

УДК 539.612:666.293.38

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ДИСПЕРСИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЖИДКОСТЕЙ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ГАММА-ОБЛУЧЕННОГО ПТФЭ

© 2024 г. А. Ю. Обвинцев^{а, *}, С. А. Серов^а, С. А. Хатинов^а, Н. В. Садовская^{а, б}

^аООО “НПП “Арфлон”, Москва, 109456 Россия

^бИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии
и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, 119333 Россия

*e-mail: obvsun@mail.ru

Поступила в редакцию 14.12.2023 г.

После доработки 22.02.2024 г.

Принята к публикации 22.02.2024 г.

Рассчитаны константы Гамакера для систем ПТФЭ/ПТФЭ, ПТФЭ/тетрадекан и ПТФЭ/вода (ПТФЭ — политетрафторэтилен) при использовании различных диэлектрических моделей. Показано, что выбор диэлектрической модели существенно влияет на абсолютные значения констант Гамакера и практически не влияет на их относительные изменения в зависимости от плотности и диэлектрического инкремента ПТФЭ. Суммарные расчетные изменения работы адгезии вследствие ван-дер-ваальсовых взаимодействий с учетом изменений плотности и диэлектрического инкремента в гамма-облученном ПТФЭ не превышают 11% для всех использованных диэлектрических моделей. Сделан вывод о том, что изменения поверхностной энергии при облучении ПТФЭ нельзя объяснить увеличением вклада ван-дер-ваальсового взаимодействия за счет полярных продуктов радиолиза, а необходимо учитывать электростатическое взаимодействие стабилизированных зарядов с диполями полярной жидкости.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, гамма-облучение, константы Гамакера, теория Лифшица, взаимодействия Ван-дер-Ваальса, диэлектрические модели, диэлектрическая проницаемость, диэлектрический инкремент, мацубаровские частоты, поверхностная энергия, плотность.

DOI: 10.31857/S1028096024070044, EDN: EVMDDY

ВВЕДЕНИЕ

Воздействие ионизирующего излучения вызывает существенные изменения характеристик политетрафторэтилена (ПТФЭ) (поверхностной энергии, диэлектрической проницаемости, поляризуемости) [1–7]. В [6] было показано, что при поглощенной дозе 500 кГр в гамма-облученном ПТФЭ значительно увеличиваются: работа адгезии полярной жидкости — в 1.5 раза, полярная компонента поверхностной энергии — в 20 раз и инкремент диэлектрической проницаемости — более чем на четыре порядка.

Количественная оценка дисперсионных взаимодействий на основе теории Лифшица для гамма-облученного ПТФЭ показала [7], что

наблюдаемые изменения поверхностной энергии и работы адгезии существенно превышают ожидаемые за счет усиления ван-дер-ваальсовых взаимодействий с участием полярных продуктов радиолиза. Рассчитанные в [7] относительные изменения поверхностной энергии и работы адгезии оказались значительно ниже экспериментально наблюдаемых для полярной жидкости. Поэтому было сделано предположение о вкладе в поверхностную энергию и работу адгезии полярной жидкости электростатических взаимодействий долгоживущих носителей заряда (электронов и дырок), стабилизированных в объеме облученного ПТФЭ [6, 7]. Существование долгоживущих разноименно заряженных микрообластей, способных к поляризации во внешнем электрическом поле

и значительно увеличивающих инкремент диэлектрической проницаемости в гамма-облученном ПТФЭ, было установлено ранее [4, 5, 8].

Количественной характеристикой энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий в теории Лифшица является константа Гамакера, которая определяется диэлектрическими свойствами взаимодействующих материалов. Для ее расчета необходимо знать диэлектрическую проницаемость вещества ϵ на мнимых мацубаровских частотах $i\xi_n$. На практике для определения функции диэлектрической проницаемости $\epsilon(i\xi)$ на мнимых частотах применяют различные диэлектрические модели материалов [9] и на их основе создают базы данных [9–11]. Диэлектрические модели периодически обновляются с выходом новых спектральных данных или создаются под определенные задачи. В современных работах подробные уточненные диэлектрические модели разрабатывают для воспроизведения взаимодействий двух веществ, разделенных прослойкой третьего вещества [12, 13]. В этом случае рассчитанные взаимодействия чрезвычайно чувствительны к деталям диэлектрической модели. В [7] были использованы диэлектрические модели из [9, 12, 14, 15]. Для того чтобы исключить возможность недооценки вклада дисперсионных взаимодействий в изменение поверхностной энергии и работы адгезии, представляло интерес сделать количественную оценку констант Гамакера с использованием других диэлектрических моделей.

В настоящей работе проведен количественный анализ дисперсионного взаимодействия поверхности гамма-облученного ПТФЭ с полярной и неполярной жидкостями (тетрадеканом и водой) в зависимости от выбранных диэлектрических моделей.

ТЕОРИЯ

Удельная энергия $G_{AmB}(H)$ ван-дер-ваальсова взаимодействия двух полупространств из материалов A и B , разделенных тонким зазором из материала t толщиной H , определяется выражением:

$$G_{AmB}(H) = -\frac{A_{AmB}}{12\pi H^2}, \quad (1)$$

где A_{AmB} — константа Гамакера [9, 16, 17]. Если в качестве обоих материалов A и B взять один и тот же материал A , а в качестве материала зазора выбрать вакуум, то $G_{AmA}(H)$ следует отождествлять с удельной работой когезии (W_c) между двумя материалами A , равной удвоенной удельной поверхностной энергии (γ) материала A . Если

же материал B взять отличным от материала A , то $G_{AmB}(H)$ следует отождествлять с удельной работой адгезии (W_a) материала B к материалу A . При сопоставлении экспериментальных значений поверхностной энергии и работы адгезии с рассчитанными константами Гамакера толщина зазора H выступает в качестве подгоночного параметра, и она обычно порядка 2 \AA , что соответствует величинам ван-дер-ваальсовых межатомных расстояний. В связи с этим стандартным приемом является расчет отношений констант Гамакера для разных материалов, которые при постоянстве толщины зазора H можно непосредственно приравнять к отношению величин работы адгезии или работы когезии [15, 18, 19].

Ранее [7] был изложен расчет константы Гамакера G_{AmB} для систем ПТФЭ/вода и ПТФЭ/тетрадекан в зависимости от поглощенной дозы гамма-облучения ПТФЭ. Основное внимание было уделено расчету относительных изменений константы Гамакера $\Delta A/A$, поскольку они не зависят от выбранной величины зазора и равны относительным изменениям работы адгезии или работы когезии. Это позволило оценить вклад дисперсионных взаимодействий в поверхностную энергию и работу адгезии для облученного ПТФЭ.

При воспроизведении адгезии, когда зазор между взаимодействующими полупространствами чрезвычайно мал (порядка 0.2 нм), константу Гамакера A обычно рассчитывают по упрощенной теории Лифшица без учета запаздывания [9, 15]:

$$A_{AmB} = \frac{3kT}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{[\Delta A_m(i\xi_n) \Delta B_m(i\xi_n)]^s}{s^3}. \quad (2)$$

В этом выражении

$$\Delta A_m(i\xi_n) = \frac{\epsilon_A(i\xi_n) - \epsilon_m(i\xi_n)}{\epsilon_A(i\xi_n) + \epsilon_m(i\xi_n)},$$

$$\Delta B_m(i\xi_n) = \frac{\epsilon_B(i\xi_n) - \epsilon_m(i\xi_n)}{\epsilon_B(i\xi_n) + \epsilon_m(i\xi_n)},$$

где s — индекс суммирования (целые числа от единицы до бесконечности), $\epsilon(i\xi_n)$ — диэлектрическая проницаемость вещества на мнимых мацубаровских частотах $i\xi_n$, n — целые числа от нуля до бесконечности — номер мацубаровской частоты, ϵ_A , ϵ_m , ϵ_B — диэлектрические проницаемости материалов A , t и B соответственно. В расчетах энергии когезии и адгезии обычно принимают, что материал зазора t представляет собой вакуум. Его диэлектрическая проницаемость ϵ_m на всех

частотах равна единице. Штрих в сумме в уравнении (2) означает, что член на нулевой частоте ($n = 0$) берут с половинным весом. Суммирование в выражении (2) ведется по мацубаровским частотам, которые определяются соотношением:

$$\xi_n = n \frac{2\pi k T}{\hbar},$$

где k — константа Больцмана, \hbar — постоянная Планка. При комнатной температуре мацубаровские частоты ξ_n изменяются с шагом 2.44×10^{14} рад/с. Для вычисления суммы (2) необходимо знание $\varepsilon(i\xi_n)$ для материалов A и B во всем диапазоне частот, и ее вычисление является первым этапом расчета констант Гамакера.

Определение диэлектрической проницаемости на мнимых частотах

Диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(\xi)$ на мнимых частотах $i\xi$ определяют из функции диэлектрических потерь материала $\varepsilon''(\omega)$ на действительных частотах ω с помощью интегрального преобразования типа Крамерса–Кронига [20]:

$$\varepsilon(i\xi) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega \varepsilon''(\omega)}{\omega^2 + \xi^2} d\omega. \quad (3)$$

Для расчета функции $\varepsilon(i\xi)$ требуется знание полного диэлектрического спектра поглощения материала $\varepsilon''(\omega)$ во всем диапазоне действительных частот $0 \leq \omega < \infty$. На практике обычно спектр поглощения $\varepsilon''(\omega)$ представляют в виде суммы элементарных полос поглощения, где каждая полоса описывается неким осциллятором или релаксатором [9, 15]. Тогда в силу линейности интегрального преобразования (3) его можно записать как сумму интегральных преобразований элементарных полос поглощения:

$$\varepsilon(i\xi) - 1 = \sum_j \frac{C_j}{1 + \left(\frac{\xi}{\omega_j}\right)^{1-\alpha_j}} + \sum_i \frac{C_i}{1 + \frac{g_i \xi}{\omega_i^2} + \frac{\xi^2}{\omega_i^2}}, \quad (4)$$

где ω_i , C_i и g_i — круговая частота, сила осциллятора и ширина полосы (параметр затухания) для i -й лоренцевской полосы поглощения; ω_j , C_j и α_j — частота, сила и коул-коуловский показатель степени для j -й коул-коуловской полосы поглощения соответственно. Первая и вторая суммы уравнения (4) — это интегральное преобразование (3) для наборов, соответственно, релаксаторов Коул–Коула и осцилляторов Лоренца. На практике для функции $\varepsilon(i\xi)$ применяют

различные наборы осцилляторов и релаксаторов [9, 12, 13, 14, 21, 22]. Используют лоренцевские осцилляторы как с нулевым затуханием ($g_i = 0$, дельта-функция) [14, 15], так и с конечной шириной полосы поглощения (осциллятор с конечным затуханием, $g_i > 0$) [9, 12, 13]. Для учета увеличения поляризуемости материала на низких частотах к основным лоренцевским осцилляторам добавляют релаксатор Коул–Коула. На практике обычно используют коул-коуловские релаксаторы с равным нулю параметром α_j в уравнении (4) (релаксаторы Дебая) [9, 13].

МЕТОД РАСЧЕТА

Для проведения расчетов был написан специальный модуль на языке программирования Python. Он позволяет рассчитать абсолютные значения констант Гамакера, а также выводить результаты промежуточных расчетов.

Расчет диэлектрических проницаемостей материалов на мнимых частотах проводили на основе выбранных диэлектрических моделей по уравнению (4) с использованием наборов спектральных данных, приведенных в табл. 1–3.

Константы Гамакера рассчитывали по уравнению (2). Последовательно вычисляли сначала внутреннюю сумму, затем внешнюю. По результатам работы программа выдает значения констант Гамакера с заданными параметрами. Внутренняя сумма по s в уравнении (2) плохо сходится при больших значениях диэлектрической проницаемости (значениях Δ , близких к единице). Между тем значения статической диэлектрической проницаемости воды и облученного ПТФЭ на нулевой мацубаровской частоте большие. Для повышения точности вычисления внутренней суммы по s был использован следующий прием. Члены суммируемого ряда накапливали в список, а затем элементы списка суммировали при помощи функции `math.fsum()` Python, предотвращая потерю точности при суммировании. При остановке накопления членов суммы на уровне последнего члена 10^{-18} получали точность вычисления суммы по s на уровне 10^{-11} даже в предельном случае, когда оба параметра Δ в уравнении (2) были равны единице.

Суммирование по мацубаровским частотам (внешняя сумма в (2)) прекращалось, когда отношение последующего члена к вычисленной сумме становилось меньше 10^{-10} . По оценкам это приводило к вычислению константы Гамакера с точностью лучше 10^{-7} . Такой точности обычно достигали при количестве мацубаровских частот более 10^5 .

Таблица 1. Спектральные параметры лоренцевских осцилляторов в уравнении (4) для двухосцилляторной [14] и восьмиосцилляторной [12] диэлектрических моделей ПТФЭ

Модель	Частота осциллятора ω , 10^{14} рад/с	Сила осциллятора C_i	Диапазон
ПТФЭ1	265.4	0.792	УФ
	2.356	0.210	ИК
ПТФЭ2	0.1413	0.0003	ИК
	0.2780	0.0076	
	0.8460	0.1390	
	1.914	0.1120	
	101.9	0.1950	УФ
	282.5	0.4380	
	639.5	0.1060	
	1178	0.0386	

Таблица 2. Спектральные параметры лоренцевских осцилляторов (уравнение (4)) для двухосцилляторной [15] и десятиосцилляторной [9] диэлектрических моделей тетрадекана

Модель	Частота осциллятора ω , 10^{16} рад/с	Сила осциллятора C_i	Диапазон	Ширина полосы g , 10^{15} рад/с
Тетрадекан1	1.85	1.011	УФ	—
	0.0554	0.025	ИК	—
Тетрадекан2	1.282	0.093	УФ	0.5468
	1.362	0.123		0.8354
	1.473	0.146		1.124
	1.601	0.148		1.382
	1.759	0.130		2.126
	1.962	0.111		2.187
	2.214	0.099		2.688
	2.515	0.081		3.205
	2.881	0.061		3.797
	3.346	0.039	ВУФ	4.07

Таблица 3. Спектральные параметры лоренцевских осцилляторов и дебаевских релаксаторов (уравнение (4)) для 12-осцилляторной [9] и 21-осцилляторной [13] диэлектрических моделей воды

Лоренцевские осцилляторы				
Частота осциллятора ω , 10^{14} рад/с	Сила осциллятора C_i	Диапазон	Ширина полосы g , 10^{14} рад/с	
0.3144	1.458	ИК	0.2278	
1.048	0.753		0.5772	
1.397	0.151		0.4253	
3.038	0.013		0.3797	
6.379	0.076		0.8506	
125.3	0.039	УФ	7.746	
151.9	0.056		13.36	
173.2	0.092		23.39	
197.5	0.155		31.13	
226.3	0.152		44.96	
281.0	0.271		95.08	
Дебаевский релаксатор				
Частота релаксатора ω , 10^{11} рад/с	Сила релаксатора C_j			
1.05	74.8	СВЧ	—	
Лоренцевские осцилляторы				
Частота осциллятора ω , 10^{13} рад/с	Сила осциллятора C_i	Диапазон	Ширина полосы g , 10^{13} рад/с	
0.1285	0.259	ИК	0.05954	
0.6364	1.04		1.128	
3.220	1.62		3.949	
9.493	0.555		6.045	
12.89	0.238		4.541	
30.99	0.0134		1.280	
63.49	0.0717		5.179	
1267	0.0447	УФ	113.9	
1443	0.0327		170.1	
1581	0.0466		191.3	
1772	0.0667		240.0	
1967	0.0742		250.6	
2146	0.093		282.5	
2354	0.0779		337.2	
2608	0.079		410.1	
2869	0.0418		428.3	
3258	0.107		1043	
4566	0.133		2777	
7511	0.0566		5511	
Дебаевские релаксаторы				
Частота релаксатора ω , 10^{10} рад/с	Сила релаксатора C_j			
1.04	0.47	СВЧ		
12.1	72.62			

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет диэлектрической проницаемости на мнимых частотах

В табл. 1 приведены спектральные параметры для двухосцилляторной [14] и восьмиосцилляторной [12] диэлектрических моделей ПТФЭ, использованных в настоящей работе для расчета констант Гамакера. Будем использовать обозначения ПТФЭ1 и ПТФЭ2 указанных моделей. Для тетрадекана использовали двухосцилляторную [15] (тетрадекан1) и десятиосцилляторную [9] (тетрадекан2) диэлектрические модели. Соответствующие спектральные параметры приведены в табл. 2. Для воды использовали две диэлектрические модели: с 11 лоренцевскими осцилляторами и одним дебаевским релаксатором [9] (вода1) и с 19 лоренцевскими осцилляторами и двумя дебаевскими релаксаторами [13] (вода2) (табл. 3).

Частотные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(i\xi)$ на мнимой оси, рассчитанные по указанным моделям для ПТФЭ, тетрадекана и воды, представлены на рис. 1. Различие значений $\varepsilon(i\xi)$ для диэлектрических моделей ПТФЭ составляет 1.7% при $\xi = 0$ и достигает максимума 4% при $\xi = 1.2 \times 10^{14}$ рад/с (рис. 1а). На высоких частотах кривая $\varepsilon(i\xi)$ для ПТФЭ2 спадает более плавно, чем для ПТФЭ1, по-видимому, за счет учета большего количества осцилляторов. Максимальная разница в значениях $\varepsilon(i\xi)$ для диэлектрических моделей тетрадекана составляет около 2% при $\xi = 1.34 \times 10^{16}$ рад/с (рис. 1б). Различие значений $\varepsilon(i\xi)$ для двух моделей воды достигает 16% при 1×10^{12} рад/с в ИК-диапазоне и около 7% при 2.6×10^{16} рад/с в УФ-диапазоне (рис. 1в). Рассмотрим влияние выбора функции $\varepsilon(i\xi)$ на значения констант Гамакера.

Расчет констант Гамакера

Во всех расчетах констант Гамакера в качестве прослойки между двумя полупространствами брали вакуум ($\varepsilon_m(i\xi) \equiv 1$). Полученные константы Гамакера для всех рассматриваемых систем приведены в табл. 4. Для систем ПТФЭ1/ПТФЭ1 и ПТФЭ2/ПТФЭ2 абсолютные значения констант Гамакера мало различаются между собой — на 2%.

В случае систем ПТФЭ с тетрадеканом наблюдается небольшая разница между константами Гамакера для каждого типа ПТФЭ и обеих моделей тетрадекана: для ПТФЭ1 — 2.4% и ПТФЭ2 — 2.2%. Полученный результат указывает на то, что увеличение числа осцилляторов и учет затухания в модели тетрадекан2 заметно не влияют на величину константы Гамакера, так же как это не влияет на $\varepsilon(i\xi)$ тетрадекана2.

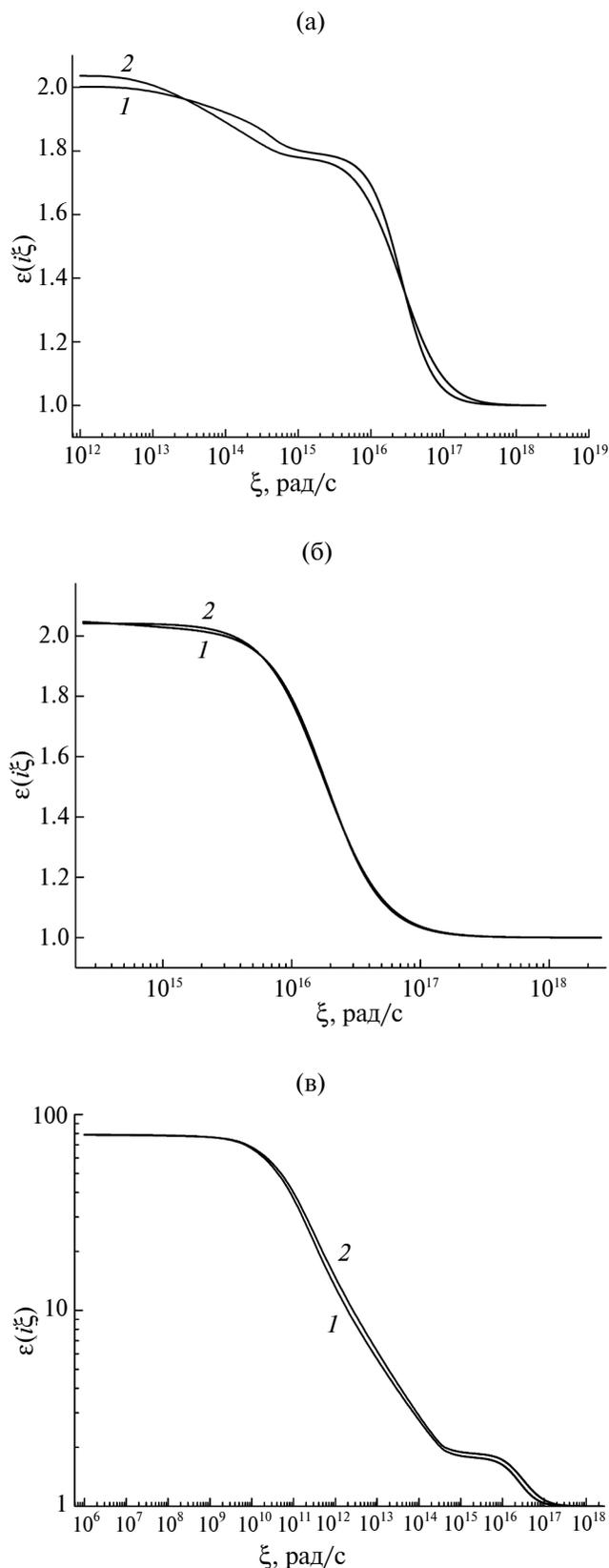


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости от мнимой частоты: а — ПТФЭ1 (1), ПТФЭ2 (2); б — тетрадекан1 (1), тетрадекана2 (2); в — воды1 (1), воды2 (2).

Таблица 4. Константы Гамакера для систем ПТФЭ/ПТФЭ, ПТФЭ/тетрадекан и ПТФЭ/вода

Система	$A, 10^{-20}$ Дж
ПТФЭ1/ПТФЭ1	5.0506
ПТФЭ2/ПТФЭ2	5.1561
ПТФЭ1/тетрадекан1	5.0744
ПТФЭ2/тетрадекан1	4.9999
ПТФЭ1/тетрадекан2	4.9551
ПТФЭ2/тетрадекан2	4.8939
ПТФЭ1/вода1	4.2903
ПТФЭ2/вода1	4.2605
ПТФЭ1/вода2	5.1182
ПТФЭ2/вода2	5.1606

В случае систем ПТФЭ с водой разница между константами Гамакера составляет 19.3% в системе с ПТФЭ1 и 21.1% с ПТФЭ2. Столь большие различия между значениями констант Гамакера связаны с большими отличиями функций $\epsilon(i\xi)$ в рассматриваемых диэлектрических моделях воды.

Варьирование моделей ПТФЭ при одинаковой тестовой жидкости не приводит к большим отличиям в рассчитанных константах Гамакера (1.5% в системах с тетрадеканом и около 1% в системах с водой). Это указывает на то, что, так же как в случае с тетрадеканом, увеличение числа осцилляторов существенно не влияет на диэлектрическую проницаемость $\epsilon(i\xi)$ ПТФЭ.

Гамма-облучение ПТФЭ ведет к увеличению плотности и статической диэлектрической проницаемости [6]. Рассмотрим влияние гамма-облучения на относительные изменения константы Гамакера в зависимости от выбора диэлектрической модели.

Учет увеличения плотности ПТФЭ

Влияние плотности ПТФЭ на константы Гамакера при его взаимодействии с водой, тетрадеканом и самим собой учитывали при помощи масштабирования диэлектрической проницаемости ПТФЭ на всех мнимых частотах по уравнению Клаузиуса–Моссотти [7]:

$$\frac{1}{\rho} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \text{const.} \quad (5)$$

Относительное изменение константы Гамакера вычисляли как $\Delta A/A$, где A — исходная константа Гамакера, а ΔA — ее изменение за счет изменения плотности [7].

Результаты расчетов относительных изменений констант Гамакера $\Delta A/A$ в зависимости от относительных изменений плотности $\Delta\rho/\rho$ для рассмотренных выше диэлектрических моделей и систем приведены на рис. 2. Между указанными величинами во всех случаях в использованном диапазоне плотности имеют место линейные зависимости. В случае системы ПТФЭ/ПТФЭ (прямые 1, 2) относительные изменения константы Гамакера $\Delta A/A$ приблизительно равны удвоенному относительному изменению плотности $\Delta\rho/\rho$. В случае систем ПТФЭ/тетрадекан (прямые 3, 4) и ПТФЭ/вода (прямые 5, 6) относительные изменения константы Гамакера $\Delta A/A$ совпадают друг с другом и с хорошей точностью равны относительному изменению плотности $\Delta\rho/\rho$, особенно при малых изменениях плотности ПТФЭ. Отметим, что максимальные изменения плотности ПТФЭ при облучении (около 10%) были взяты из эксперимента [1, 23].

Полученные результаты (рис. 2) согласуются с правилом Бергло (используемом, в частности, в методе Оуэнса–Вендта [24]). Рассчитанные от-

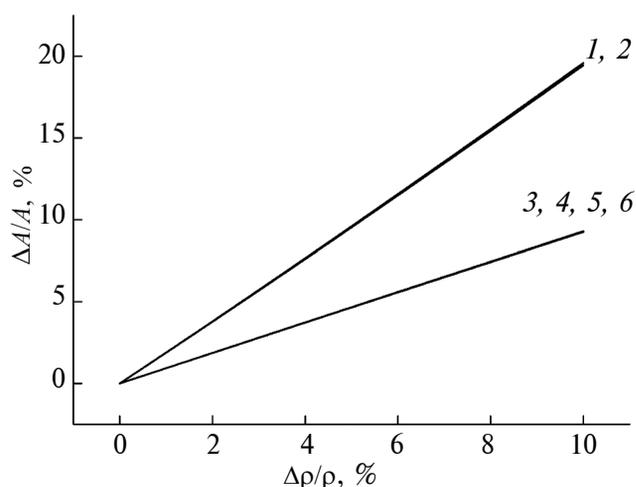


Рис. 2. Зависимость относительных изменений константы Гамакера $\Delta A/A$ от относительных изменений плотности $\Delta\rho/\rho$ для систем: ПТФЭ1/ПТФЭ1 (1); ПТФЭ2/ПТФЭ2 (2); ПТФЭ1/тетрадекан1 (3); ПТФЭ2/тетрадекан1 (4); ПТФЭ1/вода1 (5); ПТФЭ2/вода1 (6). $\Delta A/A = (A_{AmB}^p - A_{AmB}^{p_{ref}}) / A_{AmB}^{p_{ref}}$, A_{AmB}^p — константа Гамакера для новой плотности, $A_{AmB}^{p_{ref}}$ — константа Гамакера для исходной плотности.

носительные изменения константы Гамакера $\Delta A/A$ должны быть равны относительно изменению дисперсионных составляющих работы когезии ПТФЭ $\Delta W_c/W_c$ в случае системы ПТФЭ/ПТФЭ и работы адгезии $\Delta W_a/W_a$ в случае системы ПТФЭ/тестовая жидкость (уравнение (1)). По правилу Бергло дисперсионную составляющую работы адгезии W_a вычисляют как среднее геометрическое дисперсионных составляющих работы когезии твердого тела W_{cs} и работы когезии жидкости W_{cl} :

$$W_a = \sqrt{W_{cs} W_{cl}}.$$

Если работа когезии твердого тела W_{cs} изменилась на величину ΔW_{cs} , то изменение работы адгезии равно:

$$\Delta W_a = W_a \sqrt{1 + \frac{\Delta W_{cs}}{W_{cs}}} - W_a,$$

а относительное изменение работы адгезии:

$$\frac{\Delta W_a}{W_a} = \sqrt{1 + \frac{\Delta W_{cs}}{W_{cs}}} - 1 \approx \frac{1}{2} \frac{\Delta W_{cs}}{W_{cs}}.$$

Таким образом, в рамках правила Бергло относительное изменение дисперсионной работы адгезии $\Delta W_a/W_a$ при изменении только дисперсионной работы когезии твердого тела W_{cs} не зависит от того, какая тестовая жидкость использована, и в случае малых изменений дисперсионной части работы когезии ΔW_{cs} примерно в два раза меньше относительного изменения работы когезии $\Delta W_{cs}/W_{cs}$. Именно это видно на рис. 2. Относительные изменения константы Гамакера $\Delta A/A$ (или дисперсионной работы адгезии $\Delta W_a/W_a$) от плотности для ПТФЭ с водой и тетрадеканом одинаковы и в два раза меньше, чем $\Delta A/A$ для самого ПТФЭ.

Таким образом, на примере систем ПТФЭ/ПТФЭ, ПТФЭ/тетрадекан и ПТФЭ/вода показано, что варьирование плотности приводит к относительным изменениям констант Гамакера, практически не зависящим от выбора диэлектрических моделей. В каждой из систем ПТФЭ/вода и ПТФЭ/тетрадекан выполняется соотношение $\Delta A/A \approx \Delta \rho/\rho$, а в системе ПТФЭ/ПТФЭ — соотношение $\Delta A/A \approx 2\Delta \rho/\rho$.

Учет радиационно-диэлектрического эффекта

В [8] было показано, что под действием радиационного облучения в диэлектрическом спектре ПТФЭ при комнатной температуре в области инфранизких частот появляется дополнительный пик диэлектрических потерь, который описыва-

ется коул-коуловским релаксатором со следующими параметрами: $\omega_j = 0.126$ рад/с (2×10^{-2} Гц), $\alpha_j = 0.35$. Сила осциллятора C_j растет с дозой облучения и достигает величин несколько десятков.

В расчетах этот радиационно-диэлектрический эффект учитывали, вводя в диэлектрическую модель ПТФЭ добавки в виде коул-коуловского релаксатора с приведенными выше значениями параметров ω_j и α_j :

$$\Delta \epsilon(i\xi) = \frac{C_j}{1 + \left(\frac{\xi}{0.126}\right)^{1-0.35}}. \quad (6)$$

Сила коул-коуловского релаксатора C_j варьровалась от нуля до 100. При расчете константы Гамакера роль релаксатора сводится только к тому, что он добавляет свою безразмерную силу к статической диэлектрической проницаемости ПТФЭ на нулевой мацубаровской частоте (при $\xi = 0$). Это иллюстрирует табл. 5, где показан вклад добавки (6) в полную величину функции $\epsilon(i\xi_n)$ на различных мацубаровских частотах и при различных значениях силы осциллятора C_j . Видно, что коул-коуловский релаксатор вносит существенные изменения в $\epsilon(i\xi_n)$ гамма-облученного ПТФЭ только на нулевой мацубаровской частоте. Уже на первой мацубаровской частоте относительные изменения в $\epsilon(i\xi_n)$, например для $\Delta \epsilon = 10$, составляют $7.00 \times 10^{-8}\%$. Таким образом, изменением диэлектрической проницаемости ПТФЭ на других мацубаровских частотах при $n \geq 1$ можно пренебречь. Поэтому изменение константы Гамакера A при облучении определяется изменением только первого члена в ряду (2), остальные члены ряда (2) остаются без изменений. Тогда для изменения константы Гамакера ΔA_{AmB} за счет радиационно-диэлектрического эффекта можно записать [7]:

$$\Delta A_{AmB} = A_{AmB}^{\text{обл}} - A_{AmB}^{\text{необл}} = \frac{3kT}{4} (I_{AmB}^{\text{обл}} - I_{AmB}^{\text{необл}}),$$

$$I_{AmB}^{\text{обл}} = \frac{\epsilon(0)^{\text{обл}} - 1}{\epsilon(0)^{\text{обл}} + 1} \cdot \frac{\epsilon(0)^B - 1}{\epsilon(0)^B + 1},$$

$$I_{AmB}^{\text{необл}} = \frac{\epsilon(0)^{\text{необл}} - 1}{\epsilon(0)^{\text{необл}} + 1} \cdot \frac{\epsilon(0)^B - 1}{\epsilon(0)^B + 1},$$

где $\epsilon(0)^{\text{необл}}$, $\epsilon(0)^{\text{обл}}$, $\epsilon(0)^B$ — статические диэлектрические проницаемости ПТФЭ до и после облучения и тестовой жидкости B соответственно.

Таблица 5. Вклад коул-коуловского релаксатора $\Delta\varepsilon(i\xi_n)$ (6) в величину $\varepsilon(i\xi)$ облученного ПТФЭ на различных мацубаровских частотах, вычисленный как $100\% \Delta\varepsilon(i\xi_n)/\varepsilon(i\xi_n)$ при различных C_j и $\Delta\varepsilon$

$\Delta\varepsilon$	C_j	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 10$
5	3	150	2.62×10^{-8}	1.74×10^{-8}	6.40×10^{-9}
10	8	400	7.00×10^{-8}	4.64×10^{-8}	1.69×10^{-8}
60	58	2900	5.07×10^{-7}	3.36×10^{-7}	1.23×10^{-7}

В относительных единицах изменение константы Гамакера примет вид:

$$\Delta A_{AmB} / A_{AmB}^{\text{необл}} = (A_{AmB}^{\text{обл}} - A_{AmB}^{\text{необл}}) / A_{AmB}^{\text{необл}}.$$

На рис. 3 представлены рассчитанные относительные изменения констант Гамакера в зависимости от диэлектрического инкремента $\Delta\varepsilon(0)$ (равного силе осциллятора C_j в уравнении (6)). Видно, что во всех исследованных системах относительные изменения константы Гамакера быстро возрастают при малых $\Delta\varepsilon(0)$, после чего выходят на плато. В отличие от вышеописанных данных об изменении плотности (рис. 2) относительные изменения константы Гамакера в зависимости от диэлектрического инкремента не согласуются с правилом Бергло. В случае систем ПТФЭ/вода и ПТФЭ/тетрадекан значения $\Delta A/A$ разные и не совпадают с половиной значения $\Delta A/A$ в случае системы ПТФЭ/ПТФЭ. Наибольшие изменения

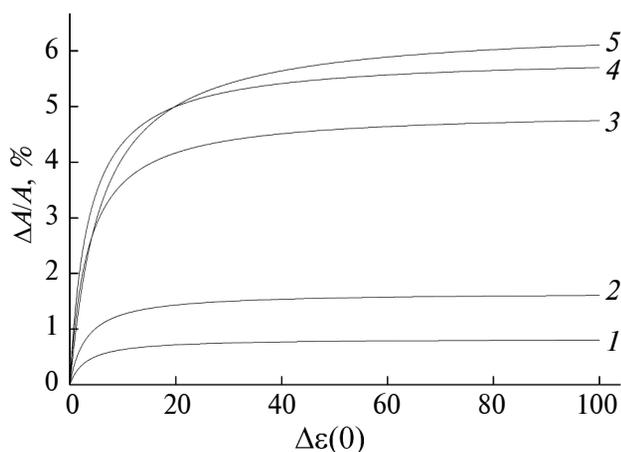


Рис. 3. Относительные изменения констант Гамакера в зависимости от диэлектрического инкремента $\Delta\varepsilon(0)$ (6) после облучения для систем: ПТФЭ2/тетрадекан1 (1); ПТФЭ2/тетрадекан2 (2); ПТФЭ2/вода2 (3); 3 ПТФЭ2/вода1 (4); ПТФЭ2/ПТФЭ2 (5).

$$\Delta A/A = (A_{AmB}^{\text{обл}} - A_{AmB}^{\text{необл}}) / A_{AmB}^{\text{необл}}.$$

$\Delta A/A$ наблюдаются для систем: ПТФЭ2/ПТФЭ2 (кривая 5) — около 6%, ПТФЭ2/вода1 и ПТФЭ2/вода2 (кривые 3, 4) — 5.7 и 4.5% соответственно; ПТФЭ2/тетрадекан1 и ПТФЭ2/тетрадекан2 (кривые 1, 2) — 1.6 и 0.8% соответственно.

Во всех расчетах суммарное изменение плотности и статической диэлектрической проницаемости гамма-облученного ПТФЭ вызывает изменение константы Гамакера не более 6% в системах с тетрадеканом и не более 11% в системах с водой (рис. 2, 3). Этого недостаточно, чтобы объяснить значительные изменения полярной компоненты поверхностной энергии гамма-облученного ПТФЭ около 50%, экспериментально установленные в [6]. Ранее в [6, 7] была показана корреляция между поверхностной энергией и объемными диэлектрическими свойствами ПТФЭ, прямая корреляция между этими свойствами и химическим составом поверхности отсутствовала.

Таким образом, совокупность полученных результатов свидетельствует о том, что увеличение полярной компоненты поверхностной энергии в облученном ПТФЭ не может быть объяснено существованием на его поверхности каких-либо полярных групп, как это было предложено в [25, 26], а необходимо учитывать вклад электростатического взаимодействия стабилизированных зарядов с диполями полярной жидкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Абсолютные значения констант Гамакера в системах ПТФЭ/ПТФЭ и ПТФЭ/тетрадекан изменяются в зависимости от выбора диэлектрической модели не более чем на 2.4%. В случае систем ПТФЭ/вода эти отличия составляют 21%. Относительные изменения констант Гамакера при относительных изменениях плотности ПТФЭ (вплоть до 10%) не зависят от выбора диэлектрической модели. Относительные изменения констант Гамакера в зависимости от диэлектрического

инкремента ПТФЭ слабо зависят (в пределах 2%) от выбора диэлектрической модели. Суммарное увеличение работы адгезии за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий с учетом изменений как плотности, так и статической диэлектрической проницаемости после гамма-облучения ПТФЭ не превышает 11% для всех диэлектрических моделей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фторполимеры / Ред. Уолл Л. М.: Мир, 1975. 448 с.
2. Хатинов С.А., Жутаева Ю.Р., Сичкарь В.П. // Высокмолекулярные соединения. В. 1998. Т. 40. № 12. С. 2068.
3. Матвеев В.К., Сурнин В.А., Вайсберг С.Э. // Химия высоких энергий. 1979. Т. 13. № 1. С. 40.
4. Khatipov S.A., Zhutayeva Yu.R., Smirnova N.A., Sichkar V.P. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1999. V. 151. P. 324.
[https://doi.org/10.1016/s0168-583x\(99\)00139-1](https://doi.org/10.1016/s0168-583x(99)00139-1)
5. Хатинов С.А. // Химия высоких энергий. 2001. Т. 35. № 5. С. 323.
<https://doi.org/10.1023/a:1011914004155>
6. Обвинцев А.Ю., Садовская Н.В., Хатинов С.А., Бузник В.М. // Поверхность. Рентген., синхротр, и нейтрон. исслед. 2017. № 9. С. 52.
<https://doi.org/10.7868/S0207352817090086>
7. Обвинцев А.Ю., Серов С.А., Садовская Н.В., Хатинов С.А., Бузник В.М. // Поверхность. Рентген., синхротр, и нейтрон. исслед. 2018. № 10. С. 52.
<https://doi.org/10.1134/S0207352818100141>
8. Хатинов С.А., Жутаева Ю.Р. Радиационно-индуцированная электропроводность и поляризация полимерных диэлектриков. М.: Техсервис, 2011. 140 с.
9. Parsegian V.A. Van der Waals Forces // Cambridge University Press, 2006. P. 396.
10. Gudarzi M.M., Aboutalebi S.H. // Sci. Adv. 2021. V. 7. № 22. P. eabg2272.
<https://doi.org/10.1126/sciadv.abg2272>
11. Hopkins J.C. Morphological and Material Effects in Van Der Waals Interactions. Doctoral Dissertations. University of Massachusetts Amherst. 2016. 110 p.
<https://doi.org/doi.org/10.7275/8442755.0>
12. Van Zwol P.J., Palasantzas G. // Phys. Rev. 2010. V. 81. № 6. P. 062502.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.81.062502>
13. Fiedler J., Bostrom M., Persson C. et al. // J. Phys. Chem. B. 2020. V. 124. № 15. P. 3103.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00410>
14. Drummond C.J., Georgaklis G., Chan D.Y.C. // Langmuir. 1996. V. 12. № 11. P. 2617.
<https://doi.org/10.1021/la951020v>
15. Hough D.B., White. L.R. // J. Adv. Colloid Interface Sci. 1980. V. 14. № 1. P. 3.
[https://doi.org/10.1016/0001-8686\(80\)80006-6](https://doi.org/10.1016/0001-8686(80)80006-6)
16. Израелашвили Дж.Н. Межмолекулярные и поверхностные силы / Ред. Яминский И.В. М.: Научный Мир, 2011. 456 с.
17. Hamaker H.C. // Physica. 1937. V. 4. № 10. P. 1058.
[https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(37\)80203-7](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(37)80203-7)
18. Israelachvili J.N. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1973. V. 69. P. 1729.
<https://doi.org/10.1039/F29736901729>
19. Shen Q. // J. Mater. Res. Bull. 2021. V. 133. P. 111082.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111082>
20. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. VIII. Электродинамика сплошных сред. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 656 с.
21. Ninham B.W., Parsegian V.A. // J. Biophys. 1970. V. 10. P. 646.
[https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(70\)86326-3](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(70)86326-3)
22. Ninham B.W., Parsegian V.A. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 4578.
<https://doi.org/10.1063/1.1673689>
23. Панин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978. 228 с.
24. Owens D.K., Wendt R.C. // J. Appl. Polym. Sci. 1969. V. 13. № 8. P. 1741.
<https://doi.org/10.1002/APP.1969.070130815>
25. Khan M.S., Lehmann D., Heinrich G. // J. Express Polymer Lett. V. 2. № 4. 2008. P. 284.
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.34>
26. Шаймухаметова И.Ф., Богданова С.А., Алаяров С.Р., Демидов С.В. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 5. С. 380.
<https://doi.org/10.31857/S0023119321050090>

Quantitative Analysis of the Dispersion Interaction of Liquids with the Surface of Gamma-Irradiated PTFE

A. Yu. Obvintsev^{1,*}, S. A. Serov¹, S. A. Khatipov¹, N. V. Sadovskaya^{1,2}

¹ООО “NPP “Arflon”, Moscow, 109456 Russia

²Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC “Kurchatov Institute”, Moscow, 119333 Russia

*e-mail: obvsun@mail.ru

Hamaker constants were calculated for the PTFE/PTFE, PTFE/tetradecane and PTFE/water systems (PTFE — polytetrafluoroethylene) using various dielectric models. It is shown that the choice of dielectric model significantly affects the absolute values of the Hamaker constants and has virtually no effect on their relative changes depending on the density and dielectric increment of PTFE. The total calculated changes in the adhesion work due to van der Waals interactions, taking into account changes in density and dielectric increment in gamma-irradiated PTFE, do not exceed 11% for all dielectric models used. It is concluded that changes in surface energy upon PTFE irradiation cannot be explained by an increase in the contribution of the van der Waals interaction due to polar radiolysis products. It is necessary to take into account the electrostatic interaction of stabilized charges with dipoles of the polar liquid.

Keywords: polytetrafluoroethylene, gamma irradiation, Hamaker constants, Lifshitz theory, van der Waals interactions, dielectric models, permittivity, dielectric increment, Matsubara frequencies, surface energy, density.