

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ОБЛУЧЕННОГО МНОГОСЛОЙНОГО ПАКЕТА ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА, КОНТАКТИРУЮЩЕГО С МЕТАЛЛАМИ

В.М. Станкевич¹⁾, В.П. Селькин¹⁾, Ю.М. Плескачевский¹⁾, Г.К. Глушонок²⁾,
Е.В. Воробьева³⁾, Н.В. Марченко³⁾

¹⁾ Государственное научное учреждение «Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси», 246050, г. Гомель, ул. Кирова, 32а, stankevich_v@mail.ru

²⁾ Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, г. Минск

³⁾ Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, г. Гомель

В работе исследованы радиационно-химические превращения при облучении на воздухе полиэтилена, контактирующего с металлами. Установлено, что при радиационном воздействии γ -квантов на системы ПЭ-медь и ПЭ-цинк происходит окисление и перенос металла в объем полимера, причем концентрация металла и кислородсодержащих групп в ПЭ в два раза меньше при свободном доступе кислорода, чем при ограниченном. Выявлена существенная разница в концентрации металлов, накапливаемых полимером при контакте с медью или цинком (концентрация цинка в образцах в три раза превышает содержание меди). Показано, что неравномерное распределение поглощенной энергии между компонентами металлополимерной системы может приводить к более эффективному радиолитическому разложению полимера и особенно у границы раздела, что обуславливает различие в концентрации свободных радикалов

Введение

В последние десятилетия наблюдается интенсивное развитие радиационно-химической технологии. Расширяется использование полимерных материалов, в частности, полиэтилена, в зоне действия ионизирующих излучений в качестве электроизоляции, уплотнительных элементов, антикоррозионной защиты [1, 2]. Следствием радиационного воздействия на полиэтилен является протекание ряда химических процессов с участием образующихся свободных радикалов (СР), ионов и возбужденных молекул. Протекание радиационно-химических процессов существенно усложняется при доступе в облучаемый материал кислорода, вызывающего радиационное окисление полиэтилена [3]. Установлено, что кинетика радиационного окисления определяется главным образом кислородом, диффундирующим извне, а кислород, абсорбированный полиэтиленом до облучения, практически не влияет на характер и интенсивность процесса окисления [3].

Результаты, приведенные в работе [4], свидетельствуют о протекании радиационно-окислительного процесса преимущественно в поверхностном слое блока полиэтилена. Однако методика, используемая в данной работе, имеет недостатки, обуславливающие ошибки в экспериментальных значениях. Так, механическое микротомирование радиационно-окисленного полимерного блока на отдельные слои вызывает механодеструкцию макромолекул и образование свободных радикалов [5], активно взаимодействующих с кислородом воздуха, что в определенной степени искажает изучаемый процесс окисления полимера [6]. Использование блочных образцов затрудняет также регулирование по глубине надмолекулярной структуры материала. Кроме того, технически сложно осуществлять срезы, параллельные поверхности исследуемого образца (имеет место разнотолщинность как послойная, так и отдельных слоев), что затрудняет сопоставление полученных результатов. Предложенная в работе [7] методика исследования радиационно-окислительных процессов в полимерах основана на изу-

чении этих процессов в плотном пакете пленок заданной постоянной либо переменной от слоя к слою толщины. Это позволяет с необходимой степенью точности оценивать взаимодействие излучения с материалом, в том числе и распределение окисления по глубине полимерного образца, в зависимости от заданного закона изменения молекулярной и надмолекулярной структуры, состава и других характеристик слоев пакета. Однако в работе [7] многослойный пакет представлял собой плоский образец, не контактирующий с металлической подложкой. В связи с этим, отработка методики формирования многослойного пакета полимерных пленок на цилиндрической металлической подложке, имитирующей жилу кабелей и проводов, а также изучение радиационно-химических процессов, протекающих при облучении системы полимер-металл, актуальны.

Цель настоящей работы – исследование воздействия γ -излучения на структуру и свойства многослойного пакета пленок, контактирующего с металлами.

Основная часть

В качестве объектов исследований были выбраны пленки полиэтилена высокой и низкой плотности, которые приводили в контакт с Cu-, Zn- и Al- подложками наплавкой при 150°C и плотной намоткой при комнатной температуре с последующей наружной герметизацией радиационно-модифицированной термоусаживаемой трубкой. Далее образцы подвергали γ -облучению до поглощенной дозы 500 кГр.

Для выявления функциональных групп и изучения хода протекания химических реакций при радиационном окислении ПЭ на металлах был использован метод ИК-спектроскопии (Specord-75IR (фирма Карл-Цейсс, Иена, Германия)) и Фурье-спектрометре Vertex 70 (фирма Bruker, Германия).

Степень окисления и содержание металлосодержащих соединений характеризовали оптической плотностью полос поглощения 1720 см⁻¹ и 1580 – 1620 см⁻¹, соответственно, в ИК-спектрах

пленок. Оптическую плотность определяли методом базовой линии, внутренним стандартом служила полоса поглощения 1460 см^{-1} .

Концентрацию металла определяли на приборе Solaar M6. Для приготовления образцов из материала пленок делали навески (10 мг), озольяли их муфельной печи. Полученный зольный остаток растворяли в фоновом электролите и измеряли концентрацию металлов.

Концентрацию свободных радикалов в образцах ПЭНП измеряли на ЭПР-спектрометре ERS-220 в X-диапазоне (рабочая частота 9,45 ГГц) в резонаторе H_{102} прямоугольной формы. Спектры регистрировались при комнатной температуре (295 К). Обзорные спектры записывались на развертках 2000 и 1000 Гс. Амплитуда ВЧ-модуляции (100 кГц) составляла 0,5 Гс. Измерения концентрации парамагнитных частиц и определение g-фактора свободных радикалов в образцах проводилось с использованием аттестованного стандарта Mn^{+2} в решетке ZnS, помещенного в боковой канал резонатора на спектрах с разверткой 200 Гс. Положение полос поглощения определялось по максимумам на второй производной спектра.

В результате ИК-спектроскопии отмечено радиационное окисление ПЭ-пленок, контактирующих с медью и цинком, причем радиолиз протекает в 2 раза интенсивнее при свободном доступе кислорода, чем при ограниченном (табл. 1).

В тоже время исследование возможности переноса металла при γ -облучении композита ПЭ-металл показала, что медь и цинк, в отличие от алюминия, являются наиболее активными металлами, способными к переносу на полимерную пленку. Количество металла в облученной на плавленой пленке ПЭВП зарегистрировано с помощью АА-спектроскопии и представлено в табл. 2.

Данные, представленные в табл. 3, получены при исследовании ПЭНП-пленки, сформированной в виде многослойного пакета на цилиндрической металлической поверхности.

Используя данные табл. 3 и учитывая то, что толщина слоя пленки составляет 21 мкм, были построены зависимости градиента концентрации меди и степени окисления при облучении многослойного пакета ПЭНП (рис. 1). Видно, что по мере удаления от металлической поверхности концентрация Cu в полимерных образцах монотонно снижается, приближаясь к нулю на глубине ~40 – 60 мкм. В тоже время на указанной глубине обнаружен минимум окисления полимера, характеризуемого оптической плотностью полосы поглощения 1720 см^{-1} . Как показал характер изменения кривой 2, степень окисления наружных слоев ПЭНП превышает исследуемый показатель близких к металлической поверхности слоев в 2 раза за счет активной диффузии кислорода, поступающего из воздуха, в объем полимера.

На рис. 2 представлены спектры ЭПР необлученного ПЭНП и облученного в контакте с Cu и Al. Спектры ПЭНП-Al и ПЭНП-Cu представляют собой результат суммирования и усреднения всех Эти спектры показывают, что их форма - суперпозиция радикалов алкильного типа.

Таблица 1 – Степень окисления и содержание металлосодержащих соединений в ИК-спектрах ПЭВП-пленок (поглощенная доза 500 кГр)

Среда облучения	Металл подложки			
	Cu		Zn	
	D ₁₇₂₀	D ₁₆₂₀	D ₁₇₂₀	D ₁₆₂₀
Воздух	0,93 -1,25	0	1,45 -1,97	0,27 0,41
При ограниченном доступе кислорода	0,65	0	0,82	0,04

Таблица 2 – Концентрация металла в ПЭВП-пленке, облученной до поглощенной дозы 500 кГр

Среда облучения	Концентрация	Металл подложки	
		Cu	Zn
Воздух	в пробе 6 мл, мг/л	0,288	6,377
	в пленке, %	0,01728	0,3826
При ограниченном доступе кислорода	в пробе 6 мл, мг/л	0,189	3,990
	в пленке, %	0,0113	0,2394

Таблица 3 – Концентрация меди, степень окисления и содержание металлосодержащих соединений в облученных многослойных образцах ПЭНП (поглощенная доза 500 кГр)

№ слоя, начиная с ближнего к металлической поверхности	Концентрация Cu		Оптическая плотность	
	в пробе 6 мл, мг/л	в пленке, %	D ₁₇₂₀	D ₁₆₂₀
1	0,870	0,0522	0,28	0,11
2	0,239	0,0143	0,22	0,17
3	0,075	0,0045	0,17	0,004
4	0,041	0,0025	0,18	-
5	0,027	0,00162	0,17	-

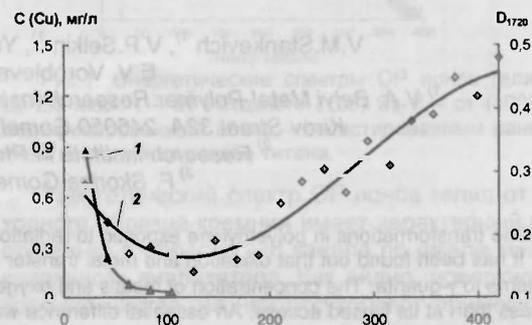


Рис. 1 – Зависимость концентрации меди (1) и степени окисления (2) от расстояния от металлической подложки при γ -облучении композита: многослойный ПЭНП-пакет – металл (поглощенная доза 500 кГр)

На рис. 3 приведены зависимости концентрации свободных радикалов, зафиксированных методом ЭПР, в облученных ПЭНП-пленках, плотно контактирующих с медью и алюминием.

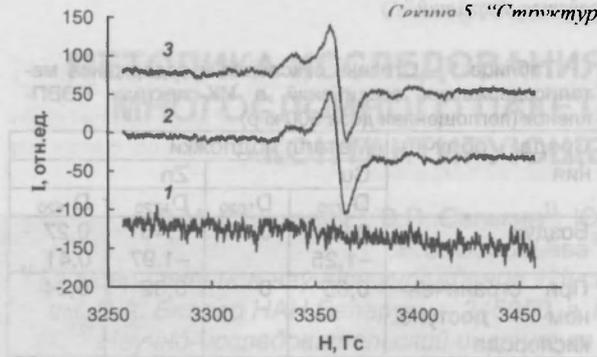


Рис. 2 – Спектры ЭПР необлученного ПЭНП (1) и γ -облученного на воздухе в контакте с Al (2) и Cu (3) (поглощенная доза 200 кГр)

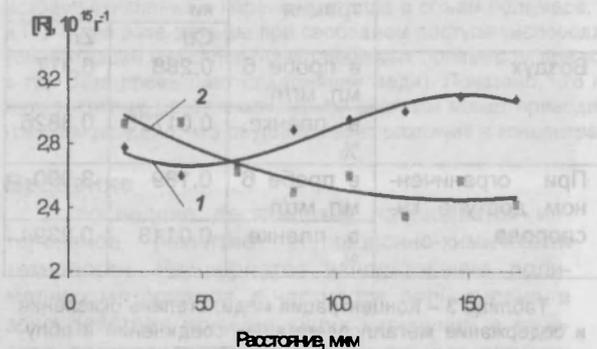


Рис. 3 – Зависимость концентрации свободных радикалов в γ -облученном на воздухе ПЭНП, контактирующим с Cu (1) и Al (2), от расстояния от металлической подложки (поглощенная доза 200 кГр)

Анализ характера изменения кривых на рис. 3 показал, что в ближнем к металлической поверхности слое ПЭНП концентрация стабилизированных радикалов практически совпадает как для Al-, так и Cu-подложки, однако по мере удаления от нее значения исследуемого показателя для композита ПЭНП-Cu меняются незначительно, а для

композита ПЭНП-Al обнаружено некоторое снижение.

Заключение

Таким образом, исследование радиационно-химических превращений при облучении на воздухе полиэтилена, контактирующего с металлами, позволило сделать следующие выводы:

1) установлено, что при радиационном воздействии γ -квантов на системы ПЭ-медь и ПЭ-цинк происходит окисление и перенос металла в объем полимера, причем концентрация металла и кислородсодержащих групп в ПЭ в два раза меньше при свободном доступе кислорода, чем при ограниченном;

2) выявлена существенная разница в концентрации металлов, накапливаемых полимером при контакте с медью или цинком (концентрация цинка в образцах в три раза превышает содержание меди);

3) показано, что неравномерное распределение поглощенной энергии между компонентами металл-полимерной системы может приводить к более эффективному радиолизу полимера и особенно у границы раздела, что обуславливает различие в концентрации свободных радикалов.

Список литературы

1. Пикаев А.К. // Химия высоких энергий. - 1999. - Т. 33, № 1. - С. 3.
2. Пикаев А.К. // Химия высоких энергий // Химия высоких энергий. - 2001. - Т. 35, № 6. - С. 403.
3. Плескачевский Ю.М. Автореф. канд. дис. - Гомель, 1971.
4. Giberson R.C. - Report HW-64305, 1960. - 70 p.
5. Гороховский Г.А. Полимеры в технологии обработки металлов. - Киев: Наук. думка, 1975. - 224 с.
6. Гороховский Г.А. Поверхностное диспергирование динамически контактирующих полимеров и металлов. - Киев: Наук. думка, 1972, - 152 с.

INVESTIGATION PROCEDURE OF EXPOSED MULTILAYER PE FILM PACK STRUCTURE IN CONTACT WITH METALS

V.M.Stankevich ¹⁾, V.P.Selkin ¹⁾, Yu.M. Pleskachevsky ¹⁾, H.K. Hlushonok ²⁾,
E.V. Vorobieva ³⁾, N.V. Marchenko ³⁾

¹⁾ V.A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus
Kirov Street 32A, 246050 Gomel, Belarus, e-mail: stankevich_v@mail.ru

²⁾ Research Institute in Physico-Chemical Problems, Minsk

³⁾ F. Skorina Gomel State University, Gomel

The transformations in polyethylene exposed to radiation and chemical effects in air in contact with metals have been studied. It has been found out that oxidation and metal transfer into the polymer bulk occurs at exposure of PE-copper and PE-zinc systems to γ -quanta. The concentration of metals and oxygen-containing groups in PE turned to be twice as little at free oxygen access than at its limited access. An essential difference was observed in concentration of metals accumulated by the polymer in contact with copper and zinc (zinc concentration is thrice as much as copper content). Uneven distribution of the energy absorbed by the components of the metal-polymer system may lead to a more efficient radiolysis of the polymer, especially at the interface, which induces the difference in concentration of free radicals.