

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

1977

№ 8

УДК 541(64+15)

ВЛИЯНИЕ ГИДРОПЕРЕКИСИ НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ γ -ОБЛУЧЕННОЙ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ ПЛЕНКИ

Плешанов В. П., Берляйт С. М.

Методом измерения индукционного периода поглощения кислорода в области температур 100—180° изучено окисление γ -облученных пленок из ПЭ низкой плотности. Получены данные об эффективной энергии активации процесса окисления необлученного и облученного ПЭ. На основании экспериментальных результатов сделано предположение о том, что в пленках толщиной выше 20 мкм, подвергнутых обезгаживанию, остается растворенный кислород, который при облучении взаимодействует с возникающими радикалами, образуя гидроперекись. Гидроперекись уменьшает термоокислительную стабильность полиэтилена. Решение на ЭВМ системы дифференциальных уравнений, составленных на основании выбранной схемы реакций, и данные по определению содержания активного кислорода в облученном ПЭ, полученные методом иодометрического анализа, подтверждают сделанное предположение.

Облучение ПЭ приводит к снижению устойчивости его к окислению [1, 2]. Причиной такого явления считают накопление свободных радикалов [3], транс-виниленовых двойных связей [4] и третичных углеродных атомов. Прямые эксперименты по оценке термоокислительной стабильности облученной ПЭ-пленки путем поглощения кислорода проводили на образцах толщиной до 20 мкм, из которых удаление растворенного кислорода не связано с определенными трудностями [4]. В приведенных выше работах не рассматривалось возможное влияние растворенного в ПЭ кислорода на процесс его последующего окисления после облучения. Однако наличие кислорода в ПЭ, по-видимому, должно оказаться не только на самом процессе радиационного спшивания, но и на свойствах облученного ПЭ. Так как удаление кислорода из полиэтиленовых изделий большой толщины затруднено, представляет определенный интерес изучить термоокисление таких изделий, в которых может присутствовать растворенный кислород даже после длительного обезгаживания.

В работе использовали пленку заводского изготовления толщиной до 100 мкм из нестабилизированного ПЭ низкой плотности (ПЭНП) (марки 15802-020), а также образцы пленок тех же толщин, полученные из ПЭ (марки 16802-070), предварительно пересяженного путем растворения в горячем кисилоле и осаждения метанолом с последующим прессованием при 140°. Образцы помещали в стеклянные ампулы и откачивали до остаточного давления 10^{-4} — 10^{-5} тор. Облучение проводили γ -излучением Co^{60} . Окисление осуществляли в статической установке [5] при давлении кислорода 600 тор. Оценкой термоокислительной стабильности ПЭ служил индукционный период поглощения кислорода (именуемый в дальнейшем индукционный период). Величина его соответствовала времени, в течение которого давление в ячейке с образцом изменялось на постоянную для всех опытов величину. Объем ячейки и навески полимера были постоянными. Регистрацию изменения давления осуществляли дилатометром путем преобразования показания индукционного датчика в электрический сигнал с непрерывной записью с помощью электронного потенциометра. Гидроперекись в полиэтилене определяли иодометрическим методом [6].

На рис. 1 приведена зависимость логарифма индукционного периода от обратной температуры окисления пленки ПЭНП, облученной γ -излучением. Как видно, для области температур окисления 130–180° на кривых наблюдаются прямолинейные участки. По этим участкам была рассчитана эффективная энергия активации процесса окисления E_{eff} . Она возрастает с 17,0 ккал/моль у необлученного полиэтилена до 23,5 ккал/моль при дозе облучения $\sim 10 \text{ Mrad}$. Затем E_{eff} снижается и в области поглощенных доз 30–80 Mrad остается постоянной (19,5 ккал/моль). С понижением температуры окисления наблюдается изменение эффективной энергии.

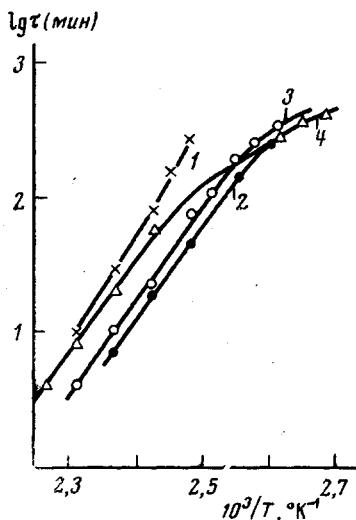


Рис. 1. Зависимость $lg \tau$ поглощения кислорода ПЭ-пленкой толщиной 100 мкм, облученной 5 (1), 40 (2), 60 (3), 100 Mrad (4) от температуры окисления

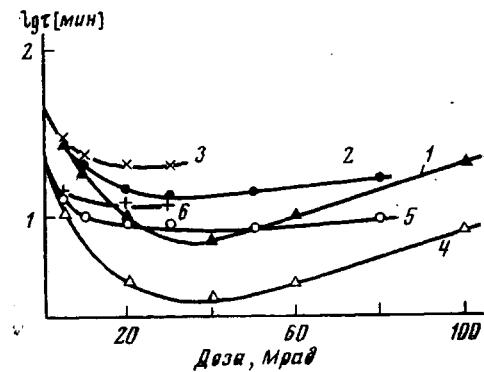


Рис. 2. Зависимость индукционного периода поглощения кислорода вакуумированной перед облучением пленки до давления 10^{-4} (1, 2, 4, 5) и 10^{-5} тор (3, 6) толщиной 100 (1, 4) и 20 мкм (2, 3, 5, 6), окисленной при 150 (1)–(3) и 160° (4)–(6), от поглощенной дозы

активации процесса окисления у необлученного ПЭ в сторону больших, а у облученного – меньших значений. Возможно, это связано либо с изменением механизма реакции окисления, либо с изменением величин некоторых констант скоростей реакций при переходе процесса окисления из расплава в псевдотвердую фазу.

Эксперименты показали, что устойчивость к термоокислению облученной пленки зависит от условий ее обезгаживания перед облучением и толщины образцов. Изменение логарифма индукционного периода для различных образцов при температурах окисления 150 и 160° как функции поглощенной дозы облучения показано на рис. 2. Пленки толщиной 100 мкм (кривые 1 и 4) и 20 мкм (кривые 2 и 5) обезгаживали в течение 1 часа до остаточного давления в ампуле ($3-5 \cdot 10^{-4}$ тор, а пленки толщиной 20 мкм (кривые 3 и 6) обезгаживали в течение 10 час. с постоянным прогревом при 80° до остаточного давления 10^{-5} тор. Характерной особенностью для образцов толщиной 100 мкм является хорошо выраженный минимум термоокислительной стабильности при дозах 30–35 Mrad. Уменьшение толщины и лучшее обезгаживание пленки значительно повышает ее устойчивость к термоокислению. Вероятно, в процессе вакуумирования не удается добиться полного обезгаживания, и в пленках остается растворенный кислород, причем тем больше, чем большая толщина пленки. Наличие кислорода в исходном полимере должно оказаться на термоокислительной стабильности облученного ПЭ. О возможном присутствии растворенного кислорода в пленках, подвергнутых вакуумированию,

косвенно можно судить по изменению содержания гель-фракции в зависимости от условий облучения. Так, процент гель-фракции в γ -облученных на воздухе образцах толщиной 50 мкм не поднимается выше 30% (рис. 3). Вакуумирование с прогревом и уменьшение толщины значительно повышают содержание гель-фракции в облученных пленках.

В дополнение к общепринятой схеме воздействия ионизирующего излучения на ПЭ, приводящего к спшиванию полимерных молекул, и исходя из наличия растворенного кислорода в полимере, было сделано предполо-

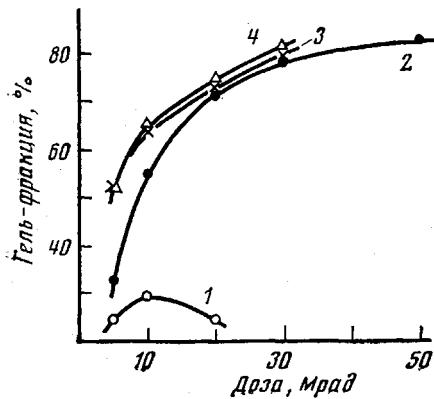


Рис. 3

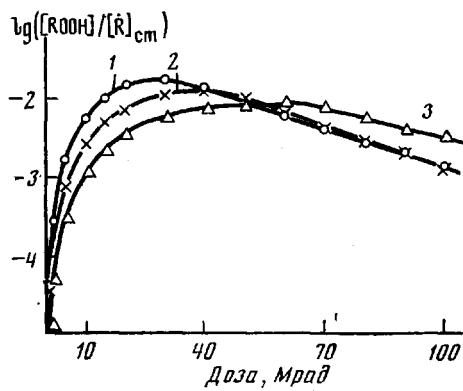


Рис. 5

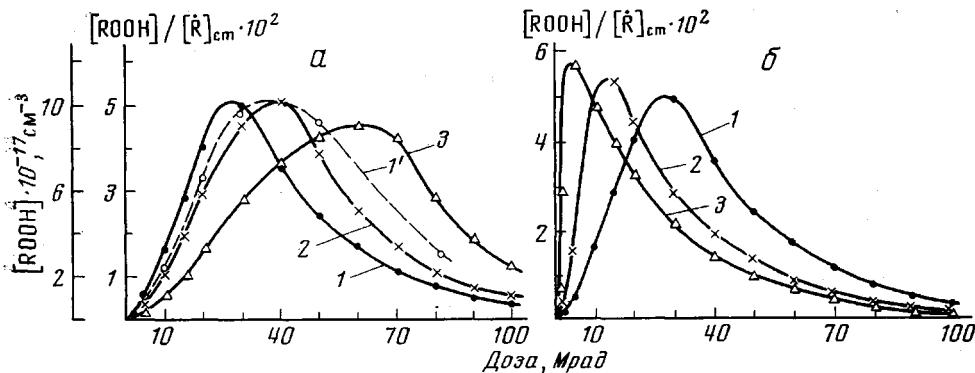


Рис. 4

Рис. 3. Изменение содержания гель-фракции в ПЭ-пленке, облученной на воздухе (1) и в вакууме 10^{-4} torr (2), 10^{-5} torr (3) и 10^{-6} torr (4) с дозой облучения для толщин 50 (1), 100 (2) и 20 мкм (3, 4)

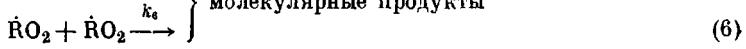
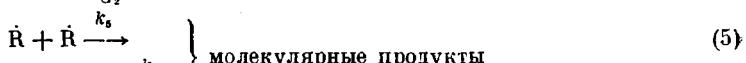
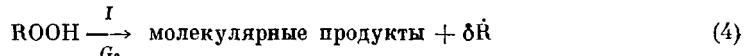
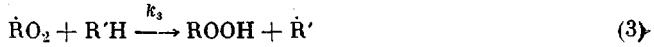
Рис. 4. Расчетные кривые изменения относительной концентрации гидроперекиси $[ROOH]/[R]$ в ПЭ для мощностей доз облучения 300 (1), 600 (2) и 900 рад/сек (3) при температуре облучения 30° (а) и для температур: 30 (1), 40 (2) и 60° (3) при мощности дозы 300 рад/сек (б) с дозой облучения. Экспериментальная кривая накопления гидроперекиси $[ROOH]$ (1') в полиэтилене при мощности дозы облучения 370 рад/сек и температуре облучения 30° с дозой

Рис. 5. Зависимость логарифма относительной концентрации гидроперекиси в ПЭ, рассчитанная для температуры 30° и мощностей доз облучения 300 (1), 600 (2) и 900 рад/сек (3), от поглощенной дозы излучения

жение о том, что при облучении в ПЭ сначала превалирует процесс накопления гидроперекиси за счет реакции образующихся свободных радикалов с кислородом, а затем, по мере расходования кислорода, начинает преобладать распад гидроперекиси под действием ионизирующего излучения.

Нами была составлена следующая последовательность протекающих во время облучения элементарных стадий, учитываяшая наличие в поли-

мере растворенного кислорода. В основу образования и распада гидроперекиси положена общепринятая схема окисления полиолефинов в жидкой фазе [7], за исключением того, что распад гидроперекиси связан не с воздействием тепла, а ионизирующего излучения (реакция (4))



где I — мощность дозы излучения; G_1 — выход свободных радикалов на 100 эв поглощенной энергии; G_2 — выход молекулярных продуктов в 1 см³ на 1 эв поглощенной энергии; δ — выход радикалов на одну распавшуюся молекулу гидроперекиси.

Поскольку скорость термического распада гидроперекиси при температуре облучения 30–40° пренебрежимо мала по сравнению с распадом под облучением, то она в расчетах не учитывалась. Для принятой схемы, используя литературные источники, были выбраны следующие значения констант скоростей реакций (см³/сек):

$$k_2 = 5 \cdot 10^{-15} \exp \{-10000/RT\} \quad [8]$$

$$k_3 = 3,5 \cdot 10^{-19} \exp \{-9300/RT\} \quad [9]$$

$$k_5 = 1 \cdot \exp \{-32000/RT\} \quad [10]$$

$$G_1 = 2,9 \text{ радикалов}/100 \text{ эв} \quad [10]$$

Значения k_6 и k_7 , данные по которым в литературе отсутствуют, выбирали из предположения о том, что они одного порядка с k_5 . Количественная оценка распада гидроперекиси проводилась на основании работы [11] по изменению характеристической вязкости ПП под действием излучения. При условии, что уменьшение вязкости ПП пропорционально изменению концентрации гидроперекиси, и радиолиз последней протекает по первому порядку, $G_2 = 6,4 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3/\text{эв}$. Из расчетов, проведенных в работе [8], следует, что при давлении кислорода 10^{-4} тор выход радикалов на одну распавшуюся молекулу гидроперекиси составляет $\sim 17 \cdot 10^{-3}$.

На основании предложенной схемы была составлена система дифференциальных уравнений и численно решена на ЭВМ со следующими начальными условиями: а) в облученном ПЭ свободные радикалы отсутствуют; б) в исходном полимере содержится определенное количество растворенного кислорода; в) диффузия кислорода в пленке и из нее в процессе облучения не протекает. Начальная концентрация кислорода подбиралась таким образом, чтобы рассчитанная на ЭВМ концентрация гидроперекиси соответствовала найденной с помощью иодометрического анализа в облученном ПЭ. Оказалось, что в вакуумированной до $\sim 10^{-4}$ тор ПЭ-пленке должно содержаться $10^{17} \text{ молекул}/\text{см}^3$ кислорода. Полагая, что термическое окисление в основном протекает по третичным атомам углерода и углеродным атомам, находящимся в α -положении по отношению к транс-виниленовой двойной связи, концентрация RH-групп была принята равной 10^{21} см^{-3} [1].

На рис. 4 представлены расчетные кривые зависимости относительной концентрации гидроперекиси $[ROOH]/[R]_{cr}$ ($[R]_{cr} = [\dot{R}]^2/G_1 I$), где $[\dot{R}]$ — концентрация радикалов, I — мощность дозы излучения) от поглощенной дозы излучения. Как видно, накопление гидроперекиси проходит через

максимум, положение которого определяется температурой при облучении и мощностью дозы излучения. Так, с повышением температуры облучения константы скоростей протекающих в ПЭ реакций возрастают, и максимум накопления гидроперекиси смещается в сторону меньших поглощенных доз облучения. Увеличение же мощности дозы излучения при одной и той же поглощенной дозе приводит к сокращению времени облучения полимера, и кривая сдвигается в сторону больших доз.

На рис. 5 показано изменение концентрации гидроперекиси в ПЭ с дозой облучения. Антибатная взаимосвязь их с кривыми, представленными на рис. 2, становится понятной, исходя из следующего предположения: во время облучения в ПЭ накапливается «радиационная» гидроперекись, которая при последующем термоокислении пленки сокращает время индукционного периода термоокисления. Такой характер накопления гидроперекиси подтверждается данными иодометрического анализа необлученной и облученной пленок ПЭНП (рис. 4, а, кривая 1').

В работе [12] было показано, что кратковременный прогрев облученной ПЭ-пленки на воздухе выше температуры плавления от нескольких секунд до нескольких минут приводит к повышению ее стойкости к окислению. Такая обработка, как полагает автор этой работы, уменьшает концентрацию свободных радикалов, накапливающихся в ПЭ во время облучения. Автор цитируемой работы связывает уменьшение термостабильности облученного ПЭ с наличием в нем свободных радикалов. Для проверки этого был проведен следующий эксперимент. Образцы ПЭ после облучения подвергали термоотжигу при 140° в течение нескольких минут с целью уничтожения свободных радикалов, а затем термоокислению. Однако заметной разницы в индукционном периоде таких образцов по сравнению с облученными образцами, термоокисленными без предварительной обработки, не наблюдалось. С другой стороны, известно, что при 150° и выше гидроперекись относительно быстро распадается. С этой целью облученные до 30 Mrad образцы, находящиеся в запаянных ампулах, сразу после облучения нагревали до 160° 2 часа. Термоокислительная стабильность образцов, обработанных таким образом, возрастила и приближалась к термоокислительной стабильности необлученного ПЭ.

Таким образом, при γ -облучении ПЭ большое значение приобретает вопрос удаления растворенного кислорода из него. Устойчивость к окислению радиационно-модифицированного ПЭ можно повысить путем длительного его прогрева в вакууме после облучения с целью разрушения гидроперекиси.

Авторы выражают благодарность Э. Р. Клиншпонту и В. В. Василенко за полезное обсуждение и критические замечания, а также А. Ю. Иванову за работу по составлению программы решения на ЭВМ.

Филиал Научно-исследовательского физико-химического института им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
3 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. П. Брагинский, Э. Э. Финкель, С. С. Лещенко, Стабилизация радиационно-модифицированных полиолефинов, «Химия», 1973.
2. Ж. Д. Павлова, С. С. Лещенко, З. С. Егорова, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., A16, 111, 1974.
3. J. Lawton, S. Balwit, R. Powell, J. Chem. Phys., 33, 405, 1960.
4. Ж. Д. Павлова, Диссертация, 1971.
5. Б. М. Коварская, 4-я полимерная школа, Рига, 1970.
6. С. Сигис, Инструментальные методы анализа функциональных групп органических соединений, «Мир», 1974, стр. 191.
7. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1969, стр. 330.
8. В. С. Пудов, А. Л. Бучаченко, Успехи химии, 39, 130, 1970.
9. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Высокомолек. соед., B17, 358, 1975.
10. В. В. Воеводский, Физика и химия элементарных химических процессов, «Наука», 1969, стр. 270, 302.
11. Р. А. Веселовский, Высокомолек. соед., A10, 760, 1968.
12. А. М. Кабакчи, Школа по радиационному модифицированию полиолефинов, Рига, 1972.