает в результате поглощения при возникновении ряда переходов и на спектрах констатируется наличием „края поглощения“ в диапазоне длин волн ниже  $500\text{ nm}$  [18].

Рассчитанная свободная энергия поверхности для образцов полимерных пленок

Образец		$\gamma S$ , mN/m	$\gamma S_d$ , mN/m	$\gamma S_p$ , mN/m
ПИ пленка	Необлученный	$41.14 \pm 0.99$	$40.39 \pm 0.74$	$0.75 \pm 0.25$
	Облученный	$38.16 \pm 3.34$	$36.59 \pm 1.68$	$1.56 \pm 1.66$
ПЭТ пленка	Необлученный	$43.88 \pm 2.38$	$42.06 \pm 1.61$	$1.82 \pm 0.77$
	Облученный	$38.41 \pm 1.60$	$34.46 \pm 1.10$	$3.95 \pm 0.50$
ФП	Необлученный	$23.04 \pm 2.73$	$22.57 \pm 1.50$	$0.47 \pm 1.24$
	Облученный	$34.55 \pm 6.85$	$31.28 \pm 4.50$	$3.27 \pm 2.35$

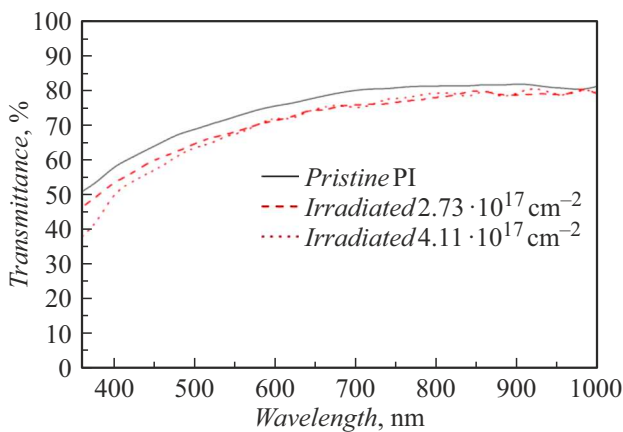


Рис. 9. УФ-видимые спектры ПТФЭ пленки при различных флюенсах.

В результате облучения фторопластовой пленки (рис. 9) не было зафиксировано значительных изменений параметра светопропускания образца. Для образцов, облученных потоком электронов с флюенсом в  $2.73 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  и  $4.11 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , отмечается снижение светопропускания на 5% в диапазоне 600–1000 nm. В свою очередь, в диапазоне 360–600 nm отмечается снижение коэффициента светопропускания еще на 5% для образца, подвергнутого облучению с флюенсом в  $4.11 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Данный факт косвенно указывает на нарушение молекулярных структур полимерных цепей, которое может происходить в результате образования свободных радикалов [14].

В целом все рассмотренные эффекты можно разделить на две группы, охарактеризовав первую из них как „потемнение“ во всем УФ-видимом диапазоне, а вторую — как возникновение спектральных характеристик. Так, первый эффект проявляется в близком к равномерному снижению интенсивности светопропускания, отмечаемого у образцов фторопластовой пленки. Второй же эффект проявляется в возникновении „края поглощения“, аналогичного образцам ПИ пленки, у образцов ПЭТ пленки.

## 2.6. Исследование изменения свободной поверхностной энергии

Расчет свободной поверхностной энергии полимерных пленок по методу ОВРК, подвергшихся электронному облучению, представлен в таблице. Для данного исследования применялись исходные образцы полимерной пленки и подвергнутые облучению с флюенсом в  $4.11 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ .

В результате электронного облучения образцов для всех пленок отмечается возрастание полярной составляющей свободной поверхностной энергии, что связано с модификацией поверхности полимеров и образованием гидрофильных групп [1,19]. Примечательно, что при этом свободная поверхностная энергия ( $\gamma S$ ) у образцов ПИ и ПЭТ пленки практически не изменяется, а возрастание полярной ( $\gamma S_p$ ) составляющей значительно компенсируется снижением дисперсной составляющей ( $\gamma S_d$ ), ответственной за гидрофобные свойства материала. Данный факт косвенно свидетельствует о том, что возникающие изменения происходят за счет перестройки структуры поверхности полимеров, так как наблюдается изменение баланса дисперсной и полярной составляющих при сохранении значения полной СПЭ на прежнем уровне.

В отношении образцов фторопластовой пленки наблюдается значительное изменение свободной поверхностной энергии, что позволяет судить о внешней природе возникающих изменений. Наиболее вероятно возникновение гидрофильных группировок происходит уже при „залечивании“ полимера на воздухе, данное предположение подтверждается наблюдениями в статье [4]. В свою очередь, наблюдаемое изменение дисперсной составляющей хорошо коррелирует с описываемыми в статье [19] изменениями краевого угла смачивания пленок водой при увеличении дозы облучения.

## Заключение

Экспериментальные исследования показали, что в результате воздействия электронного пучка на полимерные пленки происходит модификация поверхности.



Прямым подтверждением протекания данного процесса является повышение гидрофильности поверхности полимерных пленок в результате облучения электронным пучком. Так,  $\gamma S_p$  для образцов пленок ПИ —  $1.56 \pm 1.66$  мН/м, ПЭТ —  $3.95 \pm 0.50$  мН/м, фторопластовой —  $3.27 \pm 2.35$  мН/м. Модификация происходит вследствие изменения химической структуры поверхностного слоя образцов, вызванного возникновением полярных группировок.

Помимо модификации поверхности, отмечается возникновение нарушения структурной целостности пленок, проявляющейся в изменении их оптических свойств, а также появлении видимых дефектов (потемнении). Изменение оптических образцов фторопластовой пленки проявляется в равномерном снижении светопрозрачности во всем УФ-видимом спектральном диапазоне на 5%, ПЭТ в близком к линейному снижению светопрозрачности в диапазоне длин волн ниже 500 nm.

При облучении также возникает катодолюминесценция пленок под электронным пучком, являющаяся следствием излучательных переходов в связях полимеров, различная энергия которых приводит к возникновению у излучения спектральных характеристик и, как следствие, возникновению характерного цвета свечения, аппроксимируемого в цветовом пространстве CIE 1931 XY как (0.279, 0.321) у образца ПЭТ пленки, (0.295, 0.300) у ПИ и (0.419, 0.395) у фторопластовой. Потенциально данное явление может использоваться для характеристики полимерных соединений при исследовании методом сканирующей электронной микроскопии.

### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-79-10064 (продление), <https://rscf.ru/project/19-79-10064/> с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] A. El-Saftawy, A. Elfalaky, M. Ragheb, S. Zakhary. *Rad. Phys. Chem.*, **102**, 96 (2014). DOI: 10.1016/j.radphyschem.2014.04.025
- [2] И.П. Ершов, Л.А. Зенитова, Ф.Р. Сагитова. *Строительные материалы и изделия*, **6** (4), 5 (2023). [I.P. Ershov, L.A. Zenitova, F.R. Sagitova. *Construction Mater. Products*, **6** (4), 5 (2023). DOI: 10.58224/2618-7183-2023-6-4-5-14]
- [3] J. Qiu, J. Ma, W. Han, X. Wang, M. Heini, B. Li, D. Sun, R. Zhang, Y. Shi. *Polymers*, **15**, 3805 (2023). DOI: 10.3390/polym15183805
- [4] A. Oshima, F. Shiraki, H. Fujita, M. Washio. *Rad. Phys. Chem.*, **80**, 196 (2011). DOI: 10.1016/j.radphyschem.2010.07.032
- [5] N.I. Cherkashina, V.I. Pavlenko, M.M. Mikhailov, A.N. Lapin, S.A. Yuriev, N.I. Bondarenko. *Acta Astronautica*, **193**, 209 (2022). DOI: 10.1016/j.actaastro.2021.12.034
- [6] N.I. Cherkashina, V.I. Pavlenko, A.V. Noskov, D.S. Romanyuk, R.V. Sidelnikov, N.V. Kashibadze. *Adv. Space Res.*, **70**, 3249 (2022). DOI: 10.1016/j.asr.2022.07.051
- [7] A. Rahnamoun, D.P. Engelhart, S. Humagain, H. Koerner, E. Plis, W.J. Kennedy. *Polymer*, **176**, 135 (2019). DOI: 10.1016/j.polymer.2019.05.035
- [8] T. Paulmier, B. Dirassen, M. Arnaout, D. Payan, N. Balcon. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **43**, 2907 (2015). DOI: 10.1109/TPS.2015.2452943
- [9] М.И. Гуревич, Е.Д. Казаков, Ю.Г. Калинин, А.А. Курило, О.В. Тельковская, К.В. Чукбар. *ЖТФ*, **91** (11), 1655 (2021). DOI: 10.21883/JTF.2021.11.51525.346-20 [M.I. Gurevich, E.D. Kazakov, Yu.G. Kalinin, A.A. Kurilo, O.V. Tel'kovskaya, K.V. Chukbar. *Tech. Phys.*, **91**, 2194 (2021). DOI: 10.21883/TP.2022.14.55218.346-20]
- [10] П.Б. Сергеев, Н.В. Морозов. *Опт. и спектр.*, **126** (3), 280 (2019). DOI: 10.61011/JTF.2024.10.58870.34-24 [P.B. Sergeev, N.V. Morozov. *Opt. Spectr.*, **126** (2019). DOI: 10.1134/S0030400X19030214]
- [11] D. Drouin, A.R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, R. Gauvin. *Scanning*, **29**, 92 (2007). DOI: 10.1002/sca.20000
- [12] P. Hovington, D. Drouin, R. Gauvin. *Scanning*, **19**, 1 (1997). DOI: 10.1002/sca.4950190101
- [13] E.M. Höppener, M. Shahmohammadi, L.A. Parker, S. Henke, J.H. Urbanus. *Talanta*, **253**, 123985 (2023). DOI: 10.1016/j.talanta.2022.123985
- [14] G. Demol, T. Paulmier, D. Payan. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **51** (9), 2584 (2023). DOI: 10.1109/TPS.2023.3269583
- [15] В.И. Олешко, Е.Х. Бакшт, А.Г. Бураченко, В.Ф. Тарасенко. *ЖТФ*, **87** (2), 271 (2017). DOI: 10.21883/JTF.2017.02.44137.1860 [V.I. Oleshko, E.Kh. Baksht, A.G. Burachenko, V.F. Tarasenko. *Tech. Phys.*, **62**, 299 (2017). DOI: 10.1134/S1063784217020232]
- [16] J. Mihaly, S. Sterkel, H. Ortner, L. Kocsis, L. Hajba, É. Furdyg. *Croat. Chem. Acta*, **79**, 497 (2006).
- [17] E. Plis, D.P. Engelhart, D. Barton, R. Cooper, D. Ferguson, R. Hoffmann. *PSS (b)*, **254** 1600819 (2017). DOI: 10.1002/pssb.201600819
- [18] H. Ishida, S.T. Wellinghoff, E. Baer, J.L. Koenig. *Macromolecules*, **13**, 826 (1980). DOI: 10.1021/ma60076a011
- [19] G. Jinglong, N. Zaochun, L. Yanhui. *E-Polymers*, **16**, 111 (2016). DOI: 10.1515/epoly-2015-0223