

УДК 538.911;538.971

ШЕРОХОВАТОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ И РАМАНОВСКИЕ СПЕКТРЫ ГАММА-ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

© 2022 г. М. Ю. Ташметов^а, Н. Б. Исмаев^а, С. Р. Аллаяров^{б, *}

^аИнститут ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, 100214 Узбекистан

^бИнститут проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

*E-mail: sadush@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 26.11.2021 г.

После доработки 10.01.2022 г.

Принята к публикации 14.01.2022 г.

Исследовано влияние дозы γ -облучения на шероховатость поверхности и спектры КР полиэтилена высокого давления. После облучения дозой 900 кГр повышается средняя шероховатость поверхности полимера на 62%. Спектр КР облученного полимера совпадает со спектром исходного полимера за исключением незначительного повышения в облученном образце интенсивности пика с частотой 1419 см^{-1} .

Ключевые слова: полиэтилен высокого давления, γ -облучение, шероховатость, КР-спектры

DOI: 10.31857/S0023119322030111

В настоящее время разработка новых материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками на базе полимеров, используемых в условиях абразивных и активных сред, является весьма актуальной. Полиэтилен (ПЭ) является одним из самых распространенных полимерных материалов, широко применяемых в различных отраслях промышленности, начиная от пакетов и заканчивая сверхпрочной броней. В основном существуют три вида ПЭ: ПЭ низкого давления, сверхвысокомолекулярный ПЭ и ПЭ высокого давления. ПЭ низкого давления отличается малым количеством молекулярных ответвлений. Сверхвысокомолекулярный ПЭ состоит из длинных линейных цепочек ПЭ, где масса одной макромолекулы может достигать 6×10^6 . Объектом данной работы был выбран полиэтилен высокого давления (ПЭВД). Особенностью структуры данного типа ПЭ является присутствие протяженных и коротких ответвлений, что позволяет достичь гибкости, мягкости, влагостойкости, химической стойкости, ударной вязкости, диэлектрических свойств, надежности электрической изоляции, термоусадочных свойств изделий из него [1].

Влияние внешних факторов, таких как температура, радиация и давление, на ПЭВД приводит к получению качественно новых материалов с улучшенными свойствами. Радиационные превращения в ПЭ изучены достаточно широко в работе [2, 3] и широко применяются на практике [2]. Под влиянием ионизирующих излучений раз-

личной мощности в ПЭ происходят глубокие радиационно-химические и структурные изменения [3]. В ходе облучения ПЭ излучением высоких энергий могут протекать одновременно и независимо друг от друга следующие процессы: образование химических связей между макромолекулами – сшивание [4]; разрыв связей в главных цепях и образование молекул меньшей длины – деструкция [3]; появление и изменение числа и расположения двойных связей [5]; окисление [6]; увеличение с дозой γ -облучения весового содержания цепей в структуре аморфного блока в аморфно-кристаллической структуре полимера [7] и другие, которые в зависимости от дозы и условий облучения приводят к различным конечным продуктам. По типу процесса, наиболее сильно влияющего на свойства облученного полимера, ПЭ можно считать преимущественно радиационно-сшивающимся [3, 8] и самым перспективным полиолефином для использования радиационного способа шивки [9].

При радиоллизе ПЭ наблюдается повышение твердости и разрывной нагрузки с увеличением дозы облучения [10] и происходят изменения других физико-механических свойств полимера [11], связанные, в первую очередь, с радиационной шивкой полимера [12]. Показано [13], что после радиационной шивки рентгеновским излучением механическая прочность и твердость ПЭ увеличивается на 40–60%. Предполагается [14], что процессы шивки и деструкции ПЭ зависят от его молекулярной массы, и чем больше молекуляр-

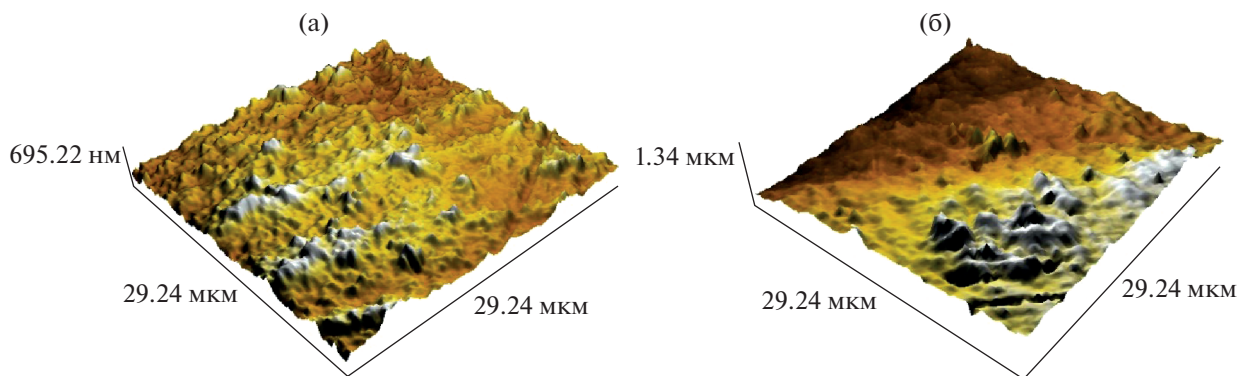


Рис. 1. Шероховатость поверхности исходного (а) и γ -облученного ПЭВД (б). Доза облучения 400 кГр.

ная масса, тем больше содержание межфибриллярных аморфных фаз, стимулирующих радиационную сшивку.

В спектрах КР полиэтилена с различной плотностью обнаружены 9 пиков, четыре из которых соответствуют С–С моде, а пять CH_2 моде [15]. В спектре КР полиэтилена низкого давления выделено 8 сильных и два слабых пика [12], интенсивность которых незначительно снижается после облучения дозой 200 кГр.

Целью настоящей работы было изучение влияния γ -облучения на шероховатость и спектры КР поверхности ПЭВД.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали образцы ПЭВД в виде пластинки с размерами $20 \times 10 \times 2.5$ мм. Исследование морфологии поверхности ПЭВД до и после γ -облучения проводилось на сканирующем зондовом микроскопе SPM 9700HT. Для этого выбирался участок образца размером 30×30 мкм и в нем в двух произвольных направлениях определялось количество “пиков-выступов”, их полуширина и высота.

Микрофотографии и спектры КР образцов ПЭВД получены на микроскопе SPM 9700HT и Raman микроскопе (мультимодальная оптическая платформа CARS). В качестве источника возбуждения использовался твердотельный He–Ne лазер с длиной волны 633 нм со спектральным разрешением не хуже ± 0.5 см^{-1} и с размером пятна на образце ПЭ порядка 1 мкм. Время накопления сигнала составляло 10 с, а мощность излучения 1.1 мВт.

Облучение образцов полимера γ -лучами ^{60}Co проводилось на воздухе с использованием установки ГИК-7-4 при 23°C. Мощность дозы облучения 0.7 Гр/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 приведены результаты исследования шероховатости поверхности исходного и облученного дозой 400 кГр ПЭВД, измеренные на сканирующем зондовом микроскопе. Среднюю шероховатость поверхности ПЭВД определяли на снимках по высоте сканирующего зондового микроскопа и рассчитывали, используя формулы [16]:

$$R_z = \frac{1}{5} \left(\sum_{i=1}^5 |h_{i \max}| - \sum_{i=1}^5 |h_{i \min}| \right),$$

где $h_{i \max}$ – максимальная высота i -го бугорка, $h_{i \min}$ – минимальная высота i -го бугорка.

Максимальное расчетное значение среднего арифметического отклонения профиля исходного образца ПЭВД составляло $R_a = 73.1$ нм при высоте средней шероховатости $R_z = 417$ нм. Из рис. 1а, 1б видно, что под воздействием γ -излучения шероховатость поверхности полимера сглаживается, хотя при этом увеличивается ширина бугорка и вырастает их высота. В результате с повышением дозы облучения до 400 кГр максимальные значения среднего арифметического отклонения профиля и высоты средней шероховатости поверхности возрастают до $R_a = 93$ нм и $R_z = 618$ нм. Дальнейшее повышение дозы облучения до 900 кГр приведет к еще большему увеличению их значения до $R_a = 163$ нм и $R_z = 679$ нм. Из-за увеличения высоты бугорка на поверхности облученного образца шероховатость его поверхности увеличится на 62%.

На рис. 3 приведены КР-спектры до (а) и после (б) γ -облучения дозой 900 кГр образцов ПЭВД. В них наряду с отдельными пиками присутствуют пики ассиметричной формы. Для точного определения центра пиков проводили их разложение с использованием функций Гаусса в предположении присутствия двух и более пиков. Анализ показал, что пики с частотами 884 и 1081 см^{-1} соответствуют аморфной фазе моде С–С, пики с частотами 1064 и

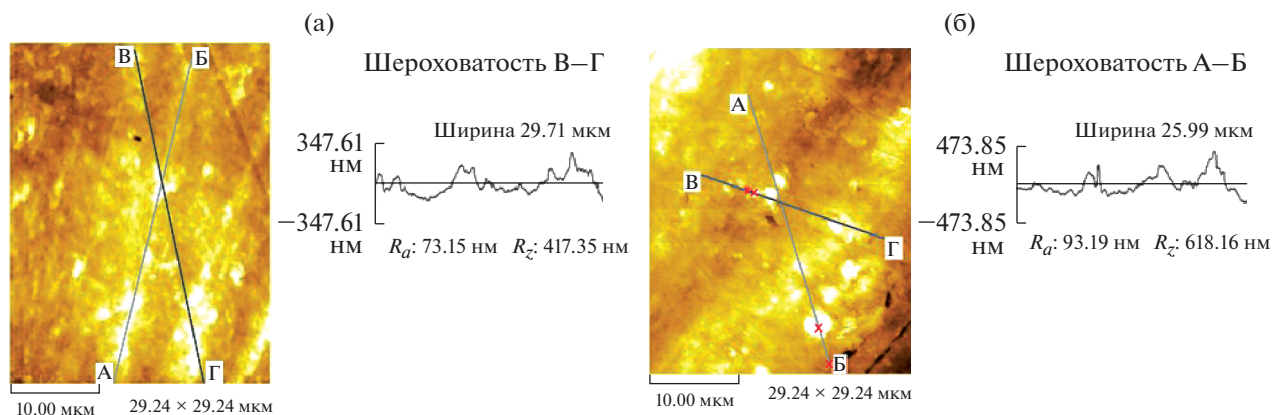


Рис. 2. Результаты измерения размеров шероховатости поверхности исходного (а) и γ -облученного ПЭВД (б). Доза облучения 400 кГр.

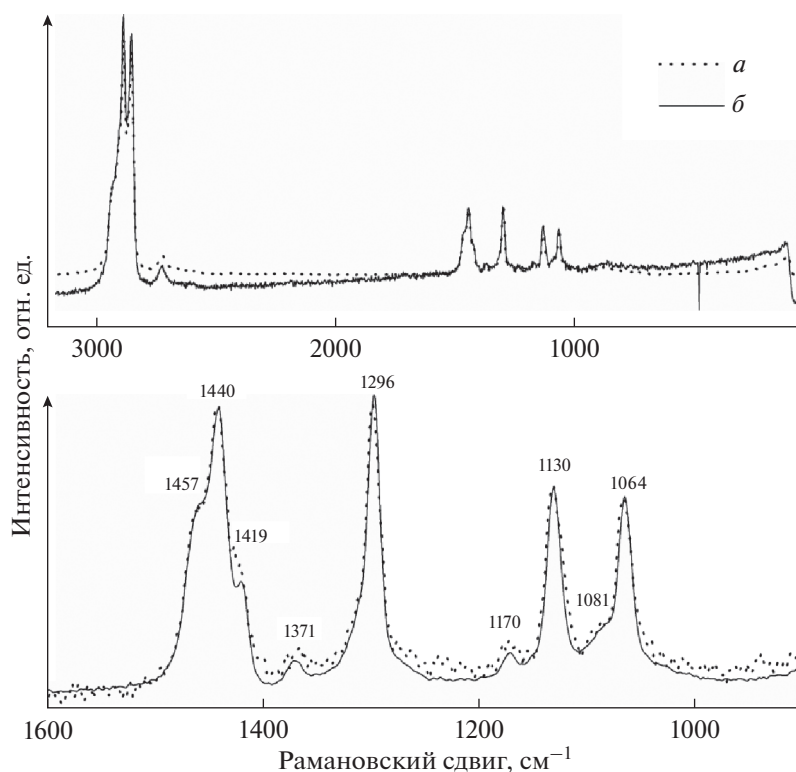


Рис. 3. Спектры КР образцов исходного (а) и γ -облученного ПЭВД (б). Доза облучения 900 кГр.

1130 см^{-1} соответствуют моде С—С, пики с частотами 1170, 1296, 1371, 1419 и 1440 см^{-1} соответствуют моде CH_2 . На КР-спектрах ПЭВД, облученного дозой 900 кГр (рис. 3б) присутствуют те же пики, что и в исходном образце полимера с одинаковой частотой смещения. При этом в облученном полимере наблюдается незначительное повышение интенсивности пика с частотой 1419 см^{-1} .

Таким образом, пики в КР-спектре исходного ПЭВД практически не претерпевают изменения после γ -облучения дозой до 900 кГр. В них не наблюдается смещение центров пиков и не появляются новые пики. Аналогичный результат был получен при облучении ПЭ высокой плотности ускоренными электронами в работе [12]. Следует отметить, что пики, приписанные в работе [15] к

моде C—C (897, 1067, 1084 и 1132 см⁻¹) и CH₂ (1174, 1299, 1374, 1421, 1445 см⁻¹) в КР-спектре ПЭ на рис. 3 смещены в сторону меньших значений.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование проводилось в рамках программы научно-исследовательских работ Института ядерной физики Академии наук Республики Узбекистана на 2020–2024 годы, по теме “Радиационно-стимулированные процессы при ядерной трансмутации легированного монокристаллического кремния” в лаборатории радиационной физики и техники твердотельной электроники. С Российской стороны работа поддержана Государственным заданием АААА-А19-119041090087-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abdel M.A., Aly S.S., Elshaer Y.H.* // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2012. № 93. P. 203.
2. *Князев В.К., Сидоров Н.А.* Облученный полиэтилен в технике. М.: Химия, 1974. 215 С.
3. *Иванов В.С.* Радиационная химия макромолекул. Ленинград: Химия, 1988. С. 320.
4. *Lyons B.J.* // Nature. 1962. V. 195. P. 690.
5. *Charlesby A., Gould A. R., Ledbury K.J.* // P. Roy. Soc.A.-Math. Phy. 1964. V. 277. P. 348.
6. *Аллаяров С.Р., Шаймухаметова И.Ф., Богданова С.А., Белов Г.П., Голодков О.Н., Диксон Д.А.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. С. 273.
7. *Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Смирнов Ю.Н., Ольхова О.М., Белов Г.П., Кисперт Л.Д., Трешер Ж.С., Никелс Д.Е.* // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. С. 488.
8. *Лицаев А. К.* Современная радиационная химия: Твердое тело и полимеры: Прикладные аспекты. М.: Наука. 1987. 448 С.
9. *Carosena M., Giuseppe G., Umberto P.* // Mater. and Manuf. Processes. 2003. V. 18. P. 135.
10. *Sabet M., Soleimani H.* // 5th International Conference on Nanomaterials and Materials Engineering, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2017. V. 204. P. 6.
11. *Suarez J.C.M., Monteiro E.E.C., Mano E.B.* // Polymer Degradation and Stability. 2002. V. 75. P. 143.
12. *Manas D., Ovsik M., Mizera A., Manas M., Hylova L., Bednarik M., Stanek M.* // Polymers. 2018. V. 10. P. 158.
13. *Новиков Г.К., Федчишин В.В., Смирнов А.И.* // Пластические массы. 2019. С. 7.
14. *Селихова В.И., Тихомиров В.С., Щербина М.А., Синевиц Е.А., Чвалун С.Н.* // Высокомолек. Соед. Серия А. 2001. Т. 43. С. 434.
15. *Sato H., Shimoyama M., Kamiya T., Amari T., Sasic S., Ninomiya T., Siesler H. W., Ozaki Y.* // J. Applied Polymer Science. 2002. V. 86. P. 443.
16. *Gadelmawla E.S., Koura M.M., Maksoud T.M.A., Elewa I.M., Soliman H.H.* // J. Materials Technology. 2002. V. 123. P. 133.