

**А.Ф. АМБАРЦУМЯН, Н.Н. ОГАННИСЯН, Г.Р. ГАРИБЯН, С.Г. АЛОЯН,
Э.Р. АРАКЕЛОВА, Г.О. ТОРОСЯН**

ПОДАВЛЕНИЕ ФОТОИНИЦИИРОВАНИЯ ПРИ СТАРЕНИИ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЁНОК ТОНКИМИ ПОКРЫТИЯМИ ZnO

Выполнена фотопротекция плёнок полиэтилена высокого давления (пПЭВД) напылением тонких защитных покрытий (ТЗП) ZnO с пониженным пропусканием ультрафиолета (УФ) и высокой кислородопроницаемостью. Исследование кинетики фотоокисления этих полимерных материалов показало, что замедление старения происходит за счёт подавления фотоинициирования.

Ключевые слова: тонкие покрытия, магнетронное напыление, старение полимеров, кинетика фотоокисления, кислородный барьер.

Введение. Керамические ТЗП широко применяются для замедления фотостарения полимерных материалов [1,2]. Авторы этих работ указывают на два главных фактора, препятствующих развитию фотоокислительных процессов в полимере: поглощение или рассеяние УФ-излучения (эффект экранирования), а также замедление диффузии кислорода к поверхности полимера (барьерный эффект). Действие обоих эффектов протекает параллельно, и определить их частные вклады в протекцию полимера затруднительно.

Цель работы заключается в оценке подавления фотоинициирования ТЗП ZnO в течение старения пПЭВД посредством анализа кинетики процесса при различных интенсивностях проявления названных эффектов.

Экспериментальная часть. ТЗП ZnO наносились по методике [3] на поверхность пПЭВД при следующих параметрах: расстояние мишень-подложка - 13 см, сила тока магнетрона - 400 мА, объёмное соотношение Ag:O₂ - 1:1. Варьируя продолжительность напыления, получали ТЗП различной толщины (δ). Коэффициенты пропускания (КП) ТЗП в УФ и видимом диапазоне получены с помощью спектрометра Filmetrics-F20, определяющего также δ . Проницаемость по кислороду (ПК) пПЭВД с напыленным ТЗП измерялась по ISO 2556:2000 [4]. Рентгенографические исследования ТЗП ZnO проведены на дифрактометре ДРОН (2.0, λ CuK α) в интервале углов $2\theta=25\dots60^\circ$.

Образцы пПЭВД с напыленными ТЗП подвергали ускоренному старению ($\lambda>300$ нм, $t=60^\circ\text{C}$). Состав оксидата исследовали методом Фурье-ИК-спектроскопии с помощью спектрометра IR Prestige-21 (Shimadzu). В качестве опорной использовалась полоса групп -CH₂- 2920 см⁻¹, определение количества алкилгидропероксидов (АГПО) проводилось по полосе 3552 см⁻¹, отношение интенсивностей поглощения этих полос (гидропероксидный индекс – HI) использовали для оценки содержания в полимере АГПО.

Полученные результаты и их обсуждение. На дифрактограммах ТЗП наблюдали пики при значениях углов рассеяния (2θ) $31,8^\circ$, $34,4^\circ$ и $36,3^\circ$, что соответствует рефлексам (100), (002) и (101) вюрцитовой структуры ZnO (JCPDS: 80-0075). Интенсивность линии, соответствующей межплоскостному расстоянию (002), выше интенсивности прочих линий, что свидетельствует о преимущественном росте ТЗП вдоль кристаллографической оси c , нормальной к поверхности пПЭВД. Относительное содержание кристаллической фазы, направленной по оси c (ОСКФ (002)), определяли как отношение интенсивности пика (002) к сумме интенсивностей всех пиков. Как видно из данных, приведённых в таблице, по мере роста δ растёт ОСКФ (002), поскольку каждый последующий слой ZnO более упорядочен, чем предыдущий.

В таблице представлены также зависимости КП УФВиВ излучения с длиной волны 680 и 332 нм от δ . Кванты с названными длинами волн обладают энергиями, достаточными для гомолитических разрывов RO-OH связи в АГПО (176 кДж/моль) и R_1R_2HC-H связи в углеводородной цепи ПЭВД (360 кДж/моль) соответственно [7]. Стремительное понижение КП при росте толщины ТЗП в пределах $\delta=0 \dots 14$ нм можно объяснить диффузным характером отражения УФВиВ излучения разнонаправленными гранями полиморфного слоя ZnO. Дальнейшее постепенное образование мономорфных слоёв, ориентированных перпендикулярно к поверхности полимерной подложки, уменьшает уровень влияния δ на КП ТЗП, поскольку высокоориентированные одномодовые кристаллы ZnO отражают зеркально.

Таблица

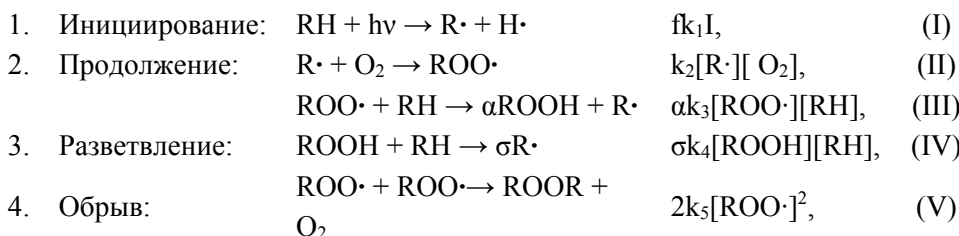
Зависимость ОСКФ(002), ПК и КП УФВиВ излучения от толщины ТЗП

Толщина ТЗП	ОСКФ(002)	ПК	КП (332 нм)	КП (680 нм)
нм	-	$фм \cdot (Па \cdot с)^{-1}$	%	%
0	-	291,4	100	100
5,9	0,503	282,9	68,2	83,3
8,6	0,527	257,1	42,4	66,7
12,9	0,549	227,1	20,6	46,4
14,4	0,581	240,0	12,4	39,1
16,1	0,630	238,6	8,3	32,5
18,3	0,682	168,5	6,9	30,7
21,7	0,746	157,2	5,5	28,6

ПК полимерной подложки при толщине 70 ± 1 мкм составила $291,4$ $фм \times (Па \cdot с)^{-1}$, что соответствует данным в обзоре [5]. Рост δ в пределах $5,9 \dots 16,1$ нм приводит к постепенному понижению ПК, но дальнейшее увеличение δ

ТЗП уже ведёт к существенному усилению барьерных свойств. Подобная перемена сопротивления диффузии газов сквозь тонкие металлооксидные ТЗП объясняется разнонаправленностью роста первых слоёв и образованием сплошного высокоориентированного слоя по мере роста его толщины δ [6].

Таким образом, экранирующие и барьерные характеристики ТЗП при толщине 5,9...16,1 нм должны предопределять особые условия фотоокисления. Таковыми условиями являются: равное атмосферному или близкое к нему содержание кислорода и существенное понижение по мере роста толщины ТЗП интенсивности УФ - I, достигающей поверхности пПЭВД. В этих условиях процесс окисления может быть описан следующей схемой [7,8]:



где $\alpha < 1$ и $\sigma < 2$ – коэффициенты, учитывающие отклонения от стехиометрии, а $f < 1$ – квантовый выход образования первичных свободных радикалов (СР).

Приведённая схема процесса предполагает наличие двух допущений:

- при относительно высоком содержании кислорода скорость реакции (II) так велика, что $[R\cdot] \ll [ROO\cdot]$, и реакции с участием алкильного макрорадикала (квадратичный обрыв цепи путём рекомбинации или диспропорционирования этих СР, передача цепи на полимер) могут не рассматриваться;

- в начальной стадии окисления скорость образования АГПО значительно превышает скорость ее распада (как термо-, так и фотолитического), что позволяет пренебречь распадом АГПО в его балансе.

Тогда уравнения баланса СР $ROO\cdot$ и АГПО можно представить в виде

$$d[ROO\cdot]/d\tau = fk_1I + \sigma k_4[ROOH][RH] - 2k_5[ROO\cdot]^2, \quad (1)$$

$$d[ROOH]/d\tau = \alpha k_3 [ROO\cdot][RH]. \quad (2)$$

При квазистационарном приближении $d[ROO\cdot]/d\tau = 0$ и $d[ROOH]/d\tau \neq 0$, тогда

$$[ROO\cdot] = \sqrt{(fk_1I + \sigma k_4[ROOH][RH])/2k_5}. \quad (3)$$

Примем, что интенсивность излучения I , достигающего поверхности пПЭВД, настолько высока, что основным источником СР $ROO\cdot$ является “мед-

ленная” реакция фотоиницирования (I) вкпе с “быстрой” реакцией продолжения цепи (II), а реакцией разветвления цепи (IV) в балансе можно пренебречь. То есть, приняв $fk_1I \gg \sigma k_4[ROOH][RH]$, уравнение (III) можем записать в виде

$$[ROO \cdot] = \sqrt{fk_1I/2k_5}. \quad (4)$$

В противном случае, если некоторая часть излучения поглощается или рассеивается ЗП, то преобладающим источником СР $ROO \cdot$ становится реакция разветвления цепи (IV), а реакцией фотоиницирования (I) и последующей за ней реакцией продолжения (II) в балансе можно пренебречь. Это означает, что можно принять $fk_1I \ll \sigma k_4[ROOH][RH]$, и уравнение (3) представить в виде

$$[ROO \cdot] = \sqrt{\sigma k_4[ROOH][RH]/2k_5}. \quad (5)$$

Подставляя (4) и (5) в уравнение (2), после разделения переменных и интегрирования получим соответственно зависимости изменения концентрации АГПО от времени при слабом или нулевом (6), а также при сильном экранировании (7):

$$[ROOH] = \alpha k_3[RH](fk_1I/2k_5)^{0.5} \tau, \quad (6)$$

$$[ROOH] = \alpha^2 \sigma k_3^2 k_4 [RH]^3 \tau^2 / 8k_5. \quad (7)$$

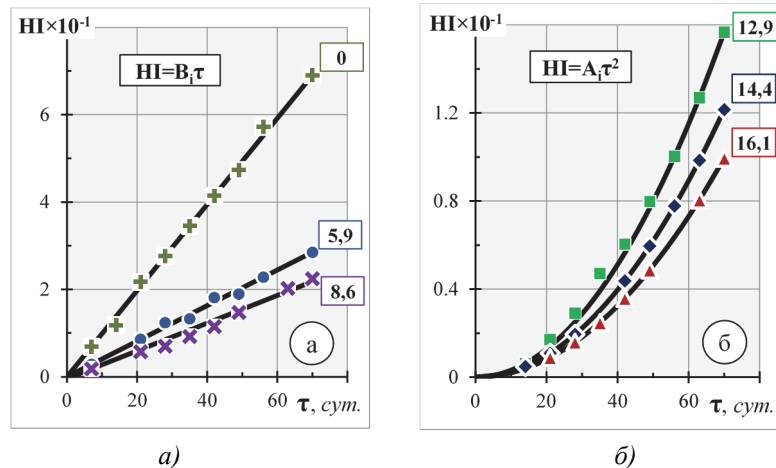


Рис. Зависимость индекса NI от продолжительности облучения (τ): а – линейная регрессия и экспериментальные значения для образцов пПЭВД с толщиной ТЗП 0, 5,9 и 8,6 нм; б – квадратичная регрессия и экспериментальные значения для образцов пПЭВД с толщиной ТЗП 12,9; 14,4 и 16,1 нм

На рисунке представлены экспериментальные данные накопления АГПО в полимере от продолжительности УФ-облучения, а также линии регрессии, построенные по этим данным: вида $HI=V_i\tau$ для образцов пПЭВД с $\delta \leq 8,6$ нм и вида $HI=A_i\tau^2$ для образцов пПЭВД с $\delta \geq 12,9$ нм. Первые три линии соответствуют уравнению (6) при $V_i = ak_3[RH](fk_1/2k_3)^{0,5}$, а вторые три линии – уравнению (7) при $A_i = \alpha^2 \sigma k_3^2 k_4 [RH]^3 / 8k_5$. Кучное расположение экспериментальных точек вдоль линий регрессии указывает на адекватность кинетических моделей опытным данным, хотя и наблюдаются некоторые противоречия. В частности, зависимости HI от τ для образцов с $\delta = 8,6$ нм (рис., а) и с $\delta = 12,9$ нм (рис. б) могут соответствовать обоим уравнениям (6) и (7) при значениях коэффициента корреляции $R = 0,92 \dots 0,99$. Другим противоречием является различие коэффициентов A_i в уравнениях квадратичной регрессии для зависимостей HI от τ для образцов с $\delta \geq 12,9$ нм (рис., б) при том, что они представляют собой произведения констант, независимых от δ .

Устранение этих противоречий может быть достигнуто составлением единого уравнения, общего для случаев нулевого, слабого и сильного экранирования. Это уравнение должно учитывать оба возможных пути образования CP ROO•: как в результате протекания последовательных реакций (I) и (II), так и реакции (IV). Такое уравнение может быть построено подстановкой (3) в (2) с последующим разделением переменных и интегрированием.

Заключение. При определённых условиях распыления цинковой мишени (см. Эксп. часть) на поверхности подложки из пПЭВД осаждаются полиморфные слои ZnO, проявляющие значительный эффект экранирования и весьма слабый барьерный эффект. Это позволило оценить частный вклад экранирования поверхности полимера в его фотопротекцию при давлении кислорода, равном атмосферному или близком к нему. Результаты опытов и построенные кинетические модели показывают, что при “слабом” экранировании накопление АГПО линейно зависит от продолжительности облучения, а при “сильном” - квадратично. Показано также, что только экранированием поверхности полимера ТЗП можно пятикратно замедлить фотоокисление в течение первых семи недель экспозиции даже при свободном доступе кислорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zanoaga M., Tanasa F. Photochemical Behavior of Synthetic Polymeric Multicomponent Materials Composites and Nanocomposites /D. Rosu, P.M. Visakh (eds)// Photochemical Behavior of Multicomponent Polymeric-based Materials. Advanced Structured Materials.- Cham SW: Springer, 2016. - Vol 26.- P. 109-165.

2. Photodegradation Processes in Polymeric Materials in N.S. Allen (ed) /**J.L. Gardette et al** // Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials.- Hoboken, NJ, USA: J. Wiley & Sons, 2010.- P. 569-603.
3. **Амбарцумян А.Ф., Алоян С.Г., Аракелова Э.Р., Торосян Г.О.** Окисление плёнки полиэтилена при магнетронном напылении на ее поверхность ZnO // Сб. тр. 6-го Международного симпозиума по теор. и прикл. плазмохимии.– Иваново: ИГХТУ, 2011.- С. 294-297.
4. **ISO 2556:2000.** Plastics – Determination of the gas transmission rate of films and thin sheets under atmospheric pressure – Manometric method.- CEN.-2000.-10 p.
5. **Siracusa V.** Food Packaging Permeability Behaviour: A Report // Int. J. of Pol. Sci. - 2012.- Vol. 2012.- Article ID 302029.- P. 1-11.
6. Growth and structure of hyper thin SiO₂ coatings on polymers/ **G. Dennler**, et al // J. Vac. Sci. Technol. A.- 2001.- Vol. 19.- P. 2320–2327.
7. **Rabek J F.** Polymer Photodegradation: Mechanisms and experimental methods.- Dordrecht NL: Springer Netherlands, 2007.- 664 p.
8. **Schnabel W.** Polymers and Electromagnetic Radiation: Fundamentals and Practical Applications.- Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2014.- 362 p.

**Ա.Ֆ. ՀԱՄԲԱՐՁՈՒՄՅԱՆ, Ն.Ն. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Հ.Ռ. ՂԱՐԻԲՅԱՆ,
Ս.Գ. ԱԼՈՅԱՆ, Է.Ռ. ԱՌԱՔԵԼՈՎԱ, Գ.Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ**

**ՊՈԼԻԵԹԻԼԵՆԱՅԻՆ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ ԾԵՐԱՑՄԱՆ ԼՈՒՍԱՀԱՐՈՒՑՄԱՆ
ԸՆԿՃՈՒՄԸ ZnO ՆՈՒՐԲ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐՈՎ**

Բարձր ճնշմամբ պոլիէթիլենային թաղանթների (ԲՃՊԷթ) լուսապաշտպանությունը կատարվել է մակերևույթի նվազեցված ՌԻՄ թափանցմամբ և թթվածնի բարձր անցունակությամբ օժտված ZnO նուրբ պաշտպանիչ ծածկույթներով (ՆՊԾ) պատման միջոցով: Այս պոլիմերային նյութերի լուսաօքսիդացման կինետիկայի ուսումնասիրությունը ցույց է տալիս, որ ծերացման դանդաղումը պայմանավորված է ընկճված լուսահարուցմամբ:

Առանցքային բառեր. նուրբ ծածկույթ, մագնետրոնային փոշեապատում, պոլիմերի ծերացում, լուսաօքսիդացման կինետիկա, թթվածնի պատնեշ:

A.F. HAMBARDZUMYAN, N.N. HOVHANNISYAN, H.R. GHARIBYAN,
S.G. ALOYAN, E.R. ARAKELOVA, G.H. TOROSYAN

**SUPPRESSION THE PHOTOINITIATION AT AGING OF
POLYETHYLENE FILMS BY THIN COATINGS OF ZnO**

The photoprotection of high-pressure polyethylene films (HPPEf) is carried out by surface deposition of thin ZnO protective coatings (TPC) with reduced UV transmittance and high oxygen permeability. The study of the photo-oxidation kinetics of these polymer materials shows that the retardation of aging is due to the suppression of photoinitiation.

Keywords: thin coatings, magnetron sputtering, polymer aging, photooxidation kinetics, oxygen barrier.

ՀՏԴ 621.357.7

Ն.Ա. ԱՎԱԳՅԱՆ, Ա.Վ. ԱՄՅԱՆ

**ԲԻՍՄՈՒԹԻ ԷԼԵԿՏՐՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԳՈՒՆԱՎՈՐ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ
ԱՐՏԱԴՐԱԿԱՆ ԹԱՓՈՆՆԵՐԻՑ**

Ուսումնասիրվել է պղնձի և կապարի արտադրության թափոններից բիսմութի ստացման էլեկտրաքիմիական գործընթացը: Ընտրվել են էլեկտրոլիտի լուծույթի բաղադրությունը և էլեկտրոլիզի ռեժիմի լավարկային պայմանները: Որոշվել են ստացված արգասիքի մաքրության աստիճանը և դրա գործնական կիրառման հնարավորությունները:

Առանցքային բաները. թափոն, անոդային խարամ, կատոդ, էլեկտրոլիզ, անլուծելի անոդ, պոտենցիալ, բևեռացում:

Ջրային լուծույթներից մետաղների էլեկտրաքիմիական կորզման գործընթացը մետալուրգիական պրոցեսների եզրափակող փուլն է: Հանքերից մետաղների միացությունների կորզումն իրագործվում է հիմնականում պիրոմետալուրգիական և հիդրոմետալուրգիական եղանակերով [1]:

Պիրոմետալուրգիական եղանակը հիմնված է բարձր ջերմաստիճանում հումքի հալույթում ընթացող քիմիական պրոցեսների վրա: Հումքի բաղադրիչների առանձնացման համար կիրառում են դրանց տարբեր խնամակցությունները խարամագոյացնող նյութերի, թթվածնի և ծծմբի նկատմամբ: Հիդրոմետալուրգիան հիմնված է տարբեր ռեագենտների ջրային լուծույթներով ցածր ջերմաստիճանում հանքերից մետաղների միացությունների կորզման վրա [1]:

Պիրոմետալուրգիական եղանակի համեմատությամբ՝ հիդրոմետալուրգիականն ունի մի առավելություն, որ թույլ է տալիս ամբողջությամբ վերամշակելու աղքատ և պոլիմետալուրգիական հանքերը: