

4. Б. И. Науманович, З. М. Байдакова, Р. В. Басова, А. А. Арест-Якубович, Высокомолек. соед., Б16, 245, 1974.
 5. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», 1971.
 6. Р. West, M. C. Woodville, Пат. США 3718703, 1973.
 7. А. А. Арест-Якубович, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 87.
 8. А. Р. Гантмахер, Высокомолек. соед., А13, 1263, 1971.
 9. А. А. Арест-Якубович, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 159, 1066, 1964.
-

УДК 541(64+15)

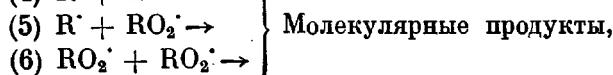
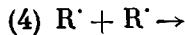
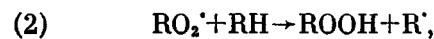
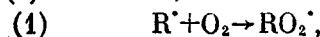
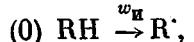
О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

*Горелик Б. А., Гольдберг В. М., Иванов А. И.,
Семененко Э. И.*

Характерной чертой процесса радиационного окисления полимеров при низких температурах является небольшая длина кинетической цепи. Это обусловлено значительными скоростями инициирования радикалов под действием γ -лучей и ускоренных электронов. В работе получены экспериментальные результаты по накоплению кетонов в полиэтилене низкой плотности (ПЭНП). Интерпретация экспериментальных данных проведена на основании известной схемы термоокисления [1, 2].

Использовали промышленный нефракционированный ПЭНП марки 15802-020 (степень кристалличности $\sim 40\%$). Пленки полимера получали прессованием под вакуумом. Облучение проводили на установке РХМ- γ -20 с мощностью дозы 0,2 Мрад/час при комнатной температуре. Поглощенная доза составляла 7 Мрад. Содержание кетонов определяли на спектрофотометре «Perkin - Elmer-577» (1720 см^{-1}).

Кинетическая схема неразветвленной реакции окисления полимера может быть представлена в виде [2]



где w_a — скорость инициирования.

Расчеты кинетической схемы проводили при следующих обычно принимаемых предположениях [3]: a — квазистационарность по радикалам $\text{R}^\cdot, \text{RO}_2^\cdot$; b — $k_5 = \sqrt{k_6 k_4}$.

Тогда получается следующее выражение для скорости окисления:

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{R}^\cdot][\text{O}_2] - k_6[\text{RO}_2^\cdot]^2 = \frac{k_1[\text{O}_2] \left(w_a + \frac{k_2}{\sqrt{2k_6}} [\text{RH}] \sqrt{w_a} \right)}{k_1[\text{O}_2] + \frac{k_2 \sqrt{k_4}}{\sqrt{k_6}} [\text{RH}] + \frac{k_5}{\sqrt{2k_6}} \sqrt{w_a}}$$

$$- \frac{k_6 k_1^2 [\text{O}_2]^2 w_a}{(\sqrt{2k_1} \sqrt{k_6} [\text{O}_2] + \sqrt{2k_2} \sqrt{k_4} [\text{RH}] + 2\sqrt{k_6} \sqrt{k_4} \sqrt{w_a})^2} \quad (1)$$

Таким образом, скорость окисления может менять порядок по O_2 в зависимости от условий проведения эксперимента. Очевидно также, что в условиях диффузионных ограничений доступа кислорода (малые давления O_2 , большие w_n , большая толщина пленки) скорость окисления и ее эффективный порядок по концентрации кислорода будет зависеть и от толщины облучаемой пленки. Для случая, когда скорость окисления не зависит от концентрации кислорода (большие $[O_2]$), концентрация продуктов окисления одинакова по всему слою полимерной пленки. Оптическая плотность A продуктов окисления, будучи интегральной характеристикой, в этом случае будет пропорциональна толщине пленки. На рисунке представлены экспериментальные значения A групп

$C=O$ кетонов в облученном ПЭНП для пленок различной толщины. Когда $d[O_2]/dt=f[O_2]$, естественно предположить, что средняя концентрация продуктов окисления уменьшается с ростом толщины пленки. Этим, по-видимому, можно объяснить отклонение оптической плотности при больших толщинах от прямолинейной зависимости.

Для диффузионной области в стационарном по потоку кислорода режиме, когда $d[O_2]/dt=0$ в элементарном объеме полимерной матрицы, имеем

$$D \frac{d^2 [O_2]}{dx^2} - \frac{B [O_2]}{k_1 [O_2] + C} + \frac{E [O_2]^2}{(F [O_2] + N)^2} = 0, \quad (2)$$

где $B=k_1 \left(w_n + \frac{k_2}{\sqrt{2k_6}} [RH] \sqrt{w_n} \right)$, $C=\frac{k_5}{\sqrt{2k_6}} \sqrt{w_n} + k_2 [RH] \frac{\sqrt{k_4}}{\sqrt{k_6}}$, $E=k_6 k_1^2 w_n$,

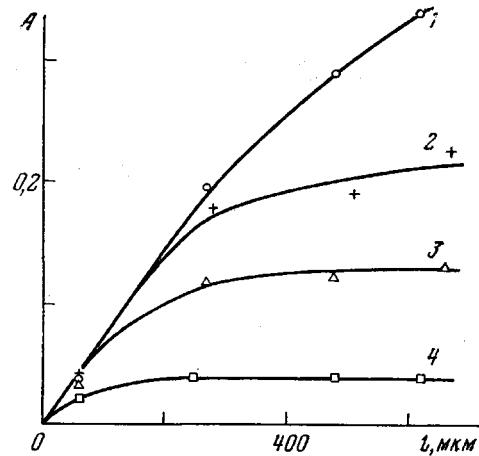
$$F=k_1 \sqrt{2k_6}, N=\sqrt{2k_2} \sqrt{k_4} [RH] + 2\sqrt{k_6} \sqrt{k_4} \sqrt{w_n}.$$

Очевидно, что скорость поглощения кислорода в пленке равна потоку газа J через открытую поверхность и для полубесконечного приближения имеет вид

$$J=2D^{1/2} \sqrt{\frac{B [O_2]_0}{k_1} + \frac{BC}{k_1^2} \ln \frac{C}{C+k_1 [O_2]_0} - \frac{2NE}{F^2} \ln \frac{N}{F [O_2]_0 + N} - \frac{E}{F^2} \overline{[O_2]_0 + \frac{N [O_2]_0}{F^2 (F [O_2]_0 + N)}}}, \quad (3)$$

где $[O_2]_0$ — поверхностная концентрация кислорода.

Принимая во внимание, что для полимера $k_1 \approx 10^8$ л/моль·сек, $k_4 \approx 10^4$ л/моль·сек [4], $k_6 \approx 10^4$ л/моль·сек [5], $w_n \approx 10^{-7}$ моль/л·сек для ис-



Зависимость оптической плотности группы $C=O$ кетонов в облученном ПЭНП от толщины пленки полимера при давлении кислорода 150 (1), 30 (2), 18 (3), 2,4 torr (4)

пользованного в эксперименте интервала значений $[O_2]_0$ (10^{-3} — 10^{-5} моль/л) после упрощения уравнения (3) дает для величины потока кислорода

$$J=2 \sqrt{[O_2]_0 D \left(\frac{w_n}{2} + \frac{k_2}{\sqrt{2k_6}} [RH] \sqrt{w_n} \right)} \quad (4)$$

Тогда оптическая плотность пленки в полосе поглощения кетонов в полубесконечном приближении будет определяться выражением

$$A=\alpha \varepsilon t \sqrt{[O_2]_0 D w_n}, \quad (5)$$

где α — коэффициент пропорциональности; ε — мольный коэффициент экстинкции; t — время окисления.

Считая, что $[O_2]=\sigma P$, где σ — константа, P — давление кислорода над пленкой полимера

$$\frac{A_{P_1}}{A_{P_2}} = \sqrt{\frac{P_1}{P_2}} \quad (6)$$

В таблице представлены отношения оптических плотностей пленки при $\nu=1720 \text{ см}^{-1}$ и соответствующие им величины $\sqrt{P_1/P_2}$. Расчеты выполнены для того участка зависимости A от t (рисунок), который соответствует полубесконечному приближению (плато).

Величина отношения оптической плотности кетонов 1720 см^{-1} и значение $\sqrt{P_1/P_2}$ для различных давлений кислорода (торр)

Параметр	P_1	P_2	P_1	P_2	P_1	P_2
	30	18	18	2,4	30	2,4
$\frac{A_{P_1}}{A_{P_2}}$		1,7		3,0		4,7
$\sqrt{P_1/P_2}$		1,3		2,8		3,6

Как видно из таблицы, соответствующие значения можно считать примерно равными. Это важный аргумент в пользу справедливости использования кинетической схемы и полученных на основе ее расчета выражений, учитывающих изменение порядка реакции по $[O_2]$ и толщине.

Всесоюзный научно-исследовательский институт медицинских полимеров

Поступила в редакцию
30 VIII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1974.
2. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965.
3. В. М. Гольдберг, М. М. Белицкий, И. А. Красоткина, Высокомолек. соед., A17, 2243, 1975.
4. Г. П. Гладышев, Высокомолек. соед., A18, 2387, 1976.
5. В. З. Дубанский, В. А. Рогинский, В. Ё. Миллер, Высокомолек. соед., A18, 2565, 1976.