

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541(64+15):543.422.23

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ ПОВРЕЖДЕННОГО СЛОЯ
В γ -ОБЛУЧЕННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ МЕТОДОМ ЯМРБелоусова М. В., Маклаков А. И., Скирда В. Д., Быков Е. В.,
Романов Б. С.

Показана возможность определения толщины деструктированного поверхностного слоя в γ -облученном ПЭНП и полной дозы облучения путем измерения ядерной магнитной релаксации либо коэффициентов самодиффузии макромолекул импульсным методом ЯМР в поверхностном слое и в целом образце ПЭНП.

Известно [1], что облучение ПЭ на воздухе приводит к появлению на его поверхности отличающегося по механическим свойствам воскообразного слоя, в котором локализованы процессы радиационно-окислительной деструкции. Толщина поверхностного слоя определяется кристалличностью полимера и условиями облучения, в частности температурой среды, давлением кислорода и интенсивностью γ -излучения. Для оценки долговечности полимера в условиях γ -облучения необходимы сведения о глубине проникновения радиационно-окислительных процессов в полимерный материал, так как соотношение между деструктированной и сохранившейся частями полимера определяет его надежность в целом.

Одним из методов оценки толщины деструктированного слоя является последовательное снятие слоев с поверхности облученного материала и измерение для каждого слоя какой-либо характеристики, реагирующей на изменение свойств полимера под действием облучения. Так, в работе [2] в качестве такого параметра использовали коэффициент самодиффузии макромолекул в расплаве ПЭ. Однако разделение образцов на слои — достаточно трудоемкий процесс.

Цель настоящей работы — выяснение возможности использования импульсного метода ЯМР для оценки толщины состаренного слоя без разделения образца на ряд последовательных слоев и полной дозы облучения, полученной образцом.

Исследовали пластины ПЭНП 153-01К и 107-01К толщиной ~1 мм, облученные на воздухе γ -излучением интенсивностью от 0,12 до 0,58 Гр/с до доз 2 МГр. Для послойных измерений с поверхности каждой пластины последовательно снимали слои толщиной ~30–50 мкм. Для этих слоев, а также для целых образцов ПЭ при 160° снимали спады поперечной намагниченности на лабораторном импульсном спектрометре на частоте 60 МГц с использованием модифицированной импульсной программы Карра — Парселла — Мейбума [3] и диффузионные затухания эха методом стимулированного эха с импульсным градиентом поля [4]. По спадам поперечной намагниченности определяли долю медленно релаксирующей экспоненциальной компоненты P_a и среднее время поперечной релаксации T_2 , которое оценивали по начальному наклону кривых затухания поперечной намагниченности. Для T_2 справедливо уравнение

$$\bar{T}_2^{-1} = \sum_i p_i T_{2i}^{-1}, \quad (1)$$

где p_i — вес i -й фракции, характеризующейся временем поперечной релаксации T_{2i} . Диффузионные затухания (ДЗ) регистрировали при временном положении эха 4–8 мс. По начальному наклону ДЗ определяли средний коэффициент самодиффузии D_s , причем

$$D_s = \sum_i g_i D_{si}, \quad (2)$$

где g_i — вес i -й фракции с коэффициентом самодиффузии D_{si} . В общем случае $p_i \neq g_i$. С учетом того, что в точке регистрации ДЗ отсутствовал вклад от быстро релакси-

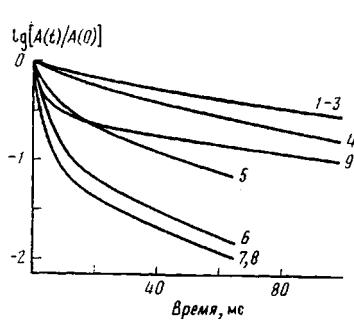


Рис. 1

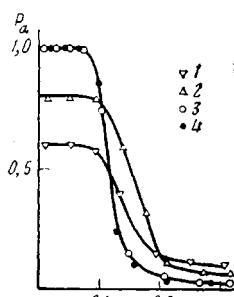


Рис. 2

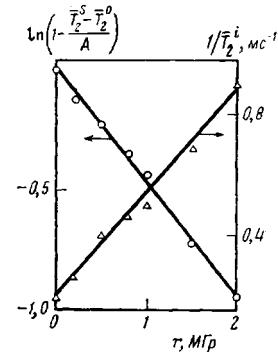


Рис. 3

Рис. 1. Спады поперечной намагнченности для последовательно снятых слоев (1-8) и целого образца (9) ПЭНП, облученного на воздухе мощностью 0,58 Гр/с с дозой 1 МГр. Номера слоев соответствуют номерам кривых (1-8) на рисунке

Рис. 2. Зависимости доли P_a протонов со временем релаксации T_{2a} от глубины слоя x для образцов ПЭНП, облученных на воздухе мощностью 0,58 Гр/с дозами 0,5 (1), 1 (2) и 2 МГр (3). Точки 4 получены для слоев, снятых с обратной стороны образца ПЭНП, облученного дозой 2 МГр

Рис. 3. Зависимости среднего времени поперечной релаксации для поверхностного (T_2^S) и внутреннего (T_2^D) слоев ПЭНП от дозы γ -облучения

ирующей фракции, для которой можно принять $D_{si} \approx 0$, значения \bar{D}_s корректировали по формуле

$$\bar{D}_s = h \sum_i g_i D_{si},$$

где h - доля медленно релаксирующей компоненты в релаксационном спаде в точке измерения ДЗ. При оценке $\sum_i g_i D_{si}$ по начальному наклону предварительно исключали вклад от примесей, имеющих D_s на ~ 2 порядка выше, чем \bar{D}_s полимерных молекул.

На рис. 1 приведены спады поперечной намагнченности $A(t)$, нормированные на начальную амплитуду сигнала $A(0)$, для последовательно снятых слоев (кривые 1-8) и целого образца (кривая 9), ПЭНП, облученного дозой 1 МГр при интенсивности излучения 0,58 Гр/с. Форму спадов можно описать выражением

$$\frac{A(t)}{A(0)} = (1-P_a)f(t) + P_a \exp\left(-\frac{t}{T_{2a}}\right),$$

где P_a - доля медленно релаксирующих протонов со временем релаксации T_{2a} , которая, как показано в работе [5], соответствует доле не связанных сеткой химических связей и зацеплений молекул низкой молекулярной массы; $f(t)$ - функция, описывающая неэкспоненциальную часть спада, вклад в которую дают сплошные молекулы большой ММ.

С увеличением глубины слоя уменьшается вклад P_a низкомолекулярной компоненты и возрастает начальный наклон релаксационного спада (рис. 1), свидетельствуя об уменьшении подвижности макромолекул в более глубоких слоях полимерной пластины. Кривая 9 для целого образца занимает промежуточное положение между кривыми поверхностного и внутреннего слоев.

Зависимости P_a от глубины расположения слоя x для ряда образцов ПЭНП, облученных различными дозами, показаны на рис. 2. Полученные зависимости $P_a(x)$ иллюстрируют распределение молекул низкой ММ, образовавшихся в результате радиационно-окислительной деструкции, по глубине образца и свидетельствуют о том, что поверхностный слой состоит преимущественно из деструктированных молекул ($P_a > 0,5$) и однороден по молекулярному составу. Последнее следует из совпадения релаксационных кривых 1-3 на рис. 1 и существования области плато на кривых $P_a(x)$ (рис. 2) при малых значениях x ($\lesssim 0,1$ мм).

Принимая во внимание, что благодаря большой проникающей способности γ -излучения одинаковые по молекулярному составу поверхность слои образуются с обеих сторон пластины, о чем свидетельствуют кривые 3 и 4 на рис. 2, и наличие приблизительно прямоугольного профиля $P_a(x)$ для P_a целого образца можно записать уравнение

$$P_a^b = P_a^s \frac{2X}{l} + P_a^i \frac{l-2X}{l},$$

Относительная толщина состаренных слоев в γ -облученном ПЭНП и полная доза облучения, оцененные методом ЯМР

I , Гр/с	r , МГр	l , мм	P_a^b	P_a^s	P_a^i	\bar{T}_2^b	\bar{T}_2^s	$\bar{D}_s^b \cdot 10^{12}$	$\bar{D}_s^s \cdot 10^{12}$	Значения $2X/l$			Значения дозы t (МГр), вычисленные по уравнениям				
										найдено механи- ческим удалени- ем слоев	вычислено по уравнениям		(3)	(7)	(10)	(6)	(9)
											мс	$\text{м}^2/\text{с}$					
0,12	1,0	0,84	0,65	0,88	0,120	8,0	54	4,48	5,8	0,71	0,70	0,78	0,76	0,9	1,0		
0,28	1,0	0,85	0,43	0,80	0,073	4,7	53	3,05	5,5	0,52	0,49	0,60	0,53	0,9	1,0		
0,58	1,0	1,02	0,27	0,80	0,075	2,8	52	1,72	5,5	0,28	0,27	0,29	0,27	0,9	1,0		
0,58	0,5	1,01	0,25	0,60	0,100	3,6	33	1,10	2,4	—	0,30	0,25	0,30	0,5	0,4		
0,58	2,0	1,00	0,29	1,00	0,030	1,5	90	6,80	25,5	0,26	0,27	0,24	0,26	2,0	2,0		

где P_a^b , P_a^s и P_a^i – доли релаксирующих с временем T_{2a} компонент в спадах целого образца (рис. 1, кривая 9), поверхностного (кривые 1–3) и внутреннего (кривые 7, 8) слоев облученного ПЭНП; X и l – толщины поверхностного слоя и всего образца соответственно. Величину X определим как ширину па полувысоте профиля, изображенного на рис. 2. Тогда $2X/l$ можно определить по формуле

$$\frac{2X}{l} = \frac{P_a^b - P_a^i}{P_a^s - P_a^i} \quad (3)$$

В таблице приведены оцененные по соответствующим релаксационным спадам значения P_a^b , P_a^s и P_a^i и рассчитанные с использованием уравнения (3) относительные толщины поверхностных слоев для образцов ПЭНП, облученных различными мощностями I и дозами r г-радиации. Для сравнения в таблице приведены значения $2X/l$, полученные путем механического снятия состаренных слоев и непосредственного измерения оставшегося внутреннего слоя. Согласие можно считать удовлетворительным.

Рассмотренный метод оценки толщины поверхностного слоя с использованием метода ЯМР, по-видимому, наиболее прост. Однако применение уравнения (3) для практических целей осложняется тем, что для расчета $2X/l$ необходимо знание P_a внутреннего слоя, который извлечь в чистом виде достаточно сложно. Как будет показано далее, можно определять $2X/l$, проводя измерения ЯМР-характеристик лишь поверхностной части состаренного слоя и всего образца.

Послойные исследования облученных образцов ПЭ методом ЯМР позволили получить зависимости среднего времени поперечной релаксации \bar{T}_2 от дозы облучения r как для поверхностного, так и для внутреннего слоя. Эти зависимости, приведенные на рис. 3 в соответствующих координатах, удовлетворительно описываются уравнениями

$$\bar{T}_2^s = \bar{T}_2^0 + C[1 - \exp(-\beta r)] \quad (4a)$$

$$\frac{1}{\bar{T}_2^i} = Br + \frac{1}{\bar{T}_2^0}, \quad (4b)$$

где \bar{T}_2^s , \bar{T}_2^i и \bar{T}_2^0 – средние времена поперечной релаксации, определяемые по начальному наклону спадов поверхностного и внутреннего слоев облученного и целого необлученного образца ПЭНП соответственно; константы $\bar{T}_2^0 = 5$ мс, $C = (140 \pm 10)$ мс, $B = 0,34$ МГр⁻¹·мс⁻¹, $\beta = 0,47$ МГр⁻¹.

Как показали исследования образцов ПЭНП, облученных различными мощностями γ -излучения и при повышенной температуре (90°), значения \bar{T}_2^s в поверхностном слое практически не зависят от температуры и мощности излучения, а определяются лишь дозой r . Возрастание \bar{T}_2^s с дозой связано, по-видимому, с увеличением молекулярной подвижности вследствие радиационно-окислительной деструкции и уменьшения ММ в поверхностном слое. Во внутренней части полимера благодаря преимущественному сшиванию макромолекул в отсутствие кислорода с увеличением дозы возрастает плотность сшивок и уменьшается ММ между сшивками M_c . Поскольку $\bar{T}_2 \sim M_c$ при облучении ПЭ в вакууме [6], а M_c в свою очередь связана с r обратной зависимостью, для \bar{T}_2^i и следовало ожидать выполнения соотношения (4b).

Записывая уравнение (1) для поверхностного и внутреннего слоев как составных частей целого образца, получим

$$\frac{1}{\bar{T}_2^b} = \frac{1}{\bar{T}_2^s} \cdot \frac{2X}{l} + \frac{1}{\bar{T}_2^i} \cdot \frac{l-2X}{l} \quad (5)$$

Решая совместно уравнения (4a), (4b) и (5), можем записать

$$r = -\frac{1}{\beta} \ln \left(1 - \frac{\bar{T}_2^s - \bar{T}_2^0}{C} \right) \quad (6)$$

и

$$\frac{2X}{l} = \frac{E + \frac{1}{\bar{T}_2^b}}{E + \frac{1}{\bar{T}_2^i}}, \quad (7)$$

$$\text{где } E = \frac{B}{\beta} \ln \left(1 - \frac{\bar{T}_2^s - \bar{T}_2^0}{C} \right) - \frac{1}{\bar{T}_2^0}.$$

Аналогичным образом можно получить уравнение для определения $2X/l$ с использованием в качестве измеряемого параметра среднего коэффициента самодиффузии макромолекул D_s . Установлено, что зависимости $\bar{D}_s(r)$ для поверхностного и внутреннего слоев описываются уравнениями

$$\bar{D}_s^s = \bar{D}_s^0 \exp(kr) \quad (8a)$$

$$\frac{1}{\bar{D}_s^i} = Fr + \frac{1}{\bar{D}_s^0}, \quad (8b)$$

где $\bar{D}_s^0 = 1,25 \cdot 10^{-12}$ м²/с, $k = 1,48$ МГр⁻¹, $F = 2,35 \cdot 10^{12}$ МГр⁻¹·м⁻²·с. Используя уравнения (2), (8а) и (8б), получим выражения для r и $2X/l$

$$r = \frac{1}{k} \ln(\bar{D}_s^s / \bar{D}_s^0) \quad (9)$$

и

$$\frac{2X}{l} = \frac{G\bar{D}_s^s - 1}{G\bar{D}_s^0 - 1}, \quad (10)$$

где $G = \frac{F}{k} \ln(\bar{D}_s^s / \bar{D}_s^0) + \frac{1}{\bar{D}_s^0}$.

Рассчитанные по уравнениям (7) и (10) значения $2X/l$ для образцов ПЭНП, облученных различными дозами r и мощностями I γ-излучения, приведены в таблице наряду с необходимыми для расчета измеренными значениями T_2^b , T_2^s , \bar{D}_s^b , \bar{D}_s^s . Здесь же приведены оцененные по уравнениям (6) и (9) значения полной дозы облучения r . Согласие полученных результатов также, по-видимому, можно считать удовлетворительным.

Таким образом, измерение ЯМР-характеристик поверхностного слоя и всего образца дает информацию как об относительной толщине состаренного слоя, так и о накопленной дозе облучения. Кроме того, приведенные результаты подтверждают полученную ранее [2] зависимость толщины деструктированного слоя X от мощности излучения I : $X \sim \sqrt{I/I_c}$.

Следует отметить, что, поскольку исследования по слоям γ-облученных образцов ПЭНП были выполнены в области доз 0,2–2 МГр, применимость описанной методики ограничивается указанным интервалом доз. При дозах > 2 МГр зависимости $T_2^s(r)$ и $\bar{D}_s^s(r)$ нарушаются, по-видимому, вследствие сильного окисления поверхностного слоя. При малых дозах облучения радиационное окисление протекает в нестационарном режиме [7] благодаря присутствию растворенного кислорода, поэтому формирование равномерно деструктированного поверхностного слоя осуществляется по истечении некоторого времени после начала облучения. Поскольку результаты получены для образцов двух разных промышленных марок ПЭНП, можно полагать, что предложенная методика применима к любым ПЭНП.

Исследования методом ЯМР образцов ПЭНП, облученных УФ-светом на воздухе, показали существование в этих образцах профилей подобного вида. Можно ожидать, что аналогичный подход к определению толщины поврежденного слоя даст благоприятные результаты и в случае фотоокислительного старения ПЭ.

ЛИТЕРАТУРА

- Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, с. 230.
- Скирда В. Д., Белоусова М. В., Маклаков А. И., Згадзай О. Э., Дорогиничкий М. М., Потапова И. В., Романов Б. С. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 10, с. 765.
- Фаррап Т., Беккер Э. Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР. М.: Мир, 1973, с. 53.
- Севрюгин В. А., Скирда В. Д. Приборы и техника эксперимента, 1982, № 5, с. 112.
- Charlesby A., Käfer P., Folland R. Radiat. Phys. Chem., 1978, v. 11, № 2, p. 83.
- Charlesby A. Radiat. Phys. and Chem., 1979, v. 14, № 3–6, p. 919.
- Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982, с. 203.

Казанский государственный университет
имени В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
6.VI.1985

DETERMINATION OF THE THICKNESS OF THE DAMAGED LAYER IN γ-IRRADIATED POLYETHYLENE BY NMR METHOD

Belousova M. V., Maklakov A. I., Skirda V. D., Bykov Ye. V.,
Romanov B. S.

S u m m a r y

The possibility to determine the thickness of degraded surface layer in γ-irradiated LDPE and total dose of irradiation by measuring of NMR-relaxation or coefficients of selfdiffusion of macromolecules by impulse NMR method in the surface layer and in all the LDPE sample is shown.