

УДК 541(15+64):542.943

ОЦЕНКА ТОЛЩИНЫ РАДИАЦИОННО-ОКИСЛЕННОГО СЛОЯ ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Быков Е. В., Быстрицкая Е. В., Карпухин О. Н.

При радиационном окислении ПЭ в толстых образцах формируется двуслойная структура, состоящая из верхнего окисленного и внутренне-го сшитого слоев. Это оказывает существенное влияние на изменение механических свойств материала в ходе радиационного старения. Предложен и обоснован метод оценки толщины слоев такой структуры по данным о скорости окисления.

Окисление — основной процесс, определяющий деградацию полиолефинов под действием ионизирующего излучения [1—3]. При этом в силу диффузионных ограничений окислению подвергается только приповерхностный слой материала, толщина которого зависит от температуры, давления кислорода и мощности дозы [2, 4, 5]. Особенно большое значение это имеет для ПЭ. Поскольку радиационно-химические процессы с участием кислорода приводят к деструкции поверхностного слоя и накоплению в нем полярных групп, а внутренний объем полимера, лишенный доступа воздуха, подвержен интенсивному спшиванию [2], со временем материал становится существенно неоднородным по толщине. Это обстоятельство может оказать значительное влияние на закономерности изменения эксплуатационных свойств изделий из ПЭ в ходе радиационного старения, и его необходимо учитывать при прогнозировании срока службы.

В настоящей работе показано, что при радиационном окислении ПЭНП формируется двуслойная система с четкой и неподвижной границей между окисленным и сшитым слоями, причем от соотношения между толщинами слоев зависит прочность материала.

Эксперименты проводили на образцах промышленного ПЭНП марки 107-01К (ГОСТ 16336-70), полученных прессованием в стандартном режиме в виде дисков диаметром 30 мм и толщиной от 0,05 до 3,6 мм. Облучение при больших значениях мощности дозы ($>1 \cdot 10^3$ рад/с) осуществляли потоком ускоренных электронов с энергией $\sim 1,2$ МэВ, а при малых значениях — потоком гамма-квантов ^{60}Co на воздухе и в среде чистого кислорода при давлении ~ 1 МПа.

За накоплением карбонильных групп следили по изменению оптической плотности ИК-полосы 1720 см^{-1} . При больших степенях окисления процесс контролировали по изменению тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ на частоте 1 МГц [6—8] с помощью Q-метра «Тесла», а также по изменению веса образцов. Механические испытания проводили на разрывной машине «Instron» при скорости деформации 100 мм/мин на микролопатках длиной 13 и шириной 3,5 мм; для каждой точки брали среднее значение прочности в серии из 5 образцов.

На рис. 1 представлена микрофотография поперечного среза пластины ПЭНП, облученной на воздухе дозой 200 Мрад. Отчетливо видны две области, разделенные резкой границей. Наружный темный слой — это полимер, подвергшийся окислительной деструкции, а внутри расположена более светлая область (широкая) сшитого материала. Существенные различия между механическими свойствами обоих слоев приводят к тому, что поверхности, образующиеся при срезании, обладают различными оптическими свойствами. Признаки образования двуслойной системы на микрофотографиях можно заметить уже при дозах облучения 60—80 Мрад. С увеличением дозы граница между слоями становится все более резкой, но ее положение не меняется, что свидетельствует о стационарном характере протекающих процессов.

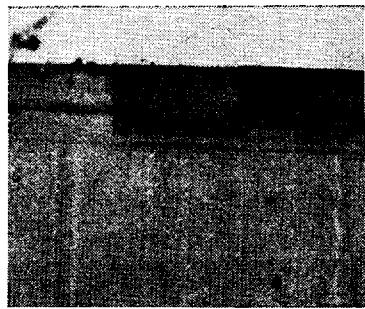


Рис. 1. Фотография поперечного среза пластины ПЭНП, облученного до дозы 200 Мрад

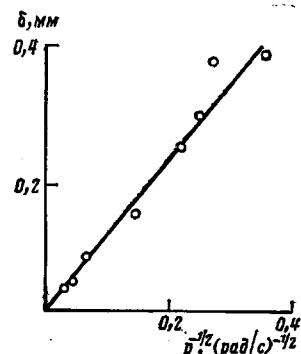


Рис. 2. Зависимость глубины поверхностных трещин от мощности дозы

Ранее было показано [8], что при дозах облучения >120 Мрад в верхнем слое образцов появляются трещины (их можно видеть на рис. 1 в виде двух поперечных переходов контрастности). Глубина трещин точно соответствует толщине темного окисленного слоя и не растет с увеличением дозы. Непосредственное измерение под микроскопом глубины поверхностных трещин (или, что то же самое, окисленного слоя) показывает, что эта величина δ обратно пропорциональна корню квадратному из мощности дозы p (рис. 2).

На рис. 3 показаны кривые изменения предела прочности различных образцов ПЭНП в зависимости от доз облучения. Кривая 1 относится к тонкой пленке ($h=0,19$ мм, $p=50$ рад/с), окисляющейся по всей толщине равномерно. В этом случае изменение прочности определяется только дозой и не зависит от мощности. Кривые 2 ($h=1,5$ мм, $p=50$ рад/с) и 3 ($h=1,5$ мм, $p=9,7$ рад/с) соответствуют толстым образцам. При малых дозах все три кривые совпадают. Затем образование двуслойной структуры в толстых образцах приводит к падению их прочности по сравнению с пленкой. При этом чем меньше мощность дозы и соответственно чем больше отношение толщины окисленного слоя к общей толщине образца $2\delta/h$, тем сильнее падает прочность. Особенно большие различия наблюдаются после появления трещин в окисленном слое толстых образцов. В то же время относительное удлинение при разрыве ϵ_p остается практически независимым от неоднородности образцов по толщине, изменяясь в пределах 0,15–0,25 для всех трех значений величины $2\delta/h$.

Таким образом, закономерности изменения физико-механических свойств при радиационном старении существенно зависят от того, окисляется ли материал по всей толщине или в нем формируется двуслойная структура. В последнем случае важное значение имеет соотношение между толщиной слоев.

Рассмотрим теперь кинетику образования двуслойной структуры. При радиационном окислении ПЭНП основным продуктом являются карбонильные группы. В условиях наших экспериментов их концентрации превышают концентрации гидроокисей (по данным иодометрического анализа) в десятки раз. Скорость окисления постоянна вплоть до глубоких степеней превращения ($\sim 1,5$ моль/кг карбонильных групп). В тонких образцах ($h \leq 0,2$ мм) скорость окисления пропорциональна мощности дозы, не зависит от толщины образца и не изменяется при переходе от воздуха к чистому кислороду. Это видно из приводимых ниже данных, где значения w в числите относятся к пленке толщиной 0,12, а в знаменателе 0,19 мм.

$p, \text{рад/с}$	52,8	22,2	19,7 ¹	15,0	12,1
$w \cdot 10^{-8}, \text{моль/(л} \cdot \text{с)}$	40/39	25/24	-/18	15/17	9,5/11

¹ Этот результат получен при испытаниях в кислородной среде при давлении ~ 700 мм рт. ст.

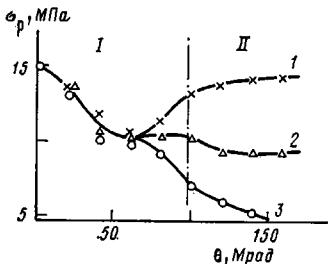


Рис. 3

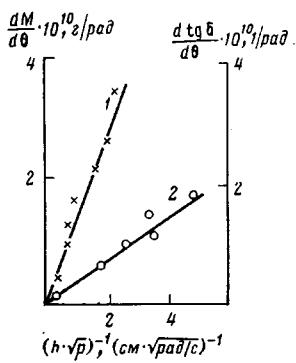


Рис. 5

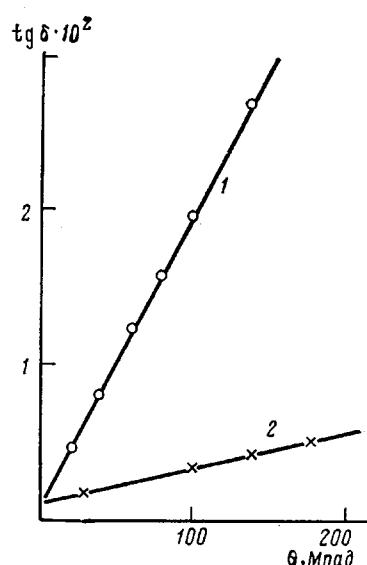


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости предела прочности σ_p ПЭНП от дозы облучения θ при радиационном старении образцов с отношением $2\delta/h=1$ (1); 0,23 (2) и 0,53 (3). I – однородное по толщине старение, II – область появления трещин

Рис. 4. Зависимости $\tan \delta$ на частоте 1 МГц от дозы облучения θ при $p=52,8$ рад/с для образцов ПЭНП, различной степени спшивки и толщиной 0,19 (1) и 3,6 мм (2)

Рис. 5. Зависимости $dM/d\theta$ (1) и $d \tan \delta/d\theta$ (2) от величины $(h \cdot \sqrt{\rho})^{-1}$ для ПЭНП, полученные по изменению веса (1) и $\tan \delta$ (2)

Эти закономерности типичны для инициированного окисления и позволяют записать следующее выражение для скорости окисления [9]:

$$w = w_0 \frac{c}{c + b} = \omega p \frac{c}{c + b}, \quad (1)$$

где c – концентрация кислорода, w_0 – скорость окисления при $c \rightarrow \infty$, b и ω – кинетические параметры.

Как следует из приведенных выше данных, концентрация кислорода на поверхности $c_0 \gg b$ и скорость окисления в тонких пленках равна w_0 . Соответствующее уравнение для одномерной стационарной диффузии имеет вид

$$D \frac{d^2 c}{dx^2} = \omega p \frac{c}{c + b} \quad (2)$$

Можно было предположить, что процессы радиационного сшивания в толстых образцах приводят к изменению коэффициента диффузии кислорода D . Для проверки этого предположения проводили окисление образцов, подвергнутых предварительно радиационному спшиванию в инертной атмосфере при дозах облучения 20, 40, 60 Мрад. Оказалось (рис. 4), что скорость окисления ни в тонких, ни в толстых образцах не меняется вне зависимости от предварительной спшивки. Это означает, что существенных изменений D в ходе старения не происходит и для описания диффузионного окисления действительно можно использовать уравнение (2).

При постановке задачи оценки толщины окисленного слоя необходимо

прежде всего решить, каков физический смысл этой величины. Можно, например, предположить, что переход от окисленного к спитому слою происходит при некоторой вполне определенной концентрации кислорода c . Решение уравнения (2) в полубесконечном приближении (на поверхности $x=0$, $c=c_0$, в центре образца $x=h/2$, $c=0$) дает выражение [10], в левой части которого стоит только функция концентрации кислорода

$$\varphi(c) = \sqrt{\frac{2\omega p}{D}} x \quad (3)$$

Полагая при $x=\delta$ $c=\hat{c}$ и $\varphi(\hat{c})=\hat{\varphi}$, получаем выражение для δ

$$\delta = \hat{\varphi} \sqrt{\frac{D}{2\omega p}}, \quad (4)$$

согласующееся с экспериментальными данными (рис. 2).

Ситуация, когда концентрация кислорода на границе между окисленным и спитым слоями не зависит от мощности дозы, реализуется, например, в том случае, когда положение этой границы определяется конкуренцией между процессами деструкции и спшивания. Тогда переход из одной области в другую происходит при определенном соотношении скоростей этих процессов $w_d/w_{cs}=z$. Если скорость деструкции считать пропорциональной скорости окисления, которая в свою очередь, как и скорость спшивания w_{cs} , пропорциональна мощности дозы, то их отношение определяется только концентрацией кислорода. Соответственно, c в этих предположениях имеет смысл концентрации кислорода, при которой отношение скоростей достигает величины z .

Другой подход, часто применяемый в работах по диффузионному окислению полиолефинов [11, 12], заключается в том, что распределение скорости окисления по толщине образца аппроксимируется прямоугольником

$$w(x) = \begin{cases} w_0, & 0 \leq x \leq \delta \\ 0, & \delta < x < \frac{h}{2} \end{cases} \quad (5)$$

В нашем случае при $c_0 \gg b$ это распределение в достаточно толстых образцах действительно должно быть близко к прямоугольному [13]. Тогда измеряемая нами средняя скорость окисления в толстом образце

$$w = \frac{2\delta}{h} w_0, \quad (6)$$

а толщина окисленного слоя [13]

$$\delta = \sqrt{\frac{2c_0 D}{w_0}}, \quad (7)$$

Отсюда с учетом выражения (1) получаем

$$\frac{d[\text{CO}]}{d\theta} = \frac{w}{p} = \frac{2 \sqrt{2c_0 D \omega}}{h \sqrt{p}}, \quad (8)$$

где $[\text{CO}]$ — концентрация карбонильных групп, $\theta=pt$ — доза облучения. Соответствующие экспериментальные данные показаны на рис. 5. Как видно, формула (8) вполне удовлетворительно описывает экспериментальные данные для $(h/p)^{-1} < 5$. Таким образом, измеряя скорость окисления в тонких пленках ($\delta \gg h/2$) и толстых образцах ($\delta < h/2$), можно по уравнениям (6)–(8) рассчитать толщину окисленного слоя для данной мощности дозы. Расчетные значения δ приведены в таблице. Видно, что они хорошо согласуются с результатами непосредственных измерений δ , выполненных с помощью микроскопа.

Сопоставление рассчитанных δ_p и измеренных δ_0 значений толщины окисленного слоя для разных p ($h = 1,5$ мм)

p , рад/с	δ_p , мм	δ_0 , мм	p , рад/с	δ_p , мм	δ_0 , мм
9,7	0,39	0,42	250	0,09	0,08
16	0,31	0,31	500	0,05	0,06
21	0,27	0,27	1000	0,04	0,04
51	0,16	0,18	—	—	—

Совпадение экспериментальных результатов с расчетами позволяет сделать два важных вывода. Во-первых, радиационное окисление ПЭНП, контролируемое диффузией кислорода, в толстых образцах хорошо описывается в предположении прямоугольного распределения скорости окисления по толщине. Во-вторых, реально наблюдаемая граница между окисленным и спитым слоями совпадает по положению с областью значений x , где в соответствии с теоретическими представлениями происходит резкое падение величины $w(x)$. Таким образом, по данным о скоростях окисления можно прогнозировать образование двухслойной структуры и толщину образующих ее слоев.

Как уже отмечалось выше, закономерности изменения эксплуатационных свойств ПЭНП при радиационном старении существенно меняются при образовании двухслойной структуры по сравнению с однородно окисленным материалом. Соответственно меняется и срок службы изделий. Результаты, полученные в настоящей работе, могут быть использованы при решении ряда практических задач, связанных с прогнозированием срока службы.

Так, уже на стадии проектирования изделия, можно воспользоваться соотношением $(h/p)^{-1} < 5$, позволяющим оценить толщину, выше которой в изделии при эксплуатации будет формироваться двухслойная структура. Далее, традиционно используемый на практике метод ускоренных испытаний на стойкость к радиационному старению, при котором прогнозируемые изделия подвергаются действию излучения повышенной мощности, не корректен. Поскольку толщина окисленного слоя падает с увеличением мощности дозы, для ускоренных испытаний следует использовать образцы более тонкие, чем прогнозируемое изделие.

Наконец, возможность оценки толщины окисленного слоя, по данным о скоростях окисления, позволяет существенно сократить время испытаний, поскольку скорость окисления можно достаточно точно измерить уже при дозах 1–5 Мрад, а надежные измерения двухслойной структуры под микроскопом возможны только на дозах 80–100 Мрад.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чарлсби А. Ядерные излучения и полимеры. М., 1962. 522 с.
2. Махлис Ф. А. Радиационная физика и химия полимеров. М., 1972. 326 с.
3. Лебедев Я. С. // Радиационная химия полимеров. М., 1966. С. 228.
4. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М., 1972. 480 с.
5. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., 1982. 359 с.
6. Hiroshi Sasakura. // J. Appl. Phys. Japan. 1963. V. 2. № 1. P. 66.
7. Матвеев В. К., Вайсберг С. Э., Карпов В. Л. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 12. С. 2666.
8. Быков Е. В., Быстрицкая Е. В., Карпухин О. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 10. С. 776.
9. Денисов Е. Т. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2513.
10. Денисов Е. Т., Шилов Ю. Б. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1196.
11. Горелик Б. А., Иванов А. И., Семененко Э. И., Гольдберг В. М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 5. С. 987.
12. Рапопорт Н. Я., Гониашвили А. Ш., Акутина М. С., Шибряева Л. С., Пономарева Е. Л., Миллер В. Б. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 2. С. 393.
13. Марголин А. Л., Карпухин О. Н. // Журн. хим. физики. 1986. Т. 5. № 5. С. 689.

**EVALUATION OF THE THICKNESS OF THE RADIATION-OXIDIZED
LAYER OF IRRADIATED POLYETHYLENE**

Bykov Ye. V., Bystritskaya Ye. V., Karpukhin O. N.

S u m m a r y

Radiation-induced oxidation of thick PE samples is accompanied by formation of the two-layer structure consisting of the external oxidized and internal crosslinked layers. Such structure affects essentially the change of mechanical properties of a material in the course of radiation-induced ageing. The method of evaluation of thickness of layers of such structure from the data about the oxidation rates is proposed.