

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXIII

1981

№ 12

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541(64+15+127):536.7

ВЛИЯНИЕ γ -ОБЛУЧЕНИЯ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

Плешанов В. П., Берляйт С. М.

Исследование термоокислительной стабильности ПЭ облученного ионизирующим излучением, посвящен ряд работ [1—3]. В большинстве из них окисление проводили при температурах выше температуры плавления $T_{\text{пл}}$ ПЭ. Наблюданное увеличение скорости окисления облученного полимера ряд авторов связывали в основном с накоплением третичных углеродных атомов, изменением общего содержания ненасыщенности и характера ее распределения по цепи [1, 2]. Однако относительное увеличение такого рода дефектов в ПЭ высокой плотности, облученном дозой до 100 Мрад, подсчитанное по данным работы [3], составляет $\sim 10\%$, в то время как максимальная скорость его окисления при 160° возрастает почти в 4 раза. С другой стороны, различие между скоростями окисления в твердой фазе облученного дозой до 100 Мрад и необлученного неразветвленного линейного ПЭ, как это следует из работы [4], не превышает 30%. Это довольно хорошо согласуется с относительным увеличением указанных выше дефектов. Следовательно, столь высокую скорость окисления облученного ПЭ выше $T_{\text{пл}}$ нельзя объяснить изменением только числа ослабленных связей. Известно, что под действием радиации в ПЭ образуются межмолекулярные связи. По-видимому, окисление такого ПЭ в области температур 130 — 200° уже нельзя отнести к чисто жидкофазному.

Цель настоящей работы — исследование влияния пространственной сетки на кинетику окисления ПЭ.

Исследования проводили на ПЭ низкой плотности, предварительно очищенным двукратным переосаждением из раствора в толуоле. Из полученного порошка в атмосфере азота прессовали пленки при 160° толщиной 100 мкм. Облучение проводили на установке ^{60}Co в вакууме. Насыщение образцов инициатором осуществляли насыщением раствора дикумил перекиси (ДКП) в толуоле на поверхность пленок с последующим высушиванием на воздухе. Окисление ПЭ проводили в статических условиях [5] при давлении кислорода в ячейке $8 \cdot 10^4$ Па и температуре 145° . Продукты окисления вымораживали продувкой холодного азота. Количество поглощенного кислорода рассчитывали по формуле, приведенной в работе [6]. Содержание гель-фракции определяли путем растворения облученных образцов в кипящем кислоте в сосуде Сокслетта в течение 16 ч и последующим высушиванием нерастворимого остатка до постоянного веса.

На рис. 1 представлены кривые поглощения кислорода при инициированном окислении необлученного и облученного образцов ПЭ. Результаты по определению зависимости скорости окисления необлученного ПЭ от скорости инициирования ДКП удовлетворительно совпадают с лит. данными [7]. Особенностью облученных образцов является более высокая начальная скорость окисления, которая затем снижается, приближаясь по величине к скорости окисления необлученных образцов с такой же

начальной концентрацией инициатора. Снижение скорости окисления может быть объяснено тем, что образовавшаяся при облучении трехмерная структура во время окисления разрушается. Действительно, содержание гель-фракции в облученном ПЭ через 60–70 мин после начала окисления уменьшается (табл. 1).

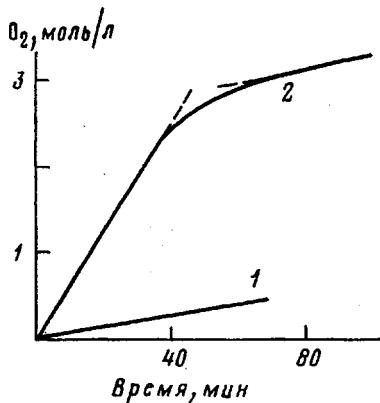


Рис. 1. Кривые поглощения кислорода при инициированном окислении необлученного ПЭ (1) и ПЭ, облученного дозой 100 Мрад (2) при 145°; $v_{ii}=1,46 \cdot 10^{-6}$ (1), $2,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с (2)

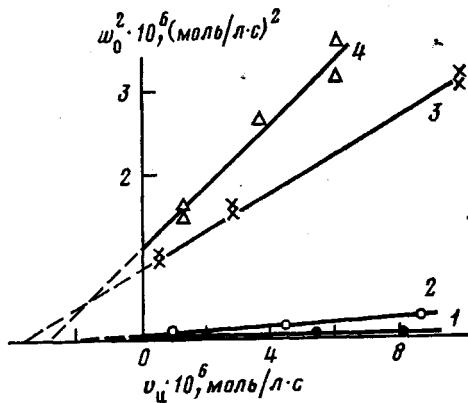
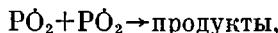
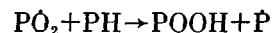


Рис. 2. Влияние поглощенной дозы излучения на начальную стадию инициированного окисления необлученного ПЭ (1) и образцов ПЭ, г-облученных дозой 25 (2), 100 (3) и 200 Мрад (4)

Известно, что скорость инициирования окисления ПЭ в твердой фазе [8] так же, как и в жидкой фазе [7], подчиняется соотношению

$$w_0 = \frac{k_2 [\text{PH}]}{\sqrt{k_8}} \cdot \sqrt{v_{ii} + v_o + v_{ri}},$$

где значения констант k_2 , k_8 соответствуют реакциям



[PH] — концентрация мономерных звеньев, v_{ii} , v_o , v_{ri} — скорости инициирования для ДКП вследствие термического зарождения радикалов и распада гидроперекиси соответственно.

Таблица 1

Изменение содержания гель-фракции в ПЭ во время инициированного окисления

Доза облучения, Мрад	Скорость инициирования, 10^6 , моль/л·с	Время окисления, мин	Гель-фракция, %
50	—	—	84
50	4,3	85	17
150	—	—	94
150	4,0	115	6
—	7,5	25	35
—	7,5	75	29

Как показали эксперименты, указанная выше зависимость выполняется и для максимальной скорости инициированного окисления облученного ПЭ (рис. 2). Следовательно, обрыв цепей окисления происходит в основном путем рекомбинации пероксидных радикалов. Различные участки, отсекаемые прямыми, продолженными до пересечения с осью абсцисс,

видимо, связаны с инициирующим действием гидроперекиси, накапливающейся в образцах при облучении [9]. Поскольку скорость инициирования окисления определяли по концентрации ДКП в ПЭ, то для определения значения отношения $k_2/\sqrt{k_6}$ необходимо было знать, как влияет облучение на v_i . Последнюю в облученном ПЭ определяли методом ингибиторов [10]. В качестве ингибитора процесса окисления был использован иод. Опыты показали, что количество межмолекулярных связей, которые накапливаются в ПЭ при дозах до 200 Мрад, еще не оказывают заметного влияния на v_i . В связи с этим скорость инициирования в опытах опреде-

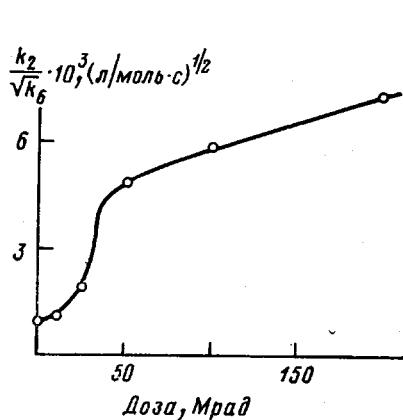


Рис. 3. Зависимость параметра $k_2/\sqrt{k_6}$ в γ -облученном ПЭ от поглощенной дозы излучения при 145°

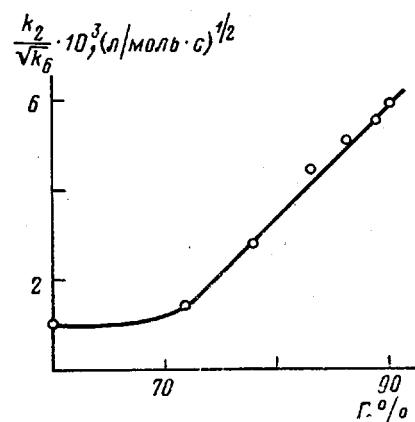


Рис. 4. Зависимость $k_2/\sqrt{k_6}$ от содержания гель-фракции Г в ПЭ

ляли как произведение константы скорости распада ДКП при температуре окисления [7] на ее концентрацию в пленке.

Экспериментальные результаты, представленные в виде кривых рис. 2, были использованы для нахождения параметра $a = \frac{\Delta w_0^2}{\Delta v_i}$ (табл. 2).

Зависимость отношения $k_2/\sqrt{k_6} = \sqrt{a/[PH]^2}$ ($[PH] = 87$ г-экв [7]) от дозы облучения, вычисленного для максимальных скоростей окисления ПЭ, приведена на рис. 3. Из зависимости отношения $k_2/\sqrt{k_6}$ от содержания

Таблица 2
Зависимость параметра a от поглощенной дозы излучения и температуры окисления ПЭ

Доза, Мрад	T°	$\Delta v_i \cdot 10^4$, моль/л·с	$\Delta w_0 \cdot 10^4$, моль/л·с	$a \cdot 10^2$, л·с/моль
0	145	6,0	2,05	0,74
10	145	6,0	2,35	0,92
25	145	6,0	3,80	2,50
50	145	6,0	10,00	17,00
100	145	6,0	12,40	26,00
200	145	6,0	15,70	41,00
200	140	4,0	10,40	27,00
200	150	5,0	17,50	62,00
200	156	3,6	19,40	105,00

гель-фракции в образцах (рис. 4) видно, что характер кривых окисления облученного ПЭ начинает меняться только после образования в нем пространственной сетки определенной плотности. Таким образом, образование спивок между молекулами полимера затрудняет молекулярные

движения при температурах выше $T_{\text{пл}}$ и тем самым оказывает влияние на константы скорости реакций процесса окисления, связанных с этими движениями. Наиболее вероятно, что облучение дозой до 40–50 Мрад вызывает резкое уменьшение k_6 при окислении ПЭ, так как в результате перехода основной массы молекул в связанное состояние главную роль в рекомбинации пероксидных радикалов, видимо, начинает играть эстафетный механизм передачи валентности [11]. Увеличение отношения $k_2/\sqrt{k_6}$ в области 50–200 Мрад несколько замедляется и становится пропорциональным дозе облучения. Содержание гель-фракции в ПЭ выше 80–100 Мрад приближается к пределу и уже не позволяет проследить за происходящими в полимере изменениями. Однако плотность межмолекулярных сшивок продолжает нарастать пропорционально поглощенной дозе излучения. Дальнейшее уменьшение k_6 в этом случае может происходить вследствие сокращения величины сегментов, передающих свободную валентность. С другой стороны, k_2 также может изменяться с дозой облучения. Это связано с образованием достаточно густой сетки, затрудняющей диффузию продуктов радиолиза из образца. Эти продукты могут участвовать в передаче цепи окисления и тем самым вызывать увеличение k_2 . Для ПЭ низкой плотности, облученного дозой до 200 Мрад, в интервале температур 140–156° имеют место следующие соотношения:

$$\lg \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} = (5 \pm 1) - \frac{16 \pm 2}{Q} \quad Q = 4,757 \cdot \frac{T}{1000}$$

Известно, что нагревание ДКП в ПЭ также приводит к образованию пространственной сетки. Однако содержание гель-фракции в образцах при максимальных концентрациях перекиси, использованных в данной работе во время окисления, не превышало 30–35% (табл. 1). Из рис. 4 видно, что такое количество сшивок не может оказать заметного влияния на величину отношения $k_2/\sqrt{k_6}$, а следовательно, и на w_o .

Таким образом, пространственная сетка, образующаяся в ПЭ под действием ионизирующего излучения, увеличивая длину цепи процесса окисления полимера при температурах выше $T_{\text{пл}}$, может значительно снизить его термоокислительную стабильность в указанной области температур.

ЛИТЕРАТУРА

- Брагинский Р. П., Финкель Э. Э., Лещенко С. С. Стабилизация радиационно-модифицированных полиолефинов. М.: Химия, 1973, с. 105.
- Павлова Ж. Д., Лещенко С. С., Егорова З. С., Карпов В. Л. Высокомолек. соед. А, 1974 т. 16, № 1, с. 111.
- Павлова Ж. Д. Дис. на соискание уч. ст. канд. химич. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1971.
- Богаевская Т. А., Плешанов В. П., Берлянт С. М., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1579.
- Коварская Б. М. 4-я полимерная школа. Таллин, 1970.
- Белицкий М. М., Гольдберг В. М., Есенин В. Н., Красоткина И. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 947.
- Федорова В. В., Харitonов В. В. Кинетика и катализ, 1974, т. 15, № 4, с. 866.
- Шилов Ю. Б., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 8, с. 1812.
- Плешанов В. П., Берлянт С. М. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19 № 8, с. 1679.
- Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1969, с. 324.
- Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2513.

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

Поступила в редакцию
2.VI.1980