

УДК 539.219.3: 621.039.8

МЕТОД РАДИОНУКЛИДНОЙ СОРБЦИОННОЙ ДЕФЕКТΟΣКОПИИ В ДИАГНОСТИКЕ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ФТОРИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

И. Н. Бекман, И. М. Бунцева

(кафедра радиохимии)

Метод радионуклидной газосорбционной дефектоскопии использован для контроля барьерных характеристик, модифицированных путем фторирования, сульфирования и окисления приповерхностных слоев полиэтилена низкой плотности. В качестве радиоактивных газовых зондов применяли пары бензола, циклогексана или четыреххлористого углерода, меченные ^{14}C . Изучено влияние типа модифицирующего агента, режима модификации, чистоты и степени окисления поверхности образца, облучения полимера большими дозами ионизирующей радиации на толщину модифицированного слоя, его сплошность, а также на диффузионные характеристики в нем паров органических веществ. С точки зрения блокирования процессов массопереноса наиболее эффективным является метод фторирования по сравнению с сульфированием. Однородное распределение фторированного слоя по поверхности полимера достигается только после тщательной очистки поверхности. Предварительное окисление поверхности полиэтилена существенно ухудшает барьерные характеристики приповерхностного слоя. По мере роста дозы облучения защитные характеристики фторированного слоя падают, образуются рыхлые слои практически не замедляющие миграцию через них низкомолекулярных газов и паров.

Эксплуатационные характеристики полимерных материалов (упаковочные материалы, тара для летучих жидкостей, кабельные материалы и др.), находящихся в контакте с органическими растворителями, щелочами, кислотами и т.п. в значительной мере определяются величинами коэффициентов диффузии и констант растворимости в них компонентов агрессивных сред. Модифицирование поверхности конструкционных материалов позволяет повысить их стойкость к химическим воздействиям. Уменьшить значения параметров массопереноса в полимерах можно путем облучения изделий большими дозами ионизирующей радиации, радиационной прививкой, введением наполнителей или химической модификацией поверхности. Наиболее эффективным способом поверхностной модификации полиолефинов является метод фторирования. Так, путем фторирования полиэтилена удается создать на его поверхности тонкий слой фторсодержащих фрагментов макромолекул, который в значительной степени блокирует процессы переноса газов, паров или коррозионно-активных жидкостей [1].

При практическом применении этого способа возникает проблема контроля качества модифицированного приповерхностного слоя. Способ должен обеспечить измерение сплошности слоя, оценку его толщины, определение механизма диффузии в нем паров или жидкостей, типа изотермы сорбции, а также возможность расчета спектров локальных коэффициентов диффузии и констант растворимости. Трудности создания эффективных способов диагностики связаны с весьма малыми толщинами фторированных слоев (менее одного микрона) и отсут-

ствием четкой границы между исходным и модифицированным полиэтиленом. Кроме того, как толщина, так и барьерные характеристики образовавшегося слоя существенно зависят от условий проведения химической модификации поверхности, от состояния отдельных участков поверхности изделия и могут варьироваться в широких пределах. Поэтому основное требование, предъявляемое к способу диагностики с точки зрения эффективности защиты от коррозии, заключается в необходимости выявления и локализации наиболее заметных дефектов фторированного слоя.

В настоящее время метод радионуклидной газосорбционной дефектоскопии (РГД) достаточно широко применяется для диагностики приповерхностных слоев различных типов материалов и изделий [2–4]. Метод РГД основан на способности радиоактивного газа или пара избирательно сорбироваться на поверхности твердого тела. Наличие радиоактивного газового зонда в трещинах, порах или других неоднородностях поверхности объекта исследования может быть обнаружено в результате регистрации его излучения. Картину распределения радиоактивности по поверхности образца измеряют методом автордиографии. Глубину залегания зонда и, следовательно, глубину анализа изменяют путем варьирования температуры и времени диффузии. Поскольку интенсивность потемнения автордиограммы в некоторой точке зависит от величины локального коэффициента и локальной константы растворимости газа, то метод РГД может оказаться достаточно эффективным с точки зрения диагностики барьерных характеристик тонких защитных слоев.

В настоящей работе рассмотрены перспективы применения метода радионуклидной газосорбционной дефектоскопии для контроля барьерных характеристик приповерхностных слоев полимеров. Эффективность способа продемонстрирована на примере диффузии паров органических растворителей в полиэтилене низкой плотности, подвергнутом обработке фторирующим агентом.

В работе использовали полиэтилен высокого давления (низкой плотности, ПЭНП) марки 102-03003 со степенью кристалличности 48–50%, из которого изготавливали пленки толщиной 100 микрон и бруски сечением 10×10 мм. Брусочки вырезали из пластин, полученных прессованием гранул на воздухе, поэтому их поверхности имели несколько различные свойства. Две поверхности бруска были слегка окислены при горячем (150°) прессовании на воздухе, две другие (свежесрезанные) не обнаруживали каких-либо следов окисления. В работе также использовались образцы облученного ПЭНП. Полиэтилен облучали на воздухе до дозы 1 МГр γ -радиацией от источника ^{60}Co при мощности дозы 5 КГрей/ч.

Модификацию поверхности образцов исходного и облученного фтором ПЭНП проводили по методике работы [1]*.

В качестве радиоактивных газовых зондов применяли пары органических веществ с различными размерами молекул: бензол, циклогексан и четыреххлористый углерод, меченные ^{14}C (чистый β -излучатель, максимальная энергия электронов 0.155 МэВ).

В работе использовали две методики.

1. Адсорбция радиоактивных паров на поверхности материала с последующим автордиографированием или поверхности образца, или его продольного среза, полученного в направлении, перпендикулярном к фторированной поверхности [5]. При этом для целей декорирования неоднородностей поверхности используются различия в значениях локальных констант адсорбции зонда (или растворения, если молекулярный зонд успевает проникнуть в приповерхностный слой) в различных элементах неоднородности структуры.

2. Проведение диффузионного отжига в атмосфере радиоактивного газа при различных временах диффузии, затем изготовление продольного среза образца и автордиографирование его поверхности. В этом случае, помимо спектра значений локальных констант растворимости, существенную роль играет спектр локальных коэффициентов диффузии зонда, что значительно повышает информативность методики.

Диффузионные эксперименты проводили при комнатной температуре методом сорбции [6]. После его окончания образец охлаждали для прекращения диффузионных процессов и приводили в контакт с фотопластинкой, покрытой ядерной фотоэмульсией. Экспонирование вели при температуре -10° . После проявления автордиограммы

(АРГ) ее исследовали с целью выявления микро-неоднородностей в распределении плотности потемнения (разрешающая способность метода составляла несколько микрон). АРГ фотометрировали на сканирующем микрофотометре. Результаты обрабатывали с помощью ЭВМ. Специально разработанный комплекс программ позволял подавлять шумы, увеличивать контраст изображения, строить изолинии одинаковой плотности потемнения, переходить к концентрационным профилям (с учетом процессов ослабления и рассеяния излучения в образце), подчеркивать отдельные участки, строить гистограммы распределения плотности потемнения по поверхности образца и т.п.

Контроль однородности фторирования поверхности пленки

Типичная автордиограмма распределения паров циклогексана, меченного ^{14}C , по поверхности фторированной пленки ПЭНП представлена на рис. 1, а, а изолинии плотности потемнения – на рис. 1, б. Видно, что фторированный слой относительно адсорбции гидрофобного пара не является однородным: более светлые места соответствуют хорошо профторированным участкам (константа растворимости бензола в тефлоне намного ниже, чем в полиэтилене), а более темные – плохо фторированному или вообще нефторированному полиэтилену.

Неоднородный характер фторирования можно объяснить загрязнением поверхности образца посторонними примесями, а также окислением отдельных участков полимера. На рис. 2 приведены кривые фотометрирования автордиограмм, снятых с окисленной (рис. 2, а) и неокисленной (рис. 2, б) поверхностей бруска. Видно, что окисление приводит к ухудшению фторирования полиэтилена: модифицированный слой имеет многочисленные разрывы, а сам слой достаточно дефектен и не способен эффективно препятствовать проникновению органических паров в глубь полимера. Свежесрезанные

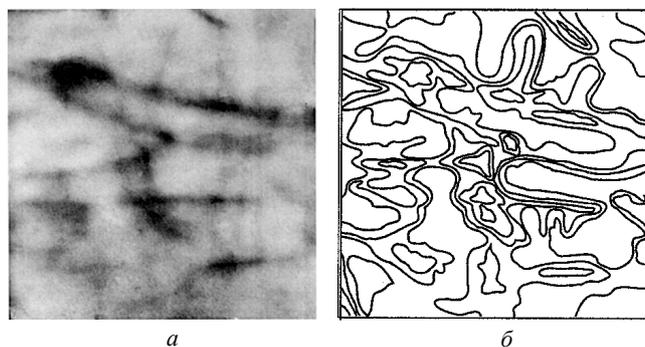


Рис. 1. Декорирование приповерхностных слоев фторированного полиэтилена: а – автордиограмма распределения паров циклогексана, меченного ^{14}C , по поверхности фторированной полиэтиленовой пленки; б – изолинии плотности потемнения автордиограммы

* Авторы выражают признательность В. Г. Назарову за проведение фторирования образцов полиэтилена.

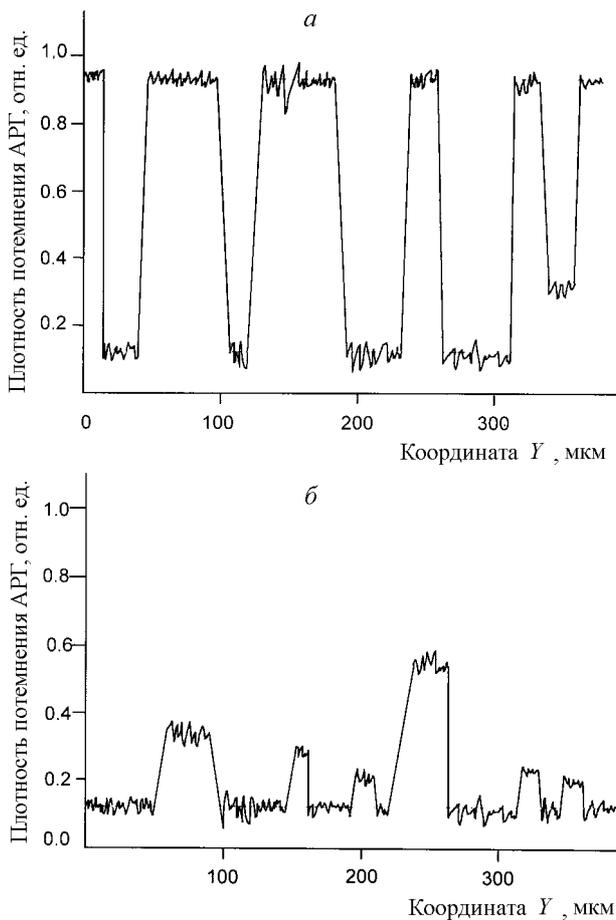


Рис. 2. Кривые фотометрирования авторадиограммы распределения меченого циклогексана по разным поверхностям полиэтилена: *a* – авторадиограмма неокисленной (свежесрезанной) поверхности; *b* – авторадиограмма окисленной при прессовании поверхности

чистые поверхности ПЭНП фторируются хорошо с возникновением надежного барьерного слоя.

Определение толщины фторированного слоя

В ходе прямого фторирования полимера помимо протекания химической реакции 2-го порядка фтора с полиэтиленом происходит диффузия фтора в глубь полимера. Если скорость реакции существенно выше скорости диффузии, то диффузионный процесс развивается в области с подвижной границей, на которой протекает быстрая химическая реакция. Движение зоны реакции описывается уравнением

$$\xi = \Omega \sqrt{4 D_F t}, \tag{1}$$

где D_F – коэффициент диффузии фтора в ПЭНП, ξ – координата границы раздела исходный – модифицированный полимер (толщина модифицированного слоя), t – время фторирования, Ω – параметр, определяемый из уравнения

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\exp(-\Omega^2)}{\exp \Omega} = \frac{N}{C_0} \Omega, \tag{2}$$

где N – число активных центров в полимере, способных к химической реакции со фтором, C_0 – концентрация фтора на поверхности образца.

В результате химического поверхностного модифицирования образуется двухслойная система: исходный – модифицированный полимер, причем толщина поверхностного слоя ξ определяется условиями обработки, структурой и природой полимера. Образовавшаяся в ходе модификации слоистая система по отношению к пару органического растворителя будет характеризоваться условием $\sigma_2 \ll \sigma_1$, где σ_1 и σ_2 – константы растворимости зонда в исходном и модифицированном полимере соответственно. Это условие может быть использовано для определения толщины модифицированного слоя.

Для определения толщины фторированного слоя изготавливали продольный срез со фторированного бруска, выдерживали его в парах радиоактивного органического вещества и приводили в контакт с ядерной фотоэмульсией. Точку перегиба на кривой фотометрирования в первом приближении можно принять за эффективную толщину модифицированного слоя.

Определение барьерных характеристик фторированного слоя

Насколько эффективно поверхностный слой блокирует массоперенос в полимерах можно установить путем определения и анализа координатной зависимости коэффициента диффузии зонда. С этой целью фторированный брусок ПЭНП выдерживали в парах радиоактивного органического вещества в течение времени, достаточного для проникновения зонда на достаточно большую глубину в образец.

На рис. 3 приведены авторадиограммы распределения радиоактивного циклогексана по продольным срезам образцов ПЭНП, подвергнутых различным типам химической (фторирование и окисление) и радиационной обработки. В эксперименте использовали три бруска прямоугольного сечения: брусок из исходного ПЭНП (рис. 3, *a*) и бруски, облученные гамма-радиацией на источнике ^{60}Co до доз 0.5 МГр (рис. 3, *б*) и 1.0 МГр (рис. 3, *в*). Поверхности брусков были подвергнуты различным степеням окисления на АРГ рис. 3. Боковые поверхности окислялись в ходе прессования при контакте с горячим

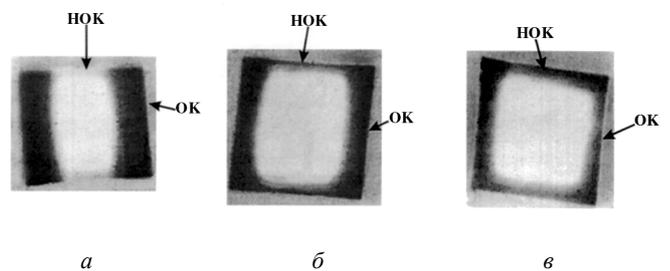


Рис. 3. Авторадиограммы распределения меченого циклогексана по продольному срезу брусков полиэтилена (НОК – неокисленная поверхность, ОК – окисленная поверхность). Доза облучения полиэтилена, МГр: *a* – 0, *б* – 0.5, *в* – 1.0

воздухом. Верхние и нижние поверхности (свежесрезанные) не окислялись. Все бруски фторировали в одинаковых условиях. Бруски выдерживали в атмосфере меченого ^{14}C циклогексана при комнатной температуре в течение 4 ч. Затем на образце делали срез и приводили его в контакт с ядерной фотопластинкой. После экспонирования и проявления автордиограмму фотометрировали.

Из рис. 3 видно, что диффузионный фронт имеет не экспоненциальную форму, как это предсказывается классическими законами Фика, а ступенчатую, что указывает на сильную концентрационную зависимость коэффициента диффузии (набухание полимера в парах органического растворителя). Глубина проникновения фронта (и, следовательно, плотность фторированного слоя) кардинальным образом зависит от химического состояния поверхности: на свежесрезанных поверхностях модифицированный слой плотный и диффузия зонда в глубь образца полностью блокирована. В то же время диффузия через окисленные и фторированные поверхности бруска проходит так же, как и при отсутствии фторирования. Облучение образца существенно ухудшает барьерные свойства слоя: через фторированную облученную, но не окисленную поверхность диффузия зонда проходит достаточно глубоко, хотя и меньше, чем через фторированную, окисленную и облученную поверхность.

По кривой фотометрирования АРГ (рис. 4) определяли распределение зонда по толщине образца, т.е. концентрационный профиль, $C(x)$. Проводя диффузионный отжиг при различных временах и обрабатывая результаты методом Матано–Больцмана, рассчитывали зависимости $D(C)$. При желании функцию $D(C)$ можно пересчитать в функцию $D(x)$ [5], которая однозначно связана со степенью модификации полимера. Однако для оценки толщины

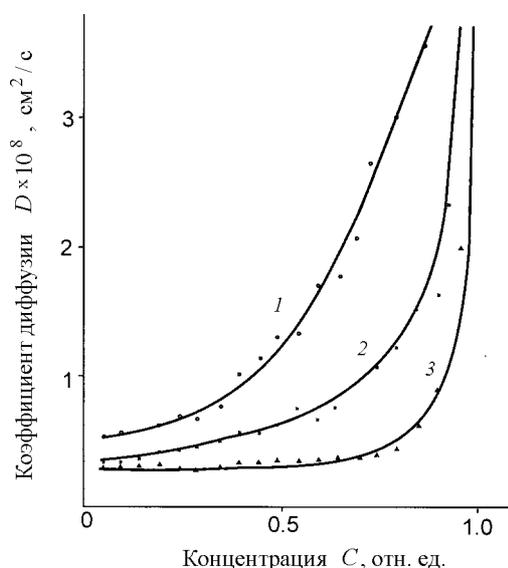


Рис. 4. Концентрационные зависимости коэффициента диффузии циклогексана в полиэтилене при различных временах фторирования приповерхностного слоя. Время фторирования t , мин: 1 – 0, 2 – 200, 3 – 500

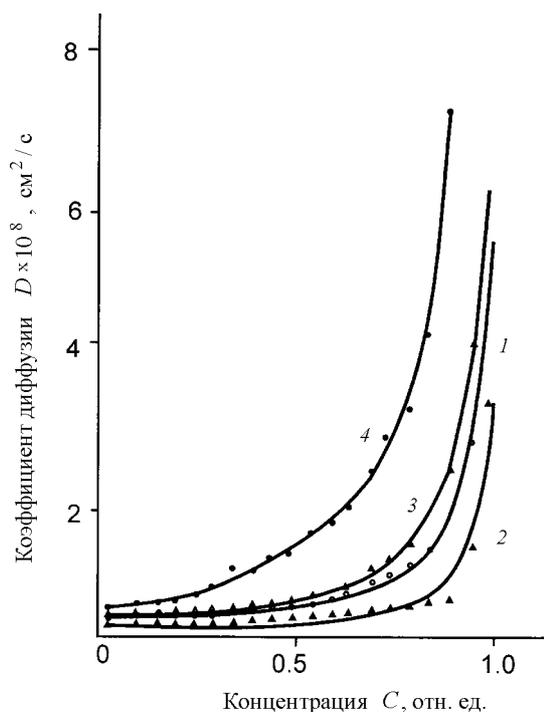


Рис. 5. Концентрационные зависимости коэффициента диффузии циклогексана в полиэтилене, облученном до высоких доз на источнике ^{60}Co . Время фторирования $t = 200$ мин. Доза облучения полиэтилена, МГр: 1 – 0, 2 – 0.5, 3 – 1.0; 4 – диффузия меченого циклогексана в необлученный нефторированный полиэтилен

барьерного слоя этого делать не обязательно. Очевидно, что при движении в объем образца значение коэффициента диффузии зонда изменяется от величины, характерной для политетрафторэтилена, до величины, характерной для чистого полиэтилена. Поскольку значение локального коэффициента диффузии пара пропорционально степени фторирования, перегиб на кривой $D(C)$ позволяет определить толщину барьерного слоя, а общий вид кривой $D(C)$ дает информацию о «степени размытости» промежуточного слоя.

Типичные концентрационные зависимости коэффициента диффузии циклогексана в ПЭНП, подвергнутом фторированию при различных временах, приведены на рис. 4. По мере увеличения времени фторирования барьерные характеристики слоя улучшаются: уменьшается коэффициент диффузии в нем циклогексана, толщина модифицированного слоя увеличивается. При больших временах фторирования концентрационная зависимость D начинается только при концентрациях свыше 0.8 от равновесной. При больших концентрациях паров органического вещества, фторированный слой теряет свои барьерные характеристики из-за набухания полимера.

На рис. 5 представлены кривые $D(C)$ для облученного ионизирующим излучением до различных доз ПЭНП. Если в необлученном полиэтилене фторированный слой снижает коэффициент диффузии, то в случае облученного образца фторированный слой сильно размыт и диффузия паров органических веществ проходит сравнительно свободно. По мере роста дозы облучения защитные свойства фторированного слоя ухудшаются.

Проведенное исследование показало, что наилучшие результаты дает использование в качестве зонда меченого четыреххлористого углерода. Процесс фторирования существенно зависит от химического состояния поверхности и наличия загрязняющих примесей. Однородное распределение барьерного слоя по поверхности образца достигается только после тщательной очистки поверхности. Окисленный ПЭНП фторируется значительно хуже по сравнению со свежими срезами, не имевшими контакта с воздухом в ходе прессования из расплава. По мере роста дозы облучения защитные характеристики фторированного слоя на окисленной поверхности ухудшаются: либо образуются рыхлые слои, не имеющие резкого фронта и плохо препятствующие миграции через них низкомолекулярных газов и паров, либо вообще не происходит фторирования.

Применение метода радиоактивных диффузионных газовых зондов позволило отработать методику фторирования кабельной изоляции, существенно повышающую ее стойкость в агрессивных средах. В то же время показано, что использование фторирования для модификации поверхности облученной кабельной изоляции малоперспективно.

Метод радионуклидной газосорбционной дефектоскопии применялся нами также для определения качества химической модификации поверхности полиолефинов, осуществляемой путем обработки ПЭНП серным ангидридом [1]. Обнаружено, что фторирование дает более плотные барьерные слои, чем сульфирование.

Диагностика тонких пленок и мембран

Метод химической модификации поверхности полимера может быть использован для улучшения характеристик газоразделительных мембран, например для увеличения значений факторов селективности и повышения стойкости мембран в парах органических растворителей.

Полимерные пленки обычно фторируются с обеих сторон. При этом отдельные разрывы в сплошности барьерного слоя не опасны, если только они не расположены на взаимнопротивоположных точках мембраны. В последнем случае возможен «пробой» пленки диффузантом. Для выявления таких мест можно воспользоваться автора-

диографическим вариантом метода проницаемости [7, 8]. С этой целью мембрану из фторированного с обеих сторон полиэтилена зажимали в ячейку для метода проницаемости, одну из сторон образца приводили в контакт с паром меченого бензола и позволяли ему диффундировать сквозь мембрану. После остановки диффузионного процесса путем замораживания образец выходной стороной прижимали к пластинке с ядерной фотоэмульсией. При наличии участков «пробоя» мембраны на АРГ появляются темные пятна.

Данный способ контроля позволяет обнаружить и локализовать «ослабленные» диффузионные пути в мембране, иногда весьма извилистой формы, что делает их неуловимыми для традиционных методов просвечивающей дефектоскопии. Авторадиографический вариант метода проницаемости позволяет определить число мест пробоя, характер их распределения по поверхности мембраны, функцию распределения по размерам, а также рассчитать параметры массопереноса через модифицированную мембрану. Диагностика предсказывает эксплуатационные характеристики модифицированных слоев и позволяет более эффективно отладить режим фторирования.

Таким образом, проведенные испытания метода радиоактивного газового зонда показали его перспективность с точки зрения дефектоскопии тонких приповерхностных слоев химически модифицированных (фторированных или сульфированных) полимеров. Метод диагностики является неразрушающим: после окончания исследований образцы легко дегазируются и могут быть использованы по назначению. Варьирование режимов зондирования (использование гидрофобных или гидрофильных зондов с различными размерами молекул, специальный подбор радионуклида, выбор температуры и времени диффузионного эксперимента, температуры и времени предварительной дегазации) позволяет идентифицировать различные типы дефектов в модифицированном слое. Способ дает сведения о толщине поверхностного слоя, его барьерных характеристиках и о распределении нарушений сплошности по поверхности образца. Можно надеяться, что метод радионуклидной газосорбционной дефектоскопии найдет применение для диагностики приповерхностных слоев различных материалов и изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Назаров В.Г., Беляков В.К., Манин В.Н., Махмутов Ф.А. // Высокомолекулярные соединения. 1982. **Б24**. С. 920.
2. Румянцев С.В., Штань А.С., Гольцев В.А. // Справочник по радиоизотопным методам неразрушающего контроля. М., 1982. С. 143.
3. Бекман И.Н., Бунцева И.М., Коробков В.И. // Радиохимия. 1986. **28**. С. 292.
4. Beckman I.N., Buntseva I.M. // J. Radional. Chem. Letters. 1991. **153**. P. 345.
5. Бекман И.Н., Бунцева И.М., Швыряев А.А. // Радиохимия. 1983. **25**. С. 261.
6. Бекман И.Н. // Радиохимия. 1983. **25**. С. 252.
7. Бекман И.Н. // Радиохимия. 1981. **23**. С. 760.
8. Бекман И.Н., Швыряев А.А. // Радиохимия. 1982. **24**. С. 126.