

## ВОЗДЕЙСТВИЕ $\gamma$ -ИЗЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПОЛИЭТИЛЕНА

В.М. Станкевич<sup>1)</sup>, Ю.М. Плескачевский<sup>2)</sup>, В.И. Жукалов<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Гомельский филиал Университета гражданской защиты МЧС Беларуси  
пр. Речицкий 35а, 246023 Гомель, Беларусь, stankevich\_v@mail.ru

<sup>2)</sup>Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

В работе исследовано влияние радиационно-инициированного окисления в поле ионизирующего излучения на структуру и свойства поверхностных слоев блочного и пленочного полиэтилена высокой плотности. В результате исследования изучены особенности изменения содержания гель-фракции по нормали к поверхности образца. Показано, что радиационное модифицирование полиэтилена высокой плотности в воздушной среде, в отличие от инертной среды либо вакуума, позволяет в 3-3.5 раза снизить коэффициент трения.

### Введение

Исследования авторов [1] показали, что в сравнении с металлами повышенной стойкостью к воздействию коррозионно-активных сред и коррозионно-механическому изнашиванию обладают термопластичные материалы на основе полиолефинов и полиамидов. Однако указанные полимерные материалы обладают низкими механическими свойствами. Решение этой задачи и повышение износостойкости полиолефинов возможно путем их радиационного модифицирования в поле  $\gamma$ -излучения.

### Методика эксперимента

В качестве объекта исследования использовали полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) в дисперсном виде и в гранулах. Композиции ПЭВП с графитом марки ГС-1 готовили путем механического смешения исходных дисперсных порошков в лабораторном смесителе роторно-ножевого типа в течение 5 мин при частоте вращения ротора 5000 мин<sup>-1</sup>. Формирование блочных образцов осуществляли методом литья под давлением. Пленочные образцы получали прессованием между обогреваемыми плитами.

Образцы для испытаний подвергали облучению в радиационно-химической установке РХМ-гамма-20 (источник  $\gamma$ -излучения - изотоп  $\text{Co}^{60}$ ; мощность дозы 3.4 Гр/ч; интервал поглощенных доз от 0.01 до 10 МГр) в инертной среде (либо в вакууме) и на воздухе. Для подавления вторичных радикальных процессов проводили термообработку образцов в течение 1 ч при температуре, близкой к  $T_{пл}$  ПЭВП.

Исследования гель-фракции  $g$  (золь-фракции  $s$ ) облученного ПЭВП проводили экстракцией навески 25 мг в кипящем ксилоле в течение 24 ч. После экстракции образцы сушили до постоянной массы и остаток навески приравнивали к количеству гель-фракции  $g$ .

При исследовании ПЭВП методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), основанного на введении спиновых зондов (меток) в композиции [2], в качестве зонда применяли нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил (ТЕМПО), который вводили при  $T = 333 \text{ K}$  в течение 3 ч. Спектры полимера и композиций на его основе исследовали при комнатной температуре на радиоспектрометре

РЭ-1306 [3]. Обработку спектров производили по стандартным методикам [4].

Оценку влияния наполнителей на свойства композита определяли по величине критической концентрации наполнителя, при достижении которой основная часть полимера переходит в состояние граничного слоя [5]. Это явление хорошо регистрируется по форме спектра ЭПР, когда происходит переход стабильного иминоксильного радикала из области быстрых вращений в медленную [6]. Вращательную подвижность иминоксильного радикала определяли из спектров ЭПР по времени корреляции ( $\tau_c$ , с) [4].

Триботехнические характеристики исследуемых образцов изучали на машине трения СМЦ-2 по схеме контакта «ролик-вкладыш». Ролик наружным диаметром 40 мм и высотой 10 мм был изготовлен из стали 45, а вкладыш, вырезанный из кольца внутренним диаметром 40 мм и высотой 10 мм, – из ПЭВП. Разрушающее напряжение при растяжении  $\sigma_r$  определяли на универсальной испытательной машине INSTRON 5567. Образцы получали методом литья под давлением в виде двухсторонних лопаток с длиной и шириной рабочей части 10 и 3 мм.

### Основная часть

Воздействие  $\gamma$ -излучения на полиэтилен в кислородсодержащей среде проявляется в образовании полярных групп, содержащих атомы кислорода, и свободных радикалов (алкильных, аллильных и полиенильных) [7]. При воздействии активной среды на полимерные образцы окисление происходит преимущественно в поверхностных слоях [8]. Исследования влияния потока  $\gamma$ -квантов на особенности формирования сшитой структуры граничных слоев блочного ПЭВП в кислородсодержащей среде показали, что количество растворимой фазы (золь-фракции  $s$ ) снижается (рис. 1) с увеличением глубины исследуемого слоя, а затем стабилизируется. Повышение поглощенной дозы облучения на порядок позволяет повысить степень сшивания ПЭВП на глубине 200 – 500 мкм. Сближение кривых 4 и 5 на глубине 200 – 300 мкм при поглощенных дозах 1.97 и 4.02 МГр обусловлено снижением скорости сшивания и стабилизации.

Радиационно-инициируемое окисление пленочных образцов ПЭВП приводит к изменению

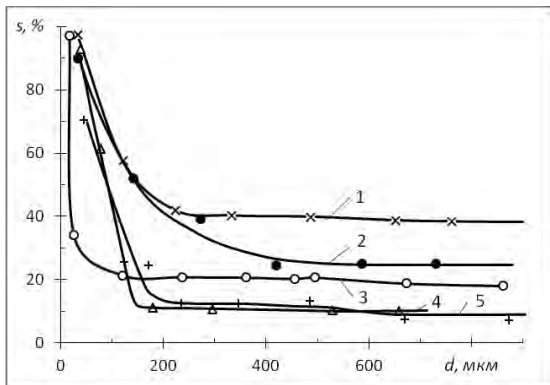


Рис. 1. Изменение содержания золь-фракции  $s$  по глубине  $d$  образца ПЭВП при поглощенной дозе: 1 – 0.24; 2 – 0.5; 3 – 1.0; 4 – 1.97; 5 – 4.02 МГр

кинетических параметров макромолекул (таблица 1) (сегментальная подвижность макромолекул  $\tau_c$ , энергия активации вращения  $E$ ), оцениваемых методом парамагнитного зонда. В таблице показано, что с ростом поглощенной дозы температура перехода иминоксильного радикала из области медленных вращений в быструю и его энергия активации вращения  $E$  возрастают. Полученные данные свидетельствуют о возрастании межмолекулярного сшивания в объеме образцов. Бóльший эффект достигается при  $T < T_c$ .

Таблица 1. Влияние дозы облучения на сегментальную подвижность макромолекул  $\tau_c$  и энергию активации вращения  $E$  в ПЭВП, облученном на воздухе

Доза облучения, МГр	$T_c$ , К	Кинетический параметр при температуре $T$ , большей или меньшей температуры стеклования $T_c$ ПЭВП			
		$T > T_c$		$T < T_c$	
		$\lg \tau_c$	$E$ , кДж/моль	$\lg \tau_c$	$E$ , кДж/моль
0	242.7	-10.4	21.7	-8.4	4.1
0.13	285.7	-10.0	24.3	-8.58	5.7
0.25	299.4	-10.1	29.3	-8.7	8.4
0.60	295.9	-10.2	30.6	-8.7	7.3
1.00	293.3	-10.4	31.7	-8.6	6.9

Оценка прочностных характеристик образцов ПЭВП, облученных на воздухе, показало, что значительное влияние на формирование сшитой структуры оказывает толщина образца. На рисунке 2 представлены зависимости разрушающего напряжения  $\sigma_p$  для образцов различной толщины от дозы облучения на воздухе с постоянной интенсивностью. Очевидно, что характер кривой 1 определяется преимущественным окислением и деструкцией достаточно тонкого (100 мкм) образца, для которого указанные изменения происходят по всему объему и сшитая структура при этом не образуется, а значения разрушающего напряжения при растяжении падают до 11 МПа. Облучая образцы толщиной 200 - 250 мкм, можно получить немонокотную зависимость разрушающего напряжения с минимумом при дозах 0.6 – 0.8 МГр (рис. 2, зависимость 2). Несомненно, характер кривой является следствием воздействия кислорода на поверхностные слои материала.

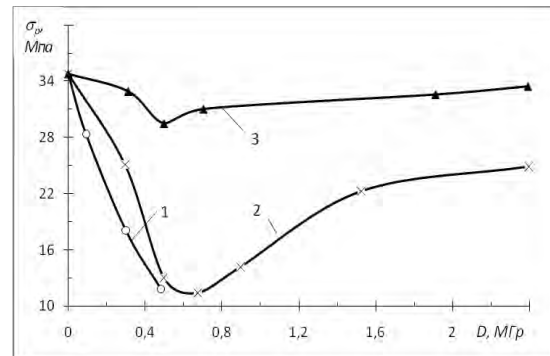


Рис. 2. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении для образцов ПЭВП толщиной 100 (1), 200 - 250 (2), 800 - 850 мкм (3), облученных на воздухе

Известно, что введение в полиэтилен минеральных наполнителей [9, 10], обладающих антифрикционными свойствами, с последующим облучением [11] в условиях снижения сегментальной подвижности макромолекул  $\tau_c$  вблизи твердой поверхности наполнителей, позволяет модифицировать структуру и свойства композитов. Поэтому представляло интерес исследовать структуру поверхностного слоя, наполненного графитом ПЭВП при различных дозах облучения. Наличие в полимере графита и формирование с его участием структур с пониженной сегментальной подвижностью снижает диффузионную проницаемость материала и препятствует проникновению кислорода в его граничные слои. Так, введение графита в полиэтилен позволяет увеличить (рис. 3) по сравнению с исходным ПЭВП (рис. 1), скорость образования гель-фракции  $g$ . Для полиэтилена, содержащего 1.94% графита (рис. 3), толщина деструктированного граничного слоя быстро уменьшается с ростом поглощенной дозы и стабилизируется гораздо раньше, чем для исходного полимера (рис. 1).

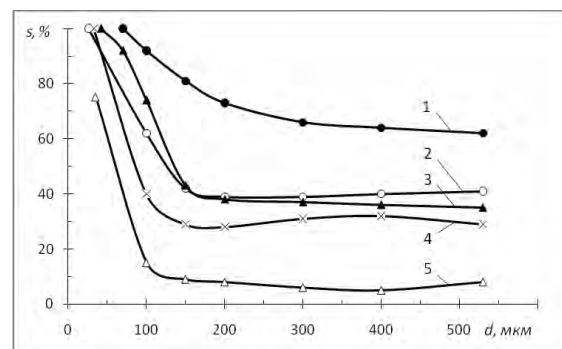


Рис. 3. Изменение содержания золь-фракции  $s$  по глубине  $d$  образца ПЭВП, содержащего 1.94 об. % графита и облученного на воздухе поглощенной дозой: 1 – 0.14; 2 – 0.23; 3 – 0.5; 4 – 1.0; 5 – 4.0 МГр

Известно, что  $\gamma$ -облучение повышает прочностные характеристики полиэтилена, поэтому можно предположить, что и триботехнические характеристики образцов ПЭВП при его облучении в кислородсодержащей среде будут также выше. Так, дозовая зависимость массового изно-

са за первый час трения блочного полиэтилена, облученного на воздухе, имеет характерные особенности. Деструкция поверхностных слоев блочного ПЭВП, степень которой снижается по мере удаления от поверхности, существенно меняет характер изнашивания образца. Полученная зависимость массового износа  $\Delta m$  за первый час трения свидетельствует о постепенном снижении исследуемого параметра и, в конечном итоге, его стабилизации при дозе 1.0 МГр (рис. 4).

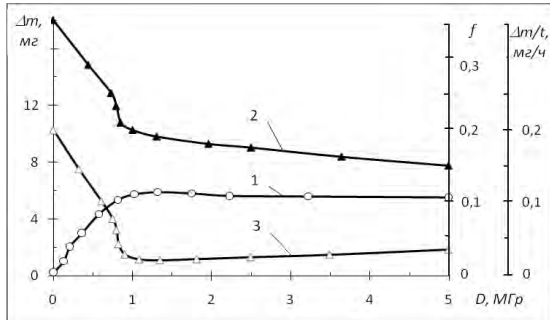


Рис. 4. Влияние дозы облучения на массовый износ  $\Delta m$  за первый час трения (1), коэффициент трения  $f$  (2), скорость изнашивания  $\Delta m/t$  в стационарном режиме (3)

Оценка методом парамагнитного зонда глубины деструктированного слоя блочного полиэтилена, а также толщины слоя, истираемого в процессе приработки, показывает, что стационарный режим трения реализуется в поверхностных слоях на глубине 70 - 100 мкм.

Тем не менее, скорость изнашивания  $\Delta m/t$  в стационарном режиме так же, как и в случае облученного в вакууме полиэтилена, носит монотонный характер с достижением минимальных значений в области доз 1.0 МГр. При этом, несмотря на облучение в вакууме, для полиэтилена наблюдается снижение коэффициента трения  $f$  в 3.0 – 3.5 раза.

Сочетание на рисунке 4 высокой износостойкости (кривая 3) и низкого коэффициента трения (кривая 2) достигается в слоях, которые обладают достаточной стойкостью к действию касатель-

ных напряжений и хорошей смазывающей способностью при поглощенной дозе от 1 до 5 МГр.

### Заключение

Создание в поверхностных слоях полиэтилена, облученного на воздухе, специфической структуры, представляющей собой область с градиентом основных физико-химических характеристик по нормали к поверхности трения, определяет новые возможности применения полимера в машиностроении. При этом в поверхностных слоях реализуются наилучшие показатели триботехнических характеристик - снижается в 3 – 3.5 раза коэффициент трения. Так, целевое радиационное модифицирование с варьированием условий может позволить получить полимерный образец с оптимальным для узлов машин набором свойств.

### Список литературы

1. Антонов А.С., Ищенко М.В., Бурцев А.Н., Струк В.А. // Горная механика и машиностроение. 2016. № 3. С. 87-99.
2. Кузнецов А.Н. Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976. 210 с.
3. Быковская Н.Г., Смирнов В.В., Макаренко В.М., Плескачевский Ю.М. // Весці АН БССР, сер. фіз.-тэхн. навук. 1987. № 2. С. 37-39.
4. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физико-химии полимеров. М.: Наука, 1986. 246 с.
5. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
6. Белый В.А., Плескачевский Ю.М., Свириденко А.И., Смирнов В.В. // ДАН БССР. 1975. № 3. С. 233-235.
7. Милнчук В.К., Клишпонт Э.Р., Пшежецкий С.Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980. 264 с.
8. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 522 с.
9. Станкевич В.М., Смирнов В.В., Плескачевский Ю.М., Янкова Г.Е. // Материалы, технологии, инструменты. 2000. Т. 5, № 1. С. 28-31.
10. Тарара А.М. и др. // Пласт. массы. 1995. №2. С. 13-14.
11. Гордиенко В.П. Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов. Киев, 1986. 176 с.

## INFLUENCE OF RADIATION ON THE STRUCTURE AND CHARACTERISTICS OF SURFACE LAYERS OF POLYETHYLENE

V.M. Stankevich<sup>1</sup>), Yu.M. Pleskachevsky<sup>2</sup>), V.I. Zhukalov<sup>1</sup>)

<sup>1</sup>)Gomel Branch of University of Civil Protection of the Ministry for Emergency Situations of Belarus, Gomel, Belarus, stankevich\_v@mail.ru

<sup>2</sup>)Belarussian National Technical University, Minsk, Belarus

The paper studies the influence of radiation initiated oxidation in ionizing field on the structure and properties of surface layers in bulked and filmed high-density polyethylene. As the result of the research, the specifics changes of gel fraction content in surface normal of the sample are studied. It is shown, that the radiation modification of high density polyethylene in the air makes it possible to decrease the friction factor 3 – 3.5 times as opposed to inert atmosphere or vacuum.