

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПЛЕНОК БУТИЛАКРИЛАТНЫХ КАУЧУКОВ

М.А. Тулешова*, В.К. Милинчук**

** Филиал НИФХИ им. Л. Я. Карпова, г. Обнинск*

*** Обнинский государственный технический университет атомной энергетики,
г. Обнинск*



Исследованы радиационно-химические изменения поверхностных, физико-химических свойств пленок бутилакрилатных каучуков (БАК) при γ -облучении на воздухе при комнатной температуре. Преобладающим радиационно-химическим процессом в пленках из латекса БАК 2Э является радиационное сшивание, в пленках из латексов БАК Р и БАК Ш – радиационная деструкция: отношения выходов деструкции и сшивания G_d/G_s составляют для пленок из латекса БАК 2Э 0.57, БАК Р-1.15 и БАК Ш – 1.06. При облучении дозами до 1 МГр у пленок из БАК Ш поверхностная энергия увеличивается с 32 до 62 мДж/м², а у пленок из БАК 2Э и БАК Р – практически не изменяется. При облучении дозой 1 МГр работа адгезии к металлическим и органическим подложкам у пленок БАК 2Э, БАК Р не изменяется и лежит в интервале 65- 94 мДж/м², у пленок БАК Ш увеличивается в 1.4 раза; работа когезии пленок из латексов БАК 2Э, БАК Р не изменяется (~80 мДж/м²), у пленок БАК Ш увеличивается почти в 2 раза и достигает ~124 мДж/м². Величина дисперсионной компоненты поверхностной энергии в пленках из латекса БАК Ш снижается почти в 30 раз, в то время как в БАК 2Э примерно в 4 раза, а в БАК Р остается без изменения. Основной вклад в величину поверхностной энергии, работы адгезии и когезии вносит полярная компонента поверхностной энергии. При облучении максимальное увеличение поверхностной энергии происходит за счет увеличения полярной компоненты – у БАК Ш примерно на 30%, у БАК 2Э – на ~20%. Радиационно-индуцированные изменения поверхностных свойств пленок носят экстремальный характер с максимумом при ~0.05 МГр и минимумом при ~0.3 МГр. Полимерные пленки из БАК 2Э и БАК Р обладают удовлетворительной радиационной стойкостью до дозы ~1 МГр, а пленки из латекса БАК Ш – только до дозы ~0.05 МГр.

ВВЕДЕНИЕ

В [1, 2] была показана перспективность использования полимерных пленок, сформированных из водоразбавляемых латексов бутилакрилатного каучука (БАК), в качестве эффективных легкоосъемных дезактивирующих и защитных покрытий для оборудования и поверхностей АЭС. При проведении дезактивационных работ на АЭС полимерные покрытия подвергаются действию ионизирующих излучений. Поэтому немаловажным является изучение радиационно-индуцированных изменений структуры и свойств пленок БАК для оценки их радиационной стойкости при использова-

нии в качестве дезактивирующих материалов [3, 4]. С этой целью мы исследовали радиационно-химические процессы, протекающие в пленках БАК в реальных условиях эксплуатации при облучении на воздухе при комнатной температуре, а также изменения их поверхностных свойств – поверхностной энергии, работы когезии и адгезии к металлическим и органическим твердым поверхностям.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования были взяты образцы водоразбавляемых латексов, которые синтезируются и производятся в промышленных объемах в филиале НИФХИ им. Л.Я. Карпова (г. Обнинск).

В работе исследовались полимерные пленки, сформированные из бутилакрилатных латексов (БАК), представляющих собой статистические сополимеры бутилакрилата (БА) (~50%), акрилонитрила (АН) (~5–45%) и метакриловой кислоты (МАК) (~2–5%), полученных методом эмульсионной сополимеризации мономеров и радиационного сшивания полимера в латексной форме. Объектами исследований служили пленки из латексов трех типов: БАК 2Э (состав: бутилакрилат (БА) /акрилонитрил (АН)/метакриловая кислота (МАК) = 73.2/24.4/2.4% с массовой долей сухого вещества 40% и минимальной температурой пленкообразования (МТП) 5°C), БАК Ш (состав: БА/АН/МАК = 92.9/4.6/2.5% с массовой долей сухого вещества 48% и МТП 0°C), БАК Р (состав: БА/АН/МАК = 65.5/28.0/2.6% с массовой долей сухого вещества 40% и МТП (15-20)°C). Полимерные пленки формировали в чашках Петри методом налива латекса при комнатной температуре толщиной от 100 до 500 мкм. Пленки БАК облучали на γ -установке источника ^{60}Co в на воздухе при 300 К, мощности поглощенных доз составляли от 0.7 до 2 Гр/с, поглощенные дозы – 0.05; 0.1; 0.3; 0.5 и 1 МГр.

Индекс набухания и содержание гель-фракции полимера определяли по методикам согласно [5]. Золь-фракцию S определяли по формуле

$$S = 1 - \Gamma, \quad (1)$$

где S и Γ – золь- и гель-фракции полимера соответственно.

Радиационно-химический выход сшивания G_c и деструкции G_d определяли с помощью уравнения Чарльзби-Пиннера

$$S + \sqrt{S} = \frac{5,0 \cdot 10^5 N_A}{\bar{M}_{n_0} G_c D} + \frac{G_d}{G_c}, \quad (2)$$

где S – золь-фракция; N_A – число Авогадро; \bar{M}_{n_0} – среднечисленная молекулярная масса исходного полимера; D – величина поглощенной дозы. Отношение G_d/G_c определяли из зависимости $S + \sqrt{S}$ от величины $1/D$ как отрезок прямой, отсекаемой на ординате при $D \rightarrow \infty$. Методики определения поверхностной энергии, работы когезии и адгезии латексных пленок описаны в [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена зависимость индекса набухания полимерных пленок бутилакрилатных латексов БАК в толуоле от величины дозы. Видно, что все исходные пленки обладают высоким индексом набухания, обусловленного незначительным первоначальным сшиванием полимерных цепей в процессе эмульсионной полимеризации и последующим радиационным сшиванием полимеров в латексной форме. Индекс набухания пленок зависит от дозы облучения: при дозе 0.05 МГр у пленок из латексов БАК Ш и БАК 2Э индекс набухания уменьшается в ~ 2.6, а у БАК Р – в 1.3 раза. При дальнейшем облучении индексы набухания медленно уменьшаются, и при дозе 1 МГр их величины в 5 – 8 раз меньше исходных. Обнаруженная зависимость индекса на-

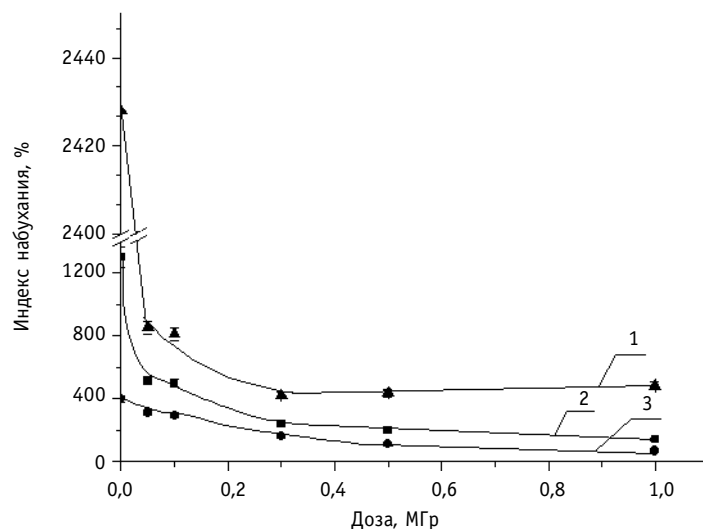


Рис. 1. Зависимость индекса набухания полимерных пленок из бутилакрилатных латексов от величины дозы: 1 – БАК Ш, 2 – БАК 2Э, 3 – БАК Р (γ -облучение на воздухе при 300 К)

бухания от дозы свидетельствует о радиационном сшивании полимеров.

Содержание гель-фракции в полимерах носит сложный характер в зависимости от величины дозы – в БАК Р наблюдается минимум при дозе ~ 0.05 МГр и максимум при ~ 0.1 МГр (кривая 1); в БАК 2Э наблюдается минимум при дозе ~ 0.05 МГр, а максимум лежит при ~ 0.5 МГр (рис. 2, кривая 2). Как видно на рис. 2, кривая 3, у БАК Ш содержание гель-фракции незначительно уменьшается при дозе 0.05 МГр и при дальнейшем облучении практически остается без изменения. Отношения выходов деструкции и сшивания G_d/G_c составляют для пленок из латекса БАК 2Э 0.57, БАК Р-1.15 и БАК Ш – 1.06. Из этих данных следует, что преобладающим радиационно-химическим процессом в пленке, сформированной из латекса БАК 2Э, является радиационное сшивание, тогда как в пленках из латексов БАК Р и БАК Ш преобладает радиационная деструкция.

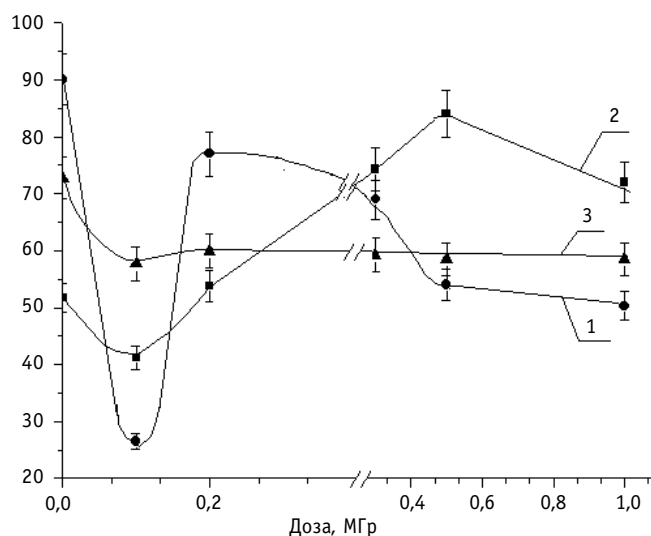


Рис. 2. Зависимость содержания гель-фракции полимерных пленок из бутилакрилатных латексов от величины дозы: 1 – БАК Р, 2 – БАК 2Э, 3 – БАК Ш (γ -облучение на воздухе при 300 К)

Таблица 1

Изменение поверхностной энергии полимерных пленок, сформированных из бутилакрилатных латексов, ее полярной и дисперсионной составляющей в зависимости от величины дозы

Доза, МГр	БАК 2Э			БАК Р			БАК Ш		
	$\gamma_{\text{тг}}$, мДж/м ²	$\gamma_{\text{тг}}^{\text{р}}$, мДж/м ²	$\gamma_{\text{тг}}^{\text{д}}$, мДж/м ²	$\gamma_{\text{тг}}$, мДж/м ²	$\gamma_{\text{тг}}^{\text{р}}$, мДж/м ²	$\gamma_{\text{тг}}^{\text{д}}$, мДж/м ²	$\gamma_{\text{тг}}$, мДж/м ²	$\gamma_{\text{тг}}^{\text{р}}$, мДж/м ²	$\gamma_{\text{тг}}^{\text{д}}$, мДж/м ²
0	38.8	29.4	9.4	42.9	30.8	12.1	32.0	22.2	9.8
0.05	48.0	33.8	14.2	43.5	25.7	17.7	97.01	46.61	50.40
0.1	42.1	12.9	29.2	40.1	26.7	13.3	77.79	30.81	46.98
0.3	35.7	34.7	0.9	27.7	14.3	13.4	30.4	12.9	17.5
0.5	37.6	36.0	12.3	34.6	25.1	9.5	41.5	39.6	1.9
1	39.7	37.2	2.5	36.3	24.4	11.9	62.1	61.5	0.6

Как видно из табл. 1, поверхностные энергии исходных латексных пленок лежат в интервале от 32 (БАК Ш) до 43 мДж/м² (БАК Р). В величину поверхностной энергии исходных пленок основной вклад вносит полярная компонента (70 – 75%), а вклад дисперсионной компоненты составляет 25–30%. В состав макромолекул этих латексов входят мономерные звенья бутилакрилата, акрилонитрила и метакриловой кислоты. Содержание последней компоненты одинаково во всех латексах и составляет 2.4–2.6%. Макромолекулы пленок латекса БАК Ш содержат наибольшее количество бутилакрилата (93%). Пленки из латекса БАК Р, содержащие в наибольшем количестве акрилонитрил (28%), обладают наибольшей поверхностной энергией. При получении латексов радиационно-химическим способом происходит частичное сшивание полимерных цепей. В наибольшей степени сшиты пленки латекса БАК Р – величина гель-фракции достигает 90%, у пленок латекса БАКШ – 74%, а у пленок латекса БАК 2Э – 53%.

При γ -облучении пленок на воздухе происходит изменение поверхностной энергии всех латексных пленок. Эти изменения сложным образом зависят как от величины поглощенной дозы, так и от химического строения макромолекул, первоначальной структуры пространственной сетки полимера.

Из табл. 1 видно, что в зависимости от дозы происходит чередование величин поверхностной энергии $\gamma_{\text{тг}}$, а именно, сначала при дозе 0.05 МГр значения величин поверхностных энергий $\gamma_{\text{тг}}$ увеличиваются у пленок латекса БАК Ш в 3 раза, у пленок латекса БАК 2Э на 24%, а у пленок латекса БАК Р остаются без изменения. В интервале доз 0.1–0.5 МГр поверхностная энергия сначала снижается, а затем возрастает. Наибольшее снижение наблюдается при дозе 0.3 МГр. Так в пленках латекса БАК Ш при этой дозе поверхностная энергия снижается почти в 3.2 раза по сравнению с дозой 0.05 МГр, а затем при больших дозах увеличивается.

При дозе 1 МГр практически не изменяется поверхностная энергия у пленок БАК 2Э, на 15% уменьшается у пленок латекса БАК Р и в 2 раза увеличивается у пленок из латекса БАК Ш. Таким образом, при облучении на воздухе при этой дозе наибольшим радиационным изменениям подвергаются поверхностные свойства латекса БАК Ш, макромолекулы которых содержат наибольшее количество бутилакрилата. У пленок БАК 2Э практически не изменяется общая поверхностная энергия, но существенно изменяется соотношение между полярной и дисперсионной составляющей: вклад

полярной компоненты возрастает до 94% (с 75%), а вклад дисперсионной снижается с 25 до 6%. Наибольшим радиационным изменениям подвергаются поверхностные свойства пленок латекса БАК Ш: почти в 2 раза увеличивается поверхностная энергия, за которую ответственна только полярная компонента (99%) (вклад дисперсионной компоненты при облучении падает почти в 30 раз). Почти не изменяется соотношение между полярной и дисперсионной компонентами в практически полностью сшитых пленках латекса БАК Р. Таким образом, при облучении на воздухе наименьшим изменениям подвергаются поверхностные свойства пленок из латекса БАК Р, которые обладают наибольшей исходной поверхностной энергией – $\gamma_{\text{тг}} = 43$ мДж/м², незначительным (на 16%) снижением его величины при облучении и слабым (5%) изменением полярной и дисперсионной составляющих. Возможно, наибольшая радиационная стабильность у пленок из этого латекса обусловлена высоким содержанием акрилонитрила (28%), характеризующимся относительно невысоким выходом свободных радикалов ($G = 0.6$ радикалов/100 эВ, [7]).

В табл. 2 приведены работы когезии пленок латексов БАК и адгезии их к металлическим и органическим подложкам. Значения работы когезии и адгезии у необлученных пленок латексов БАК ЭЭ и БАК Р примерно одинаковы, примерно 30% они меньше у пленок латекса БАК Ш. Таким образом, видна корреляция между величинами поверхностной энергии и работами когезии и адгезии у исходных пленок из этих латексов. Это указывает на общность причин, определяющих исходные свойства пленок.

Таблица 2

Изменение работы когезии W_k и адгезии W_a полимерных пленок, сформированных из бутилакрилатных латексов, в зависимости от поглощенной дозы

БАК ЭЭ							
Доза, МГр		0	0.05	0.10	0.30	0.50	1.00
W_k , мДж/м ²		77.6	96.0	84.2	71.4	75.2	79.4
W_a , мДж/м ²	Сталь 3	76.2	85.4	79.5	73.1	75.0	77.1
	ПММА	80.0	89.2	83.3	76.9	78.8	80.9
	X18н10т	82.3	91.5	85.6	79.2	81.1	83.2
	Гетинакс	84.5	93.7	87.8	81.4	83.3	85.4
БАК Р							
Доза, МГр		0	0.05	0.10	0.30	0.50	1.00
W_k , мДж/м ²		85.8	87.0	80.2	55.4	69.2	72.6
W_a , мДж/м ²	Сталь 3	80.3	80.9	77.5	65.1	72.0	73.7
	ПММА	84.1	84.7	81.3	68.9	75.8	77.5
	X18н10т	86.4	87.0	83.6	71.2	78.1	79.8
	Гетинакс	88.6	89.2	85.8	73.4	80.3	82.0
БАК Ш							
Доза, МГр		0	0.05	0.10	0.30	0.50	1.00
W_k , мДж/м ²		64.0	194.2	155.6	60.8	83.0	124.2
W_a , мДж/м ²	Сталь 3	69.4	134.4	115.2	67.8	78.9	99.5
	ПММА	73.2	138.2	119.0	71.6	82.7	103.3
	X18н10т	75.5	140.5	121.3	73.9	85.0	105.6
	Гетинакс	77.7	142.7	123.5	76.1	87.2	107.8

При γ -облучении на воздухе характер изменения работы когезии и адгезии в зависимости от дозы примерно такой же, как и поверхностной энергии. Так при дозе 0.05 МГр у пленок БАК Ш работа когезии увеличивается в ~ 3 раза, работа адгезии ко всем подложкам – в ~ 2 раза. У остальных пленок работы когезии и адгезии пленок остаются почти без изменения. Как и поверхностные энергии, наименьшие значения имеют работы адгезии и когезии при дозе 0.3 МГр. При дальнейшем облучении они увеличиваются. При дозе 1 МГр работа когезии почти в 2 раза превышает первоначальное значение, а работа адгезии как к металлическим, так и органическим подложкам увеличивается примерно в 1.4 раза. Из сопоставления поведения поверхностной энергии, с одной стороны, работы когезии и адгезии, с другой, в зависимости от величины поглощенной дозы следует вывод о том, что в их основе лежат одни и те же радиационно-индуцированные превращения полимерных матриц.

Таким образом, в диапазоне доз до ~ 1 МГр пленки из латексов БАК 2Э и БАК Р обладают высокой радиационной стойкостью, практически без изменения сохраняя такие важные показатели как работы когезии и адгезии. Работа когезии и адгезии пленки БАК Ш изменяются в ~ 2 – 3 раза уже при дозе ~ 0.05 МГр, что свидетельствует о ее заметно более низкой радиационной стойкости по сравнению с пленками из других латексов.

Литература

1. Тулешова М.А., Милинчук В.К. Дезактивирующие полимерные покрытия на основе бутилакрилатных латексов // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2004. – № 4. – С. 50-55.
2. Лебедева Н.Н. Шитов В.С., Гусакова Н.С., Царев О.П. Латексный состав для дезактивации радиоактивных загрязнений на атомных электростанциях // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1982. – № 6. – С. 13.
3. ГОСТ 4.54 – 79. Покрытия полимерные защитные изолирующие, дезактивирующие и аккумулирующие.
4. ГОСТ 19465 – 74. Покрытия полимерные защитные для улучшения радиационной обстановки.
5. Методы исследования ударопрочных полистиролов / Под ред. В.М. Гальперина. – Л.: Химия, 1975. – С. 14-15.
6. Wu S. Polymer Interfaces and Adhesion. New York Marcel Dekker. – 1982. – P. 318.
7. Organic Radiation Chemistry Handbook / Ed. V.K. Milinchuk, V.I. Tupikov. – Published by Ellis Hirwood Limited, Chichester, 1989. – P. 36.

Поступила в редакцию 27.06.2006