

РАДИАЦИОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

С.С.Зырянов, А.В. Кружалов, Ф.Г. Нешов, О.В. Рябухин

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина,
620002, Екатеринбург, Мира, 19, (343) 3754410, ryaboukhin@mail.ru

Методами резерфордовского и ядерного обратного рассеяния изучен процесс радиационного окисления полиэтилена под действием ионов He^+ с энергией 2,9 МэВ и дозами облучения $4 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Показано, что содержание кислорода растет с увеличением флюенса до некоторого граничного значения $1,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, после чего его содержание практически не изменяется и остается на уровне 3 ат%. Показано, что ионизационный механизм образования треков ионов гелия приводит к снижению эффективности окисления в сравнении с механизмом упругого рассеяния. Предложен способ оценки размеров треков частиц в полимерах.

Введение

Вопросы исследования взаимодействия ионизирующих излучений с полимерами интенсивно исследуются с 50-х годов прошлого столетия с использованием электронного и гамма-излучений. В результате были получены материалы и технологии с уникальными свойствами: самоклеющиеся пленки, термоусаживаемые материалы с повышенной огнестойкостью, радиационное отверждение, радиационная низкотемпературная полимеризация и многое другое [1]. Чрезвычайно широкие перспективы модификации свойств полимеров открывает ионная имплантация высокоэнергетичных ионов в эти материалы. Варьирование в широких пределах энергии ионов (от десятков кэВ до сотен МэВ), массы ионов (почти все элементы таблицы Менделеева), флюенса ионов (от 10^5 до 10^{18} см^{-2}) позволяет решать широкий спектр задач. Среди них промышленное производство уникальных трековых мембран путем облучения высокоэнергетичными ионами аргона, криптона и ксенона пленок полиэтиленотетрафталата, изменение в тонких поверхностных слоях электропроводящих, оптических, трибологических, гидрофобных свойств [2].

Одним из процессов, влияющим на формирование свойств полимеров при ионной имплантации является радиационно-химическое окисление (РХО). Образование карбонильных и гидроксильных групп при взаимодействии заряженных частиц с полимером существенно изменяет их свойства. Исследование РХО полимеров имплантированных заряженными частицами с энергией порядка сотен кэВ (бором, фтором, аргоном, мышьяком, сурьмой) в плазменных разрядах проводилось в 90-х годах [3] и продолжают в 2000-х [4,5,6]. В данной работе представлены результаты изучения радиационного окисления полиэтилена при облучении ионами гелия.

Методика эксперимента

Исследован полиэтилен низкого давления производства «Башполимер». Его химический состав $-\text{CH}_2-$, плотность $0,96 \text{ г/см}^3$. Толщина – 6 мкм. Облучение проводилось на циклотроне Р7-М кафедры экспериментальной физики, УрФУ однозарядными ионами гелия с энергией 2,9 МэВ.

Выбор энергии определялся тем, что при энергии ионов гелия выше 2 МэВ на ядрах углерода и кислорода преодолевается кулоновский барьер, и рассеяние не является резерфордовским. Для ядерного обратного рассеяния характерна монотонная зависимость сечения рассеяния как в энергетическом, так и в угловом распределениях. Для больших углов рассеяния в диапазоне 2,6 – 2,95 МэВ сечение рассеяния ионов гелия практически постоянно и равно примерно $0,2 \cdot \sigma_R$ – резерфордовского сечения для углерода и $1,4 \cdot \sigma_R$ для кислорода. Это позволяет значительно увеличить чувствительность метода по кислороду.

В процессе облучения, с помощью поверхностно-барьерного детектора, установленного на угле 170° , регистрировались спектры обратного рассеяния (ОР) ионов. Диаметр пучка составил 1,8 мм, направление падения пучка – вдоль нормали к поверхности образца. Для увеличения площади облучения и снижения скорости набора флюенса частиц образец полиэтилена крепился на вращающемся держателе. Таким образом, площадь облучения составила 4 см^2 . Процесс окисления осуществлялся путем напуска воздуха в исследовательскую камеру в промежутках между измерениями спектров ОР. Время выдержки в воздухе – 5 мин.

Результаты и обсуждение

Известно, что заряженная частица (с энергией меньше кулоновского барьера) теряет энергию в веществе за счет ионизации и возбуждения среды, либо за счет упругого столкновения с ядрами атомов среды. Оба процесса зависят от энергии налетающей частицы и реализуются в полной мере, когда толщина исследуемого материала больше пробега заряженной частицы. При этом потери энергии за счет упругого столкновения наиболее вероятны в самом конце пробега. В данной работе использована мишень из полиэтилена с толщиной меньшей, чем пробег ионов заданной энергии, значение которого по расчетам программы SRIM составляет 16,7 мкм. Задавая такие условия эксперимента, можно оценить влияние процессов ионизации и возбуждения, формирующих поврежденную область материала, на динамику радиационного окисления поли-

этилена за счет практически полного исключения дефектообразования путем упругого взаимодействия.

На рис.1 приведены характерные энергетические спектры от образца полиэтилена, облученного различными флюенсами ионов He^+ (2,9 МэВ), и окисленного атмосферным воздухом. В спектре уверенно регистрируются ионы He^+ , рассеянные атомами углерода и кислорода, причем интенсивность спектра с увеличением флюенса частиц возрастает.

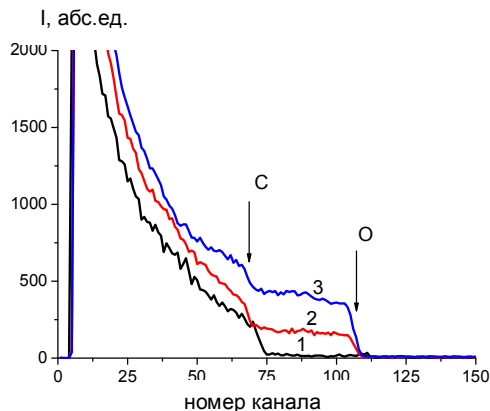


Рис. 1. Спектры обратного рассеяния от полиэтилена при различных флюенсах заряженных частиц, прошедших через образец

Моделирование спектров обратного рассеяния в SIMNRA показало, что кислород проникает на всю глубину зондируемого слоя и распределяется по этой глубине практически равномерно. Стоит отметить, что равномерное распределение происходит за сравнительно короткое время выдержки в атмосфере - в течение 5 минут.

На рис.2 приведена зависимость концентрации кислорода в облученном полиэтилене от флюенса ионов He^+ . Из зависимости видно, что с увеличением флюенса практически линейно растет содержание кислорода в облученном образце. При достижении флюенса частиц до $1,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ содержания кислорода перестает изменяться и остается практически постоянным на уровне 3 ат.%.

Такое поведение окислительного процесса можно объяснить следующим образом. При начальных флюенсах ионного облучения исходного образца процесс окисления происходит изолированно в каждом ионном треке. Однако при достижении некоторой дозы создается предельная плотность треков и принципиально меняется характер ионно-индуцированных процессов. Окислительные процессы в таком образом модифицированном полимере в значительной мере подавлены. Исходя из предположения, что выход на насыщение радиационно-стимулированного процесса окисления определяется предельной плотностью треков, мы оценили диаметр трека, создаваемого ионами гелия с энергией 2,9 МэВ, который составляет порядка 4 ангстрем. По оцен-

кам [2] ионы с энергией порядка 1 МэВ/нуклон создают в полимере трек с учетом всех видов дефектов структуры диаметром порядка 10 ангстрем. Заметим, что определенный нами размер трека соответствует области, занимаемой дефектами, ответственными за окислительный процесс.

Концентрация, ат. %

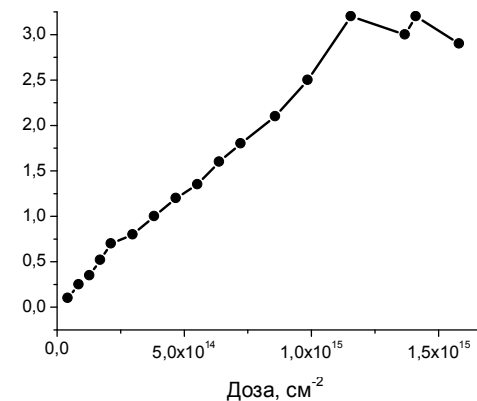


Рис. 2. Изменение содержания кислорода в полиэтилене в зависимости от флюенса ионов He^+

Сравнение концентрации кислорода с аналогичной величиной в работе [3], показывает, что механизм образования трека существенно влияет на дальнейшее протекание окисления полиэтилена. В данной работе для ионов He^+ с энергией 2,9 МэВ потери энергии при прохождении тонкой мишени за счет ионизации составляют практически 100 %. Радиационно-химический процесс образования свободных радикалов в этом случае протекает менее эффективно в сравнении с упругим рассеянием ионов и поэтому максимальная концентрация кислорода невелика – 3 ат.%. В [3] исследовались образцы полиэтилена, имплантированного ионами фтора с энергиями от 50 до 200 кэВ. Доля потерь энергии за счет ядерных столкновений в этом случае составляет ~ 60% и процентное содержание кислорода в полиэтилене после окисления (при флюенсе аналогичного порядка, что и в данной работе - 10^{15} см^{-2}) составляет 16 ат.%. Таким образом, радиационное повреждение полиэтилена за счет упругих столкновений приводит к более эффективному образованию радикалов и формированию карбонильных групп, и, как следствие, к более активному захвату кислорода.

Заключение

Изучен процесс радиационного окисления полиэтилена под действием ионов He^+ с энергией 2,9 МэВ. Кислород интенсивно проникает в облученный слой и равномерно распределяется по глубине. Показано, что содержание кислорода растет с увеличением флюенса до некоторого граничного значения $1,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, после чего его содержание практически не изменяется и остается на уровне 3 ат.%. Показано, что ионизационный механизм образования треков ионов гелия при-

водит к снижению эффективности окисления в сравнении с механизмом упругого рассеяния. Предложен способ оценки размеров треков частиц в полимерах.

Список литературы

1. Пикаев А.К. Радиационная химия и технология на рубеже веков. Современное состояние и перспективы развития/ А.К.Пикаев// Химия высоких энергий. - 2001. - Т. 35. - № 6. - С. 403-426.
2. Свиридов Д.В. Химические аспекты имплантации высокоэнергетических ионов в полимерные материалы/ Д.В.Свиридов// Успехи химии. - 2001. - № 71 (4). - С. 363-374.
3. Hnatowicz V. RBS study of oxidation processes in polypropylene and polyethylene implanted with fluorine ions/ V.Hnatowicz, V.Havranek, J.Kvitek, V.perina// Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. - 1993. - B80/81. - P. 1059-1062.
4. Svorcik V. Modification of surface properties of high and low density polyethylene by Ar plasma discharge / V. Svorcik, K.Kolarova, P.Slepicka, A.Mackova, M.Novotna, V.Hnatowicz// Polymer Degradation and Stability. - 2006. - № 91. - P. 1219-1225.
5. Shah S. Structural and chemical modification of polymer composite by proton irradiation/ S. Shah, A. Qureshi, N.L. Singh, P.K Kulriya, K.P. Singh, D.K. Avasthi// Surface and Coating Technologies. - 2009. - № 203. - P. 2595-2599.
6. Kolská Z. PTFE surface modification by Ar plasma and its characterization / Z. Kolská, A. Rezníková, V. Hnatowicz, V. Svorcik // Vacuum. - 2012. - № 86. - P.643-647.

RADIATION OXIDATION OF POLYETHYLENE UNDER ION IRRADIATION

S.S. Zyryanov, A.V. Kruzhalov, F.G. Neshov, O.V. Ryaboukhin
Ural federal university, 620002, Ekaterinburg, Mira, 19, (343)3754410, ryaboukhin@mail.ru

The radiation oxidation of polyethylene (PE) samples of 6 μm thickness irradiated by 2,9 MeV He^+ ions to fluences from $4 \cdot 10^{13}$ – $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ was studied using standard Rutherford and nuclear backscattering technique. Ionization and excitation processes were the main types of He^+ ions energy loss and defect structure forming. Irradiated PE samples are homogeneously oxidized from the sample surface up to the depth accessible to RBS technique. The linearly increasing dependence of oxygen atomic density from about 0,12 % to 3 % for fluencies below $1,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ was observed and near 3 % for higher ones.